

CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEO OBTIDO DE RESÍDUO DE PROCESSO KRAFT UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA MONODIMENSIONAL E BIDIMENSIONAL ABRANGENTE COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Authors*: Candice S. Faccini¹
Isadora Dalla Vecchia¹
Elina B. Caramão¹
Nei Lima²
Cláudia A. Zini¹

Palavras-chave: Biomassa, bio-óleo, cromatografia gasosa, pirólise

RESUMO

A indústria de celulose e papel no Brasil apresenta alta eficiência ambiental, com sua performance comparada ao que existe de melhor no mundo em termos de gerenciamento ambiental. Entretanto, o uso de alguns resíduos desse setor para fins mais nobres abre perspectivas para um gerenciamento ambiental ainda melhor. Neste trabalho a serragem, o resíduo do digestor e o lodo da estação de tratamento de efluentes - resultantes do processo de fabricação de celulose de eucalipto - foram submetidos a pirólise rápida para investigação de uma rota processual alternativa que agregue valor a esses materiais. Foi desenvolvido um planejamento experimental para a biomassa do digestor em que a massa de resíduo (3, 5 e 7 g) e a temperatura final de pirólise (350, 450 e 550°C) foram variadas, enquanto a taxa de aquecimento (100°C/min) e o fluxo de nitrogênio (1 mL/min) foram mantidos constantes. A melhor condição experimental foi a de 7 g de biomassa e temperatura de 550°C, levando-se em conta o maior rendimento de bio-óleo e o percentual de siringol, que é o seu composto majoritário. O emprego de uma menor granulometria (20 mesh) dos resíduos e de um condensador mais longo para os voláteis resultaram em maior rendimento em bio-óleo. Os gases condensáveis e não condensáveis deste processo foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas (GC/MS), bem como por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS). Compostos como fenóis, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas foram encontrados no bio-óleo, havendo perspectiva de utilização de frações deste bio-

-óleo para produção de produtos químicos de maior valor agregado ou para uso como combustível.

INTRODUÇÃO

Resíduos industriais são um desafio no que diz respeito à minimização de danos ambientais causados pela sua disposição no meio ambiente, e também no que tange à sua reutilização no processo industrial, pois podem, eventualmente, gerar acúmulo de componentes indesejáveis no produto final e com isso baixar sua qualidade. A reutilização de resíduos de processo de forma endógena pode também provocar acúmulo de materiais em reatores e tubulações, do que resultam manutenções mais frequentes dos equipamentos com implicação em custos. A utilização desses resíduos para geração de produtos de maior valor agregado é uma opção extremamente interessante tanto no âmbito financeiro como ambiental. No caso da indústria de celulose e papel (C&P) – não obstante o notável progresso na direção da minimização de resíduos - ainda persistem resíduos para os quais é possível visualizar usos com melhor relação custo/benefício. Dentre esses, encontram-se o resíduo do digestor, a serragem e o lodo do tratamento de efluentes, entre outros.

Uma das opções para a transformação de resíduos industriais é a pirólise, que pode ser definida como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de agente oxidante. A pirólise rápida teve um novo impulso nas últimas décadas e visa um maior rendimento em bio-óleo, que pode ser obtido através do correto ajuste de taxa de aquecimento, temperatura do reator, tempo de aquecimento das partículas de biomassa e pressão de operação, dentre outras. A utilização de variados tipos de biomassa pode levar à geração de produtos de maior valor agregado e está em concordância com o objetivo de implantação de biorrefinarias. As

*Authors' references:

1. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre – RS - Brasil
2. Ecoágua, Engenharia do Meio Ambiente. R. Dr. Lauro Azambuja, 118, s. 706 – Guaíba – RS – Brasil

Corresponding author: Cláudia A. Zini – E-mail: cazini@iq.ufrgs.br

biorrefinarias são consideradas complexos de produção integrada de energia e de insumos químicos de grande demanda e valor agregado, o todo obtido a custos competitivos (Foelkel, C., 2007).

A pirólise é conhecida desde o Egito antigo, quando o alcatrão de pirólise era usado para calafetar barcos e como agente de embalsamamento. Os processos de pirólise têm sido melhorados e são atualmente usados no processamento de carvão e coque. Desde 1980 têm sido muitos os trabalhos direcionados ao estudo da pirólise rápida, onde a biomassa é aquecida sob altas velocidades e o vapor produzido é também condensado rapidamente. Quando o aquecimento se dá a taxas elevadas (superiores a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$) alcançando temperaturas em torno de 700°C , diz-se que a pirólise é rápida (Czernik, S., 2004).

A pirólise é caracterizada por degradação térmica de combustível sólido (temperaturas acima de 400°C) que pode ser realizada em ausência completa do agente oxidante ou em quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente. Desse processo resultam produtos gasosos, vapores condensáveis (bio-óleo) e sólidos. O material sólido pode se constituir de carbono orgânico (em inglês: *char*) utilizado para variados fins, desde adubo até filtros industriais e de material inorgânico, considerado como cinzas residuais do processo. A fração líquida, ou bio-óleo, é mistura de compostos orgânicos de coloração marrom escura, altamente oxigenada (Peacocke, G.V.C. *et al.*, 1994; Peacocke, G.V.C. *et al.*, 1994; Peacocke, G.V.C. *et al.*, 1994; Soltes, E.J. *et al.*, 1981). Os sinônimos para bio-óleo incluem: óleo de pirólise, líquido de pirólise, óleo bio-cru (BCO), líquido de madeira, óleo de madeira, fumaça líquida, destilado de madeira, ácido de pirolenhoso e madeira líquida. Diversas frações obtidas a partir de bio-óleos leves da pirólise rápida de biomassa encontram muitas oportunidades imediatas de aplicação e, por isso, este processo de pirólise é considerado o mais avançado, importante e de maior atrativo comercial dentre os vários tipos de pirólise (Czernik, S., 2004). Ainda, o emprego de resíduos, ou seja, o uso de matéria-prima menos nobre que não requer uma plantação específica para sua produção - como acontece com etanol e biodiesel - muitas vezes torna esse tipo de biomassa ambientalmente bastante conveniente (Duman, G., 2011). Os usos do bio-óleo podem ser vários, dentre eles como combustível líquido ou fonte de produtos químicos refinados de alto preço no varejo. Várias aplicações podem ser citadas para produtos provenientes de pirólise de materiais lignocelulósicos, dentre elas o emprego do furfural como solvente na refinação petroquímica para extração de dienos a partir de mistura de outros hidrocarbonetos; o uso de acetonas e fenóis para produção de resinas; do eugenol (considerado antisséptico natural) como expectorante, antisséptico, analgésico, componente de medicamentos contra asma e bronquite, entre outros. Outro exemplo é a produção de compostos utilizados como aditivos e aromas em alimentos, como o alil-siringol, o siringaldeído e o siringol. Em anos recentes tem sido dispensada atenção especial ao desenvolvimento de derivados fenólicos existentes no bio-óleo insolúvel - principalmente derivados da despolimerização da lignina -, para substituição de fenol petroquímico durante a formulação de resinas do tipo fenol-formaldeído. Essas resinas são utilizadas como

ligantes em variados tipos de madeira compensada e são também um material básico nas indústrias de abrasivos e adesivos. A substituição de 50% (em peso) de fenol é viável sem que ocorra alteração ou interferência no desempenho da resina (Olivares-Gómes, E., 2002; Walter, A.C. *et al.*, 2000; Felfli, F., 2003; Meier, D. *et al.*, 1999).

