



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SOLANGE DA CONCEIÇÃO ALMEIDA CERQUEIRA

**INFLUÊNCIA DE LÍQUIDOS IÔNICOS NA EXTRAÇÃO DE FENÓIS
DA FRAÇÃO AQUOSA DO BIO-ÓLEO DA SEMENTE DE GOIABA
(*Psidium guajava* L.) POR ULTRASSOM E MICRO-ONDAS**

***INFLUENCE OF IONIC LIQUIDS IN THE EXTRACTION OF
PHENOLS FROM AQUEOUS FRACTION BIO-OIL OF GUAVA
SEED (*Psidium guajava* L.) BY ULTRASOUND AND
MICROWAVE***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SOLANGE DA CONCEIÇÃO ALMEIDA CERQUEIRA

INFLUÊNCIA DE LÍQUIDOS IÔNICOS NA EXTRAÇÃO DE FENÓIS
DA FRAÇÃO AQUOSA DO BIO-ÓLEO DA SEMENTE DE GOIABA
(*Psidium guajava* L.) POR ULTRASSOM E MICRO-ONDAS

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Lisiane dos Santos Freitas

INFLUENCE OF IONIC LIQUIDS IN THE EXTRACTION OF
PHENOLS FROM AQUEOUS FRACTION BIO-OIL OF GUAVA
SEED (*Psidium guajava* L.) BY ULTRASOUND AND
MICROWAVE

Thesis defense presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain Ph.D. in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Cerqueira, Solange da Conceição Almeida

C416i

Influência de líquidos iônicos na extração de fenóis da fração aquosa do bio-óleo da semente de goiaba (*Psidium guajava* L.) por ultrassom e micro-ondas / Solange da Conceição Almeida Cerqueira ; orientadora Lisiane dos Santos Freitas - São Cristóvão, 2020.

143 f. : il.

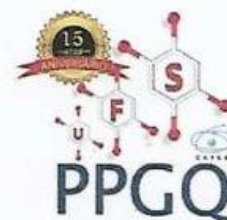
Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Química. 2. Fenóis. 3. Líquidos. 4. Micro-ondas. 5. Ultrasson. 6. Pirólise. I. Freitas, Lisiane dos Santos orient. II. Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de **SOLANGE DA CONCEIÇÃO ALMEIDA CERQUEIRA** apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 28/04/2020.

Prof.^a Dr.^a Lisiane dos Santos Freitas
Departamento de Química - UFS

Prof.^a Dr.^a Flaviana Cardoso Damasceno
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Sandro Navickiene
Departamento de Química – UFS

Prof.^a Dr.^a Juliana Faccin de Conto
Instituto de Tecnologia e Pesquisa

Prof.^a Dr.^a Cleide Mara Faria Soares
Universidade Tiradentes

RESUMO

O presente trabalho buscou desenvolver um método de extração de compostos fenólicos presentes na fração aquosa do bio-óleo advindo do processo de pirólise das sementes de goiaba. A separação entre a fase orgânica e a fase aquosa foi realizada por decantação, após o processo de pirólise de aproximadamente 300 g de biomassa à 600 °C e fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹. Foi aplicado o método de extração líquido-líquido (LLE) convencional utilizando acetato de etila como solvente, e desenvolvidas metodologias de extração líquido-líquido assistida por ultrassom (UALLE) e extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE). Os experimentos para estudo destes sistemas foram realizados em batelada, de acordo com um planejamento fatorial estatístico (2²). Inicialmente foi realizado um estudo prévio das variáveis temperatura e potência na UALLE e volume de solvente e potência na MALLE para a determinação das condições de extração, cuja variável avaliada foi concentração de monômeros de fenóis. Por fim foi realizado um segundo planejamento para ambos os métodos com a finalidade de avaliar a porcentagem de líquido iônico (LI) e pH para a extração de fenóis presentes na fração aquosa. Por cromatografia gasosa/espectrometria de massas foi possível quantificar 12 monômeros de fenóis neste estudo (fenol, *o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol, 2,5 dimetilfenol, 4-etilfenol, guaiacol, *o*-catecol, 4-metilcatecol, *m*-catecol, 2,6 dimetoxifenol e eugenol) e por UV-vis a análise de fenóis totais. A MALLE se mostrou mais eficiente em relação a LLE e a UALLE, com extrações superiores a 125% e 53%, respectivamente. No estudo da extração de fenóis usando acetato de etila combinado a LIs, o líquido iônico bis(trifluormetilsulfonil) imidato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.NTF₂) apresentou ser mais eficiente para a extração dos fenóis em relação ao hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.PF₆). A extração de fenóis foi influenciada pelo pH da fração aquosa, com maior extração em pH ≤ 7 e apresentaram recuperações acima de 80% em ambas as técnicas. O processo de extração assistida por micro-ondas utilizou um tempo 6 vezes menor que a extração por ultrassom para obter extratos com concentrações semelhantes.

Palavras-chave: Fenóis, BMIM.NTF₂, BMIM.PF₆, micro-ondas, ultrassom, fração aquosa da pirólise.

ABSTRACT

The present work sought to develop a method of extracting phenolic compounds present in the aqueous fraction of bio-oil arising from the pyrolysis process of guava seeds. The separation between the organic phase and the aqueous phase was carried out by decantation, after the pyrolysis process of approximately 300 g of biomass at 600 ° C and nitrogen flow of 100 mL min⁻¹. The conventional liquid-liquid extraction method (LLE) was applied using ethyl acetate as a solvent, and methodologies for ultrasound-assisted liquid-liquid extraction (UALLE) and microwave-assisted liquid-liquid extraction (MALLE) were developed. The experiments to study these systems were carried out in batches, according to a statistical factorial design (2²). Initially, a previous study of the variables temperature and potency in UALLE and volume of solvent and potency in MALLE was carried out to determine the extraction conditions, whose variable evaluated was the concentration of phenol monomers. Finally, a second planning was carried out for both methods in order to evaluate the percentage of ionic liquid (LI) and pH for the extraction of phenols present in the aqueous fraction. By gas chromatography/mass spectrometry it was possible to quantify 12 phenol monomers in this study (phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2,5 dimethylphenol, 4-ethylphenol, guaiacol, o-catechol, 4-methylcatechol, m-catechol, 2,6 dimethoxyphenol and eugenol) and by UV-vis the analysis of total phenols. MALLE proved to be more efficient in relation to LLE and UALLE, with extractions greater than 125% and 53%, respectively. In the study of the extraction of phenols using ethyl acetate combined with LIs, the ionic liquid bis (trifluoromethylsulfonyl) imidate of 1-butyl-3-methylimidazolium (BMIM.NTF₂) showed to be more efficient for the extraction of phenols in relation to hexafluorophosphate of 1-butyl-3-methylimidazolium (BMIM.PF₆). The extraction of phenols was influenced by the pH of the aqueous fraction, with greater extraction at pH ≤7 and showed recoveries above 80% in both techniques. The microwave assisted extraction process used 6 times less time than ultrasound extraction to obtain extracts with similar concentrations.

Keywords: *phenols, BMIM.NTF₂, BMIM.PF₆, microwaves, ultrasound, aqueous pyrolysis fraction.*

Sumário

1.0	INTRODUÇÃO	1
1.1	Biomassa	2
1.2	Reaproveitamento de resíduos agroindustriais	3
1.3	Pirólise e seus produtos	4
1.4	Métodos de extração aplicados a fração aquosa.....	8
1.4.1	Extração líquido-líquido (LLE)	8
1.4.2	Extração líquido-líquido assistida por ultrassom (UALLE)	10
1.4.3	Extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE).....	13
1.5	Compostos fenólicos	14
1.6	Análise da fração aquosa do bio-óleo	17
1.7	Líquidos iônicos	18
2.0	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivo geral	23
2.2	Objetivos específicos	23
3.0	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1	Materiais e métodos	25
3.2	Reagentes.....	26
3.3	Preparo da amostra	26
3.4	Pirólise	26
3.5	Teor de Carbono Orgânico Total (TOC) e pH da fração aquosa	28
3.6	Líquidos iônicos empregados na Extração Assistida por Micro-ondas (MALLE) e Extração Assistida por Ultrassom (UALLE)	28
3.7	Preparo da amostra para extração	31
3.8	Extração Líquido-Líquido (LLE).....	31
3.9	Extração Líquido-Líquido Assistida por Ultrassom (UALLE)	31
3.10	Adaptações do método de extração por ultrassom.....	32
3.11	Cinética de extração para UALLE	33
3.12	Extração Líquido-Líquido Assistida por Ultrassom com Líquidos Iônicos (UALLE-LI)	33
3.13	Extração Líquido-Líquido Assistida por Micro-ondas (MALLE)	35
3.14	Cinética de extração para MALLE	36
3.15	Extração Líquido-Líquido Assistida por Micro-ondas com Líquidos Iônicos (MALLE-LI).....	36
3.16	Derivatização dos fenóis	38
3.17	Análise quantitativa de fenóis por GC/MS	38

3.18	Avaliação do método de GC/MS	40
3.19	Análise de fenóis totais por espectrofotômetro de ultravioleta-visível para as amostras extraídas por UALLE-LI e MALLE-LI.....	41
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
TESTE 1 – PRELIMINARES (1ª Pirólise)		43
4.1	Teor de Carbono Orgânico Total e pH	43
4.2	Análise qualitativa da fração aquosa por GC/MS	44
4.3	Extração Líquido-Líquido (LLE).....	47
4.4	Extração Líquido-Líquido Assistida por Ultrassom (UALLE).....	50
4.4.1	Delineamento da superfície de resposta	52
4.4.2	Análise dos fenóis quantificados na extração líquido-líquido assistida por ultrassom (UALLE).....	55
4.5	Adaptações do método de extração por ultrassom.....	59
4.6	Extração Líquido-Líquido Assistida por Micro-ondas (MALLE)	60
4.6.1	Delineamento da superfície de resposta	63
4.6.2	Análise quantitativa da extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE).....	65
TESTE 2 - (2ª Pirólise)		68
4.7	Cinética UALLE.....	69
4.8	Análise de fenóis totais por UV-vis na UALLE-LI.....	70
4.8.1	Delineamento da superfície de resposta	72
4.9	Extração Líquido-Líquido Assistida por Ultrassom com Líquidos Iônicos (UALLE-LI) para a quantificação de fenóis por GC/MS.	76
4.10	Cinética MALLE	80
4.11	Análise de fenóis totais por UV-vis na MALLE-LI	82
4.11.1	Delineamento da superfície de resposta	85
4.12	Extração Líquido-Líquido Assistida por Micro-ondas com líquidos Iônicos (MALLE- LI) para a quantificação de fenóis por GC/MS.	88
5.0	CONCLUSÕES.....	93
6.0	TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	95
7.0	TRABALHOS FUTUROS	97
8.0	REFERÊNCIAS	99
9.0	APÊNDICE	118

“ Bem-aventurado o homem que acha a sabedoria, e a pessoa que adquire conhecimento, pois a sabedoria é muito mais proveitosa que a prata, e o lucro que ela proporciona é maior que o acúmulo de ouro fino. ”

(Provérbios 3:13,14)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por haver me concedido a graça de viver, pela saúde, por guardar minha família, por colocar as pessoas certas na hora exata, por guiar meu caminho e pelas oportunidades concedidas.

Às minhas inesgotáveis fontes de amor e inspiração, meu marido, Josué Cerqueira, meus filhos, Sarah e Nathan Almeida Cerqueira por confiarem e acreditarem em mim, por compreenderem meus momentos de ausência, por serem o tesouro mais valioso da minha vida, pelos quais todo esforço é gratificante.

A minha mãe Adélia, meus irmãos John e Andréa pelo apoio e força, por vibrarem com a minha vitória.

A minha orientadora, Lisiane dos Santos Freitas, pela amizade, confiança, compreensão, que com profissionalismo e competência soube me orientar ao objetivo almejado.

A cada integrante do LAC, Roberta, Diego, Antônio, Laryssa, Maikon, Leslei, Thiago, Gabriela, João e Honnara pela mão cedida, pelos bons momentos compartilhados e principalmente aos amigos que ganhei, que me acompanharam e colaboraram, com certeza, não serão esquecidos.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UFS, pela oportunidade de realização do doutorado, ao Corpo Docente pela troca de experiências e ao Secretário, Helder pela paciência e simpatia mostrada a cada pedido meu.

Aos colegas de doutorado, principalmente, Joselaine, Joseane, Fabrício, Rafael e Adilson pelo intercâmbio de informações, diálogos e pela amizade e carinho com que me receberam.

Aos membros da banca examinadora, pelas sugestões e apreciações, que contribuíram para o enriquecimento desse trabalho.

A UNIT pela parceria, no NUESC/ITP por intermédio da prof.^a Dr^a Elina Caramão, a Jamilly e a Natalia. No LEBII/ITP por intermédio da prof.^a Dr^a Cleide Soares, a Sílvia, a Lais e a todos que gentilmente me receberam.

A UnB na pessoa do prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto e a aluna de doutorado Elaine Sodré.

Enfim, a todos que de uma forma ou de outra acompanharam a minha jornada tornando este trabalho e o convívio mais agradáveis.

Meu muito obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BMIM–	1-butil-3-metilimidazólio
BMIM.BF ₄ –	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
BMIM.Cl–	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
BMIM.NTF ₂ –	Bis(trifluormetilsulfonil) imidato de 1-butil-3-metilimidazólio
BMIM.PF ₆ –	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
BSTFA –	N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
GC/MS –	Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas, do inglês “ <i>Gas Chromatography/Mass Spectrometry</i> ”
LI –	Líquido iônico
LLE –	Extração líquido-líquido, do inglês “ <i>liquid-liquid extraction</i> ”
MALLE –	Extração líquido-líquido assistida por micro-ondas, do inglês “ <i>microwave assisted liquid-liquid extraction</i> ”
MALLE-LI –	Extração líquido-líquido assistida por micro-ondas com líquido iônico
RMN –	Ressonância Magnética Nuclear
TICC –	Cromatograma da Corrente Total de Íons, do inglês “ <i>Total Current Ion Chromatogram</i> ”
TOC –	Teor de carbono orgânico total, do inglês “ <i>Total Organic Carbon</i> ”
UALLE –	Extração líquido-líquido assistida por ultrassom, do inglês “ <i>ultrasound assisted liquid-liquid extraction</i> ”
UALLE-LI –	Extração líquido-líquido assistida por ultrassom com líquido iônico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante pirólise.....	03
Figura 2.	Criação de bolhas de cavitação e seu colapso	11
Figura 3.	Estrutura dos cátions e ânions mais utilizados no preparo de líquidos iônicos.....	19
Figura 4.	Fluxograma geral dos procedimentos experimentais desenvolvidos nesse trabalho baseia-se no uso do planejamento de experimentos, DOE (<i>Design of Experiments</i>), afim de planejar experimentos para avaliar a eficiência da extração de fenóis da fração aquosa de bio-óleo	25
Figura 5.	Sistema completo de pirólise utilizado no presente trabalho..	27
Figura 6.	Síntese do BMIM.Cl	29
Figura 7.	Síntese do BMIM.PF ₆	30
Figura 8.	Cromatograma da Corrente Total de Íons (TICC) representativo da fração aquosa de semente de goiaba analisada via GC/MS	44
Figura 9.	Distribuição das classes orgânicas presentes na fração aquosa, classificadas de acordo com a área percentual relativa e o número de compostos, determinados por GC/MS	45
Figura 10.	Monômeros primários da lignina	46
Figura 11.	Esquema de craqueamento da lignina e produção de guaiacol e o-catecol	47
Figura 12.	Extração líquido-líquido assistida por ultrassom de fenóis presentes na fração aquosa da pirólise da semente de goiaba, nos tempos 10 minutos (A) e 30 minutos (B)	51
Figura 13.	Diagramas de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos para a extração líquido-líquido assistida por ultrassom em 10 minutos (A) e em 30 minutos (B)	53

Figura 14.	Gráficos de superfície de resposta para (A) temperatura de extração (°C) <i>versus</i> potência do ultrassom em 10 min, (B) temperatura de extração (°C) <i>versus</i> potência do ultrassom em 30 min para concentração de fenóis	55
Figura 15.	Concentração de alquilfenóis (vermelho) e hidroxifenóis (azul) nos extratos da fração aquosa extraída por UALLE, em 10 minutos (A) e 30 minutos (B)	58
Figura 16.	Extração líquido-líquido de fenóis assistida por micro-ondas (MALLE) em 60 (A) e 180 (B) segundos	60
Figura 17.	Diagramas de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos para a extração líquido-líquido assistida por micro-ondas em 60 segundos (A) e em 180 segundos (B)	64
Figura 18.	Gráficos de superfície de resposta para a potência (W) <i>versus</i> volume (mL) em 60 segundos (A) em 180 segundos (B) por MALLE	65
Figura 19.	Efeito do tempo de extração (min) no rendimento da extração dos principais fenóis encontrados na fração aquosa da semente de goiaba utilizando o ultrassom a 100% de potência a 40 °C	69
Figura 20.	Porcentagem de fenóis totais quantificados por UV-vis na fração aquosa da pirólise da semente de goiaba, após UALLE-LI com acetato de etila (1: 4)	71
Figura 21.	Comportamento de partição dos fenóis com os líquidos iônicos BMIM.NTF ₂ e BMIM.PF ₆ nas extrações com UALLE-LI	72
Figura 22.	Diagramas de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos para a extração líquido-líquido assistida por ultrassom com os LIs (UALLE-LI) BMIM.NTF ₂ (A) e BMIM.PF ₆ (B)	73
Figura 23.	Gráficos de superfície de resposta para (A) pH <i>versus</i> porcentagem do LI BMIM.NTF ₂ (B) pH <i>versus</i> porcentagem do LI BMIM.PF ₆ para a resposta porcentagem de fenóis totais extraídos por UALLE-LI	76
Figura 24.	Concentração de fenóis na fração aquosa da pirólise da semente de goiaba, após UALLE-LI com acetato de etila (1: 4)	76

Figura 25.	Gráfico dos principais efeitos que ilustram o efeito do tempo de extração (t, s), potência do micro-ondas (P, W) e razão fração aquosa/solvente (A/S) na extração de fenóis	81
Figura 26.	Porcentagem de fenóis na fração aquosa da pirólise da semente de goiaba, após MALLE-LI com acetato de etila (1: 2) e LIs+NaCl nos experimentos de 1 a 12 com variação no pH e na porcentagem de LIs	82
Figura 27.	Comportamento de partição dos fenóis com os líquidos iônicos BMIM.NTF ₂ e BMIM.PF ₆ nas extrações com MALLE-LI.....	84
Figura 28.	Diagramas de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos para a extração líquido-líquido assistida por micro-ondas com LIs (MALLE-LI), BMIM.NTF ₂ (A) e BMIM.PF ₆ (B)	86
Figura 29.	Gráficos de superfície de resposta para (A) %BMIM.NTF ₂ <i>versus</i> pH, (B) %BMIM.PF ₆ <i>versus</i> pH para a porcentagem de fenóis totais extraídos por MALLE	88
Figura 30.	Concentração de fenóis na fração aquosa da pirólise da semente de goiaba, após MALLE-LI com acetato de etila (1: 2) e LI+NaCl nos experimentos de 1 a 12 com variação no pH e na porcentagem de LIs	88
Figura 31.	Formação do fenolato a pH básico	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Aplicação da extração líquido-líquido na fração aquosa do bio-óleo obtidos a partir da pirólise em diferentes biomassas e classes de compostos encontradas	10
Tabela 2.	Fórmula molecular, solubilidade em água, valores de coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) e pK_a , de alguns fenóis	15
Tabela 3.	Diferentes biomassas e técnicas empregadas na identificação de compostos das respectivas frações aquosas do bio-óleo.....	18
Tabela 4.	Características físico-químicas dos LIs BMIM.NTF ₂ e BMIM.PF ₆	30
Tabela 5.	Planejamento experimental (2 ²), em duplicata, realizado na extração assistida por ultrassom com os experimentos, as variáveis codificadas e decodificadas	32
Tabela 6.	Planejamento experimental (2 ²) com experimentos e as variáveis codificadas e decodificadas a para UALLE-LI a 100% de potência, 40 °C e 25 min	34
Tabela 7.	Planejamento experimental (2 ²), em duplicata, realizado na extração assistida por micro-ondas, com experimentos e as variáveis codificadas e decodificadas	35
Tabela 8.	Planejamento fatorial, com experimentos e as variáveis codificadas e decodificadas, potência do micro-ondas (W) e razão volume fração aquosa/acetato de etila	36
Tabela 9.	Planejamento fatorial, com experimentos e as variáveis codificadas e decodificadas (porcentagem de líquido iônico e pH da fração aquosa). Condições: 1 mL de fração aquosa, 2 mL de acetato de etila, potência do micro-ondas 200 W e tempo 240 s	37
Tabela 10.	Condições cromatográficas de análises no GC/MS	39
Tabela 11.	Íons monitorados e tempos de retenção dos fenóis analisados por GC/MS.....	40
Tabela 12.	Concentração de fenóis extraídos da fração aquosa obtida por pirólise da semente de goiaba em mg L ⁻¹ por LLE	48

Tabela 13.	Matriz de planejamento fatorial 2^2 , em duplicata, com variáveis e níveis estudados e suas respectivas respostas para extração assistida por ultrassom de fenóis presentes na fração aquosa da pirólise das sementes de goiaba nos tempos 10 e 30 min.....	52
Tabela 14.	Concentração de fenóis extraídos por ultrassom da fração aquosa obtida por pirólise da semente de goiaba, em mg L^{-1} , com 10 minutos de extração	56
Tabela 15.	Concentração de alquilfenóis (vermelho) e hidroxifenóis (azul) nos extratos da fração aquosa extraída por UALLE, em 10 minutos (A) e 30 minutos (B)	58
Tabela 16.	Matriz de planejamento fatorial 2^2 , em duplicata, com variáveis e níveis estudados e suas respectivas respostas para extração assistida por micro-ondas dos fenóis presentes na fração aquosa da pirólise das sementes de goiaba nos tempos 60 s e 180 s	63
Tabela 17.	Concentração de fenóis extraídos por MALLE da fração aquosa obtida por pirólise da semente de goiaba, em mg L^{-1} , com 60 segundos de extração	66
Tabela 18.	Concentração de fenóis extraídos por MALLE da fração aquosa obtida por pirólise da semente de goiaba, em mg L^{-1} , com 180 segundos de extração	67
Tabela 19.	Matriz de planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, e as respostas para extração assistida por ultrassom para os fenóis presentes na fração aquosa da pirólise das sementes de goiaba com os LI BMIM.NTF ₂ e BMIM.PF ₆	73
Tabela 20.	Porcentagem dos fenóis em relação ao somatório na extração com UALLE e o LI BMIM.NTF ₂	78
Tabela 21.	Concentrações dos fenóis totais por UV-vis e o somatório dos fenóis por GC/MS, em mg L^{-1} , na extração com UALLE e os Lis BMIM.NTF ₂ e BMIM.PF ₆	79
Tabela 22.	Matriz de planejamento fatorial 2^2 , com pontos axiais, e as respostas para MALLE-LI dos fenóis presentes na fração aquosa da pirólise das sementes de goiaba	85
Tabela 23.	Concentrações dos fenóis totais por UV-vis e o somatório dos fenóis por GC/MS, em mg L^{-1} , na extração com MALLE-LI com BMIM.NTF ₂	92

INTRODUÇÃO

1.0 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, tem-se voltado uma maior atenção para a biomassa, como fonte renovável de combustível e de produtos químicos com valor agregado [1, 2]. A biomassa abrange uma ampla gama de materiais, tais como resíduos agrícolas, florestais, agroindustriais, entre outros [3-5].

