

## OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA PARA ANÁLISE POR CROMATOGRÁFIA GASOSA DE COMPOSTOS POLARES OXIGENADOS EM BIO-ÓLEO

Pedro José Sanches Filho<sup>1</sup>; Glauco Rasmussem Betemps<sup>2</sup>; Lucas Aldrigui Silveira<sup>3</sup>; Laiza Canielas Krause<sup>4</sup>, Elina Bastos Caramão<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais - [pjsans@ibest.com.br](mailto:pjsans@ibest.com.br)

<sup>2</sup> Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais - [glauco.betemps@gmail.com](mailto:glauco.betemps@gmail.com)

<sup>3</sup> Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais - [lucas.aldrigui@gmail.com](mailto:lucas.aldrigui@gmail.com)

<sup>4</sup> Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa - [laiza\\_canielasl@hotmail.com](mailto:laiza_canielasl@hotmail.com)

<sup>5</sup> Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa - [elina@ufrgs.br](mailto:elina@ufrgs.br)

### RESUMO

Neste trabalho estão apresentados os procedimentos utilizados para otimizar as condições cromatográficas, como, programa de temperatura do forno e proporções entre amostra e derivatizante (N-Methyl-N- (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (MSTFA) para a identificação de compostos polares oxigenados em amostras de bio-óleo. O Bio-óleo foi obtido a partir de 200g de casca de arroz em um reator de aço inox a 700°C, durante 15 minutos. O bio-óleo bruto coletado foi separado em fase orgânica (FO) e aquosa (FA) por extração líquido-líquido com diclorometano (DCM), tanto o óleo bruto quanto as frações foram avaliadas, gravimetricamente. Apenas a fase orgânica foi analisada neste estudo. As condições otimizadas permitiram o aumento da resolução dos compostos, obtendo-se cromatogramas de melhor qualidade. Os alquil fenóis foram os compostos que mais apareceram no processo de derivatização tanto em número como em área. Os compostos ácidos também seguiram o mesmo padrão. Os trimetilsilil derivados apresentaram um fator de resposta maior e a redução da polaridade levou a uma maior interação destes compostos com a fase estacionária reduzindo as bases dos picos aumentando o tempo de retenção melhorando a resolução.

Palavras-chave: Biomassa, bio-óleo, pirólise, GC/MS, derivatização.

### 1. INTRODUÇÃO

Devido ao aumento gradativo da industrialização e da população mundial, a demanda por energia está aumentando, e a utilização de novos recursos é necessária para complementar a matriz energética energia convencional baseada no uso combustíveis

fósseis [GOYAL et.al, 2008; DEMIRAL & SENSOZ, 2008].

A Biomassa tem sido reconhecida como uma matéria-prima renovável, sustentável e de baixo custo, recebendo uma atenção considerável por ser ambientalmente amigável [HUBER et al 2006]. A conversão da biomassa através de processamento térmico pode gerar

uma grande quantidade de produtos, incluindo o bio-óleo - um líquido altamente oxigenado, facilmente transportável e armazenável, que podem assim ser convertido em várias classes químicas, tais como fenóis, cetonas, aldeídos, álcoois, além de energia e combustível. [BRIDGWATER, 2012, PITTMAN & STEELE, 2006 ].

No que se refere à identificação e quantificação de compostos orgânicos, as técnicas cromatográficas gasosas acopladas à espectrometria de massas (GC/MS) são ferramentas de preferência, mas, no caso particular de análise de alguns compostos que possuem alta massa molar e contem grupos funcionais fortemente polares, estas técnicas revelam-se pouco úteis, pois pode ocorrer decomposição ou até aprisionamento de analitos na coluna cromatográfica. A derivatização é uma reação química de modificação de compostos a fim de gerar novos produtos com melhores propriedades cromatográficas. [KNAPP, 1979]

O objetivo deste estudo é otimizar as condições da análise cromatográfica para a identificação de compostos polares oxigenados em amostras de bio-óleo.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Obtenção do bio-óleo

Cerca de 200g de casca de arroz, secas a  $\pm 60$  °C, foram colocadas em um reator de aço inox a 700 °C, por um tempo de residência de 15 minutos, utilizando fluxo de nitrogênio a 35 mL.min<sup>-1</sup> e taxa constante de aquecimento de 30 °C.min<sup>-1</sup>. O bio-óleo bruto coletado foi separado em fase orgânica (FO) e aquosa (FA) por extração líquido-líquido com diclorometano (DCM) tanto o óleo bruto quanto as frações foram controladas, gravimetricamente. Apenas a fase orgânica foi analisada neste estudo.

