



63º Congresso Brasileiro de Química

05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA DA FASE AQUOSA DO BIO-ÓLEO PRODUZIDO PELA PIRÓLISE DO CAROÇO DE PÊSSEGO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE LIOFILIZAÇÃO.

Giani M. B. Barwald¹; Fábio P. dos S. de Castro²; Élitá H. Timm³; Erika R. Kowalski⁴; Pedro J. Sanches Filho⁵

¹ IFSUL, Depto de Engenharias e Ciências ambientais. Email: gianibohm@ifsul.edu.br.

² Mestrando em Engenharia e Ciências Ambientais/IFSUL. E-mail: fabio@bioquim.com.br.

³ Mestranda em Engenharia e Ciências Ambientais/IFSUL. E-mail: elitatimm@gmail.com.

⁴ Graduanda em Engenharia Aeronáutica. E-mail: erikakowalski72@gmail.com.

⁵ IFSUL, Depto de Engenharias e Ciências ambientais. Email: E-mail: pedrofilho@ifsul.edu.br

Palavras-Chave: Líquido pirolenhoso; método de extração; compostos químicos.

Introdução

A pirólise é um processo térmico que ocorre na ausência de oxigênio, resultando na decomposição da biomassa em produtos voláteis, carvão e líquido pirolenhoso (Lu et al., 2023). O caroço de pêssego, um resíduo agrícola abundante, apresenta potencial para a produção de bioenergia e bioprodutos através desse processo.

Nesse sentido, a biomassa do caroço de pêssego é uma fonte rica em celulose, hemicelulose e lignina, o que a torna um candidato ideal para a pirólise. Estudos demonstram que a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência são parâmetros críticos que influenciam a qualidade e a quantidade dos produtos gerados (Zhang et al., 2022). Em geral, temperaturas de pirólise entre 300-600 °C resultam na maximização da produção de bio-óleo, enquanto temperaturas mais altas favorecem a formação de carvão (Liu et al., 2023).

O líquido pirolenhoso obtido da pirólise do caroço de pêssego contém uma mistura complexa de compostos, incluindo fenóis, ácidos carboxílicos e outros componentes orgânicos (Meyer et al., 2024). A caracterização deste líquido é fundamental para entender seu potencial como biocombustível ou matéria-prima para a indústria química.

Para caracterização do líquido pirolenhoso a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), é amplamente utilizada para a análise dos compostos presentes no líquido pirolenhoso. Este método permite a identificação e quantificação de compostos voláteis, fornecendo informações valiosas sobre a composição química do bio-óleo (Wang et al., 2023). Exemplo de Análise Em um estudo recente, foi observado que o líquido pirolenhoso do caroço de pêssego continha metanol, ácido acético e fenóis como componentes predominantes, o que sugere que ele pode ser uma fonte viável para a produção de biocombustíveis e biocompostos (Xia et al., 2023).

A extração por liofilização (LYO) do líquido pirolenhoso tem sido utilizada para concentrar e estabilizar os compostos bioativos presentes no líquido (Li et al., 2023). A técnica remove a água a baixas temperaturas, preservando as propriedades dos compostos



63º Congresso Brasileiro de Química

05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

voláteis. Estudos mostram que a liofilização pode aumentar a biodisponibilidade de certos compostos fenólicos, potencialmente aumentando seu valor agregado na indústria (Kim et al., 2023).

A pirólise da biomassa do caroço de pêssigo apresenta uma oportunidade significativa para a produção de biocombustíveis e compostos químicos de valor. A caracterização do líquido pirolenhoso, via cromatografia e extração por liofilização, é essencial para otimizar processos e explorar o potencial econômico desses resíduos agrícolas.

Material e Métodos

O caroço de pêssigo foi obtido através de fornecedores localizados na cidade de Pelotas, Rio Grande do Sul (RS). A amêndoa foi separada do endocarpo lenhoso utilizando um torno mecânico. O endocarpo foi triturado em um moinho de facas e classificado em uma peneira vibratória. Partículas com diâmetro inferior a 2 mm foram secas em um forno a 105 °C por uma hora. Para a pirólise, 20 g de endocarpo seco foram adicionados a um reator de aço. Durante 6 horas, uma operação de aquecimento foi realizada a 30 °C min⁻¹ até atingir 500 °C, com 35 mL min⁻¹ de nitrogênio como gás transportador. O LP obtido foi submetido a uma extração líquido-líquido com 25mL de DCM, repetida 3 vezes, em um funil de separação. Foram obtidas duas fases, orgânica e aquosa. Neste estudo, foi utilizada apenas a fase aquosa (FA).