Atualmente o rejeito do digestor retorna ao processo produtivo da indústria de celulose e papel, a serragem é principalmente empregada como cama de aviários e o lodo de estações de tratamento de efluentes é encaminhado para fins de adubação de florestas. Entretanto, existe perspectiva concreta de obtenção de produtos de maior valor agregado a partir do pirolisado desses biomateriais lignocelulósicos.

Os pirolisados de biomateriais são normalmente analisados por cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas e analisador do tipo quadrupolo (GC/qMS) (Meier, D. *et al.*, 1999). Entretanto, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC), idealizada por J. Philips em 1991, apresenta vantagens relativamente à cromatografia monodimensional, especialmente para a análise de misturas complexas como os bio-óleos (Zini, C.A., 2009). Dentre essas vantagens pode-se citar: aumento de capacidade de pico, detectabilidade, seletividade e estruturação dos analitos no espaço bidimensional consumindo tempo de análise igual ao da cromatografia monodimensional. A GC×GC tem sido aplicada a vários tipos de matrizes destacando-se petróleo e derivados, carvão, aromas e fragrâncias, matrizes ambientais e várias outras (Zini, C.A., 2009; Von Mühlen, C. *et al.*, 2006; Welke, J.E. *et al.*, 2011).

Este trabalho tem por objetivo investigar as melhores condições de pirólise em escala laboratorial empregando-se planejamento fatorial e a concentração do composto majoritário do bio-óleo (siringol) como indicador da eficiência do processo. Análise qualitativa dos produtos obtidos nos gases condensáveis e não condensáveis da pirólise otimizada da serragem, do lodo da ETE e do resíduo do digestor da empresa CMPC Celulose Riograndense foi também realizada por GC/qMS e GC×GC.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nos laboratórios de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica (LAAO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e os resíduos fornecidos pela indústria CMPC Celulose Riograndense, situada na cidade de Guaíba, Estado do Rio Grande do Sul.

Preparo e caracterização da biomassa

Os resíduos de serragem, do digestor e o lodo da estação de tratamento de efluentes (ETE) foram primeiramente secados em estufa a 105°C durante 4 horas e depois mantidos em dessecador. Foram realizados experimentos relacionados ao planejamento experimental utilizando-se a granulometria original dos materiais em estudo. Em uma segunda etapa, a fim de melhorar o rendimento do bio-óleo, esses materiais foram submetidos a peneiramento, obtendo-se granulometria de 20 mesh (0,841 mm). Houve dificuldade no peneiramen-

Tabela 1. Parâmetros empregados no planejamento fatorial para o experimento de pirólise rápida do resíduo do digestor

Experimentos	Massa (g)	Temperatura final (°C)
1	-1 (3)	-1 (350)
2	-1 (3)	0 (450)
3	-1 (3)	+1 (550)
4	0 (5)	-1 (350)
5	0 (5)	0 (450)
6	0 (5)	+1 (550)
7	+1 (7)	-1 (350)
8	+1 (7)	0 (450)
9	+1 (7)	+1 (550)

to do lodo seco devido a sua textura. Esse lodo foi por isso sempre empregado com sua granulometria original.

A serragem é o resíduo resultante da transformação da madeira em cavacos alimentados ao processo de digestão. O lodo é o resíduo sólido final da ETE, que inclui tratamentos primário, secundário e terciário. O resíduo do digestor é o que resta do processo de cozimento, eventualmente recirculado no sistema, mas sob risco de acúmulo de impurezas em equipamentos de processo e consequente aumento da frequência de paradas industriais para limpezas.

As análises termogravimétricas (TGA, do inglês: *Thermogravimetric Analysis*) foram realizadas em atmosfera de nitrogênio ultrapuro no equipamento SDT Q600 da TA Instruments, com rampa de aquecimento de 10°C por minuto até 1000°C.

Planejamento experimental

Foi avaliada a influência de duas variáveis do processo de pirólise do resíduo do digestor no rendimento de bio-óleo e no composto majoritário deste foram avaliadas quantidade de amostra e temperatura máxima de pirólise. Para tanto, foi feito um planejamento experimental fatorial 3², que pode ser visto na **Tabela 1** (Benício, B.N. *et al.*, 1995).

Foram realizados 9 experimentos e a triplicata do ponto central, nos quais a massa de resíduo do digestor (3, 5 e 7 g), apresentando granulometria mista, e a temperatura final de pirólise (350, 450 e 550 °C) foram variadas, enquanto a taxa de aquecimento (100 °C/min) e o fluxo de nitrogênio (1 mL/min) foram mantidos constantes.

A melhor condição experimental obtida na pirólise do resíduo da digestão foi escolhida como aquela que produziu o maior rendimento em bio-óleo e maior percentual de siringol, que é o composto majoritário neste processo. Uma menor granulometria (20 mesh) e um condensador de maiores dimensões (de 20 cm x 2 cm para 40 cm x 5 cm) também foram testados a fim de melhorar o rendimento de bio-óleo. Após obtida a melhor condição de pirólise, esta foi aplicada também aos resíduos de serragem e de lodo da ETE.