### 2.2 Reagentes

Para otimização do processo de identificação dos compostos constituintes do bio-óleo foram utilizados diclorometano (DCM) grau espectroscópico e os padrões fenol, benzofurano, cresóis, 2 metoxi fenol, 2 etil fenol, 4 etil fenol, 3 etil fenol, 2 metoxi 4 vinil fenol, vanilina e o derivatizante N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (MSTFA) adquiridos da Fluka – Sigma Aldrich.

### 2.3 Preparação da solução de bio-óleo

Inicialmente uma massa de 0,2 g de FO foi dissolvida e avolumada a 1 ml em DCM. Esta solução foi utilizada para otimização dos métodos cromatográficos 1, 2 e 3 descritos na Tabela 1.



Tabela 1: Otimização da programação do forno nas diferentes condições utilizadas nas análises cromatográficas

Métodos	Temperatura Inicial (°C) - (T (min.))	1° Rampa de aquecimento em °C.min <sup>-1</sup>	Temperatura Intermediária (°C) - (T (min.))	2° Rampa de aquecimento em °C.min <sup>-1</sup>	Temperatura Intermediária (°C) - (T (min.))
1	100-(5)	10	160-(0)	4	300-(15)
2	60-(5)	8	160-(0)	3	300-(25)
3	60-(10)	5	200-(5)	10	300-(25)
4*	60-(10)	5	200-(5)	10	300-(25)

\*Método com amostra derivatizada. T- Tempo de permanência.

## 2.4 Derivatização

Uma massa de 0,2 g da FO foi diluída a 10 mL com DCM, desta solução uma alíquota de 500 µl foi colocada em um frasco e adicionados 10 µl do derivatizante MSTFA. O frasco foi colocado em banho de areia a 80 °C por 30 minutos, após o resfriamento o volume foi corrigido a 1 mL e cromatografado.

## 2.5 Análise cromatográfica

A FO foi analisada por cromatografia gasosa monodimensional com detector de espectrometria de massas do tipo quadrupolo (GC/qMS) em equipamento Shimadzu modelo -2010 ultra. As condições para esta análise foram: coluna restek-5MS - 95% de dimetilpolisiloxano e 5% de grupos fenila (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm); temperatura do injetor foi 280°C e injeção de 1 µL com split de 1:20 interface a 200 °C. O detector foi operado no impacto eletrônico e a energia do feixe de elétrons foi de 70 eV.

Os compostos foram tentativamente identificados por associação de seu tempo de retenção e seu espectro de massa com a biblioteca do aparelho [BIBLIOTECA NIST], com similaridades acima de 80%. Também foi feita a identificação utilizando o índice de retenção de Van den Dool Kratz [Dool & Kratz 1962).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Otimização do programa de temperatura

Com a programação nas condições do método 1, não foi possível a identificação de compostos mais leves como fenóis e cresóis. A ausência destes compostos característicos deste tipo de matriz indica que a temperatura inicial estaria muito alta. Nestas condições foram identificados como compostos majoritários: 2-metóxi-fenol, metóxi-fenóis com radicais metila e vinila, e benzofuranos. Os principais compostos encontrados estão apresentados na tabela 2:

Tabela 2: Compostos identificados na fração orgânica no bio-óleo nas condições do método 1

TR	IR calc	IR lit	Nomes	AR(%)
5.090			<b>methoxy-phenol</b> <sup>1</sup>	<b>11,5</b>
7.360	1201	1192	<b>Phenol, 2-methoxy-4-methyl-</b> <sup>2</sup>	<b>15,6</b>
7.798	1223	1224	<b>Benzofuran, 2,3-dihydro-</b> <sup>3</sup>	<b>13,9</b>
9.100	1288	-	<b>Benzofuran,dihydro-</b> <sup>4</sup>	<b>4,8</b>
9.771	1324	1330	<b>2-methoxy-4-vinylphenol</b> <sup>5</sup>	<b>9,1</b>
10.416	1362	1365	<b>Phenol, 2,6-dimethoxy-</b> <sup>6</sup>	<b>4,8</b>
11.053	1411	-	<b>Vanillin</b> <sup>7</sup>	<b>4,1</b>
12.106	1460	1449	<b>Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)-</b> <sup>8</sup>	<b>3,6</b>
13.590	1544	-	<b>Propan-2-one, 1-(4-isopropoxy-3-methoxyphenyl)-</b> <sup>9</sup>	<b>4,0</b>
17.652	1750	1752	<b>2-Propenal, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-</b> <sup>10</sup>	<b>5,0</b>

TR – Tempo de Retenção; IR calc. e IR lit. – Índice de retenção calculado e da literatura; AR – Área Relativa. **OBS:** Os nomes dos compostos estão em inglês conforme os mencionados na biblioteca do equipamento.

