

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

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE MANGA:
ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO BIO-ÓLEO**

ELIANE LAZZARI

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, setembro de 2014.

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

ELIANE LAZZARI

**PIRÓLISE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE MANGA:
ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO BIO-ÓLEO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Elina Bastos Caramão

Porto Alegre, setembro de 2014

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

A presente Dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações, às quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de agosto de 2012 a agosto de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Profª Drª. Elina Bastos Caramão.

Profª Drª Elina Bastos Caramão
Orientadora

Eliane Lazzari
Mestranda

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

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

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Manuel Florêncio Nogueira (Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal)

Profa. Dra. Morgana Dessuy (Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, Brasil)

Profa. Dra. Rosângela Assis Jacques (Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, Brasil)

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider
Coordenador do PPGQ

*“Que pena ter somente 10.000 anos,
cara , falta tempo... sobram planos!”*

Humberto Gessinger

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Vital Lazzari e Maria de Fátima Brugalli Lazzari,
por tudo que já fizeram.*

AGRADECIMENTOS

Neste momento, ao término de uma etapa agradeço a todos que direta ou indiretamente estiveram presentes durante este período.

Aos colegas e amigos do LAAO que compartilharam muitos de seus conhecimentos e a amizade, em especial ao Tiago Schena, Carmem Primaz Fernando C. Fontanive, Elizabete Machado, Bruna Onorevoli e as meninas do quadropolo (Michele, Anaí e Gabriela).

A professora e orientadora Dr^a Elina Bastos Caramão por ter me recebido e pela ajuda, confiança, orientação e ensinamentos durante a realização deste trabalho. A Dr^a Cláudia Lima Cardoso por toda ajuda prestada e mesmo que não oficialmente mostrou-se uma verdadeira co-orientadora. Também agradeço as demais professoras do nosso grupo de pesquisa Dr^a Cláudia Alcaraz Zini e Dr^a Rosângela Assis Jacques pelas colaborações prestadas.

A amizade nascida em Porto Alegre que guardo com eterno carinho de Carina, Dorandi e Maria Luiza, que fez este período ser muito agradável e divertido.

A minha família, irmãs (Elisangela Lazzari e Edinéia Lazzari) e pais (Vital Lazzari e Maria de Fátima B. Lazzari) que com muito amor agradeço, pelo amor, confiança e apoio que demonstram. Agradeço também pela sempre agradável companhia de Aldo Campagnollo e Lurdes C. Campagnollo. Por fim, quero agradecer ao meu namorado Alan Campagnollo por ter sido meu suporte desde o início desta trajetória, ter sido o meu maior incentivador e ter acreditado em mim, te agradeço eternamente.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA NESTE PERÍODO

Trabalhos apresentados em Congresso Internacional

1. ELIANE LAZZARI, CLÁUDIA ANDREA L. CARDOSO, TIAGO SCHENA, CARMEM T. PRIMAZ, ELINA B. CARAMÃO. “GCXGC-TOFMS in the characterization of bio oil from pyrolysis of agroindustrial residue: (1) Mango.” Apresentação de pôster no 11th no GCxGC Symposium em 2014, Riva del Garda, Itália, 2014.
2. TIAGO SCHENA, ELIANE LAZZARI, CARMEM T. PRIMAZ, MOZART D. BISPO, LAIZA C. KRAUSE, ROSANGELA A. JACQUES, ELINA B. CARAMÃO. “GCXGC-TOFMS in the characterization of bio oil from pyrolysis of agroindustrial residue: (3) Coconut fibers: influence of triglycerides on the composition of bio oil.” Apresentação de pôster no 11th no GCxGC Symposium em 2014, Riva del Garda, Itália, 2014.
3. CARMEM T. PRIMAZ, TIAGO SCHENA, ELIANE LAZZARI, MOZART D. BISPO, LAIZA C. KRAUSE, CLAUDIO DARIVA, MARIA CECÍLIA V. de CAMPOS, ELINA B. CARAMÃO. “GCXGC-TOFMS in the characterization of bio oil from pyrolysis of agroindustrial residue: (4) Coffee ground.” Apresentação de pôster no 11th no GCxGC Symposium em 2014, Riva del Garda, Itália, 2014.

SUMÁRIO

	Pag
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos	4
2 REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 BIOMASSA EM CONTRAPARTIDA AOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS	6
2.1.2 Cultura de manga: importância e resíduos gerados no processamento	10
2.2 PROCESSO DE PIRÓLISE E RENDIMENTO DOS PRODUTOS GERADOS	13
2.3 BIO-ÓLEO: COMPOSIÇÃO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES	17
2.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO	22
2.5 GC×GC	24
2.6 ÍNDICE DE RETENÇÃO	27
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	30
3.2 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA	30
3.3 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA	31
3.3.1 Análise Termogravimétrica	31
3.4 PROCESSO DE PIRÓLISE	31
3.5 TEOR DE UMIDADE	33
3.6 ISOLAMENTO DA FRAÇÃO OLEOSA DOS BIO-ÓLEOS	34
3.7 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA DOS BIO-ÓLEOS	34
3.7.1 Análise por FTIR	34
3.7.2 Análises Cromatográficas	34
3.7.2.1 Análises por GC/qMS	34
3.7.2.2 Análises por GC×GC/TOFMS	35
3.7.2.2.1 Processamento, tratamento dos dados e identificação tentativa dos compostos	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS DE BIOMASSAS	39
4.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE PIRÓLISE	41
4.2.1 Rendimento dos produtos de pirólise	41
4.2.2 Composição dos bio-óleos	43
4.2.2.1 Teor de água	43
4.2.2.2 Análises por FTIR	44
4.2.2.3 Análises por GC/qMS	45
4.3 ANÁLISES POR GC×GC/TOFMS	53
4.3.1 Análise Qualitativa	56
4.3.1.1 Processamento dos dados e identificação dos compostos	56
4.3.1.2 Distribuição espacial dos compostos tentativamente identificados dos bio-óleos de EN e AM.	67
4.3.2 Análise semi-quantitativa dos bio-óleos	72
4.3.3 Resolução da GC×GC/TOFMS	78
4.4. RESUMO DOS RESULTADOS	83
5 CONCLUSÕES	87
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
7 REFERÊNCIAS	92
ANEXO 1	100
ANEXO 2	104
ANEXO 3	105
ANEXO 4	108

LISTA DE TABELAS

	Pag
Tab. I.	Valores das propriedades físicas comumente encontradas em bio-óleos. 18
Tab. II.	Análise imediata das biomassas originais (EN e AM do caroço de manga) 39
Tab. III.	Variação do número de compostos com a temperatura de pirólise, para as classes químicas encontradas em cada amostra de bio-óleo analisada por GC/qMS 48
Tab. IV.	Relação dos compostos majoritários tentativamente identificados nos bio-óleos do EN obtidos nas diferentes temperaturas de pirólise, segundo a análise por GC/qMS 51
Tab. V.	Relação dos compostos majoritários tentativamente identificados no bio-óleo da AM obtidos nas diferentes temperaturas de pirólise, segundo a análise por GC/qMS 52
Tab. VI.	Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS para os bio-óleos do EN e da AM, obtidos na temperatura de pirólise de 450 °C e agrupados em classes químicas. 58
Tab. VII.	Compostos majoritários tentativamente identificados nos bio-óleo de EN e AM obtidos a 450 °C, através da análise por GC×GC/TOFMS. 76
Tab. VIII.	Comparação entre o número de compostos tentativamente identificados nos bio-óleos EN e AM, utilizando as técnicas de cromatografia monodimensional e bidimensional. 82
Tab. A1.	Dados qualitativos e semi-quantitativos dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise do EN da manga, nas três temperaturas de pirólise estudadas e analisado por GC/qMS 100
Tab. A2.	Dados qualitativos e semi-quantitativos dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise da AM da manga, nas três temperaturas de pirólise estudadas e analisado por GC/qMS 102

LISTA DE FIGURAS

		Pag.
Fig. 1.	Estrutura da celulose (monômeros de glicose unidos via ligações β -(1 \rightarrow 4))	8
Fig. 2.	Estrutura da hemicelulose.	9
Fig. 3.	(A) Monômeros precursores da estrutura da lignina; (B) Estrutura da lignina lenhosa.	9
Fig. 4.	Manga: variedade Tommy Atkins (a) fruto inteiro; (b) corte transversal mostrando as partes internas; (c) detalhe do caroço aberto mostrando a AM e (d) resíduos gerados pelo processamento da manga.	12
Fig. 5.	Distribuição dos produtos de pirólise de acordo com os diferentes tipos de pirólise e gaseificação	15
Fig. 6.	Estrutura de alguns dos compostos fenólicos provenientes da pirólise da lignina	19
Fig. 7.	Digrama representativo das possíveis aplicações dos produtos obtidos por pirólise.	21
Fig. 8.	Esquema geral do procedimento experimental da presente dissertação.	30
Fig. 9.	Esquema representativo do reator e forno utilizados nos procedimentos de pirólise.	32
Fig. 10.	Gráficos de TGA e DTG das amostras das biomassas com as respectivas perdas de massas para (a) EN e (b) AM.	40
Fig. 11.	Influência da temperatura de pirólise do caroço de manga no rendimento em massa para os produtos obtidos: (a) EN; (b) AM.	42
Fig. 12.	Influência da temperatura de pirólise do caroço de manga no teor de água produzida para o EN e a AM.	44
Fig. 13.	Espectro de infravermelho (FTIR) das frações orgânicas dos bio-óleos do EM (A), e da AM (B) obtidos em diferentes temperaturas de pirólise.	45
Fig. 14.	Cromatogramas do Íon Total obtidos por GC/qMS dos bio-óleos obtidos na pirólise do EN do caroço de manga em diferentes temperaturas. (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C.	46
Fig. 15.	Cromatogramas do Íon Total obtidos por GC/qMS dos bio-óleos obtidos na pirólise da AM do caroço de manga em diferentes temperaturas. (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C.	47
Fig. 16.	Distribuição das áreas percentuais das classes de compostos tentativamente identificados por GC/qMS nos bio-óleos estudados, de acordo com a temperatura de pirólise: (a) bio-óleo de EN (b) bio-óleo de AM.	48
Fig. 17.	Distribuição das áreas percentuais dos compostos tentativamente identificados por GC/qMS nos bio-óleos do EN, agrupados em classes químicas, de acordo com a temperatura final da pirólise.	49
Fig. 18.	Distribuição das áreas percentuais dos compostos tentativamente identificados por GC/qMS nos bio-óleos da AM, agrupados em classes químicas, de acordo com a temperatura final da pirólise.	50
Fig. 19.	Cromatograma do Íon Total do bio-óleo da pirólise do EN da manga na temperatura de 450 °C (conforme Figura 14(a)) e zoom em uma região do mesmo evidenciando a presença de coeluições e picos mal resolvidos.	54
Fig. 20.	Diagrama de cores e Diagrama 3D da análise por GC \times GC/TOFMS do bio-óleo do EN de manga obtido por pirólise a 450 °C	55
Fig. 21.	Diagrama de cores e Diagrama 3D da análise por GC \times GC/TOFMS do bio-óleo da AM de manga obtido por pirólise a 450 °C.	56
Fig. 22.	Gráficos de Dispersão para os compostos tentativamente identificados no bio-óleo de EN (a) e bio-óleo de AM (b).	68
Fig. 23.	Gráficos de Dispersão para os fenóis tentativamente identificados no bio-óleo de EN. (a) alquilfenóis e (b) benzenodióis, metóxifenóis e dimetóxifenóis.	69
Fig. 24.	Gráfico de Dispersão para os compostos tentativamente identificados na classe dos fenóis para o bio-óleo de AM.	70
Fig. 25.	Gráficos de Dispersão para os compostos tentativamente identificados na classe dos hidrocarbonetos do bio-óleo de EN (a) e AM (b).	71
Fig. 26.	Gráficos de Dispersão para os compostos tentativamente identificados na classe dos ácidos carboxílicos do bio-óleo de EN (a) e AM (b).	72

Fig. 27.	Distribuição das áreas percentuais (a) e do número de compostos (b) para as classes dos compostos tentativamente identificados nos bio-óleo de EN e AM através da análise por GC×GC/TOFMS	73
Fig. 28.	Distribuição das áreas percentuais para a classe dos fenóis tentativamente identificados no bio-óleo de EN, agrupados em alquilfenóis, metóxfenóis, dimetóxfenóis e benzenodióis.	74
Fig. 29.	Exemplo de resolução na GC×GC: Ampliação de região do diagrama 3D obtido pela análise do bio-óleo de AM através de GC×GC/TOFMS, demonstrando a separação entre o pico do 1,2-benzendiol e o pico de um derivado de açúcar, com tempos de retenção na ¹ D muito semelhantes, porém com diferentes tempos de retenção na ² D.	80
Fig. 30.	Exemplo de resolução na GC×GC: Ampliação de região do diagrama 3D obtido pela análise do bio-óleo de EN através de GC×GC/TOFMS, demonstrando separação na ² D de compostos que se apresentam coeluidos na ¹ D.	80
Fig. 31.	Exemplo de resolução na GC×GC: Separação dos picos correspondentes aos compostos 2(5H) furanona e dihidro-2(3H)-furanona através da ferramenta de deconvolução espectral. (A) Ampliação de região do diagrama 3D do bio-óleo de AM, (B) ampliação de região do diagrama de cores da mesma amostra, (C) Cromatograma reconstruído para os íons 56 e 55 correspondentes aos compostos 2(5H) furanona e dihidro-2(3H)-furanona, respectivamente.	81
Fig. A1.	Diagrama de cores utilizando-se método de processamento com 1500 picos desconhecidos (A) bio-óleo de EN e (B) bio-óleo de AM.	104
Fig. A2.	Espectros de massas experimental e o disposto em biblioteca NIST obtidos através da análise por GC×GC/TOFMS, para os compostos que foram tentativamente identificados somente por ordem de eluição e comparação de espectros de massas.	105
Fig. A3.	Curva analítica e equação da reta para a extrapolação dos índices de retenção para compostos que apresentaram tempos de retenção menores que o tempo de retenção do primeiro alcano linear a eluir.	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

¹D: Primeira dimensão

²D: Segunda dimensão

¹t_R: Tempo de retenção na primeira dimensão

²t_R: Tempo de retenção na segunda dimensão

AM: Amêndoa do caroço de manga

DCM: Diclorometano

DTG: Primeira Derivada da Análise de TGA

EN: Endocarpo do caroço de manga

FTIR: Infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier transform-infrared*)

FID: Detector de ionização em chama (*Flame ionization detector*)

GC/qMS: Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas com analisador quadrupolar (*Gas chromatography/Quadrupole mass spectrometry*)

GCxGC: Cromatografia em fase gasosa bidimensional abrangente (*Comprehensive two-dimensional gas chromatography*)

GCxGC/TOFMS: Cromatografia em fase gasosa bidimensional abrangente com analisador de massas por tempo de voo (*Comprehensive two-dimensional gas chromatography/Time-of-flight mass spectrometry*)

GPC: Cromatografia de permeação em gel (*Gel permeation chromatography*)

HHV: Poder calorífico superior (*High heating value*)

HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência (*High performance liquid chromatography*)

RI_{exp}: Índice de retenção obtido experimentalmente

RI_{lit}: Índice de retenção descrito na literatura

LTPRI: Índice de retenção por programação linear de temperaturas (*Linear temperature programmed retention index*)

NMR: Ressonância magnética nuclear (*Nuclear magnetic resonance*)

qMS: Detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar (*Quadrupole mass spectrometry*)

S/N: Razão Sinal/Ruído

TGA: Análises termogravimétricas (*Thermogravimetric Analysis*)

TIC: Cromatogramas do íon total (*Total ion chromatogram*)

TOFMS: Espectrometria de massas com analisador por tempo de voo (*Time-of-flight mass spectrometry*)

SD - desvio padrão

NIST- *National Institute of Standards and Technology*

RESUMO

O caroço de manga (*Mangifera Indica L.*), constituído por endocarpo (EN) e amêndoa (AM), representa um considerável problema ambiental no Brasil, devido à grande quantidade de resíduo gerada na indústria de processamento desta fruta. Uma interessante alternativa para este tipo de resíduo sólido é a geração de bio-óleo através do processo de pirólise, o qual pode ser utilizado como biocombustível de segunda geração e material de partida para obtenção de inúmeros produtos químicos. Neste trabalho, estuda-se o aproveitamento do resíduo (caroço) de manga através do processo de pirólise rápida, visando à obtenção de bio-óleo, e sua caracterização cromatográfica. Foram testadas três temperaturas de pirólise optando-se pela realização da pirólise a 450 °C, na qual se obteve bom rendimento em bio-óleo com menor gasto energético, tanto para a AM como para o EN do caroço de manga. O emprego da cromatografia em fase gasosa bidimensional abrangente com detecção por espectrometria de massas com analisador por tempo de voo (GCxGC/TOFMS) permitiu a identificação tentativa de 120 compostos no bio-óleo do endocarpo e 108 compostos no bio-óleo da amêndoa. No primeiro caso os compostos majoritários foram os fenóis (32,6%), seguidos das cetonas (23,0%) e aldeídos (10,4%), sendo o 2(5H) furanona, com 9,4% de área cromatográfica, o constituinte majoritário nesta amostra. Para o bio-óleo de amêndoa, as cetonas (20,6%), os ácidos carboxílicos (16,8%) e os fenóis (15,5%) foram as classes predominantes. Esta composição permite que se indique o uso potencial do bio-óleo do endocarpo na produção de derivados químicos (como as resinas fenol-formaldeído e flavorizantes na indústria alimentícia) enquanto o bio-óleo da amêndoa, após processos de *upgrading*¹, pode ser indicado para uso na produção de biocombustível de segunda geração.

¹ *Upgrading* – Utilização de catalisadores no processo de pirólise para diminuição do teor de oxigênio do bio-óleo visando à utilização como biocombustível.

ABSTRACT

The mango seed (*Mangifera Indica L.*), consisting of endocarp (EN) and almond (AM), represents a considerable environmental problem in Brazil, due to large amounts of residue produced in the industrial processing of this fruit. An interesting alternative to this type of solid residue is the production of bio-oil by pyrolysis process. This bio-oil can be used as second generation biofuel or as starting material to obtain numerous chemicals. In this work, it is studied the use of the residue (seed) of mango by fast pyrolysis process, in order to obtain bio-oil, and its chromatographic characterization. Three temperatures of pyrolysis were tested and it was made an option for performing the pyrolysis at 450 ° C, in which it was obtained a good yield on bio-oil with less energy expenditure, for both, AM or EN mango seed. The use of comprehensive two-dimensional gas chromatography with detection by mass spectrometry with time of flight analyzer (GC × GC / TOFMS) allowed the identification of 120 compounds in the bio-oil from endocarp and 108 compounds in bio-oil of almond. In the first case the major compounds were phenols (32.6%), followed by ketone (23.0%) and aldehydes (10.4%), and the 2(5H) furanone (at 9,4% chromatographic area) was the major constituent. For the bio-oil of almond, ketones (20.6%), carboxylic acids (16.8%) and phenols (15.5%) were the predominant classes. This composition allows to indicate the potential use of bio-oil endocarp material in the production of chemical derivatives (such as phenol formaldehyde resins and flavorings in food industry) while the almond bio-oil, after upgrading processes, can be indicated for use in the production of second-generation biofuels.

1. Introdução

1 INTRODUÇÃO

A utilização de recursos de biomassa será um dos fatores mais importantes para a proteção do meio ambiente, aproveitamento energético e geração de insumos químicos, no século XXI. Os biocombustíveis e insumos químicos produzidos a partir da biomassa têm as vantagens de atuarem na redução da dependência de fontes de energia fóssil e na redução de emissões de gás carbônico que afetam diretamente o aquecimento global¹. Abundância de biomassa é maior em países em desenvolvimento, onde estes recursos abrangem uma gama de materiais, dentre os quais, os resíduos agrícolas.^{1,2} Por outro lado, o aproveitamento de resíduos sólidos orgânicos é um tema de grande importância devido às enormes quantidades geradas mundialmente e ao indesejável impacto ambiental ocasionado pelo descarte inadequado deste material.³⁻⁵ Este problema ganha maiores proporções no Brasil, por ser um país de grande atividade agrícola e, conseqüentemente, grande produtor de resíduos sólidos orgânicos provenientes desta atividade.⁶

Os produtores e indústrias têm o desafio de resolver o problema da eliminação de resíduos de biomassa que, embora sejam biodegradáveis, requerem um tempo mínimo para serem mineralizados, constituindo-se fonte de poluentes ambientais.⁶ Desta forma, tem sido amplamente estudada a viabilidade do uso de resíduos sólidos orgânicos (lignocelulósicos principalmente) como fonte de energia renovável.⁷

No Brasil as culturas de frutas são uma das principais atividades do agronegócio podendo citar como exemplo a cultura de manga (*Mangifera Indica L.*), o Brasil é o sétimo produtor mundial. Os resíduos após processamento da fruta equivalem de 30 a 60% da matéria prima bruta, sendo descartados diretamente no solo. Somente na cidade de Araguari (Estado de Minas Gerais) relatam-se quantidades de resíduos do processamento de manga chegando a quantidade de 1300 toneladas/ ano.^{8,9} Levando-se em conta a grande quantidade disponível, aliada ao impacto ambiental gerado pelo descarte inadequado, o resíduo de manga se apresenta como interessante fonte de biomassa. Até o momento, não há registros na literatura sobre a utilização destes resíduos como fonte de biomassa para processos de termoconversão visando à obtenção de produtos que agreguem valor a esta biomassa.

A pirólise, processo termoquímico, apresenta-se como método para a conversão da biomassa em energia e outros produtos de maior valor agregado. Nesta técnica ocorre a degradação da biomassa na ausência de oxigênio, obtendo-se produtos sólidos (carvão e cinzas), gasosos e líquidos (bio-óleo).^{10,11} O bio-óleo se caracteriza como uma mistura complexa de compostos orgânicos de coloração marrom escuro altamente oxigenado, formado a partir da despolimerização e fragmentação dos constituintes da

biomassa (celulose, hemicelulose, lignina dentre outros). Este líquido de pirólise tem potencial para utilização como biocombustível de segunda geração e material de partida para inúmeros produtos químicos, dentre estes, resinas fenólicas, flavorizantes e insumos para indústria farmacêutica.¹² O rendimento e a composição química do bio-óleo são dependentes de parâmetros utilizados no processo de pirólise, como taxa de aquecimento, tipo de reator, temperatura de pirólise, além da composição original da biomassa.¹³

Uma etapa de suma importância para a utilização do bio-óleo é a caracterização detalhada de sua composição química, pois esta define qual a melhor utilização para o bio-óleo gerado.^{14,15,16} A literatura é vasta na utilização da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC/qMS) para a caracterização de bio-óleos oriundos de diversas biomassas.¹⁷⁻²¹ Entretanto, devido à complexidade apresentada pelas amostras de bio-óleo, elas carecem de técnicas cromatográficas de elevada resolução para sua caracterização detalhada.²² Recentemente a cromatografia em fase gasosa bidimensional abrangente (GCxGC - do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography*), técnica proposta por Liu e Phillips²³, vem ganhando destaque na análise de amostras complexas, caso do bio-óleo, isto devido principalmente à separação na segunda dimensão (²D) que aumenta significativamente a resolução cromatográfica, fato crucial para análise de amostras complexas. A combinação da GCxGC com detectores que apresentem informações estruturais e alta taxa de aquisição de dados, como é o caso do detector de espectrometria de massas com analisador por tempo de voo (TOFMS- do inglês *time-of-flight mass spectrometric detector*) se constitui em uma das melhores alternativas na análise de amostras complexas.²⁴

Neste contexto, o presente trabalho estuda a utilização de resíduos de manga na produção de bio-óleo através da pirólise e posterior caracterização do bio-óleo utilizando a GC/qMS e a GCxGC/TOFMS.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como principal objetivo estudar o potencial de utilização do resíduo agroindustrial de manga para produção de bio-óleo, através da técnica de pirólise rápida, avaliando a influência da temperatura no processo de pirólise (rendimento e composição do produto líquido) e aplicando a técnica de GCxGC/TOFMS na análise das frações orgânicas dos bio-óleos gerados.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ❖ Caracterização inicial do resíduo de manga através de análises termogravimétricas e análises imediatas;
- ❖ Obtenção de bio-óleo do resíduo agroindustrial de manga através do processo de pirólise rápida em reator de leito fixo, utilizando diferentes temperaturas finais;
- ❖ Investigação da influência da temperatura de pirólise no rendimento dos produtos gerados e na qualidade dos produtos gerados usando GC/qMS;
- ❖ Otimização da metodologia analítica usando GCxGC/TOFMS para análise das frações orgânicas dos bio-óleos que apresentaram melhores propriedades frente às diferentes temperaturas de pirólise;
- ❖ Realização da análise qualitativa e semi-quantitativa das frações orgânicas das amostras de bio-óleo obtidas no processo de pirólise, utilizando o sistema de GCxGC/TOFMS com a ajuda do sistema de Índice de retenção por programação linear de temperatura (LPTRI).

2. Revisão da Literatura

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIOMASSA EM CONTRAPARTIDA AOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

A produção de energia no século XX foi dominada pelos combustíveis fósseis, que representavam ainda no início do século XXI, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo.²⁵ Os combustíveis fósseis não são apenas utilizados energeticamente, mas também são insumos para a produção de uma diversidade de produtos químicos que variam desde gasolina, óleo diesel, insumos químicos até intermediários da química fina.²⁶ Desta forma, o petróleo tornou-se a fonte de carbono mais importante, e as previsões de que suas reservas não seriam reduzidas antes de 2050, fizeram com que as indústrias químicas continuassem baseando seus processos nesta matéria prima fóssil.²⁶

Entretanto, o consumo direto e indireto dos combustíveis fósseis é o principal componente em termos de emissão dos gases de efeito estufa, para quase totalidade dos setores econômicos.²⁷ Além da questão ambiental, a larga utilização desta matéria prima carrega preocupações energéticas e econômicas, devido principalmente ao aumento da demanda energética e a oferta instável dos combustíveis fósseis.^{28,29} Em decorrência destes fatores, a procura por fontes alternativas aos combustíveis fósseis têm-se intensificado.³⁰

Neste cenário apresenta-se a biomassa, a qual possui grande potencial para ser utilizada como fonte de energia e insumos químicos alternativos aos combustíveis fósseis.^{18,31} Desde a crise energética de 1970 consideráveis esforços têm sido realizados para o desenvolvimento de combustíveis líquidos através da biomassa lignocelulósica.¹²

Em termos de tipos, considera-se como biomassa qualquer material orgânico proveniente de fontes vivas incluindo-se: plantas aquáticas, algas, madeira, resíduos sólidos orgânicos, tais como: resíduos de madeira, sólido municipal, colheitas agrícolas e de processamento de alimentos.^{32,33}

Historicamente a biomassa foi empregada para obtenção de diversos materiais, como fibras, polímeros e combustíveis, sendo que em 1850 a utilização da biomassa representava 85% do consumo mundial de energia e, mais ainda, antes disto era praticamente uma das únicas formas de energia usada pelo homem.^{34,25} Porém, com a expansão da indústria do petróleo, diminui-se a utilização da biomassa, devido principalmente à obtenção e desenvolvimento de materiais com propriedades diferenciadas e de baixos custos.³⁴

Em contrapartida aos combustíveis fósseis a utilização da biomassa como fonte de energia apresenta diversas vantagens no contexto energético, sócio-econômico e ambiental.^{28,33} Isto devido a fatores como: (1) ser renovável; (2) abundante; (3) fonte de

energia limpa; (4) baixa emissão de nitrogênio e enxofre e (5) emissão neutra de dióxido de carbono.³⁵

Em relação às pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio e cinzas, estas contribuem para a baixa emissão, na combustão dos biocombustíveis, de gases nocivos tais como óxido de nitrogênio, dióxido de enxofre e fuligem quando comparado aos combustíveis fósseis convencionais. Outra vantagem apresentada na utilização da biomassa é a emissão neutra de dióxido de carbono, a qual é devido à reciclagem do CO₂ liberado na queima dos biocombustíveis, pela planta na fotossíntese durante seu crescimento.¹³

No que tange a obtenção de biocombustíveis a partir da biomassa, classificam-se os biocombustíveis de primeira geração e os biocombustíveis de segunda geração.³⁰ Atualmente, a indústria de biocombustíveis é baseada essencialmente na produção de etanol através da fermentação de açúcares ou amidos e na produção de biodiesel derivado de óleos vegetais.²⁵ Estes se caracterizam como biocombustíveis de primeira geração, que possuem sua produção baseada em biomassas utilizadas também como alimentos para humanos e animais. Desta forma, geram questionamentos éticos, políticos e ambientais devido à concorrência com a produção de alimentos, além da necessidade de utilização de vasta área para a obtenção de matéria prima.³⁰

Contrariamente, os biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir de uma ampla variedade de produtos não alimentícios, pelo menos para os humanos. Entre eles, está incluída a utilização de biomassas lignocelulósicas, as quais compreendem, além de uma gama de outros materiais, os resíduos agrícolas e florestais.³⁰ Este tipo de biocombustíveis apresenta muitas vantagens sobre os biocombustíveis de primeira geração em termos de eficiência do uso da terra e desempenho ambiental, podendo beneficiar o emprego de elevadas quantidades de resíduos e rejeitos lignocelulósicos.³⁰ A área referente ao aproveitamento dos resíduos sólidos orgânicos é um tema de grande importância, devido às enormes quantidades geradas mundialmente e ao indesejável impacto ambiental.^{3,4,5}

O Brasil se destaca pela elevada matriz energética renovável, em termos de biocombustíveis tem-se destaque para a produção e utilização massiva dos biocombustíveis de primeira geração (bioetanol e biodiesel).^{36,25} Num país das dimensões do Brasil com grande atividade agrícola, a quantidade de resíduos gerados atinge elevados valores. Somente a cultura de cana-de-açúcar, em 2011, gerou cerca de 160 milhões de toneladas de bagaço de cana.³⁷ Desta forma, há necessidade da viabilização de processos para a obtenção de biocombustíveis de segunda geração, os quais além de fontes alternativas de energia e insumos químicos aos combustíveis fósseis atuam como forma de utilização dos resíduos oriundos da atividade agrícola.

A transição dos processos de obtenção de energia e preparação de insumos químicos a partir do petróleo para um sistema baseado em biomassa terá que transpor obstáculos, dentre a questão econômica (relação de custos) e também as diferenças químicas dos dois tipos de matérias-primas.³⁸

Em termos de composição, a biomassa se apresenta com composição bastante complexa, no entanto, são geralmente reconhecidos três componentes principais, celulose, hemicelulose e lignina além de menores quantidades de taninos, ácido graxo, resinas e sais inorgânicos.^{39,40} A quantidade relativa destes constituintes é dependente do tipo de biomassa empregada.³⁵

A celulose é o principal constituinte da biomassa, sendo responsável pela resistência da planta. Tal polímero é disposto na planta na forma de microfibrilas possuindo entre 2.000-25.000 resíduos de glicose, os quais estão unidos via ligações β -(1 \rightarrow 4). A celulose apresenta ligações de hidrogênio intramolecular, o que resulta em polímero insolúvel em água e com características cristalinas.^{41,38,35} Na **Figura 1** apresenta-se a estrutura da celulose.

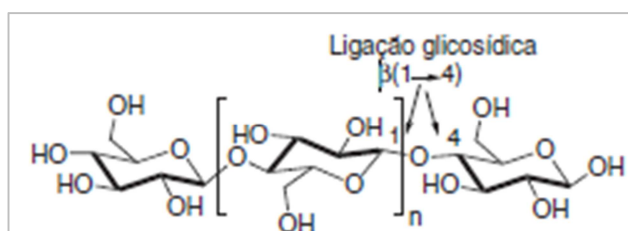


Figura 1: Estrutura da celulose, formada por monômeros de glicose unidos via ligações β -(1 \rightarrow 4) (adaptado da referência³⁸).

A hemicelulose, outro constituinte da biomassa, caracteriza-se como um polissacarídeo ramificado formado por polímeros de pentoses, dentre a D-xilose e a L-arabinose, em menor quantidade por hexoses, as quais D-glicose, D-galactose, D-manose e também pelos ácidos glucurônicos. Este constituinte da biomassa encontra-se intercalado as miofibrilas da celulose impedindo que elas se toquem e também promovendo elasticidade. Outra característica apresentada pela hemicelulose é sua estrutura amorfa e menor massa molecular comparada à celulose.^{38,35} A estrutura da hemicelulose está descrita na **Figura 2**.

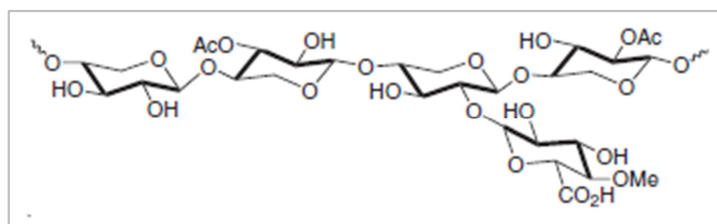


Figura 2: Estrutura da hemicelulose (adaptado da referência³⁸).

Por fim, a lignina, esta apresenta estrutura amorfa com ligações cruzadas entre substâncias polifenólicas, ligadas via unidades hidroxil e metoxi substituídas. Os três precursores monoméricos da lignina são o álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico (guaiacila) e álcool sinapílico (siringila), que diferem entre si devido ao número de grupamentos metoxil ligado ao anel fenólico. Ao contrário de outros polímeros a lignina apresenta grande quantidade de ligações diferentes entre seus monômeros, ocorrendo grande variação em sua estrutura a depender da biomassa utilizada. Na **Figura 3 (A)** e **Figura 3 (B)**, apresentam-se os monômeros precursores da lignina e a estrutura demonstrando as ligações em lignina lenhosa, respectivamente.^{35,42}

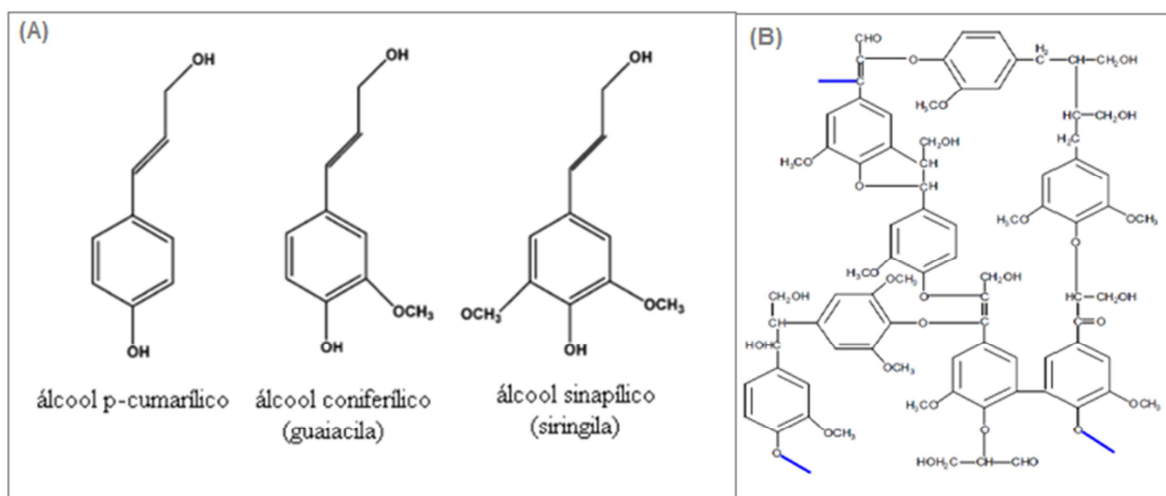


Figura 3: (A) Monômeros precursores da estrutura da lignina; (B) Estrutura da lignina lenhosa (adaptado das referências^{38,35}).

Outro fator a ser destacado é a temperatura de degradação térmica dos constituintes da biomassa. A celulose possui temperaturas de degradação entre 240 °C e 350 °C, a hemicelulose possui menores temperaturas de degradação (200 °C a 260 °C) e a decomposição térmica da lignina inicia em 280 °C continuando até 450 °C - 500°C.³⁵

2.1.2 Cultura de manga: importância e resíduos gerados no processamento

As culturas de frutas são uma das principais atividades do agronegócio no Brasil, com desempenho crescente nos últimos anos.⁴³ A manga (*Mangifera indica* L.) se apresenta como uma das mais importantes frutas tropicais, correspondendo a aproximadamente 40% dos frutos tropicais produzidos no mundo.⁴⁴ Tal fruta pertence à família Anacardiaceae, na qual se inclui os gêneros *Anacardium*, *Pistachio* e *Spondias*. *Mangifera*, neste último gênero a espécie *Mangifera indica* L. é a de maior importância.⁴⁵

A manga é importante economicamente devido às suas excelentes propriedades sensorial, aroma, sabor e coloração característicos, além da composição nutricional que incorpora minerais, fibras, fitoquímicos, antioxidantes naturais e vitaminas (A, C e E).^{6,46-48}

O Brasil se encontra como o sétimo produtor mundial de manga, entre as cultivares de importância comercial destaca-se a Tommy Atkins.⁴⁶ A produção brasileira de manga no ano de 2010 alcançou mais de 1,1 milhão de toneladas, sendo que as regiões Nordeste e Sudeste do país concentram a maior produção⁴⁹, com 84% da produção nacional concentradas nos Estados de São Paulo (23 %), Bahia (22%), Pernambuco (11%), Minas Gerais (10%) Ceará (7%) Paraíba (7%) e Piauí (4%).⁵⁰

O potencial econômico da manga consiste na formulação de polpa, néctares, sucos, geléias e compotas, sendo que ainda grande parte da produção é consumida *in natura*. Após o processamento industrial da manga, a casca e o caroço são descartados, gerando quantidade significativa de resíduos. Estima-se que no processamento da fruta aproximadamente 40% da matéria prima é resíduo, o qual é constituído de 12-15% de casca e 15-20% de caroço.⁸ Como exemplo, somente a cidade de Araguari (Minas Gerais, Brasil) produz mais de 1300 toneladas por ano de caroço da fruta.^{43,9}

O caroço de manga é caracterizado como resíduo lignocelulósico agroindustrial, obtido em elevada quantidade em países tropicais.⁹ Este resíduo é composto basicamente por duas partes, o EN e a AM, o primeiro contém grande quantidade de celulose, hemicelulose e lignina, enquanto que o segundo apresenta amido, celulose, hemicelulose e quantidades substanciais de ácidos graxos, dentre estes os ácidos, palmítico, oleico, linoleico e esteárico.^{9,8,51}

Um dos grandes problemas que as indústrias de processamento de frutas enfrentam é a elevada quantidade de resíduos gerados durante o processamento da matéria prima. O aproveitamento total da manga torna-se benéfico economicamente e também auxilia na questão ambiental, diminuindo a quantidade de lixo orgânico gerado pelo processamento desta fruta.⁸ Estudos apresentados na literatura científica referentes à utilização dos resíduos de manga predominam na área de caracterização da composição química para possível inserção na alimentação humana e animal.^{8,51-55}

*Marques et.al.*⁵² verificaram quantidades apreciáveis na casca de manga de compostos antioxidantes, fibras, proteínas e menores quantidades de lipídios, além disto, verificaram baixas quantidades de metais pesados (cerca de 0,1 mg/100g). A partir destes dados, pode-se considerar que a casca de manga apresenta potencial para utilização na alimentação humana.