O Brasil é considerado um importante produtor, exportador e consumidor de goiaba (*Psidium guajava* L.), uma das frutas tropicais mais populares do mundo. O beneficiamento dessa fruta gera resíduos da agroindústria, que é geralmente eliminado no solo, como resíduo urbano ou incorporados na alimentação animal [6]. Uma alternativa para reaproveitamento dessa biomassa é a sua conversão utilizando tecnologias específicas e altamente consolidadas, por meio de processos termoquímicos, como a pirólise para obtenção de compostos químicos de alto valor comercial tais como fenóis [1, 7].

Durante o processo de pirólise grande quantidade de água, rica em compostos orgânicos, é formada. Esta fração aquosa proveniente da pirólise pode ser reaproveitada e agregar valor a biomassa, além de evitar o descarte de compostos poluentes em rios e mares [8, 9].

O presente trabalho se propôs estudar métodos de extração para fenóis presentes na fração aquosa da pirólise de semente de goiaba. Para isso a fração aquosa foi submetida a extração líquido-líquido convencional, a extração líquido-líquido assistida com ultrassom e a extração líquido-líquido assistida por micro-ondas. Os fenóis foram quantificados a fim de avaliar a influência do ultrassom e micro-ondas na partição de compostos no solvente orgânico. Também foi relatada a síntese do líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.PF₆) e sua aplicação na extração de fenóis da fração aquosa utilizando as técnicas de ultrassom e micro-ondas, além da comparação com o líquido iônico comercial bis(trifluormetilsulfonil) imidato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.NTF₂). Também foi testado o efeito salting-out com o cloreto de sódio na extração desses compostos fenólicos.

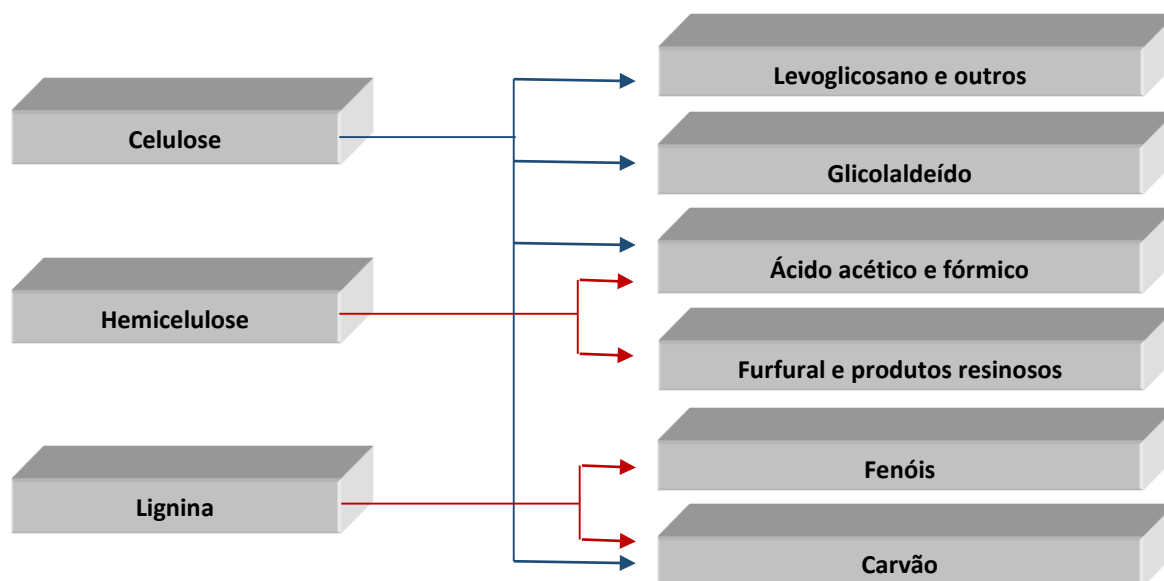
Até o presente momento não foi relatado na literatura a extração de fenóis da fração aquosa de pirólise da semente de goiaba, nem a influência dos líquidos iônicos BMIM.PF₆ e BMIM.NTF₂ como co-solvente em sistemas de ultrassom e micro-ondas na extração desses fenóis.

1.1 Biomassa

Uma das principais vantagens da biomassa é que seu aproveitamento pode ser feito diretamente por intermédio da combustão em fornos e caldeiras, ou pode-se aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos socioambientais, pelo desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias de conversão mais eficientes, como a gaseificação e o craqueamento térmico ou pirólise. Em ambos os casos, procura-se obter moléculas pequenas a partir da quebra de estruturas maiores utilizando energia térmica na ausência de oxigênio [1, 10].

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente de hemicelulose, celulose, lignina e alguns materiais inorgânicos. A celulose é um polímero de glicose, que se decompõe entre 240-350 °C para produzir principalmente anidrocélulose e levoglucosano. A hemicelulose é um polímero amorfo mais curto de diversos açúcares, decompondo-se entre 200-260 °C. A decomposição da hemicelulose produz mais voláteis, menor quantidade de alcatrão e carvão comparado à celulose. A lignina (10-25% da biomassa) é um polímero aromático que se decompõe de 280 °C até temperaturas maiores que 500 °C e tem como produto principal compostos fenólicos [11]. Os principais componentes da biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) e seus produtos após o tratamento térmico são esquematizados na Figura 1.

Figura 1 – Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante pirólise.



Fonte: Adaptado de SHURONG et al. (2017) [2]

Na literatura encontram-se inúmeros trabalhos de transformação de biomassa (microalgas [12], resíduos agrícolas [3], resíduos agroindustriais [4], resíduos industriais [5] , entre outros) pelo processo de pirólise. A preocupação em relação ao reaproveitamento de resíduos é alta, tanto para elevar o valor agregado da matéria-prima como para minimizar os efeitos danosos ao meio ambiente devido a deposição destes resíduos [13, 14].

1.2 Reaproveitamento de resíduos agroindustriais

O Brasil é um grande produtor de resíduos provenientes das indústrias de beneficiamento de produtos de origem animal e agrícola. O aproveitamento destes resíduos dentro de um conceito de biorrefinaria pode integrar para a geração de energia, bioetanol, biodiesel e insumos para indústria química [15].

As matérias-primas vegetais podem alcançar cerca de 30% do montante da produção [16]. Tendo em vista que no Brasil são produzidos aproximadamente 43 milhões de toneladas de frutas por ano, que podem ser consumidas de forma in natura ou processada [17] e que somente as indústrias de polpas e sucos de frutas utilizam cerca de 120 toneladas/ano de frutas para

o beneficiamento, desta forma é factível dizer que os resíduos agroindustriais podem ser apontados como fonte alternativa de biomassa.

A goiaba apresenta-se como uma das frutas que é amplamente consumida em seu estado fresco ou incorporada em produtos processados por causa de seu sabor palatável e vários benefícios dietéticos para os consumidores. O Brasil é o maior produtor de goiaba vermelha no mundo [18]. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2016 a produção brasileira de goiaba foi de 424.306 toneladas, sendo que os maiores produtores são: São Paulo e Pernambuco, com 146.748 e 103.69 toneladas, respectivamente. O estado de Sergipe tem uma produção de 8.446 toneladas ao ano [19].

Considerando a grande quantidade de resíduos gerados durante o beneficiamento das frutas pode-se afirmar que este tipo de biomassa pode ser empregado como fonte alternativa para a produção de combustíveis de segunda geração, e como matéria-prima na indústria química [14, 20, 21].

1.3 Pirólise e seus produtos

A pirólise foi aplicada por milhares de anos para produção de carvão vegetal, mas só nos últimos 30 anos se tornou de grande interesse para a produção de biocombustíveis e produtos químicos [2, 22]. Pirólise envolve aquecimento da biomassa em um ambiente isento de oxigênio e arrefecimento rápido do vapor gerado [2, 23]. Através deste processo a biomassa é convertida em três produtos: sólido (*bio-char* ou biocarvão), líquido (bio-óleo/fração aquosa) e gasoso (biogás) com rendimentos típicos de 15-25, 60-75 e 5-15%, respectivamente, dependendo das condições de pirólise e da biomassa empregada no processo [24].

As propriedades do biocarvão são dependentes da composição da biomassa, da existência de contaminantes, assim como dos constituintes celulose, lignina e hemicelulose entre outros [25]. A sua estrutura é rica em compostos aromáticos, grupos funcionais e alguns metais [26] e pode ser utilizado como adsorvente de metais ou contaminantes orgânicos [27, 28],

aplicados ao solo para aumentar a produtividade através de fixação da água e nutrientes [26] ou até mesmo como catalisadores para produção de biocombustíveis [29].

O biogás produzido durante o processo de pirólise é uma mistura de hidrocarbonetos de baixa massa molecular, CO, CO₂ e água [30] geralmente destinado a obtenção de produtos para produção de energia. No processo de gaseificação, a catálise tem sido aplicada para aprimorar a eficiência do processo, poder calorífico do gás e índice de taxa de conversão de carbono, com isso a melhoria na qualidade dos produtos gerados [31].

A fração líquida produzida pela pirólise é constituída de bio-óleo e água. O conteúdo de água geralmente varia de 15 a 30% em massa, dependendo dos diferentes processos de pirólise e tipos de biomassa [14, 32]. Essa fração aquosa do bio-óleo é proveniente da umidade natural da biomassa e de reações de desidratação que ocorrem durante a pirólise [33].

As duas fases (fase aquosa e fase orgânica) são matrizes complexas ricas em compostos orgânicos. A composição de cada fase consiste em uma mistura com mais de 300 compostos orgânicos oriundos da degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina. Esses compostos formados por aromáticos, ácidos carboxílicos, fenóis, aldeídos, cetonas, açúcares, derivados de furanos, entre outros [8, 34, 35, 36], são altamente reativos e podem ser empregados em processos industriais para a produção de energia, combustíveis ou insumos químicos [37, 38].

A produção de bio-óleo oferece vantagens em relação a utilização de combustíveis fósseis, como a renovabilidade, ser livre de enxofre e ambientalmente correto, uma vez que não compete com a cadeia alimentar por utilizar biomassas residuais. Apresenta como desvantagens o baixo poder calorífico, baixa volatilidade, alta viscosidade, alta acidez e instabilidade quando aquecido, sendo essa instabilidade atribuída a presença de porções não saturadas e fenólicas [1, 39].

A composição química do bio-óleo depende da biomassa a ser empregada, do processo de pirólise e uso ou não de catalisadores. Entre os

compostos encontrados temos hidrocarbonetos, ácidos, furanos, cetonas, açúcares, fenóis, entre outros [36]. Seja por apresentar uma alta quantidade de compostos de interesse para a indústria química ou como meio de purificar o bio-óleo há uma preocupação voltada à recuperação destes compostos.

Esses compostos presentes no bio-óleo são potencialmente úteis, como os ésteres metílicos de ácidos graxos, podem ser direcionados para a produção de biodiesel. O ácido acético que pode ser utilizado para estudar a sua viabilidade na produção de biogás/bioetanol, e derivados fenólicos, úteis na indústria alimentícia, farmacêutica e/ou cosmética [40].

A utilização de processos com a adição de água ao bio-óleo permite uma maior separação da fase aquosa e fase orgânica. Com isso compostos mais polares como os açúcares, furanos, ácidos orgânicos de cadeia curta e fenóis de baixa massa molecular são extraídos mais facilmente para a fase aquosa. Esse processo é importante para o melhoramento do bio-óleo. Os compostos menos polares, como por exemplo, siringóis, guaiacóis e fenólicos de alta massa molecular são os principais componentes na fase orgânica [35].

A extração de produtos químicos do bio-óleo pela adição de água é altamente dependente da polaridade e solubilidade. Compostos de alta polaridade e solubilidade em meio aquoso como levoglucosano, ácidos orgânicos (como o ácido acético) e furanos (furfural e furanona) possuem um alto coeficiente de partição na água. Alguns compostos fenólicos, como siringol e guaiacol, têm pouca polaridade, mas devido à sua baixa concentração inicial em bio-óleo, esses compostos também possuem um alto coeficiente de partição para a água [32].

A fração aquosa proveniente do processo de pirólise compreende cerca de 75-85% de água e 15-25% de compostos orgânicos [38]. Para recuperar e utilizar os produtos químicos solúveis na água, a separação da fase orgânica e fase aquosa do bio-óleo foi realizada em diversos trabalhos [41-43].

Processos de recirculação da fração aquosa do bio-óleo ou a incorporação da água em processos de melhoramento do bio-óleo vem sendo aplicados para a remoção de compostos orgânicos polares presentes no bio-

óleo [8, 44-46]. Entre eles, os compostos fenólicos são os mais citados por possuírem alto valor agregado quando reutilizado como matéria-prima para a indústria química [8, 47].

Os produtos químicos separados da fração aquosa do bio-óleo podem ser utilizados como matéria-prima em uma biorrefinaria usando processos como a conversão catalítica de furanos e fenólicos para hidrocarbonetos [48], fermentação de levoglucosano para produzir álcoois e dióis [49] e produção de hidrogênio a partir de ácidos orgânicos por eletrólise microbiana [44]. Zhou et al. fizeram hidrogenações catalíticas na fração aquosa e no bio-óleo sintético, em autoclave de aço inox, para a conversão dos compostos como acetol, furfural, ácido acético em álcoois e combustíveis. As condições ótimas de reação foram a 150 °C por 10 h com uma pressão inicial de 5 MPa. Os resultados apresentaram maior conversão em álcool (63,9%) na hidrogenação realizada com a fase aquosa do que quando realizada com o bio-óleo (61,8%) [49].

Vitasari et al. estudaram os efeitos da taxa de agitação e relação água-bio-óleo sobre a extração de vários compostos químicos presentes no bio-óleo derivado de resíduos florestais e de pinheiros, com isso concluíram que a extração com água é realmente um método muito útil na remoção de 80 a 90% de compostos polares [43].

A fração aquosa proveniente do processo de pirólise utilizada para a extração de compostos do bio-óleo é uma mistura complexa que requer a separação dos seus compostos para ser eficientemente utilizada. Ren et al. fizeram a extração de compostos orgânicos da fração aquosa por meio de solventes orgânicos. Avaliaram o hexano, éter de petróleo, clorofórmio e acetato de etila, para extração de compostos da fase aquosa de bio-óleo e conseguiram extrair furanos, álcoois, cetonas, fenólicos e ácido acético [32].

Algumas substâncias presentes na fração aquosa, tais como os fenólicos, são preocupantes do ponto de vista ambiental devido ao seu alto grau de toxicidade e baixa biodegradabilidade, mesmo quando presentes em baixas concentrações. Xu et al. produziram bio-óleo de resíduos de cana-de-açúcar e submeteram a fração aquosa a tratamento. Fizeram adsorção e destilação com

o objetivo de purificar a água e recuperação dos hidrocarbonetos de valor agregado antes do descarte em efluentes [9].

Ren et al. avaliaram as alterações das propriedades físico-químicas e da composição química da fração orgânica e aquosa do bio-óleo durante o armazenamento normal à temperatura ambiente (20–25 °C) e envelhecimento acelerado a temperatura elevada (40 °C e 60 °C). Testes realizados neste estudo observaram que a fase aquosa apresentou maior estabilidade quando comparada ao bio-óleo. Foram analisadas alterações nas propriedades físicas como: viscosidade, número total de ácidos e massa molecular média para determinar o envelhecimento sendo este acelerado a temperaturas mais altas [50].

1.4 Métodos de extração aplicados a fração aquosa

Para a extração de compostos orgânicos da fração aquosa do bio-óleo a literatura apresenta métodos baseados nas técnicas de extração em fase sólida (SPE – *Solid Phase Extraction*) [51], extração líquido-líquido (LLE– *Liquid-Liquid Extraction*) [41, 51] e extração líquido-líquido utilizando líquidos iônicos [52]. Como o foco deste trabalho foi avaliar a extração de fenóis por extração líquido-líquido assistida por ultrassom e micro-ondas será apresentada uma revisão de trabalhos que utilizaram a extração líquido-líquido para a recuperação dos fenóis em amostras aquosas.

1.4.1 Extração líquido-líquido (LLE)

A LLE é considerada uma técnica tradicional que pode ser empregada para a extração de compostos orgânicos em muitas amostras aquosas, de mares [53], rios [54], efluentes industriais [55], domésticos [56], agrícolas [57], entre outros.

A partição dos analitos entre a amostra e o solvente é governada por vários fatores, tais como, a polaridade do solvente e dos analitos, grupos funcionais dos compostos, pK_a e tipos de interações físicas e químicas [36]. Em geral, a extração com solventes orgânicos pode ser realizada com benzeno,

tolueno, hexano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono e acetato de etila [32, 36].

A extração por solvente também é uma alternativa promissora a ser utilizada na fração aquosa do bio-óleo para obtenção de produtos químicos de alto valor agregado. Kanaujia et al. separaram a fase orgânica e a fase aquosa do bio-óleo obtido da pirólise de torta de sementes de *Jatropha curcas*. A fração aquosa foi submetida à LLE com acetato de etila, diclorometano, tetracloreto de carbono, éter dietílico, benzeno, ciclohexano e hexano. Entre os solventes selecionados, o acetato de etila, com o maior índice de polaridade (4,4), foi considerado ideal para quase todas as classes químicas presentes na fase aquosa de bio-óleo [41]. Wei et al. utilizaram a técnica para purificar a fase aquosa do bio-óleo com a estratégia de separar fenóis, guaiacóis, derivados de açúcar e compostos de aldeído. Usaram três solventes com polaridades distintas e diferentes razões: clorofórmio, hexano e éter de petróleo. Verificaram que o clorofórmio obteve melhor resultado na extração dos compostos em relação ao hexano e o éter de petróleo. Os extratos obtidos continham mais de 60% de fenóis e guaiacóis, cerca de 20% de furanos, menos de 5% de cetonas e ésteres e traços de açúcares, ácidos e álcoois [58].

Schroeder et al. analisaram a fração aquosa obtida pela pirólise de sementes de graviola, após a LLE sequencial com hexano, diclorometano e acetato de etila como solventes, apresentou uma composição de derivados fenólicos, furanos, alguns ácidos e ésteres como principais componentes [14]. A Tabela 1 resume alguns solventes aplicados na LLE da fração aquosa proveniente de processos de pirólise para diferentes biomassas.

Tabela 1 – Aplicação da extração líquido-líquido na fração aquosa do bio-óleo obtidos a partir da pirólise em diferentes biomassas e classes de compostos encontradas.