Forno de pirólise (coleta de gás, de líquido e sólido)

Para a realização do processo de pirólise rápida foi utilizado um forno e um reator de quartzo construídos no Instituto de Física da UFRGS com a finalidade de obtenção dos produtos sólido, líquido e gasoso da pirólise. A **Figura 1** representa esquema completo do forno acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de tem-

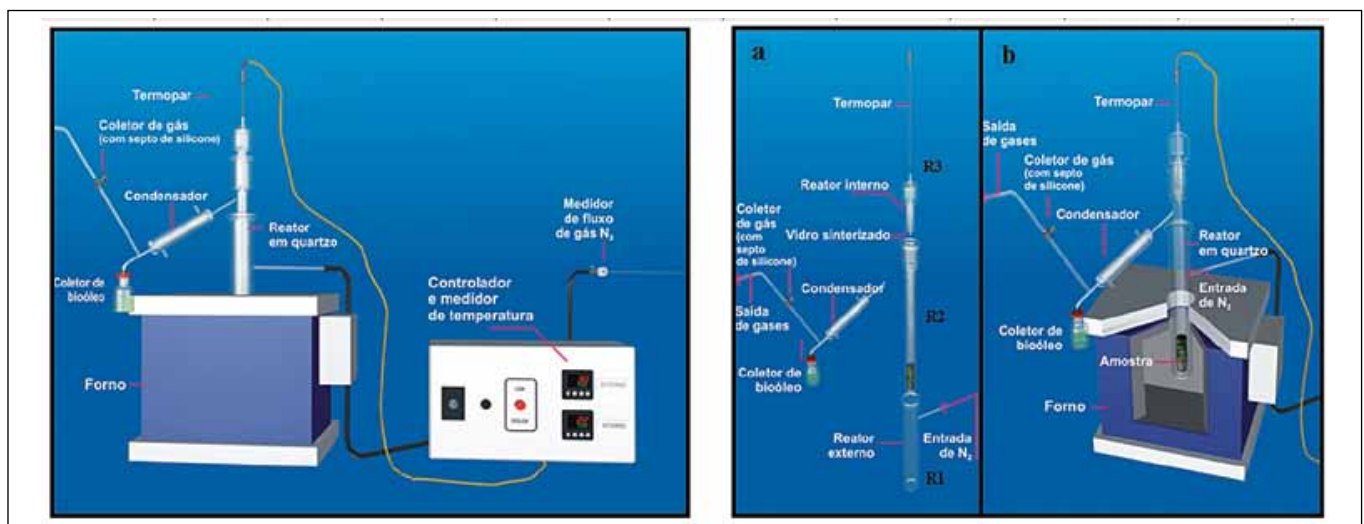


Figura 1. Forno de pirólise rápida acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura. a) reator de quartzo (R1, R2 e R3) e suas conexões, bem como condensador, frasco coletor de bio-óleo e coletor de gás; b) reator de quartzo dentro do forno tubular

peratura. O forno tubular possui diâmetro de 40 mm, comprimento de 200 mm e controlador de temperatura do tipo N-480 Novus, com termopar tipo-K. Um reator de quartzo foi instalado no interior do forno para obtenção dos produtos desejados. O sistema comporta um medidor de fluxo de nitrogênio gasoso, um termopar para medição da temperatura interna da amostra, um condensador de 200 mm de comprimento por 20 mm de diâmetro para a coleta do produto líquido (bio-óleo), um coletor de gases de 20 mL com torneiras de teflon rotaflow e uma saída de gás.

Coleta dos gases não condensáveis

Os gases não condensáveis (produto gasoso) obtidos durante a pirólise do resíduo do digestor com granulometria de 20 mesh puderam ser avaliados qualitativamente utilizando-se a técnica de microextração em fase sólida (SPME, do inglês: *Solid Phase Micro Extraction*) seguida de análise em GCq/MS. O método cromatográfico utilizado foi o mesmo que aquele para a caracterização do bio-óleo, porém com injeção modo *splitless*. O aprisionamento dos voláteis ocorreu no coletor de gases de 20 mL no auge da liberação de gases não condensáveis e a seguir foi imediatamente realizada a adsorção dos compostos voláteis em uma fibra de tripla fase (PDMS/DVB/CAR). O tempo de exposição da fibra para a adsorção dos compostos foi de 30 segundos e no cromatógrafo permaneceu exposta durante 1 minuto. A **Figura 2** ilustra o momento da coleta.

Extração líquido-líquido do bio-óleo

A extração líquido-líquido (LLE, do inglês: *Liquid Liquid Extraction*) foi feita em funil de decantação de 10 mL, utilizando-se 4 mL de diclorometano (DCM). Este procedimento foi repetido quatro vezes, tendo sido descartada a fase aquosa e considerada como bio-óleo a fase orgânica. As alíquotas obtidas com DCM foram misturadas e a umidade residual removida pela adição de aproximadamente quatro gramas de sulfato de sódio anidro (ativado previamente em forno a 200°C por 12 h). Após esse procedimento, a amostra foi filtrada através de papel filtro e coletada em copo de béquer. O solvente contido na amostra foi evaporado a temperatura ambiente até à concentração da amostra para posterior análise cromatográfica.

Análise de bio-óleo por cromatografia gasosa

O bio-óleo foi analisado por cromatografia gasosa monodimensional com detector de espectrometria de massas do tipo quadrupolar (GC/qMS) em equipamento Shimadzu modelo QP-5050^a. As condições para esta análise foram: coluna OV-5 (Ohio Valley Specialty Company, Marietta, OH, EUA) 95% de dimetil-polisiloxano e 5% de grupos fenila (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm); rampa de aquecimento do forno: 50°C (2 min) – 4°C/min. – 280°C (3 min.); temperatura do injetor e do detector de 280°C e injeção de 1 µL com *split* de 1:10. O detector foi operado no impacto eletrônico e a energia do feixe de elétrons foi de 70 eV. No que diz respeito à GCxGC, foi empregado um detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC/TOFMS) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) e um conjunto de colunas DB-5 contendo 95% de dimetil-polisiloxano e 5% de grupos fenila (50 m x 0,25 mm x 0,25 µm) na primeira dimensão e uma coluna DB-17 com 50% de dimetil-polisiloxano e 50% de grupos fenila (3,0 m x 0,25 mm x 0,25 µm) na segunda dimensão. As colunas capilares foram adquiridas da Agilent Technologies. A programação de temperatura para os fornos foi de 60°C por 0,20 min. Inicialmente, tendo atingido 310°C a 3°C/min, onde permaneceu por 20 min. A diferença de temperatura entre os fornos foi de 10°C e o período de modulação 8 s. O modulador empregado foi um modulador criogênico de quatro jatos (duração do jato quente 2,4 segundos e do frio 1,6 segundo). A identificação tentativa dos compostos foi realizada através de índice de similaridade dos espectros de massas dos compostos desconhecidos comparados aos espectros de massas de bibliotecas comerciais de espectros de massas, como a Wiley, 6ª edição.