*Vieira et.al.*⁸ estudando a composição da casca, sementes e amêndoa de manga da variedade Ubá, demonstram que estes resíduos apresentam quantidades de proteínas, fibras, lipídeos. Além da AM apresentar quantidades expressivas de ácidos graxos insaturados (52,7%). Mesmo com a necessidade de estudos mais aprimorados dos resíduos, os autores também sugerem a utilização dos resíduos na alimentação humana e animal.

A AM de manga também foi estudada para obtenção de amido. Os resultados apresentam elevada qualidade do amido obtido da AM, apresentando-se como possível utilização na indústria alimentícia.⁵⁴ Outro estudo referente à utilização da AM de manga, trata da caracterização de seu óleo. Acrescenta-se que a utilização do óleo de AM atua na diminuição da grande quantidade de resíduo de manga obtendo-se produto de alto valor agregado.⁵¹

Expandindo-se a utilização do resíduo de manga na nutrição animal, *Vieira et.al.*⁵⁶ apresentaram estudo referente à inserção de casca e caroço da manga triturados na dieta de frangos de corte, em diferentes fases de desenvolvimento. Os resultados apontam que níveis de até 5,0% do resíduo de manga triturado adicionado na ração, não afetaram o ganho de peso das aves em nenhuma das fases de desenvolvimento.

*Elizalde-González & Hernandez-Montoya*⁵⁷ apresentam como outra alternativa para diminuição da quantidade de resíduo de manga, a utilização destes como adsorvente no tratamento de água residual. Neste estudo foram considerados os resíduos de manga (casca e AM) sem carbonização e posterior ao processo de carbonização. De forma sucinta, os resultados apontam potencial do resíduo de manga sem carbonização para utilização na adsorção de corantes básicos catiônicos (poluentes da indústria têxtil).

Recentemente o EN de manga foi avaliado quanto à utilização para obtenção de nanocristais de celulose, tendo sido demonstrado que cristais de celulose com características apreciáveis podem ser isolados a partir do EN de manga.⁹ Na **Figura 4** tem-se um esquema representativo da fruta manga com suas partes e por fim os resíduos gerados no seu processamento.

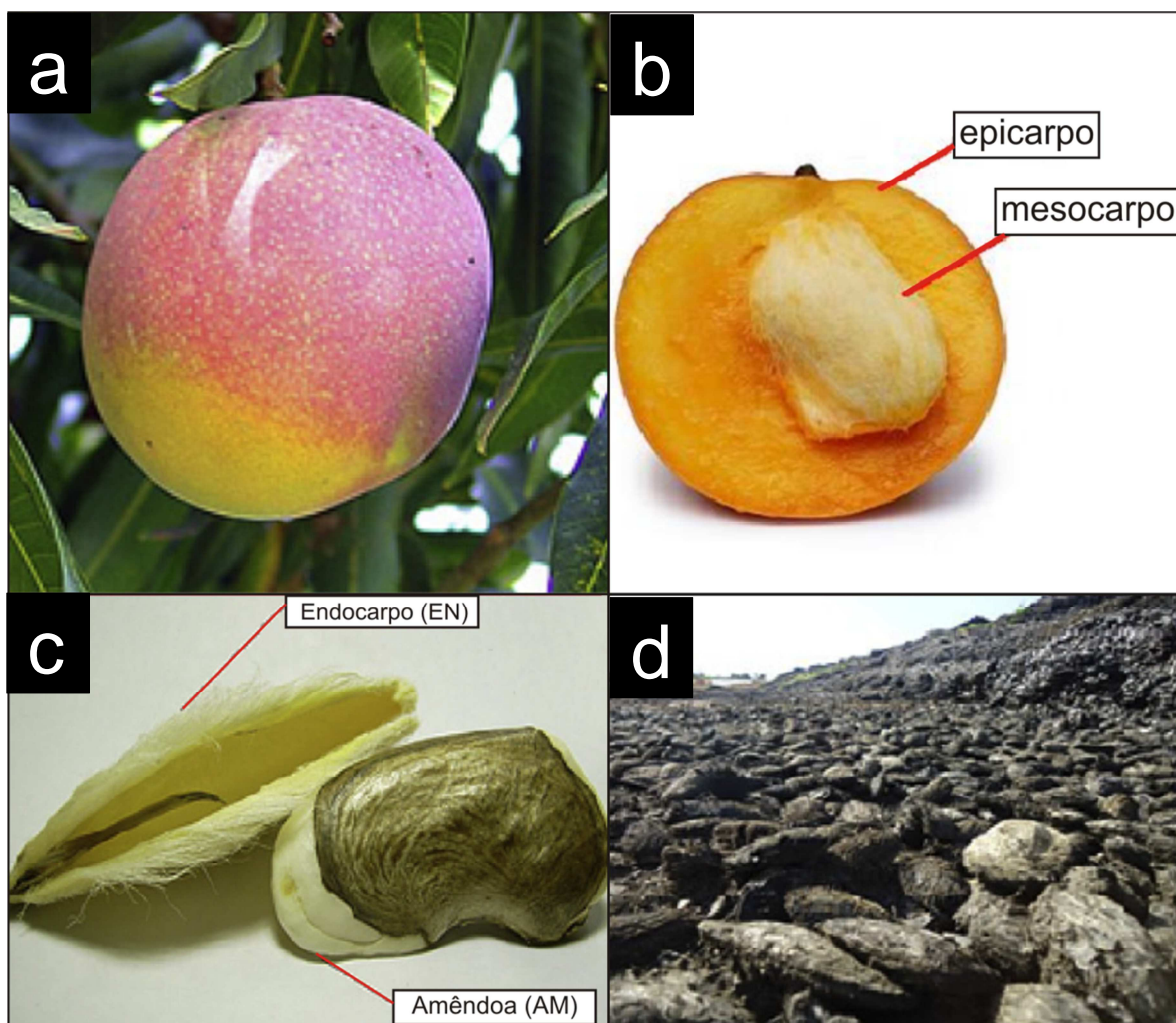


Figura 4: Imagens referentes à manga da variedade Tommy Atinks **(a)** fruto inteiro; **(b)** corte transversal mostrado as partes internas; **(c)** detalhe do caroço aberto mostrando a AM e **(d)** resíduos gerados pelo processamento da manga (adaptado da referência⁹).

Mesmo com os métodos de utilização dos resíduos de manga descritos na literatura, a quantidade de resíduos produzidos é maior que a quantidade de resíduos utilizados.⁹ Desta forma, a maioria dos resíduos são descartados diretamente no solo ou em mananciais hídricos, gerando problemas ambientais e custos associados ao tratamento de resíduos. Por razões sanitárias o descarte dos resíduos deve ser realizado em locais distantes da unidade geradora.⁸ Observa-se, assim, a importância de alternativas para a utilização viável dos resíduos industriais e domésticos da manga. A utilização econômica destes, aliada ao desenvolvimento de tecnologias para minimizar as perdas nos processos produtivos, tendem a contribuir de forma significativa para a economia e a diminuição dos impactos ambientais.⁵⁵

Cabe ressaltar, que na literatura científica ainda não existem trabalhos referentes à decomposição térmica dos resíduos de manga. A partir do exposto, o resíduo de manga apresenta-se como interessante matéria prima para a utilização no processo de

pirólise, visando à redução da quantidade de resíduos e obtenção de produtos de maior valor agregado.

2.2 PROCESSO DE PIRÓLISE E RENDIMENTO DOS PRODUTOS GERADOS

A biomassa pode ser convertida em energia através de processos físicos, biológicos e térmicos. Na conversão térmica tem-se combustão, gaseificação e pirólise. O objetivo principal da combustão é fornecer calor e energia. A gaseificação produz mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e metano, podendo ser utilizado na geração de eletricidade.^{12,58,59}

A pirólise é um dos métodos termoquímicos primários de conversão da biomassa, sendo uma técnica de termodegradação utilizada para converter a biomassa em produtos mais valiosos: sólidos (carvão e cinzas), líquidos (bio-óleo) e gasosos (voláteis).^{14,15} O processo de pirólise consiste na formação de moléculas menores a partir do material orgânico submetido a temperaturas elevadas e na ausência de oxigênio.⁶⁰

A fase gasosa obtida na pirólise é constituída predominantemente de hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), gás carbônico (CO₂) e metano (CH₄), a qual tem um elevado poder calorífico, suficiente para suprir as necessidades de energia da própria planta de pirólise, ou ser empregada em motores de combustão, turbinas a gás e dispositivos operacionais.^{7,61,62}

O carvão, produto sólido obtido em processos de pirólise em baixas temperaturas e baixas taxas de aquecimento, caracteriza-se como um resíduo sólido carbonoso com elevado teor de carbono fixo, podendo conter também teores variados de cinzas e sílica e ser destinado para a utilização diretamente como combustível e como precursor para a produção de carvão ativado.^{7,61,59,63} Quando o processo ocorre a altas temperaturas e elevadas taxas de conversão, forma-se preferencialmente cinzas, as quais podem ser usadas como adsorventes ou em material cerâmico.

A fase líquida que vem ganhando grande destaque é conhecida como bio-óleo, caracterizando-se como uma mistura complexa de compostos orgânicos de coloração marrom escuro, altamente oxigenado.^{12,64}

O bio-óleo consiste de duas fases (1) aquosa formada por compostos com elevada polaridade e (2) fase orgânica a qual consiste de compostos com baixo peso molecular e insolúveis em água.^{65,66}

A pirólise pode ser classificada em pirólise lenta, intermediária e rápida, a diferenciação principal entre os tipos de pirólise está nos parâmetros do processo: temperatura de pirólise, taxa de aquecimento e tempo de residência dos vapores de

pirólise no aquecimento. A distribuição dos produtos de pirólise é dependente do tipo de pirólise utilizada.^{12,61,67}

Objetivando-se maiores rendimentos do produto sólido (carvão + cinzas) utiliza-se a pirólise lenta ou também descrita como carbonização, na qual são empregadas menores temperaturas de pirólise, baixas taxas de aquecimento e longos tempos de reação. Neste tipo de pirólise a temperatura utilizada é de aproximadamente 400 °C, e o tempo de reação é de horas a dias.^{12,35,68,61}

Atualmente, a maior parte do interesse na pirólise incide sobre a pirólise rápida, a qual maximiza a produção de bio-óleo em relação ao produto sólido e gasoso. Neste tipo de pirólise utiliza-se temperaturas em torno de 500 °C, altas taxas de aquecimento e os tempos de residências dos vapores de pirólise são reduzidos, permanecendo entre 1 seg e 500 ms.^{64,61,68}

Outro tipo de pirólise apresentado por *Bridgwater*⁶¹ é a pirólise intermediária, na qual temperaturas em torno de 500 °C são utilizadas, juntamente com baixas taxas de aquecimento e com tempos de residência dos vapores de pirólise de 10-30 seg.⁶¹ Alguns autores não incluem entre os tipos de pirólise, a pirólise intermediária, previamente descrita, classificando os tipos de pirólise somente em pirólise lenta e pirólise rápida.^{68,66,35}

Em temperatura elevadas, de 750 °C – 900 °C caracteriza-se o processo de gaseificação, no qual maiores rendimentos do produto gasoso são obtidos.^{61,58,59} A **Figura 5** apresenta a distribuição dos produtos de pirólise de acordo com o tipo de pirólise utilizado. Na distribuição leva-se em consideração o produto gasoso, produto sólido e produto líquido, o qual está representado pela fração orgânica e pelo teor de água.

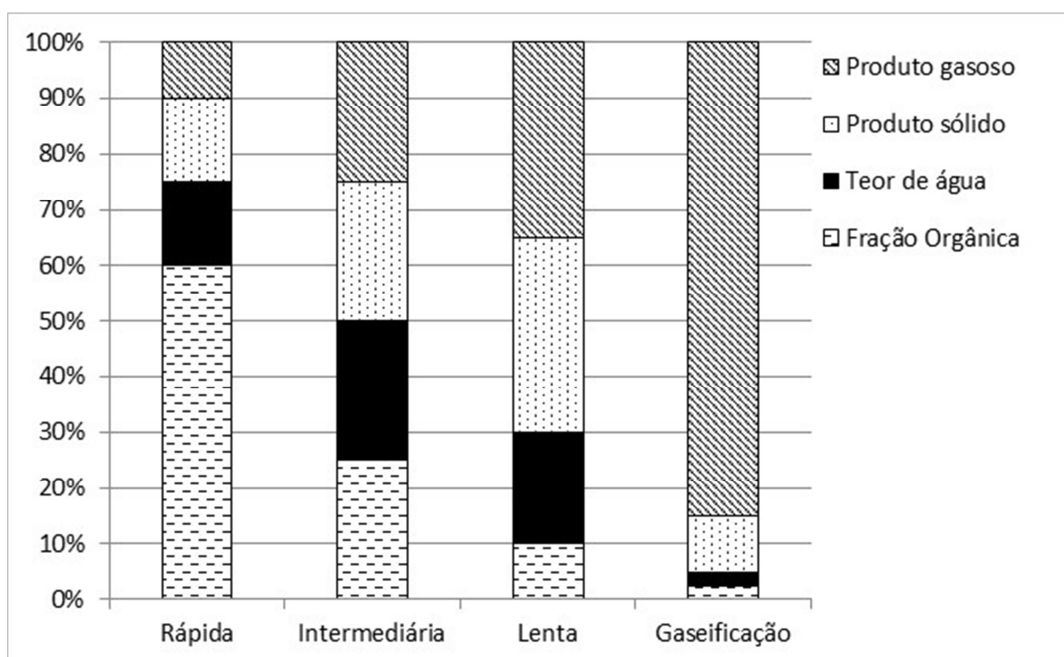


Figura 5: Distribuição dos produtos de pirólise; produto sólido, gasoso e líquido, este composto pela fração orgânica e pelo teor de água, nos diferentes tipos de pirólise (rápida, intermediária e lenta) e na gaseificação (adaptado da referência⁶¹).

Observa-se, através da **Figura 5**, que a pirólise rápida maximiza o rendimento do bio-óleo, observando-se rendimentos de fração orgânica de 60%, a pirólise intermediária resulta em proporções semelhantes dos produtos de pirólise, observando-se rendimentos de aproximadamente 25% para os produtos relacionados de pirólise. A pirólise lenta apresenta maiores rendimentos de produto sólido em relação ao produto líquido, e a gaseificação como já destacado possibilita elevada proporção de gases não condensáveis.

Outro parâmetro a considerar no processo de pirólise é o reator utilizado, este é por muitos autores considerado o “coração” da técnica.^{12,35,68,66} Com o desenvolvimento contínuo da tecnologia de pirólise, inúmeros reatores têm sido desenvolvidos para obtenção de produtos com maiores rendimentos e qualidade. No entanto, cada tipo de reator apresenta características específicas e diferentes rendimentos de bio-óleo.⁶⁸

Dentre os reatores já desenvolvidos pode-se citar o reator de leito fluidizado^{3,69,70} e reator de leito fixo^{3,5,28,71,72} que apresentam ampla utilização nos estudos referentes à pirólise de biomassa. De forma resumida, o reator de leito fixo é proveniente de tecnologia simples e confiável, apresentando-se como um reator simples de projetar em comparação com outros modelos de reatores. No reator de leito fixo os sólidos movem-se para baixo em um plano vertical, em contra-corrente com o fluxo de gás de arraste carregando os vapores de pirólise para cima. Tipicamente estes reatores são compostos por unidade para alimentação de biomassa, remoção de cinzas e saída de gases. Tais reatores operam com maiores tempos de residência dos sólidos e baixas velocidades de gás de arraste, sendo desta forma principalmente considerados apropriados para

pequena escala,^{68,66} diferentemente dos reatores de leito fluidizado, que se apresentam como um dos únicos utilizados em escala industrial. O reator de leito fluidizado torna-se ideal para a técnica de pirólise rápida, pois consegue atingir os requisitos necessários para esta técnica. Tal reator possui como características bom contato gás-sólido, transferência de calor, controle de temperatura e capacidade de armazenamento de calor apreciáveis.^{68,66,12,61}

A biomassa utilizada no processo de pirólise descreve-se como outro parâmetro de grande importância para o processo. Bio-óleo pode ser obtido de uma variedade de biomassas, incluindo os resíduos agrícolas e florestais. No Brasil recebem atenção os resíduos de bagaço e palha de cana de açúcar,^{2,14,37,73,74} e serragem de madeira^{5,16,41,75-77} devido à grande produção gerada. Resíduo de serragem de madeira, também é utilizado pela *Bioware*, empresa brasileira que tem como objetivo a produção de equipamentos necessários para a produção de bio-óleo e a própria obtenção do bio-óleo.⁷⁸ Entretanto com o interesse crescente na obtenção de bio-óleo, ampliou-se de forma significativa os tipos de biomassas estudadas, destacando-se os trabalhos relativos à utilização de caroço de pêsego e casca de arroz⁷⁹, casca de laranja⁸⁰, torta de *Crambe abyssinica*⁸¹, fibra de coco⁸², entre outras.

A composição da biomassa utilizada no processo de pirólise irá influenciar significativamente no rendimento dos produtos de pirólise. Biomassas que apresentam em sua constituição maiores teores de lignina podem acarretar em maiores rendimentos do produto líquido. Os teores de cinzas, material volátil, umidade e carbono fixo também devem ser levados em conta. Em geral biomassas que apresentam elevado teor de material volátil promovem quantidades elevadas de bio-óleo e gases, já teores elevados de carbono fixo afetam a quantidade de produto sólido, aumentando o rendimento. Em relação à umidade apresentada pela biomassa, maiores teores aumentaram o rendimento de água condensada no bio-óleo resultante, afetando assim seu rendimento.⁶⁸

Evidencia-se também, como possíveis fatores que influenciam no rendimento dos produtos de pirólise, o diâmetro da partícula, fluxo de gás e temperatura final utilizada na pirólise.⁶⁸ Destaca-se que a temperatura final de pirólise é o parâmetro mais importante que influencia diretamente nas propriedades e rendimentos dos produtos derivados da pirólise.^{69,83} Na literatura científica, relata-se maiores rendimentos de bio-óleo no processo de pirólise quando utilizadas temperaturas entre 500 °C e 600 °C.^{4,72,84,83}

De forma geral, o aumento da temperatura de pirólise resulta em reações de quebra secundária dos vapores de pirólise, promovendo maiores rendimentos de gases não condensáveis e menores rendimentos do produto líquido e produto sólido. Tal fato se deve à formação de moléculas de menor massa molecular a partir da degradação

secundária do produto sólido e dos vapores de pirólise, elevando o produto gasoso.^{72,68} Cabe ressaltar que juntamente com a temperatura final de pirólise deve-se considerar no rendimento os demais parâmetros já relacionados, os quais também influenciam na distribuição dos produtos de pirólise.

*Demiral & Ayan*⁷² apresentaram estudo sobre pirólise de bagaço de uva utilizando reator de leito fixo. Este estudo objetivava verificar a influência dos parâmetros de pirólise: fluxo de gás, taxa de aquecimento e temperatura final de pirólise no rendimento dos produtos líquidos, sólidos e gasosos. As temperaturas utilizadas no processo foram de 350 °C / 400 °C / 450 °C / 500 °C / 550 °C e 600 °C, nas taxas de aquecimento de 10 °C/min e de 50 °C/min, em relação ao fluxo de gás foram utilizados fluxos de 50, 100, 150 e 200 cm³/min. Os resultados apontam maiores rendimentos de bio-óleo (27,6%) utilizando-se a temperatura de 550 °C, taxa de aquecimento de 50 °C/min e fluxo de gás de arraste de 100 cm³/min. Temperaturas acima de 550 °C promoveram maiores rendimentos do produto gasoso, justificado pelas reações de quebra secundária dos vapores de pirólise como mencionado acima.

2.3 BIO-ÓLEO: COMPOSIÇÃO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES

O bio-óleo também conhecido como óleo de pirólise, líquido de pirólise, líquido de madeira, óleo de madeira e/ou destilado da madeira é formado através da despolimerização e fragmentação rápida e simultânea, com o aumento da temperatura dos constituintes da biomassa. Devido à composição química do bio-óleo aproximar-se da composição elementar da biomassa original, significativas diferenças são observadas em relação aos óleos derivados do petróleo.¹² Na **Tabela I** apresentam-se as propriedades físicas comumente encontradas para os bio-óleos.

Tabela I: Valores das propriedades físicas comumente encontradas em bio-óleos.

Propriedades físicas	Bio-óleo
Umidade	15%-30%
pH	2,8-4,0
C	55%-64%
H	5%-8%
O	27%-40%
N	0,05%-1%
S	<0,01%
Cinzas	0,03%-0,3%
HHV	16-26 MJ/kg
Viscosidade (40°C e 25% de água)	50 cP
Densidade	1,20 kg/L

C (carbono); H (hidrogênio); O (oxigênio); N (nitrogênio); HHV (poder calorífico superior) (adaptado das referências^{12,61,64,66}).

Um primeiro ponto a ressaltar é o elevado teor de oxigênio comumente encontrado nos bio-óleos, este é um dos principais fatores que resulta na diferença encontrada entre os combustíveis convencionais (derivados de fontes fósseis) e o bio-óleo. O elevado teor de oxigênio implica em baixo poder calorífico do bio-óleo, sendo aproximadamente 50% do poder calorífico encontrado para o diesel (40 MJ/kg), além disto, outra consequência é instabilidade do bio-óleo gerada por este fator.¹²

O mais abundante componente dos bio-óleos é a água, estando na proporção de 15%-30%, a qual resulta de água presente na biomassa original e de reações de desidratação que ocorrem durante o processo de pirólise. O teor de água é variável e depende da biomassa utilizada na pirólise.^{68,64}

O baixo pH encontrado no bio-óleo deve-se à presença de grande quantidade de ácidos orgânicos, dentre estes o ácido acético e ácido fórmico, resultando em pH de 2-4, por esta razão o bio-óleo é comumente corrosivo. Menores valores de pH são observados em temperaturas elevadas e com o aumento do conteúdo de água do bio-óleo.^{12,67}

Em relação à composição química, o bio-óleo se apresenta como uma mistura complexa de água, ácidos, alcoóis, aldeídos, ésteres, cetonas, furanos, compostos nitrogenados, hidrocarbonetos, fenóis, guaiacóis, siringóis, derivados de açúcares, entre outros. Os compostos presentes no bio-óleo são derivados da degradação térmica dos constituintes da biomassa, celulose, hemicelulose, lignina e possíveis quantidades de triglicerídeos a depender da constituição da biomassa utilizada.³⁵

Da degradação térmica da celulose e hemicelulose destaca-se a formação de alcanos, ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, furanos e aldeídos, Já em relação a degradação térmica da lignina, tem-se elevada formação de fenóis e derivados de fenóis (alquilfenóis, metoxifenóis e dimetóxfenóis) os quais são provenientes das unidades fenil propano constituintes da estrutura da lignina.^{85,86,87}

Wang *et. al.*⁸⁶ em estudo referente à degradação dos constituintes da biomassa, apresentaram como principal composto da degradação da celulose o levoglucosano, além de compostos como o 2,5-dietoxitetrahydrofuranona e 1-hidroxi-2-propanona. A partir da degradação da hemicelulose destaca-se como compostos majoritários o ácido acético e o furfural, sendo o ácido acético resultado de reações de desacetilação da hemicelulose durante a pirólise. No estudo referido, a degradação da lignina promoveu quase que exclusivamente a formação de compostos fenólicos. Alguns compostos fenólicos provenientes da degradação da lignina estão representados na **Figura 6**.

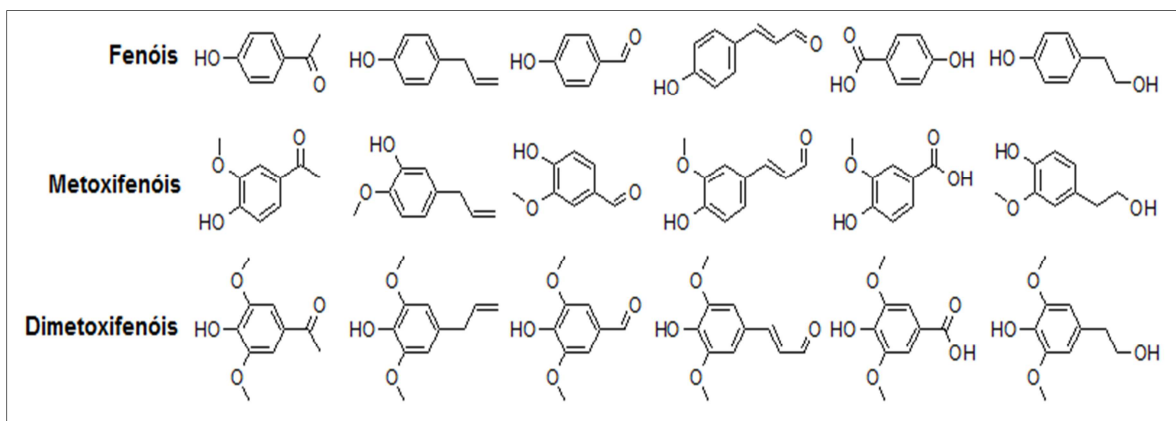


Figura 6: Estrutura de alguns dos compostos fenólicos provenientes da pirólise da lignina, classificados em fenóis, metoxifenóis e dimetoxifenóis. (adaptado da referência⁸⁶)

Algumas propriedades do bio-óleo, como a baixa volatilidade, alta viscosidade, corrosividade, instabilidade química, incompatibilidade com combustíveis convencionais e baixo poder calorífico são provavelmente as características que limitam suas utilizações.¹² Devido a estas características peculiares do bio-óleo, é de senso comum a dificuldade de utilização direta do bio-óleo como combustível em veículos de transporte.^{12,35,66,72,88} Desta forma, para utilização do bio-óleo nesta área torna-se necessário a realização de processos de melhoramento do bio-óleo (do inglês *upgrading*).^{12,88}

Em processos de *upgrading*, objetiva-se a desoxigenação do bio-óleo, remoção do teor de oxigênio e aumento do teor de hidrocarbonetos (maior relação C/O), obtendo-se assim bio-óleos de maior qualidade e estáveis para a possível utilização como biocombustível. Processos de *upgrading* podem ser realizados através da utilização de

catalisadores, os quais podem ser adicionados durante o processo de pirólise (pirólise catalítica) ou após a realização da pirólise, em processos descritos como hidrotratamento, craqueamento catalítico a vapor ou gaseificação.^{89,88,12,67}

Entretanto, em algumas áreas a aplicação direta do bio-óleo como combustível tem tido sucesso, este é o caso da utilização em caldeiras industriais e turbinas a gás, objetivando-se a geração de calor e eletricidade.^{12,67} Uma das vertentes promissoras, no que tange a aplicação do bio-óleo, é a obtenção de produtos químicos. Através de processos de extração e isolamento de compostos presentes nos bio-óleos pode-se obter importantes insumos químicos para a indústria.⁶⁷

De forma direta, o bio-óleo pode ser utilizado como fertilizante através de aquecimento com materiais que possuam o grupamento NH_2 , incorporando cerca de 10% de nitrogênio na matriz orgânica do bio-óleo. O fertilizante a partir do bio-óleo possui propriedades biodegradáveis e lenta liberação de nitrogênio no solo.⁹⁰

Outra forma de utilização direta do bio-óleo é o uso como alternativa ao creosoto (preservativo de madeira), devido à presença de alguns compostos que possuem atividade inseticida e fungicida no bio-óleo.⁹¹

A fração aquosa do bio-óleo apresenta quantidades consideráveis de compostos pertencentes à classe dos aldeídos, especialmente o hidroxiacetaldeído, que, juntamente com compostos fenólicos, possuem utilização como flavorizantes e agentes douradores na indústria alimentícia.⁹² Outra aplicação relatada para a fase aquosa é a utilização como agente descongelante em países onde há expressivo acúmulo de neve. Tal aplicação é conseguida através da formação de sais de cálcio a partir dos ácidos carboxílicos presentes nesta fase.⁹³

A fração orgânica do bio-óleo contém grande diversidade de compostos, dentre esses os fenóis que podem ser extraídos e utilizados em substituição aos fenóis de origem fóssil.⁸⁵ Em termos de aplicações de compostos fenólicos, as resinas de fenol-formaldeído foram as primeiras a serem desenvolvidas e aplicadas como resinas sintéticas. Seus produtos processados incluem adesivos, tintas, materiais de moldagem, substratos eletrônicos, materiais de isolamento elétrico, materiais de isolamento térmico, dentre outras.⁹⁴

Os açúcares encontrados no bio-óleo, também podem ter utilização para obtenção de biocombustíveis de segunda geração através de processos fermentativos, tornando-se uma substituição interessante para o bio-etanol produzido de cana-de-açúcar.^{95,16}

Em relação a compostos específicos, o hidroxiacetaldeído, conforme já citado, apresenta importância como agente dourador e flavorizante na indústria alimentícia.^{96,12} Neste contexto se encontra o 2,6-dimetoxi-fenol, que também apresenta aplicação como flavorizante.⁷⁶ Outro composto importante é o levoglucosano, que apresenta potencial

para utilização em fármacos, surfactantes, polímeros biodegradáveis, entre outras utilizações. Este composto apresenta elevado custo no mercado, e ao ser obtido e isolado a partir do bio-óleo com baixo custo, indica uma forma de agregar valor a este material.^{12,97} Quantidades expressivas de ácido acético também são encontradas nos bio-óleos, indicando este material como fonte deste importante insumo industrial.⁵⁹

Um diagrama representativo das possíveis utilizações do bio-óleo está representado na **Figura 7**, neste diagrama também se apresenta a potencial destinação para os produtos gasosos (gases não condensáveis) e produtos sólidos (bio-char).

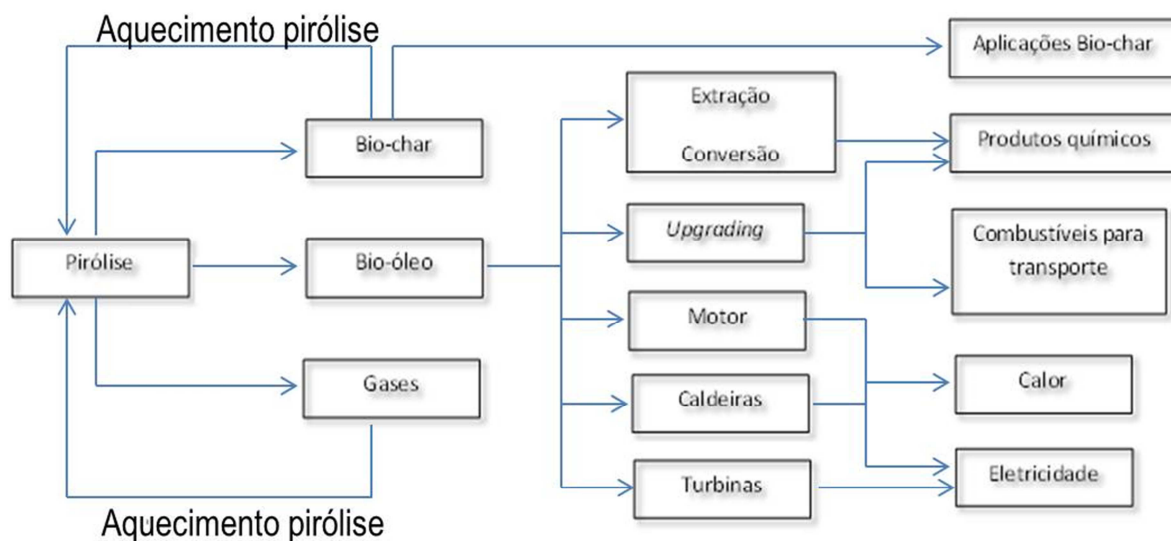


Figura 7: Diagrama representativo das possíveis aplicações dos produtos obtidos por pirólise (adaptado das referências^{12,61}).

Cabe ressaltar que devido à complexidade apresentada pelo bio-óleo tem-se a dificuldade de isolamento dos compostos, necessitando de métodos de extração e isolamento que tornem viável a obtenção destes compostos a partir deste material. Em relação a este assunto algumas patentes já foram propostas, dentre estas, o isolamento do hidroxacetaldéido pela *Red Arrow Products* baseada em processos de recristalização.⁹⁵ Outra alternativa, é a utilização de processos catalíticos que sejam específicos para um determinado composto de interesse, a pesquisa nesta área vem ganhando destaque, podendo-se assinalar maior rendimento de hidroxialdeído, fenóis, levoglucosano, de compostos com propriedades flavorizantes, entre outros.^{89,67}

A composição química do bio-óleo também pode ser manipulada alterando-se as condições térmicas do processo de pirólise.³⁵ A temperatura final utilizada no processo de pirólise é um dos fatores que influenciam a composição do bio-óleo. Aumentando a severidade do craqueamento (relação de tempo-temperatura), diminui-se o peso molecular médio dos produtos nos bio-óleos resultantes e produz-se mais gás. Em temperaturas elevadas, reações de desidrogenação/aromatização podem conduzir a um maior teor de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e, eventualmente, aumentar a

carbonização. Relata-se que em temperaturas de aproximadamente 400 °C obtem-se bio-óleo como uma mistura de compostos oxigenados; enquanto que em temperaturas de 500 °C tem-se maiores quantidades de metoxifenóis e a 600 °C tem-se a formação de maior quantidade de alquilfenóis. Já a a formação de hidrocarbonetos aromáticos é favorecida em temperaturas mais elevadas (800 °C a 900 °C). Dessa forma, a utilização de maiores temperaturas de pirólise pode resultar em bio-óleos com maior teor de carbono (maiores relações C/H).³⁵

A partir do exposto, tem sido relatado na literatura que a produção de produtos químicos a partir do bio-óleo é possível, entretanto devido à complexidade apresentada pelo bio-óleo, para tornar esta atividade economicamente viável, é necessário desenvolver estudos sobre processos de fracionamento e identificação dos compostos deste material.^{14,15,16}

2.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO

Uma etapa de suma importância para a utilização do bio-óleo é a realização da sua caracterização química, pois a partir da composição química do bio-óleo pode-se propor uma melhor utilização para os mesmos.^{14,15,16} Além disto, a caracterização completa do bio-óleo possibilita determinar a presença de possíveis compostos nocivos que possam vir a ser formados no processo de pirólise e que se tornam indesejáveis ao bio-óleo, impedindo sua utilização.⁷⁵ Estes são alguns dos fatores que impulsionam estudos relativos à caracterização química de amostras de bio-óleos obtidas por diferentes biomassas e diferentes processos de pirólise.

*Weerachanchai et. al.*²⁸ estudaram a composição química do bio-óleo de resíduos de mandioca e indicaram o uso em resinas fenóis-formaldeído para este material, devido ao elevado teor de fenóis encontrado no bio-óleo. Para o bio-óleo de serragem de madeira, após caracterização química, Tassarolo e colaboradores,¹⁶ indicaram a utilização em processos fermentativos, obtendo, dessa maneira biocombustíveis de segunda geração, devido ao elevado teor de açúcares encontrados. *Moraes et. al.*¹⁴ também apresentam para o bio-óleo de palha de cana, após etapas de caracterização, a utilização na obtenção de insumo para a indústria química.

Todas as aplicações indicadas na literatura são baseadas na caracterização do bio-óleo. Para este fim, a GC/qMS apresenta-se como uma técnica amplamente difundida e usada em amostras de bio-óleos.^{3,15,28,71} A intensa utilização desta técnica deve-se principalmente à sua alta capacidade analítica, às informações estruturais indicadas pela espectrometria de massas, as quais auxiliam na análise qualitativa, às informações

quantitativas permitidas pela cromatografia em fase gasosa, à simplicidade de operação e também ao seu baixo custo, quando comparada a outras técnicas.

A técnica GC/qMS consiste na separação dos analitos devido à interação diferenciada destes com uma fase estacionária. Os mecanismos de interação podem ser por adsorção e partição. Nesta técnica inicialmente a amostra é vaporizada ou dessorvida no injetor e carregada para a coluna cromatográfica com auxílio de um gás de arraste inerte, na qual ocorre a separação cromatográfica. Em seguida, os analitos previamente separados são conduzidos à fonte de íons, onde ocorre a ionização devido ao impacto por elétrons oriundos de um feixe ionizante de alta energia. Este tipo de ionização é denominada de ionização por impacto eletrônico. Os fragmentos gerados na ionização são separados de acordo com suas diferentes razões massa/carga no analisador quadrupolar, gerando assim um espectro de massas referente a cada composto (pico cromatográfico) presente na amostra. A obtenção de espectros de massas auxilia na análise qualitativa, devido à comparação dos espectros de massas obtidos experimentalmente com os espectros de massas baseados em padrões apresentados em bibliotecas disponíveis.^{98,99}

A literatura baseada na utilização da técnica de GC/qMS para determinação da composição química de amostras de bio-óleo é bastante extensa, como visto em estudos de bio-óleos obtidos de diferentes biomassas: semente de cereja³; resíduos de mandioca²⁸; resíduos de algodão⁷¹; casca de laranja¹⁵; serragem de eucalipto⁵; casca de arroz⁷⁰; casca de batata⁷, entre outros.

Nestes estudos por GC/qMS uma visão geral da composição do bio-óleo é apresentada, em termos de classe de compostos e alguns compostos majoritários. Desta forma, esta técnica se apresenta como uma ferramenta importante para que se tenha uma visão mais global referente às características dos bio-óleos estudados⁴⁰.