BIOMASSA	Solventes de extração	Classes de compostos	REFERÊNCIA
<i>Panicum virgatum</i> L.	hexano, éter de petróleo, clorofórmio e acetato de etila	ácidos, furanos, álcoois, cetonas, fenólicos e levoglucosano.	Ren et al. [32]
<i>Jatropha curcas</i>	acetato de etila, diclorometano, tetracloreto de carbono, éter dietílico, benzeno, ciclo-hexano e hexano	ácidos, hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, álcoois, fenóis, açúcares, ésteres e furanos.	Kanaujia et al. [41]
<i>Annona Muricata</i> L.	hexano, diclorometano e acetato de etila	cetonas, álcoois e fenóis	Schroeder et al. [14]
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	clorofórmio, hexano e éter de petróleo	fenóis, hidrocarbonetos, ésteres e furanos.	Wei et al. [58]
<i>Saccharum officinarum</i>	n-hexano, diclorometano e clorofórmio	fenóis, cetonas, ácidos, álcoois, aldeídos, éteres, ésteres, furanos.	Maciel et al. [51]

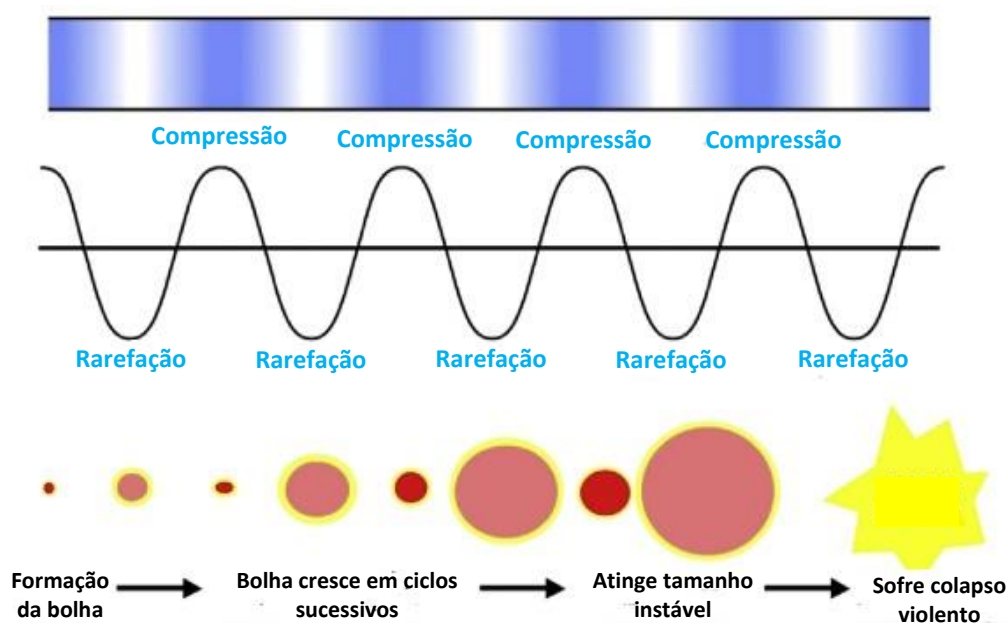
1.4.2 Extração líquido-líquido assistida por ultrassom (UALLE)

Como qualquer onda sonora, o ultrassom é propagado através de uma série de ondas de compressão e rarefação induzidas nas moléculas do meio pelo qual ele passa [59]. Em potência suficientemente alta, o ciclo de rarefação pode exceder as forças de atração das moléculas das bolhas de líquido, esse processo pelo qual as bolhas se formam, crescem e sofrem colapso implosivo é conhecido como cavitação (Figura 2) [60].

O significado da cavitação para sonoquímica não é tanto sobre como as bolhas se formam, mas o que acontece quando elas colapsam. Em algum momento, uma bolha não consegue mais absorver eficientemente a energia do ultrassom, de modo que ela implode. A compressão adiabática rápida de gases e vapores dentro das bolhas ou cavidades produz temperaturas e pressões extremamente altas [60]. O colapso das bolhas de cavitação gera condições locais extremas: temperaturas de aproximadamente 5000 K e pressões

estimadas em torno de 50–1000 atm [61]. O tamanho das bolhas é muito pequeno em relação ao volume total de líquido, então o calor que eles produzem é rapidamente dissipado sem nenhuma mudança significativa nas condições ambientais - é por isso que a cavitação também é conhecida como “ebulição a frio” [60, 62].

Figura 2 – Criação de bolhas de cavitação e seu colapso.



Fonte: VINATORU et al. (2017) [59].

O ultrassom tem sido utilizado como um meio de melhorar a LLE. Na extração envolvendo dois líquidos imiscíveis auxilia na redução do tempo de extração e aumenta a interação entre as duas fases quando comparada com a extração líquido-líquido convencional. Quando o solvente é exposto as ondas ultrassônicas há formação de bolhas que ao colapsarem produzem ondas de choque e jatos no seio do líquido como resultado do processo de cavitação [63]. A formação de maior número de bolhas com menor tamanho favorece a transferência de massas da amostra para o solvente orgânico, maximizando o efeito da extração [64]. A extração com ultrassom foi aceita com facilidade por ser simples, de fácil uso além de ser considerada uma tecnologia “verde”

sustentável, pois pode-se trabalhar com solventes não tóxicos como água e etanol, requer menor tempo de extração e alta reprodutibilidade [62, 65].

Uma série de linhas de trabalho exploraram as vantagens da extração líquido-líquido assistida por ultrassom (UALLE- *ultrasound assisted liquid-liquid extraction*) para a recuperação de compostos orgânicos em matrizes aquosas. Ozcan et al. propuseram um método de UALLE para a extração de pesticidas organoclorados em água de rio e compararam com métodos SPE e LLE e verificaram recuperações similares ou superiores as técnicas convencionais [66]. Makos et al. desenvolveram um método de extração utilizando a técnica UALLE com solventes eutéticos para a recuperação de ácidos carboxílicos em amostras aquosas [67]. Wang et al. fizeram a determinação das concentrações de filtro UV em água de rio e de piscina e para isto aplicaram extração via ultrassom com solventes eutéticos, obtiveram recuperações aceitáveis variando de 83,6 a 105,0% para a água da piscina e de 82,1 a 106,5% para a água do rio e concluíram que o uso de ultrassom aumentou significativamente a eficiência da extração e reduziu o tempo de extração [68]. Yan et al. fizeram a pré-concentração e determinação de seis piretróides em amostras de água do rio. O uso do ultrassom aumentou significativamente a eficiência da extração e reduziu o tempo de equilíbrio [69].

Ghan et al. utilizaram a técnica para a determinação de drogas farmacêuticas em amostras aquosas [70]. Enquanto que Vázquez et al. apresentaram resultados positivos como técnica para a extração de fármacos em efluentes pela extração líquido-líquido com ultrassom utilizando líquidos iônicos [71].

Para a recuperação de compostos orgânicos da fase aquosa de bio-óleo são encontrados alguns trabalhos com a extração líquido-líquido convencional. Porém com uso da UALLE não foram encontrados trabalhos na literatura. Somente envolvendo pré-tratamento da biomassa antes do processo de pirólise ou a produção de bioetanol para favorecer a desestruturação do material a ser empregado no processo e liberação de componentes da matriz [72-75].

1.4.3 Extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE)

A tecnologia de micro-ondas encontra vários usos no campo da química, incluindo a síntese de compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos, catálise, digestão de amostras para análise elementar, extração por solvente, secagem de amostras, medição de umidade, adsorção e dessorção de analito, limpeza de amostras, destilação e espectrometria atômica por plasma de micro-ondas. Pode ajudar a reduzir o tempo necessário para concluir muitos dos processos mencionados acima e é adequado para muitos tipos de amostras [76].

Extração assistida por micro-ondas (MAE - *ultrasound assisted extraction*) é uma técnica de extração que combina o uso da energia de micro-ondas e a extração tradicional com solventes, seu desenvolvimento começou em 1986, com a aplicação da energia de micro-ondas para a extração de compostos orgânicos utilizando um aparelho doméstico. A técnica logo ganhou popularidade, principalmente devido à introdução em laboratório dos primeiros extratores disponíveis comercialmente no começo dos anos 90. As extrações são realizadas em vasos fechados ou abertos, onde amostra e solvente são combinados e depois expostos à energia de micro-ondas. No micro-ondas a energia é usada para aquecer solventes em contato com amostras sólidas ou líquidas promovendo partição dos compostos de interesse da amostra para o solvente. Ao contrário do aquecimento convencional, as micro-ondas aquecem a solução diretamente. Como resultado, os gradientes de temperatura são mínimos e a taxa de aquecimento usando radiação de micro-ondas é mais rápida o que torna o tempo de extração reduzido significativamente em relação as técnicas clássicas de extração, em que é necessário aquecer o recipiente antes que o calor seja transferido para a solução [76, 77].

Micro-ondas é uma radiação não ionizante, sem efeito sobre a estrutura molecular [78] e o efeito sobre a processos de extração está estritamente relacionado à conversão da energia eletromagnética em energia térmica. As micro-ondas podem penetrar em certos materiais que podem ser aquecidos seletivamente com base em suas propriedades dielétricas [77]. O aquecimento por micro-ondas age diretamente nas moléculas por dois mecanismos: condução

iônica e rotação dipolar e, na maioria dos casos, ambos ocorrem simultaneamente [79].

A condução iônica refere-se à migração eletroforética induzida por portadores de carga, como íons e elétrons, sob a influência do campo elétrico produzido por micro-ondas. Esse deslocamento é responsável pelo atrito entre os íons em movimento e o meio que leva à produção de calor. A rotação dipolar acontece quando moléculas dipolares tentam se alinhar com o campo elétrico alternado. A oscilação dessas espécies dipolares leva a colisões entre si e as moléculas circundantes e, portanto, cria calor. Portanto, a energia elétrica é convertida em energia cinética com o calor transmitido do interior do sistema para fora, ao contrário do aquecimento convencional [62]. A eficiência do aquecimento por micro-ondas depende da capacidade do material absorver a energia das micro-ondas e dissipar o calor [77]. A migração dos íons dissolvidos causa colisões entre moléculas porque a direção dos íons muda quantas vezes o campo muda de sinal [76].

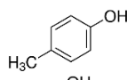
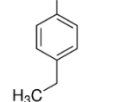
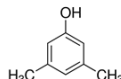
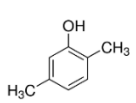
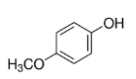
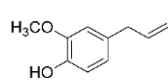
Comparando com métodos convencionais, a MAE além de melhorar o sistema de extração, promove uma economia no tempo do processo [80]. Hu et al., usaram um líquido iônico sólido à temperatura ambiente aplicado no método de microextração líquido-líquido assistida por micro-ondas para a extração e enriquecimento de corantes do Sudão a partir de amostras de suco, utilizando como solvente o 1-etil-3-metilimidazólio ([C₂MIM] [PF₆]). O processo levou um curto período de tempo (2 minutos) sem qualquer equipamento extra ou solvente de extração tóxico tradicional, chegando a 115,56% de recuperação, caracterizado assim como sendo um método rápido, verde, eficaz e sensível [81].

1.5 Compostos fenólicos

Fenóis são uma classe de compostos orgânicos de origem natural, que podem ser formados como resultado de processos como a formação de fenol e *p*-cresol durante a decomposição da matéria orgânica ou ainda síntese de fenóis clorados por fungos e plantas. Também podem ter origem antropogênica, decorrente de atividades industriais [82]. Uma propriedade importante dos fenóis é a sua acidez, sendo que suas bases conjugadas são estabilizadas pela retirada

de elétrons e pela energia de ressonância aumentada. Os grupos que retiram elétrons do anel aromático por meio de efeitos eletrônicos aumentam a acidez dos fenóis, enquanto grupos doadores de elétrons reduzem essa acidez [83]. As propriedades físico-químicas de alguns fenóis presentes na fração aquosa de pirólise da semente de goiaba estão citadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Fórmula molecular, solubilidade em água, valores de coeficiente de partição octanol/água (kow) e pK_a, de alguns fenóis [84].

Composto	Fórmula Estrutural	Fórmula molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água a 25°C (g/100 mL)	Coeficiente de partição octanol/água (Log K _{ow})	Acidez a 25°C
fenol		C ₆ H ₆ O	94	8,28	1,46	9,90
<i>o</i> -cresol		C ₇ H ₈ O	108	2,50	1,95	10,26
<i>m</i> -cresol		C ₇ H ₈ O	108	2,40	1,96	10,09
<i>p</i> -cresol		C ₇ H ₈ O	108	1,90	1,94	10,26
4-etilfenol		C ₈ H ₁₀ O	122	0,49	2,58	10,00
3,5- dimetilfenol		C ₈ H ₁₀ O	122	0,48	2,35	10,19
guaiacol		C ₇ H ₈ O ₂	124	1,87	1,32	9,98
2,5-dimetilfenol		C ₈ H ₁₀ O	122	0,35	2,33	10,41
4-metoxifenol		C ₇ H ₈ O ₂	124	1,95	1,41	10,05
<i>o</i> -catecol		C ₆ H ₆ O ₂	110	46,10	0,88	9,50
<i>m</i> -catecol		C ₆ H ₆ O ₂	110	71,70	0,80	9,30
eugenol		C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0, 25	2,49	10,19

Os compostos fenólicos apresentam propriedades valiosas, como antioxidantes [85, 86], antialérgicos, antimicrobianos ou antivirais [87], também atividades cardioprotetoras [88] ou efeitos protetores sobre o hormônio tumores de mama [89]. São valorizados também como matérias-primas ou intermediários na síntese de produtos farmacêuticos [90], flavorizantes de alimentos [91], aditivos alimentares [92], fragrâncias [93] e na produção de resinas [94] ou adesivos [95].

Uma aplicação de grande destaque de fenol é na forma de resina fenólica que é produzida pela condensação de fenol com um aldeído [47]. As resinas fenólicas são usadas para uma variedade de aplicações, como materiais de isolamento térmico, adesivos, pós moldagem, resinas laminadas, revestimento de superfícies e compósitos, usadas principalmente na indústria da construção e automobilística [96]. Como aplicações peculiares destaca-se o uso de alquilfenóis como eficientes tensoativos em detergentes e também nas indústrias de óleos lubrificantes, resinas, plásticos, borrachas, na produção de papel, formulações de pesticidas, couro e processamento têxteis [97].

A liberação indiscriminada de resíduos gerados por essas indústrias, bem como durante os processos de preservação da madeira, refino de petróleo causam a poluição por compostos fenólicos [82]. Como os fenólicos são persistentes no meio ambiente e altamente tóxicos [98], eles são incluídos na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA- USA – *United States Environmental Protection Agency*) [99] e da União Europeia (EU – *European Union*) [100]. A EPA fixou a quantidade limite para compostos fenólicos nas águas residuais em 1 mg L^{-1} [100]. Os fenóis e os clorofenóis são potencialmente cancerígenos, disruptores endócrinos e sua exposição a uma grande área da pele causa envenenamento fatal. Eles também afetam o sabor e o odor da água potável com concentrações tão baixas quanto alguns $\mu\text{g L}^{-1}$. A ingestão indireta resulta em náusea, vômito, paralisia, distúrbios gastrointestinais e parada cardíaca. Os efeitos a longo prazo incluem problemas reprodutivos, baixa fertilidade e menor tempo de vida [101].

O reaproveitamento dos fenóis contidos na fração aquosa do bio-óleo pode agregar valor aos resíduos em uma biorrefinaria e minimizar os efeitos do

seu descarte no meio ambiente. Recentemente, a valorização da fração de lignina de biorrefinaria vem recebendo cada vez mais atenção, pois o uso desse componente para a produção de bioquímicos é fundamental para o sucesso do desenvolvimento integral do processo [102].

A extração de compostos fenólicos de vários recursos naturais tem aumentado nas últimas décadas. Entre as várias técnicas descritas na literatura, os fenólicos são extraídos usando membranas [24], cromatografia preparativa [25] ou destilação [33]. A LLE usando vários solventes [14, 32, 41, 43, 44, 51, 58] ainda é a mais utilizada. Até à data, a extração líquido-líquido parece ser a forma mais simples de extração de compostos fenólicos utilizando pequeno dispositivo e que ocorre sob condições suaves (isto é, pressão atmosférica e temperatura ambiente). Na LLE, a extração de compostos fenólicos é baseada na miscibilidade parcial em solventes aquosos e orgânicos [103].

1.6 Análise da fração aquosa do bio-óleo

Tendo em vista a grande variedade de biomassas passíveis de emprego no processo de pirólise, bem como a alta complexidade da fração aquosa do bio-óleo no que tange ao grande número de componentes e diversidade de classes químicas, coloca-se um desafio analítico para separação e identificação dessas classes em cada uma das frações aquosas [14, 32, 41]. Algumas técnicas analíticas são utilizadas com essa finalidade, como a cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID), cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS), cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GC × GC / TOFMS) e espectrômetro de massas de feixe molecular (MB/MS) [8,14, 32, 41, 42, 51].

Em GC/MS, usa-se um espectrômetro de massas como sistema de detecção, o princípio da espectrometria de massas é relativamente simples: um composto é ionizado e fragmentado e seus fragmentos iônicos são separados com base na relação massa/carga e o número de íons que correspondem a cada unidade de massa/carga é registrado na forma de um espectro [104].

A derivatização da amostra é frequentemente imperativa antes de análise instrumental, especialmente por cromatografia. O principal objetivo da derivatização envolve conferir estabilidade térmica aos compostos lábeis e melhorar suas propriedades cromatográficas. A derivatização é, às vezes, crucial para melhorar a sensibilidade de certas técnicas de detecção. Na cromatografia gasosa, a derivatização de compostos orgânicos polares é sempre obrigatória [36]. A Tabela 3 apresenta as principais técnicas de identificação dos compostos da fração aquosa e GC/MS é aplicada em quase todos os trabalhos.

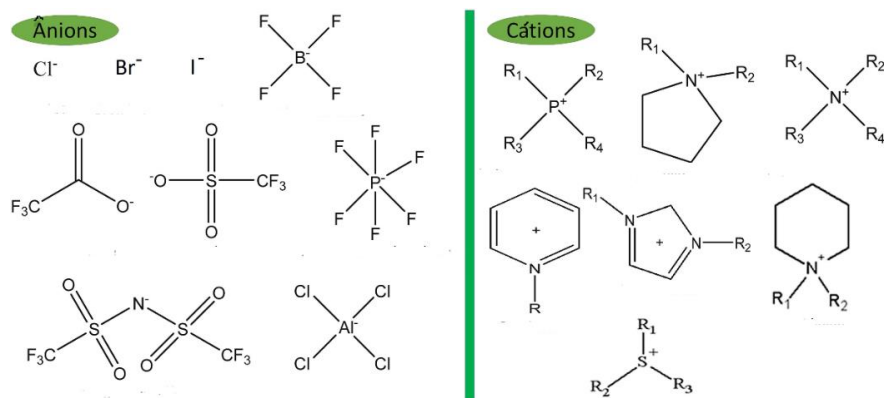
Tabela 3 – Diferentes biomassas e técnicas empregadas na identificação de compostos das respectivas frações aquosas do bio-óleo.

Biomassa	Técnicas de identificação dos compostos da fração aquosa	Referência
<i>Annona Muricata L.</i>	GC/MS	[14]
<i>Panicum virgatum L.</i>	GC/MS	[32]
<i>Jatropha curcas</i>	GC/MS	[41]
<i>Saccharum officinarum</i>	GCxGC/TOFMS	[51]
<i>Quercus</i>	MB/MS e GC/MS	[8]
<i>Olea europaea</i>	GC/MS	[40]

1.7 Líquidos iônicos

O termo “líquido iônico” (LI) caracteriza substâncias que consistem inteiramente de íons, têm um ponto de fusão abaixo de 100 °C [105]. Líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos formados por um cátion orgânico e um ânion inorgânico ou orgânico conforme ilustrado na Figura 3 [106].

Figura 3 – Estrutura dos cátions e ânions mais utilizados no preparo de líquidos iônicos.



Fonte: ISOSAARI et al. (2019) [106].

Diferentemente dos sais clássicos, os LIs são, em sua maioria, líquidos a temperatura ambiente e permanecem em fase líquida em um amplo intervalo de temperatura. Além disso, têm a importante característica de apresentarem pressão de vapor insignificante, de forma que não promovem emissões poluentes [107]. Outras propriedades que os tornam altamente atraentes como solventes incluem a não inflamabilidade, seu caráter condutor intrínseco, estabilidade química e térmica, viscosidade manipulável; miscibilidade com água e solventes orgânicos; capacidade para extrair compostos orgânicos e íons metálicos, podendo inclusive ser reciclável que é um dos motivos para serem considerados como solventes respeitadores do ambiente [107].

A complexa correlação entre possíveis ligações de hidrogênio, interações de Coulomb e van-der-Waals entre os íons do LI e as substâncias dissolvidas levam a propriedades multifacetadas. Comparado aos solventes moleculares, os LIs mostram uma viscosidade e densidade relativamente altas. Além disso, eles têm excelentes propriedades de solubilidade e miscibilidade [105]. Pela sua vasta gama de aplicações, especialmente, como substitutos potenciais para solventes orgânicos voláteis [100, 101, 103, 107-110] há um interesse cada vez maior nos LI e têm se apresentado como uma nova categoria de solventes que surge como alternativa aos solventes orgânicos [107, 111]. Como consequência, há uma literatura bastante rica relatando tanto

uma variedade de propriedades físico-químicas como desenvolvimentos teóricos [110, 112-114]. Ao mesmo tempo, houve um progresso significativo na compreensão do comportamento dos LIs, em particular, no que se refere às suas perspectivas como solventes projetados, pois podem ser modificados variando o tipo de cátion e ânion contido em sua estrutura [112]. Isso resulta em uma grande variedade de líquidos iônicos que podem ser adaptados a um dado processo [107]. Dependendo da composição, o líquido iônico pode apresentar efeito tóxico e baixa biodegradabilidade; no tratamento de água residuais, por exemplo, o conhecimento de suas propriedades no desenvolvimento de um tratamento químico eficaz é de grande importância do ponto de vista ambiental [45, 106, 115].

Substâncias iônicas líquidas podem ser utilizadas em diferentes campos do conhecimento. Em 1951, foi descoberto que, quando misturados cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, forma-se um sistema iônico com baixa temperatura de fusão para fins eletroquímicos [116]. Em sistemas de extração de compostos orgânicos os trabalhos relatam a utilização como co-solvente ou como solventes em sistemas de micro-extração [81, 117].

Na LLE, os LIs hidrofóbicos são usados de maneira semelhante aos solventes orgânicos convencionais. A fase hidrofóbica do LI fica abaixo da fase aquosa menos densa e pode ser facilmente separado e recuperado [106].

Na extração líquido-líquido para a remoção de aromáticos de açúcares pirolíticos para produção de bioetanol, foram utilizados como solventes, LI trihexiltetradecilfosfônio dicianamida ($P_{666,14}[N(CN)_2]$) e acetato de etila (AE). Em uma única fase de extração, 70% dos aromáticos foram efetivamente removidos por ($P_{666,14}[N(CN)_2]$) e 50% por AE, eliminando a interferência de compostos, como levoglucosano, que não foram extraídos. O líquido iônico foi regenerado três vezes por evaporação à vácuo (100 mbar) a 220 °C e foi usado para extrair aromáticos apresentando eficiência de extração similar à extração realizada com LI novo [114].