Para a extração foi utilizado um liofilizador Liotop, modelo L101, onde 200 µL de FA congelado (em freezer de temperatura ultrabaixa) foi liofilizado diretamente em frasco. O frasco permaneceu 24 horas no equipamento, sob pressão de 218 µHg e temperatura de -58°C. O processo consistiu no congelamento do líquido pirolenhoso; processo de liofilização; derivatização e análise por GC/MS.

Para avaliar a recuperação foram utilizados os procedimentos adotados por Sanches Filho et al (2020) as análises foram repetidas nas mesmas condições; entretanto, as novas amostras foram fortificadas com 100 mg L⁻¹ da mistura de padrões de fenol. As recuperações foram determinadas pela diferença entre as áreas (modo SIM) dos analitos presentes na amostra sem fortificação e as áreas dos analitos presentes nas amostras fortificadas de acordo com a Eq. (1).

$$((ACF - ACNF)/CAA)*100 \quad \text{eq. 01}$$

Na equação 1: ACF é a concentração do analito determinada na amostra fortificada, ACNF é a concentração do analito determinada na amostra não fortificada e CAA é a concentração do analito adicionado (20 mg L⁻¹) ao final do preparo da amostra para análise cromatográfica. A precisão foi avaliada e o desvio padrão relativo (RSD) da análise em triplicata. Para avaliar diferenças significativas entre os resultados das análises foi aplicado o teste 't' com significância de 5% ($\alpha = 0,05$) (Statistica 7.1- STATSOFT, EUA).

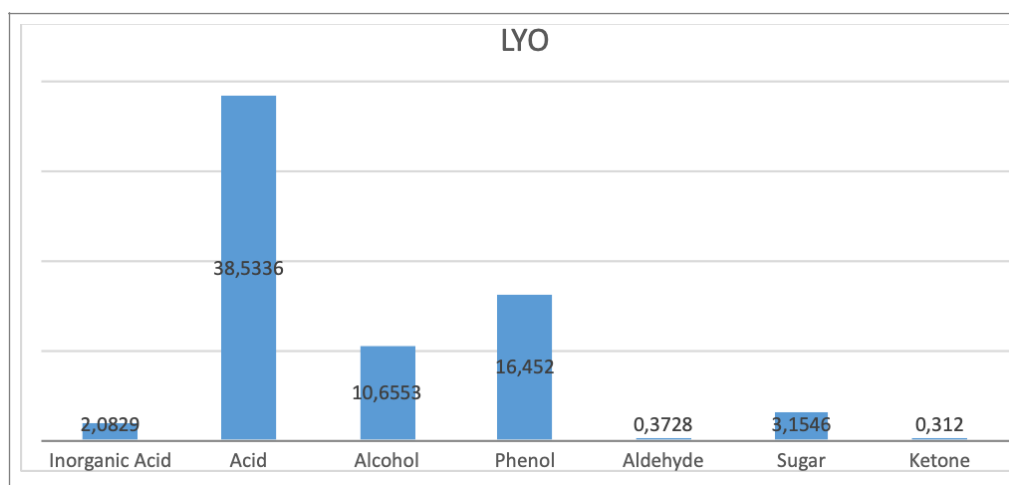
As amostras de FA nos frascos, fortificados e não fortificados, foram analisadas por cromatografia gasosa. Uma alíquota de 1 μL de cada extrato foi injetada (modo split 1:20) no espectrômetro de massa Shimadzu Modelo QP2010 Ultra GC/MS com uma coluna RTX-5MS (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 μm de espessura de filme). O injetor e a interface foram mantidos a 280 $^{\circ}\text{C}$, e a fonte de íons a 200 $^{\circ}\text{C}$. O forno tinha uma temperatura inicial de 60 $^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos, uma taxa de aquecimento de 8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 160 $^{\circ}\text{C}$, depois uma taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 300 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo por 15 minutos. A análise foi realizada no modo de varredura com 70 eV. Os compostos foram identificados pelo seu tempo de retenção e espectros de massas, associados às bibliotecas NIST e WILEY. Foi considerado identificado quando a similaridade dos espectros com os das bibliotecas era superior a 70%. A concentração relativa foi calculada com base na área integrada total. Os extratos foram analisados em um espectrômetro de massa GC/MS com uma coluna RTX-5MS.