A figura 1 apresenta o cromatograma obtido na condição 1. Os números em sobrescrito na tabela representam os compostos identificados no cromatograma.

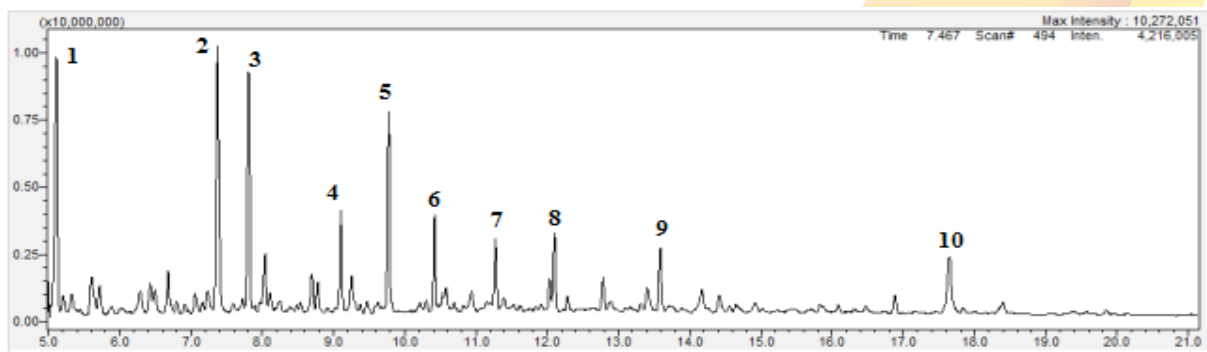


Figura 1: Cromatograma do bio-óleo com os principais compostos identificados no método 1

A ausência de compostos mais leves tradicionalmente presentes neste tipo de amostra, indica que seus tempos de retenção se encontravam abaixo de 5 minutos, tempo necessário para ligar o detector (filamento GC/qMS) sem ocorrer sua saturação. Assim,

diminuiu-se a temperatura inicial para 60 °C por 5 minutos (método 2). Essa condição permitiu a eluição dos compostos mais leves como fenóis e cresóis situação ilustrada na Figura 2.

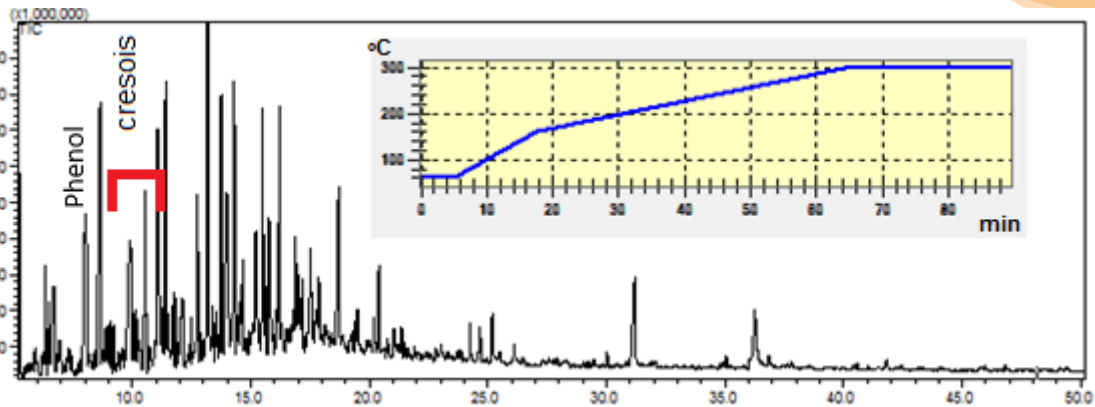


Figura 2: Cromatograma do bio-óleo e rampa de temperatura nas condições do método 2

Nestas condições ainda se observa uma alta concentração de compostos nos primeiros 25 minutos da corrida cromatográfica. Buscando distribuir os compostos melhorando sua resolução reduziu-se a rampa de aquecimento de  $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

criando um patamar a  $200^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos, obtendo-se o cromatograma apresentado na figura 3. Nestas condições foi possível identificar os compostos, bem como sua distribuição semi-quantitativa apresentados na tabela 3.