Foi feita, através da extração líquido-líquido, a separação de compostos oxigenados de valor agregado, tais como o ácido acético (HAc), glicolaldeído e

acetol, que estão presentes no óleo de pirólise em quantidades substanciais. Foram utilizados três líquidos iônicos fosfônio ($P_{666,14}Cl$, $P_{666,14}[N(CN)_2]$ e $P_{666,14}[Phos]$), dois LIs imidazólio ($Hmim[B(CN)_4]$ e $Omim[B(CN)_4]$) e uma mistura orgânica de referência (40% em massa de tri-n-octilamina em 1-Octanol: TOA / 1-octanol) como solventes. Verificaram que o solvente de referência TOA / 1-octanol apresentou menor eficiência de extração para acetol, em relação aos LIs fosfônio. Com base na boa afinidade dos LIs de imidazólio com o acetol, foi proposto um processo de extração em dois passos onde $Hmim[B(CN)_4]$ pôde ser utilizado para extrair acetol e HAc no primeiro passo e ser regenerado por evaporação dos solutos. O $P_{666,14}[Phos]$ pôde ser aplicado para extrair glicolaldeído na segunda etapa e ser regenerado por extração com água [118].

Bharti e Banerjee também mostraram a eficiência de LI na extração de compostos de valor agregado, utilizaram o líquido iônico bis(trifluormetilsulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio ($[BMIM][NTF_2]$) na extração de ácido acético e furfural de fases aquosas. Testaram o equilíbrio líquido-líquido (LLE) para os sistemas ternários: $[BMIM][NTF_2]$ + ácido acético + água e $[BMIM][NTF_2]$ + furfural + água a $T = 298,15\text{ K}$ e $P = 1\text{ atm}$. Os valores de coeficiente de partição e seletividade foram maiores que a unidade, o que indica uma extração mais fácil de ácido acético e furfural da fase aquosa. Os valores de seletividade para furfural foram de duas ordens de magnitude maiores que o ácido acético [108].

Baseado no exposto, o presente trabalho busca a extração de fenóis da fração aquosa da semente de goiaba utilizando LIs como co-solventes na extração líquido-líquido aplicando como ferramentas o ultrassom e o micro-ondas.

OBJETIVOS

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar metodologias de extração líquido-líquido assistida por ultrassom e por micro-ondas de fenóis da fração aquosa proveniente da pirólise de sementes de goiaba.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar o comportamento das variáveis de extração (pH, potência e líquidos iônicos) em sistema de extração líquido-líquido assistida por ultrassom;
- ✓ Verificar os efeitos das variáveis potência, razão amostra/solvente e líquidos iônicos BMIM.PF₆ e BMIM.NTF₂ na extração de fenóis utilizando a extração líquido-líquido assistida por micro-ondas utilizando planejamento experimental;
- ✓ Estabelecer comparação entre técnicas de extração para fenóis—extração líquido-líquido convencional (LLE), extração líquido-líquido assistida por ultrassom (UALLE) e extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE) na fração aquosa do bio-óleo de semente de goiaba.
- ✓ Analisar quantitativamente os fenóis encontrados na fração aquosa do bio-óleo por espectroscopia de UV/Vis e cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

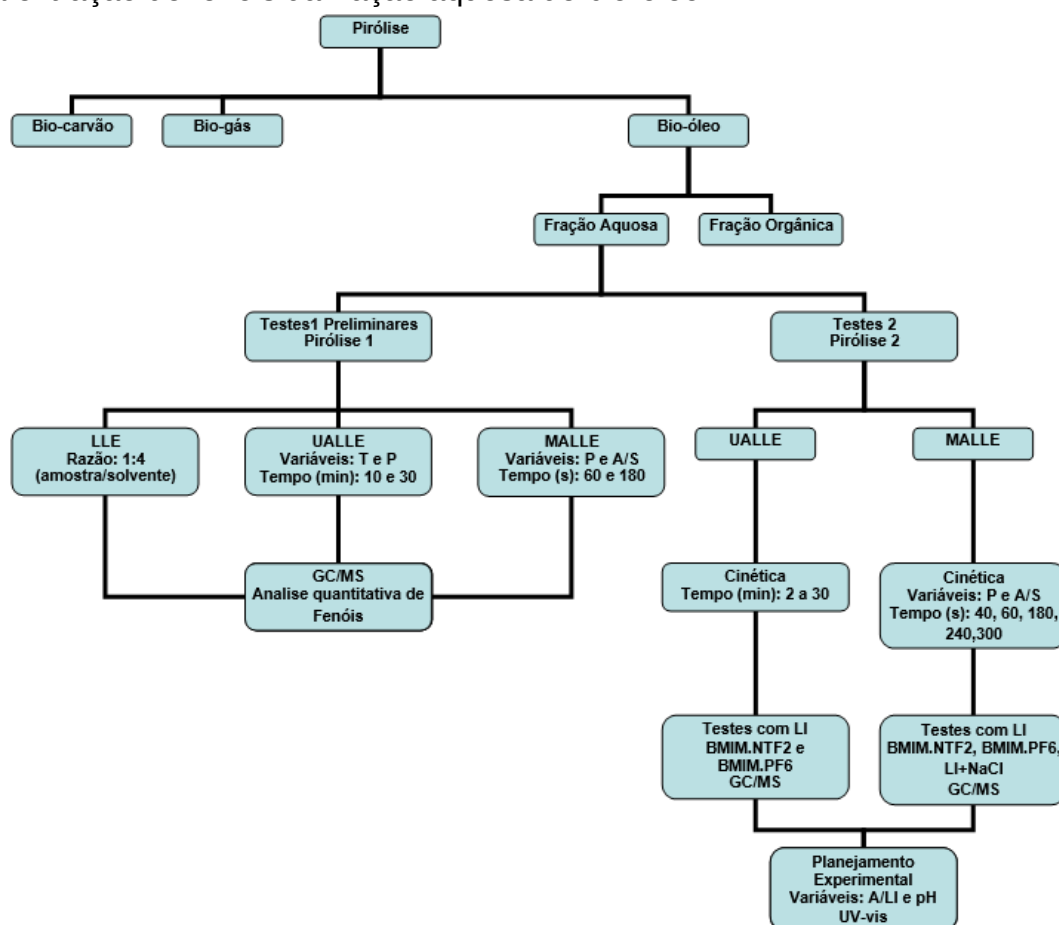
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente trabalho de doutorado está subdividido em três etapas para avaliar a eficiência da extração de fenóis da fração aquosa de bio-óleo: extração líquido-líquido assistida por ultrassom (UALLE), extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE) e extração líquido-líquido por ultrassom e micro-ondas com líquidos iônicos.

3.1 Materiais e métodos

As etapas dos procedimentos experimentais que foram realizadas nesse trabalho estão representadas na Figura 4. O fluxograma apresenta a produção da amostra, processo para obtenção da fração aquosa, extrações realizadas e a análise de compostos fenólicos.

Figura 4. Fluxograma geral dos procedimentos experimentais desenvolvidos nesse trabalho baseia-se no uso do planejamento de experimentos, DOE (*Design of Experiments*), afim de planejar experimentos para avaliar a eficiência da extração de fenóis da fração aquosa de bio-óleo.



3.2 Reagentes

Os experimentos foram realizados utilizando os reagentes: diclorometano (Tedia, EUA; Vetec, Brasil ou Synth, Brasil), acetato de etila (Vetec, Brasil), piridina (Pró-Analysi), N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) (SUPELCO), acetato de sódio (Sigma), bicarbonato de sódio (Neon), cloreto de sódio (Neon), sulfato de sódio anidro (Synth), 4-aminoantipirina (Sigma-Aldrich), hexacianoferrato de potássio (Sigma-Aldrich). O gás empregado nas análises cromatográficas (He) foi adquirido da WHITE MARTINS com pureza superior a 99,99%.

3.3 Preparo da amostra

As sementes de goiaba (*Psidium guajava* L.) utilizadas no trabalho foram adquiridas na Indústria de Processamento de Polpas de Frutas POMAR localizada na cidade de Aracaju-SE. Após o processamento da polpa de frutas, os resíduos de goiabas (semente e polpa) são armazenados em câmara refrigerada com temperatura de aproximadamente 10 °C e ausência de luminosidade. A coleta foi realizada no mesmo dia do processamento, acondicionadas em caixas isotérmicas fechadas na ausência de luz e transportadas ao Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP) - Departamento de Química, da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Para o armazenamento, antes do processo de pirólise, as sementes foram separadas do resíduo de polpa e lavadas em água corrente. Em seguida foram secas em estufa a 60 °C por 5 horas para garantir um teor de umidade inferior a 10% evitando assim uma maior produção de água durante o processo de pirólise e deterioração ao longo do período de armazenamento da amostra [119].

3.4 Pirólise

O processo de obtenção da amostra (fase aquosa de bio-óleo) foi realizado em um sistema de pirólise do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (Nuesc), Universidade Tiradentes apresentado na Figura 5. Este é composto por um forno vertical, no qual está contido o reator (com entrada para

o gás de arraste), quadro de comandos e o sistema de resfriamento (condensadores e banho termostático). A condensação dos compostos voláteis para formar a fração líquida foi realizada por um sistema de condensação composto por sete condensadores, sendo o primeiro deles, que fica diretamente conectado ao reator, confeccionado em aço inoxidável, e os outros confeccionados em vidro dispostos em série, os quais são conectados em pares por um adaptador em sua parte inferior para a coleta do bio-óleo. A temperatura do sistema de resfriamento foi mantida por um banho termostático da marca Microquímica Equipamentos LTDA, modelo MQBTC99-20.

O processo de craqueamento das sementes de goiaba foi realizado a temperatura de 600 °C, massa da amostra de aproximadamente 300 g, em fluxo de gás N₂ (100 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento do forno (30 °C min⁻¹).

Figura 5 – Sistema completo de pirólise utilizado no presente trabalho.



Fonte: CARDOSO (2018) [120].

Após pirólise foi realizada a separação do bio-óleo e fração aquosa por meio de funil de decantação. A fração aquosa utilizada neste trabalho foi armazenada em frasco âmbar e refrigeração até o momento das extrações.

3.5 Teor de Carbono Orgânico Total (TOC) e pH da fração aquosa

As frações aquosas provenientes dos diferentes processos de pirólises são conhecidas na literatura por apresentarem uma composição complexa e rica em oxigenados [40]. A fim de avaliar as principais características químicas da fração aquosa do bio-óleo de sementes de goiaba utilizada neste trabalho foram realizadas as análises do teor de Carbono Orgânico Total (TOC - *Total Organic Carbon*) e pH.

Para a análise de TOC, a amostra da fração aquosa do bio-óleo apresentou alto teor de carbono orgânico e por isso teve que ser analisada após diluição da amostra. Logo, uma alíquota de 5 mL da fração aquosa foi diluída 5 vezes com água destilada, e em seguida uma segunda diluição foi realizada retirando 1 mL desta solução e diluindo a 50 mL.

A análise foi realizada utilizando um analisador de carbono TOC-L CPH/CPN da Shimadzu, através da curva de calibração externa, usando biftalato de potássio para realização das medidas de TOC. O método utilizado no software do equipamento foi o módulo NPOC.

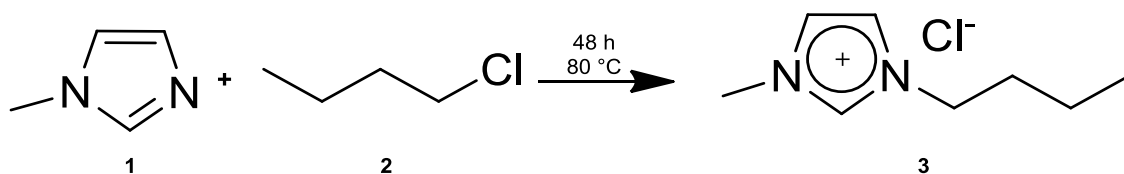
Para a análise de pH da fração aquosa foi empregado um medidor de pH de bancada da marca DIGIMED, modelo DM-20 com eletrodo de vidro.

3.6 Líquidos iônicos empregados na Extração Assistida por Micro-ondas (MALLE) e Extração Assistida por Ultrassom (UALLE)

Neste trabalho foram empregados dois líquidos iônicos. O LI-1, bis(trifluormetilsulfonil) imidato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.NTF₂), foi adquirido comercialmente da Sigma com pureza maior que 99%, este foi utilizado sem nenhuma purificação adicional. O LI-2, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.PF₆), foi sintetizado no Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica (LaQuiMeT) da Universidade de Brasília-UnB.

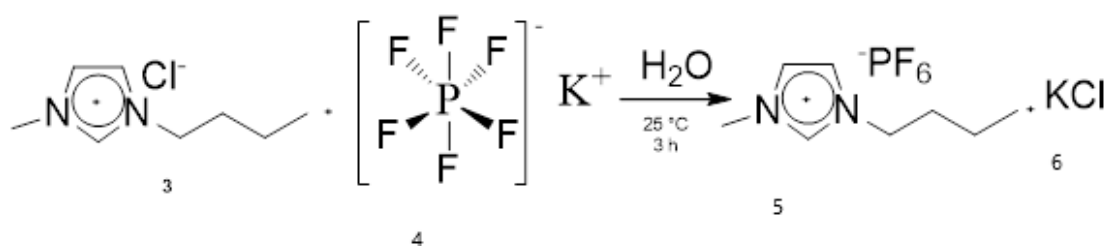
Para a síntese foi utilizado o reagente de partida 1-metilimidazol destilado (para garantir sua pureza) (1). Em seguida em um balão de duas bocas, adicionou-se o clorobutano (2). A reação deve ser feita na proporção 1:1,3 (1-metilimidazol:clorobutano). Uma das bocas do balão foi vedada com um septo de borracha e à outra boca foi acoplada um condensador de refluxo. O condensador foi vedado com um septo de borracha e uma bexiga com gás nitrogênio (N₂) foi colocada para garantir que a pressão do sistema não aumentasse muito. O balão com a mistura reacional foi levado à um banho com temperatura de 80 °C. Em seguida, adicionado o 1-metilimidazol lentamente ao balão com auxílio de uma seringa. Após 48 h foi retirado o balão do aquecimento e removido o excesso de (2) com auxílio de um rotaevaporador. O produto da reação, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.Cl) (3), foi lavado 3 vezes com acetato de etila. O excesso de acetato de etila foi retirado com auxílio de um funil de separação e o restante em rotaevaporador. Como resultado da reação, uma solução muito viscosa e incolor foi obtida. Resfriou-se o produto obtido em um congelador até que foi observada a formação de um sólido branco. A Figura 6 ilustra a reação de formação do LI BMIM.Cl.

Figura 6 – Síntese do BMIM.Cl.



Obtido o LI 3, foi realizada a troca do ânion cloreto (Cl⁻) pelo hexafluorofosfato (PF₆) na proporção molar 1:1. Para a síntese do LI hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.PF₆) é necessário utilizar o sal hexafluorofosfato de potássio. A Figura 7 ilustra a reação de obtenção do BMIM.PF₆.

Figura 7 – Síntese do BMIM.PF₆.



O LI 3 foi solubilizado no mínimo de água destilada possível. Em seguida adicionou-se o sal de potássio em solução na proporção molar 1:1 (LI₃:sal). A mistura ficou sob agitação magnética por 3 h. Passado esse tempo, foi feita a extração da parte orgânica da mistura com diclorometano. A fração orgânica extraída foi lavada com água destilada (3 vezes). O excesso de água foi retirado com auxílio de um funil de separação. A remoção do restante da água na mistura foi com sulfato de magnésio. Para finalizar a síntese do LI hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.PF₆) (5) foi necessário realizar uma filtração a vácuo utilizando celite (aproximadamente 3 cm) na parte inferior da coluna e alumina (aproximadamente 4 cm) logo acima (RMN de ¹H encontra-se no Apêndice A). A rota sintética foi descrita no trabalho de Alvim et al. [121].

Os líquidos iônicos que vêm provocando maior interesse são aqueles baseados no cátion imidazol. Isso acontece por eles apresentarem uma grande variedade nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazol. A Tabela 4 apresenta as principais características dos LIs empregados neste trabalho.

Tabela 4 – Características físico-químicas dos LIs BMIM.NTF₂ e BMIM.PF₆

LIs	Densidade g. cm ⁻³ (20°C)	Viscosidade *cP (20°C)	Temperatura de degradação (°C)
BMIM.NTF ₂	1,43	52	422
BMIM.PF ₆	1,37	371	349

* cP= centipoise (10³ kg cm⁻¹ s⁻¹ ou mPa s) [122].

3.7 Preparo da amostra para extração

Os experimentos dos testes preliminares foram realizados com 1 mL da fração aquosa sem a diluição (amostra bruta) e sem ajuste do pH da solução. Os demais experimentos foram realizados após a diluição 1:5 da fração aquosa adicionando água destilada e o pH das soluções ajustado com NaOH 1,0 mol L⁻¹, de acordo com o planejamento experimental.

3.8 Extração Líquido-Líquido (LLE)

Para esse procedimento foi utilizado o acetato de etila como solvente extrator principal, devido a sua polaridade e potencial de extração. Para os experimentos foi utilizada a razão 1:4 (v/v) de fração aquosa e acetato de etila, seguindo procedimento descrito em Ren et al. [32].

Inicialmente a extração líquido-líquido foi realizada transferindo-se 1 mL da fração aquosa e 4 mL de acetato de etila para um tubo de ensaio com tampa de 10 mL de capacidade, deixado sob agitação em banho de óleo num agitador magnético marca Tecnal modelo TE-0853, a 40 °C em tempos variando entre 10 e 30 minutos. Após o período de extração, a fase orgânica foi separada da fração aquosa. O extrato passou por uma coluna, contendo aproximadamente 500 mg de sulfato de sódio anidro, previamente seco em estufa à 105 °C por 4 h, para posterior análise no GC/MS. Os experimentos foram realizados em triplicata.

3.9 Extração Líquido-Líquido Assistida por Ultrassom (UALLE)

Por meio de testes preliminares foi verificada a influência da temperatura e da potência na extração Líquido-Líquido Assistida por Ultrassom (UALLE). O efeito dessas variáveis na resposta relacionada a concentração de fenóis foi analisada através de um planejamento de experimentos (DOE - *Design of Experiments*) fatorial 2², em duplicata. A Tabela 5 apresenta os valores codificados e decodificados de cada variável independente: Temperatura (°C) e Potência (W). Inicialmente as extrações assistidas por ultrassom foram realizadas utilizando 1,0 mL de fração aquosa e 4,0 mL de acetato de etila em tubo falcon selado, de capacidade de 15 mL. O equipamento utilizado foi um banho ultrassônico da marca UNIQUE modelo USC-2800A, com frequência

ultrassônica fixa de 40 kHz e potência máxima nominal do equipamento, de 154 W. Foi realizado um planejamento experimental 2², em duplicata, com o objetivo de obter os parâmetros da extração por ultrassom, variando as condições de temperatura e potência do ultrassom, nos tempos de 10 e 30 minutos. O delineamento utilizado está apresentado na Tabela 5. O efeito de cada variável, assim como de suas interações sobre a extração de fenóis foi avaliado por meio da técnica de Pareto e superfície de resposta. A análise de variância da regressão foi feita com base no quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R²) e o nível de significância dos parâmetros adotado foi de 5%. O software Statistica 8.0 foi utilizado para análise estatística do planejamento experimental proposto.

Tabela 5 – Planejamento experimental (2²), em duplicata, realizado na extração assistida por ultrassom com os experimentos, as variáveis codificadas e decodificadas.

Experimentos	Temperatura (° C)	Potência (%)
UALLE 1	-1 (30)	-1 (60)
UALLE 2	+1 (40)	-1 (60)
UALLE 3	-1 (30)	+1 (100)
UALLE 4	+1 (40)	+1 (100)

3.10 Adaptações do método de extração por ultrassom

Após os testes preliminares com ultrassom houve a necessidade de algumas adaptações a fim de minimizar a perda de compostos voláteis e melhorar a recuperação. Experimentos realizados nas condições dos testes preliminares (1,0 mL de fração aquosa e 4,0 mL de acetato de etila em tubos falcon selados de 15 mL) foram comparados a extrações em tubos com 5 mL de capacidade selados, a 30 °C e a 40 °C.

A utilização da amostra bruta ou diluída foi testada a fim de melhorar a recuperação dos compostos. Por se tratar de uma amostra complexa com alta

concentração de compostos orgânicos e o método para a extração utilizar pequenos volumes de solvente foi realizada a diluição da amostra de 1:5. Os experimentos que se seguiram foram realizados em tubo falcon de 5 mL de capacidade e amostra diluída 1:5.

3.11 Cinética de extração para UALLE

A curva de cinética para UALLE foi construída na melhor condição encontrada no delineamento experimental da Tabela 5 com 100% de potência e temperatura de 40 °C, através da determinação da concentração total dos fenóis quantificados nos extratos em função do tempo de extração. Os experimentos foram realizados utilizando a fração aquosa diluída na proporção 1:5 v/v. O solvente extrator utilizado foi acetato de etila na razão 1:4 v/v (fração aquosa/solvente) colocados em tubo falcon de 5 mL e em sonicação por um período de 30 min onde as amostras eram coletadas nos intervalos de 2 min, 6 min, 8 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min e 30 min. As extrações foram realizadas em duplicata e os extratos analisados por GC/MS.

3.12 Extração Líquido-Líquido Assistida por Ultrassom com Líquidos Iônicos (UALLE-LI)

A extração com líquidos iônicos vem surgindo como alternativa a solventes orgânicos devido as suas características químicas e físico-químicas que lhe confere alta seletividade e estabilidade [117]. Devido ao alto custo envolvido na produção de LIs, propõe-se o seu uso como co-solventes ou solventes modificadores a fim de melhorar ou até mesmo otimizar as extrações realizadas com solventes orgânicos.

As extrações foram realizadas utilizando LIs, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.PF₆) e bis(trifluormetilsulfonil) imidato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.NTF₂), com a fração aquosa diluída com água destilada (1:5) e pH ajustado com NaOH 1,0 mol L⁻¹ conforme o delineamento experimental da Tabela 6. Adicionando 1,0 mL da fração aquosa diluída, 4 mL de acetato de etila e LIs em tubo falcon de capacidade 5 mL a 40 °C, 100% de potência do ultrassom por 25 min (Tabela 6). O delineamento utilizado está

apresentado na Tabela 6. O software Statistica 8.0 foi utilizado para análise estatística do planejamento experimental proposto.