Para quantificação dos compostos enriquecidos, as curvas analíticas foram construídas em faixas de 10 a 200 mg L^{-1} da mistura padrão. Para avaliar a precisão do método cromatográfico, o RSD foi estimado através de cinco injeções da mistura padrão de fenóis derivatizados, em concentrações de 20 mg L^{-1} .

Resultados e Discussão

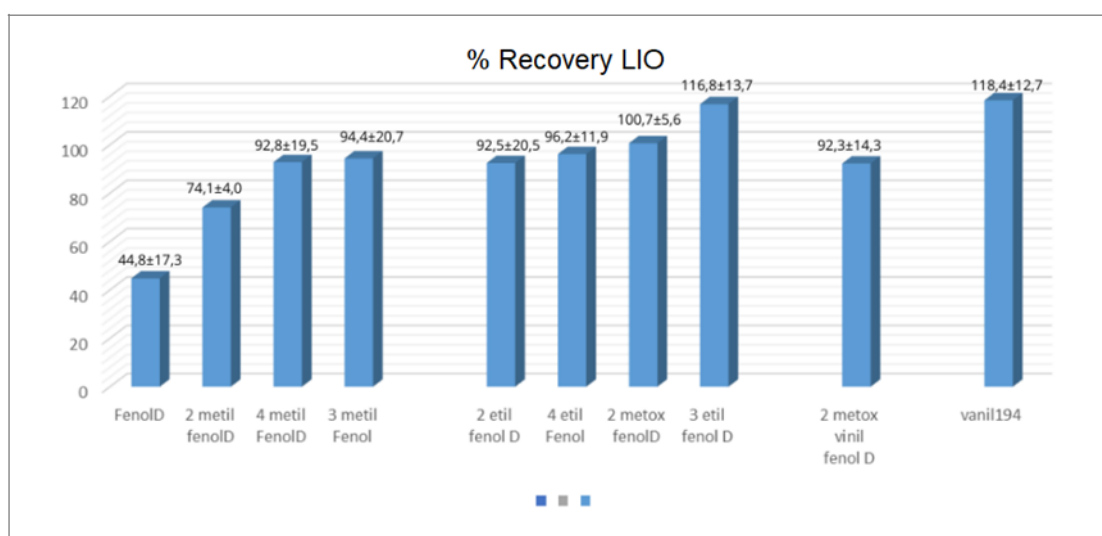
Na figura 1 são apresentadas as porcentagens de área de compostos para as diferentes classes químicas identificadas na fase orgânica do LP. Podemos observar que para as amostras submetidas a LYO houve o predomínio de ácidos (38,53 % em área), seguidos de fenóis (16,45%) e álcoois (10,65%), pode-se verificar que o processo LYO não resulta na perda de nenhum composto significativo durante seu processo. Sendo predominantemente compostos por ácidos, fenóis e álcoois, respectivamente; baixa porcentagem de ácidos inorgânicos e uma quantidade maior de açúcar.

Figura1: área de compostos para as diferentes classes químicas na fase orgânica do LP.



Em relação a recuperação dos padrões de fenóis adicionados as amostras, a figura 2 mostra a análise de perda percentual realizada nas amostras liofilizadas após a obtenção de seus resultados cromatográficos. Essa análise permitiu estimar a porcentagem de conservação dos componentes encontrados na amostra com base nos resultados obtidos após o processo de liofilização.

Figura2: Recuperação dos padrões de fenóis adicionados as amostras



As recuperações obtidas para a liofilização apresentaram níveis superiores a 70%, restando apenas o composto fenol D com menor recuperação (44,8%). Os demais compostos apresentaram recuperações entre 74,1%±4% para 2 metilfenolD e 118,4%±12,7% para vanilina. Os resultados sugerem perda de compostos mais leves na etapa de sublimação, pois os compostos mais leves e mais voláteis, tendem a recuperar de forma menos eficiente, tendo um menor desvio.

Outros autores como Sanches Filho et al (2020) utilizando os mesmos padrões de fenóis obtiveram recuperações entre 60,6%±10,7% para 2metoxifenol e 124,3%±3,4% para vanilina, quando utilizaram extrações de amostras de FA de Bio-oleo de pirólise de casca de arroz utilizando a extração por LYO.

Para Sanches Filho et al (2020) o processo de liofilização leva a menores perdas de compostos e conseqüentemente menores discriminações durante a caracterização da amostra.