Além da GC/qMS outras técnicas auxiliam na análise global do bio-óleo podendo-se citar: a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês- *High Performance Liquid Chromatography*), a qual pode ser utilizada na análise dos compostos não voláteis presentes no bio-óleo; espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês - *Fourier Transform-infrared*) apresentando informações referentes aos grupos funcionais presentes nas amostras de bio-óleos, a cromatografia de permeação em gel (GPC, do inglês- *Gel Permeation Chromatography*) que auxilia na obtenção de dados referentes a distribuição de peso molecular e a ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês - *Nuclear Magnetic Resonance*), que informa tipos de hidrogênio ou carbonos em grupos estruturais específicos.^{24,35,100}

Entretanto, devido à natureza complexa do bio-óleo, a sua caracterização completa torna-se desafiadora. A complexidade das amostras de bio-óleo deve-se

principalmente a presença de compostos com propriedades físicas e químicas semelhantes, grande quantidade de isômeros e analitos presentes em ampla faixa de concentrações. Estas características dificultam a separação eficaz dos analitos em sistemas cromatográficos convencionais.^{16,40}

Neste caso, a GC/qMS apresenta limitações, as quais estão fortemente relacionadas à presença de coeluições (diferentes compostos que apresentam iguais tempos de retenção na análise) entre os analitos. As coeluições levam a erros qualitativos, pela dificuldade de identificação dos compostos, e erros quantitativos pois a área do picos dos compostos pode ser superestimada. Desta forma, para a caracterização completa do bio-óleo, vem ganhando destaque a GC×GC, devido ao aumento expressivo da resolução cromatográfica obtido por esta técnica, o que é crucial para a identificação e quantificação de analitos em misturas complexas.^{101,102,24,40}

2.5 GC×GC

O aumento da resolução em sistemas cromatográficos multidimensionais deve ser acompanhado de sistemas robustos e que possuam curtos tempos de análise, para que tais sistemas sejam viáveis.²²

A evolução das colunas capilares representa grande avanço nesta área, pois passaram a apresentar diâmetros muito pequenos, de alta eficiência, permitindo aumento expressivo na resolução e rapidez na análise. A utilização destas colunas juntamente com adaptações no sistema cromatográfico promoveu a chamada cromatografia rápida permitindo tempos de análise de algumas dezenas de milissegundos.^{103,22}

Entretanto, uma das vertentes mais promissoras nesta área, é a separação multidimensional ortogonal, na qual a amostra é submetida sequencialmente a diferentes processos de eluição.²² Este conceito foi inicialmente apresentado por Liu e Phillips no início da década de noventa.²³

O princípio da técnica de GC×GC está na utilização de duas colunas conectadas em série, a primeira coluna (primeira dimensão, ¹D) de dimensões convencionais e a segunda coluna (segunda dimensão, ²D) de comprimento e dimensões menores, coluna do tipo utilizada em “fast-GC”, interpostas por um modulador que tem como finalidade coletar continuamente frações do eluato da ¹D, reconcentrá-las e reinjetá-las na ²D. O processo de coleta, reconcentração e transferência de frações do eluato é denominado de modulação.^{104,105}

O termo abrangente é característico do processo desde que todo efluente da primeira dimensão ou parte representativa do mesmo seja transferido para a segunda dimensão, através do modulador sem perdas das características da separação na ¹D.¹⁰⁶

A separação na segunda coluna é bastante rápida (3-10 seg) permitindo a introdução contínua das pequenas frações provenientes da primeira coluna sem interferências mútuas.¹⁰⁷

Uma das grandes vantagens do sistema bidimensional é o grande aumento da capacidade de pico,¹⁰⁸ ou seja, número máximo de compostos que podem ser separados em uma análise. Considerando-se que a capacidade de pico de uma coluna é o número de compostos separáveis por ela (n), pode-se deduzir que capacidade de pico da coluna da ¹D é 1n picos e da ²D é 2n picos. Desta forma a capacidade de pico da GCxGC será dada pelo produto das duas capacidades consideradas ($^1n \times ^2n$).²²

A instrumentação geral em GCxGC baseia-se em cromatógrafo gasoso comercial modificado, um sistema de injeção da amostra, duas colunas capilares conectadas em série, um modulador interpondo as colunas e um sistema de detecção.²² Referente ao conjunto de colunas utilizados, a forma mais tradicional de separação em GCxGC é a utilização de uma coluna apolar, ou de baixa polaridade, de dimensões convencionais na ¹D promovendo separação dos analitos por ponto de ebulição, e uma coluna polar ou de média polaridade, com menor comprimento e menor diâmetro na ²D.^{105,106} Os mecanismos de separação das duas colunas deverão ser sempre baseados em mecanismos de retenção independentes, considerados ortogonais, conduzindo assim a um significativo aumento na seletividade.¹⁰⁸

A separação na ¹D será governada pelas pressões de vapor dos analitos, cada fração coletada pelo modulador e reinjetada na segunda dimensão conterá compostos com ponto de ebulição próximos. Se a fase estacionária da coluna da segunda dimensão for seletiva, os analitos contidos nestas frações, serão separados de acordo com diferentes interações com a coluna da ²D.²²

O modulador, que pode ser considerado uma das partes principais da GCxGC, é responsável por um aumento da relação sinal/ruído (S/N) e um aumento na sensibilidade (quando comparado com a cromatografia gasosa monodimensional) que se deve à reconcentração das frações que ocorre no processo de modulação.^{40,105,106,109} Dentre os moduladores já desenvolvidos ganham destaque os moduladores criogênicos, os quais são baseados na utilização de jatos frios de CO₂ ou de N₂ direcionados diretamente no início da coluna da segunda dimensão para resfriamento. Apresentam-se como vantagens destes moduladores a robustez e alta eficiência de resfriamento, a qual resulta na coleta de analitos com grande volatilidade.²²

O processo de modulação promove a formação de bandas cromatográficas bastante estreitas, cerca de 10 a 50 vezes mais estreitas que as obtidas em sistemas cromatográficos monodimensionais,¹¹⁰ o que exige a utilização de detectores com

respostas rápidas e pequenos volumes internos, além de possibilitar altas taxas de coleta (número de leituras do sinal digitalizado do detector por segundo).²²

Diversos detectores são utilizados em GCxGC, dentre os quais o detector de ionização em chama (FID, do inglês - *Flame Ionization Detector*)^{24,109} detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar (qMS, do inglês- *Quadrupole Mass Spectrometry*),^{37,73} e o TOFMS. O FID apresenta taxa de aquisição de aproximadamente 200 Hz, robustez e fácil manuseio, entretanto não apresenta informações sobre a estrutura dos analitos.¹¹¹ Dentre os detectores de espectrometria de massas, o TOFMS é especial para a utilização em GCxGC, pois possibilita alta frequência de aquisição de dados chegando a 500 Hz.¹¹² Mesmo com a alta taxa de aquisição de dados possível pelo analisador TOFMS, a maioria das análises bidimensionais utilizam taxas de aquisição de dados de 100 Hz.

A alta taxa de aquisição de dados do analisador TOFMS permite a análise de picos extremamente estreitos, os quais são gerados na análise cromatográfica bidimensional, além de possibilitar a deconvolução de espectros de massas de compostos coeluídos, realizado por *software* específicos.¹¹³ Já os analisadores quadrupolares tradicionais apresentam baixa taxa de aquisição de aproximadamente de 20 Hz, esta taxa de aquisição dificulta a utilização deste analisador para a técnica de GCxGC.^{22,112} Recentemente, foi disponibilizado comercialmente um detector quadrupolar com alta taxa de aquisição (cerca de 50 Hz) o que permite a aplicação deste sistema em GCxGC.^{37,73}

Outra diferença iminente entre a técnica cromatográfica monodimensional e bidimensional encontra-se na representação gráfica dos cromatogramas. O registro do sinal do detector em GCxGC é uma sequência contínua e encadeada dos cromatogramas curtos para cada fração eluída na segunda dimensão. A partir destes registros e conhecendo-se o período de modulação, plotam-se gráficos tridimensionais, nos quais as coordenadas representam sinal do detector x tempo de retenção na coluna da primeira dimensão x tempo de retenção da coluna na segunda dimensão.²²

Apresentam-se como vantagens da técnica bidimensional em relação à técnica monodimensional: maior capacidade de pico (que gera uma melhor separação, não apenas entre analitos, mas também entre a matriz e os mesmos), aumento da resolução, aumento de sensibilidade devido à reconcentração da banda do soluto na ²D e a geração de cromatogramas estruturados que auxiliam na análise qualitativa facilitando a identificação de compostos considerados desconhecidos.^{76,109,112,114}

A pesquisa na área de GCxGC apresenta-se em crescimento nos últimos anos. No que tange a utilização desta técnica na análise de bio-óleos existem poucos estudos, sendo muitos dos trabalhos desenvolvidos em nosso laboratório.^{2,14,37,41,73,74,76,80,81,115}

Alguns trabalhos já desenvolvidos nesta área estão listados abaixo, apresentando resumidamente procedimentos e resultados adquiridos.

*Tessarolo et.al.*¹⁶ realizaram a caracterização química através da técnica de GC×GC/TOFMS do bio-óleo obtido por pirólise de resíduo de madeira e resíduo do processamento da fruta da palma. A análise foi realizada utilizando-se um conjunto convencional de colunas. Na primeira dimensão foi empregado uma coluna 5% fenil e 50% polidimetilsiloxano e na segunda dimensão uma coluna 50% fenil e 50% polidimetilsiloxano. A identificação dos compostos foi realizada através de comparação de espectros de massa, estruturação das classes químicas no diagrama de cores e análise de cromatograma do íon extraído. A metodologia utilizada possibilitou a detecção de 631 e 857 picos para o bio-óleo de resíduo de palma e de resíduo de madeira, respectivamente. Os resultados apontam o bio-óleo de resíduo de palma como rico em fenóis e o bio-óleo de resíduo de madeira com grande quantidade de derivados de açúcares.

*Moraes et.al.*¹⁴ estudaram o bio-óleo de cana de açúcar, demonstrando a grande capacidade de pico da técnica de GC×GC/TOFMS, sendo identificados 123 compostos para o bio-óleo em análise. Conjunto convencional de colunas foi utilizado e a identificação dos compostos foi realizada através de espectros de massa e estruturação das classes químicas no cromatograma. O composto furfural apresenta-se como majoritário com área percentual de 18,0%.

Em trabalho utilizando GC×GC/TOFMS para a caracterização de bio-óleo de bagaço de laranja por *Moraes et.al.*⁸⁰ explorou-se a deconvolução espectral e separação na ²D como vantagens da técnica empregada. Novamente na metodologia de análise do bio-óleo utilizou-se um conjunto convencional de colunas, sendo que a identificação dos compostos foi proposta através de comparação de espectro de massa obtido experimentalmente e os da biblioteca do equipamento.

Através dos trabalhos relatados julga-se interessante a utilização de índice de retenção na metodologia de identificação dos compostos desconhecidos, visto que a maioria dos trabalhos baseia a identificação de compostos através de espectros de massa e estruturação das classes química no diagrama bidimensional.

2.6 ÍNDICE DE RETENÇÃO

A análise utilizando GC×GC possibilita a identificação tentativa dos compostos através do tempo de retenção dos analitos na ¹D e ²D, estruturação cromatográfica e quando esta técnica está acoplada a detectores de espectrometria de massas, têm-se ainda a comparação dos espectros de massas dos compostos obtidos

experimentalmente com os apresentados em bibliotecas comerciais. Além disto, outra ferramenta poderosa que auxilia na identificação tentativa dos compostos é a utilização de índice de retenção.

O índice de retenção baseia-se na comparação dos tempos de retenção de série homologas (hidrocarbonetos lineares, estéres metílicos de ácidos graxos, álcoois, entre outros) com os compostos tentativamente identificados na amostra. Tal comparação é realizada através de fórmulas matemáticas que intercalam os analitos de interesse com a série homóloga previamente escolhida.⁴¹

O primeiro índice formulado refere-se ao de Kovatz o qual foi proposto para análises utilizando isotermas de temperaturas.¹¹⁶ Entretanto quando a análise cromatográfica realizada utiliza programação linear de temperaturas utiliza-se o cálculo de acordo com a equação de Van den Dool & Kratz, **Equação 1.**¹¹⁷

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

onde: N se refere ao número de carbonos dos hidrocarbonetos lineares que é menos retido na fase estacionária que o analito; $t_{R(i)}$ é o tempo de retenção do analito, $t_{R(n)}$ é o tempo de retenção do hidrocarboneto linear menos retido, $t_{R(n+1)}$ é o tempo de retenção do hidrocarboneto linear que é mais retido pela fase estacionária do que o analito.

A partir do exposto nesta revisão e considerando-se a grande quantidade gerada de resíduos de manga, a obtenção de bio-óleo via técnica de pirólise apresenta-se como interessante alternativa para aproveitamento dos resíduos de manga. O bio-óleo obtido tem potencial para contribuir como fonte alternativa aos combustíveis fósseis, entretanto uma das etapas de suma importância para determinar qual a melhor utilização para o bio-óleo gerado é proceder sua caracterização química. As vantagens da técnica de GCxGC/TOFMS na análise de amostras complexas em contrapartida a técnicas monodimensionais, demonstram a importância de sua utilização para caracterização detalhada de amostras de bio-óleo as quais apresentam elevada complexidade.

3. Procedimento Experimental

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A **Figura 8** apresenta um esquema geral que descreve o procedimento experimental estudado nesta dissertação.

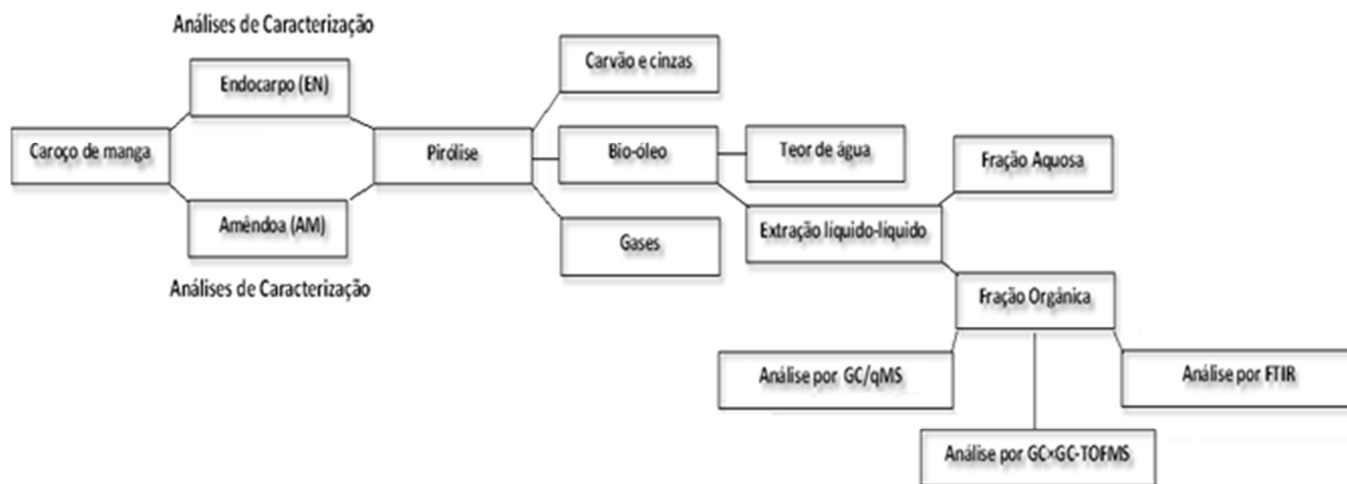


Figura 8: Esquema geral do procedimento experimental estudado na presente dissertação.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Solventes e reagentes: Diclorometano (DCM) e acetona ambos p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha) previamente destilados. Sulfato de sódio p.a. anidro utilizado na remoção de água também adquirido da Merck, previamente ativado em forno a 200 °C por 12 h.

Padrões: Mistura de padrões de hidrocarbonetos lineares C₆-C₃₀ (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Gases: Nitrogênio utilizado na pirólise com pureza 99,995% e em análises cromatográficas, hélio, com pureza de 99,999% e nitrogênio líquido utilizado no sistema de modulação do GC×GC/TOFMS. Todos os gases foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil)

3.2 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSAS

Resíduos de manga (*Mangifera Indica L.*) da variedade Tommy Atkins, foram obtidos através do processamento da fruta em uma cooperativa de Dourados-MS. O resíduo de manga é formado predominantemente por caroço, e menor quantidade de casca, não utilizada no presente estudo. O caroço de manga é constituído pelo EN e AM, e, por apresentarem características distintas em relação a suas composições, foram

trabalhados separadamente. Ambas as biomassas foram secas em estufa (Modelo 315 SE, Fanem, São Paulo, Brasil) na temperatura de 110 °C por 24 horas, para a remoção da umidade, até obtenção de massa constante, sendo após mantidas em dessecador. Para os experimentos utilizou-se granulometria ≤ 1 mm, obtida através da trituração das biomassas em liquidificador industrial e posterior passagem por peneira.

3.3 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA

A caracterização das biomassas (EM e AM) foi realizada através de análises termogravimétricas e de análises imediatas nestas determinando-se o teor de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo de acordo com os *ASTM Standard Methods* E1756-01, E872-82 e E1755-01.

3.3.1 Análise Termogravimétrica

Análises termogravimétricas (TGA do inglês-*Thermogravimetric Analysis*) envolvem a mudança na massa da amostra devido ao aumento da temperatura usando uma taxa de aquecimento previamente definida. As perdas de massas medidas por este método dependem da volatilidade das frações sob investigação.¹⁰⁰

Análises térmicas foram realizadas em equipamento TGA 5000IR, (*TA Instrument* (New Castle, USA) sob atmosfera inerte utilizando nitrogênio ultra puro com vazão de 25 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, iniciando na temperatura de 50 °C até temperatura de 1000 °C.

3.4 PROCESSO DE PIRÓLISE

Os bio-óleos do EN e AM foram obtidos através de processo de pirólise realizado sob atmosfera inerte, baseado em estudos anteriores do grupo de pirólise do Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica (LAAO) do Instituto de Química da UFRGS, e relatados na literatura.^{115,118-120}

O processo de pirólise foi realizado em escala de bancada, utilizando-se um forno vertical e um reator de leito fixo de quartzo, projetado pelo grupo de pesquisa, modelo tubular com alimentação em batelada. Este reator foi utilizado em estudos anteriores e encontra-se detalhadamente descrito na literatura.^{79,80,114,115,118,120} O esquema do reator e forno de pirólise é apresentado na **Figura 9**.

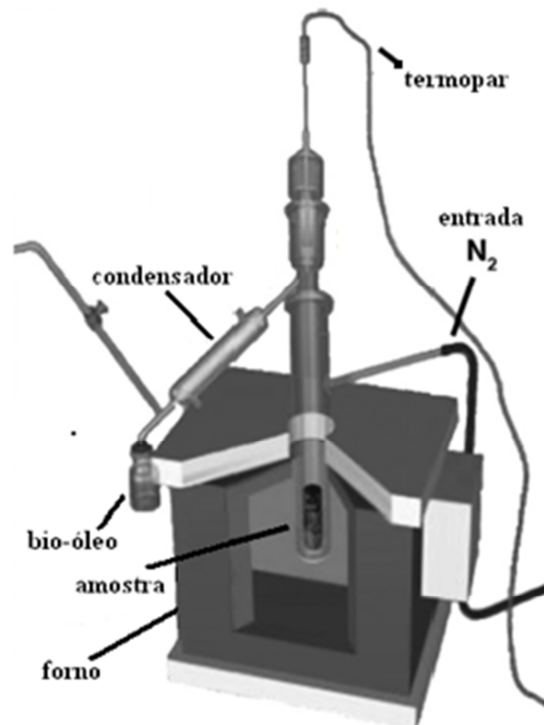


Figura 9: Esquema representativo do reator e forno utilizados nos procedimentos de pirólise (adaptado de referência⁷⁹).

O forno tubular possui 40 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento e controlador de temperatura do tipo N-480Novus, com termopar do tipo K, a potência apresenta-se em 1,7 kW; voltagem 220 V, sendo a temperatura máxima atingida de 1050 °C.

No interior do forno coloca-se um reator de quartzo contendo a biomassa para proceder a pirólise e obtenção dos produtos desejados. O sistema tem ainda um medidor de vazão de nitrogênio, um termopar para determinar a temperatura interna do reator, um condensador de vidro e saída de gases.

Uma certa massa de amostra de biomassa (entre 5 e 15 g) é colocada dentro do reator tubular de quartzo, de maneira que a altura da amostra não ultrapasse a do forno. O reator apresenta orifícios para a entrada do gás inerte com vazão controlada, o qual carrega os gases formados na pirólise para o condensador. O condensador é resfriado a temperatura abaixo de 10 °C para a condensação dos gases e obtenção do bio-óleo, o qual é coletado em frasco adaptado no término do condensador. Após a colocação da biomassa no reator, deixa-se por aproximadamente 5 min com uma pequena vazão de nitrogênio passando pelo reator já montado para garantir a atmosfera inerte. Posteriormente, o forno é aquecido iniciando da temperatura ambiente até temperatura final de pirólise, apresentando taxa constante de aquecimento. Este forno permite taxas de aquecimento da faixa de 100 °C/min.

As condições utilizadas na pirólise foram baseadas em estudos otimizados no mesmo reator, com adaptações.^{115,118,120} Desta forma, em todos os experimentos de pirólise as condições estabelecidas foram: massa da amostra de aproximadamente 5 g com granulometria ≤ 1 mm, taxa de aquecimento de 100 °C/min e nitrogênio como gás de arraste com vazão de 1 mL/min. O parâmetro modificado no processo foi a temperatura final de pirólise, utilizando-se temperaturas de 450 °C, 550 °C e 650 °C, estabelecidas através dos resultados das análises de TGA. O tempo de isoterma nas temperaturas finais estipuladas foi de aproximadamente 10 min, controlado pelo término da saída de gases.

Ao término do processo de pirólise esperou-se o reator esfriar para remoção do carvão e cinzas (produto sólido), que foi pesado em balança analítica (Modelo AR 2140, OHAUS) para cálculos de rendimento. O produto líquido coletado no frasco contido no final do condensador foi também submetido à pesagem em balança analítica, sendo que todos os frascos utilizados nas coletas dos produtos foram previamente pesados na mesma balança. Parte do produto líquido permaneceu nas paredes internas do condensador sendo removido com DCM previamente destilado. Após a evaporação do solvente, esta fração também foi pesada e adicionada à massa do produto líquido coletado no frasco contido no final do condensador, a qual foi denominada de bio-óleo bruto constituindo-se de uma mistura heterogênea com fração aquosa e fração orgânica. O produto gasoso não foi coletado.

O cálculo do rendimento do bio-óleo está expresso na **Equação 2**. Neste cálculo o rendimento do produto gasoso é obtido por diferença, através da subtração da massa obtida de bio-óleo bruto e de produto sólido no processo de pirólise, da massa inicial de biomassa (aproximadamente 5 g), neste cálculo desconsidera-se eventuais perdas do processo.

Todos os processos de pirólise foram realizados em triplicata, produzindo para cada biomassa 9 experimentos no total, sendo possível calcular o erro experimental. A extensão desse erro é importante para prever se existem ou não efeitos significativos pela mudança de parâmetros no processo.

$$\text{Rend}(\%) = \frac{m_{\text{bio-óleo}} - m_{\text{sólido}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad \text{Equação 2:}$$

3.5 TEOR DE UMIDADE

Os bio-óleos brutos foram submetidos a análises do teor de umidade utilizando-se titulador Karl Fischer TIM580 (*Radiometer*, Everfine Corporation, China).¹⁸

3.6 ISOLAMENTO DA FRAÇÃO ORGÂNICA DOS BIO-ÓLEOS

Os bio-óleos brutos foram submetidos a um processo de retirada da fração aquosa através de sucessivas extrações líquido-líquido em meio ácido (pH~2,5), utilizando-se DCM como solvente. Para tanto, adicionou-se 5 mL do solvente à amostra de bio-óleo em funil de extração de 10 mL e agitou-se a mistura por cerca de 1 min. Após a decantação, removeu-se a fração orgânica, a qual foi submetida à passagem por funil de vidro contendo lã de vidro e sulfato de sódio anidro (ativado previamente em forno por a 200 °C por 12 h) para remoção de água residual que possa ter permanecido na amostra. Este procedimento de extração foi repetido por mais três vezes. Posteriormente o solvente presente no total da fração orgânica obtida foi removido por evaporação à temperatura ambiente, obtendo-se a fração orgânica e fração aquosa.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA DOS BIO-ÓLEOS

3.7.1 Análises por FTIR

Os espectros de absorção foram obtidos em Espectrômetro de Infravermelho da Bruker, modelo ALPHA FT-IR, com espectro vibracional de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.7.2 Análises Cromatográficas

As frações orgânicas dos bio-óleos do EN e AM foram diluídas em diclorometano a concentrações teóricas de 5.000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e 10.000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e submetidas às análises cromatográficas em fase gasosa.

3.7.2.1 Análises por GC/qMS

Utilizou-se um cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao detector de espectrometria de massas com modo de ionização por impacto eletrônico e analisador quadrupolar, modelo QP 2010 Plus Shimadzu (Kioto, Japão). A separação cromatográfica foi realizada em coluna capilar DB-5 (5% fenil 95% dimetilpolisiloxano, Ohio Valley, CA, USA), com dimensões de 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme de fase estacionária. Como gás de arraste utilizou-se hélio ultra-puro (Linde Gases, Canoas, Brasil, 99,999%) com vazão de 0,7 mL/min. Após etapas de otimização as temperaturas utilizadas foram 250 °C para o injetor, 300 °C para a interface e 200 °C para a fonte de íons. Na separação utilizou-se rampa de aquecimento iniciando

em 50 °C com isoterma de 7 min, após utilizou-se taxas de aquecimento de 4 °C/min até 280 °C, 10 °C/min até 300°C e finalmente 50 °C/min até 325°C com isoterma final de 3 min, totalizando tempo de análise de 70 min. O modo de injeção foi com divisão de fluxo (modo *split*) 1:10 com volume de injeção de 1 µL para as soluções de concentração teórica de 5.000 µg/mL em DCM. A energia de ionização por impacto eletrônico foi de 70 eV, utilizou-se modo de análise de varredura de espectro total para cada pico (do inglês- *full scan*), com range de massas de 45 a 400 Daltons e o corte de solvente foi de 7 min.

Para fins de cálculo do índice de retenção injetou-se uma solução de padrão de hidrocarbonetos lineares (de C₆ a C₃₀) na mesma programação utilizada para as amostras.

O tratamento dos dados gerados procedeu-se através da comparação entre os espectros de massa experimentais com os da biblioteca do equipamento NIST (*National Institute of Standards and Technology*)¹²¹ e do cálculo do índice de retenção segundo Van den Dool & Kratz¹¹⁷ para cada componente através da **Equação 1**, utilizando os tempos de retenção dos alcanos lineares. O índice de retenção experimental foi comparado com o apresentado pela literatura.¹²²

Os valores aceitáveis na identificação dos compostos foram estipulados em similaridade ≥ 70%, área percentual superior a 0,001, diferença ≤ 5 unidades em módulo entre o índice de retenção calculado com o referenciado na literatura.¹²² Os compostos assim identificados foram agrupados nas seguintes classes químicas, fenóis, cetonas, aldeídos, alcoóis, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos.

A análise semi-quantitativa foi realizada de forma simplificada pelo método de normalização interna desconsiderando-se o fator de resposta, tal análise foi procedida com intuito de explorar a influência da temperatura na distribuição dos compostos nos diferentes bio-óleos. Nesta abordagem simplificada todos os fatores de respostas dos compostos tentativamente identificados foram considerados iguais embora pertençam a classes diferentes.

Para cada composto, tentativamente identificado, calculou-se a área percentual, através da soma das áreas de todos os picos (considerada 100%) e para cada pico foi calculada a área percentual relativa (área do pico/área total multiplicada por 100). Neste cálculo desconsideraram-se picos de solvente e sangria da coluna.

3.7.2.2 Análises por GC×GC/TOFMS

As análises foram realizadas em um cromatógrafo em fase gasosa Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) acoplado a detector de espectrometria de massas com analisador de íons por tempo de voo. Este sistema é constituído por forno

secundário onde se encontra a coluna da segunda dimensão e modulador criogênico de quatro jatos resfriado com nitrogênio líquido (LECO, St. Joseph, MI, EUA). A separação foi realizada em um conjunto convencional de colunas, na ¹D utilizou-se coluna capilar DB-5 (5% fenil 95% polidimetilsiloxano) de 60 m de comprimento 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, na ²D foi utilizado uma coluna capilar, medianamente polar, DB-17MS (50% fenil 50% polidimetilsiloxano), com dimensões de 1,2 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,18 µm de espessura de filme, ambas colunas adquiridas da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA). Com este conjunto convencional de colunas propõem-se separação independente dos analitos por volatilidade na ¹D e polaridade na ²D. A escolha do conjunto convencional baseou-se em trabalhos anteriores do grupo, os quais também analisaram amostras de bio-óleos pela técnica de GC×GC/TOFMS.^{14,80} Após etapas de otimização, a programação de temperatura do forno da primeira dimensão iniciou em 50 °C permanecendo por 4 min, após utilizou-se taxa de aquecimento de 4 °C/min até 280 °C, o forno secundário foi mantido 10 °C acima do forno primário. O modo de injeção foi com divisor de fluxo (modo *split*) 1:10 com volume de injeção de 1 µL das soluções de concentração teórica de 10000 µg/mL. O período de modulação foi mantido em 9 s com pulso do jato quente de 3,6 s e frio de 0,9 s. Temperaturas do injetor, interface e fonte de íons foram mantidas em 280 °C. Utilizou-se modo de varredura *full scan* com intervalo de massas dos íons adquiridos de 45 a 400 Daltons. Com esta programação o tempo total de análise foi de aproximadamente 62 min.

Uma solução do padrão de hidrocarbonetos lineares C₆-C₃₀ também foi injetado na mesma programação utilizada para as amostras.

3.7.2.2.1 Processamento, tratamento dos dados e identificação tentativa dos compostos

Os dados obtidos a partir das injeções realizadas no GC×GC/TOFMS foram processados através do software ChromaTOF versão 3.32. Utilizou-se no processamento o cromatograma do íon total (TIC-do inglês *total ion chromatogram*) e o número total de picos integrados e gerados na tabela de picos foi de 1500.

Após o processamento procedeu-se o tratamento dos dados, inicialmente removendo os picos oriundos da sangria da coluna e solvente. A GC×GC traz a vantagem da separação dos picos de sangria e solvente dos demais, facilitando a identificação e remoção destes. Neste tratamento inicial também procedeu-se a identificação de picos relativos às caudas, sendo a identificação realizada visualmente e pela comparação do espectro do composto com o da biblioteca do equipamento.¹²¹ Após

identificados, os picos foram combinados através de ferramenta apresentada pelo *software*. As caudas em picos bidimensionais ocorrem em compostos de alta polaridade (fenóis, por exemplo) e em maior concentração, os quais não são devidamente fracionados no período de modulação escolhido. Outros parâmetros considerados foram à similaridade e área dos picos, sendo desconsiderados picos com similaridade inferior a 60% e que apresentavam área abaixo de 0,001.

Após o tratamento inicial, calculou-se o índice de retenção segundo Van den Dool & Kratz para cada componente através da **Equação 1**, utilizando os tempos de retenção dos alcanos lineares. O índice de retenção experimental foi comparado com o apresentado pela literatura¹²² sendo a variação aceitável entre ambos estipulada em 15 unidades em módulo. Nesta etapa foi realizada a comparação detalhada do espectro de massas experimental com os espectros do banco de dados da biblioteca do equipamento.¹²¹

Os compostos tentativamente identificados foram agrupados nas seguintes classes químicas: ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos fenóis (incluindo alquifenóis, metoxifenóis e benzenodióis), cetonas, ésteres, éteres, hidrocarbonetos, nitrogenados, derivados de açúcares e anidridos. Tal classificação considerou a distribuição dos compostos no espaço bidimensional.

Com auxílio do programa Microsoft ExcellTM plotou-se gráficos de ápice (gráficos de dispersão) para os compostos tentativamente identificados. Este procedimento foi realizado para avaliar a distribuição dos compostos no espaço bidimensional, auxiliando assim, a identificação dos compostos através de classes químicas e ordem de eluição de acordo com suas volatilidades e polaridades.

Além dos compostos tentativamente identificados por índice de retenção, também foram considerados os compostos que apresentavam área e similaridade elevadas, mas que não foi possível confirmar o índice de retenção, pois estes não se encontravam na bibliografia utilizada no estudo. Para estes compostos além da comparação detalhada do espectro de massas do composto com o da biblioteca do equipamento, analisou-se a distribuição no espaço bidimensional, através dos gráficos de dispersão. Assim utilizou-se nomes genéricos, como exemplo C2-fenol, o qual identifica o número de carbonos ligados ao anel fenólico, sem entretanto informar qual a posição nem o tipo de ramificação.

A análise semi-quantitativa foi realizada da mesma forma apresentada para os dados obtidos na análise por GC/qMS, descrito na parte experimental 3.7.2.1.

4. Resultados e Discussões

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DAS AMOSTRAS DE BIOMASSAS

A **Tabela II** apresenta os resultados das análises imediatas do resíduo de manga para o EN e AM com respectivos desvios padrões.

Tabela II: Análise imediata das biomassas originais (EN e AM do caroço de manga).

Parâmetro	EN	AM
Umidade (%)	2,1 ± 0,1	1,9 ± 0,1
Material Volátel (%)	81,3 ± 2,2	79,9 ± 1,5
Cinzas (%)	3,8 ± 0,1	4,8 ± 0,2
Carbono Fixo (%)	14,9 ± 0,6	15,3 ± 0,8

Levando-se em consideração os resultados com respectivos desvios padrões, observa-se grande semelhança entre as amostras, a maior diferença ocorre para o percentual de cinzas diferindo em 1%, sendo que a amêndoa apresenta o maior teor deste parâmetro. Elevados teores de cinzas podem acarretar em maior rendimento do produto sólido no processo de pirólise, isto também é válido para o teor de carbono fixo na biomassa. O teor de voláteis, por outro lado implica no aumento do rendimento em bio-óleo e/ou gases dependendo das condições utilizadas no processo de pirólise. Referente ao percentual de umidade, são desejáveis menores valores, pois a umidade acarreta em aumento do teor de água no bio-óleo gerado.

A **Figura 10** apresenta os resultados das análises térmicas do EN e da AM de manga usados no presente trabalho. Nas análises de TGA e na derivada primeira do TGA (DTG), observa-se a existência de cinco estágios de perda de massa para a amêndoa e quatro estágios para endocarpo.

O primeiro estágio até temperatura de 105 °C pode ser atribuído à perda de água e CO₂, os demais estão relacionados às perdas dos demais constituintes da biomassa: hemicelulose, celulose e a lignina. Segundo a literatura, **Figura 10(c)**, a decomposição térmica da hemicelulose ocorre principalmente em baixas temperaturas entre 200 °C e 350 °C, da celulose entre 300 °C e 430 °C, enquanto para a lignina, as perdas ocorrem em uma faixa maior que compreende as temperaturas de 250 °C e 550 °C.^{13,86}

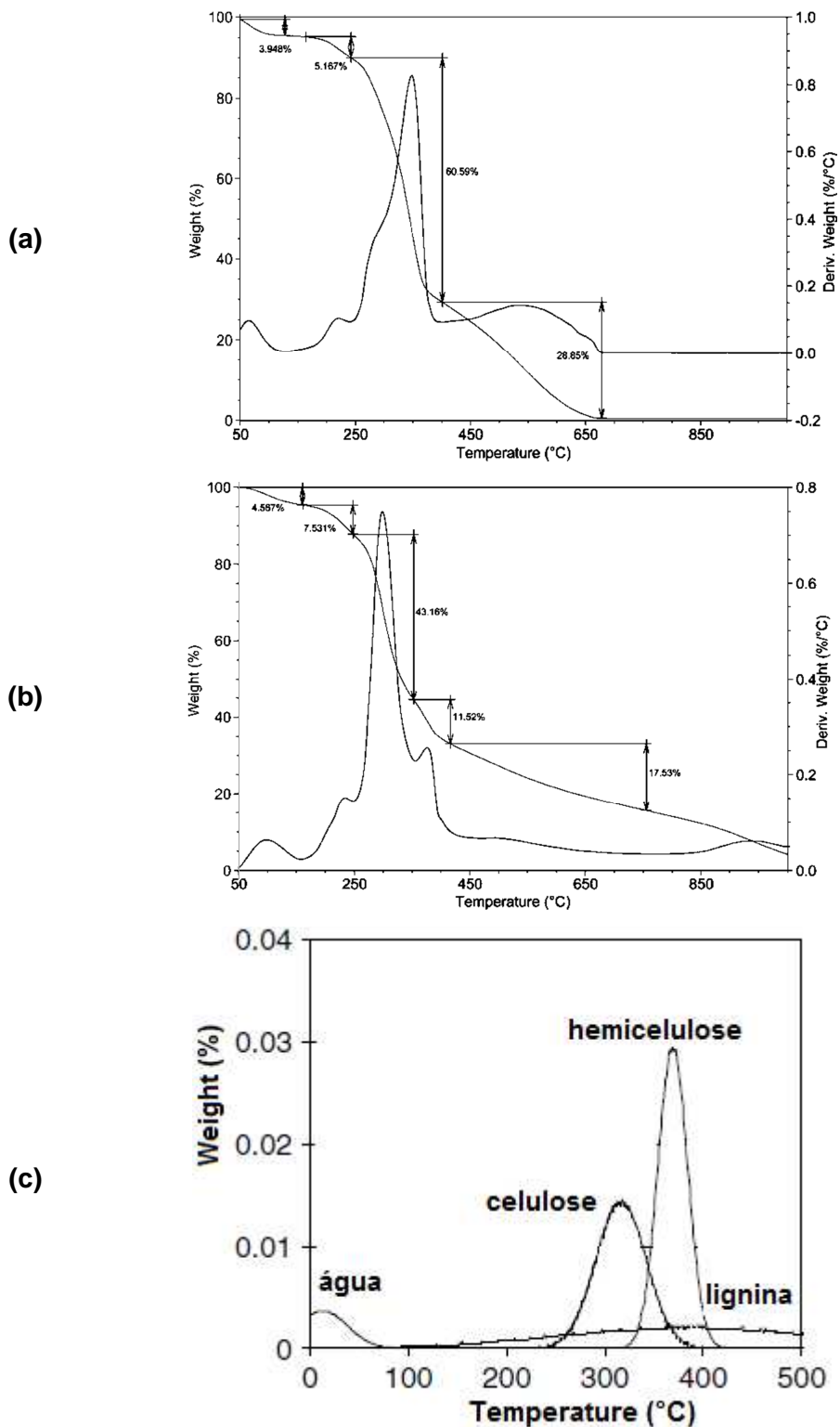


Figura 10: Gráficos de TGA e DTG das amostras das biomassas com as respectivas perdas de massas para **(a)** EN, **(b)** AM e **(c)** TGA dos constituintes da biomassa expressos na literatura (adaptado referência¹³).