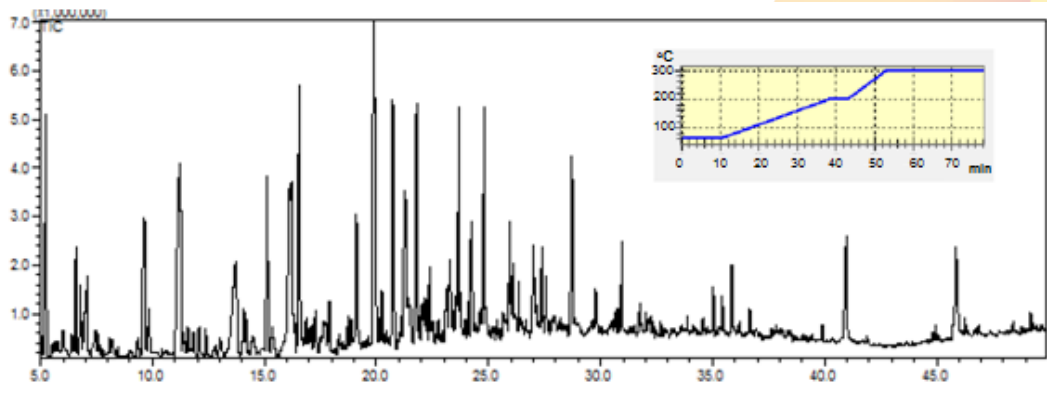


Figura 3: Cromatograma do bio-óleo e rampa de temperatura nas condições do método 3

Tabela 3: Compostos identificados na fração orgânica no bio-óleo nas condições do método 3

Pico	Composto	AR (%)	$\pm\text{CV}\%$	Função
1	1,2-Ethandiol, diacetate	2,5	6,2	Éster
2	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	1,2	5,8	Cetona
3	Ethanone, 1-(2-furanyl) -	0,7	14,3	Cetona
4	2(5H) -Furanone	1,8	4,3	Cetona
5	1,2-Cyclopentanedione	0,5	18,9	Cetona
6	2(3H) -Furanone, 5-methyl-	0,5	17,2	Cetona
7	1-Piperidinecarbonitrile	2,5	12,3	Nitrogenado
8	2-Butanone, 1- (acetyloxy) -	0,4	16,7	Cetona