63º Congresso Brasileiro de Química

05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

Segundo aos autores mencionados este fato pode ser explicado pela baixa temperatura do processo de liofilização (Betemps et al, 2017). Outro fato a ser mencionado é que o método por liofilização não possui etapas de transferência de massa, pois todo o preparo da amostra ocorre dentro do mesmo frasco, reduzindo assim as perdas.

Logo, pode-se afirmar que houve um bom percentual de recuperação dos compostos adicionados à amostra que foi tratada pelo método de LYO, demonstrando que os compostos adicionados continuam majoritariamente presentes na composição final da amostra.

Tabela I. Compostos do LP, resultante da análise cromatográfica, com similaridade maior que 80% e área maior que 1%.

	<i>Name</i>	<i>RT</i>	<i>RT (start)</i>	<i>RT (end)</i>	<i>% Area</i>	<i>Function</i>
1	Butanoic acid	27.857	27.800	27.940	1,16	Acido
2	Glycerol	23.777	23.730	23.850	1,27	Alcool
3	Benzoic acid	22.416	22.350	22.475	1,67	Acido
4	Phosphoric acid	23.685	23.610	23.730	1,68	Acido Inorganico
5	Deoxyribopyranose	33.278	33.215	33.360	1,97	Açúcar
6	5-Hydroxy-n-valeric acid	25.347	25.275	25.440	2,94	Acido
7	2-Hidroxi propanoic	15.385	15.315	15.470	3,07	Acido
8	1,2-Etanodiol	11.006	10.920	11.115	3,39	Alcool
9	2-Hidroxi butanoic	18.338	18.235	18.440	4,33	Acido
10	2,6-Dimethoxyphenol	27.304	27.195	27.380	4,39	Fenol
11	Butanoic acid	22.272	22.200	22.350	6,90	Acido
12	3,9-Dioxa-2,10-disilaundecane	30.405	30.340	30.530	9,18	Alcool
13	2-Hidroxi etanoic	16.062	15.985	16.175	9,75	Acido
14	1,2-Benzenediol	24.826	24.730	24.900	10,28	Fenol
15	Tetrahydro-2-furanylmethanol	18.945	18.865	18.945	17,93	Alcool



63º Congresso Brasileiro de Química

05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

A tabela 1 apresenta a análise semiquantitativa para fração orgânica do LP obtido através do método de extração por LYO. Foram quantificados 15 compostos (área superior a 1% e similaridade superior a 80%).

Em relação à distribuição dos compostos identificados nas fases aquosas, tem-se a predominância de ácidos, fenóis, álcoois e açúcares. Esse fato pode ter ocorrido, pois durante o processo de LYO, obtém-se um extrato seco da fase aquosa, no qual é adicionado o solvente orgânico e o agente derivatizante.

Nas amostras os ácidos aparecem como componentes majoritários. Entre eles tem-se os ácidos: butanóico, benzóico, 5-Hidroxivalérico, 2-Hidroxipropanóico, 2-Hidroxibutanóico, 2-Hidroxietanoico. Segundo Liu et al. (2023) o ácido butanóico é frequentemente identificado em líquidos pirolenhos, sendo associado à degradação da lignocelulose. O ácido butanoico é um ácido de cadeia curta com propriedades importantes para a indústria alimentícia. É utilizado como agente aromatizante e acidulante em produtos lácteos, bebidas e alimentos processados. Além disso, atua como conservante, prevenindo a deterioração microbiana (Ghosh et al., 2023).

O ácido benzóico é um dos compostos mais comuns encontrados em líquidos pirolenhos, proveniente do metabolismo de compostos aromáticos (Kim et al., 2024), possui capacidade de inibir o crescimento microbiano o que o torna ideal para conservantes em alimentos, especialmente em produtos à base de frutas e bebidas (Wojdyło et al., 2022). Também é utilizado na produção de produtos farmacêuticos e cosméticos.

O ácido 5-Hidroxivalérico pode ser formado durante a pirólise de biomassa rica em lignina (Zhang et al. 2023), possui potencial antifúngico e pode ser utilizado como conservante em alimentos, embora suas aplicações sejam menos comuns em comparação com ácidos mais estabelecidos (Friedman et al., 2024). Também apresenta potencial para desenvolvimento de formulações antimicrobianas.