No EN, **Figura 10(a)**, as etapas mais significativas de perda de massa ocorrem nas temperaturas de aproximadamente 250 °C a 450 °C (perda de massa de 60,6%) e de 450 °C a 650 °C (perda de massa de 28,8%), sendo que a decomposição térmica até a temperatura de 650 °C corresponde a 98,6% da massa inicial. Na AM, **Figura 10(b)**, a

maior perda de massa ocorre aproximadamente entre 250°C a 350°C correspondendo a 43,2%, após, de aproximadamente 350 °C a 450 °C tem-se perda de 11,5%, outra etapa de perda de massa de 17,5% é observada entre 450 °C e 700 °C. Para a AM a decomposição térmica corresponde a 84,2% da massa inicial até temperatura final do TGA resultando um resíduo sólido de 15,8%.

Comparando-se as temperaturas de decomposição dos constituintes da biomassa citadas na literatura⁸⁶ com os dados obtidos nas análises de TGA, verifica-se que o EN se apresenta constituído principalmente por celulose e lignina, enquanto a AM é predominantemente constituída de hemicelulose e menor quantidade de celulose. Através dos resultados das análises de TGA estipularam-se as temperaturas finais de pirólise em 450 °C, 550 °C e 650 °C, de acordo com as temperaturas em que foram observadas perdas significativas de massa, e que, portanto, devem produzir maior quantidade de bio-óleo por degradação térmica.

4.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE PIRÓLISE

4.2.1 Rendimento dos produtos de pirólise

Entre os produtos gerados por pirólise incluem-se sólidos, líquidos e gases, e os rendimentos destes são influenciados por diversos fatores incluindo a temperatura final de pirólise.¹² A média dos rendimentos em massa para os produtos de pirólise nas temperaturas de 450 °C, 550 °C e 650 °C estão apresentados na **Figura 11**, para o EN e para a AM.

Os resultados descritos para o EN apontam maiores alterações no rendimento dos produtos líquidos, com a alteração da temperatura final. Através da **Figura 11(a)**, observa-se um leve aumento no rendimento em massa de 35,6% para 38,8%, com o aumento da temperatura de 450 °C para 650 °C, demonstrando que a temperatura de 650 °C maximiza o rendimento de bio-óleo do EN de manga. Tal resultado concorda com a curva de decomposição térmica do EN, na qual a fração de lignina termina sua decomposição em aproximadamente 650 °C, nesta mesma temperatura observa-se também decomposição de 98,6% da massa inicial de biomassa.

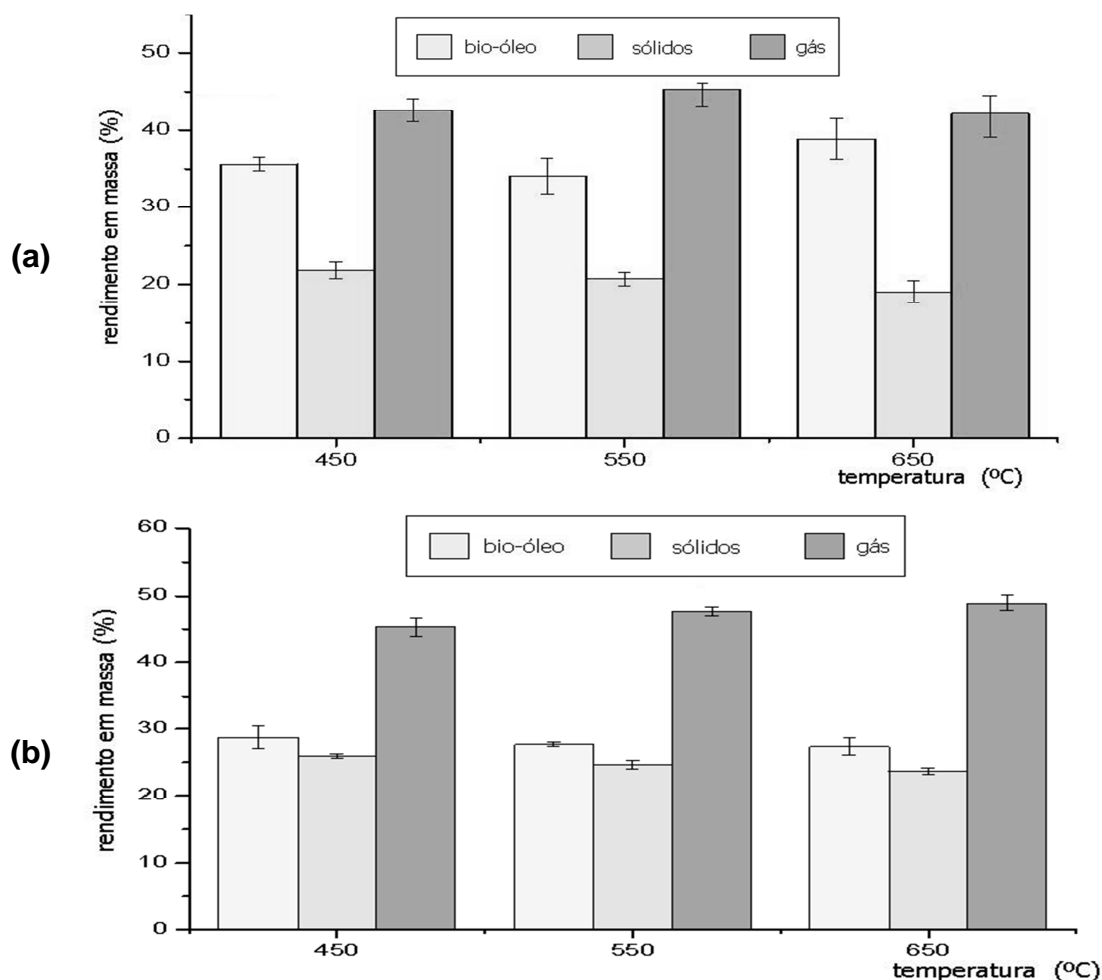


Figura 11: Influência da temperatura de pirólise do caroço de manga no rendimento em massa para os produtos obtidos: **(a)** EN e **(b)** AM.

O aumento do rendimento em bio-óleo com aumento da temperatura pode estar associado ao teor de lignina do endocarpo: elevadas temperaturas aumentam a degradação da lignina podendo acarretar em maior rendimento de bio-óleo.¹²³ Vários estudos demonstram que ocorre um aumento do rendimento de bio-óleo com o aumento da temperatura para biomassas que apresentam lignina em suas constituições.^{65,123} Em relação aos gases não condensáveis, o rendimento máximo (medido por diferença) foi de 45,8% na temperatura de 550 °C. Para o resíduo sólido, o rendimento decresceu gradualmente com o aumento da temperatura, obtendo-se rendimento de 21,8%, 20,7% e 19,1%.

Avaliando-se os rendimentos dos produtos de pirólise da AM, **Figura 11(b)**, observa-se que a proporção de bio-óleo sofre um pequeno decréscimo com o aumento da temperatura, obtendo-se rendimentos de 28,1%, 27,6% e 27,3%, demonstrando que na temperatura de 450 °C tem-se o maior rendimento de bio-óleo de AM de manga. Tal resultado concorda com a análise de TGA, na qual a fração de hemicelulose e celulose terminam sua decomposição térmica em aproximadamente 400 °C, acima dessa temperatura tem-se maior decomposição da lignina. A diminuição do rendimento de bio-

óleo com o aumento da temperatura, para a AM, pode estar associada a reações de quebra secundária dos produtos de pirólise em elevadas temperaturas contribuindo para o aumento do produto gasoso, obtendo-se, em contrapartida, decréscimo dos demais produtos.^{68,72} Além disto, segundo resultados de TGA a AM apresenta menor teor de lignina, desta forma os gases gerados pela decomposição da lignina não são significativos para aumentar o rendimento do bio-óleo acima da temperatura de 450 °C.⁶⁹

Avaliando-se o resíduo sólido, o aumento da temperatura provocou diminuição no rendimento, na proporção de 26,5%, 24,7% e 23,7%, em contrapartida o rendimento dos gases não condensáveis aumentou com a temperatura de pirólise de 45,3% a 48,9%. O aumento do produto gasoso e diminuição do produto sólido pode ser resultado da decomposição secundária do carvão (carbono fixo) em elevadas temperaturas de pirólise.^{28,71} Em ambas biomassas o rendimento do resíduo sólido decresce com o aumento da temperatura, tal dado concorda com resultados obtidos para pirólise de outros resíduos estudados na literatura, como casca de laranja;¹⁵ semente de cereja;³ bagaço de uva⁷² e resíduo de algodão.⁷¹

Os resultados obtidos para a AM demonstram que a maior influência da temperatura final de pirólise, na faixa proposta para o trabalho, ocorre na proporção de gases não condensáveis gerados, tendo aumento de aproximadamente 3,5% quando a temperatura de pirólise é alterada de 450 °C para 650 °C.

4.2.2 Composição dos bio-óleos

4.2.2.1 Teor de água

A influência da temperatura no teor de água dos bio-óleos está apresentada na **Figura 12**. O conteúdo de água no bio-óleo é resultante da água contida na biomassa e da água gerada pelas reações de desidratação principalmente da celulose e hemicelulose.³ Os resultados para o bio-óleo do EN apontam leve diminuição do teor de água com aumento da temperatura de pirólise. Entretanto a influência da temperatura final de pirólise sobre o teor de água não é significativa para este processo, como pode ser observado na **Figura 12**.

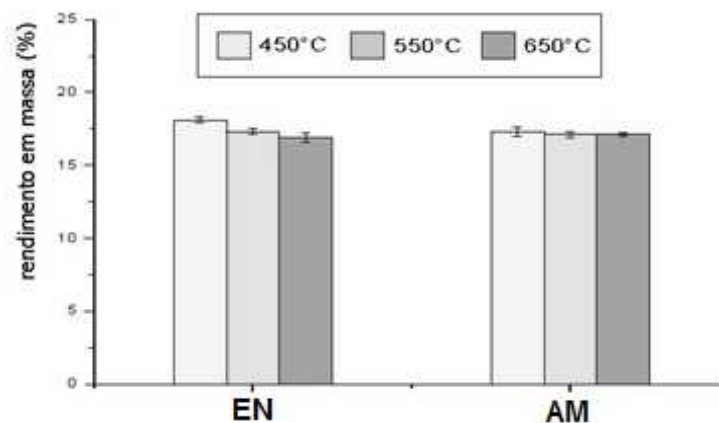


Figura 12: Influência da temperatura de pirólise do caroço de manga no teor de água produzida para o EN e a AM.

4.2.2.2 Análise por FTIR

As análises de FTIR, que indicam os grupos funcionais das frações orgânicas dos bio-óleos, de EN e da AM podem ser visualizadas nas **Figuras 13 (a)** e **Figura 13 (b)**, respectivamente.

Os resultados apresentam grupos funcionais idênticos para as três condições de temperaturas em ambas frações. A vibração de alongamento O-H entre 3300 e 3600 cm^{-1} indica a presença de fenóis e álcoois; vibrações de alongamento C-H de grupos alifáticos CH_3 e CH_2 entre 2800-3000 cm^{-1} indicam a presença de alcanos ou cadeias hidrocarbônicas alifáticas em compostos heteroatômicos; bandas de absorção entre 1650-1750 cm^{-1} indicam a presença de ácidos carboxílicos (banda de absorção em torno de 1700 cm^{-1}) e aldeídos (vibrações de alongamento C=O em torno de 1740 cm^{-1}).^{15,72,100}

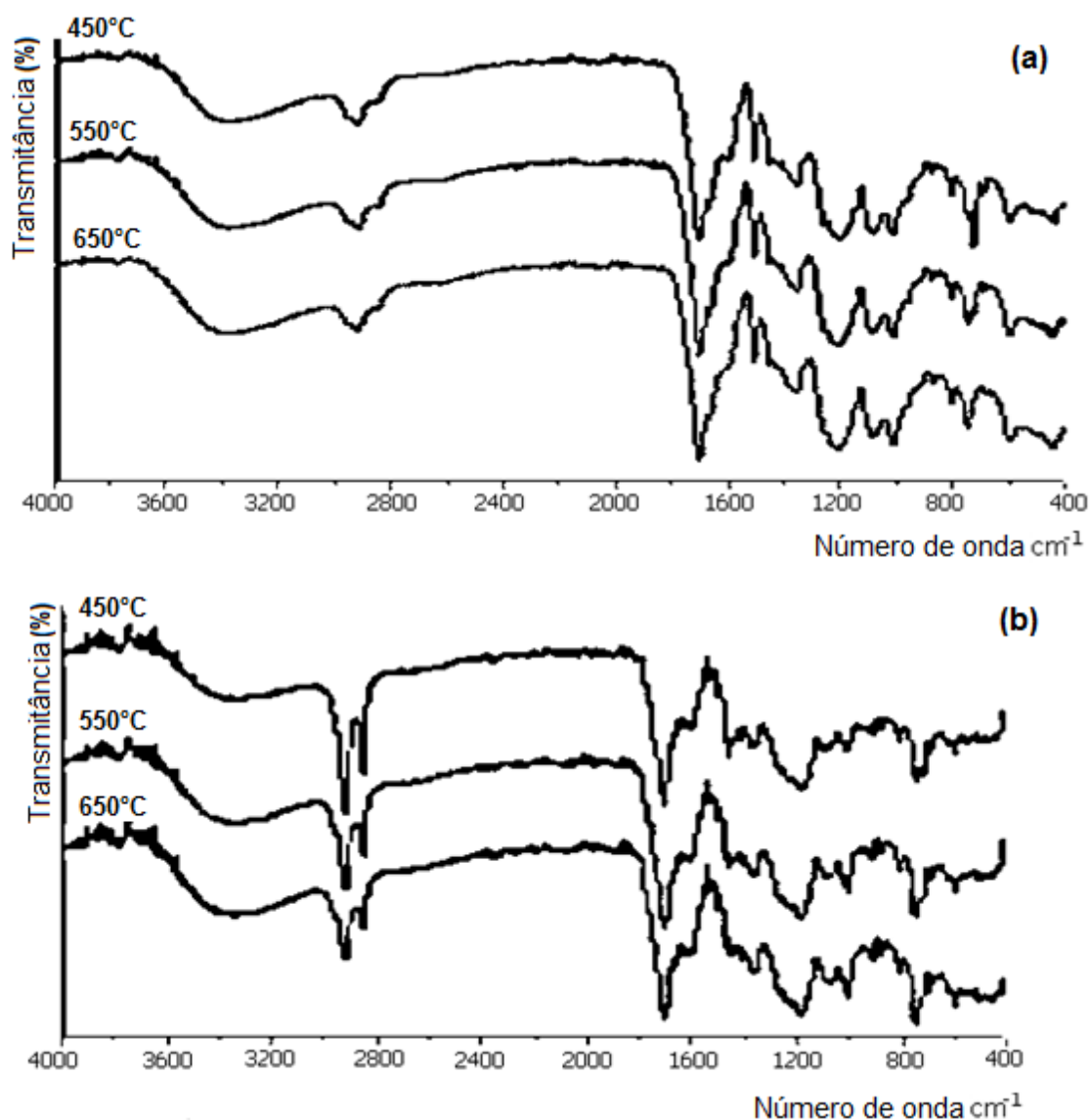


Figura 13: Espectro de infravermelho das frações orgânicas dos bio-óleos do EN (a), e da AM (b) obtidos em diferentes temperaturas de pirólise.

4.2.2.3 Análises por GC/qMS

Os cromatogramas do íon total (TIC-do inglês *total ion chromatogram*) obtidos por GC/qMS, apresentam o perfil das frações orgânicas dos bio-óleos nas temperaturas de 450 °C, 550 °C e 650 °C (**Figuras 14 e 15**). Verificam-se, através destes cromatogramas, perfis semelhantes nas diferentes temperaturas para ambos bio-óleos (EN e AM).

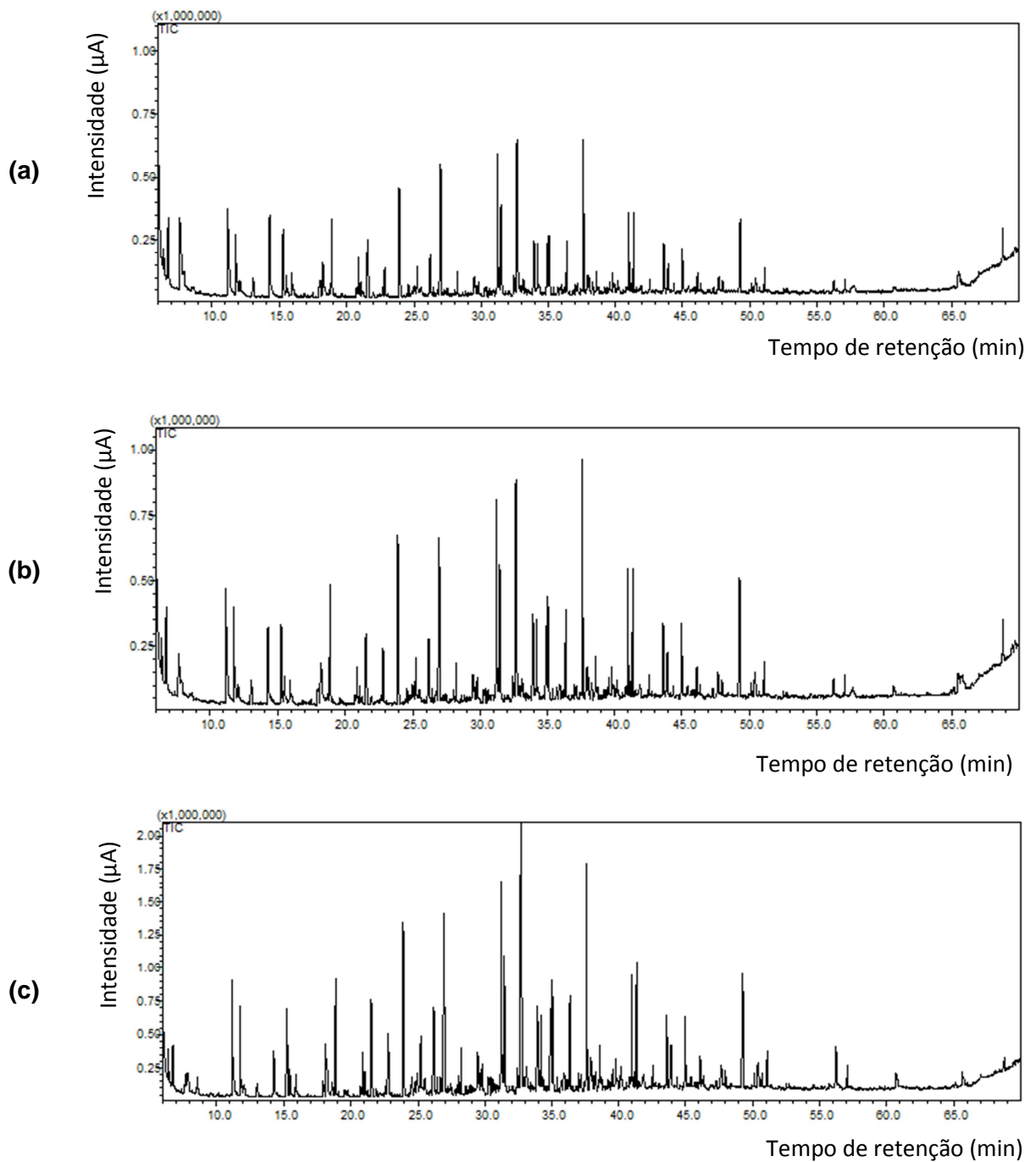


Figura 14: Cromatogramas do íon total (GC/qMS) dos bio-óleos obtidos na pirólise do EN do caroço de manga em diferentes temperaturas. **(a)** 450 °C, **(b)** 550 °C e **(c)** 650 °C. (Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental 3.7.2.1.)

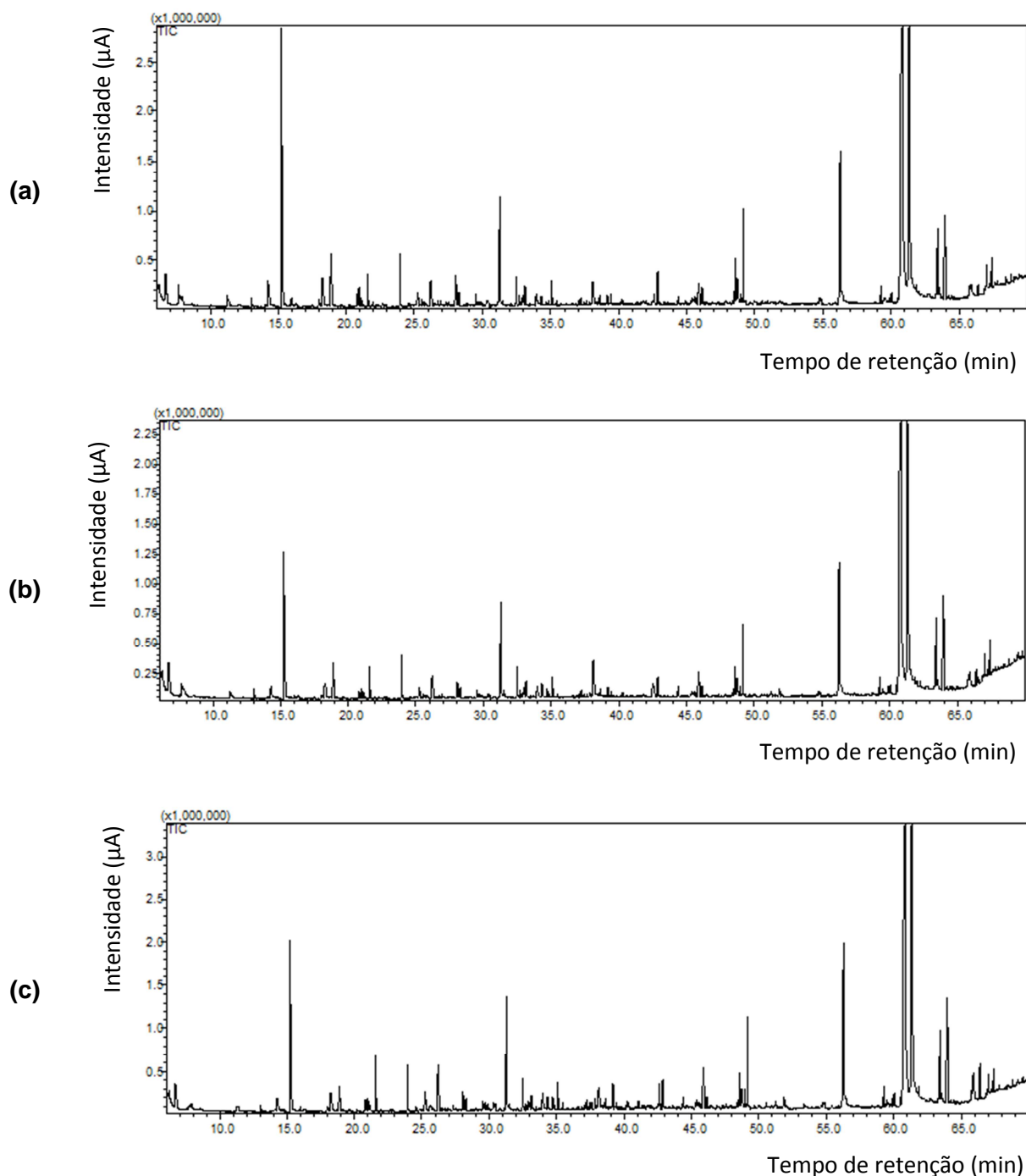


Figura 15: Cromatogramas do íon total (GC/qMS) dos bio-óleos obtidos na pirólise da AM do caroço de manga em diferentes temperaturas. **(a)** 450 °C, **(b)** 550 °C e **(c)** 650 °C. (Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental 3.7.2.1.)

A **Figura 16** e a **Tabela III** apresentam uma comparação entre as áreas percentuais e números de compostos, respectivamente, dos compostos tentativamente identificados para as classes químicas em cada amostra de bio-óleo analisadas nas três temperaturas. A relação dos compostos tentativamente identificados, agrupados nas classes químicas, para as três temperaturas avaliadas no estudo estão apresentados na **Figura 17** para os

bio-óleos de EN e na **Figura 18** para os bio-óleos de AM. O detalhamento dos dados para os compostos tentativamente identificados está apresentado na **Tabela A1 anexo 1**.

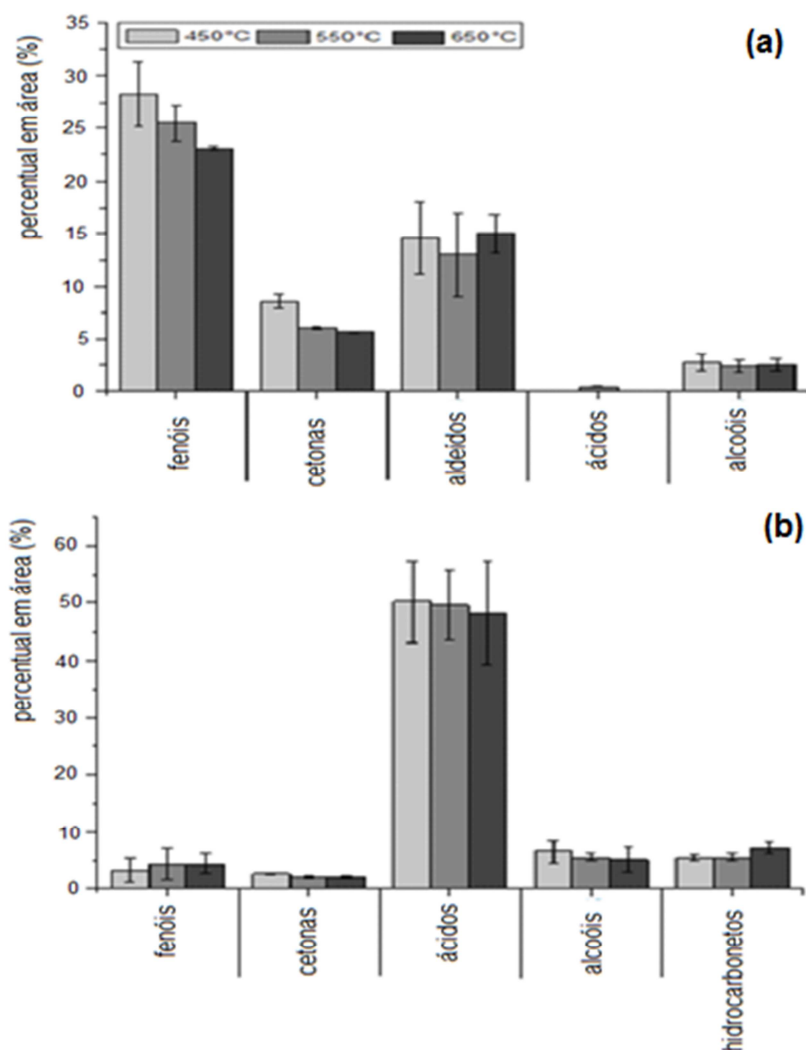


Figura 16: Distribuição das áreas percentuais das classes de compostos tentativamente identificados por GC/qMS nos bio-óleos estudados, de acordo com a temperatura de pirólise: **(a)** bio-óleo de EN **(b)** bio-óleo de AM.

Tabela III: Variação do número de compostos com a temperatura de pirólise, para as classes químicas encontradas em cada amostra de bio-óleo analisada por GC/qMS.

biomassa	classes	número de compostos		
		450°C	550°C	650°C
AM	fenóis	3	3	3
	cetonas	4	3	3
	ácidos	3	3	3
	álcoois	1	1	1
	hidrocarbonetos	6	7	6
Total de compostos		17	17	16
EN	fenóis	12	11	10
	cetonas	5	6	5
	aldeídos	4	6	5
	ácidos	1	1	1
	álcoois	-	1	-
Total de compostos		22	25	21

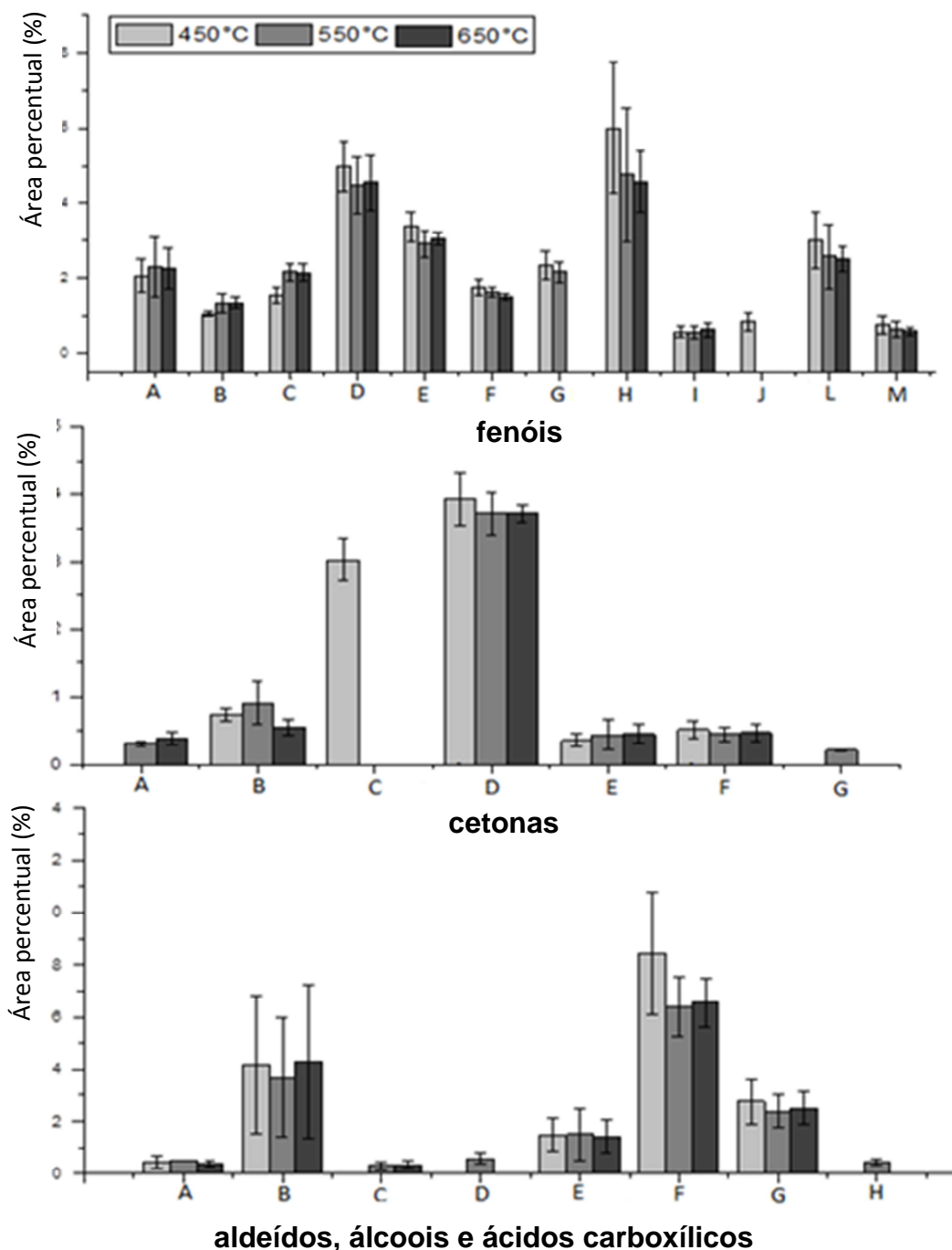


Figura 17: Distribuição das áreas percentuais dos compostos tentativamente identificados por GC/qMS nos bio-óleos do EN, agrupados em classes químicas, de acordo com a temperatura final da pirólise.

Identificação dos compostos: *Classe dos fenóis:* (a) fenol; (b) 2-metil fenol; (c) 4-metil fenol; (d) 2-metóxi fenol; (e) 4-metil-2-metóxi fenol; (f) 4-etil-2-metóxi fenol; (g) 4-etenil-2-metóxi fenol; (h) 2,6-dimetóxi fenol; (i) 4-(1-propenil)-2-metóxi fenol-(z); (j) 6-(2-propenil)-2-metóxi fenol; (k) 4-(1-propenil)-2-metóxi fenol-(e); (l) 4-(2-propenil)-2,6-dimetóxi fenol-(z).

Classe das cetonas: (a) Maltol; (b) 2-metil 2-ciclopentenona; (c) 2-hidróxi-2-ciclopentenona; (d) 2-hidróxi-3-metil 2-ciclopentenona; (e) 2,3-dimetil 2-ciclopentenona; (f) 1-(4-hidróxi-3-metóxi) etanona; (g) 2,3-hidróxi-1-indenona.

Classe dos aldeídos, álcoois e ácidos carboxílicos: (a) Vanilina; (b) Furfural; (c) 3,4-dimetil-4-hidróxi benzaldeído; (d) 3-(4-hidróxi-metóxi fenil)-2-propenal; (e) 5-metil-2-furfural; (f) 5-(hidróxi metil)-2-furfural; (g) 2-Furanometanol; (h) Ácido hexadecanóico.

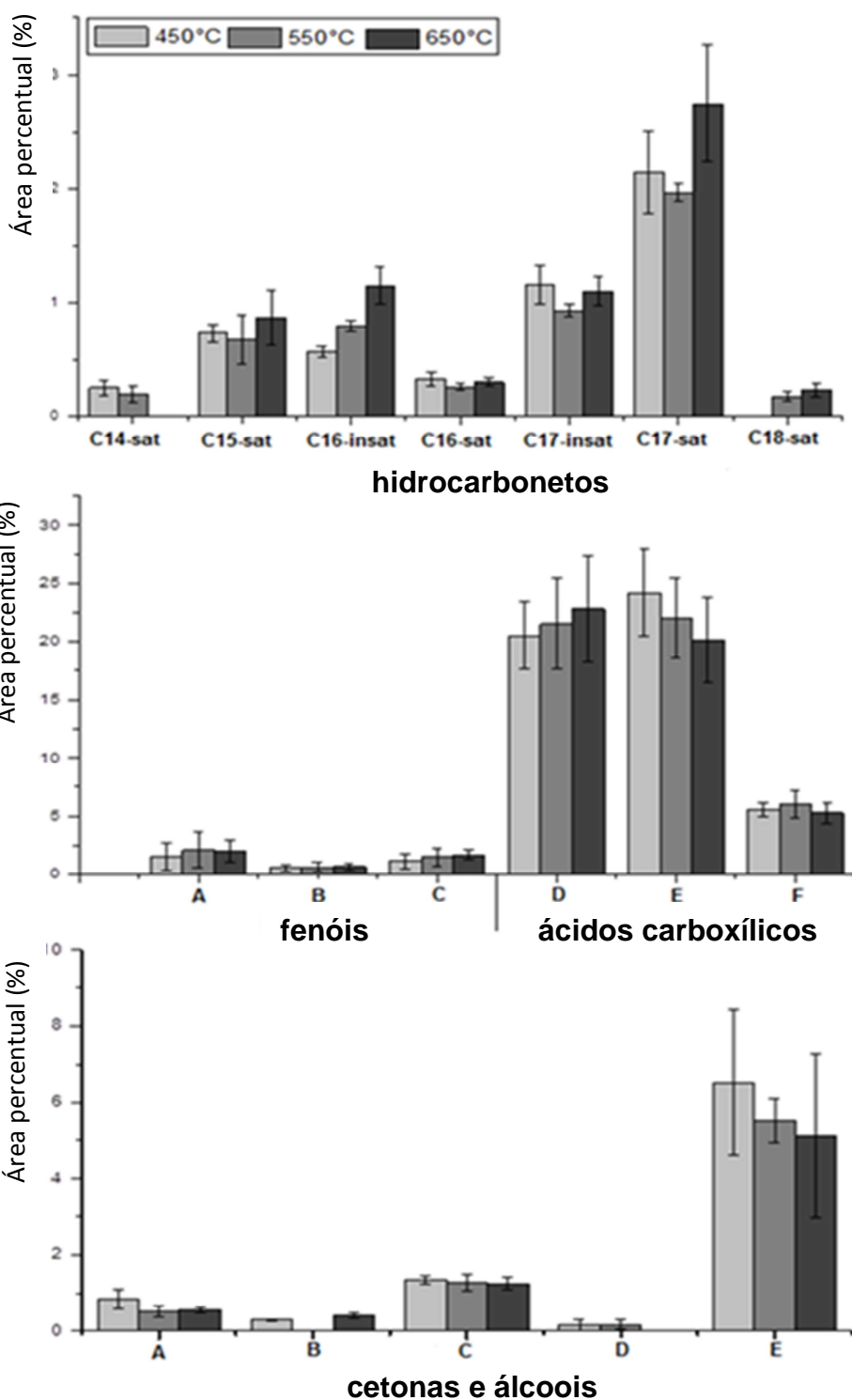


Figura 18: Distribuição das áreas percentuais dos compostos tentativamente identificados por GC/qMS nos bio-óleos da AM, agrupados em classes químicas, de acordo com a temperatura final da pirólise: **(a)** hidrocarbonetos, **(b)** fenóis e ácidos carboxílicos e **(c)** cetonas e álcoois

Identificação dos compostos: *Classe dos fenóis e ácidos carboxílicos:* (a) Fenol; (b) 2-metil fenol; (c) 3-metil fenol; (d) Ácido octadecanóico; (e) Ácido octadecenóico; (f) Ácido hexadecenóico.

Classe das cetonas e álcoois: (a) Maltol; (b) 2-nonadecanona; (c) 1-metil-2-hidróxi ciclopentenona; (d) 2,3-dimetil, 2-ciclopentenona; (e) Furanometanol.

A análise da composição química por GC/qMS dos bio-óleos do EN de manga permitiu a identificação tentativa de 27 compostos. O somatório da média das áreas percentuais dos compostos tentativamente identificados corresponde a 56,7%, 50,0% e 45,2%, do total da área percentual dos picos detectados na amostra, para as temperaturas de 450 °C, 550 °C e 650 °C, respectivamente.

O bio-óleo do EN de manga, **Figura 16(a)**, apresenta-se como uma mistura de fenóis, cetonas, aldeídos, alcoóis e ácidos carboxílicos, sendo os fenóis a classe majoritária, seguido pela classe dos aldeídos e cetonas. Os compostos fenólicos apresentaram valores de áreas percentuais de 28,2%, 25,5% e 23,1% nas temperaturas finais de pirólise de 450 °C, 550 °C e 650 °C, respectivamente. A classe dos alcoóis e ácidos carboxílicos apresentaram baixas áreas percentuais, sendo que na classe dos ácidos carboxílicos somente foi tentativamente identificado o ácido hexadecanóico.