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

9	Phenol	5,2	4,1	Fenol
10	Benzofuran	0,4	8,4	Éter
11	2-Cyclopenten-1-one, hydroxy-methyl- ( <i>Isômero 1</i> )	1,7	8,1	Cetona
12	2-Cyclopenten-1-one, hydroxy-methyl- ( <i>Isômero 2</i> )	0,8	9,2	Cetona
13	2-Cyclopenten-1-one, dimethyl-	0,7	11,4	Cetona
14	Indene	0,5	16,2	Hidrocarboneto
15	Methyl-5H-furan-2-one ( <i>Isômero 1</i> )	0,4	15,2	Cetona
16	Cresol ( <i>Isômero 1</i> )	2,3	12,1	Fenol
17	Methyl-5H-furan-2-one ( <i>Isômero 2</i> )	0,5	13,5	Cetona
18	Cresol ( <i>Isômero 2</i> )	5,7	3,5	Fenol
19	Cresol ( <i>Isômero 3</i> )	1,1	4,8	Fenol
20	Phenol, 2-methoxy-	3,8	2,5	Fenol
21	Butyric acid, 4-pentadecyl ester	0,6	6,2	Éster
22	Benzofuran, methyl- ( <i>Isômero 1</i> )	0,4	16,2	Éter
23	Benzofuran, methyl- ( <i>Isômero 2</i> )	0,5	14,2	Éter
24	Phenol, dimethyl- ( <i>Isômero 1</i> )	0,4	11,7	Fenol
25	Maltol ( <i>Isômero 1</i> )	0,4	6,8	Pirano oxigenado
26	Maltol ( <i>Isômero 2</i> )	0,5	7,2	Pirano oxigenado
27	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0,6	8,3	Cetona
28	Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-	0,4	8,1	Hidrocarboneto
29	Phenol, dimethyl- ( <i>Isômero 2</i> )	2	1,6	Fenol
30	Phenol, ethyl- ( <i>Isômero 1</i> )	5,2	2,9	Fenol
31	Phenol, ethyl- ( <i>Isômero 2</i> )	0,6	5,9	Fenol
32	Methoxy-methylphenol	0,4	10,4	Fenol
33	Phenol, dimethyl- ( <i>Isômero 3</i> )	0,4	12,6	Fenol
34	Methoxy-methylphenol	2,9	3,4	Fenol
35	Catechol	4,2	2,7	Fenol
36	Benzofuran, 2,3-dihydro-	3,3	2,5	Éter
37	Phenol, ethyl-methyl-	0,4	12,4	Fenol
38	Resorcinol monoacetate	0,5	5,3	Fenol / Éster
39	Benzene, ethyl-methoxy-	1	6,1	Éter
40	Phenol, ethyl-methyl- ( <i>Isômero 1</i> )	0,4	17,2	Fenol
41	Phenol, ethyl-methyl- ( <i>Isômero 2</i> )	1	8,2	Fenol
42	1,2-Benzenediol, methyl- ( <i>Isômero 1</i> )	1,5	9,1	Fenol
43	Phenol, ethyl-methoxy- ( <i>Isômero 3</i> )	2,2	5,2	Fenol
44	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	0,5	10,5	Cetona
45	Naphthalene, 2-methyl-	0,6	11,7	Hidrocarboneto
46	1,2-Benzenediol, methyl- ( <i>Isômero 2</i> )	2,1	5,9	Fenol
47	1-Phthalanol, 1,3,3-trimethyl-	0,5	16,5	Álcool/Éter
48	Ethanone, 1- (2-hydroxy-5-methylphenyl) -	2,4	2,3	Cetona
49	Phenol, 4- (2-propenyl) - acetate	0,4	11,3	Fenol/Éster
50	Phenol, dimethoxy-	1,2	2,3	Fenol

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

51	Eugenol	1,2	2,3	Fenol
52	Phenol, methoxy-propyl-	0,6	7,9	Fenol
53	1,3-Benzenediol, ethyl-	1,8	5,2	Fenol
54	Vanillin	1,2	5,3	Fenol
55	Phenol, methoxy, (1-propenyl)-, (Z)- (Isômero 1)	0,7	15,2	Fenol
56	Phenol, methoxy, (1-propenyl)-, (Z)- (Isômero 2)	0,4	18,6	Fenol
57	3-Allyl-6-methoxyphenol	2,2	4,2	Fenol
58	Phenol, 2-methoxy-4- (1-propenyl) -, (Z) -	0,8	5,6	Fenol
59	Propan-2-one, 1- (4-isopropoxy-3-methoxyphenyl) -	0,9	7,1	Cetona
60	3',5'-Dimethoxyacetophenone	0,4	8,1	Cetona
61	Phenol, dimethoxy, (2-propenyl) -	0,4	9,5	Fenol
62	2-Propenal, 3- (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -	0,8	7,3	Aldeído
63	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	2	1,6	Éster
64	Octadecanoic Acid	1,3	2,9	Acido
65	9-Octadecenoic acid, (E) -	1,4	2,1	Acido
66	Stigmast-5-en-3-ol, oleate	0,9	3,8	Éster

AR – Área Relativa; CV – Coeficiente de Variação. **OBS:** Os nomes dos compostos estão em inglês conforme mencionados na biblioteca do equipamento.

A análise nestas condições permitiu identificar 66 compostos na fração orgânica, com predomínio de fenóis e cetonas. Entretanto, muitos compostos, como etil fenóis e cresóis, não foram bem resolvidos, como é possível observar no detalhe da figura 4(A). A figura 4 apresenta a comparação dos cromatogramas obtidos nas mesmas condições cromatográficas, com e sem derivatização. Na figura 4(B) (padrões derivatizados), verifica-se a melhora na qualidade dos picos, tornando-se mais agudo com bases mais estreitas e conseqüente incremento na resolução e eficiência. Pode-se verificar o deslocamento dos tempos de retenção dos compostos, melhora da resolução entre os picos do 4-etil fenol e 3-etil fenol, bem como a redução das caudas e ainda incremento no fator de

resposta, comprovado através da relação entre o pico do benzofurano e o pico do fenol. No cromatograma dos compostos não derivatizados o pico do benzofurano é bem maior, situação que se inverte no cromatograma dos padrões derivatizados, já que o benzofurano não possui um hidrogênio que permita a substituição pelo trimetilsilil na reação de derivatização.