Tabela 6 – Planejamento experimental (2²) com experimentos e as variáveis codificadas e decodificadas a para UALLE-LI a 100% de potência, 40 °C e 25 min.

Experimentos	Porcentagem de LI	pH
1	(-1) 0,5	(-1)4
2	(+1)1,5	(-1)4
3	(-1) 0,5	(+1)10
4	(+1) 1,5	(+1)10
5	(0) 1,0	(0)7
6	(0) 1,0	(0)7
7	(0) 1,0	(0)7

O Teste proposto por Tukey também conhecido como Teste de Tukey da diferença honestamente significativa (honestly significant difference) (HSD) e Teste de Tukey da diferença totalmente significativa (wholly significant difference) (WSD) foi utilizado para testar todo e qualquer contraste entre duas médias. Pode ser descrito como:

$$\Delta = q \frac{\sqrt{QMR}}{\sqrt{J}}$$

Sendo:

q : amplitude total estudada, é função (l, graus de liberdade do resíduo da análise de variância e α);

QMR: é o desvio padrão residual do ensaio, ou seja, a raiz quadrada do quadrado médio do resíduo da análise de variância;

J: é o número de repetições das médias confrontadas no contraste.
[123].

Os resultados obtidos em intervalo de confiança e o p-valor foram calculados pelo software Past, da Universidade de Oslo, versão 4.01.

3.13 Extração Líquido-Líquido Assistida por Micro-ondas (MALLE)

O processo de extração líquido-líquido assistida por micro-ondas foi realizado no ITP – Laboratório de Engenharia de Bioprocessos, Universidade Tiradentes (UNIT). Inicialmente foram realizados testes preliminares onde adicionou-se 1,0 mL de fração aquosa em diferentes volumes de acetato de etila, variando-os conforme o modelo do planejamento experimental (Tabela 7), em tubos de 10 mL do próprio do equipamento sob agitação constante, sendo este um micro-ondas monomodo da marca CEM, modelo DISCOVER SP, com potência máxima de 300 W.

O planejamento experimental 2², em duplicata, foi construído com o objetivo de otimizar os parâmetros de extração por micro-ondas, variando as condições de potência e razão fração aquosa/solvente (A/S) nos tempos de 60 e 180 segundos a 40 °C. Foram realizadas análises de variância bidimensional (ANOVA) em nível de confiança de 95% utilizando o software Statistica 8.0. O delineamento utilizado está apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Planejamento experimental (2²), em duplicata, realizado na extração assistida por micro-ondas, com experimentos e as variáveis codificadas e decodificadas.

Experimentos	Potência (W)	Razão (A/S) *
MALLE 1	-1 (100)	-1 (1:2)
MALLE 2	+1 (200)	-1 (1:2)
MALLE 3	-1 (100)	+1 (1:6)
MALLE 4	+1 (200)	+1 (1:6)

* A/S = razão amostra/solvente (volume/volume)

3.14 Cinética de extração para MALLE

A análise cinética da MALLE foi realizada variando as condições de potência do micro-ondas e razão fração aquosa/acetato de etila com a fração diluída 1:5 v/v, conforme aparece na Tabela 8, em função do tempo de extração nos intervalos 40 s, 60 s, 180 s, 240 s e 300 s. Os extratos analisados por GC/MS.

Tabela 8 – Planejamento fatorial, com experimentos e as variáveis codificadas e decodificadas, potência do micro-ondas (W) e razão volume fração aquosa/acetato de etila.

Experimentos	Potência (W)	Razão (A/S)
1	-1 (100)	-1 (1:2)
2	+1 (200)	-1 (1:2)
3	-1 (100)	+1 (1:6)
4	+1 (200)	+1 (1:6)
5	0 (150)	0 (1:4)
6	0 (150)	0 (1:4)
7	0 (150)	0 (1:4)

3.15 Extração Líquido-Líquido Assistida por Micro-ondas com Líquidos Iônicos (MALLE-LI).

Os experimentos foram realizados utilizando a fração aquosa diluída 1:5 v/v com ajuste de pH conforme o delineamento experimental descrito na Tabela 9. Para alterar o pH da solução utilizou uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e pHmetro digital (PHOX P1000). As extrações foram realizadas adicionando 1,0 mL da fração aquosa diluída, 2 mL de acetato de etila, e um dos líquidos iônicos hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.PF₆) ou bis(trifluormetilsulfonil) imidato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.NTF₂), conforme planejamento experimental, em tubo de 10 mL do próprio micro-ondas, 200 W de potência e 240 s. O delineamento utilizado está apresentado na Tabela

9. O software Statistica 8.0 foi utilizado para análise estatística do planejamento experimental proposto e o Teste de Tukey no software Past.

Tabela 9 – Planejamento fatorial, com experimentos e as variáveis codificadas e decodificadas (porcentagem de líquido iônico e pH da fração aquosa). Condições: 1 mL de fração aquosa, 2 mL de acetato de etila, potência do micro-ondas 200 W e tempo 240 s.

Ensaio	Porcentagem de LI	pH
1	-1 (0,5)	-1(4)
2	+1(1,5)	-1(4)
3	-1(0,5)	1(10)
4	+1(1,5)	1(10)
5	-1,41(0,3)	0 (7)
6	+1,41(1,7)	0 (7)
7	0 (1,0)	-1,41 (2,8)
8	0 (1,0)	+1,41 (11,2)
9	0 (1,0)	0 (7)
10	0 (1,0)	0 (7)
11	0 (1,0)	0 (7)
12	0 (1,0)	0 (7)

Para avaliar também o efeito salting out na partição dos fenóis, foram realizados experimentos de extração com solução de NaCl (100 g L^{-1}). Adicionando 1,0 mL da fração aquosa diluída, 2 mL de acetato de etila, 100 μL da solução de NaCl e 40 μL dos LI BMIM.NTF₂ ou BMIM.PF₆ na fração aquosa a pH=2,8 (condições do ensaio 7, Tabela 9).

3.16 Derivatização dos fenóis

As amostras foram derivatizadas antes da análise por GC/MS para conferir estabilidade térmica e por se tratar de compostos polares. Foram transferidos para um vial, 100 µL do extrato orgânico extraído, 40 µL de piridina, 40 µL do derivatizante BSTFA (N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida), 20 µL de bifenila (padrão interno), 300 µL de diclorometano. Em seguida, a solução foi homogeneizada em Vortex@ (IKA® VORTEX 1), deixando-a em banho de areia (~ 60 °C) por 40 min na chapa aquecedora marca IKA® C - MAG HP7. A amostra foi diluída com diclorometano a 1 mL para análise no GC/MS [21].

Para as análises com a fração aquosa diluída seguiu-se o mesmo procedimento para derivatização exceto o volume da fração aquosa que foi de 200 µL.

3.17 Análise quantitativa de fenóis por GC/MS

A determinação e quantificação dos compostos fenólicos extraídos da fração aquosa foram realizadas por cromatografia gasosa /espectrometria de massas (GC/MS), em um equipamento modelo QP2010 Plus, da marca Shimadzu, utilizando hélio (grau de pureza 99,999%) como gás de arraste a um fluxo de 1 mL min⁻¹. As condições cromatográficas para os experimentos estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 – Condições cromatográficas de análises no GC/MS.

Parâmetros	GC/MS
Coluna	ZB-5 – 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano (60 m x 0,25 mm DI x 0,25 µm)
<i>Split</i> / Volume Injetado	1:20 / 1,0 µL
Temperatura do Injetor	280 °C
Temperatura do Detector	280 °C
Temperatura da fonte	250 °C
Programação da Rampa	80 °C (2 min), 2 °C min ⁻¹ - 200 °C (1 min), 8 °C min ⁻¹ 280 °C (2 min)
Modo de operação do espectrômetro de massas	Modos SIM e SCAN, com ionização de 70 eV
Tempo de Análise	75 min

Foram monitorados 15 padrões de compostos fenólicos para a quantificação dos extratos da fração aquosa. Os padrões de compostos fenólicos utilizados foram fenol, *o*-cresol, *p*-cresol, *m*-cresol, 4-etilfenol, 3,5-dimetilfenol, guaiacol, 2,5-dimetilfenol, 4-metoxifenol, *o*-catecol, *m*-catecol, 4-metilcatecol, 2,6-dimetoxifenol, eugenol e 3,4-dihidroxibenzaldeído diluídos em diclorometano.

A análise quantitativa dos extratos utilizou as áreas relativas dos picos de cada composto comparadas à do padrão interno, bifenila adquirida da Sigma-Aldrich e diluída também em diclorometano, adicionado as amostras, pelo método de padronização interna. A Tabela 11 mostra os íons que foram monitorados para a quantificação de fenóis e os tempos de retenção.

Tabela 11 – Íons monitorados e tempos de retenção dos fenóis analisados por GC/MS.

Composto	Íon (<i>m/z</i>)	Tempo de retenção (min)
Fenol	151	15,656
<i>o</i> -cresol	91	20,010
<i>p</i> -cresol	165	20,560
<i>m</i> -cresol	165	21,154
4-etilfenol	179	24,876
3,5-dimetilfenol	179	25,698
Guaiacol	166	25,873
2,5-dimetilfenol	179	26,554
4-metoxifenol	181	29,957
<i>o</i> -catecol	73	31,833
<i>m</i> -catecol	239	35,855
4-metilcatecol	73	36,479
2,6-dimetoxifenol	196	36,956
Eugenol	206	41,340
3,4-dihidroxibenzaldeído	267	50,068
Bifenila (PI)	154	35,629
(PI) Padrão Interno		

3.18 Avaliação do método de GC/MS

As soluções padrão contendo fenóis em diferentes níveis de concentração foram preparadas para o estabelecimento das curvas de calibração. As curvas de calibração foram construídas através da plotagem de áreas de pico medidas dos padrões de fenóis divididas pela área do padrão interno *versus* correspondentes às concentrações dos fenóis (mg L⁻¹). As curvas de calibração, equações de regressão e coeficientes de correlação estão listadas no Apêndice B.

3.19 Análise de fenóis totais por espectrofotômetro de ultravioleta-visível para as amostras extraídas por UALLE-LI e MALLE-LI.

As medidas espectrofotométricas foram realizadas usando um espectrofotômetro UV-Vis marca Shimadzu modelo UV-1800 do Centro de Laboratórios de Química Multiusuários-CLQM da UFS. Após o processo de extração foi preparada uma solução com 40 µL do extrato e 1960 µL da solução tampão, essa solução foi agitada por 1 minuto no vórtex, em seguida adicionou-se 2 mL da solução de 4-aminoantipirina 1,0 g L⁻¹ e 2 mL da solução hexacianoferrato de potássio (K₃[Fe(CN)₆]) 8,0 g L⁻¹. Aguardou-se 15 minutos e levou ao UV para analisar a absorbância dos fenólicos. Comprimento de onda de absorção dos fenólicos é 506 nm [124].

A concentração de fenol na fase orgânica foi calculada utilizando a conservação do material. A porcentagem de extração foi calculada pela Equação (1):

$$\text{Fenóis totais \%} = \frac{C_s V_s}{C_s V_s + C_{aq} V_{aq}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde: C_s e C_{aq} se referem à concentração no equilíbrio de fenóis na fase orgânica e na fase aquosa, respectivamente. V_s e V_{aq} referem-se a volume da fase orgânica e da fração aquosa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

TESTE 1 – PRELIMINARES (1ª PIRÓLISE)

O estudo da fase aquosa do bio-óleo tem despertado interesse devido a sua composição e complexidade. Esta amostra apresenta grande volume disponível durante o processo de pirólise o que a torna importante para a aplicação em diversos seguimentos industriais, bem como para o tratamento de efluentes em plantas de pirólise. No processo de pirólise das sementes de goiaba, cerca de 60% da fração líquida corresponde a fração aquosa e somente 40% a fração orgânica (bio-óleo). Nesta etapa serão apresentadas as análises químicas da fração aquosa de pirólise de semente de goiaba, bem como a identificação de compostos orgânicos na fração aquosa e testes preliminares de extração líquido-líquido.

4.1 Teor de Carbono Orgânico Total e pH

O pH da fração aquosa do bio-óleo da semente de goiaba foi 3,9. Este valor está de acordo com o encontrado por Schroeder et al. para fração aquosa de graviola, e relatam que essa acidez é característica devido a presença de ácidos e compostos fenólicos na água [14]. Poso et al. também encontraram valor semelhante na fração aquosa e bio-óleo de resíduo de azeitona (pH= 3,2) e atribuíram o pH ácido a presença de ácido acético[40].

O teor de carbono orgânico total é utilizado para quantificar moléculas orgânicas presentes em amostras de água de diversas origens. Yuliani et al., analisaram águas residuais do efluente de fábrica de papel e celulose do sudeste da Austrália Meridional e encontraram valor de TOC de 118 mg L⁻¹ [125].

Na fração aquosa do bio-óleo da semente de goiaba a concentração de TOC encontrada foi de 3869 mg L⁻¹, mostrando que se trata de um resíduo com alta carga de compostos orgânicos que não pode ser descartado diretamente como efluente. Para o descarte serão necessárias complexas e onerosas etapas de tratamento para se adequar a legislação. Por se tratar de um efluente tão concentrado muitos autores defendem a extração destes compostos para o

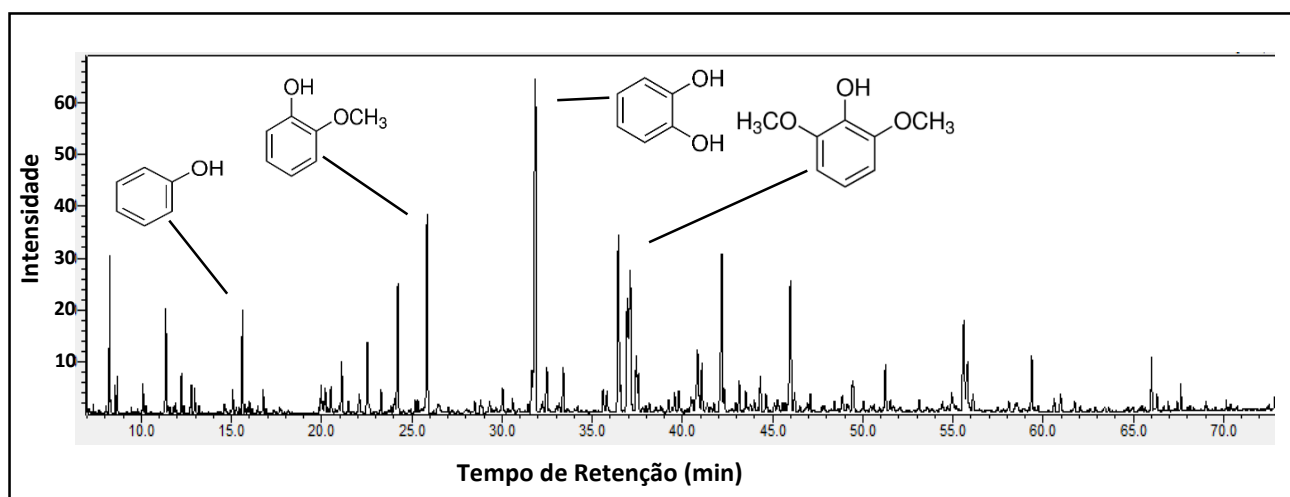
reaproveitamento na indústria química ou a reutilização na própria planta da fábrica em processos de hidrotratamento [36, 126-128].

4.2 Análise qualitativa da fração aquosa por GC/MS

A identificação dos compostos presentes na fração aquosa foi realizada após a extração líquido-líquido com acetato de etila na proporção 1:4 conforme descrito na seção 3.8.

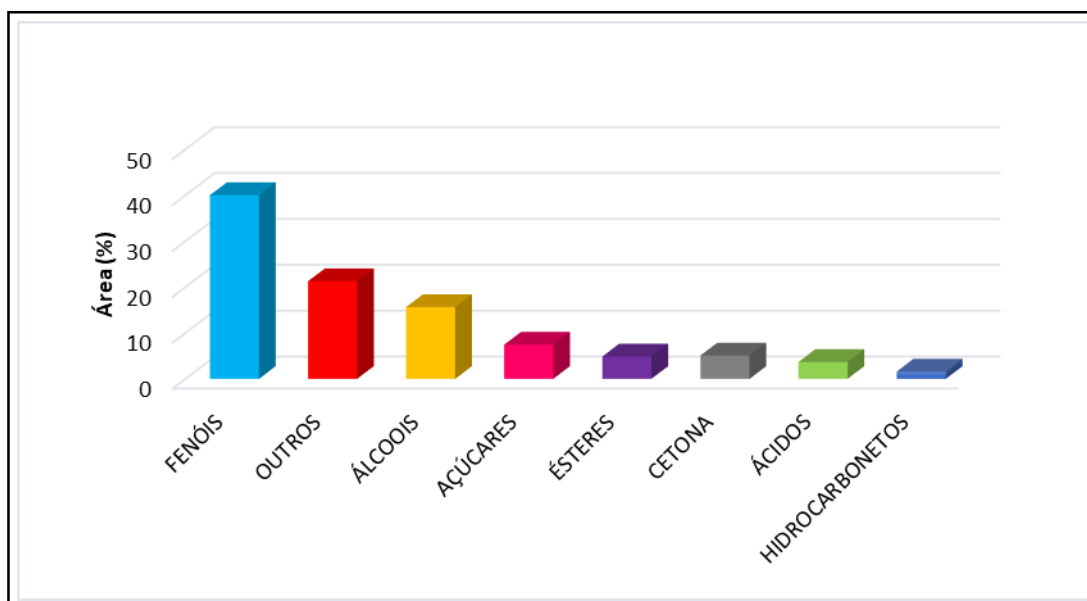
A análise dos compostos foi realizada a partir da comparação dos perfis de fragmentação dos compostos frente a Biblioteca NIST 08 e considerando os picos identificados com índice de similaridade acima de 75% e área relativa acima de 0,10%. As áreas de pico no cromatograma GC/MS foram consideradas uma indicação útil da abundância relativa de produtos químicos. Dos 458 picos existentes, foi possível identificar entre 25% a 30% dos picos nos cromatogramas de corrente total de íons (TICC) (Figura 8), os não identificados apresentaram um sinal com baixa similaridade do espectro da amostra com a biblioteca de referência.

Figura 8 – Cromatograma da Corrente Total de Íons (TICC) representativo da fração aquosa de semente de goiaba analisada via GC/MS.



A análise cromatográfica evidenciou a presença de mais de 100 compostos identificados, distribuídos em classes orgânicas de álcoois, ácidos, fenóis, cetonas, ésteres, açúcares, hidrocarbonetos e outros (compostos com mais de um grupo funcional ou que não estão classificados nas classes anteriores), sendo que a classe majoritária foi a fenólica, com a identificação 21 fenóis (Apêndice C). A Figura 9 representa a distribuição das classes químicas dos compostos identificados. A presença destes compostos pode ser atribuída a degradação térmica a partir dos componentes da biomassa. A maioria das espécies na fração aquosa foram compostos oxigenados de cadeia curta com alta polaridade e solubilidade em água.

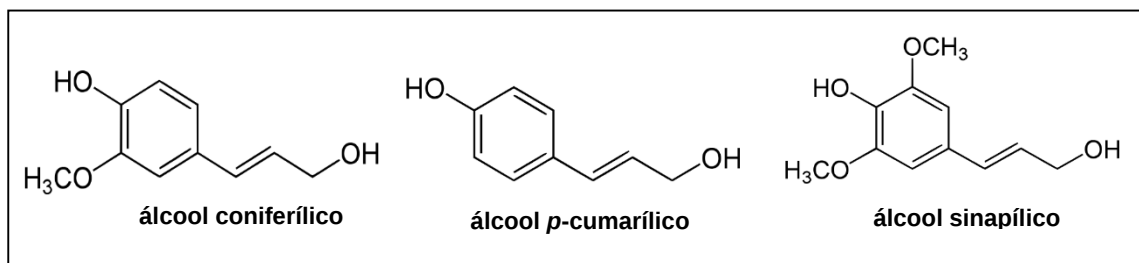
Figura 9 – Distribuição das classes orgânicas presentes na fração aquosa, classificadas de acordo com a área percentual relativa e o número de compostos, determinados por GC/MS.



Os fenóis apresentaram cerca de 38% da área dos compostos identificados, entre os de maior intensidade no cromatograma estão o-catecol, 2,6-dimetoxifenol, guaiacol, 4-metilfenol e fenol. A presença dos fenóis na fração aquosa está relacionada a desestruturação da lignina durante o processo de pirólise, que se decompõe dando origem a derivados fenólicos a partir dos seus

principais monômeros: os álcoois coniferílico, *p*-cumarílico, e sinapílico (Figura 10) [40].