O ácido 2-hidroxipropanóico, ou ácido láctico, foi detectado em líquidos pirolenhos de várias fontes de biomassa (Wang et al. 2022). Mais conhecido como ácido láctico, é utilizado na indústria alimentícia como conservante e acidulante. Também é um importante intermediário na produção de plásticos biodegradáveis e em produtos farmacêuticos, na produção de fármacos e produtos de higiene (Sirohi et al., 2023). Também é utilizado em conservantes, iogurtes e como acidulante em conservas.



63º Congresso Brasileiro de Química

05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

O ácido 2-Hidroxietanoico é frequentemente associado a processos de degradação de açúcares e fibra, em particular durante a pirólise (Hu et al., 2023). Com propriedades antimicrobianas e antioxidantes esse ácido tem potencial na preservação de alimentos e na formulação de produtos farmacêuticos (Chen et al., 2022). Na Indústria Alimentícia tem potencial conservante em ambientes com controle de pH e na Indústria Farmacêutica é utilizado em formulações de medicamentos que requerem estabilidade de pH.

No grupo de fenóis obteve-se 2,6-Dimethoxyphenol e 1,2-Benzenediol (catechol). 2,6-Dimetoxifenol é um composto orgânico que apresenta duas metoxilas (-OCH₃) ligadas ao anel benzênico, o que altera suas propriedades físicas e químicas. Os fenóis substituídos como o 2,6-Dimetoxifenol são conhecidos por serem agentes antioxidantes. Estudos demonstram que esses compostos podem apresentar propriedades bioativas significativas, incluindo atividade antiproliferativa e antioxidante (Fialho et al., 2021). Quanto ao 1,2-Benzenediol (Catecol), ou 1,2-benzenediol, é um fenol que tem um grupo hidroxila (-OH) em cada um dos carbonos 1 e 2 do anel benzênico. Este composto é amplamente utilizado como um intermediário na síntese de agrotóxicos, corantes e produtos farmacêuticos. Além disso, o catecol é relevante em processos de ativação enzimática e em reações de polimerização (Tóth et al., 2022). Sua propriedade de ser um composto redutor confere-lhe aplicações na química supramolecular e em biossensores.

Em relação aos álcoois obteve-se: 1,2-Etanodiol; 3,9-Dioxa-2,10-disilaundecano; Tetrahydro-2-furanylmethanol; Glycerol. Quanto ao 1,2-Etanodiol (ou etilenoglicol) esse composto é usado principalmente como anticongelante e em soluções de resfriamento. O 3,9-Dioxa-2,10-disilaundecano é menos comum na literatura e pode estar relacionado a estudos sobre silanos e seus derivados, que frequentemente são investigados por suas propriedades únicas em química de materiais (Huang et al., 2023). Quanto ao Tetrahydro-2-furanylmethanol é um álcool cíclico que possui potencial como ingrediente em fragrâncias e saborizantes devido ao seu aroma agradável e é também estudado em sínteses orgânicas (Lee et al., 2023). Já o Glicerol é um composto amplamente utilizado na indústria alimentícia, cosmética e na fabricação de biocombustíveis como uma alternativa renovável.

Para a categoria de açúcar tem-se o Deoxyribose, porém os compostos classificados como álcoois na Tabela 1 são isômeros de poliálcoois que também são originados de açúcares. Esse fato pode estar relacionado a estabilidade térmica da LYO a qual possibilitou a análise de açúcares gerados na derivatização (Ruiz-Matute et al., 2011).



63º Congresso Brasileiro de Química

05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

Conclusões

A cromatografia tem desempenhado um papel importante na identificação e caracterização dos compostos presentes no LP, contribuindo para o entendimento de como esses produtos podem ser utilizados em diversas aplicações industriais. Os resultados deste estudo podem contribuir para o desenvolvimento de práticas de química verde na indústria de bio-óleo, o método de liofilização mostrou-se adequado para a preparação de amostras da matriz aquosa do bio-óleo. Ao utilizar essa metodologia dados mais precisos e abrangentes sobre a composição do bio-óleo podem ser obtidos, o que pode levar ao desenvolvimento de técnicas mais sustentáveis.

Os compostos presentes no LP devem ser estudados não apenas pelas suas estruturas, mas também pelas suas funções e aplicações. A compreensão das reações e interações desses compostos é vital para o avanço da química orgânica e sua aplicação em indústrias variadas. A pesquisa contínua nesta área possui o potencial de desenvolver novos materiais, medicamentos e processos sustentáveis.

Agradecimentos

A PROPESP/IFsul bolsa de IC e fomento a pesquisa e a empresa Bioquim- Pelotas/RS pela participação ativa na pesquisa.