Ainda para o bio-óleo de EN, na **Figura 17(a)** observa-se que na classe dos fenóis, classe majoritária, a maior área percentual corresponde aos fenóis metóxicados (22,6%, 19,7% e 17,4%) em relação aos fenóis alquilados (5,6%, 5,8% e 5,7%) nas três temperaturas estudadas (450 °C, 550 °C e 650 °C, respectivamente). Destaca-se, dentre os compostos fenólicos, o 2,6- dimetóxi fenol também conhecido como siringol que apresenta utilização como flavorizante na indústria.⁷⁶

Os cinco compostos majoritários tentativamente identificados no bio-óleo de EN, (dois aldeídos, dois fenóis e uma cetona) estão descritos na **Tabela IV**. Observa-se que os cinco compostos majoritários permaneceram os mesmos para as três temperaturas finais de pirólise.

Tabela IV: Relação dos compostos majoritários tentativamente identificados por GC/qMS nos bio-óleos do EM obtidos nas diferentes temperaturas de pirólise, segundo a análise por GC/qMS.

Composto	Percentual em área		
	450 °C	550 °C	650 °C
5-(hidróxi metil)-2-furfural	8,4%	6,4%	6,7%
2,6-dimetóxi fenol	6,0%	4,8%	5,1%
2-metóxi fenol	5,0%	4,5%	4,6%
Furfural	4,2%	3,7%	6,3%
2-hidróxi-3-metil 2-ciclopentenona	4,0%	3,7%	3,7%

No bio-óleo da AM, **Figura 16(b)**, foram tentativamente identificados 18 compostos correspondendo às áreas percentuais de 69,3%, 67,7% e 68,0% do total dos compostos presentes nas amostras, para as temperaturas 450 °C, 550 °C e 650 °C, respectivamente. Observa-se através dos compostos tentativamente identificados, **Figura 16(b)**, para o bio-óleo de AM, que este se caracteriza por maior quantidade de compostos pertencentes à classe dos ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos e menor diversidade de compostos pertencente à classe dos fenóis e cetonas, quando comparado ao bio-óleo do EN. A mesma observação pode ser feita na comparação com outros bio-óleos descritos na literatura.^{14,15}

Os ácidos carboxílicos são classe majoritária no bio-óleo de AM com áreas percentuais de 50,3%, 49,6% e 48,3% nas temperaturas de 450 °C, 550 °C e 650 °C, estando de acordo com a composição da AM de manga descrita na literatura como apresentando elevado teor de glicérides.⁵¹

Na classe dos fenóis, **Figura 18(b)** para o bio-óleo de AM foram tentativamente identificados somente alquilfenóis com área percentual de 3,2%, 4,3% e 4,4%, nas temperaturas de 450 °C 550 °C e 650 °C, diferentemente do perfil encontrado para o bio-óleo de EN, o qual apresenta grande quantidade de metóxi fenóis e elevada área percentual para os compostos fenólicos. A **Tabela V** apresenta os cinco compostos majoritários no bio-óleo da AM, e novamente se observa que estes mesmos compostos permanecem majoritários nas três temperaturas de pirólise estudadas.

Tabela V: Relação dos compostos majoritários tentativamente identificados por GC/qMS no bio-óleo da AM obtidos nas diferentes temperaturas de pirólise, segundo a análise por GC/qMS.

Composto	Percentual em área		
	450 °C	550 °C	650 °C
Ácido octadecenóico	24,2%	22,0%	20,2%
Ácido octadecanóico	20,5%	21,5%	22,8%
Ácido hexadecanóico	5,6%	6,0%	5,3%
2- furanometanol	6,5%	5,5%	5,1%
Heptadecano	2,1%	2,0%	2,7%

Estes dados são consistentes com os dados obtidos por FTIR (**Figura 13**) com a identificação de cetonas, fenóis, hidrocarbonetos, aldeídos, ácidos carboxílicos nas análises por GC/qMS. Também a maior intensidade das bandas de absorção características dos alcanos e ácidos carboxílicos no bio-óleo da AM de manga são consistentes com as análises cromatográficas que indicam maior presença destes compostos no bio-óleo de AM do que no bio-óleo do EN de manga.

Através dos dados de área percentual e desvio padrão dos compostos tentativamente identificados, tanto para cada classe química quanto para os compostos individuais, nos dois bio-óleos, verifica-se que a temperatura final de pirólise não exerce influência significativa nas áreas percentuais dos compostos.

Entretanto, para o bio-óleo do EN da manga, observou-se que compostos como 6-(2-propenil)-2-metóxi fenol (eugenol) e 2-hidróxi 2-ciclopentenona, somente foram tentativamente identificados na temperatura de 450 °C. Na temperatura de 550 °C ocorreu a formação dos compostos 2,3-hidróxi-1 indenona, 3 - (4 - hidróxi-metóxi fenil) - 2 propenal e o ácido hexadecanóico, porém com baixas áreas percentuais.

No bio-óleo da AM, os compostos tetradecano (descrito como C14) e 2,3-dimetil-2-ciclopentenona não foram identificados na temperatura de 650 °C, o composto 2-metil fenol não foi identificado na temperatura de 550 °C, já o composto octadecano (decriito como C18) somente a partir de 550 °C foi identificado.

A partir do exposto, a menos que os poucos compostos apenas tentativamente indentificados acima de 550 °C sejam o objetivo do trabalho, não é necessária a utilização de temperaturas mais elevadas para a pirólise, tendo-se, assim, o processo economicamente mais interesse. Na temperatura de 450 °C obtém-se composição química similar às demais temperaturas, para ambos bio-óleos, e assim menor demanda energética se faz necessária. Isto também é válido quando se leva em consideração a influência da temperatura final de pirólise nos dados referentes a análises de teor de água e rendimento, no qual maiores rendimentos de bio-óleo de EN foram obtidos em temperaturas maiores, entretanto a variação apresentou-se somente de 3,2% quando a temperatura aumenta de 450 °C a 650 °C.

4.3 ANÁLISES POR GC×GC/TOFMS

Como pode ser constatado nas análises anteriores, a caracterização de amostras de bio-óleo se torna difícil devido à sua complexidade, pois apresentam grande quantidade de isômeros, compostos com propriedades físico-químicas semelhantes e compostos em ampla faixa de concentrações. Evidenciando a natureza complexa do bio-óleo necessita-se o uso de técnicas cromatográficas de alta resolução para uma caracterização detalhada de sua composição.¹⁴ A **Figura 19** apresenta uma ampliação em uma região com muitos picos não identificados no cromatograma monodimensional do bio-óleo do EN da manga na temperatura de 450 °C, justificando a utilização de uma técnica cromatográfica de maior poder de resolução.

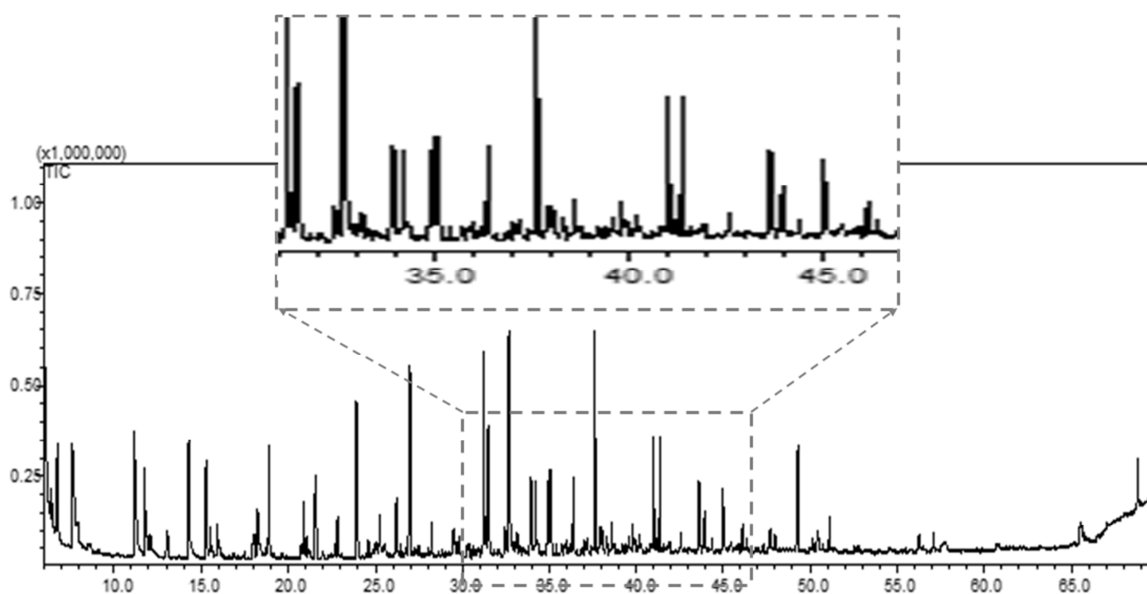


Figura 19: Cromatograma do íon total do bio-óleo da pirólise do EN da manga na temperatura de 450 °C (conforme **Figura 14 (a)**) e zoom em uma região do mesmo evidenciando a presença de coeluições e picos mal resolvidos. (Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental 3.7.2.1.)

Desta forma, após análises por GC/qMS, nas quais pode-se constatar várias regiões onde a resolução não foi ideal, evidenciando a possibilidade de coeluições, as frações orgânicas dos bio-óleos foram submetidas à análise por GCxGC/TOFMS segundo descrito no item 3.7.2.2 da parte experimental.

As amostras destinadas a análise por GCxGC/TOFMS foram as amostras de bio-óleos de EN e AM obtidos na temperatura de 450 °C. Tal seleção foi determinada seguindo-se os resultados obtidos para a influência da temperatura na composição e rendimento dos bio-óleos, os quais demonstraram que mesmo com temperaturas menores, podem ser obtidos bio-óleos de resíduos de manga com composições semelhantes aos caracterizados em temperaturas elevadas.

A separação cromatográfica dos bio-óleos através da técnica de GCxGC/TOFMS foi otimizada usando um conjunto convencional de colunas, testando-se diferentes rampas de aquecimento do forno e diferentes períodos de modulação. Foram testados como períodos de modulação 5 s, 7 s e 9 s. Nos dois primeiros períodos houve a presença de picos fora de ciclo, demonstrando que estes períodos não condizem com o tempo de separação dos compostos na segunda dimensão. O período de modulação estipulado em 9 s demonstrou-se eficaz, pois se apresenta compatível com o tempo de separação na segunda dimensão, além de não promover o alargamento da banda cromatográfica e não apresentar picos fora de ciclo. Isto pode ser observado na **Figura 20** e na **Figura 21**, nas quais estão representados os diagramas de cores e diagramas 3D para as amostras de bio-óleos, obtidos nas melhores condições de análise.

Os diagramas ilustram o mecanismo de separação independente dos analitos por volatilidade na 1D , eixo das abscissas, e polaridade na 2D , eixo das ordenadas. Avaliando-se o perfil dos diagramas das **Figuras 20 e 21**, verifica-se que o bio-óleo do EN apresenta-se como uma amostra mais complexa, com presença de analitos em ampla faixa de polaridade, observando pronunciada separação na 1D e 2D . O bio-óleo de AM apresenta menor complexidade, entretanto a separação de alguns compostos com intensidade alta foi somente resolvida na 2D .

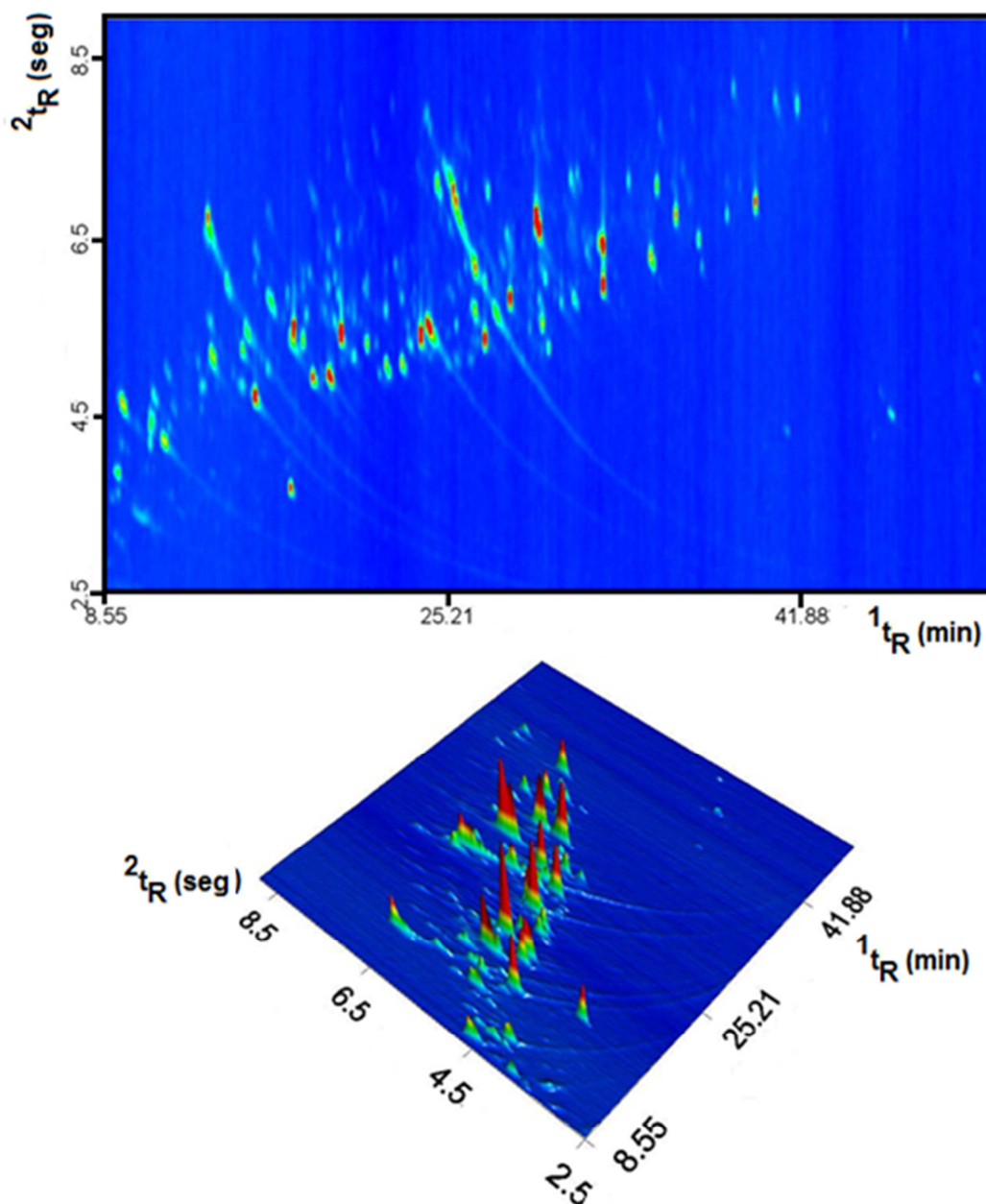


Figura 20: Diagrama de cores e Diagrama 3D da análise por GC \times GC/TOFMS do bio-óleo do EN de manga obtido por pirólise a 450 °C. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental, item 3.7.2.2.

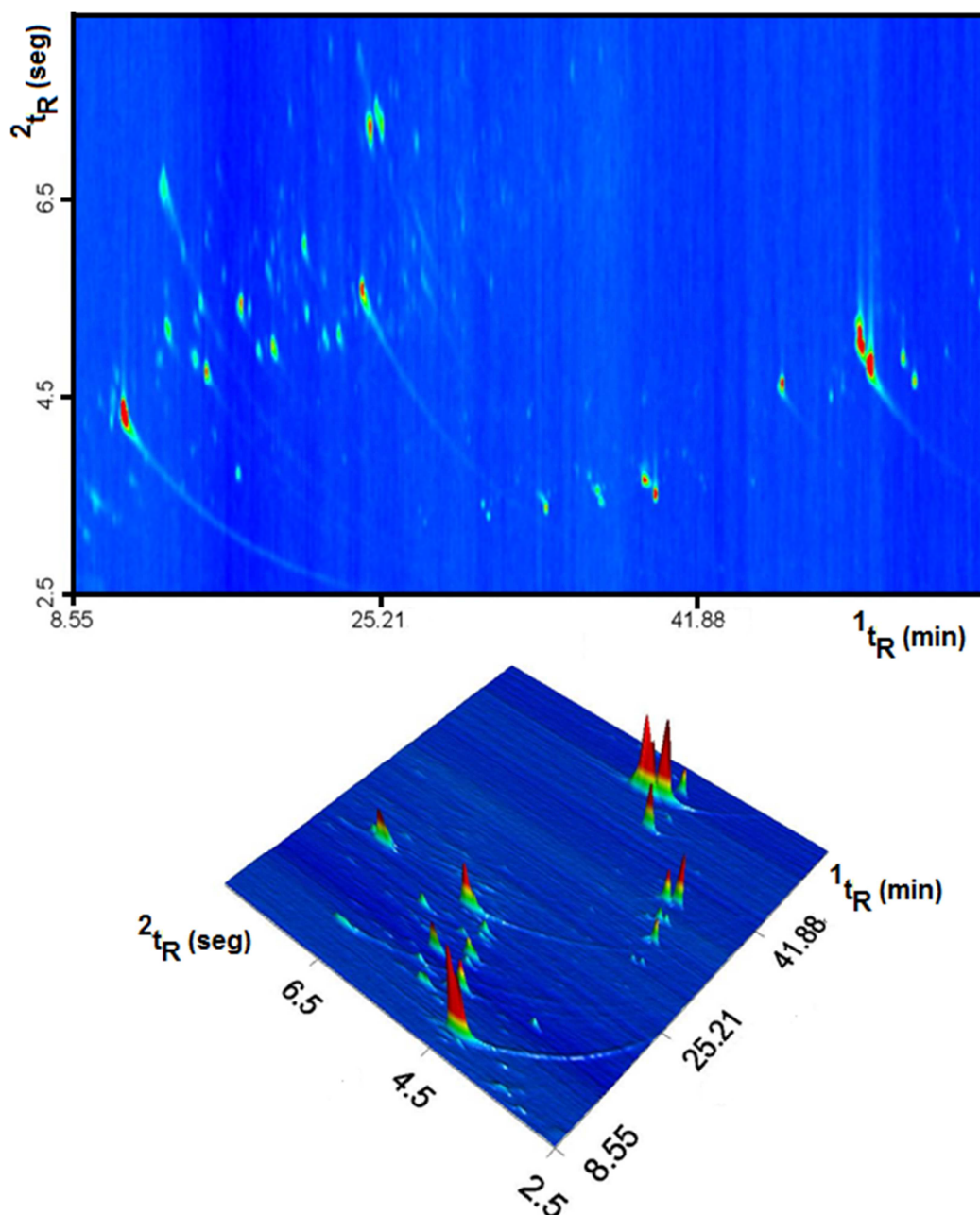


Figura 21: Diagrama de cores e Diagrama 3D da análise por GC×GC/TOFMS do bio-óleo da AM de manga obtido por pirólise a 450 °C. *Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental, item 3.7.2.2.*

4.3.1 Análise Qualitativa

4.3.1.1 Processamento dos dados e identificação dos compostos

O processamento dos dados realizado através do software Leco ChromaTOF, segundo parte experimental item 3.7.2.2.1 e utilizando-se 1500 compostos desconhecidos (integrados 1500 compostos), **Figura A1, anexo 2**, mostrou-se satisfatório. Pois possibilitou a integração de todos os picos com área percentual superior a 0,001% presentes no diagrama (limite de área utilizada para detectabilidade de

analitos no método de caracterização proposto) e a identificação de número apreciável de compostos.

Posteriormente ao processamento, procedeu-se o tratamento dos dados utilizando a identificação tentativa dos compostos através da ordem de eluição, comparação dos espectros de massas dos compostos e também os índices de retenção calculados segundo Van den Dool & Kratz.¹¹⁷

A utilização da técnica de GCxGC/TOFMS aliada à metodologia proposta para a identificação dos compostos, possibilitou a identificação tentativa para o bio-óleo do EN de 106 compostos confirmados com índice de retenção e 14 compostos identificados por espectro de massas e ordem de eluição, totalizando 120 compostos tentativamente identificados. A área percentual relativa dos compostos tentativamente identificados corresponde a aproximadamente 72% do total da amostra. Para o bio-óleo de AM de manga foi possível identificar tentativamente 104 compostos confirmados com índice de retenção e 4 compostos identificados através de espectros de massas e ordem de eluição, totalizando 108 compostos tentativamente identificados. A área percentual relativa aos compostos tentativamente identificados corresponde a aproximadamente 83% do total da amostra.

Os espectros de massas dos compostos que foram tentativamente identificados somente através da ordem de eluição e comparação dos espectros de massa obtidos experimentalmente com biblioteca estão representados na **Figura A2, anexo 3**.

Na **Tabela VI** apresenta-se os compostos tentativamente identificados com respectivos tempos de retenção, índices de retenção (experimental e o descrito na literatura) e área percentual obtida através da análise semi-quantitativa. Os compostos apresentam-se agrupados nas seguintes classes químicas: ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, anidridos, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e derivados de açúcares. Nesta última classe, os compostos, por não apresentarem índice de retenção na bibliografia utilizada no estudo¹²² foram tentativamente identificados através de espectros de massas e ordem de eluição e identificados somente como derivados de açúcares devido à dificuldade de identificar o composto exato, pois os espectros de massas dos analitos dessa classe diferem muito pouco entre si.

Tabela VI: Compostos tentativamente identificados por GCxGC/TOFMS para os bio-óleos do EN e da AM, obtidos na temperatura de pirólise de 450 °C e agrupados em classes químicas.

Composto	RI _{lit}	Bio-óleo EN			Bio-óleo AM		
		¹ t _R / ² t _R (min/seg)	área(%)	RI _{exp}	¹ t _R / ² t _R (min/seg)	área(%)	RI _{exp}
Ácido butanóico	802	-	-	-	9,75/3,02	0,01	802,5
Ácido 3-metil- butanóico	839	-	-	-	10,80/3,26	0,2	839,3
Ácido pentenóico	N/E	12,00/3,50	0,03	881,4	-	-	-
Ácido pentanóico	894	12,15/3,44	0,06	886,7	-	-	-
Ácido 3-metil-pentanóico	946	-	-	-	14,25/3,58	0,08	947,8
Ácido hexanóico	990	-	-	-	14,6/3,67	0,06	985,3
Ácido 2-furanocarboxílico	1087,8	19,20/4,81	0,15	1081,9	19,05/4,81	0,04	1077,9
Ácido heptanóico	1083	-	-	-	19,35/3,76	0,04	1085,9
Ácido benzoico	1159	-	-	-	22,5/5,11	0,14	1172,8
Ácido octanóico	1180	22,80/3,88	0,01	1181,1	22,8/3,88	0,07	1182
Ácido benzenóico	1191	22,80/4,96	0,01	1181,1	-	-	-
Ácido decanóico	1371	-	-	-	29,25/4,07	0,05	1370,3
Ácido dodecanóico	1562	31,10/4,24	0,01	1552,9	-	-	-
Ácido tetradecanóico	1770	40,65/4,38	0,07	1763,7	-	-	-
Ácido hexadecenóico	1953	45,00/4,83	0,05	1940,4	-	-	-
Ácido hexadecanóico	1963	45,60/4,56	0,18	1965,4	45,60/4,65	1,22	1965,4
Ácido octadecenóico	2137	49,50/5,00	0,11	2139,0	49,65/5,15	9,82	2146,2
Ácido octadecanóico	2162	49,95/4,76	0,01	2160,5	50,25/4,86	5,00	2174,8

Ácido eicosanóico	2380	-	-	-	54,15/4,96	0,11	2365,1
Ácidos carboxílicos			0,69			16,85	
2,3- butanediol	782	9,60/3,58	0,06	797,2*	-	-	-
2-furanometanol	857	11,40/4,26	1,12	855	11,25/4,39	9,46	855,1
Linalol	1101,0		-	-	19,95/3,97	0,27	1101,9
Alcoois			1,18			9,72	
2-metil-pentanal	745,8	7,80/2,90	0,06	734,0*	-	-	-
Furfural	839	10,80/4,53	0,73	839,3	10,80/4,52	0,43	839,3
5-metil-furfural	967	-	-	-	15/5,30	0,39	968,3
5-metil-2-furanocarboxaldeído	963	15,00/5,30	1,62	968,6			
Benzenoacetaldeído	1046	18,00/5,60	0,07	1049,9	18/5,61	0,07	1049,9
5(hidróximetil)-2-furanocarboxaldeído	1236	24,90/7,12	7,47	1241,2	-	-	-
4-hidróxi-benzaldeído	1316	27,60/6,36	0,11	1320,3	-	-	-
Vanilina	1406	30,45/7,23	0,22	1406,1	-	-	-
3,5-dimetóxi -4-hidróxi-benzaldeído	1670	38,10/8,23	0,10	1669,3	-	-	-
Aldeídos			10,38			0,9	
Anidrido maleico	830	10,65/4,45	1,10	834,0	-	-	-
Anidridos			1,10				
3-hidróxi -2 butanona	743	8,10/3,20	0,15	744,6*	-	-	-
Ciclopentanona	793,8	9,30/4,24	0,29	786,7*	-	-	-
2,5-furanodiona	830	-	-	-	10,65/4,45	0,57	834
2-ciclopentenona	834,9	10,80/4,78	0,42	839,3	10,95/4,71	0,28	844,6

2-ciclopenteno-1,4-diona	884	12,45/5,19	0,04	897,2	-	-	-
5-metil-2(3H)-furanona	885	-	-	-	11,85/4,76	0,06	876,1
2-metil 2-ciclopentenona	907,6	13,05/4,87	0,21	914,4	13,05/4,88	0,14	914,4
2-acetil furano	914	13,20/4,89	0,34	918,6	13,20/4,90	0,45	918,6
Dihidro-2(3H)-furanona	915	13,35/6,56	0,47	922,8	13,35/6,56	1,83	922,8
2(5H) furanona	915	13,35/6,79	9,39	922,8	13,35/6,72	7,5	922,8
2-hidróxi-2-ciclopentenona	926	-	-	-	13,65/5,16	2,62	931,1
Ciclopentanodiona	N/E	13,65/5,20	1,85	931,1	-	-	-
2,5-hexanodiona	920	13,80/5,20	0,08	935,3	13,80/5,21	0,09	935,3
2-ciclohexenona	939	-	-	-	13,95/5,33	0,05	939,4
3-metil-2,5-furanodiona	949	14,25/6,00	0,98	947,8	14,40/5,90	0,26	951,9
5-metil-2(5H)-furanona	938	14,25/6,10	1,27	947,8	-	-	-
5-metiltetrahidro-2-furanona	965	-	-	-	14,85/6,01	0,05	964,4
2-metil-ciclohexanona	953,1	-	-	-	15/4,80	0,02	968,6
3-metil-2-ciclopentenona	973	15,30/5,45	0,61	976,9	15,30/5,45	0,65	973
2H-piranona	973	15,45/6,50	0,03	981,1	-	-	-
3-metil-2(5H)-furanona	989	15,60/6,43	0,41	985,3	15,75/6,32	0,24	989,4
1-(2-furanil)-1-propanona	1005	-	-	-	16,65/5,10	0,02	1013,9
2-hidróxi-1-metilciclopentenona	1036	17,10/5,80	0,11	1025,9	17,40/5,45	1,81	1033,9
2-acetil-5-metilfurano	1048	-	-	-	17,70/5,33	0,07	1041,9
3-metil-1,2-ciclopentanodiona	1043	17,40/5,58	2,03	1033,9	-	-	-
2,3-dimetil-2-ciclopentenona	1052	17,85/5,04	0,74	1045,9	17,85/5,40	0,43	1045,9
4-metil 5H-furanona	1052	18,30/7,01	0,59	1057,9	18,30/7,0	0,21	1057,9

2,5-dimetil-4-hidróxi-3(2H)-furanona	1072	18,75/5,09	0,08	1069,9	18,75/5,07	0,16	1072
Acetofenona	1065	18,75/5,67	0,04	1069,9	-	-	-
2-hidróxi-3,4-dimetil-2-ciclopentenona	1075	19,20/5,14	0,04	1081,9	-	-	-
C2 ciclopentenona	N/E	19,35/5,62	0,32	1085,9	-	-	-
C2 dihidro furanona	N/E	19,50/6,57	0,46	1089,9	-	-	-
2,5-dimetil-quinona	1129	-	-	-	20,85/5,51	0,02	1118,6
Ciclohexanodiona	N/E	19,65/7,94	0,08	1093,9	-	-	-
Maltol	1110	20,70/6,00	0,24	1122,8	20,70/6,05	1,02	1122,8
2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona	1140	20,85/5,37	0,57	1126,9	20,85/5,34	0,44	1126
6-etiltetrahidro-2H-piranona	1156	22,20/6,26	0,12	1164,4	-	-	-
3-metil acetofenona	1182,5	23,25/5,66	0,02	1193,6	13,95/5,33	0,05	939,4
Hidróximaltol	1197	-	-	-	23,35/5,60	0,14	1193,6
C1 hidróxidihidrofuranona	N/E	-	-	-	23,55/8	1,08	1202
5-(1-metiletetil)-2-metil-2-ciclohexen-1-ona	1246	-	-	-	25,20/5,33	0,11	1249,9
2-metil-5-isopropenil-2-ciclohexenona	1246	25,20/5,32	0,05	1249,9	-	-	-
2,3-dihidro-1-indenona	1292	26,55/7,07	0,23	1289,0			
1-indanona	1292	-	-	-	26,55/7,07	0,14	1289
1-(4-hidróxi-3-metóxiifenil)-etanona	1491	33,15/7,20	0,20	1481,1	14,85/6,01	0,05	964,4
1-(3,4-dimetóxiifenil)-etanona	1573	35,40/6,82	0,42	1565,4	15/4,80	0,02	968,6
1-(4-hidróxi-3,5-dimetóxiifenil)-etanona	1740	40,05/8,09	0,11	1741,5	15,30/5,45	0,65	973
2-nonadecanona	2106	-	-	-	48,75/4,59	0,16	2103,3
Cetonas			22,98			20,64	
Metil-3-metóxi-hidróxibenzoato	1496	34,05/6,80	0,02	1509,2	-	-	-

Metil tetradecanoato	1726	39,60/4,22	0,01	1724,8	-	-	-
Metil-isoheptadecanoato	2128	-	-	-	49,35/4,48	0,05	2131,9
Ésteres			0,03			0,05	
2,3-dihidrobencofurano	1223	-	-	-	24,30/5,57	0,03	1223,8
3,4-dimetóxitolueno	1246	25,05/5,57	0,07	1245,5	-	-	-
1,3-dimetóxi-2-metilbenzeno	1264,1	25,80/5,41	0,02	1267,2	-	-	-
5-metil-1,2,3-trimetóxi-benzeno	1400	30,45/5,98	0,02	1406,1	-	-	-
Éteres			0,11			0,03	
Fenol	978,8	15,60/4,78	6,48	985,3	15,60/4,76	5,91	985,3
2-metil-fenol	1055	18,30/4,99	0,83	1057,9	18,30/4,98	0,31	1057,9
3-metil-fenol	1077	-	-	-	19,05/5,92	1,53	1077,9
4-metil-fenol	1074	19,05/4,99	0,92	1077,9	-	-	-
2-metóxi-fenol	1095	19,65/5,49	3,36	1093,9	19,65/5,44	0,07	1093,9
2,6-dimetil-fenol	1108	20,25/5,22	0,10	1110,3	-	-	-
2-etil-fenol	1138	-	-	-	21,45/5,02	0,12	1143,6
4-etil-fenol	1139	21,45/5,03	0,15	1143,6	-	-	-
2,5-dimetil-fenol	1151	-	-	-	21,75/5,13	0,39	1151,9
2,4-dimetil-fenol	1150	21,75/5,14	0,73	1151,9	-	-	-
3-etil-fenol	1171	22,50/5,15	0,89	1172,8	22,50/5,14	0,77	1172,8
2,3-dimetil-fenol	1181	22,80/5,38	0,15	1181,1	22,80/5,37	0,09	1181,1
4-metil-2-metóxi-fenol	1193	22,95/5,35	0,13	1185,3	-	-	-
2-(1-metiletil)-fenol	1203	23,10/5,25	0,03	1189,4	-	-	-
3,4-dimetil-fenol	1193	-	-	-	23,40/5,37	0,15	1197,8

4-metil-2-metóxi-fenol	1193	23,40/5,47	1,34	1197,8	-	-	-
2,4,6-trimetil-fenol	1204,1	23,85/5,23	0,04	1210,7	-	-	-
1,2-benzenodiol	1197	23,85/5,54	2,30	1210,7	23,70/5,59	5,79	1206,4
2-propil-fenol	1224	24,45/5,03	0,03	1228,1	24,45/5,04	0,04	1228,1
3-metóxi-fenol	1234,8	24,60/5,99	0,07	1232,5	-	-	-
2-etil-6-metil-fenol	1236	-	-	-	24,60/5,12	0,10	1232,5
3-isopropil-fenol	1229,2	24,75/5,10	0,10	1236,8	-	-	-
2,3,6-trimetil-fenol	1239,3	-	-	-	24,75/5,49	0,02	1236,8
C3 –fenol	N/E	25,05/5,19	0,25	1245,5	-	-	-
4-isopropilfenol	1247	-	-	-	25,05/5,19	0,11	1245,5
4-propil-fenol	1260,4	25,65/5,18	0,11	1262,9	-	-	-
C1 benzenodiol	N/E	25,95/5,73	1,05	1271,6	-	-	-
3-metóxi-1,2-benzenodiol	1268,2	25,95/6,23	1,65	1271,6	25,95/6,17	0,03	1271,6
2-metóxi-4-etil-fenol	1284,9	26,40/5,42	1,95	1284,6	-	-	-
4-metil-1,2-benzenodiol	1295,1	27,00/5,67	0,91	1302,1	26,70/5,36	0,06	1293,3
6-metil-3-isopropil-fenol	1299	27,45/5,19	0,01	1315,8	-	-	-
4-(1-metilpropil)-fenol	1317,9	27,60/5,12	0,01	1320,3	-	-	-
4-etenil-2-metóxi-fenol	1317	27,60/5,87	0,94	1320,3	-	-	-
2,6-dimetóxi-fenol	1357	28,80/6,80	5,66	1356,7	-	-	-
4-(2-propenil)-2-metóxi-fenol	1356	29,10/5,59	0,21	1365,8	-	-	-
4-propil-2-metóxi-fenol	1375	29,40/5,31	0,46	1374,8	-	-	-
4-etil-1,2-benzenodiol	1392	30,00/5,82	0,48	1393,0	30,00/5,80	0,10	1393
4-(1-propenil)-2-metóxi-fenol-(Z)	1407	30,60/5,88	0,25	1410,3	-	-	-

4-(1-propenil)-2-metóxi fenol-(E)	1447	31,95/6,03	0,89	1447,8	-	-	-
4-(2-propenil)-2,6-dimetóxi fenol	1602	36,45/6,54	0,11	1608,1	-	-	-
1-naftalenol	1504	33,90/7,34	0,03	1502,9	-	-	-
2-naftalenol	1514,5	34,05/7,50	0,03	1509,2	-	-	-
Fenóis			32,66			15,59	
Etilbenzeno	857,2	11,40/3,68	0,05	860,4	11,40/3,67	0,11	860,4
1,4-dimetilbenzeno	872	11,70/3,66	0,05	870,9	11,70/3,66	0,16	870,9
1,2-dimetilbenzeno	898,4	12,45/3,87	0,02	897,2	12,45/3,87	0,08	898,4
4-metil-1-etil-benzeno	962,4	14,85/3,96	0,04	964,4	12,85/3,96	0,18	964,4
1-etil-2-metil-benzeno	979,7	-	-	-	15,45/4,14	0,03	981,1
1,2,4-trimetil-benzeno	992,8	16,05/4,11	0,04	997,8	16,05/4,10	0,23	997,8
2-isopropil-2-metil-benzeno	1022	-	-	-	17,10/4,03	0,02	1025,9
1-metil-2-(1-metiletil)-benzeno	1022	17,10/4,02	0,04	1025,9	-	-	-
1,2,3-trimetil-benzeno	1022,7	-	-	-	17,10/4,38	0,04	1025,9
Benzociclopentano	1035,5	-	-	-	17,55/4,74	0,03	1037,9
3-propil-1-metil-benzeno	1058,2	-	-	-	18,15/4,08	0,02	1053,9
2,4-dimetil-1-etil-benzeno	1075	-	-	-	19,20/4,25	0,03	1081,9
1,3-dimetil-2-etil-benzeno	1087	-	-	-	19,50/4,27	0,02	1089,9
Naftaleno	1183,4	23,10/5,89	0,02	1189,4	23,10/5,90	0,03	1189,4
2-trideceno	1296	-	-	-	26,70/3,35	0,03	1293,3
Tridecano	1300	-	-	-	27,00/3,23	0,08	1302,1
1-metil-naftaleno	1305,5	-	-	-	27,00/5,87	0,03	1302,1
Tetradeceno	1396	-	-	-	30,00/3,41	0,16	1393,0

Tetradecano	1400	-	-	-	30,30/3,29	0,27	1401,9
1,7-dimetil-naftaleno	1418	30,60/5,83	0,01	1410,3	-	-	-
1,3-dimetil-naftaleno	1422	31,05/6,06	0,02	1422,8	31,05/6,06	0,02	1422,8
Octil-benzeno	1466	-	-	-	32,40/4,33	0,09	1460,3
Pentadecano	1500	-	-	-	33,75/3,55	0,03	1497,8
Nonil-benzeno	1554	-	-	-	35,40/4,42	0,08	1565,4
Fluoreno	1587,9	36,00/7,90	0,03	1590,4	36,00/7,11	0,02	1590,4
Hexadeceno	N/E	-	-	-	36,00/3,55	0,46	1590,42
Hexadecano	1600	-	-	-	36,15/3,45	0,50	1596,7
Heptadeceno	1682	38,55/3,64	0,01	1685,9	38,40/3,66	1,66	1680,4
decil-benzeno	1674,5	-	-	-	38,40/4,47	0,10	1680,4
Heptadecano	1700	39,00/3,49	0,01	1702,6	39,00/3,52	2,68	1702,6
Undecil-benzeno	1785,4	-	-	-	41,10/4,55	0,04	1780,4
Antraceno	1786	41,25/8,44	0,01	1785,9	-	-	-
Nonadecano	1900	44,10/3,64	0,01	1902,9	-	-	-
Eicosano	2000	46,35/3,73	0,01	1996,7	-	-	-
Hidrocarbonetos			0,36			7,21	
Piridina	752	-	-	-	9,75/3,47	1,14	802,5
2-metil-pirazina	838,0	-	-	-	10,65/4,11	0,02	834
4-metil-piridina	865,0	-	-	-	11,85/3,63	0,11	876,1
3,4-dimetil-piridina	999,0	-	-	-	16,35/3,82	0,02	1005,9
1H-pirrol-2-carboxaldeído	1030	17,10/5,62	0,01	1025,9	16,95/5,69	0,03	1021,9
2-acetilpirrol	1072	18,75/5,80	0,05	1069,9	18,90/5,78	0,08	1073,9

3-metil-indol	1391	-	-	-	30,00/7,14	0,08	1393
nitrogenados			0,06			1,47	
Composto 1	N/E	24,15/7,18	1,44	1219,4	24,15/7,23	4,59	1219,4
Composto 2	N/E	24,75/7,24	0,67	1236,8	24,75/7,25	2,04	1236,8
Composto 3	N/E	25,35/7,52	0,06	1254,2	-	-	-
Composto 4	N/E	25,65/7,49	0,06	1262,9	-	-	-
Composto 5	N/E	25,80/7,98	0,01	1267,2	-	-	-
Composto 6	N/E	29,10/7,72	0,05	1365,8	-	-	-
Composto 7	N/E	34,65/7,80	0,10	1534,2	-	-	-
Derivados de Açúcares**			2,40			6,63	

¹t_R, tempo de retenção da primeira dimensão expresso em minutos, ²t_R, tempo da segunda dimensão expresso em segundos, RI_{lit}, índice de retenção descrito na literatura, RI_{exp}, índice de retenção experimental.