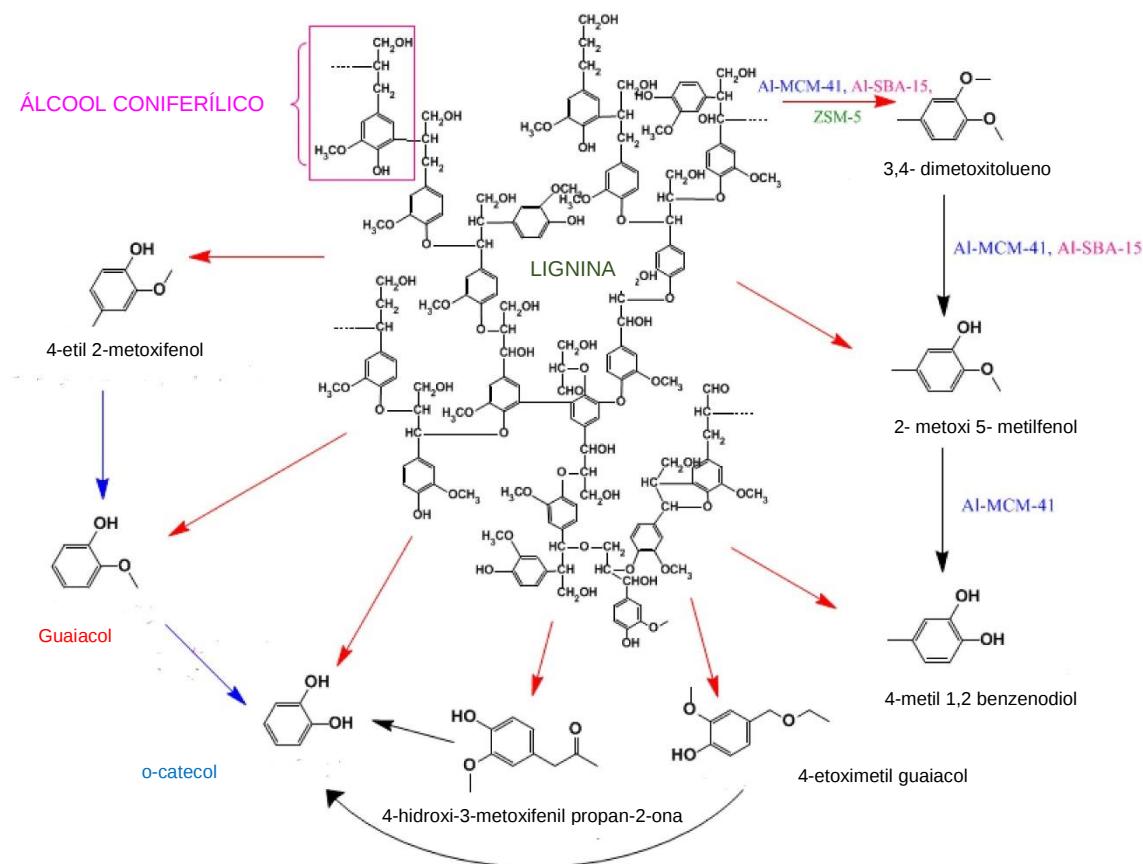
Figura 10 – Monômeros primários da lignina.



A Figura 11 mostra a decomposição de um desses álcoois na quebra da lignina, o álcool coniferílico, originando alguns dos fenóis identificados na fração aquosa.

Jeenpadiphat et al. explicaram que o *o*-catecol é formado pela quebra da lignina e pode também ser produzido a partir do guaiacol intermediário pela reação de substituição aromática nucleofílica da água. O guaiacol não é formado apenas a partir da quebra da lignina, mas também é produzido a partir da quebra da ligação C-C do intermediário 4-etil-2-metoxifenol, que também é derivado da quebra da lignina. Além disso, o *o*-catecol pode ser produzido a partir do intermediário 4-hidroxi-3-metoxifenil propan-2-ona e 4-etoximetil-guaiacol pela clivagem térmica da ligação C-C e reações de substituição aromática nucleofílica [129].

Figura 11 – Esquema de craqueamento da lignina e produção de guaiacol e *o*-catecol.



Fonte: Adaptado de JEENPADIPHAT et al. (2016) [129].

Após avaliar a presença dos compostos fenólicos na amostra foram escolhidos 12 fenóis para a análise quantitativa. Os compostos: fenol, *o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol, 4-etilfenol, guaiacol, 2,5-dimetilfenol, *o*-catecol, *m*-catecol, 4-metil catecol, 2,6-dimetoxifenol e eugenol, correspondem a aproximadamente 61,5% em área do total de fenóis identificados na fração aquosa da pirólise de semente de goiaba.

4.3 Extração Líquido-Líquido (LLE)

A partir das análises qualitativas, foi possível identificar os principais compostos orgânicos presentes na amostra da fração aquosa de pirólise da semente de goiaba. Posteriormente foi avaliada a influência do tempo na concentração dos principais fenóis encontrados na amostra. Esses foram

quantificados após a extração líquido-líquido (LLE) realizada com barra de agitação, nos tempos de 10 min e 30 min. A Tabela 12 apresenta a concentração dos fenóis que foram possíveis de serem quantificados, suas respectivas concentrações e o somatório dessas concentrações.

Tabela 12 – Concentração de fenóis extraídos da fração aquosa obtida por pirólise da semente de goiaba em mg L^{-1} por LLE.

Composto	Concentração (mg L^{-1})	
	10 min	30 min
fenol	$391,14 \pm 1,43$	$347,98 \pm 1,20$
<i>o</i> -cresol	$102,32 \pm 0,42$	$111,72 \pm 0,21$
<i>p</i> -cresol	$94,09 \pm 0,36$	$88,33 \pm 0,33$
<i>m</i> -cresol	$232,08 \pm 1,33$	$193,04 \pm 0,21$
4-etilfenol	$7,44 \pm 0,02$	$8,62 \pm 0,16$
guaiacol	$548,46 \pm 2,36$	$535,07 \pm 5,32$
2,5-dimetilfenol	$13,51 \pm 0,04$	$13,40 \pm 0,14$
<i>o</i> -catecol	$698,27 \pm 3,69$	$840,41 \pm 2,81$
<i>m</i> -catecol	$31,25 \pm 0,67$	$36,99 \pm 0,67$
4-metilcatecol	$412,49 \pm 2,75$	$517,41 \pm 0,55$
2,6-dimetoxifenol	$536,82 \pm 3,53$	$540,43 \pm 5,20$
eugenol	$15,98 \pm 0,07$	$18,82 \pm 0,30$
Soma dos fenóis	$3083,85 \pm 166,68$	$3252,23 \pm 171,02$

Comparando os experimentos é possível observar que a extração no tempo de 30 min apresentou um melhor resultado em termo de fenóis extraídos com $3252,23 \text{ mg L}^{-1}$ já no tempo de extração de 10 min a concentração foi de $3083,85 \text{ mg L}^{-1}$. Essa diferença não foi muito grande e acredita-se que esse resultado pode ter sido afetado pelo equilíbrio da solução com a fase gasosa já que se trabalhou com tubo de ensaio de 10 mL restando um espaço livre de 5 mL. É possível que a concentração dos fenóis na fase gasosa tenha aumentado com o tempo e consequentemente houve uma redução dos fenóis em solução.

A pressão de vapor do acetato de etila é de 93,2 mm Hg a 25 °C, volatilizando mais facilmente na temperatura em que foi realizado o experimento e os fenóis por sua vez também passaram para fase vapor. Em estudos realizados por Kolb et al., que desenvolveram um método de extração por *headspace* para análise de monômeros fenólicos derivados de lignina em soluções aquosas, destacaram que o tempo de extração apresentou efeito positivo (mais compostos volatilizados) para todos os fenóis estudados [130].

O *o*-catecol foi o fenol encontrado em maior concentração nos dois experimentos, apresentando a concentração com $698,27 \pm 3,69 \text{ mg L}^{-1}$ em 10 min de extração e $840,41 \pm 2,81 \text{ mg L}^{-1}$ em 30 min de extração. O *o*-catecol possui ampla gama de aplicações usado como antisséptico, em fotografia, na fabricação e aplicação de corantes, na fabricação de tintas específicas, em estabilizadores leves e antioxidantes. Seu preço de mercado atual está próximo de 456,9 USD/Kg [131], o que torna interessante do ponto de vista econômico a revalorização da fração aquosa proposta.

A extração líquido-líquido (LLE) é um método de extração ao qual ocorre a partição das substâncias entre duas fases imiscíveis. A partição pode ser avaliada pelo coeficiente de partição octanol/água que é definido como a razão da concentração do mesmo, no equilíbrio, após dissolução em um sistema de duas fases, formadas por dois solventes imiscíveis, água e octanol [132]. O *o*-catecol apresenta coeficiente de partição (Log Kow) 0,88, mais baixo em relação a outros fenóis presentes na fração aquosa, como o guaiacol com coeficiente de partição octanol/água de 1,32. O coeficiente de partição será maior quanto menor for a polaridade da substância, possuindo o *o*-catecol maior polaridade em relação ao guaiacol. Quanto maior essa relação (octanol/água), com maior facilidade a substância pode ser transferida da fase aquosa para o acetato de etila. Mesmo com coeficiente de partição mais baixo, o *o*-catecol foi o fenol encontrado em maior concentração nos extratos de acetato de etila em relação aos demais, o que caracteriza ser próprio da lignina proveniente da biomassa de semente de goiaba.

Seguido do *o*-catecol, o 2,6-dimetoxifenol apresentou maior concentração, $536,82 \pm 3,53 \text{ mg L}^{-1}$ em 10 min e $540,43 \pm 5,20 \text{ mg L}^{-1}$ com 30

min. O guaiacol também foi encontrado em concentrações elevadas na fração aquosa, com $548,46 \pm 2,36 \text{ mg L}^{-1}$ com 10 min e $535,07 \pm 5,32 \text{ mg L}^{-1}$ com 30 min.

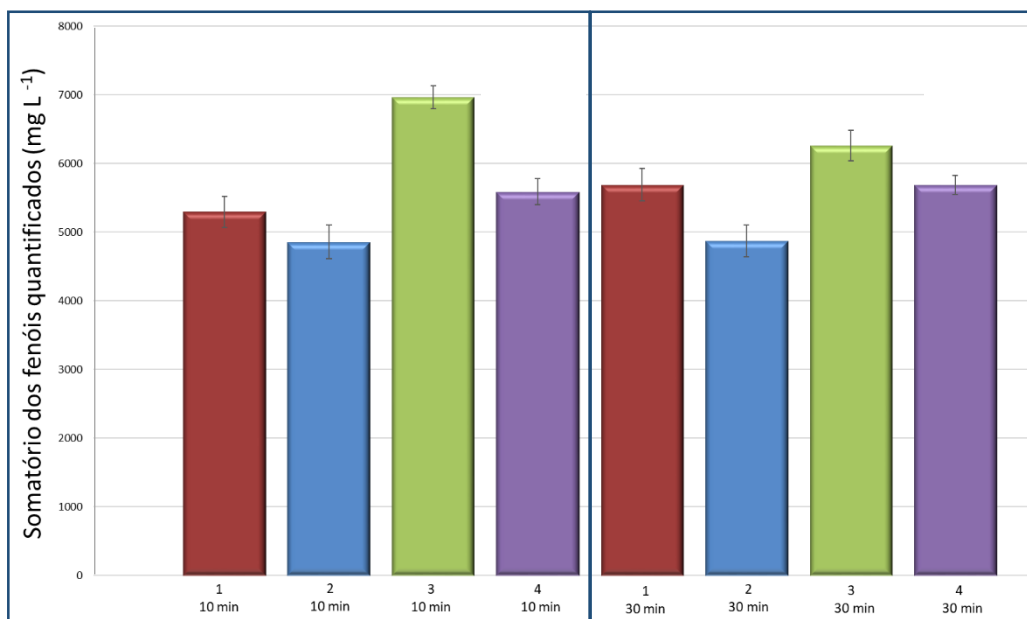
4.4 Extração Líquido-Líquido Assistida por Ultrassom (UALLE)

A extração assistida por ultrassom tem sido utilizada como alternativa para melhorar a extração de compostos em extrações convencionais. Algumas variáveis podem influenciar o processo de extração com ultrassom, dentre elas, as mais relevantes são solvente, massa de amostra/quantidade de solvente, temperatura, tempo de extração, potência e frequência [60]. Nesse estudo foram considerados os efeitos das variáveis independentes: temperatura e potência do ultrassom sobre a variável dependente (concentração de fenólicos) nos tempos 10 e 30 minutos.

Assim como na LLE, a extração assistida por ultrassom foi realizada com 1,0 mL de fração aquosa obtida através da pirólise da semente de goiaba e 4,0 mL de acetato de etila, para que fosse possível comparar as técnicas de extração empregadas. Na extração por ultrassom foi realizado um planejamento experimental, 2² em duplicata em que as variáveis temperatura e potência do ultrassom foram estudadas.

O teor de fenóis quantificados pode ser observado na Figura 12 para cada ensaio da matriz experimental. A maior concentração foi obtida no experimento 3 com 10 minutos de extração apresentando concentração de $6965,07 \text{ mg L}^{-1}$, valor este superior ao total de fenóis na extração líquido-líquido que foi de $3083,85 \text{ mg L}^{-1}$ em 10 minutos de extração. Embora para a extração assistida por ultrassom seja necessário um gasto maior de energia, o rendimento de extração foi superior a 125% quando comparada a extração líquido-líquido convencional.

Figura 12 – Extração líquido-líquido assistida por ultrassom de fenóis presentes na fração aquosa da pirólise da semente de goiaba, nos tempos 10 minutos (A) e 30 minutos (B).



Condições Experimentais, P (potência) e T (temperatura): (1) P (60%), T (30 °C); (2) P (60%), T (40 °C); (3) P (100%), T (30 °C); (4) P (100%), T (40 °C).

A extração líquido-líquido com ultrassom se destacou em relação a técnica de extração líquido-líquido convencional em alguns pontos: a sonicação gerou um efeito de microturbulência intensa no meio e as bolhas de cavitação formadas puderam ser reduzidas a tamanho nano de modo que micro e nano-emulsões foram obtidas. O aumento da superfície de contato entre o solvente e amostra propiciou maior extração. Desse modo, as forças cavitacionais geradas promoveram maior transferência de massa entre as fases líquidas [62].

Comparando as amostras foi possível observar que a potência empregada no ultrassom foi crucial para que houvesse uma melhor extração, nos experimentos 3 e 4 (em 10 min e 30 min) de extração em que foi utilizado 100% de potência, como resultado houve uma maior concentração fenóis extraídos. Isso se deve a intensidade de energia gerada, pois quanto maior a potência maior a energia no meio favorecendo o processo de cavitação.

4.4.1 Delineamento da superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica estatística utilizada para a modelagem e análise de problemas nos quais a variável resposta é influenciada por vários fatores, cujo objetivo é a otimização dessa resposta [133].

A Tabela 14 apresenta a matriz de planejamento com os valores originais (não codificados) utilizados nos experimentos de extração realizados em duplicata, bem como as respostas obtidas neles, ou seja, a concentração dos fenóis quantificados, nos tempos de 10 e 30 minutos.

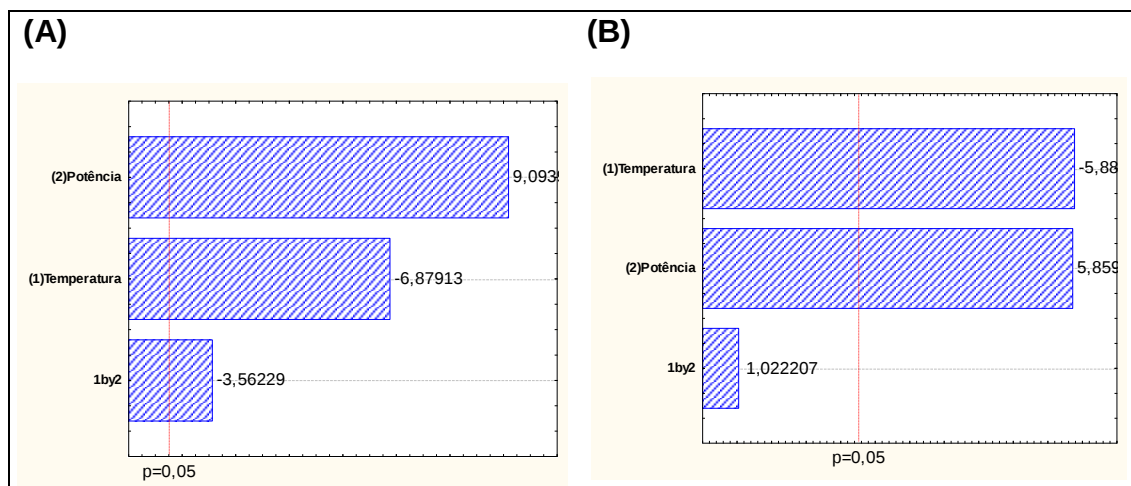
Tabela 13 – Matriz de planejamento fatorial 2^2 , em duplicata, com variáveis e níveis estudados e suas respectivas respostas para extração assistida por ultrassom de fenóis presentes na fração aquosa da pirólise das sementes de goiaba nos tempos 10 e 30 min.

Ensaio	Temperatura	Potência	Tempo 10 min	Tempo 30 min
	(°C)	(%)	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)
1	30	60	5439,05 5150,88	5524,53 5853,19
2	40	60	5032,87 4681,69	4810,30 4937,37
3	30	100	6942,33 6987,80	6103,07 6415,67
4	40	100	5719,68 5454,78	5698,67 5672,28

Análise do gráfico de Pareto (Figura 13) relaciona de maneira ordenada as variáveis independentes significativas e os efeitos estimados em ordem decrescente, e permite a avaliação da intensidade dos efeitos em relação aos parâmetros estudados na matriz resposta [134].

Na Figura 13 A, observa-se que a potência foi o fator mais significativo para o tempo de 10 minutos, o diagrama mostra que com o aumento da potência e diminuição da temperatura atingiram as maiores concentrações de compostos fenólicos extraídos ao nível de significância de 5% (p-valor < 0,05).

Figura 13 – Diagramas de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos para a extração líquido-líquido assistida por ultrassom em 10 minutos (A) e em 30 minutos (B).



Para os experimentos realizados com 30 minutos de extração (Figura 13 B) o efeito entre as interações das variáveis é diferente das extrações realizadas com 10 minutos. Nesse diagrama foi possível observar que com o aumento da potência e diminuição da temperatura, melhores resultados serão alcançados, semelhante ao que foi observado com tempo de 10 min, porém a interação entre essas variáveis não foi significativa apresentando um p-valor $>0,05$.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para determinar se os fatores estudados foram significativos no desempenho da extração com 10 minutos. As interações entre as variáveis temperatura/potência (1x2) mostraram efeito significativo, pois apresentaram p-valor de 0,0235. Os p-valores dos demais coeficientes também foram $<0,05$ o que indicou sua significância. O nível de significância igual a 5% (p-valor $\leq 0,05$) foi o mais utilizado na decisão sobre a importância dos efeitos para as respostas [133, 135].

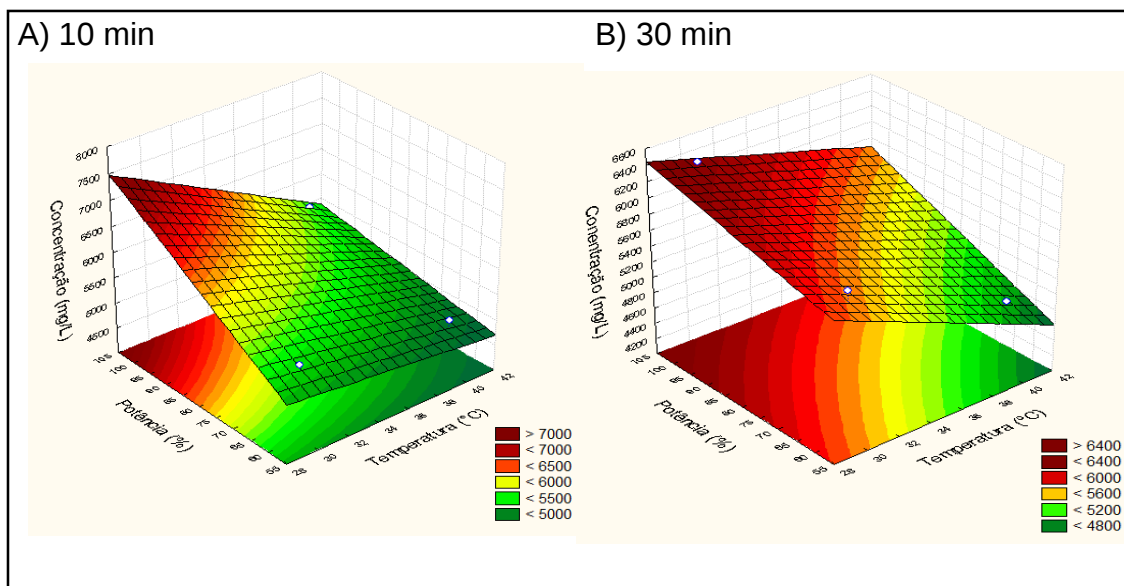
Pode-se concluir que o modelo linear proposto tem um bom ajuste com os resultados experimentais em intervalo de confiança de 95%. O valor do coeficiente de regressão (R^2) para o tempo de 10 minutos foi 0,9727. Esse valor não só indica que o modelo linear se adapta bem aos dados experimentais, mas também que 97,27% do efeito sobre a concentração de fenóis foi explicado pela variação dos parâmetros de otimização.

Foi também realizada a análise de variância (ANOVA) com 30 minutos de extração. Os p-valores dos coeficientes mostraram efeitos significativos pois foram de aproximadamente 0,0042, porém as interações entre as duas variáveis não mostraram efeito significativo, pois o p-valor foi 0,3645 >0,05. O valor do coeficiente de regressão (R^2) para o tempo de 30 minutos foi 0,94598, indicando que o modelo linear se adaptou bem aos dados experimentais, porém foi um valor mais baixo que o coeficiente de regressão de 10 minutos de extração. Mostrando com isso um modelo muito adequado para extrair fenóis da fração aquosa de pirólise com um menor gasto de tempo e energia na utilização do ultrassom.

A Figura 14 mostra um gráfico de superfície de resposta obtido da análise do planejamento experimental tendo como resposta a concentração de fenóis em função das variáveis independentes potência e temperatura. A Figura 14A representa a superfície de resposta da temperatura de extração *versus* potência do ultrassom no tempo de 10 min. Por meio da análise das superfícies de resposta, as melhores condições, dentro das condições experimentais foram determinadas. Pode-se concluir a partir da Figura 14A, que picos mais altos podem ser esperados em valores de temperatura mais baixas e potência mais alta, a temperatura e a potência têm efeito antagônico no sistema.