RESULTADOS

Análise termogravimétrica

Os resíduos foram submetidos à análise termogravimétrica (TGA) a fim de verificar o comportamento individual relativamen-

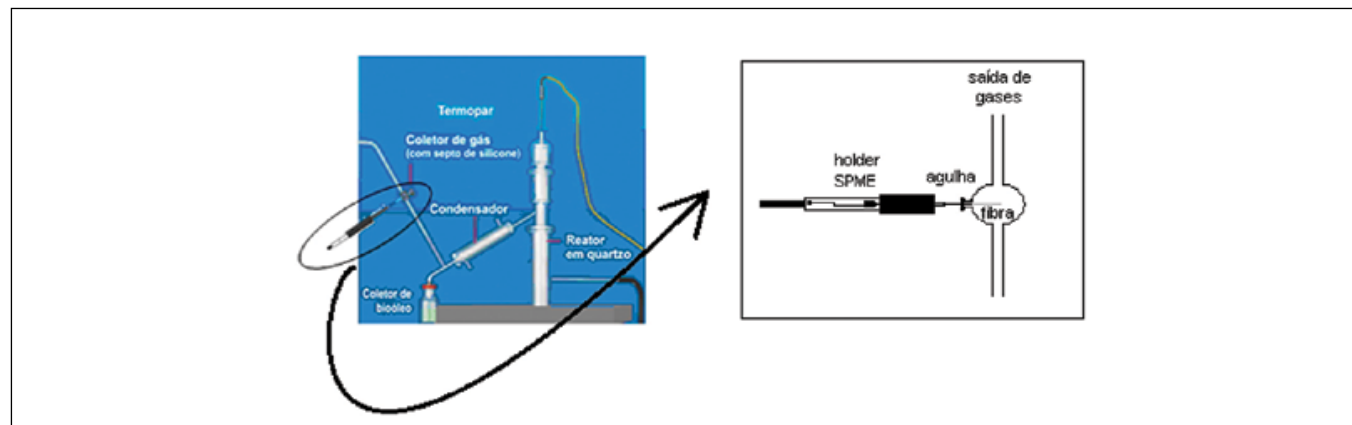


Figura 2. Ampliação do coletor de gases não condensáveis no momento da adsorção dos compostos voláteis na fibra de SPME

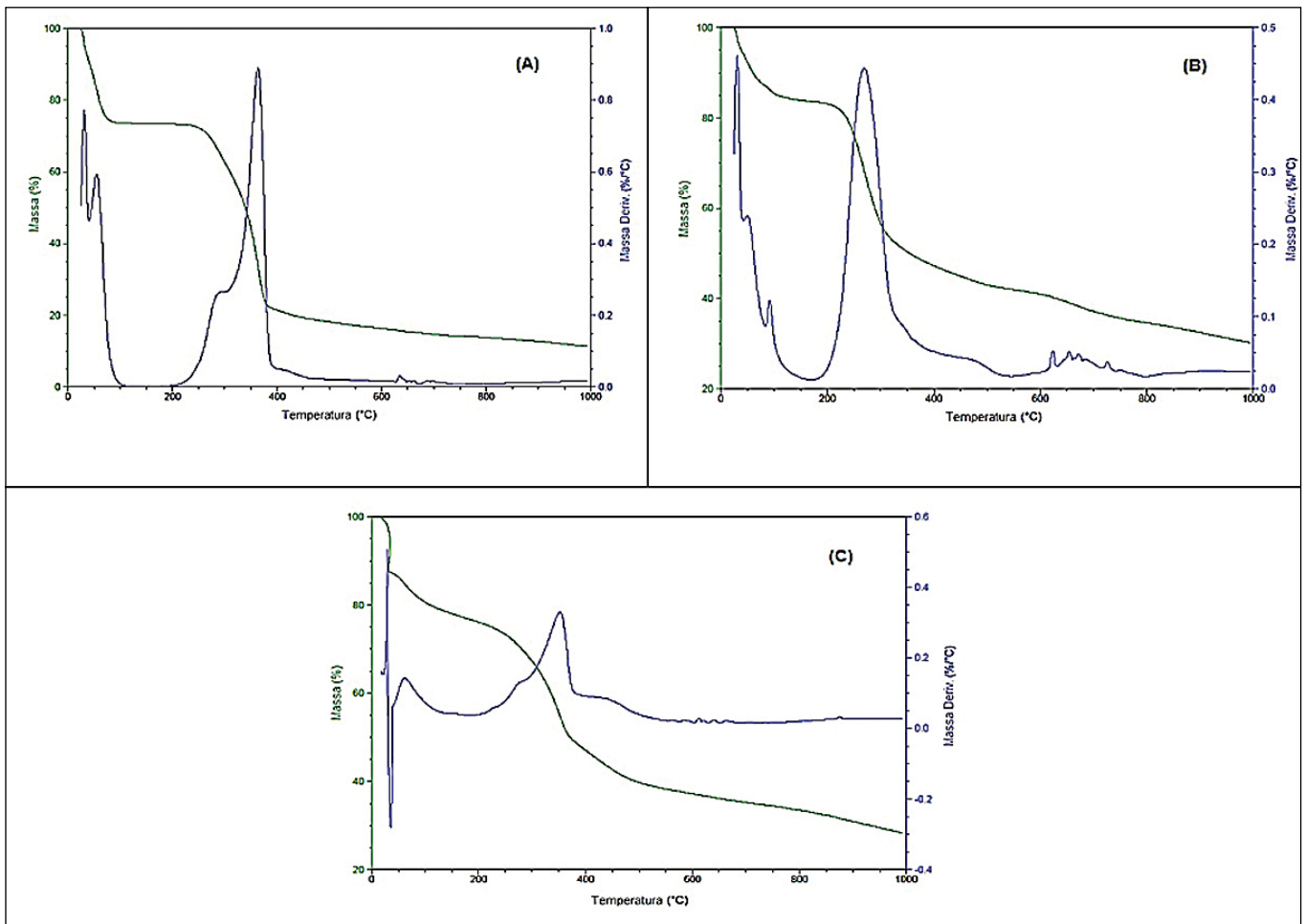


Figura 3. Curva termogravimétrica da serragem (A), do resíduo do digestor (B) e do lodo da estação de tratamento de efluentes (C)

te à perda de massa durante o processo de aquecimento, bem como sua estabilidade térmica.

A Figura 3 (A, B e C) apresenta as curvas de degradação termogravimétrica dos resíduos de serragem, do digestor e do lodo da ETE, respectivamente. Observa-se que a maior transformação termogravimétrica ocorre abaixo de 400°C.

Planejamento experimental

Seguindo o planejamento experimental, foram realizadas várias pirólises a fim de determinar a condição que produziu a maior percentagem do composto siringol (majoritário neste bio-óleo). O gráfico da Figura 4 mostra as concentrações de siringol obtidas para cada experimento.

As condições empregadas no experimento 9 (7 g de biomassa e temperatura final de pirólise de 550°C) resultaram em maior concentração de siringol no pirolisado.