* índice de retenção calculado através da extrapolação da equação da reta (**Figura A3, anexo 4**) devido ao tempo de retenção do composto encontra-se abaixo do tempo de retenção do primeiro alcano linear a eluir. Desta forma torna-se inacessível o cálculo do índice de retenção segundo a equação de Van der Dool & Kratz (**Equação 1**)

** tentativamente identificados através de ordem de eluição e espectros de massas, devido à dificuldade de identificação do composto exato determinou-os como derivados de açúcares.

N/E – índice de retenção não encontrado na bibliografia utilizada no estudo.¹²²

4.3.1.2 Distribuição espacial dos compostos tentativamente identificados dos bio-óleos de EN e AM.

Em adição aos dados de retenção, os diagramas de GC×GC têm a característica de apresentar uma certa estruturação cromatográfica, com picos de substâncias relacionadas estruturalmente que aparecem em regiões definidas no diagrama de GC×GC. Esta é uma característica poderosa que auxilia na análise qualitativa, não estando presente na GC/qMS.²²

Desta forma, os compostos foram analisados quanto a sua distribuição espacial através da plotagem de gráficos de ápice (gráficos de dispersão). A partir dos gráficos foi possível avaliar a coerência na ordem de eluição e na distribuição das classes químicas dos compostos tentativamente identificados. As classes químicas dos ésteres, éteres e álcoois não foram adicionadas aos gráficos por apresentarem poucos compostos, dificultando a visualização da distribuição do grupo no espaço bidimensional.

A **Figura 22** apresenta a distribuição espacial ordenada das classes químicas para o bio-óleo de EN e AM, sendo que os compostos pertencentes à mesma classe química apresentam-se agrupados.

A utilização de gráficos de dispersão juntamente com os espectros de massa possibilitou a identificação dos derivados de açúcares devido à presença de agrupamento espacial destes compostos no espaço bidimensional, pois tais compostos não apresentam índice de retenção na literatura considerada no estudo¹²² como já mencionado.

Na **Figura 22**, observa-se que as classes dos fenóis, cetonas, aldeídos e compostos nitrogenados apresentam separação pronunciada na ²D, separação por polaridade, entretanto para as classes dos ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos a separação é essencialmente definida por volatilidade, portanto na ¹D.

Os gráficos de dispersão dos compostos tentativamente identificados para a classe dos fenóis, subdividida em alquilfenóis, metóxfenóis e benzenodióis, estão apresentados na **Figura 23** para o bio-óleo de EN e na **Figura 24** para o bio-óleo de AM.

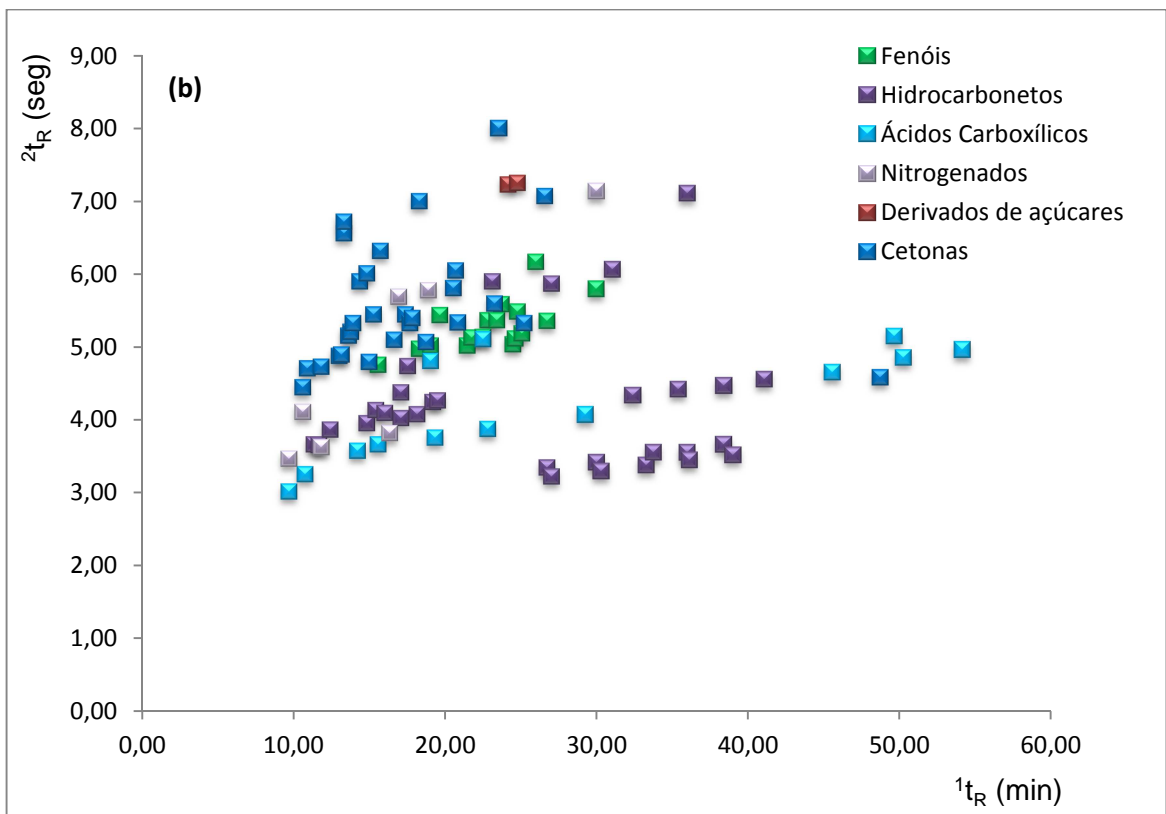
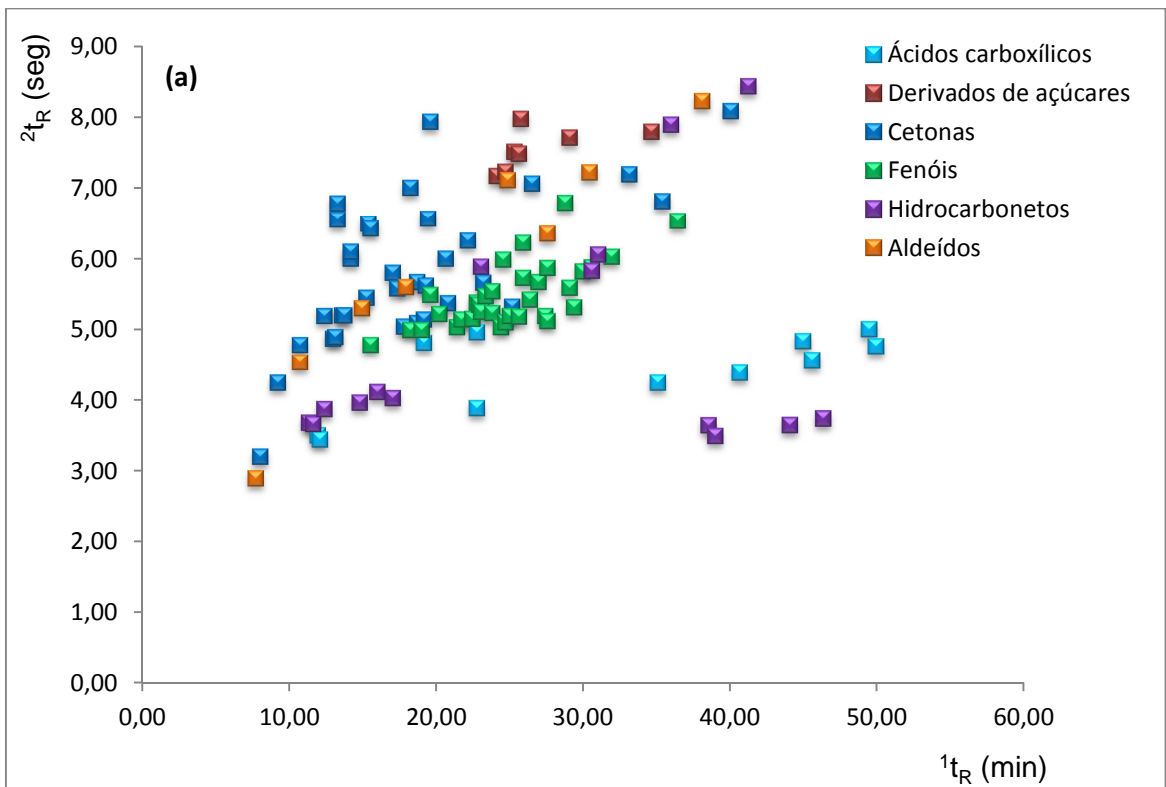


Figura 22: Gráficos de Dispersão para os compostos tentativamente identificados por GCxGC/TOFMS no bio-óleo de EN (a) e bio-óleo de AM (b).

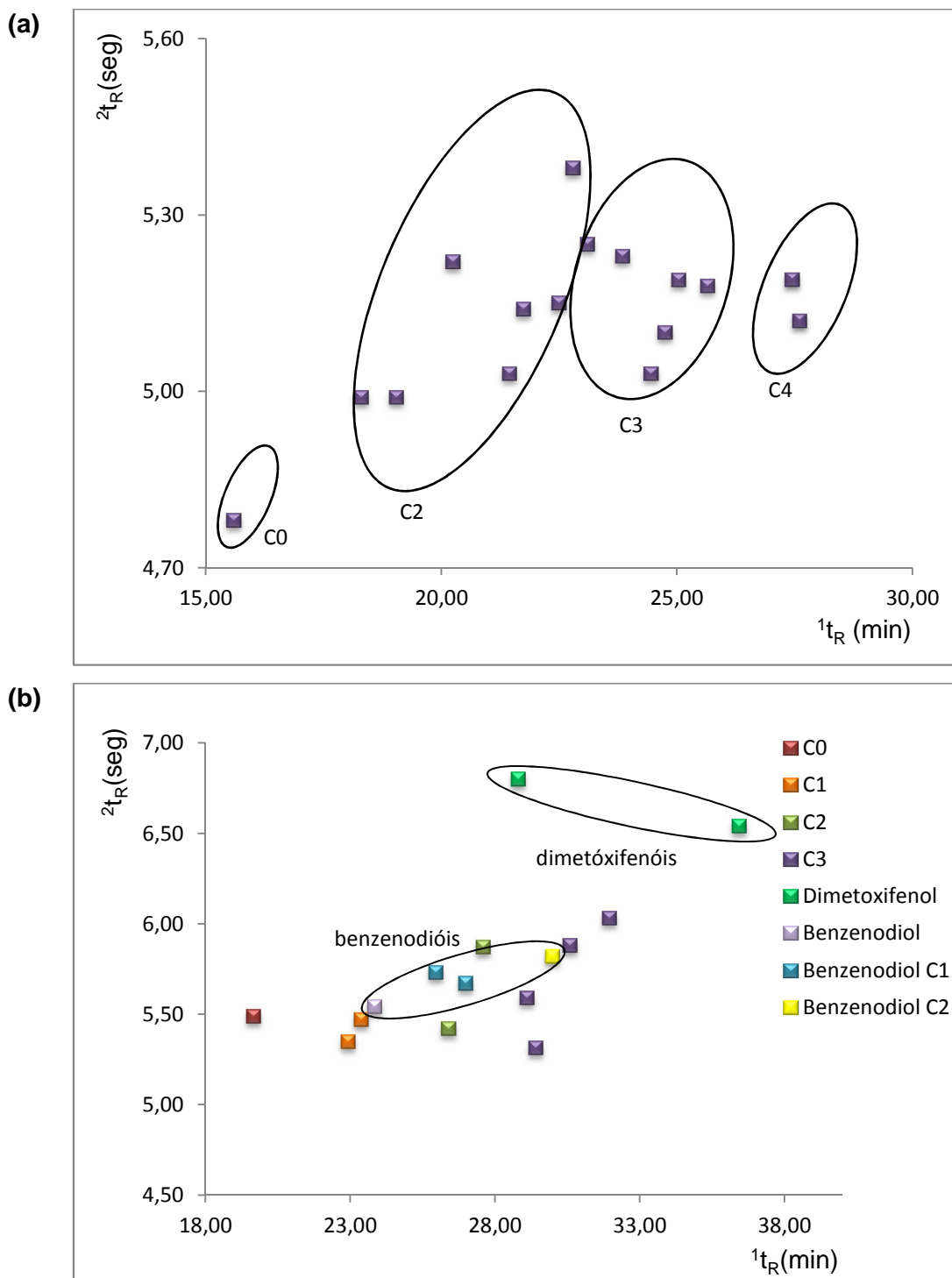


Figura 23: Gráficos de Dispersão para os fenóis tentativamente identificados por GCxGC/TOFMS no bio-óleo de EN. **(a)** alquilfenóis e **(b)** benzenodióis, metóxiifenóis e dimetóxiifenóis. Os compostos estão representados de acordo com a cadeia carbônica ligada ao fenol, sendo C0 nenhuma cadeia lateral, C1 representa uma metila, C2 dois carbonos, C3 três carbonos e C4 quatro carbonos ligados à cadeia principal do fenol.

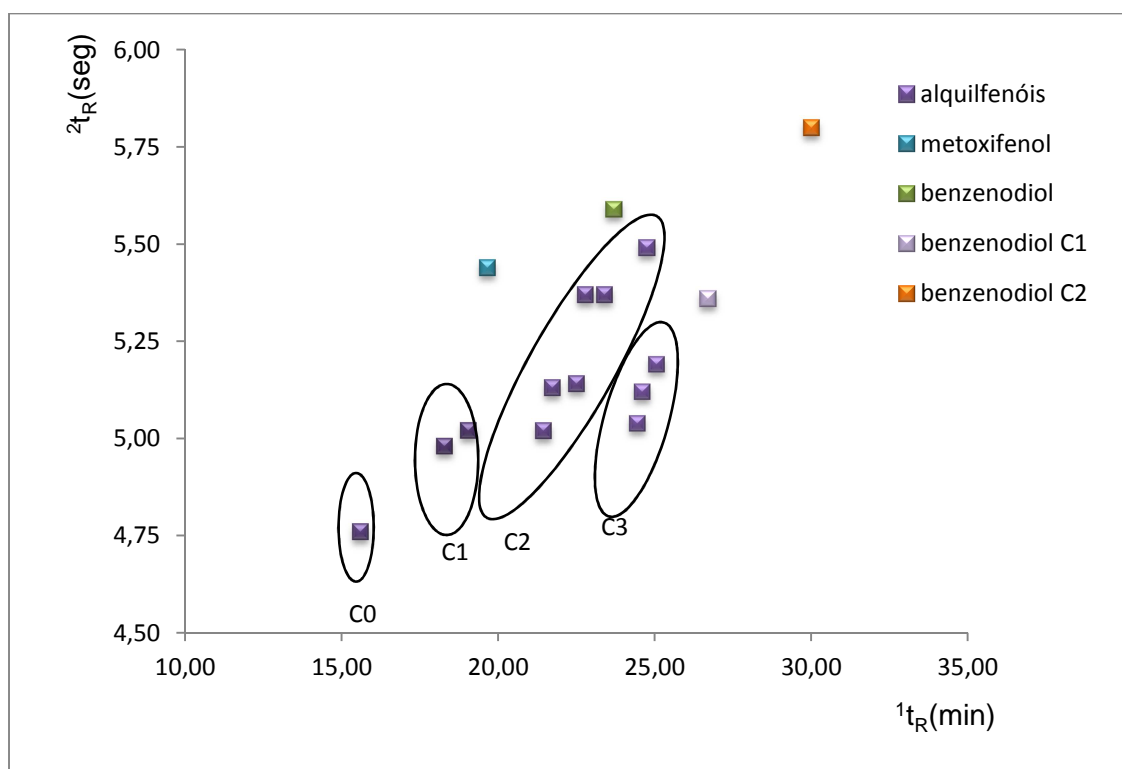


Figura 24: Gráfico de Dispersão para os compostos tentativamente identificados por GCxGC/TOFMS na classe dos fenóis para o bio-óleo de AM. Os compostos apresentam-se subdivididos em alquilfenóis, metóxfenóis e benzenodióis. Para os alquilfenóis os compostos estão representados de acordo com a cadeia carbônica ligada ao fenol, sendo C0 respectivo ao fenol, C1 representa um carbono ligado ao fenol, C2 representa dois carbonos ligados ao fenol e C3 representa três carbonos ligados ao fenol. Para os benzenodióis, o composto que apresenta um carbono ligado ao benzenodiol está descrito como benzenodiol C1, e o composto que apresenta dois carbonos ligados ao benzenodiol está representado por benzenodiol C2.

Observa-se para os alquilfenóis e metóxfenóis distribuição espacial dos analitos de acordo com o número de carbonos substituintes do grupo fenol e metóxfenol, sendo a separação essencialmente obtida na 1^D . Para os alquilfenóis, o fenol, por ser o composto mais volátil na série homóloga é o primeiro a eluir, seguido pela eluição dos compostos que apresentam um carbono substituído ao fenol, dois carbonos e por fim compostos que apresentam três e quatro carbonos substituídos ao fenol, estes com maior peso molecular. Mesmo critério é observado para a classe dos benzenodióis e metóxfenóis, nesta classe também se observa a identificação de dimetóxfenóis, os quais apresentam maior afinidade pela fase estacionária da coluna da 2^D devido à maior polaridade destes compostos, verificando-se assim, maior tempo de eluição na 2^D , tempos aproximadamente entre 6,5- 6,8 seg.

Para o Gráfico de Dispersão da classe dos hidrocarbonetos tentativamente identificados nos bio-óleo de EN e AM (**Figura 25**), verifica-se agrupamento dos alquilbenzenos, poliaromáticos e hidrocarbonetos acíclicos, sendo que os compostos poliaromáticos apresentam maior tempo de eluição da 2^D , devido à maior polaridade (devido aos elétrons π) destes compostos comparados os demais hidrocarbonetos

tentativamente identificados. Os alquilbenzenos e os hidrocarbonetos acíclicos são separados essencialmente por volatilidade.

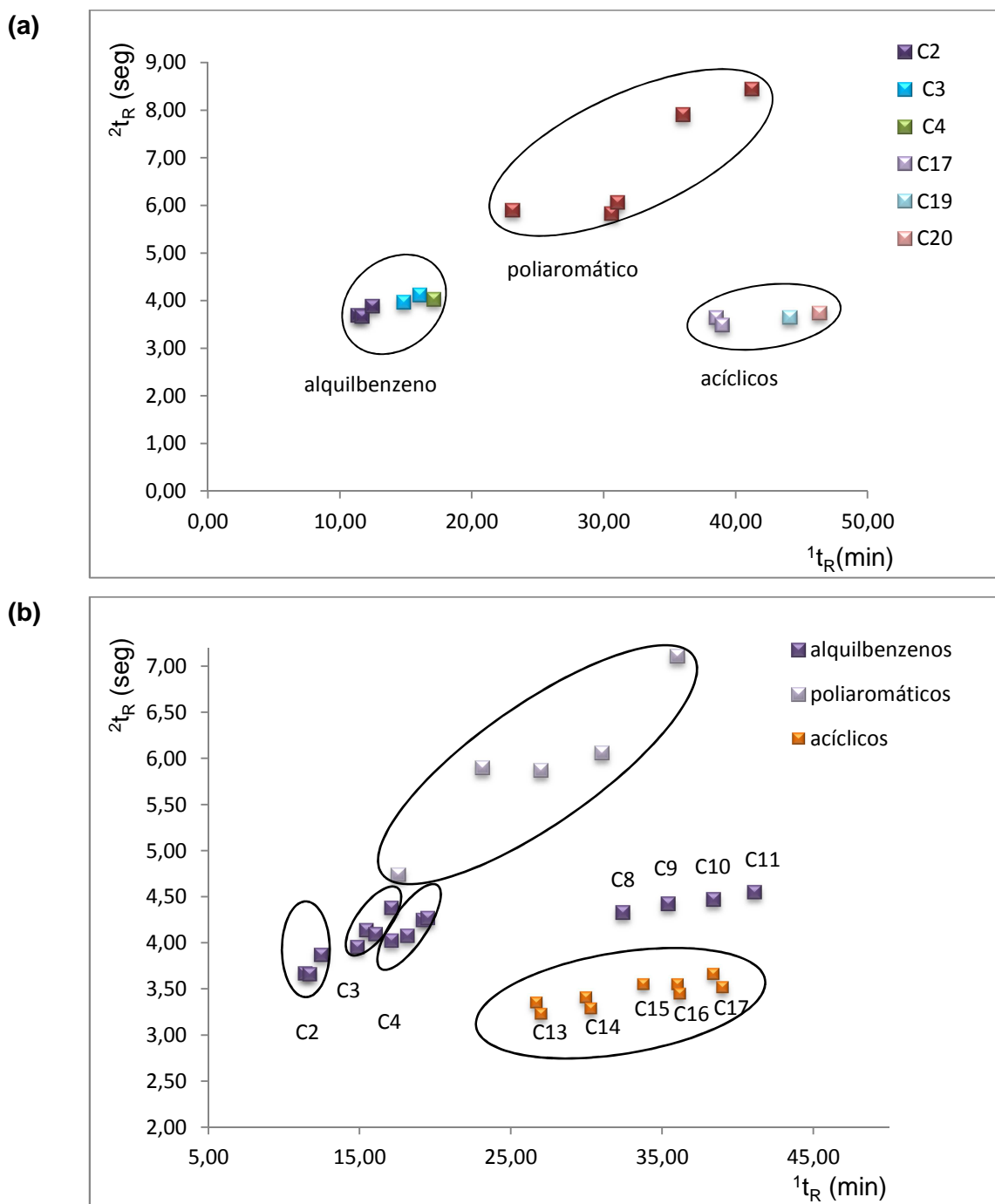


Figura 25: Gráficos de Dispersão para os compostos tentativamente identificados por GCxGC/TOFMS na classe dos hidrocarbonetos do bio-óleo de EN **(a)** e AM **(b)**. Na subclasse dos alquilbenzenos está representado o número de carbonos ligados ao benzeno, na subclasse dos acíclicos tem-se a representação do número de átomos da cadeia carbônica do hidrocarboneto.

Para a classe dos ácidos carboxílicos, **Figura 26**, predominam os ácidos acíclicos, os quais seguem separação devido à cadeia carbônica, separação sendo essencialmente por volatilidade, portanto, na 1D .

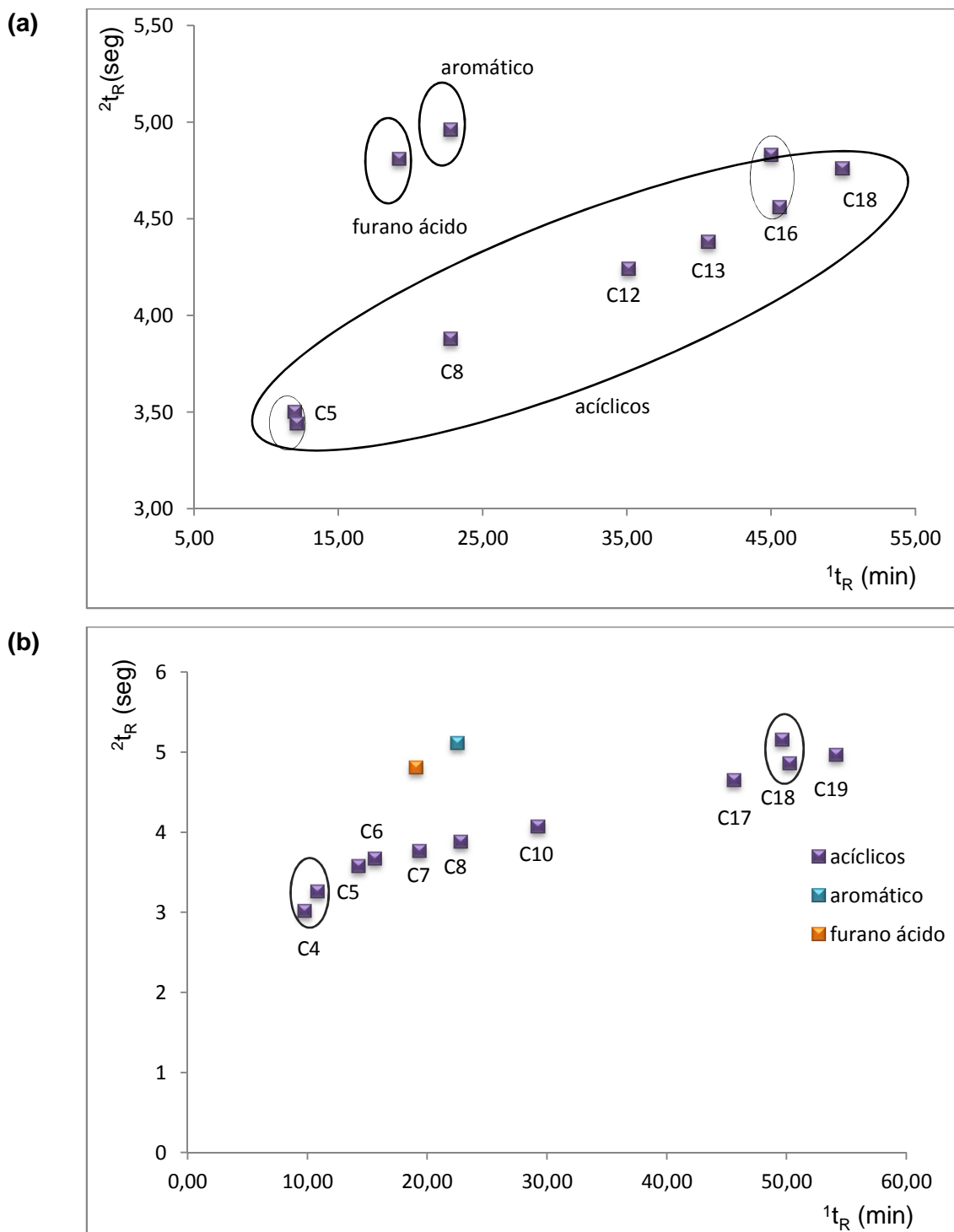


Figura 26. Gráficos de Dispersão para os compostos tentativamente identificados por GCxGC/TOFMS na classe dos ácidos carboxílicos do bio-óleo de EN (a) e AM (b). Na subclasse dos acíclicos tem-se a representação do número de átomos da cadeia carbônica.

4.3.2 Análise semi-quantitativa dos bio-óleos

Na **Figura 27** apresentam-se as áreas percentuais e o número total de compostos representativos para as classes de compostos tentativamente identificados nas frações

orgânicas dos bio-óleos de EN e AM de manga. As classes dos ésteres e éteres estão ampliadas devido à baixa área percentual representativa destas classes.

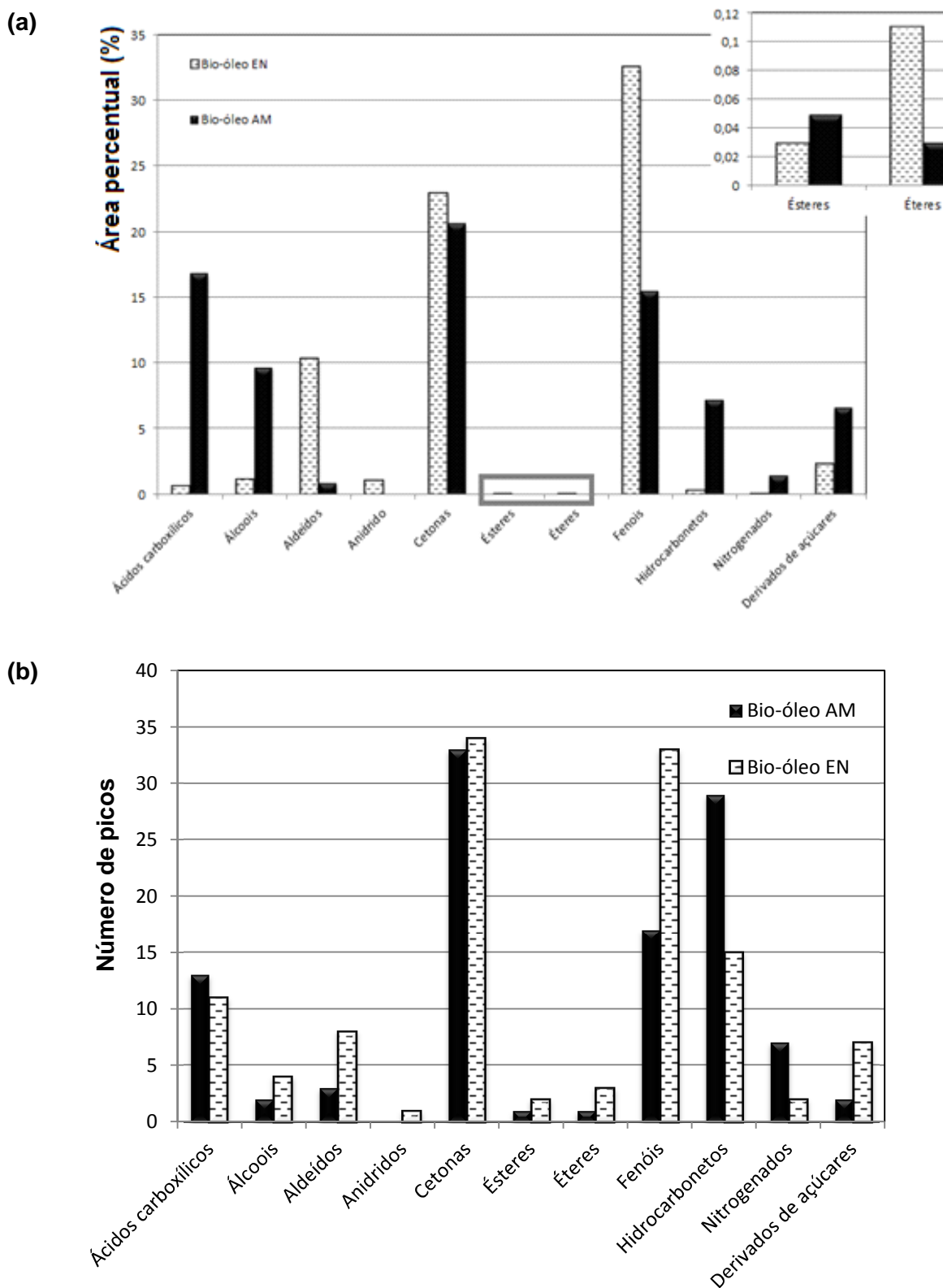


Figura 27: Distribuição das áreas percentuais (a) e do número de compostos (b) das classes dos compostos tentativamente identificados nos bio-óleo de EN e AM através da análise por GC×GC/TOFMS. Classe dos ésteres e éteres ampliadas para melhor visualização.

Através das análises de GCxGC/TOFMS identificou-se para o bio-óleo de EN (**Figura 27(a)**) os fenóis como classe majoritária (32,6%), seguido pela classe das cetonas (23,0%) e aldeídos (10,4%), sendo esta classe composta predominantemente pelo 5-(hidróximetil)-2-furanocarboxaldeído que apresenta área de 7,5%.

Os fenóis, classe majoritária, estão detalhados na **Figura 28**, na qual se apresenta os fenóis divididos em subclasses com respectivas áreas percentuais.

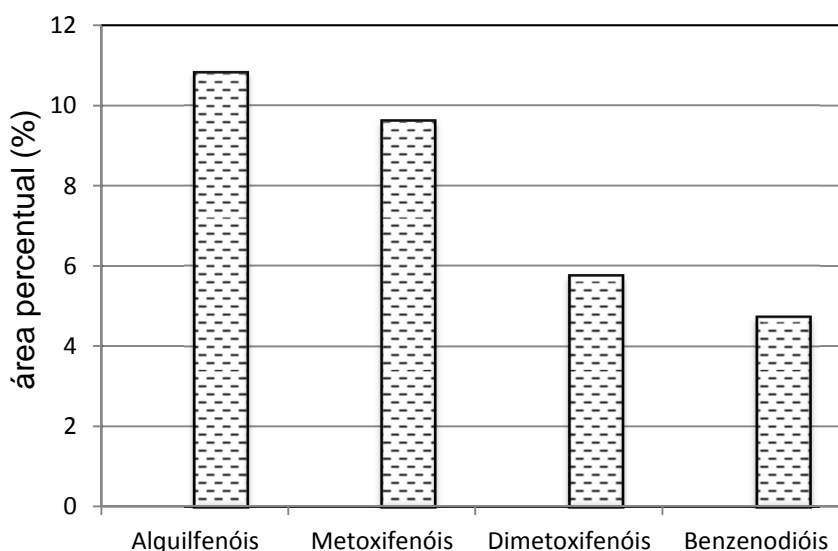


Figura 28. Distribuição das áreas percentuais para a classe dos fenóis tentativamente identificados por GCxGC/TOFMS no bio-óleo de EN, agrupados em alquilfenóis, metóxifenóis, dimetóxifenóis e benzenodióis.

Através da **Figura 28**, verifica-se que os alquilfenóis (10,8%) apresentam maior área percentual, seguido pelos metóxifenóis (9,6%), dimetóxifenóis (5,8%) e benzenodióis (4,7%), sendo que a subclasse dos dimetóxifenóis é formada quase exclusivamente pelo composto 2,6-dimetóxfenol (5,6%). Este composto, também conhecido como siringaldeído, apresenta ampla aplicação na indústria alimentícia, sendo utilizado como aditivo e flavorizante em alimentos.⁷⁶

Os fenóis são derivados da degradação da lignina. As unidades básicas da lignina são classificadas de acordo com o grau de metoxilação do anel, desta forma os alquilfenóis são derivados da unidade básica *p*-hidróxi-fenil, metóxifenóis são derivados do guaiacil, e compostos que apresentam duas unidades metóxi ligadas ao anel são derivados do siringil.¹²⁴

Referente ao bio-óleo de AM, (**Figura 27(a)**) a caracterização utilizando a técnica de GCxGC/TOFMS, apresentou como classe majoritária as cetonas (20,6%), seguida pelos ácidos carboxílicos (16,8%) e pelos fenóis (15,5%). A elevada formação de cetonas pode ser devido à presença de quantidades maiores de hemicelulose na composição da

AM de manga. Em estudo referente aos produtos de degradação dos constituintes da biomassa, apresenta-se maiores formações de compostos pertencentes à classe das cetonas para a degradação da hemicelulose.⁸⁶

Ainda para o bio-óleo de AM, na classe dos ácidos carboxílicos destacam-se dois compostos com áreas percentuais elevadas são eles, o ácido octadecenóico (9,8%) e o ácido octadecanóico (5,0%), como já exposto os ácidos carboxílicos são derivados da degradação dos triglicerídeos presentes na AM de manga. Concordância entre os dados obtidos é verificada ao analisar a classe dos hidrocarbonetos, na qual se obteve maior área percentual para o heptadeceno (1,7%) e heptadecano (2,7%) em relação aos demais hidrocarbonetos. A formação desses compostos é devida à degradação dos ácidos octadecenóico e ácido octadecanóico respectivamente, nos quais tem-se a remoção de CO₂ da molécula resultando na formação dos hidrocarbonetos descritos.

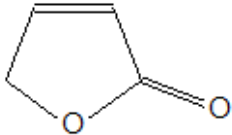
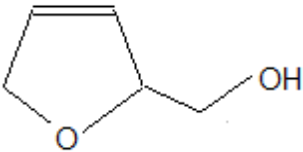
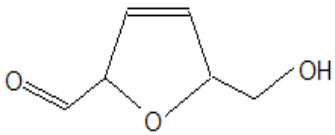
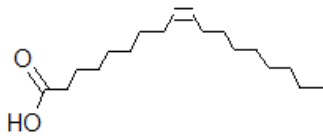
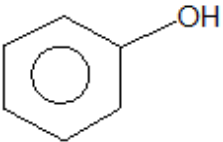
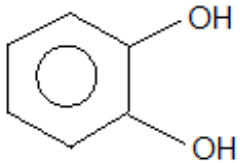
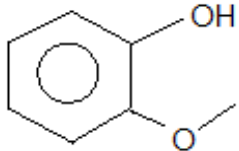
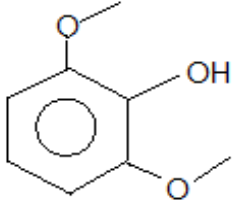
Para a classe dos fenóis tentativamente identificados no bio-óleo de AM, dois compostos podem ser destacados devido à maior área percentual, o composto 1,2 benzenodiol (5,6%), também descrito como catecol, e o fenol (5,9%). Os fenóis presentes no bio-óleo de AM caracterizam-se pela predominância de aquilfenóis (9,6%) e benzenodióis (6,0%), para compostos classificados como metóxi-fenóis somente um composto foi tentativamente identificado o 2-metóxi-fenol (0,07 %) o qual apresenta baixa área percentual.

A **Tabela VII** apresenta a caracterização dos cinco compostos majoritários através da análise por GCxGC/TOFMS, com respectivas fórmulas e áreas percentuais para o bio-óleo de EN e AM.