### 3.1 Otimização da análise de polares

Com as condições cromatográficas otimizadas aplicou-se o procedimento de

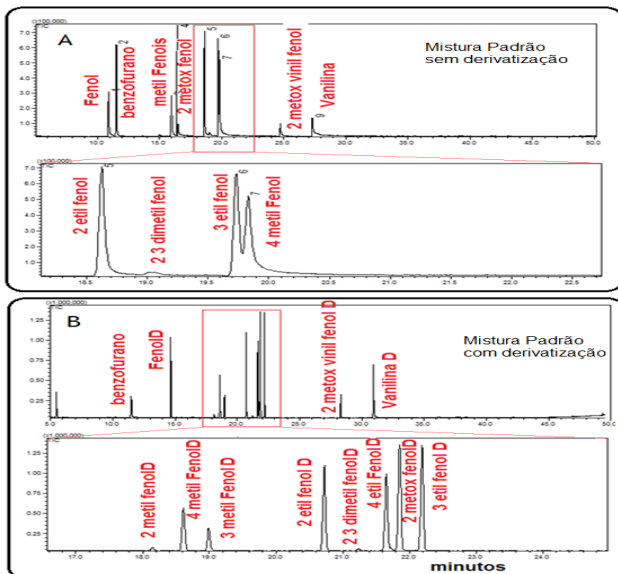


Figura 4 - A) Cromatograma da mistura padrão sem derivatização nas condições do método 3. B) Cromatograma da mistura padrão com derivatização nas condições do método 4

derivatização da amostra conforme descrito anteriormente. Ao estudar o cromatograma da FO derivatizada constatou-se a duplicação dos picos cromatográficos, indicando uma derivatização incompleta da amostra. A figura 5 ilustra a situação, onde se observa o pico do fenol em 11.00 min e do seu derivado em 14.70 min.

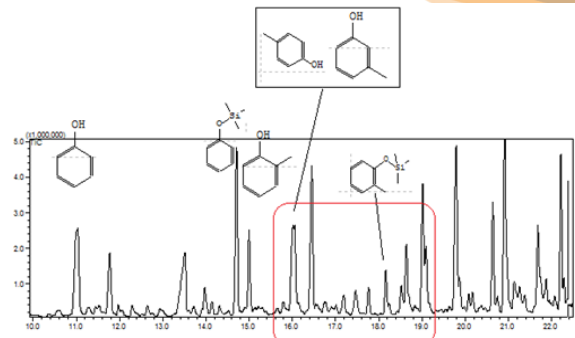


Figura 5 – cromatograma da FO com derivatização incompleta

A figura 6 apresenta o cromatograma para íon total após a otimização final do método. Observa-se novamente a redução do número de picos e melhora na resolução, destacada para os isômeros orto, meta e para Cresóis. Os resultados semiquantitativos estão expressos na tabela 4. A diluição da amostra ocorrida durante a derivatização fez com que compostos em menores concentrações, antes mencionados, não tenham sido detectados na FO derivatizada. Comparando os resultados apresentados na tabela 4 observa-se uma redução no total de picos de 66 para 58.





## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

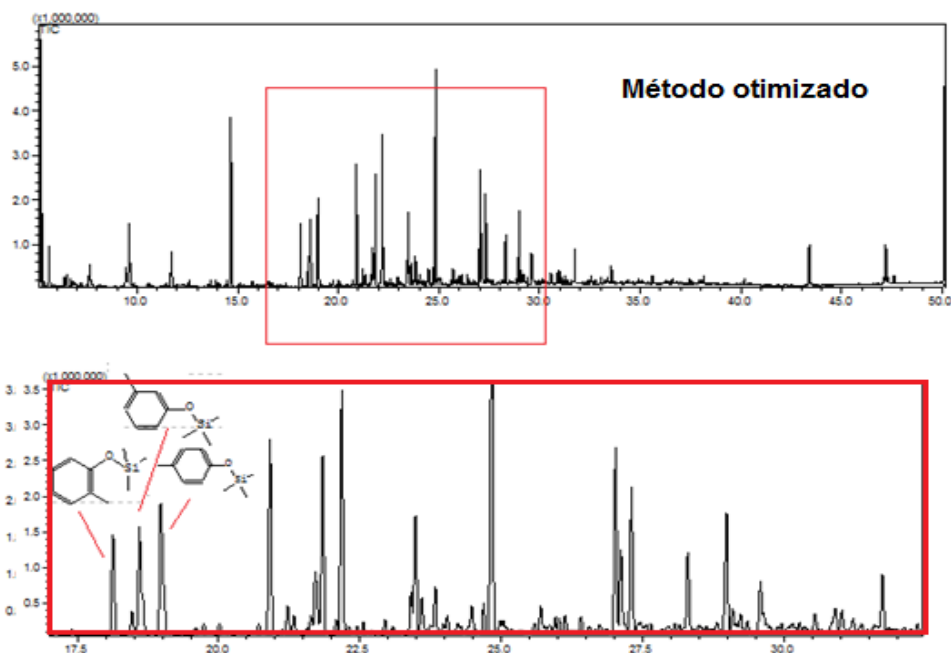


Figura 6: Comparação dos cromatogramas da FO com derivatização incompleta e completa

Tabela 4: Compostos identificados na fração orgânica derivatizada

Pico	Composto	AR (%)	±CV%	Função
1	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	1,1	4,5	Cetona
2	Butanoic acid,	2,1	7,8	Ácido
3	3-Hydroxy-2-butanone	0,8	5,8	Cetona hidroxilada
4	Butenoic acid ( <i>Isômero 1</i> )	0,4	12,4	Ácido
5	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,5	5,6	Cetona
6	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	0,3	9,8	Cetona
7	Butenoic acid ( <i>Isômero 2</i> )	1,3	7,8	Ácido
8	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	1,5	8,9	Aldeído
9	2-methylbutanol	5,6	10,5	Álcool
10	Pentanoic acid	0,3	7,7	Ácido
11	2-furanylmetanol	2,4	8,4	Éter/Álcool
12	Pentenoic acid, methyl- ( <i>Isômero 1</i> )	0,4	9,1	Ácido
13	Pentenoic acid, methyl- ( <i>Isômero 2</i> )	0,4	11,2	Ácido
14	2-Pentenoic acid	0,3	14,7	Ácido
15	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,4	10,2	Cetona
16	4-Methylvaleric acid	0,4	5,7	Ácido
17	Phenol*	10,4	8,7	Fenol
18	2-methylphenol*	3,2	9,7	Fenol
19	4-methylphenol*	3,7	6,4	Fenol
20	3-methylphenol*	5,1	9,9	Fenol
21	2,4-Hexadienoic acid,	4,5	10,1	Ácido
22	Dimethylphenol ( <i>Isômero 1</i> )	0,8	8,8	Fenol



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

23	Trihidroxybenzene ( <i>Isômero 1</i> )	0,5	4,8	Fenol
24	2-Ethylphenol*	0,5	6,9	Fenol
25	2, 3-Dimethylphenol*	2,1	7,3	Fenol
26	2-Methoxyphenol*	4,0	9,5	Fenol
27	Dimethylphenol ( <i>Isômero 2</i> )	0,4	6,9	Fenol
28	4-Ethylphenol*	6,2	8,7	Fenol
29	Dimethylphenol ( <i>Isômero 3</i> )	0,4	4,9	Fenol
30	Dimethylphenol ( <i>Isômero 4</i> )	0,4	11,5	Fenol
31	Trihidroxybenzene ( <i>Isômero 2</i> )	1,0	10,4	Fenol
32	3-Ethylphenol*	3,4	8,1	Fenol
33	Maltol	1,4	9,2	Pirano oxigenado
34	4-Isopropylphenol	0,9	7,4	Fenol
35	1,2-Benzenediol	8,4	5,5	Fenol
36	Benzoic acid, 2-methyl	0,4	10,5	Ácido
37	Benzaldehyde	0,3	12,3	Aldeído
38	2-Oxooctanoic acid	0,7	13,6	Ácido
39	Dimethylphenol ( <i>Isômero 5</i> )	0,4	14,7	Fenol
40	2-Isopropoxyphenol	0,6	19,4	Fenol/Éter
41	Hidroxybenzaldehyde	0,4	15,1	Aldeído/Fenol
42	Methylcatechol	4,1	9,6	Fenol
43	Benzaldehyde, methoxy-hidroxy	1,6	8,7	Aldeído/Fenol/Éter
44	Allyl-2 methoxyphenol*	1,7	7,5	Fenol
45	Methylcatechol	3,7	11,5	Fenol
46	3-(4-Hydroxyphenyl)-ethanol	0,4	7,8	Fenol/Álcool
47	2-Oxovaleric acid	0,4	9,4	Ácido
48	2(3 hidroxifenil) 1 propanol	2,8	8,8	Fenol/Álcool
49	Allyl-methoxyphenol	0,5	10,5	Fenol
50	Vanillin*	0,9	9,3	Aldeído/Fenol/Éter
51	Benzeneacetic acid, 4-hidroxy-	0,5	9,2	Ácido/Fenol
52	2-naphthol	0,3	15,4	Fenol
53	4-Allyl-2-methoxyphenol	1,2	6,8	Fenol
54	Benzoic acid, 3-methyl-2hidroxy-	0,8	7,9	Ácido/Fenol
55	Vanillactic acid	0,4	8,9	Ácido/Fenol/Álcool
56	Benzaldehyde, methoxy-hidroxy	0,4	10,0	Aldeído/Fenol/Éter
57	Octadecanoic acid	2,1	9,1	Ácido
58	Trans-9-Octadecenoic	1,2	7,5	Ácido