Segundo a literatura, o uso de granulometria mista afeta negativamente o rendimento em bio-óleo. Sendo assim, alguns testes foram realizados utilizando-se uma granulometria fixa de 20 mesh (0.841 mm) (Czernik, S., 2004; Olivares-Gómes, E.,

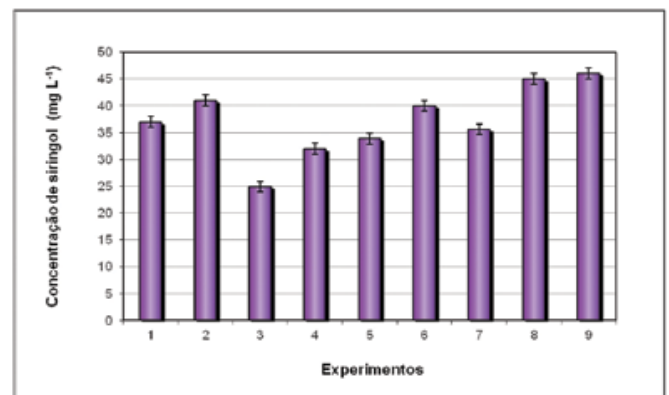


Figura 4. Gráfico originado do planejamento experimental referente à concentração de siringol obtida da pirólise do resíduo do digestor

2002). Os resultados obtidos mediante experimentos com granulometria de 20 mesh do resíduo do digestor e condensador de 20 cm acoplado ao forno de pirólise foram superiores aos de granulometria mista; nestes, o sistema de resfriamento de gases contava com um condensador de apenas 10 cm: 158 mg/L de siringol no pirolisado e 43 mg/L, respectivamente. O rendimento

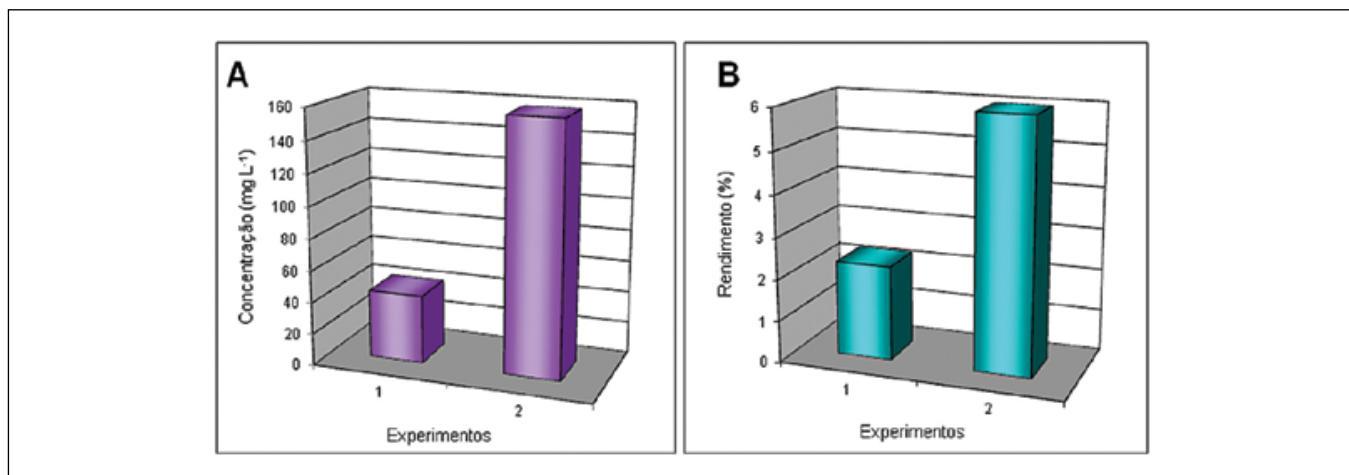


Figura 5. Comparação do rendimento em siringol (A) e em bio-óleo (B) obtido a partir do resíduo do digestor com granulometria mista (experimento 1) e granulometria 20 mesh (experimento 2)

em bio-óleo (m/m) sobre massa seca também aumentou, de maneira geral, em 2,27% com granulometria mista para 6% com granulometria de 20 mesh (Figura 5).

A Figura 6(A) mostra claramente os hidrocarbonetos como compostos majoritários na fração não condensada da pirólise do resíduo do digestor. Esses componentes apresentam alto poder calorífico e, portanto, grande potencial para uso como combustível. A predominância dos compostos fenólicos no bio-óleo pode ser vista na Figura 6(B), bem como a diversidade de compostos presentes. No bio-óleo, o pico número 4 representa o composto majoritário siringol, para o qual já foi citada aplicação na indústria de aditivos e aromas para alimentos (Soltes, E.J. *et al.*, 1981;

Duman, G., 2011; Olivares-Gómez, E., 2002; Walter, A.C. *et al.*, 2000). Nessas figuras são indicados os picos mais intensos de acordo com seu grupo funcional. Foram tentativamente identificados 66 compostos nos voláteis e 42 compostos no bio-óleo do resíduo do digestor, conforme procedimento anteriormente descrito. Os demais compostos identificados tentativamente foram ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, aminas, amidas e éteres. O emprego de alguns desses compostos para química fina é objeto de intensa pesquisa científica, visualizando-se futuras aplicações na indústria.

As condições otimizadas de pirólise foram empregadas para a serragem e para o lodo da ETE. Os rendimentos em bio-óleo (m/m)