A Figura 14B mostra a superfície de resposta da temperatura de extração *versus* potência do ultrassom no tempo de 30 min. Nesta figura quando a potência do ultrassom foi ajustada em valores altos, a concentração de compostos fenólicos extraídos por ultrassom da fração aquosa da pirólise da semente de goiaba aumentou, porém, houve um decréscimo com o aumento da temperatura. De forma geral, a extração respondeu favoravelmente ao aumento da potência do ultrassom.

Figura 14 – Gráficos de superfície de resposta para (A) temperatura de extração (°C) *versus* potência do ultrassom em 10 min, (B) temperatura de extração (°C) *versus* potência do ultrassom em 30 min para concentração de fenóis.



Assim, uma estratégia visando um aumento na extração de fenóis na fração aquosa por ultrassom é trabalhar em potências altas do ultrassom e em temperaturas mais baixas pois maximiza os efeitos sonoquímicos, e tendo em vista que os melhores resultados foram obtidos em menor tempo de extração, torna o método viável em aplicação industrial, em que se prioriza a economia de tempo e energia.

4.4.2 Análise dos fenóis quantificados na extração líquido-líquido assistida por ultrassom (UALLE)

As Tabelas 14 e 15 apresentam os fenóis quantificados nos extratos de acetato de etila, por UALLE. Conforme resultados observados, o o-catecol apresentou uma maior concentração em todos os experimentos em relação aos demais fenóis, representando mais de 26% do total de fenóis quantificados nas melhores condições. Sua polaridade e solubilidade em água são mais altas em relação a maioria desses fenóis o que pode ter influenciado na maior concentração deste composto na fase aquosa.

As condições que proporcionaram maior extração do o-catecol foram as encontradas no experimento 3 (Tabela 14), 100% de potência, a 30 °C e 10 min, com $1873,57 \pm 0,61 \text{ mg L}^{-1}$ desse composto extraído. Comparando ainda em

relação ao *o*-catecol os experimentos com ultrassom a 40 °C, foi possível notar que no experimento 4 a concentração desse fenol foi de $1481,10 \pm 2,06 \text{ mg L}^{-1}$ em 100% de potência, valor superior ao encontrado na extração líquido-líquido que foi de $698,27 \pm 3,69 \text{ mg L}^{-1}$ em 10 min de extração. Nessas mesmas condições, porém a 60% de potência (experimento 2), a concentração de *o*-catecol diminui para $1287,76 \pm 6,05 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabela 14 – Concentração de fenóis extraídos por ultrassom da fração aquosa obtida por pirólise da semente de goiaba, em mg L^{-1} , com 10 minutos de extração.

Compostos	Experimentos			
	1	2	3	4
fenol	$478,21 \pm 4,05$	$467,90 \pm 1,85$	$615,16 \pm 2,32$	$514,05 \pm 1,93$
<i>o</i>-cresol	$151,04 \pm 1,94$	$150,00 \pm 0,49$	$193,60 \pm 1,37$	$162,52 \pm 0,61$
<i>p</i>-cresol	$132,98 \pm 1,29$	$124,97 \pm 0,46$	$175,83 \pm 1,22$	$141,64 \pm 0,66$
<i>m</i>-cresol	$281,86 \pm 2,60$	$266,50 \pm 0,93$	$367,32 \pm 2,11$	$300,00 \pm 1,22$
4-etilfenol	$12,84 \pm 0,22$	$12,51 \pm 0,01$	$16,52 \pm 0,24$	$14,00 \pm 0,04$
guaiacol	$824,57 \pm 4,61$	$775,07 \pm 5,73$	$1099,76 \pm 0,61$	$860,74 \pm 4,30$
2,5-dimetilfenol	$23,42 \pm 0,26$	$22,15 \pm 0,11$	$31,81 \pm 0,22$	$25,17 \pm 0,12$
<i>o</i>-catecol	$1425,85 \pm 1,81$	$1287,76 \pm 6,05$	$1873,57 \pm 0,61$	$1481,10 \pm 2,06$
<i>m</i>-catecol	$68,74 \pm 1,06$	$71,48 \pm 1,10$	$120,27 \pm 0,88$	$87,96 \pm 0,60$
4-metilcatecol	$910,00 \pm 2,05$	$796,06 \pm 2,69$	$1170,97 \pm 1,07$	$959,15 \pm 3,84$
2,6-dimetoxifenol	$951,26 \pm 2,37$	$850,46 \pm 5,16$	$1251,22 \pm 5,42$	$1003,01 \pm 3,18$
eugenol	$34,19 \pm 0,23$	$32,41 \pm 0,26$	$49,03 \pm 0,43$	$37,89 \pm 0,17$
Soma dos fenóis	5295	4857	6965	5587

Em geral, verificou-se que a extração aumentou com a diminuição da temperatura. Isto pode ser devido a um aumento na tensão superficial ou na viscosidade do líquido à medida que a temperatura diminui, ou a uma diminuição na pressão do vapor do líquido, afetando a cavitação [60]. Consequentemente o aumento da temperatura nos experimentos 2 e 4, por estes fatores, não se mostrou favorável ao processo de extração.

Comparando com a extração líquido-líquido convencional, houve um aumento de 168% na extração do *o*-catecol com o uso do ultrassom no tempo

de 10 min. O 2,6-dimetoxifenol e o guaiacol também foram encontrados em elevada concentração nas amostras com $1251,22 \pm 5,42 \text{ mg L}^{-1}$ e $1099,76 \pm 0,61 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, no experimento 3.

Como havia sido observado na extração líquido-líquido convencional, o tempo também influenciou na UALLE. O *o*-catecol no experimento 3 (Tabela 15) foi encontrado a uma concentração de $1542,83 \pm 5,26$, nas condições de 100% de potência do ultrassom, temperatura 30 °C e tempo de 30 min, valor superior ao encontrado na extração líquido-líquido que foi de $840,41 \pm 2,81 \text{ mg L}^{-1}$, com um aumento de mais de 83% de *o*-catecol extraído com UALLE.

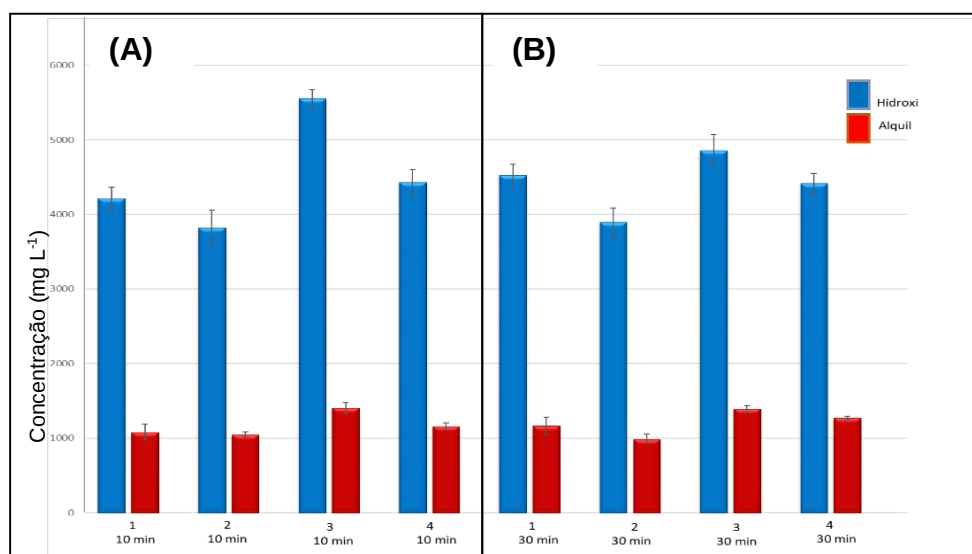
Na avaliação da UALLE nas mesmas condições de temperatura e potência, porém em tempo menor de extração, 10 min, houve um aumento na concentração de fenóis, $1873,57 \pm 0,61 \text{ mg L}^{-1}$ (experimento 3, Tabela 15). Essa redução foi atribuída a maior volatilização dos analitos com o tempo. A concentração do 2,6-dimetoxifenol também decresceu com 30 minutos de extração, passando para $1109,84 \pm 6,34 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto para o guaiacol encontrou-se valor semelhante, $1107,94 \pm 2,60 \text{ mg L}^{-1}$. Na extração líquido-líquido convencional, a concentração desses fenóis também apresentou valores inferiores em relação a extração por ultrassom, com $771,5 \pm 5,22 \text{ mg L}^{-1}$ para o 2,6-dimetoxifenol e $719,4 \pm 3,24 \text{ mg L}^{-1}$ para o guaiacol, no experimento que apresentou melhor resultado, 30 min. As extrações realizadas via ultrassom mostraram-se mais eficientes em comparação com extração líquido-líquido convencional também para os demais compostos fenólicos.

Tabela 15 – Concentração dos fenóis extraídos por ultrassom da fração aquosa obtida por pirólise da semente de goiaba, em mg L⁻¹, com 30 minutos de extração.

Composto	Experimentos			
	1	2	3	4
fenol	531,17 ± 4,85	441,50 ± 2,46	603,16 ± 2,11	553,68 ± 0,03
<i>o</i> -cresol	160,84 ± 1,35	129,48 ± 0,79	180,64 ± 0,64	165,80 ± 0,13
<i>p</i> -cresol	137,85 ± 1,42	114,19 ± 0,96	167,35 ± 0,33	151,51 ± 0,75
<i>m</i> -cresol	297,54 ± 3,25	269,06 ± 1,84	385,16 ± 0,96	347,02 ± 1,38
4-etilfenol	11,64 ± 0,18	13,17 ± 0,14	21,36 ± 0,13	19,19 ± 0,23
guaiacol	916,39 ± 3,65	856,85 ± 1,09	1107,94 ± 2,60	993,20 ± 4,66
2,5-dimetilfenol	25,33 ± 0,28	20,33 ± 0,18	30,67 ± 0,00	27,16 ± 0,26
<i>o</i> -catecol	1460,86 ± 0,03	1255,48 ± 6,00	1542,83 ± 5,26	1431,40 ± 2,24
<i>m</i> -catecol	71,59 ± 1,05	64,64 ± 0,33	109,12 ± 0,06	100,35 ± 0,51
4-metilcatecol	946,57 ± 2,47	780,34 ± 4,50	951,35 ± 3,98	873,40 ± 0,50
2,6-dimetoxifenol	1091,38 ± 4,82	896,73 ± 4,50	1109,84 ± 6,34	978,96 ± 2,76
eugenol	37,70 ± 0,05	32,06 ± 0,40	49,96 ± 0,04	43,79 ± 0,51
Soma dos fenóis	5689	4874	6259	5685

Os compostos fenólicos foram separados como alquilfenóis, compostos fenólicos cujo radical se apresenta na forma de cadeia alquílica, e hidroxifenóis cujo radical apresenta-se na forma oxigenada. Como pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 – Concentração de alquilfenóis (vermelho) e hidroxifenóis (azul) nos extratos da fração aquosa extraída por UALLE, em 10 minutos (A) e 30 minutos (B).



A fração aquosa apresenta maior concentração de hidróxifenóis (4-metilcatecol, 2,6-dimetoxifenol, 4-metoxifenol, guaiacol etc.) que alquilfenóis (fenol, cresóis, 4-etilfenol, 2,5-dimetilfenol etc.) em todas as condições experimentais. A alta afinidade que os hidroxifenóis têm pela água se dá ao número de hidroxilas nesses compostos, fazendo com que ocorra maior interação com a fase aquosa do que os alquilfenóis. As interações são baseadas em ligações de hidrogênio estabelecidas entre as hidroxilas presente nos fenóis e as moléculas da água.

As maiores concentrações de hidroxifenóis foram encontrados nos experimentos em que foi aplicada maior potência ultrassônica. A maior potência implica que o sistema foi submetido a maior energia. Embora as ondas ultrassônicas não sejam capazes de romper ligações, é possível fazer com que ocorra o enfraquecimento de ligações intermoleculares como ligações de hidrogênio deixando mais disponível os compostos, facilitando assim a solubilidade em solventes orgânicos. Os alquilfenóis, mesmo sendo encontrados em concentrações bem menores em relação aos hidroxifenóis, apresentaram comportamento sinérgico, possuindo maior concentração em experimento realizados em potência máxima do ultrassom.

4.5 Adaptações do método de extração por ultrassom

Após análises dos compostos extraídos em tubo falcon de 15 mL e de 5 mL nas mesmas condições, foi observada uma concentração de fenóis 28,4% menor com a utilização do tubo de 15 mL. Os testes a 30 °C e a 40 °C em tubo de 5 mL não apresentaram diferença significativa, continuando os demais experimentos sendo realizados a 40 °C por ser a temperatura em que se tem maior estabilidade e controle da temperatura no banho ultrassônico no qual se trabalhou.

Com a diluição houve uma pequena redução dos somatório dos fenóis quantificados, passando de 78,4 mg L⁻¹ dos fenóis na solução concentrada para 66,08 mg L⁻¹ na diluída.

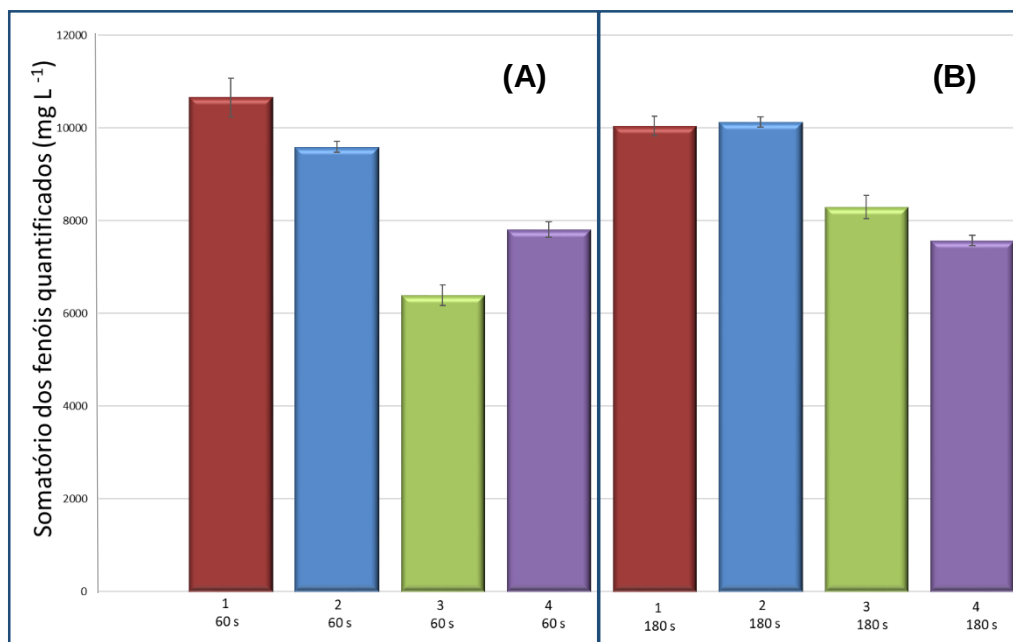
4.6 Extração Líquido-Líquido Assistida por Micro-ondas (MALLE)

O estudo dos diferentes parâmetros que afetam o processo de extração é uma etapa necessária para o desenvolvimento de um processo de extração ideal. No uso do micro-ondas em processos de extração além da escolha do solvente e volume, como em métodos convencionais, o tempo e a potência também são variáveis relevantes a serem consideradas pois influenciam na partição dos compostos orgânicos.

Neste trabalho, inicialmente, foi realizado um planejamento experimental, 2², em duplicata, onde as variáveis, razão amostra/solvente (1:2 e 1:6) e potência (100 e 200 W) do micro-ondas foram estudadas. Os parâmetros foram avaliados nos tempos de 60 e 180 segundos. As amostras foram analisadas quantitativamente por GC/MS.

A Figura 16 apresenta a concentração dos compostos fenólicos quantificados no planejamento de experimentos realizados por MALLE a 60 segundos (A) e 180 segundos (B).

Figura 16 – Extração líquido-líquido de fenóis assistida por micro-ondas (MALLE) em 60 (A) e 180 (B) segundos.



Condições Experimentais, P (potência) e A/S (amostra/solvente): (1) P (100 W), A/S (1:2); (2) P (200 W), A/S (1:2); (3) P (100 W), A/S (1:6); (4) P (200 W), A/S (1:6).

As maiores concentrações de fenóis foram encontradas nos experimentos onde a razão amostra/solvente de extração usada foi 1:2, nestas condições a concentração dos fenóis quantificados chegou a mais de 10000 mg L⁻¹, quando comparado com a extração com 1:6, que chegou em torno de 8000 mg L⁻¹, fica evidente a atuação do volume do solvente extrator. Nas extrações convencionais, o uso de grandes volumes de solvente aumenta a recuperação do analito.

Essa maior concentração em razões menores pode estar relacionado a constante dielétrica das fases, como o acetato de etila possui constante dielétrica baixa (6,27 à 25 °C) em relação a água (78,5 à 25 °C) absorve menos energia das micro-ondas. Com um volume menor de acetato de etila haverá maior aquecimento do meio devido a interação água/acetato de etila, visto que em volumes maiores menor energia será absorvida e o aquecimento será maior na fase aquosa.

A influência da potência vai depender do volume do solvente e do tempo. Nos experimentos 1 (potência de 100 W) e 2 (potência de 200 W), quadro A da Figura 16, o aumento da potência para as extrações realizadas com razão 1:2 (v/v) a 60 segundos há um pequeno decréscimo na concentração dos compostos fenólicos e pode ser explicado pela degradação desses compostos ou maior volatilização para a fase gasosa, já que com o aumento da potência há consequentemente um aumento na temperatura. Na razão de 1:6 com 60 s (experimentos 3 e 4) o aumento da potência tem efeito contrário sobre o sistema de extração, com o aumento de 22,22% na extração, este fato contribui para afirmar que o volume de amostra é importante, pois nesse sistema com uma maior quantidade de acetato de etila a temperatura do sistema é menor, ou um aquecimento maior na parte aquosa, fazendo com a extração seja menor.

Em tempos maiores a potência atuou de forma negativa, mostrando que estas variáveis (tempo e potência) estão relacionadas entre si inversamente. Assim como a potência e a temperatura do micro-ondas estão inter-relacionadas porque a alta potência do micro-ondas pode elevar a temperatura do sistema e resultar no aumento do rendimento extração até que diminua ou se torne insignificante. Sabe-se que a temperatura é controlada pela potência incidente

de micro-ondas que controla a quantidade de energia fornecida à matriz, que é convertida em energia térmica no material dielétrico [136].

Com base nos resultados obtidos e citados acima, um volume menor, como é descrito na literatura [41], proporciona uma melhor extração quando falamos da extração assistida por micro-ondas, já que, em volumes maiores há uma mistura inadequada do solvente com a matriz. Em alguns casos, pequenas quantidades de solvente são suficientes para extrair os compostos de interesse [76, 136].

Embora a UALLE tenha apresentado resultados melhores em relação a LLE superior a 125%, esses resultados foram inferiores aos da MALLE em que o total de fenólicos nas melhores condições foi de 10658,63 mg L⁻¹ em 60 s, enquanto que nas melhores condições da UALLE a concentração foi 6965,07 mg L⁻¹ em 10 min de extração. Geralmente, o efeito que as ondas de ultrassom e cavitação produzem, facilitam a liberação de compostos extraíveis melhorando o transporte de massa, enquanto a eficácia das micro-ondas é atribuída ao seu aquecimento localizado. A transferência de calor e massa ocorre na mesma direção de dentro para fora na MALLE, acelerando a solubilização dos solutos. Enquanto isso, o calor transferido do exterior para o interior das amostras no método de ultrassom prolonga o período de extração necessário para que os solutos se difundam e se solubilizem no solvente [59, 80, 81].

Além disso, o menor teor de fenóis obtidos pelo método assistido por ultrassom pode ser atribuído a uma possível degradação do extrato devido à geração de radicais hidroxila por cavitação acústica durante o tratamento com ultrassom em água [135]. Vinatoru et al. relataram que a presença de vapor de água nas bolhas leva a uma divisão homolítica das moléculas de água, gerando HO• e átomos de hidrogênio reativos durante seu colapso. Os radicais formados, em seguida, sofrem reações para produzir H₂O₂ e outros agentes oxidantes ativos, embora a quantidade de espécies oxidantes geradas seja pequena é possível que elas possam causar alguma degradação dos compostos fenólicos [59].

4.6.1 Delineamento da superfície de resposta

A metodologia de superfícies de resposta é uma técnica estatística de otimização baseada em planejamentos experimentais onde é possível avaliar graficamente a influência dos fatores sobre a resposta. Para que o gráfico possa ser gerado e as variáveis avaliadas em relação a sua significância é necessário inserir os dados para a construção de uma equação matemática possível de gerar um gráfico adequado experimentalmente.

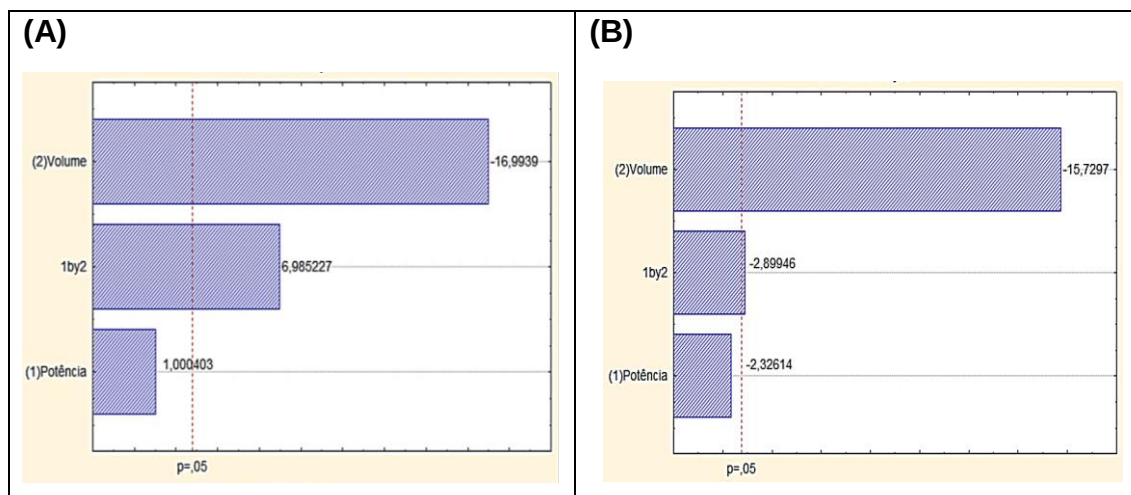
No presente estudo foi realizado um planejamento experimental 2^2 onde a potência e a razão amostra/solvente (A/S) foram as variáveis estudadas em tempos de 60 e 180 segundos. A Tabela 17 apresenta a matriz de planejamento com os valores não codificados utilizados nos experimentos realizados em duplicata e as respostas (concentração dos fenóis) obtidas em cada condição.