\*Confirmado por comparação com tempos padrões. AR – Área Relativa; CV – Coeficiente de Variação. **OBS:** Os nomes dos compostos estão em inglês conforme mencionados na biblioteca do equipamento.

Porem fica claro que os compostos não derivatizáveis foram os que desapareceram

enquanto os compostos fenólicos, ácidos e os aldeídos sofreram um aumento tanto na área relativa quanto no número de compostos

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)

tentativamente identificados, como é possível visualizar na tabela 5. Os alquil fenóis foram os compostos que mais apareceram no processo de derivatização tanto em número como em área. Os compostos ácidos também seguiram o mesmo padrão. Os trimetilsilil derivados apresentaram um fator de resposta maior e a redução da polaridade levou a uma maior interação destes compostos com a fase estacionária reduzindo as bases dos picos e melhorando a resolução em relação aos outros métodos

Tabela 5 - Comparação entre as classes dos compostos encontrados no bio-óleo sem (SD) e com derivatização (D).

Função	% AR		% NC	
	SD	D	SD	D
Ésteres	5,9	nd	6,1	nd
Éteres	5,2	nd	6,1	nd
Hidrocarbonetos	1,5	nd	4,5	nd
Fenóis totais	52,4	70,0	48,5	60,3
Fenóis metoxilados	16,9	2,7	18,2	12,1
Fenóis e fenóis alquilados	35,4	56,0	16,7	34,5
Fenóis oxigenados	2,6	8,0	6,1	13,8
Cetonas	14,6	3,0	25,8	8,6
Aldeídos	0,8	3,2	1,5	3,4
Ácidos	2,7	14,4	3,0	24,1
Nitrogenados	2,5	nd	1,5	nd
Outros	1,4	9,2	3,0	5,2

AR – Área relativa; NC – Número de compostos; nd – não detectado.

#### 4. CONCLUSÕES

As condições utilizadas de injeção, fluxo, programa de temperatura do método 3

permitindo uma separação mais eficiente obtendo cromatograma de melhor qualidade. A condições cromatográficas otimizadas (método 4) associada a derivatização da FO, com a rediluição 1:4(V/V), apresentou-se como uma metodologia satisfatória para análise de compostos polares, principalmente os fenólicos e ácidos.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Biblioteca do National Institute of Standards and Technology –NIST– MS Search 2.0.

BRIDGWATER, A. V., **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading.** Biomass Bioenergy, v. 38, p. 68-94, 2012.

DEMIRAL I.; SENSOZ, S. **The effects of different catalysts on the pyrolysis of industrial wastes.** Bioresource Technology, v. 99, p. 8002-8007, 2008.

DOLL, H. V. D.; KRATZ, P. D. **A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography,** Journal of Chromatography, v.11, p. 463-471, 1962

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA R.C. **Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, p. 504–517, 2008.

HUBER, G. W.; IBORRA S.; CORMA A. **Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering.** Chemical Reviews, v. 106, p. 4044-4098, 2006

KNAPP, D. R. **Handbook of Analytical Derivatization Reactions.** John Wiley & Sons, 1979.

PITTMAN, M. D.; STEELE, C. U. **Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review.** Energy Fuels, v. 20, p. 848-889, 2006