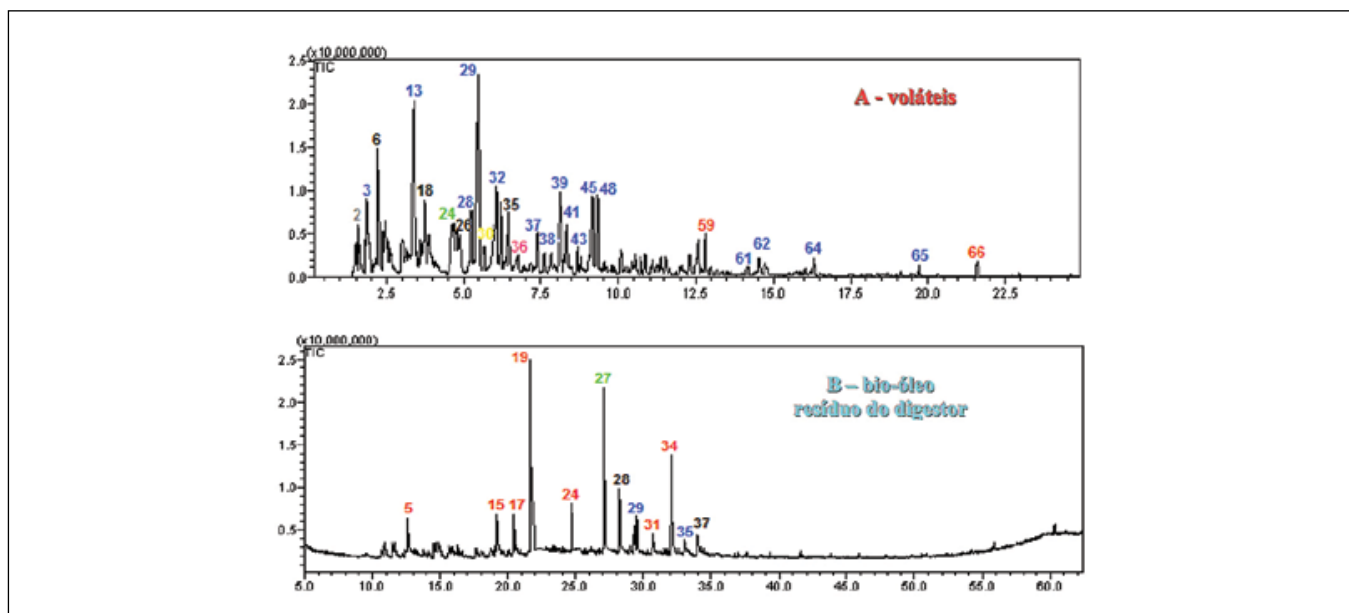


Figura 6. (A) Cromatograma da fração volátil obtida na pirólise do resíduo do digestor utilizando-se 7 g de biomassa e temperatura final de pirólise de 550°C. (B) Cromatograma da fração bio-óleo obtida nas mesmas condições de pirólise da fração (A). As condições cromatográficas constam em: coleta de gases não condensáveis. As cores dos números dos picos cromatográficos indicam as seguintes famílias de compostos: verde: éter; vermelho: fenol; preto: cetona; azul: hidrocarboneto; rosa: ácido; cinza: álcool; amarelo: éster

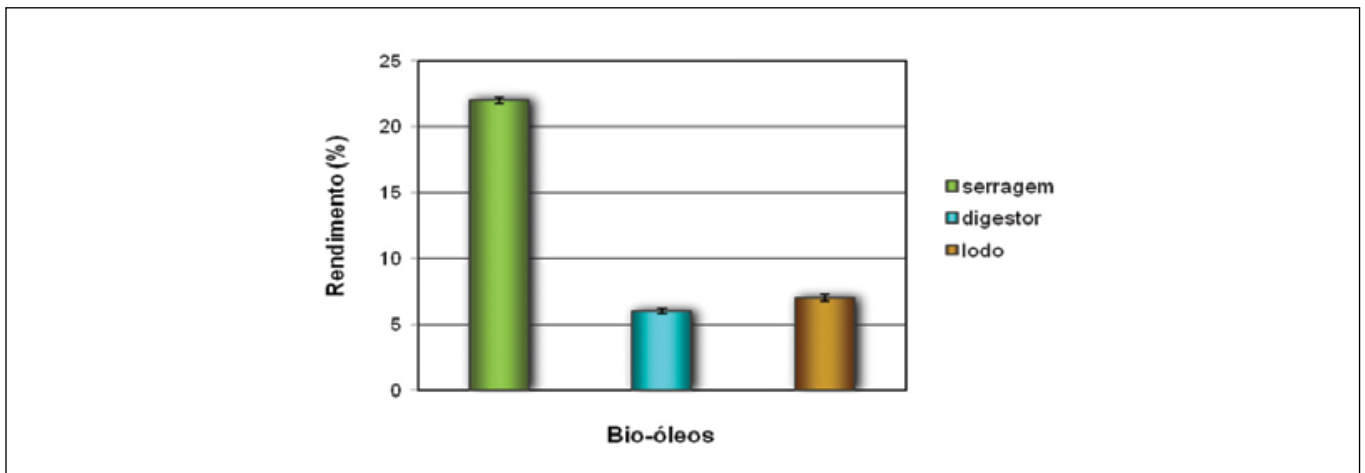


Figura 7. Comparação dos rendimentos de bio-óleo obtidos a partir da pirólise da serragem, do resíduo do digestor e do lodo da ETE

sobre massa seca obtidos para a serragem foram superiores àqueles obtidos para o resíduo do digestor e para o lodo, conforme **Figura 7**. O resultado obtido para a serragem é superior ao do lodo, e este é maior do que o reportado para o resíduo do digestor, indicando perspectivas promissoras para o emprego desses bio-óleos. O rendimento em bio-óleo depende da técnica de pirólise utilizada, dos parâmetros operacionais e da origem/tipo de biomassa (Dandik, L. *et al.*, 1998; Fu, P. *et al.*, 2010; Demiral, I. *et al.*, 2011).

Em relação à variedade de compostos identificados em cada bio-óleo (**Figura 8**), pode-se notar que cada resíduo apresenta um grupo de compostos em maior proporção. A serragem e o resíduo do digestor destacam-se pela maior quantidade de compostos fenólicos, indicando o potencial desses bio-óleos para produção de resinas fenólicas. Nesse caso, é interessante considerar o *upgrade* desses pirólisados a fim de se obter uma fração mais rica em tais compostos ou,

ainda, considerar a modificação do processo pirolítico para o mesmo fim. Este tipo de prática simplificaria a destinação desses materiais para um mesmo sítio industrial.

Assim como a presença de hidrocarbonetos na fração volátil do resíduo do digestor remete ao seu uso como combustível, a predominância desses mesmos compostos no bio-óleo do lodo da ETE sugere o mesmo tipo de aplicação (Meier, D. *et al.*, 1999; Santos, A.L.F. *et al.*, 2010; Dandik, L.H. *et al.*, 1998). Porém, a presença de oxigênio nesse bio-óleo torna suas propriedades químicas bastante diferentes dos combustíveis comumente empregados. Por esse motivo, bio-óleos contendo compostos oxigenados possuem baixa densidade energética (poder calorífico), imiscibilidade com os combustíveis convencionais e, ainda, baixa estabilidade (Bridgwater, A.V., 2004; Mohan, D. *et al.*, 2006). A estabilidade do bio-óleo foi discutida em artigo de Zhang e colaboradores, onde se afirma que os precursores da polimerização