Novamente verifica-se diferença entre os compostos majoritários identificados para o bio-óleo de EN e AM, obtendo-se para o bio-óleo de EN a 2(5H) furanona como composto majoritário e dentre os cinco compostos três são pertencentes a classe dos fenóis (fenol, 2,6-dimetóxi fenol e 2-metóxi fenol). Para o bio-óleo de AM verifica-se como composto majoritário o ácido octadecenóico (9,82%) com área percentual próxima ao composto 2-furanometanol (9,46%), dois compostos fenólicos estão classificados dentre os majoritários o 1,2 benzenodiol e o fenol.

As diferenças encontradas para a composição do bio-óleo de EN e AM podem ser atribuídas à constituição das biomassas que diferem entre si, pois um dos parâmetros que influenciam a composição do bio-óleo é a composição da biomassa utilizada na pirólise. Desta forma a composição predominantemente fenólica no bio-óleo de EN é devido ao maior teor de lignina do endocarpo e a maior quantidade de cetonas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos no bio-óleo de AM são devidos ao maior teor de hemicelulose, celulose e triglicerídeos da amêndoa.

Tabela VII: Compostos majoritários tentativamente identificados nos bio-óleo de EN e AM obtidos a 450 °C, através da análise por GCxGC/TOFMS.

Composto	Estrutura	Área percentual	
		Bio-óleo EN	Bio-óleo AM
2(5H) furanona		9,4%	7,5%
2-furanometanol		-----	9,5%
5-(hidróximetil)-2-furfural		7,5%	-----
Ácido octadecenóico		-----	9,8%
Fenol		6,5%	5,9%
1,2-benzenodiol		-----	5,8%
2-metóxi-fenol		3,4%	-----
2,6-dimetóxi-fenol		5,6%	-----

Na literatura não há trabalhos referentes à pirólise de resíduos de manga, entretanto, estudos que realizaram a caracterização de bio-óleos obtidos de diferentes biomassas, através do processo de pirólise rápida apresentam alguns compostos comuns aos tentativamente identificados no bio-óleo de resíduo de manga.

*Moraes. et.al.*⁷⁹ realizaram um estudo sobre o bio-óleo obtido na pirólise rápida de casca de arroz e caroço de pêssgo (neste utilizando somente a parte lignocelulósica da biomassa, ou seja, removeu-se a amêndoa encontrada no interior do caroço) e subsequente caracterização através da técnica de GCxGC/TOFMS. Nas análises qualitativas e semi-quantitativas, verificou-se entre os compostos majoritários para o bio-óleo de casca de arroz o tolueno (10,8%), metóxifenol (14,1%) benzenodiol (10,5%), C2 benzeno (6,9%), fenol (4,8%) e furanometanol (2,3%), e como classes majoritárias os fenóis, cetonas e hidrocarbonetos, as quais apresentaram áreas percentuais de aproximadamente 40%, 18% e 15% respectivamente. Para o bio-óleo de caroço de pêssgo identificou-se como compostos majoritários o furfural (8,8%), C1 metóxifenol (5,2%), metóxifenol (4,9%), anidrido acético (4,9%) e dimetóxi fenol (3,1%), dentre as classes que apresentaram maior área percentual encontram-se os fenóis, cetonas e aldeídos, os quais apresentaram áreas percentuais de aproximadamente 40%, 28% e 18% respectivamente.

A composição de tais bio-óleos se assemelha ao bio-óleo de EN pela elevada quantidade de compostos fenólicos, isto pode ser devido à constituição das biomassas casca de arroz e caroço de pêssgo que também apresentam teores de lignina em suas constituições como o endocarpo de manga.⁷⁹

*Onorevoli. et al.*⁸¹ estudou o óleo vegetal e o bio-óleo da pirólise da semente de *Crambe abyssinica*. Antes do processo de pirólise, o óleo vegetal da semente foi removido através de diferentes métodos de extração (prensagem, soxhlet e extração com propano comprimido). A caracterização qualitativa e semi-quantitativa dos bio-óleos obtidos através da pirólise da torta residual (semente após processos de extração) foi realizada através da técnica de GCxGC/TOFMS. As classes majoritárias identificadas para os bio-óleos diferem de acordo com o processo de extração do óleo vegetal utilizado, entretanto verificam-se como classes majoritárias os fenóis, hidrocarbonetos, ácidos e compostos nitrogenados. Comparando-se a constituição da AM de manga e a da semente de *Crambe abyssinica*, verifica-se a presença de triglicerídeos em ambas biomassas, entretanto para o estudo relatado parte dos triglicerídeos foi removida antes do processo de pirólise, isto pode ter resultado da distinta composição do bio-óleo de semente de *Crambe abyssinica* e AM de manga.

A caracterização detalhada do bio-óleo possibilita determinar qual a sua melhor utilização. Alguns bio-óleo apresentam compostos que se destacam pela elevada área

percentual, tornando-se interessante o isolamento e utilização deste composto específico. Podemos citar como exemplo o trabalho desenvolvido por *Faccini et.al.*⁷⁶ sobre a pirólise de resíduo da indústria de papel e celulose, mais especificamente do resíduo do digestor. Neste trabalho o bio-óleo obtido foi analisado através da técnica de GCxGC/TOFMS, o qual apresentou como composto majoritário o 2,6-dimetóxi-fenol chegando a valores de concentração de 45 mg/L. Este composto apresenta grande utilização na indústria, desta forma torna-se interessante técnicas de isolamento para remoção e utilização deste composto em específico.

Entretanto alguns bio-óleos apresentam grande quantidade de compostos em baixas concentrações, tornando-se o isolamento de um componente específico oneroso e caro, desta forma torna-se mais vantajosa a separação e utilização do bio-óleo em diferentes frações com mesmos grupos funcionais (separação por classe de compostos).²⁸ Levando-se em conta a composição definida após a caracterização dos bio-óleos EN e AM pela técnica de GCxGC/TOFMS, pode-se ressaltar que a utilização dos bio-óleo através da separação por classe de compostos torna-se mais vantajosa.

A expressiva área percentual da classe dos fenóis, obtida para o bio-óleo de EN possibilita utilização como substituinte dos fenóis de origem fóssil. Os fenóis podem ser utilizados em resinas fenol-formaldeído, sendo que a substituição de até 50% de fenóis obtidos em bio-óleo pode ser realizada sem ocasionar prejuízos à qualidade da resina. Cetonas e aldeídos identificados podem ser extraídos do bio-óleo e utilizados na indústria alimentícia, como aditivos e flavorizantes.¹²

Para o bio-óleo de AM, por apresentar maior área percentual de compostos pertencentes à classe dos ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos, podem ser utilizados processos de *upgrading* para remoção de maior quantidade de oxigênio e assim facilitar a utilização do bio-óleo como biocombustível de segunda geração.

4.3.3 Resolução da GCxGC/TOFMS

A maioria das coeluições apresentadas na análise monodimensional foram resolvidas pela técnica de GCxGC/TOFMS. Esta técnica alia as vantagens do sistema de GCxGC com as do detector TOFMS, amplificando a resolução de forma expressiva. De forma geral, o sistema GCxGC possibilita a separação na ²D de compostos coeluídos na primeira dimensão com maior detectabilidade e sensibilidade, e além disso, o detector TOFMS possibilita informações estruturais dos analitos e deconvolução espectral.

A seguir estão representadas separações de compostos os quais apresentam mesmo tempo de eluição na ¹D, entretanto por apresentarem diferença em relação a

suas polaridades foi possível a separação dos compostos na ²D, através da interação diferenciada dos analitos com a fase estacionária da coluna da ²D.

A identificação do composto 1,2 benzenodiol e um composto derivado de açúcar, presentes no bio-óleo de AM, **Figura 29**, somente foi obtida através de separação na ²D. A separação destes dois compostos foi de suma importância, pois o composto 1,2 benzenodiol (catecol) apresenta-se como um dos cinco compostos majoritário do bio-óleo de AM. A coeluição deste composto com um derivado de açúcar na ¹D pode ter sido o fator pelo qual tal composto não foi tentativamente identificado na análise monodimensional.

A **Figura 30** apresenta uma região ampliada do diagrama 3D referente ao bio-óleo de EN de manga, pode-se observar dois compostos que se apresentam totalmente co-eluidos na ¹D e por apresentarem diferentes polaridades puderam ser separados na ²D. Dentre estes compostos foi tentativamente identificado o composto 4-(1-propenil)-2-metóxi fenol (E) que apresenta área percentual de 0,9%. O composto que coeluiu com ele na ¹D não pode ser tentativamente identificado usando o índice de retenção, apesar de ser identificado pela biblioteca do equipamento como 1,2,3-trimetóxi benzeno com elevada similaridade (796) apresentou índice de retenção calculado diferindo do índice encontrado na literatura em aproximadamente 100 unidades em módulo.

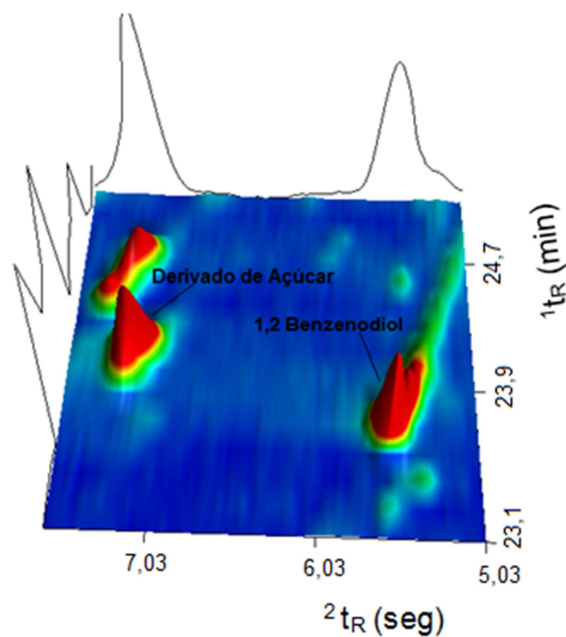


Figura 29: Exemplo de resolução na GC×GC: Ampliação de região do diagrama 3D obtido pela análise do bio-óleo de AM através de GC×GC/TOFMS, demonstrando a separação entre o pico do 1,2-benzenodiol e o pico de um derivado de açúcar, com tempos de retenção na 1D muito semelhantes, porém com diferentes tempos de retenção na 2D . Condições de análise estão descritas na parte experimental item 3.7.2.2.

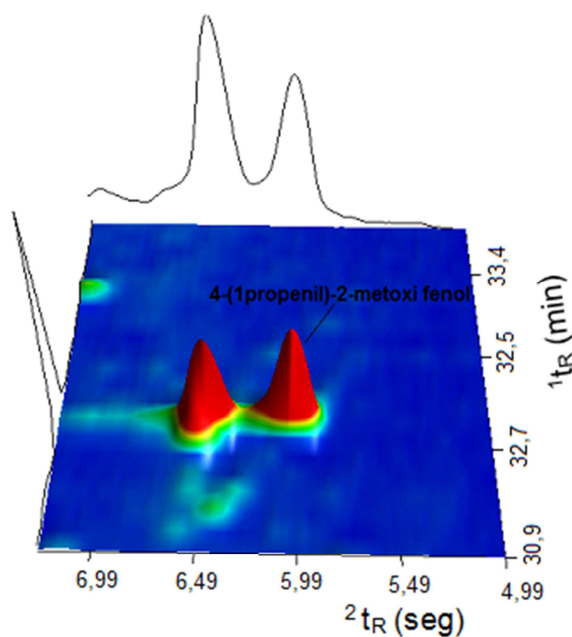


Figura 30: Exemplo de resolução na GC×GC: Ampliação de região do diagrama 3D obtido pela análise do bio-óleo de EN através de GC×GC/TOFMS, demonstrando separação na 2D de compostos que se apresentam coeluidos na 1D . O pico com 1t_R 31,95 min e 2t_R 6,03 seg refere-se ao composto 4-(1-propenil)-2-metóxi fenol (E) e o pico com 1t_R 31,95 min e 2t_R 6,47 seg, este não identificado. Condições de análise estão descritas na parte experimental item 3.7.2.2.

Cabe ressaltar também a possibilidade de deconvolução espectral, outra ferramenta que auxilia na separação dos compostos. Analitos que apareceram coeluidos tanto na 1D e 2D por apresentarem grande semelhança em seus pontos de ebulição e polaridade, foram separados por seus espectros de massas através da deconvolução espectral, devido a diferenças entre eles. Durante o processo de deconvolução espectral o *software* determina uma massa única que diferencia o espectro de um determinado analito e o de um outro em coeluição, esta ferramenta somente é possível devido ao analisador utilizado (TOFMS) apresentar elevada taxa de aquisição de dados. Como exemplo, a separação dos compostos 2(5H) furanona e dihidro-2(3H)-furanona (**Figura 31**) atribuída à ferramenta de deconvolução espectral. Tais compostos foram tentativamente identificados em ambos bio-óleos (EN e AM), estando a 2(5H) furanona entre os cinco compostos majoritários, demonstrando dessa forma, a importância da separação dos compostos relatados.

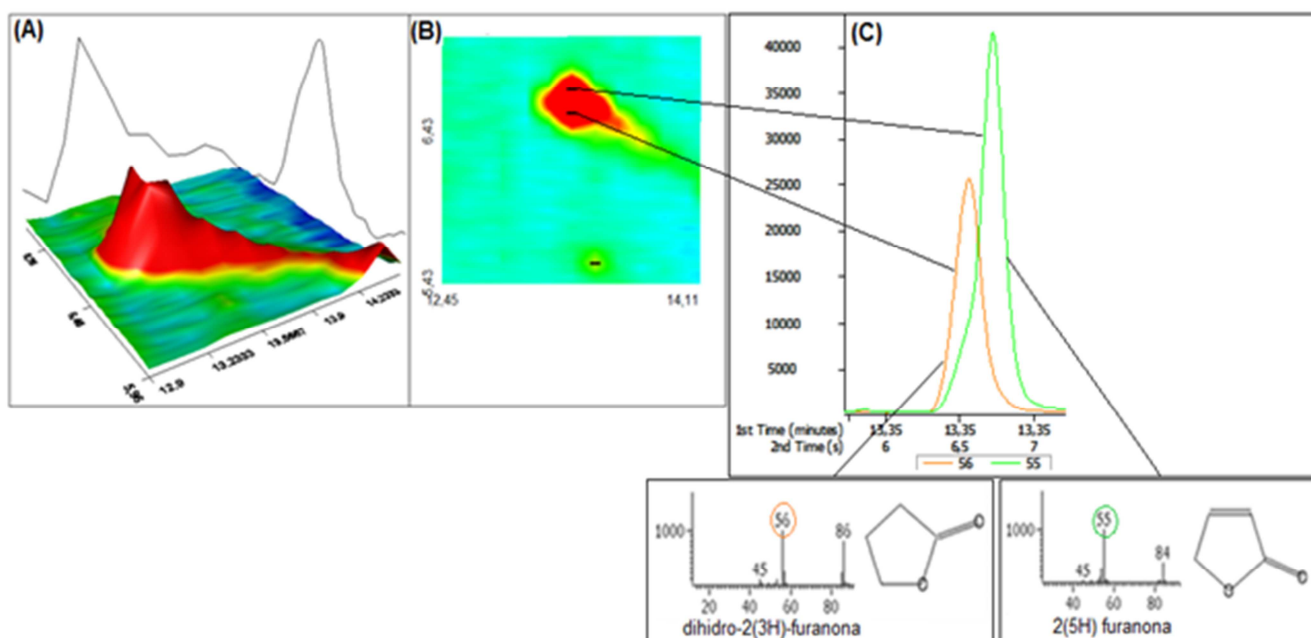


Figura 31: Exemplo de resolução na GCxGC: Separação dos picos correspondentes aos compostos 2(5H) furanona e dihidro-2(3H)-furanona através da ferramenta de deconvolução espectral. **(A)** Ampliação de região do diagrama 3D do bio-óleo de AM, **(B)** ampliação de região do diagrama de cores da mesma amostra, **(C)** Cromatograma reconstruído para os íons 55 e 56 correspondentes aos compostos 2(5H) furanona e dihidro-2(3H)-furanona, respectivamente. *Condições de análise estão descritas na parte experimental item 3.7.2.2.*

Comparando os resultados obtidos das análises por GC×GC/TOFMS com os obtidos pela técnica de GC/qMS (**Tabela VIII**), verifica-se o ganho obtido na utilização da técnica cromatográfica bidimensional. Diferenças no número de compostos tentativamente identificados são resultados de coeluições na análise monodimensional (alguns exemplos já expostos) e maior detectabilidade e sensibilidade da técnica bidimensional.

Tabela VIII: Comparação entre o número de compostos tentativamente identificados nos bio-óleo EN e AM, utilizando as técnicas de cromatografia monodimensional e bidimensional (*A comparação é realizada para cada classe química identificadas em ambos bio-óleos.*)

Número de compostos tentativamente identificados				
Bio-óleo EN		Bio-óleo AM		Classes químicas
GC×GC/TOFMS	GC/qMS	GC×GC/TOFMS	GC/qMS	
33	12	17	3	Fenóis
34	7	33	4	Cetonas
11	1	13	3	Ácidos carboxílicos
8	6	3	-	Aldeídos
15	-	29	7	Hidrocarbonetos
2	-	7	-	Nitrogenados
7	-	2	-	Derivados de açúcares
1	-	-	-	Anidrido
2	-	1	-	Ésteres
3	-	1	-	Éteres
4	1	2	1	Álcoois
120	27	108	18	Total

Além da diferença do número de compostos tentativamente identificados, os resultados monodimensionais induzem a um erro na avaliação semi-quantitativa, devido a picos coeluidos, nos quais a área de um pico é somada à área de outro pico a este coeluido. Os resultados de área percentual (calculado pela normalização das áreas de todos os compostos identificados) obtidos na análise monodimensional demonstram uma distorção do valor quando comparado com a técnica bidimensional. Esse fato pode ser verificado nas classes majoritárias definidas para ambos bio-óleos nas duas técnicas.

Análises monodimensionais dos bio-óleos de EN apresentam a classe dos fenóis como majoritária, seguida pela classe dos aldeídos e após a classe das cetonas. Através da análise bidimensional verifica-se que a classe das cetonas apresenta maior área

percentual que a classe dos aldeídos. Para o bio-óleo de AM verifica-se como classe majoritária as cetonas na análise bidimensional, ao invés dos ácidos carboxílicos, classe majoritária identificada através das análises monodimensionais. Outro fator relacionado à análise semi-quantitativa deve-se aos cinco compostos majoritários, os quais diferenciaram-se quando comparado a técnica cromatográfica monodimensional com a bidimensional. A maior diferença em relação a este parâmetro encontra-se para o bio-óleo de AM, no qual a análise monodimensional não apresenta nenhum composto fenólico entre os cinco compostos majoritários, entretanto na análise bidimensional, dois compostos fenólicos são identificados entre os cinco majoritários.

4.4 RESUMO DOS RESULTADOS

- As análises imediatas do EN e AM apresentaram diferença sutil entre as biomassas, ressaltando maior teor de cinzas obtido para a AM, valores de $4,8\% \pm 0,1$.
- A partir das análises termogravimétricas, observa-se para o EN uma perda de massa de 98,5% até a temperatura de 650 °C, para a AM o estágio significativo de perda de massa (43%) é descrito para a faixa de temperatura de 250 °C a 350 °C. Nesta mesma análise também se constata que a composição do EN de manga apresenta maiores teores de lignina e celulose, enquanto a AM apresenta maior quantidade de hemicelulose.
- A avaliação da influência da temperatura no rendimento dos produtos de pirólise nas temperaturas de 450 °C/ 550 °C/ 650 °C, indicou que maiores rendimentos de bio-óleo do EN ($38,8\% \pm 2,64$) foram obtidos na temperatura de 650 °C enquanto para o bio-óleo de AM o maior rendimento ($28,7\% \pm 1,65$) foi obtido na temperatura de 450 °C.
- A avaliação da influência da temperatura na composição do bio-óleo, quando investigada através da análise FTIR, demonstrou que os espectros de infravermelhos foram muito semelhantes não sendo conclusiva para esta análise. Situação semelhante ocorreu para a análise por GC/qMS, indicando a temperatura de 450 °C como suficiente para produzir o bio-óleo.
- Nas análises realizadas através da GC/qMS foi possível tentativamente identificar 27 compostos no bio-óleo de EN e 18 compostos no bio-óleo de AM, fazendo uso de comparação dos espectros de massas experimental com os de biblioteca e cálculo de Índice de Retenção segundo Van den Dool & Kratz.
- O bio-óleo de EN analisado por GC/qMS configura-se como mistura de compostos majoritariamente oxigenados, sendo os fenóis a classe predominante, seguidos de cetonas e aldeídos. O bio-óleo de AM caracteriza-se pelo elevado teor de compostos

de ácidos carboxílicos e, para este bio-óleo também se observou quantidade considerável de hidrocarbonetos.

- A temperatura final de pirólise influenciou na formação dos compostos para o bio-óleo do EM, 6-(2-propenil)-2-metóxi fenol, 2-hidróxi 2-ciclopentenona, 2,3-hidróxi-1 indenona, 3-(4-hidróxi-metóxi fenil)-2-propenal e o ácido hexadecanóico e a formação dos compostos tetradecano, 2,3-dimetil-2-ciclopentenona, 2-metil fenol e o octadecano, para o bio-óleo de AM.
- Em termos de análise semi-quantitativa, não houve influências significativas, com a modificação da temperatura final de pirólise.
- Análise por GCxGC/TOFMS apresentou-se como ferramenta eficaz na caracterização destes bio-óleos, usando-se para tentativa identificação dos compostos, a comparação dos espectros de massa obtidos experimentalmente com os apresentados em biblioteca, utilização do índice de retenção segundo Van den Dool & Kratz, ordem de eluição dos compostos e estruturação de classes químicas no espaço bidimensional.
- Através das análises bidimensionais foram tentativamente identificados um número de 120 compostos para o bio-óleo de EN correspondendo a 72% do total de picos detectados na amostra. Referente ao bio-óleo de AM foram tentativamente identificados 108 compostos o que correspondeu a 83% do total de picos detectados na amostra.
- O elevado percentual de compostos tentativamente identificados em ambos bio-óleos indica a eficácia da utilização conjunta dos parâmetros definidos para a análise qualitativa (tentativa identificação dos compostos) das amostras.
- Utilizando-se a GCxGC/TOFMS identificou-se o bio-óleo de EN e AM como mistura de compostos pertencente à classe de fenóis, cetonas, aldeídos, ésteres, éteres, hidrocarbonetos, compostos nitrogenados, derivados de açúcares, anidridos, álcoois.
- Destaca-se como classes majoritárias para o bio-óleo de EN os fenóis (32,6%), cetonas (23,0%) e aldeídos (10,4%). Neste bio-óleo identificou-se como compostos majoritários a 2(5H) furanona, 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeído, fenol, 2,6-dimetóxi fenol, 2-metóxi fenol.
- A composição química para o bio-óleo de AM indica as cetonas (20,6%) como classe majoritária, seguida pelos ácidos carboxílicos (16,8%) e fenóis (15,5%). Como compostos majoritários identificou-se o 2-furanometanol, ácido octadecenóico, 2(5H)-furanona, fenol e 1,2-benzenodiol.
- Contrapondo-se os resultados obtidos para a composição química do bio-óleo de EN e AM, atenta-se para a maior complexidade da amostra de bio-óleo de EN sendo tentativamente identificada maior diversidade de compostos. Amostra de bio-óleo de

AM apresenta menor riqueza na diversidade de compostos e assim menor complexidade.

- A ferramenta de deconvolução espectral da GC×GC/TOFMS foi de grande importância na separação de diversos compostos que se apresentaram coeluídos na ¹D e ²D.
- A comparação dos resultados obtidos na GC/qMS com os obtidos na GC×GC/TOFMS demonstrou claramente a elevada diferença no número de compostos tentativamente identificados, justificando, assim, a utilização do sistema bidimensional.

5. Conclusões

5 CONCLUSÕES

Referente à influência da temperatura no rendimento dos bio-óleos obtidos via técnica de pirólise rápida, a temperatura de 650 °C maximiza o rendimento de bio-óleo do EN de manga ($38,8\% \pm 2,64$), entretanto para a AM, a temperatura de 450 °C é a que promove maior rendimento de bio-óleo ($28,7\% \pm 1,65$). A análise através da técnica de GC/qMS conduzida para averiguar a composição química das frações orgânicas dos bio-óleos de acordo com a temperatura utilizada no processo de pirólise, não mostrou diferenças significativas nas áreas percentuais dos compostos em relação a temperatura utilizada no processo. Somente a formação de alguns compostos foi influenciada pelo parâmetro modificado, os quais não apresentam-se como majoritários e suas aplicações na indústria não são extensas.

A partir dos resultados da influência da temperatura no rendimento e composição dos bio-óleos, pode-se propor a utilização de menores temperaturas (450 °C) no processo de pirólise para obtenção de bio-óleo de resíduo de manga, tendo em vista a questão econômica (menor demanda energética para obtenção do produto de interesse). Isto devido à obtenção de bio-óleo com semelhantes composições químicas nas diferentes temperaturas de pirólise.

A utilização da técnica de GC×GC/TOFMS aliada ao método de caracterização proposto mostra-se eficaz para a caracterização detalhada das frações orgânicas das amostras de bio-óleo. Por meio desta técnica a fração orgânica do bio-óleo de EN pode ser caracterizada como uma mistura de compostos oxigenados, com predominância de compostos fenólicos, seguido pela classe das cetonas e aldeídos, demonstrando o potencial para uso deste material na obtenção de resinas fenólicas, como flavorizantes na indústria alimentícia e aplicações na indústria farmacêutica. Na caracterização da fração orgânica do bio-óleo de AM fica evidente a diferença de composições entre os bio-óleos estudados, neste bio-óleo tem-se predominância da classe das cetonas, ácidos carboxílicos e fenóis, respectivamente, além de maior presença de compostos pertencentes aos hidrocarbonetos. Este material pode vir a ser empregado em processos de *upgrading* tendo como objetivo a remoção do teor de oxigênio e assim promover a inserção como biocombustível de segunda geração.

Em relação às técnicas cromatográficas utilizadas, a GC/qMS alcançou o objetivo proposto de verificar a influência da temperatura nas composições das amostras de bio-óleos, contudo para a caracterização detalhada dos bio-óleos, não se apresentou adequada, indicando o uso de técnicas que apresentam elevada resolução, caso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

Por fim, a proposta descrita nesta dissertação, que apresenta o bio-óleo obtido através do método de pirólise como alternativa para a diminuição da quantidade de resíduos agroindustriais de manga gerados durante o processamento da fruta, configura-se como interessante meio de aproveitamento dos resíduos, além de apresentar o bio-óleo como fonte de inúmeros insumos química para a indústria, tendo potencial para atuar como fonte complementar ao consumo dos combustíveis fósseis.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na presente dissertação é conduzido estudo inicial que propõe a utilização de resíduos agroindustriais da fruta manga na obtenção de produtos de maior valor agregado, bio-óleo, através do processo de degradação térmica na ausência de oxigênio (pirólise). Desta forma o aprofundamento de algumas questões pode auxiliar nessa proposta, visto que na literatura científica ainda não há estudos que objetivem tal aproveitamento destes resíduos. Algumas sugestões propostas para seguimento deste trabalho estão assim relatadas.

1. Análise das propriedades físico-químicas dos bio-óleos gerados, dentre elas viscosidade, poder calorífico, densidade, análise elementar e potencial hidrogeniônico, visando explorar o possível uso dos bio-óleos como biocombustíveis, dados relevantes sobretudo para o bio-óleo de AM que apresenta composição química com maior quantidade de hidrocarbonetos e menor diversidade de compostos.
2. Quantificação dos compostos que se apresentaram majoritários nos bio-óleos, com finalidade de melhor esclarecer suas composições químicas.
3. Caracterização da fração aquosa dos bio-óleos utilizando técnica de cromatografia em fase líquida, visando explorar a amostra de bio-óleo como um todo.
4. Usar métodos de isolamento da classe dos fenóis, para o bio-óleo de EN devido a sua composição química rica em compostos fenólicos, visando assim à utilização dos fenóis como insumo químico, podendo mencionar o emprego em resinas fenóis-formaldeído.
5. Emprego de processo de pirólise catalítica para a desoxigenação do bio-óleo de AM, pretendendo a utilização como possível biocombustível de segunda geração.

7. Referências

7. REFERÊNCIAS

1. Chandra, R.; Takeuchi, H.; Hasegawa, T., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, p. 1462– 1476, 2012.
2. Maciel, G. P. S., "Estudo da fração aquosa proveniente da pirólise da palha da cana-de-açúcar." (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2011.
3. Duman, G.; Okutucu, C.; Ucar, S.; Stahl, R.; Yanik, J., *Bioresource Technology*, v. 102, p.1869-1878, 2011.
4. Pattiya, A.; Suttibak, S., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 95, p. 227– 235, 2012.
5. Martins, A. F.; Diniz, J.; Stahl, J. A.; Cardoso, A.L., *Química Nova*, v.30, p. 873-878, 2007.
6. Huber, K.; Queiroz, J.H.; Moreira, A.V.B.; Ribeiro, S.M.R., *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, v.6, p. 640-654, 2012.
7. Önal, E.P.; Uzun, B. B.; Pütün, A.E., *Fuel Processing Technology*, v.92, p. 879– 885, 2011.
8. Vieira, P.A.F.; Queiroz, J.H.; Vieira, B.C.; Mendes, F.Q.; Barbosa, A. A.; Muller, E.S.; Santana, R.C.O.; Moraes, G.H.K., *Alim. Nutr.*, v.20, p.617-623, 2009.
9. Henrique, M.A.; Silvério, A.H.; Neto, W.P.F.; Pasquini, D., *Journal of Environmental Management*, v. 121, p.202-209, 2013.
10. Dermirbas, A., *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v.93, p.39-43, 2005.
11. Manara, P.; Zabaniotou, A., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, p. 2566– 2582, 2012.
12. Bridgwater, A. V., *Thermal Science*, v. 8, n. 2, p. 21-49, 2004
13. Mohammad, I. J.; Mohammad, G. R.; Ashfaq, A.C.; Ashwath, N., *Energies*, v. 5, p. 4952-5001, 2012.
14. Moraes, M.S.A.; Georges, F.; Almeida, S.R.; Damasceno, F.C.; Maciel, G.P.S.; Zini, C.A.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B., *Fuel Processing Technology*, v. 101, p.35–43, 2012.
15. Miranda, R.; Martinez, D.B.; Blanco, C.S.; Villarreal, H.M.G.; Cantu, J.M.R., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v.86, p. 245–251, 2009.
16. Tessarolo, N.S.; dos Santos, L.R.M.; Silva, R.S.F.; Azevedo, D.A., *Journal of Chromatography A*, v. 1279, p. 68 - 75, 2013.
17. Nascimento, A. E.; Veloso, D, P.; Morais, S.A.L., *J. Braz. Chem. Soc.*, v.1, n.2, 1990.

18. Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Solantausta, Y., *Energy & Fuels*, v. 17, p. 433-443, 2003.
19. Sreeletha, E.D.; Ganesh, A., *Biom. Bioenergy*, v. 27, p. 265-75, 2004.
20. Garcia-Perez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy C., *Biom. Bioenergy*, v.31, p. 222-42, 2007.
21. Salehi, E.; Abedi, J.; Harding, T., *Energy & Fuels*, v. 23, n. 7, p. 3767-3772, 2009.
22. Pedroso, M.P.; Godoy, F.A.L.; Fidélis, V.H.C.; Ferreira, C.E.; Poppi, J.R.; Augusto, A., *Química Nova*, v.32, p. 421-430, 2009.
23. Liu, Z.; Phillips, J. B., *Journal of Chromatography Sciences*, v. 29, p. 227-231, 1991.
24. Djokic, M.R.; Dijkmans, T.; Yildiz, G.; Prins, W.; Geem, K.M.V., *Journal of Chromatography A*, v.1257, p.131-140, 2012.
25. Goldemberg, J., *Química Nova*, v.32, n.3, p. 582-587, 2009.
26. Editorial, *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 1923, 2008.
27. www.agricultura.gov.br, acessado em 03/04/2014.
28. Weerachanchai, P.; Tangsathikulchai, C.; Tangsathikulchai, M., *Korean J. Chem. Eng.*, v. 28, n. 12, p. 2262-2274, 2011.
29. Commandré, M.J.; Lahmidi H.; Salvador S.; Dupassieux N., *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 837-844, 2011.
30. Rodrigues, J.A.R., *Química Nova*, v. 34, n. 7, p.1242-1254, 2011.
31. Adsul, M.G.; Singhvi, M.S.; Gaikawai, S.A.; Gokhale, D.V., *Bioresour. Technol.*, v.102, p.4304-4312, 2011.
32. Demirbas, A., *Energy Conversion & Management*, v. 42, p. 1357-78, 2001.
33. Guedes, C.L.B., et.al., *Química Nova*, v. 33, p. 781-786, 2010.
34. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R., *Química Nova*, v. 30, p. 667-676, 2007.
35. Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H., *Energy & Fuels*, v. 20, p. 848-889, 2006.
36. Pao, H.; Fu, H., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 25, p. 381-392, 2013.
37. Scheneider, J.K., "Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas com analisador quadrupolar na caracterização do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar." (Dissertação de mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2013.

38. Ferreira, V.F.; da Rocha, D.R.; da Silva, F.C., *Química Nova*, v. 32, n.3, p.623-638, 2009.
39. Peters, B., *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 1993–1998, 2011.
40. Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q.; Kneale, B., *Journal of chromatography A*, v.1228, p. 3317-3325, 2011.
41. Torri, I. Dalla V., “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.” (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2013.
42. Ramos, L.P., *Química Nova*, v.26, n.6, p.863-871, 2003.
43. Anuário Brasileiro da Fruticultura, 2008, Editora Gazeta Santa Cruz, Santa Cruz do sul- RS, 136p.
44. Ridoutt, B.G.; Juliano, P.; Sanguansri, P.; Sellahewa, J., *Journal of Cleaner Production*, v. 18, p. 1714-1721, 2010.
45. Rozane, D.E.; Darezzo, R.J.; Aguiar, R.L.; Aguilera, G.H.A.; Zambolin, L. Manga, Produção integrada, industrialização e comercialização, 1ed, Suprema Gráfica e Editora, 2004, p.604.
46. Carlos, H.P.; Yahia, M.E.; Aguilar, G.A.G., *Food Chemistry*, v.135, p. 105–111, 2012.
47. Puravankara, D.; Bohgra, V.; Sharma, R.S., *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.80, p.522-526, 2000.
48. Ajila, C.M.; Naidu, K.A.; Bhat, S.G.; Prasada Rao, U.J.S., *Food Chemistry*, v.105, p.982-988, 2007.
49. IBGE. Produção Agrícola Municipal: Culturas temporárias e permanentes, p.37, 2010.
50. Carvalho, C.R.L.; Rosseto, C.J.; Montavani, D.M.B.; Morgano, M.A.; De Castro, J. V.; Bortoletto, N., *Rev. Bras. Frutic.*, v. 26, n. 2, p. 264-271, 2004.
51. Solís-Fuentes, J.A.; Durán-de-Bazúa, M.C., *Bioresource Technology*, v.92, p. 71–78, 2004.
52. Marques, A.; Chicayban G.; Araujo, M.T.; Manhães, L.R.T.; Sabaa-srur, A.U.O., *Rev. Bras. Frutic.*, p. 1206-1210, 2010.
53. Louzada Jr., J.E.; Costa, J.C.M.; Neiva, J.N.M.; Rodriguez, N.M., *Revista Ciência Agrônômica*, v. 37, p.70-76, 2006.
54. Cavalcanti, M.T.; Silva, V.C.; Costa, T.S.; Florêncio, I.M.; Florentino, E.R., *Revista Verde*, v.6, p. 80-83, 2011.

55. Damiani, C. de Barros Vilas Boas, E.V.; Junior, M.S.; Caliaril, M.; de Paula, M, L.; Pereira, D.E.P.; Silva, A.G.M., *Ciência Rural*, v.38, n.5, p.1418-1423, 2008.
56. Vieira, P.A.F.; de Queiroz, J.H.; Albino, L.F.T.; de Moraes, G.H.K.; Barbosa, A de A, Müller, E.S.; Viana, M.T dos S., *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.37, n.12, p.2173-2178, 2008.
57. Elizalde-González, M.P.;Hernandez-Montoya, V., *Biochemical Engineering Journal*, v. 36, p. 230–238, 2007.
58. Bridgwater, A.V.; Radlein, D.M.D., *Organic Geochemistry*, v.30, p. 1479-1493, 1999.
59. Bridgwater, A.V., *Chemical Engineering Journal*, v.91, p.87-102, 2003.
60. Pattiya, A., *Bioresource Technology*, v.102, p.1959–1967, 2011.
61. Bridgwater, A.V., *Biomass Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.
62. Butler, E.; Devlin, G.; Meier, D.; McDonnell, K., *Renew. Sustain. Energy Reviews*, v.15 p.4171-4182, 2011.
63. Ioannidou, O.; Zabaniotou, A., *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.11, p.1966-2005, 2007.
64. Meier, D.; van de Beld, Bert.; Bridgwater, A.V.;Elliott, D.C.; Oasmaa, A.; Preto, F., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 20, p. 619–641, 2013.
65. Demirbas, A., *Fuel Processing Technology*, v. 88p. 591–597, 2007.
66. Boateng, A. A.; Sadaka, S. *Agriculture and Nature Resources*.
67. Bridgwater, A.V., *Catalysis Today*, v.29, p.285-285, 1996.
68. Jahirul, M.I.; Rasul, M.G.; Chowdhury, A. A.; Ashwath, N., *Energies*, v. 5, p. 4952-5001, 2012.
69. Heo, H.S.; Park, H.J.; Park, Y-K.; Ryu, C.; Suh, D.J.; Suh, Y-W.; Yim, J-H.; Kim, S-S., *Bioresouce Technology*, v. 101, p. 591-596, 2010.
70. Lu, Y.; Wei, X.; Cao, J-P.; Li, P.; Liu, F.; Zhao, Y.; Fan, X.; Zhao, W.; Rong, , L.; Wei, Y.; Wang, S.; Zhou, J.; Zong, Z., *Bioresource Technology*, v.116, p.114-119, 2012.
71. Pütün, A.E.; Özbay, N.; P.önal, N.; Pütün, E., *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1207-1219, 2005.
72. Demiral, I.; Ayan, E.A., *Bioresource Technology*, v. 102, p. 3946–3951, 2011.
73. Cunha, M.E.; Scheneider, J.K.; Brasil, M.C.; Cardoso, C.A.L.; Monteiro, L.R.; Mendes, F.L.; Pinho, A.; Jacques, R.A.; Machado, M.E.; Freitas, L.S.; Caramão, E.B., *Microchemical Journal*, p. 113-119, 2013.