Referências

Betemps, G. R.; Silveira, L. A.; Sampaio, D. M.; Bispo, M. D.; Krause, L. C.; Caramão, E. B.; Sanches Filho, P. J.; Da Cunha, M. E. Chromatographic Characterization of Bio-Oil Generated from Rapid Pyrolysis of Rice Husk in Stainless Steel Reactor. *Microchemistry Journal*, v. 134, p. 218-223, 2017.

Chen, C., Luo, S., & Liu, Z. Recent advances in the applications of hydroxy acids in food preservation. *Food Control*, v. 139, 2002.

Fialho, A. M., Carvalho, R. A., & Silva, A. C. Antioxidant properties of methoxylated phenolic compounds: A review. *Antioxidants*, v. 10, n.4 , p.631, 2021.

Friedman, M., Pimentel, R., & Kim, H. J. (2024). Antifungal properties of short-chain fatty acids: a review. *Journal of Food Science*, v. 89, n. 1, p.45-56, 2024.

Ghosh, D., Shukul, K., & Wang, Y. Butanoic Acid: Applications and Benefits in Food Industry. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.22, n. 3, p. 1849-1870, 2023..



63º Congresso Brasileiro de Química

05 a 08 de novembro de 2024

Salvador - BA

Kim, Y. H., Lee, J. H., & Park, S. Effects of freeze-drying on the phenolic compounds and antioxidant activity in peach pit bio-oil. *Journal of Food Science and Technology*, v. 60, n.2, p. 1001-1010, 2023.

Kumar, P., Choudhary, S., & Yadav, M.. Glycolic Acid: A Review on Applications in Cosmetic Industry. *International Journal of Cosmetic Science*, v.46, n.1, p.77-89,2024.

Huang, Y., Wei, Y., & Zhang, X. Advances in the synthesis and applications of silasiloxanes: A new direction in the chemistry of dual-functional materials. *Journal of Organic Chemistry*, v.88, n.12, p.10943-10960, 2023.

Lee, S. Y., & Kim, J. H. Flavor compounds: Tetrahydro-2-furanylmethanol and its applications in flavoring agents. *Flavor and Fragrance Journal*, v.38, n.2, p.123-130, 2023.

Li, W., Zhang, R., & Liu, Y. Liofilização de líquidos pirolenhosos: otimizações e aplicações. *Biomass and Bioenergy*, v. 164, 2023.

Liu, Y., Zhang, Z., & Chen, X. Influence of pyrolysis temperature on bio-oil yield and composition from peach pits. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v.45, n. 5, p.320-330, 2023.

Lu, Q., Zhao, Y., & Zhou, G.. Analysis of biofuel production potential from various agricultural wastes via pyrolysis. *Renewable Energy*, v.210, p.903-914, 2023.

Meyer, D. J., Smith, A., & Jones, R. Comparative study of the pyrolysis liquid from different agricultural wastes: composition and potential applications. *Waste Management*, v.162, p.196-204, 2024.

Sanches Filho, P. J., Silveira, L. A., Betemps, G. R., Oliveira, P. K., Sampaio, D. M., & de los Santos, D. G. Use of lyophilization as analytical strategy for chromatographic characterization of aqueous phase of bio-oil produced by rice husk pyrolysis. *Microchemical Journal*, v.152, 104457, 2020.

Sirohi, R., Connelly, A., & Gupta, M. Biosynthesis and Applications of Lactic Acid: A Review. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.107, n.2, p.617-628, 2023.

Tóth, K., Szilagy, A., & Bálint, E.. Catechol as a versatile reagent for organic synthesis: a review. *Synthetic Communications*, v.52, n.15, p. 2001-2023, 2022.

Wang, H., Sun, J., & Ma, Y. Characterization and application of bio-oil produced from peach pit pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.156, 2023.

Wojdyło, A., Oszmiański, J., & Cebulak, T. Application of benzoic acid and its derivatives in food preservation: A comprehensive review. *Food Additives & Contaminants: Part A*, v.39, n.7, p.1072-1094, 2022.

Xia, L., Yang, X., & Huang, J. Presence and distribution of phenolic compounds in bio-oil from pyrolysis of peach stones. *Eco-Risks and Management*, v.12, n.1, p. 80-90, 2023.

Zhang, Y., Wang, X., & Gao, J. Kinetic studies on the pyrolysis of peach pit biomass. *Thermal Analysis*, v.11, n.3, p230-240, 2022.