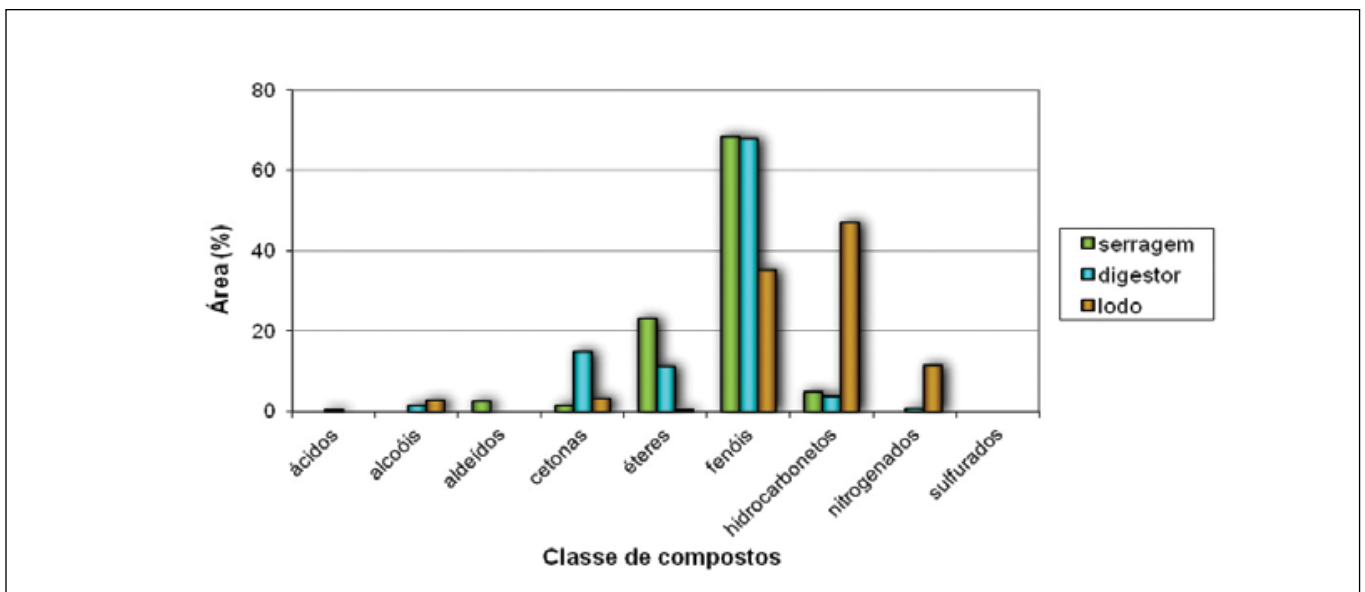


Figura 8. Grupos funcionais observados nos bio-óleos da serragem, do resíduo do digestor e do lodo da estação de tratamento de efluentes

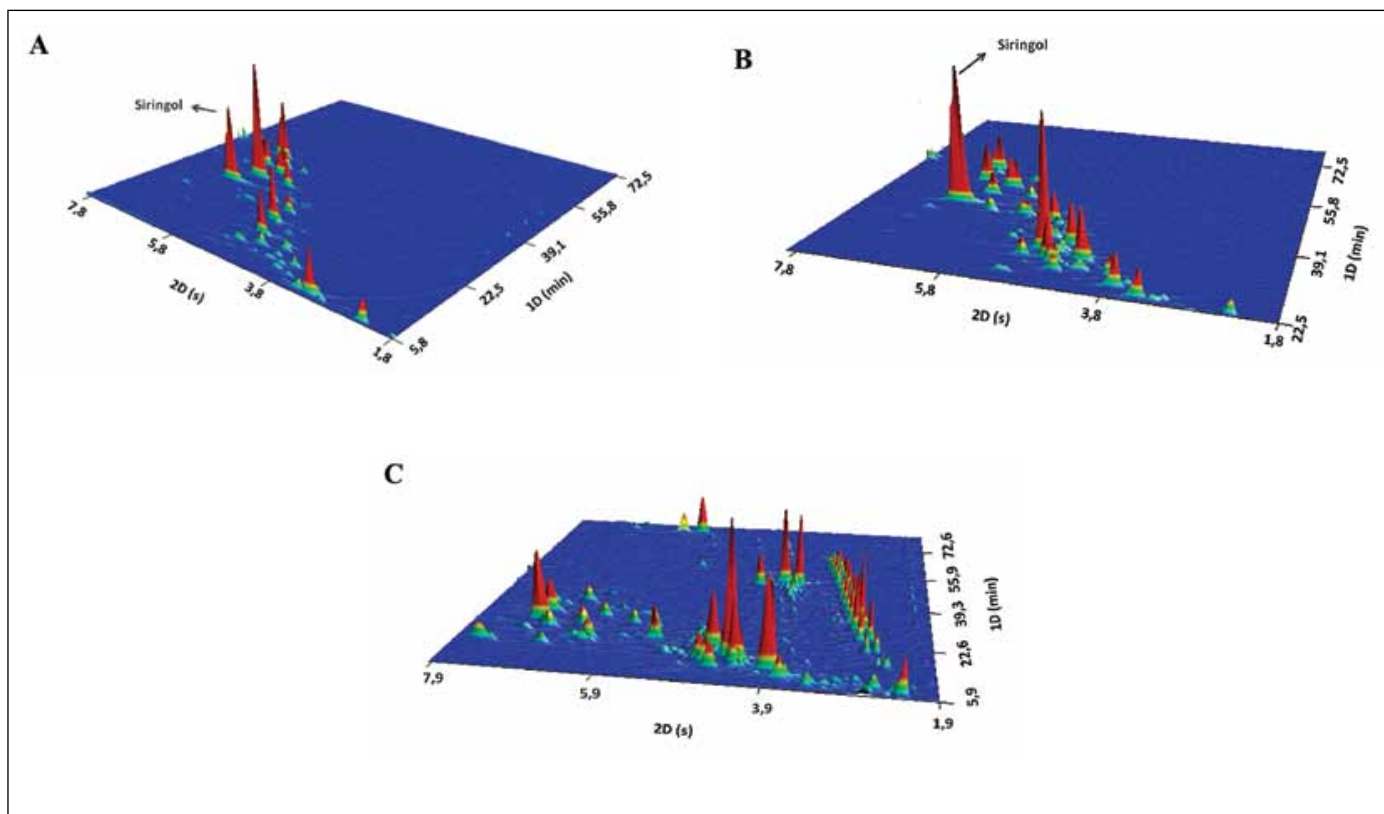


Figura 9. Diagramas tridimensionais obtidos por GCxGC/TOFMS dos bio-óleos obtidos através da pirólise das três biomassas em estudo (A: serragem, B: resíduo do digestor e C: lodo) utilizando-se 7 g de biomassa e uma temperatura final de pirólise de 550°C. O eixo X apresenta os tempos de retenção na 1ª dimensão (em minutos) e o eixo Y os tempos de retenção na segunda dimensão (em segundos)

do bio-óleo são grupos funcionais com radicais metóxi. A atmosfera inerte utilizada neste trabalho (N_2) favorece a formação de radicais metóxi, ao contrário da atmosfera de CO e CO_2 , a qual proporcionaria a formação de um bio-óleo mais estável, porém diminuiria a formação de fenóis e açúcares (Zhang, H. *et al.*, 2011). Outra opção é o *upgrade* do bio-óleo através de desoxigenação, que é feita por duas rotas: hidrotreamento e craqueamento catalítico (Bridgwater, A.V., 2004). Entretanto, esses métodos são caros e o produto final pode não ser competitivo com o combustível fóssil (Bridgwater, A.V. *et al.*, 1991). Dessa forma, é importante um conhecimento prévio da biomassa, assim como sua devida importância comercial, social e ambiental de modo que se possa escolher o melhor processo de conversão, tornando o produto final econômica e ambientalmente competitivo.