74. Barbará, J.A, “Emprego de diferentes técnicas de extração e da GCxGC para o estudo da fase aquosa gerada durante a produção de bio-óleo de palha de cana-se-açúcar”. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.
75. Faccini, C.S.; Dalla Vecchia, I.; Caramão, E.B.; Lima, N.; Zini, C.A., *O Papel*, v.10, 55, 2011.
76. Faccini, S.C.; Dalla Vecchia, I.; Ribeiro, D.; Zini, C.A.; Caramão, E.B. *J. Brazil. Chem. Soc.* v. 24, n.7, p. 1085-1098, 2013.
77. Faccini, C.S., “Obtenção de bio-óleos por pirólise de resíduos da indústria de celulose e sua caracterização por cromatografia gasosa.” (Tese de Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.
78. www.bioware.com.br acessado 02/07/2014.
79. Moraes, M. S. A; Migliorini, M. V.; Damasceno, F. C.; Georges, F.; Almeida, S; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 98, p.51–64, 2012.
80. Moraes, M.S.A.; Bortoluzzi, J.H.; Migliorini, M.V.; Alcaraz, C.; Caramão, E.B. *Scientia Chromatography*, v.3, p.1-14, 2011.
81. Onorevole, B.; Machado, M.E.; Dariva, C.; Franceschi, E.; Krause, L.; Jaques, R.; Caramão, E.B., *Industrial crops and products*, v.52, p. 8-16, 2014.
82. Almeida, T. M.; Mozart D. M.; Cardoso, A. R. T.; Migliorini, M. V.; Schena, T.; De Campos, M. C. V.; Machado, M. E.; López, J. A.; Krause, L. C.; Caramão, E. B., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 61, p. 6812-6821, 2013.
83. Weerachanchai, P.; Tangsathitkulchai, C.; Tangsathitkulchai, M., *Korean J. Chem. Eng.*, v. 28, n. 12, p. 2262-2274, 2011.
84. Commandré, M.J.; Lahmidi H.; Salvador S.; Dupassieux N., *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 837–844, 2011.
85. Rodrigues, J.A.R., *Química Nova*, v. 34, n. 7, p.1242-1254, 2011.
86. Adsul, M.G.; Singhvi, M.S.; Gaikawari, S.A.; Gokhale, D.V., *Bioresource Technology*, v.102, p.4304-4312, 2011.
87. Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A.V., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p.2092-2116, 2008.
88. Uzun, B.B.; Sarioglu, N., *Fuel Processing Technology*, v.90, p.705-716, 2009.
89. Bridgwater, A.V., *Appl Catal. A: General*, v. 116, p.5-47, 1994.
90. Radlein, D.D.A.G., Piskorz, J.K.; Majerski, P.A., *Method of producing slow-release nitrogenous organic fertilizer of biomass*. PATENTE n° 08/586, 549, 1997.
91. Free, B.; Graham, R. G., *Bio –oil Preservatives*, PATENTE n° 06/485, 841, 2002.

92. Underwood, G.L., *High Browning Liquid Smoke Composition and Method of Making a High Browning Liquid Smoke Composition*, PATENTE n° 05/039, 537, 1991.
93. Oehr, K.H.; Scott, D.S.; Czernik, S., *Method of Producing Calcium Salts from Biomass*, PATENTE n° 05/264, 623, 1993.
94. Tseng, I.; Hsu, W.; Lee, W. *Method for preparing phenol-formaldehyde resins, resin materials and method for preparing resin molding materials*, PATENTE n° 13/558, 027, 2013.
95. Yu, Z.; Zhang, H., *Bioresouce Thecnology*, v.90, p.95-100, 2003.
96. Stradal, J. A.; Under wood, G., *Process for Producing Hydroxyacetaldehyde*, PATENTE n° 05/393,542 1995.
97. Moens, L., *Isolation of Levoglucosan from lignocelulosic pyrolysis oil derived from wood or waste newsprint* PATENTE n° 08/072, 456, 1993.
98. Lanças, F. M. *Cromatografia em fase gasosa.*, São Carlos, SP, 1993.
99. Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonoto, P.S., *Introdução a métodos cromatográficos; Editora da Unicamp*, p.1-279, 1997.
100. Kanaujia, P.K.; Sharma, Y.K.; Agrawal, U.C.; Garg, M.O., *Trends in analytical chemistry*, v.42, p.125-136, 2013.
101. Mateus, E.; Barata, R. C.; Zrostlíková, J.; Gomes da Silva, M. D. R.; Paiva, M. R., *Journal of Chromatography A*, v, 1217, p.1845–55, 2010.
102. Herrero, M.; Ibáñez, E.; Cifuentes, A.; Bernal, J., *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 7110–29, 2009.
103. Matisova, E.; Domotorova, M.; *Journal of Chromatography A*. 2003.
104. Marriott, P.J.; Massil, T.; Hügel, H, *J. Sep. Sci.* v.27, p. 1273-1284, 2004.
105. von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J., *Química Nova*, v. 29, n. 4, p.765-775, 2006.
106. von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J., *Química Nova*, v.30, n.3, p.682-687, 2007.
107. Philip, H.; Marriott, P.J., *Anal. Chem.* v.78, p.2028-2034, 2006.
108. Phillips, J. B.; Beens, J., *Journal of Chromatography A.*, 856, 331, 1999.
109. Moraes, M.S.A.; Zini. C.A.; Gomes, C.B.; Bortoluzzi, J.H.; von Mühlen, C.; Caramão, E.B., *Química Nova*, v. 34, n. 7, p.1188-1192, 2011.
110. Beens, J.; Boelens, H.; Tijssen, R.; Blomberg, J.; *J. High Resol. Chromatogr.* v.21, p.47, 1998.
111. Korytar, P.; Haglund, P.; Deboer, J.; Brinkman, U., *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v.25, p.373, 2006.

112. Dallüge, J.; Beens, J.; Brinkman, U. A. T.; *Journal of Chromatography A.*, v.69, p.1000, 2003.
113. Zini, C.A., *Scientia Chromatographica* v.1, p.31-49, 2009.
114. Mondello, L.; Tranchida, P.Q.; Dugo, P.; Dugo, G., *Mass Spectrometry Reviews*, v. 27, n. 2, p. 101-124, 2008.
115. Georges, F., "Caracterização da palha da cana-de-açúcar do rio grande do sul e de seus produtos de pirólise." Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2011.
116. Kovatz, E., *Helvetica Chemica Acta*, v.41, p.1915, 1958.
117. Van den Dool, H.; Kratz, P.D., *J. Chromatography*, v.11, p. 463-471, 1963.
118. Almeida, S.R., "Pirólise rápida da casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos" (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2010.
119. Moraes, M. S. A., "Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente na caracterização de diferentes bio-óleos". (Tese de doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.
120. Onorevoli, B., "Estudo do Crambe Abyssinica como fonte de matérias primas oleaginosas: óleo vegetal, ésteres metílicos e bio-óleo" (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.
121. *National Institute of Standards and Technology -NIST- MS Search 2.0*
122. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. acessado em 03/2013-06/2014.
123. Imam, T.; Capareda, S., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 93, p. 170–177, 2012.
124. Carvalho, W.; Canilha, L.; Ferraz, A.; Milagres, A. M.F., *Química Nova*, v. 32, n.8, p.2191-2195, 2009.

8. Anexos

ANEXO 1

Tabela A1: Dados qualitativos e semi-quantitativos dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise do EN da manga, nas três temperaturas de pirólise estudadas e analisado por GC/qMS

Composto	R _{lit}	450°C				550°C				650°C			
		R _{exp}	t _R	área(%)	SD	R _{exp}	t _R	área(%)	SD	R _{exp}	t _R	área(%)	SD
Fenois													
Fenol	977	975	21,57	2,053	0,443	975	21,56	2,305	0,787	975	21,55	2,245	0,551
2-metil-fenol	1052	1051	25,23	1,057	0,057	1051	25,23	1,323	0,250	1051	25,21	1,350	0,148
4-metil-fenol	1077	1072	26,21	1,557	0,209	1072	26,20	2,158	0,241	1072	26,19	2,147	0,245
2-metoxi-fenol	1088	1088	26,97	4,989	0,678	1088	26,97	4,490	0,754	1088	26,95	4,553	0,727
4-metil-2-metoxi-fenol	1193	1192	31,50	3,376	0,390	1192	31,49	2,922	0,354	1192	31,47	3,037	0,176
2-metoxi-4-etil-fenol	1275	1279	34,94	1,756	0,227	1279	34,93	1,642	0,122	1279	34,91	1,493	0,088
4-etil-2-metoxi-fenol	1317	1316	36,37	2,330	0,381	1316	36,36	2,153	0,269	-	-	-	-
2,6-dimetoxi-fenol	1349	1351	37,63	6,003	1,755	1351	37,62	4,760	1,774	1350	37,60	4,582	0,801
4-(1-propenil)-2-metoxi-fenol- (Z)	1452	1456	41,35	0,552	0,133	1456	41,34	0,526	0,173	1455	41,32	0,604	0,206
6-(2-propenil)-2-metoxi-fenol	1356	1359	37,92	0,817	0,248	-	-	-	-	-	-	-	-
4-(1-propenil)-2-metoxi-fenol -(E)	1452	1456	41,34	3,012	0,745	1456	41,34	2,577	0,855	1455	41,32	2,510	0,345
4-(2-propenil)-2,6-dimetoxi-fenol	1602	1600	46,10	0,744	0,257	1600	46,09	0,620	0,217	1599	46,07	0,576	0,105
Total				28,246				25,476					
Cetonas													
2-metil 2-ciclopentenona	905	905	18,03	0,735	0,0921	905	18,03	0,912	0,314	905	18,025	0,554	0,118
2-hidroxi-2-ciclopentenona	926	922	18,27	3,026	0,3138	-	-	-	-	-	-	-	-
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopentenona	1028	1023	23,93	3,938	0,4024	1023	23,92	3,713	0,309	1023	32,93	3,715	0,134
2,3-dimetil-2-ciclopentenona	1034	1037	24,60	0,359	0,0884	1037	24,59	0,439	0,219	1037	25,56	0,458	0,144
Maltol	1110	-	-	-	-	1112	28,03	0,319	0,035	1112	28,015	0,384	0,094
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	1491	1491	41,56	0,518	0,1314	1491	42,55	0,447	0,112	1491	42,54	0,475	0,121
2,3-dihidro-1-indenona	1292	-	-	-	-	1292	35,51	0,220	0,011	-	-	-	-
Total				8,576				6,05				5,586	
Aldeídos													
3,5-dimetoxi -4-hidroxi-benzaldeído	1664	-	-	-	-	1663	48,00	0,313	0,144	1662	47,68	0,355	0,129
3-(4-hidroxi-2-metoxifenil)-2-propenal	1740	-	-	-	-	1744	50,42	0,591	0,194	-	-	-	-
Furfural	832	831	14,25	4,167	2,625	832	14,25	3,687	2,285	832	14,23	4,296	2,950

5-metil-2-furfural	962	962	20,91	1,488	0,650	962	20,90	1,508	0,980	961	20,87	1,419	0,629
5-(hidroximetil)-2-furfural	1224	1222	32,69	8,445	2,348	1222	32,69	6,385	1,127	1223	32,71	6,561	0,945
Vanilina	1403	1404	39,57	0,446	0,257	1404	39,55	0,533	0,007	1402	39,53	0,389	0,092
Total				14,546				13,017				13,020	
Ácidos carboxílicos													
Ácido hexadecanóico	1958	-	-	-	-	1955	56,21	0,441	0,099	-	-	-	-
Total				-				0,441				-	
Álcoois													
2-furanometanol	851	851	15,26	2,767	0,861	851	15,25	2,397	0,653	851	15,24	2,513	0,627
Total				2,767				2,397				2,513	

¹t_R, tempo de retenção expresso em minutos, RI_{lit}, índice de retenção descrito na literatura, RI_{exp}, índice de retenção experimental, área (%) média das áreas percentuais e SD desvio padrão para as três temperaturas de pirólise 450 °C, 550 °C, 650 °C.

Tabela A2: Dados qualitativos e semi-quantitativos dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise da AM da manga, nas três temperaturas de pirólise estudadas e analisado por GC/qMS

Composto	R _{lit}	450°C				550°C				650°C			
		R _{exp}	t _R	área(%)	SD	R _{exp}	t _R	área(%)	SD	R _{exp}	t _R	área(%)	SD
Fenóis													
Fenol	977	975	21,57	1,552	1,198	975	21,58	2,120	1,497	975	21,58	2,003	0,930
2-metil-fenol	1052	1051	25,24	0,561	0,301	1051	25,24	0,662	0,418	1051	24,25	0,693	0,280
3-metil-fenol	1077	1072	26,20	1,135	0,594	1072	26,21	1,531	0,776	1072	26,21	1,714	0,422
Total				3,248				4,313				4,410	
Cetonas													
2-hidroxi-1-metilciclopentenona	1028	1024	23,94	1,343	0,107	1024	23,94	1,280	0,227	1024	23,94	1,236	0,164
2,3-dimetil-2-ciclopentenona	1034	1038	24,60	0,156	0,145	1038	24,60	0,161	0,128	-	-	-	-
Maltol	1110	1112	28,02	0,837	0,240	1112	28,03	0,523	0,151	1112	28,03	0,565	0,072
2-nonadecanona	2106	2107	60,03	0,290	0,021	-	-	-	-	2107	60,03	0,410	0,057
Total				2,626				1,964				2,211	
Ácidos carboxílicos													
Ácido octadecanóico	2157	2162	61,32	20,533	2,894	2161	61,32	21,520	3,886	2162	61,33	22,813	4,518
Ácido octadecenoico*	-	2140	60,80	24,195	3,672	2139	60,79	22,056	3,391	2140	60,80	20,179	3,619
Ácido hexadecanóico	1058	1057	56,26	5,575	0,615	1057	56,26	6,052	1,162	1057	56,27	5,298	0,896
Total				50,303				49,628				48,290	
Álcoois													
Furanometanol	851	851	15,24	6,528	1,894	851	15,24	5,518	0,581	851	15,24	5,120	2,163
Total				6,528				5,518				5,120	
Hidrocarbonetos													
Tetradecano	1400	1401	39,44	0,251	0,066	1401	39,45	0,194	0,077	-	-	-	-
Pentadecano	1500	1500	42,88	0,730	0,073	1501	42,88	0,676	0,215	1501	42,88	0,652	1,132
Hexadeceno	1593	1594	45,89	0,570	0,046	1594	45,89	0,794	0,047	1594	45,89	1,077	1,034
Hexadecano	1600	1600	46,11	0,330	0,062	1601	46,11	0,260	0,034	1601	46,11	0,257	0,307
Heptadeceno	1682	1680	48,54	1,157	0,174	1681	48,55	0,934	0,050	16,80	48,55	0,960	1,168
Heptadecano	1700	1701	49,16	2,146	0,363	1701	49,16	1,966	0,079	17,01	49,16	2,181	3,152
Octadeceno	1794	-	-	-	-	1794	51,87	0,176	0,038	1794	51,87	0,220	0,179

Total	5,184	5,000	5,347
--------------	--------------	--------------	--------------

¹t_R, tempo de retenção expresso em minutos, RI_{lit}, índice de retenção descrito na literatura, RI_{exp}, índice de retenção experimental, área (%) média das áreas percentuais e SD desvio padrão para as três temperaturas de pirólise 450 °C, 550 °C, 650 °C.

* índice não encontrado na literatura utilizada neste estudo, entretanto como a área percentual do composto apresenta-se elevada a identificação tentativa foi realizada através da similaridade e comparação do espectro de massas experimental com o da biblioteca do equipamento.

ANEXO 2

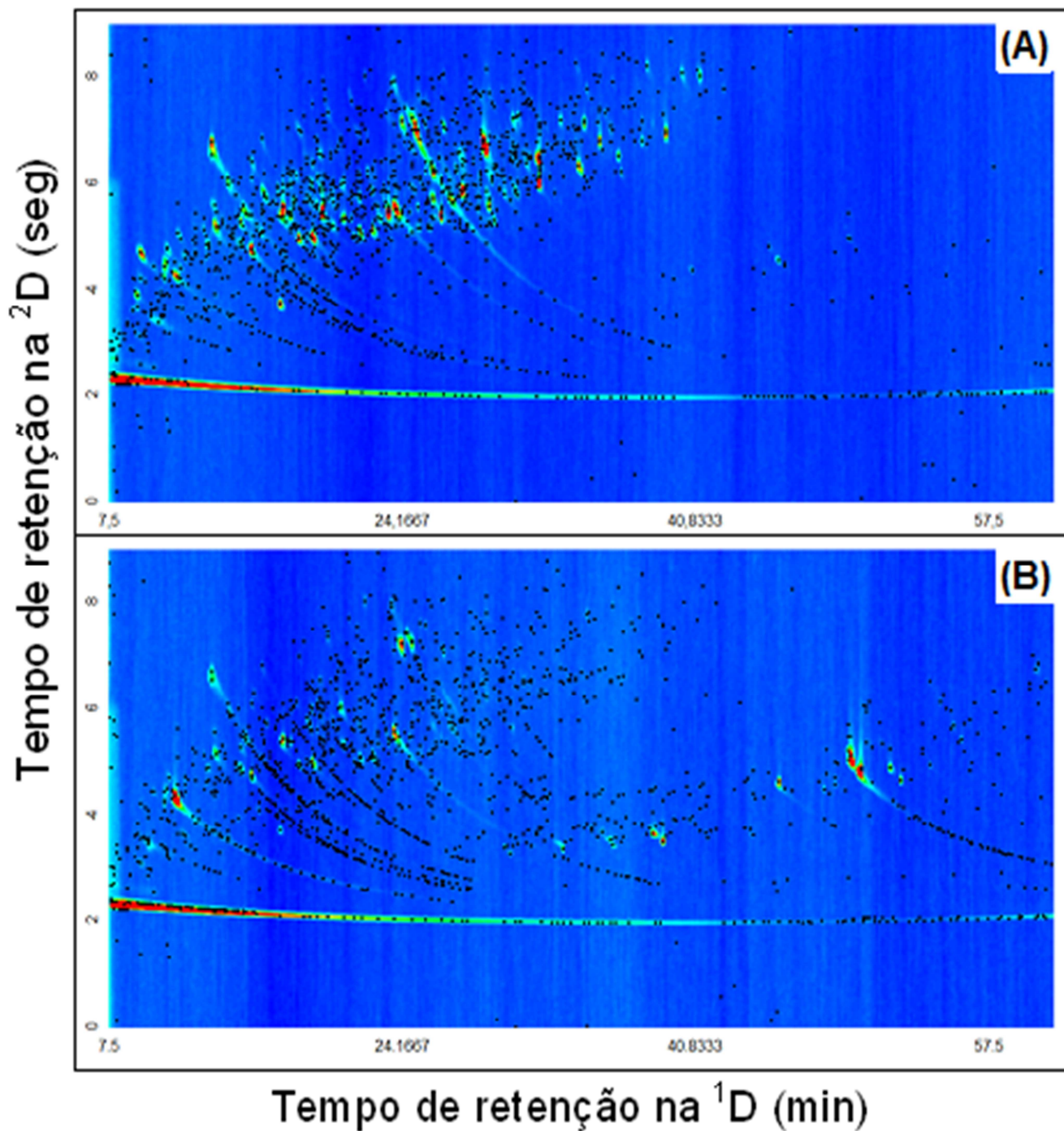
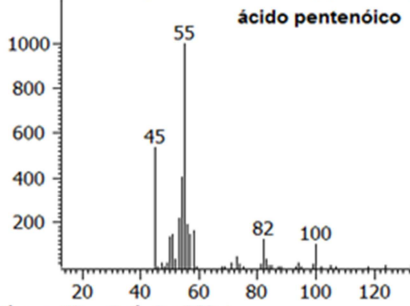


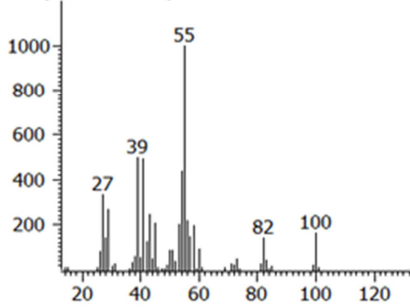
Figura A1: Diagrama de cores utilizando-se método de processamento com 1500 picos desconhecidos **(A)** bio-óleo de EN e **(B)** bio-óleo de AM. Condições de análise estão descritas na parte experimental item 3.7.2.2.

ANEXO 3

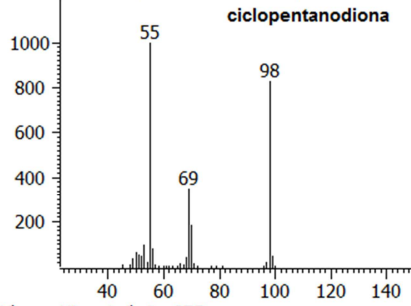
Peak True - sample "endo_650_2:1", peak 127



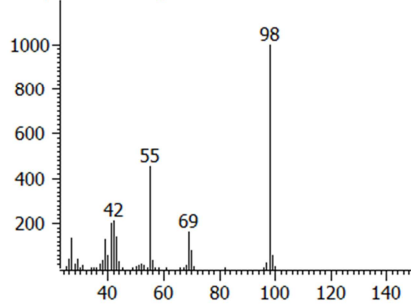
Library Hit - similarity 852



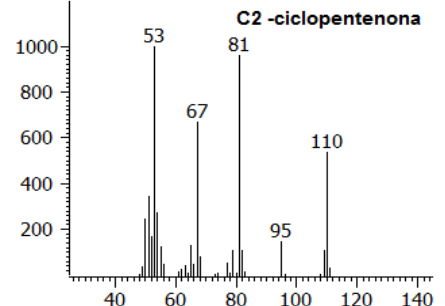
Peak True - sample "endo_650_2:1", peak 177



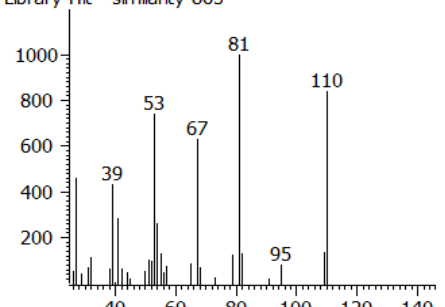
Library Hit - similarity 875



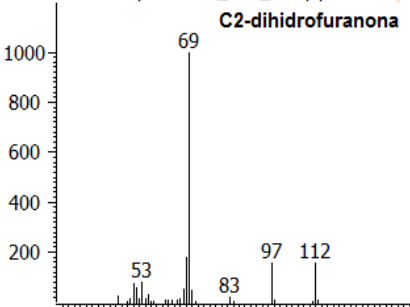
Peak True - sample "endo_650_2:1", peak 467



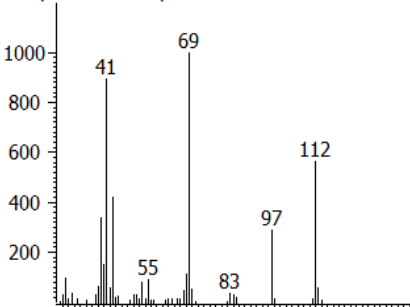
Library Hit - similarity 865



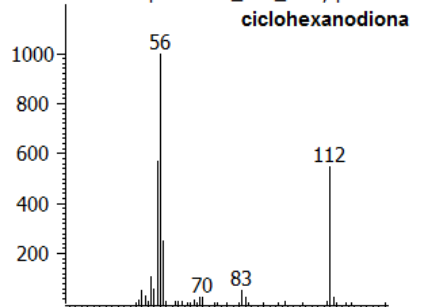
Peak True - sample "endo_650_2:1", peak 482



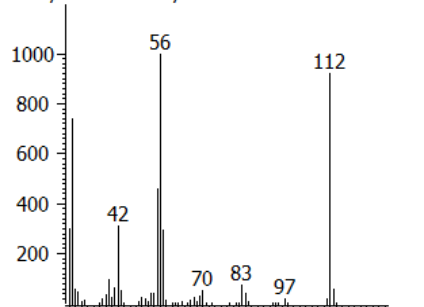
Library Hit - similarity 829



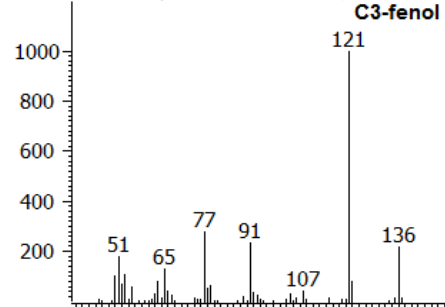
Peak True - sample "endo_650_2:1", peak 497



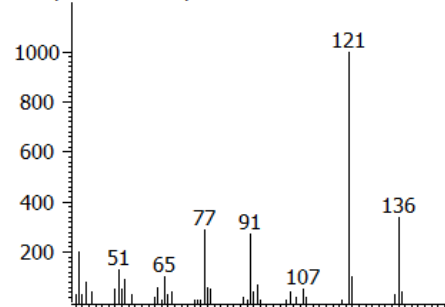
Library Hit - similarity 891

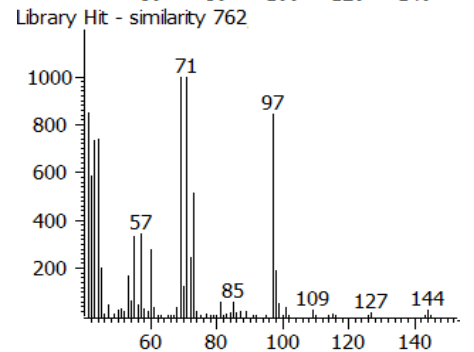
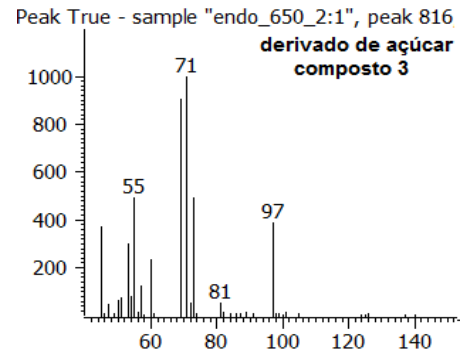
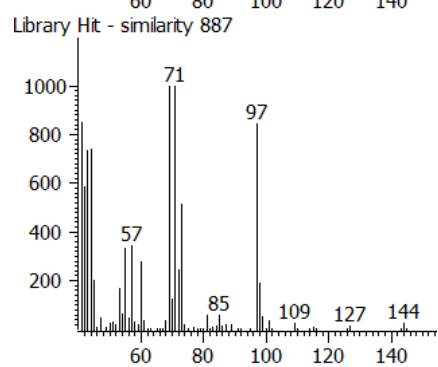
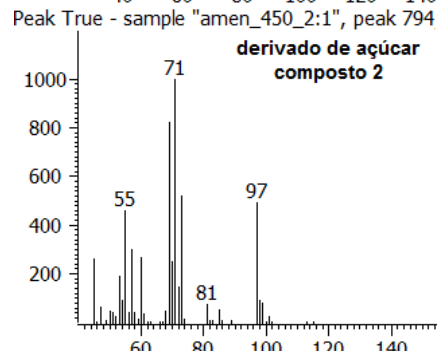
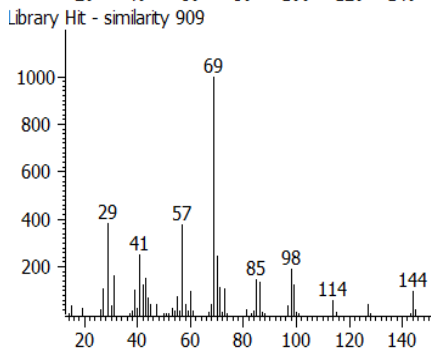
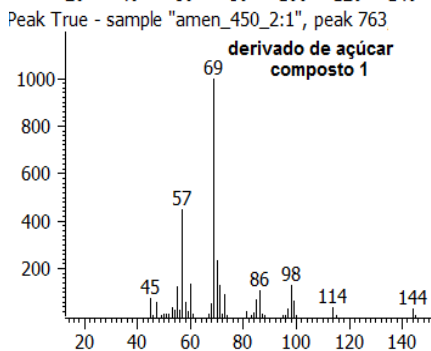
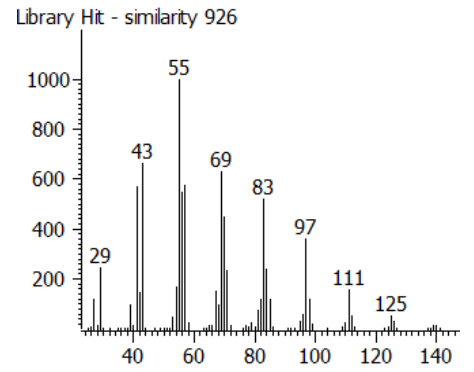
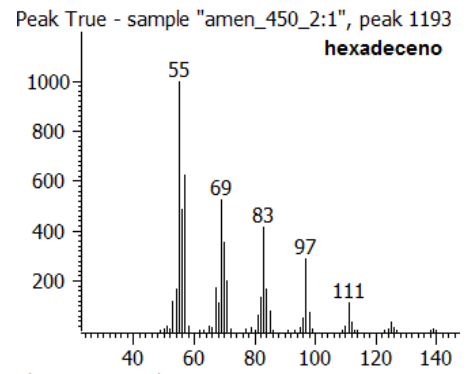
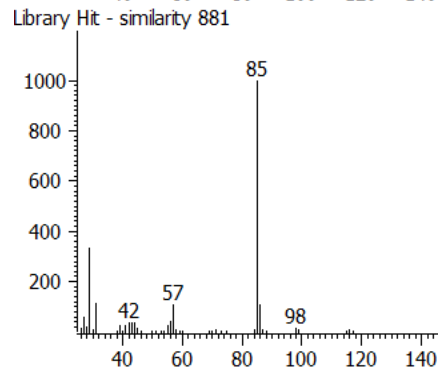
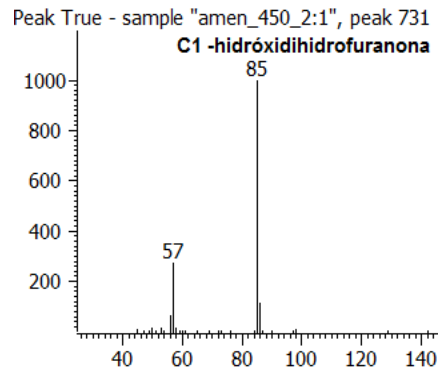
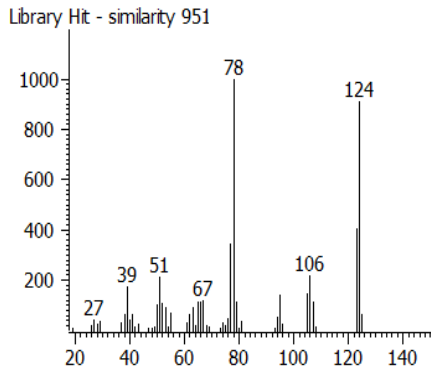
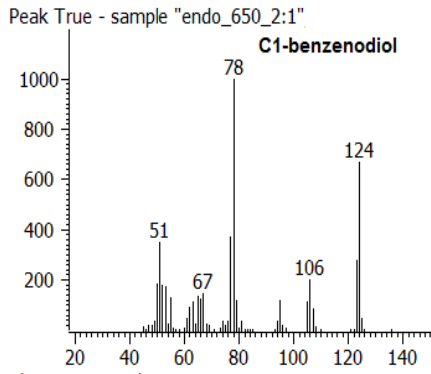


Peak True - sample "endo_650_2:1"



Library Hit - similarity 900





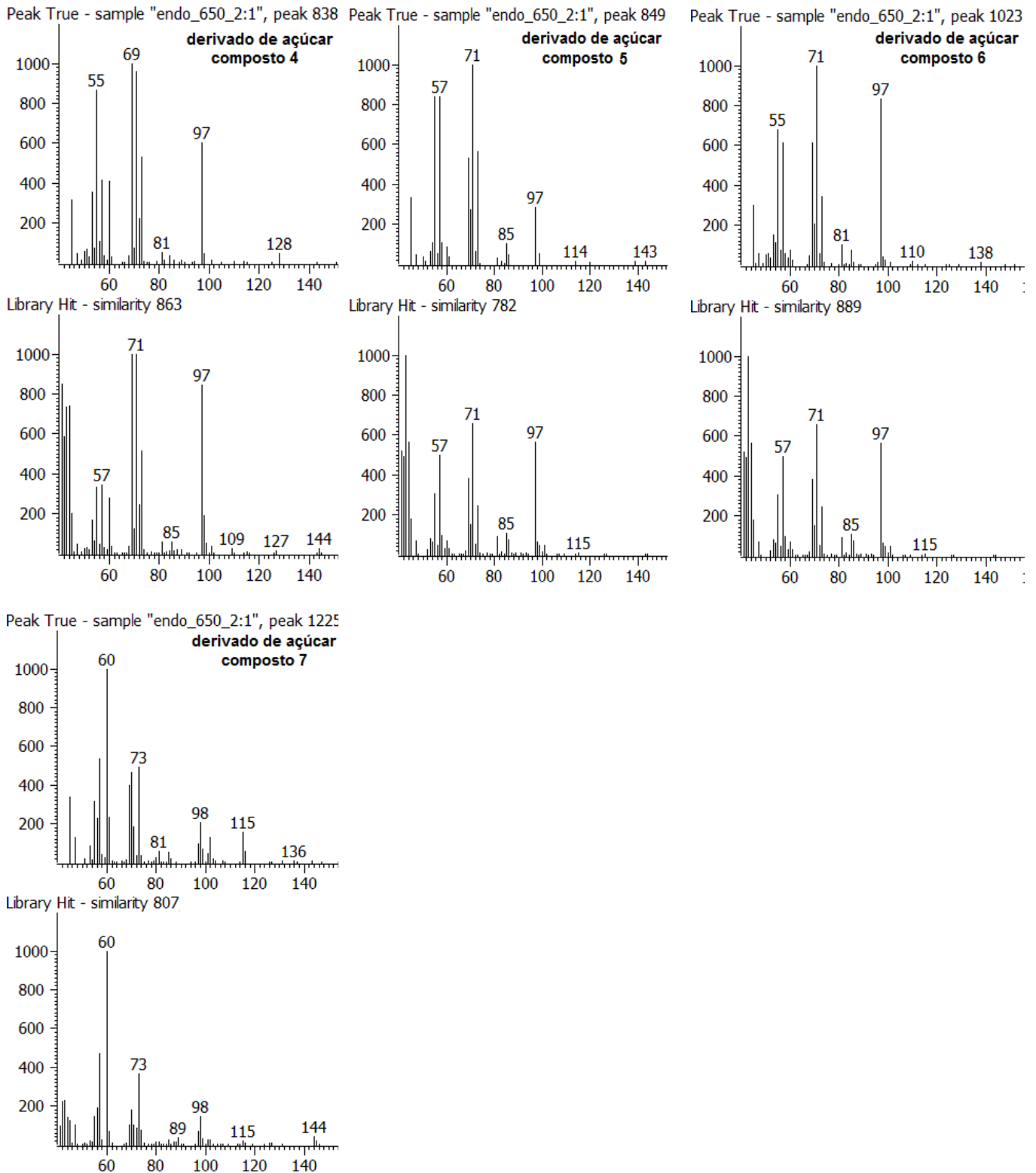


Figura A2. Espectros de massas experimental e o disposto em biblioteca NIST obtidos através da análise por GCxGC/TOFMS, para os compostos que foram tentativamente identificados somente por ordem de eluição e comparação de espectros de massas.

ANEXO 4

Curva analítica e equação da reta utilizados no cálculo do Índice de retenção para compostos que apresentaram tempos de retenção menores que o tempo de retenção do primeiro alcano linear a eluir. A curva e a equação da reta são referentes à amostra do bio-óleo de EN de manga, pois somente nessa amostra alguns compostos puderam ser tentativamente identificados utilizando tal cálculo.

Através da extrapolação da equação da reta, é possível determinar o tempo de retenção do alcano que apresentaria-se antecessor ao analito, e assim proceder o cálculo do índice de retenção.

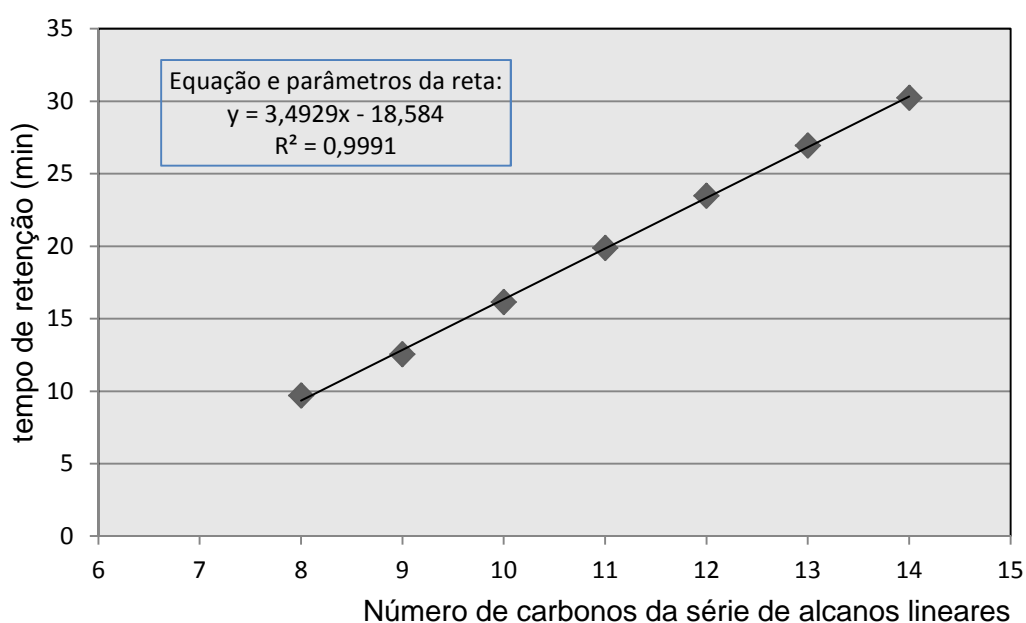


Figura A3: Curva analítica e equação da reta para a extrapolação dos Índices de Retenção para compostos que apresentaram tempos de retenção menores que o tempo de retenção do primeiro alcano linear a eluir.