A cromatografia gasosa bidimensional difere muito da monodimensional principalmente na questão da sensibilidade. A **Figura 9** mostra o grande potencial de GCxGC, visto que vários outros compostos do bio-óleo foram detectados (cada "pico" no diagrama corresponde a um ou mais compostos). Os diagramas da **Figura 9 (A, B e C)** mostram claramente a capacidade de pico superior e a seletividade da técnica de GCxGC. Picos cromatográficos que na 1D-GC (Figura 7) pareciam conter apenas um componente, são desdobrados em vários na GCxGC.

CONCLUSÕES

A análise por GC/qMS do bio-óleo e da fração não condensável da pirólise do resíduo do digestor mostrou que existe potencial de emprego destas frações como combustível e/ou para produção de resinas fenólicas e outros produtos. A GCxGC é uma ferramenta importante para a exata caracterização de bio-óleos de forma geral, bem como de bio-óleos de matrizes específicas para futuro controle da qualidade desses produtos. Modificações no resfriamento de gases do sistema pirolítico e na granulometria dos resíduos investigados resultou em aumento do rendimento em bio-óleo. O maior rendimento em bio-óleo obtido para a serragem e para o lodo da ETE, utilizando-se as condições otimizadas para o resíduo do digestor, coloca esses dois resíduos em posição ainda mais promissora para futuros usos industriais comparativamente ao resíduo do digestor. Entretanto, pode-se também investigar as vantagens ambientais e econômicas do emprego da pirólise a partir da mistura de vários resíduos.

A utilização de resíduos para produção de produtos de maior valor agregado apresenta vantagens ambientais com ganhos econômicos que podem ser ajustados segundo a escala de produção, tipo de sistema empregado e valor agregado do produto alvo. ■

REFERENCES

1. Benício, B. N.; Spacino, S. I.; Bruns, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 1ª Edição, 1995, 300 p.
2. Bridgwater, A.V.; (2004). *Biomass Fast Pyrolysis*. Thermal Science. 8, No. 2, 21-49.
3. Bridgwater, A.V.; Cottam, M.L.; *Costs and Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading*, Proceedings, 6th Conference on Biomass for Energy, Industry and the Environment, Athens, April 1991.
4. Czernik, S.; Bridgwater, A. V. (2004); *Overview of application of biomass fast pyrolysis oil*. Energy & Fuels. 18, 590-598.
5. Dandik, L. H.; Aksoy, A.; Erdem-Senatar A. (1998); *Catalytic Conversion of Used Oil to Hydrocarbon Fuels in a Fractionating Pyrolysis Reactor*. Energy & Fuels. 12, 1148-1152.
6. Demiral, I.; Ayan, E.A. (2011); *Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product*. Bioresource Technology. 102, 3946-3951.
7. Duman, G.; Okutucu, C.; Ucar, S.; Stahl, R.; Yanik, J. (2011); *The slow and fast pyrolysis of cherry seed*. Bioresource Technology. 102, 1869-1878.
8. Felfli, F.; *Torrefação de Biomassa. Viabilidade Técnica e Potencial de Mercado*. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica-FEM, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2003.
9. Foelkel, C.; *Resíduos Sólidos Industriais da Produção de Celulose Kraft de Eucalipto, Parte 01: Resíduos orgânicos fibrosos*. Eucalyptus Online Book & Newsletter, 2007.
10. Fu, P.; Hu, S.; Xiang, J.; Li, P.; Huang, D.; Jiang, L.; Zhang, A.; Zhang, J. (2010); *FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residues*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 88, 117-123.
11. Meier, D. ; Faix, O. (1999); *State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - A review*. Bioresource Technology. 68, 71-77.
12. Mohan, D.; Pittman Jr., C. U; Steele, P. H. (2006); *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels. 20, 848-889.
13. Olivares-Gómez E.; *Tese de doutorado*. FEAGRI, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2002.
14. Peacocke, G. V. C.; Bridgwater, A. V. (1994); *Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids*. Biomass Bioenergy. 7, 147-154.
15. Peacocke, G. V. C.; Madrali, E. S.; Li, C.-Z.; Guell, A. J.; Kandiyoti, R.; Bridgwater, A. V. (1994); *Physical properties of flash pyrolysis liquids*. Biomass Bioenergy. 7 (1-6), 155-167.
16. Peacocke, G. V. C.; Russel, P. A.; Jenkins, J. D.; Bridgwater, A. V. (1994); *Effect of reactor configuration on the yields and structures of pine-wood derived pyrolysis liquids: A comparison between ablative and wire-mesh pyrolysis*. Biomass Bioenergy. 7, 169-178.
17. Santos, A. L. F., Martins, D. U.; Iha O. K.; Ribeiro R. A. M; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z. (2010); *Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking*. Bioresource Technology. 101, 6157-6162.
18. Soltes E. J.; Elder, T. J.; *Organic Chemicals from biomass - Pyrolysis*; Goldstein, I. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1981; pp 63-95.
19. Von Mühlen, C.; Zini, C. A.; Caramão E. B.; Marriott P.J. (2006); *Caracterização de Amostras Petroquímicas e Derivados Utilizando Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC x GC)*. Quim. Nova, 29, 765-775.
20. Walter, A.C. da Silva; Faaij, A. and Bauern, A.; *Industrial Uses of Biomass Energy: The example of Brazil - New Technologies for Modern Biomass Energy Carriers*. Rosillo-Calle, F.; Bajay S. and Rothman, H. 1ª Ed. London, England, published by Taylor & Francis, 2000, p. 200-253.
21. Welke, J. E.; Zini, C. A. (2011); *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography for Analysis of Volatile Compounds in Foods and Beverages*. J. Braz. Chem. Soc. 2011, 22, 609-622.
22. Zhang, H.; Xiao, R.; Wang, D.; He, G.; Shao, S.; Zhang, J.; Zhong, Z. (2011); *Bioresource Technology*. 102, 4258-4264.
23. Zini, C. A. (2009); *Cromatografia gasosa bidimensional*. Scientia Chromatographica, 1, 31-49.