Tabela 16 – Matriz de planejamento fatorial 2^2 , em duplicata, com variáveis e níveis estudados e suas respectivas respostas para extração assistida por micro-ondas dos fenóis presentes na fração aquosa da pirólise das sementes de goiaba nos tempos 60 s e 180 s.

Ensaio	Potência (W)	Volume (mL)	Tempo 60 s	Tempo 180 s
			Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)
1	100	2	10364,0 10953,3	10179,9 9914,9
2	200	2	9572,0 9615,9	10191,3 10060,3
3	100	6	6553,6 6232,1	8511,0 8074,5
4	200	6	7929,3 7697,6	7651,1 7505,1

O modelo estatístico usado para descrever as respostas do planejamento foi linear em ambos os tempos. A significância estatística foi realizada através da análise da variância com um intervalo de 95% de confiança que reflete em um nível de significância de 5% (p-valor=0,05). A Figura 17 apresenta o gráfico de Pareto para os modelos propostos.

Figura 17 – Diagramas de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos para a extração líquido-líquido assistida por micro-ondas em 60 segundos (A) e em 180 segundos (B).



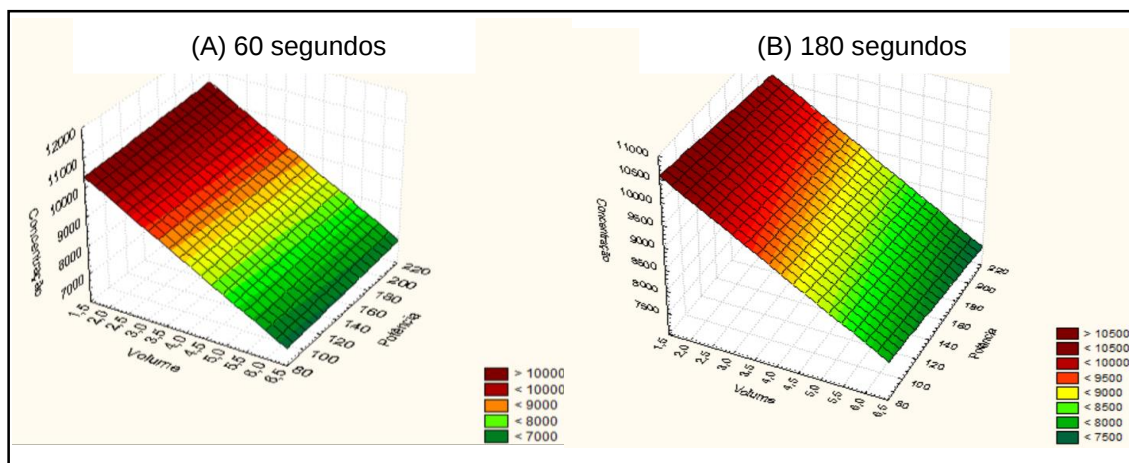
O diagrama de Pareto ordena as frequências das ocorrências em ordem decrescente e auxilia a observação dos efeitos estudados. Os diagramas da Figura 17 mostraram o volume como o fator de maior importância, o gráfico mostrou que com menores proporções de solventes em relação a amostra, melhores respostas foram alcançadas. A interação entre as variáveis 1 e 2 também apresentou efeitos significativos para a resposta no nível de significância de 0,05, principalmente para as extrações com 60 segundos. A potência apresentou comportamentos diferentes para as extrações com 60 e 180 segundos (Figura A e B). Sendo positivo para 60 segundos e efeito negativo para 180 segundos.

O valor do coeficiente de regressão linear no tempo de 60 segundos $R^2=0,98832$ demonstrou que o método proposto tem um bom ajuste aos dados, visto que quanto mais próximo de 1 melhor o ajuste do modelo as respostas observadas, onde 98,832% da variação total em torno da média foi explicada pela regressão e 1,168% fica para os resíduos. O valor do coeficiente de regressão linear em 180 s $R^2=0,98492$ não difere tanto do valor no tempo de 60 s, ambos propõem um bom ajuste do modelo linear.

A representação do ajuste linear para o volume e a potência foi apresentada na Figura 18 com os gráficos de superfície de resposta obtidos da

plotagem em diferentes condições tendo como resposta a concentração dos fenóis quantificados. Ambos os gráficos (A e B) mostram que houve um aumento na concentração com a diminuição de volume nos dois tempos de extração. A Figura 18 (A) representa o gráfico da potência *versus* volume no tempo de 60 s, onde, nestas condições o aumento da resposta foi fornecido pela diminuição do volume de extração, enquanto que a potência não apresentou uma variação significativa na resposta. Semelhante ao tempo de 60 s, o gráfico da Figura 18 (B) em 180 s também apresentou uma melhor resposta em menores volumes de solvente e não teve uma variação significativa em relação a potência.

Figura 18 – Gráficos de superfície de resposta para a potência (W) *versus* volume (mL) em 60 segundos (A) em 180 segundos (B) por MALLE.



4.6.2 Análise quantitativa da extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE).

As Tabelas 17 e 18 mostram a concentração dos fenóis individualmente quantificados por GC/MS e o somatório dessas concentrações.

Semelhantemente a extração líquido-líquido e UALLE o *o*-catecol foi o fenol que apresentou maior concentração em todos os experimentos com a 32% do total dos fenóis quantificados. Com o uso do micro-ondas a extração foi intensificada 300% em relação a LLE e 81% em relação a UALLE, chegando a concentração do *o*-catecol a 3392,08 mg L⁻¹ no experimento 1 e 60 s de

exposição as micro-ondas, Tabela 17, enquanto que na melhor condição da extração líquido-líquido a concentração desse fenol foi 840,41 mg L⁻¹, com um tempo de extração de 30 min e na UALLE de 1873,57 mg L⁻¹ em 10 min de extração.

Tabela 17 – Concentração de fenóis extraídos por MALLE da fração aquosa obtida por pirólise da semente de goiaba, em mg L⁻¹, com 60 segundos de extração.

Compostos	EXPERIMENTOS			
	1	2	3	4
fenol	899,38 ± 4,17	820,56 ±1,84	524,22 ± 14,85	673,69 ± 17,79
o-cresol	152,28 ± 28,69	148,32 ±1,82	88,57 ± 9,61	120,97 ± 2,89
p-cresol	158,46 ± 10,84	137,69 ±4,46	83,36 ±3,79	111,02 ± 2,92
m-cresol	363,73 ± 11,25	313,06±7,95	191,65 ± 11,55	250,87 ± 6,66
4-etilfenol	15,88 ± 2,00	13,11±0,58	7,79 ± 2,07	12,47 ± 0,64
guaiacol	2406,37 ± 89,94	2162,48±23,76	1414,72 ± 43,74	1721,63 ± 24,05
2,5-dimetilfenol	21,73 ± 0,36	17,43±0,60	11,88 ± 1,16	15,81 ± 0,07
o-catecol	3392,08 ± 132,67	3113,58±44,13	2187,02 ± 54,72	2569,64 ±67,92
m-catecol	63,35 ± 4,71	49,11±3,37	35,12 ± 3,03	49,02 ± 1,08
4-metilcatecol	1323,94 ± 29,05	1176,05 ±16,80	771,90 ± 32,44	972,47 ± 27,40
2,6-dimetoxifenol	1834,39 ± 106,54	1623,91 ±7,60	1063,31 ± 49,76	1298,69 ± 11,95
eugenol	27,04 ± 1,23	18,66 ±0,34	13,31 ± 0,65	17,16 ± 0,65
Soma dos fenóis	10658,63	9593,96	6392,85	7813,44

Tabela 18 – Concentração de fenóis extraídos por MALLE da fração aquosa obtida por pirólise da semente de goiaba, em mg L⁻¹, com 180 segundos de extração.

Compostos	EXPERIMENTOS			
	1	2	3	4
fenol	856,99 ± 12,58	878,99 ± 3,48	709,85 ± 24,92	655,65 ± 12,18
o-cresol	156,07 ± 3,27	162,03 ± 4,57	126,17 ± 0,97	117,79 ± 0,98
p-cresol	146,90 ± 1,10	151,05 ± 3,16	113,05 ± 5,42	113,09 ± 3,12
m-cresol	335,10 ± 9,14	338,94 ± 6,74	261,34 ± 9,78	248,03 ± 6,38
4-etilfenol	13,99 ± 1,23	16,25 ± 0,20	12,55 ± 0,38	13,03 ± 1,25
guaiacol	2241,75 ± 47,84	2275,91 ± 23,07	1827,84 ± 33,82	1643,81 ± 16,90
2,5-dimetilfenol	19,76 ± 2,59	20,99 ± 2,97	16,13 ± 0,22	15,70 ± 1,59
o-catecol	3222,88 ± 33,34	3241,76 ± 9,04	2734,12 ± 120,27	2528,53 ± 26,25
m-catecol	57,59 ± 4,96	59,71 ± 3,71	49,85 ± 2,36	48,94 ± 1,82
4-metilcatecol	1260,12 ± 26,20	1263,4 ± 15,82	1018,76 ± 53,07	956,99 ± 17,22
2,6-dimetoxifenol	1712,49 ± 61,03	1695,47 ± 34,42	1405,46 ± 57,54	1218,52 ± 20,06
eugenol	23,73 ± 0,81	21,25 ± 3,48	17,61 ± 0,67	17,99 ± 1,33
Soma dos fenóis	10047,37	10125,75	8292,73	7578,07

O menor tempo do processo de extração e o alto rendimento podem ser o resultado de uma combinação sinérgica de dois fenômenos de transporte: gradientes de temperatura e massa, trabalhando na mesma direção melhorando a extração e reduzindo esse tempo [136]. Visto que as micro-ondas atuam na matéria (pela rotação dipolar e condutância iônica) e o aquecimento com micro-ondas é instantâneo, esse calor é dissipado volumetricamente dentro do meio irradiado para fora do meio. Por outro lado, nas extrações convencionais, a transferência de calor ocorre de fora para dentro do meio [136]. Este fato faz com que as quebras de ligações intermoleculares entre o analito e a água (amostra) e analito-analito sejam mais efetivas, facilitando a transferência de massa e a solubilidade do analito no solvente orgânico. Essa eficiência é relatada em diversos trabalhos [77, 80, 81, 136-138]. Kaderides et al. verificaram que o

método assistido por micro-ondas aumentou o rendimento da extração, e reduziu o tempo de tratamento em mais de 60 vezes em comparação aos métodos convencionais de extração [138]. Hu et al. fizeram determinação de corantes do Sudão em amostras de suco aplicando o método de microextração líquido-líquido auxiliado por micro-ondas e líquido iônico como solvente. Investigaram alguns parâmetros experimentais, como a quantidade de líquido iônico, potência do micro-ondas e tempo de irradiação, pH e força iônica. Conseguiram recuperações dos analitos variando de 83,42 a 115,56% [81].

Um tempo de extração mais alto geralmente tende a aumentar o rendimento da extração. Isso não ocorreu na MALLE, como pode ser verificado na Tabela 18, a concentração do *o*-catecol apresentou um menor rendimento em 180 s que em 60 s. O aumento do tempo de extração e/ou potência também tem grande influência na recuperação do analito, entretanto, podem levar a degradação de substâncias termolábeis [76]. A concentração de fenol extraída pode ter sido influenciada pela constante dielétrica do sistema, pois isso irá influenciar na quantidade de energia absorvida e transformada em calor. Solvente como água, pode aquecer muito com uma exposição mais longa, causando a degradação de constituintes termolábeis [136].

Seguido do *o*-catecol, o guaiacol e o 2,6-dimetoxifenol apresentaram maior concentração na fração aquosa em todos os experimentos, característica semelhante a observada na extração líquido-líquido.

TESTE 2 - (2ª PIRÓLISE)

Para avaliar os LIs como co-solventes nas extrações assistida por ultrassom (UALLE) e assistida por micro-ondas (MALLE) foi realizada nova pirólise para minimizar os efeitos de envelhecimento da amostra (fração aquosa), pois havia mais de um ano que a primeira pirólise tinha sido realizada e segundo Ren et al. [50] ocorrem perdas de compostos com o tempo de armazenamento. Como o sistema de condensação de pirólise foi diferente, observou-se uma menor concentração de fenóis nas amostras, sugerindo que as adaptações

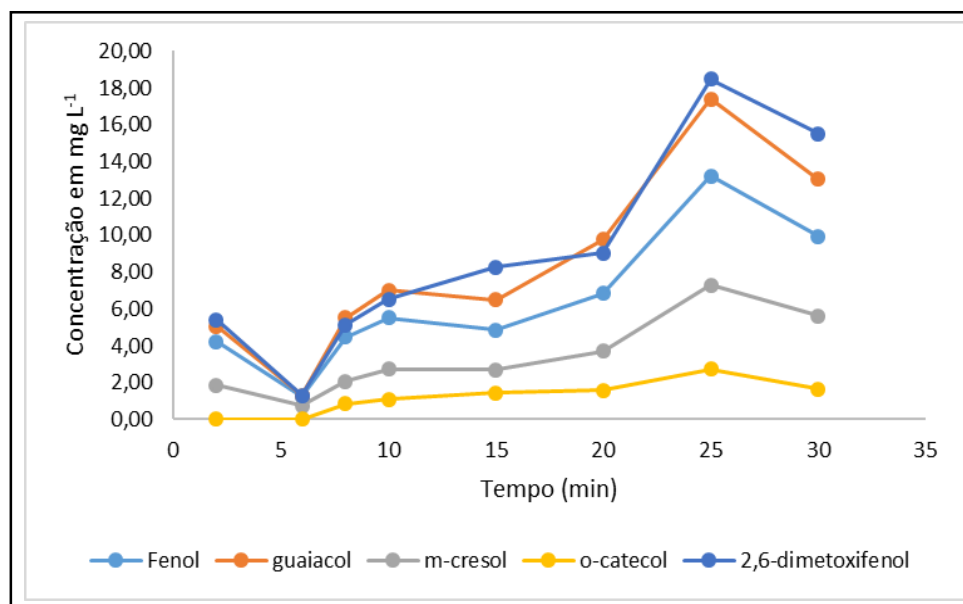
realizadas no sistema foram ineficientes com perdas de compostos voláteis durante o processo de coleta.

A fração aquosa de pirólise utilizadas nos seguintes planejamentos de experimentos foram diluídas na proporção 1:5. Os tubos falcon utilizados para a UALLE foram de 5 mL e a temperatura de 40 °C.

4.7 Cinética UALLE

Para avaliar o efeito cinético de extração líquido-líquido assistida por ultrassom foram monitorados doze fenóis determinados na fração aquosa por GC/MS. O estudo do comportamento dos fenóis em maior concentração em relação ao tempo, em minutos, foi apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Efeito do tempo de extração (min) no rendimento da extração dos principais fenóis encontrados na fração aquosa da semente de goiaba utilizando o ultrassom a 100% de potência a 40 °C.



Apesar de se tratar do estudo de um sistema complexo, devido à heterogeneidade das amostras e à presença de diferentes classes de compostos

que interferem no mecanismo de transferência de massa foi possível observar que os fenóis tiveram comportamento semelhante, foi observado que a maior velocidade cinética foi percebida após 20 min alcançando seu ápice a 25 min, isso ocorreu principalmente devido à saturação de equilíbrio dos fenóis no solvente nesse intervalo de tempo.

No entanto, quando o período do tratamento ultrassônico excedeu 25 min, houve um decréscimo no rendimento de extração para todos os fenóis estudados, presumivelmente devido à degradação dos mesmos. Os próximos experimentos foram realizados nas melhores condições estabelecidas nesse experimento cinético: 25 min, 40 °C, 100% de potência e razão 1:4 v/v amostra/solvente.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO ASSISTIDA POR ULTRASSOM COM LÍQUIDOS IÔNICOS (UALLE-LI).

4.8 Análise de fenóis totais por UV-vis na UALLE-LI

Os experimentos com os LIs e UALLE foram realizados após serem estabelecidas as melhores condições com os experimentos cinéticos. Para determinar a extração máxima de compostos fenólicos usando como solvente o acetato de etila com os LIs BMIM.NTF₂ e BMIM.PF₆ foram avaliadas as variáveis pH da amostra e concentração de LI que foram descritas no planejamento experimental da Tabela 6.

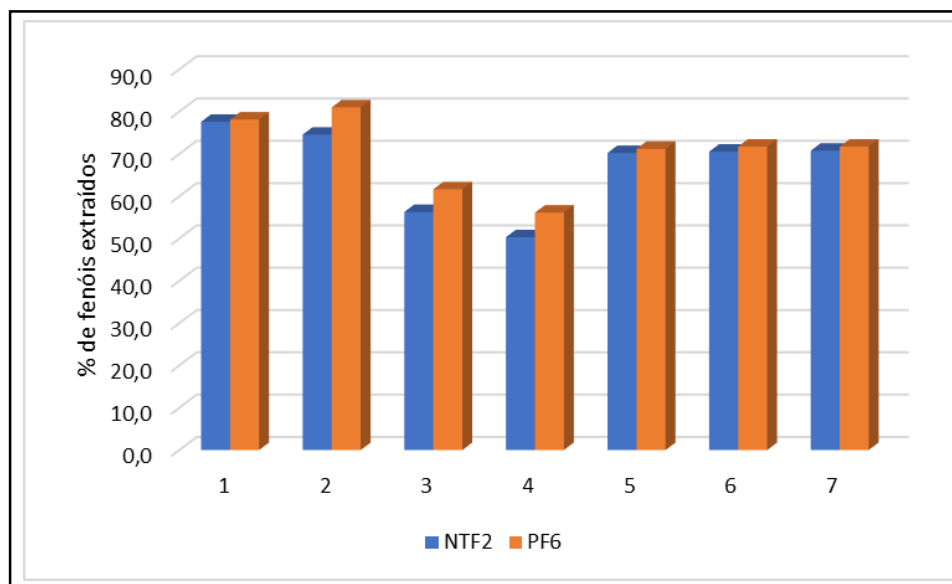
Para a quantificação de fenóis totais da amostra foram realizadas as análises espectrofotométricas, empregando a reação de 4-aminoantipirina. As curvas de calibração foram obtidas pela medição dos valores de absorbância a 506 nm, utilizando o fenol como padrão de referência.

A porcentagem de fenóis extraídos da fração aquosa da pirólise de semente de goiaba por UALLE estão apresentados na Figura 20. Foi possível observar que o líquido iônico BMIM.PF₆ apresentou melhor resultado, pois chegou a 81% de fenóis extraídos a pH=4 e maior porcentagem do LI

(Experimento 2). O LI BMIM.NTF₂ apresentou menor eficiência para a totalidade de fenóis da amostra com o máximo 77,6% de fenóis extraídos.

Foi observado também que a maior extração ocorreu em $\text{pH} \leq 7$ para os dois LIs. Isso pode ser explicado pois na faixa de $\text{pH} \leq 7$ a fração das espécies em soluções aquosas existem na forma molecular. A análise da influência do pH na extração mostra que o pH da solução deve ser menor que pK_a para obter uma boa recuperação [139]. Então, um aumento adicional no pH da fase aquosa leva a um aumento correspondente nas frações aniônicas e resulta em 50% quando $\text{pH} = \text{pK}_a$ [101]. Essa capacidade do LI de remover os compostos fenólicos pode ser explicada pela interação entre o grupo hidroxila do fenol e o hidrogênio ligado ao carbono C₂ do anel imidazólio do LI, que possui caráter ácido ou, mais provavelmente, entre o grupo hidroxila do fenol e o ânion do líquido iônico [100, 101].

Figura 20 – Porcentagem de fenóis totais quantificados por UV-vis na fração aquosa da pirólise da semente de goiaba, após UALLE-LI com acetato de etila (1: 4).

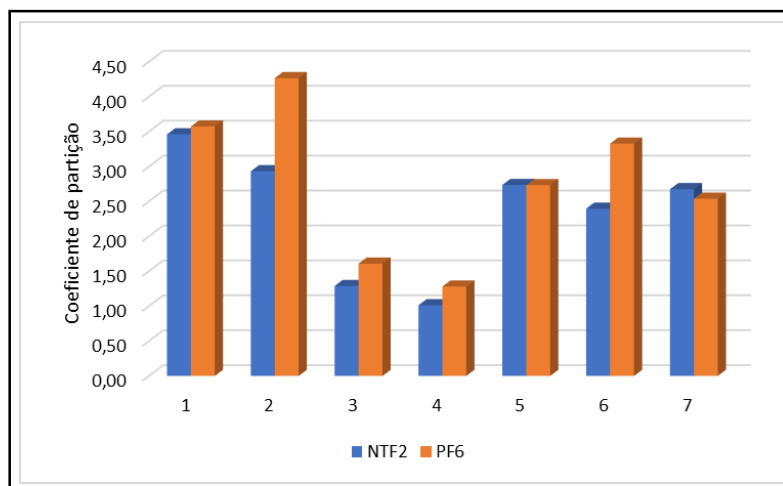


Condições Experimentais: (1) LI (0,5%), pH (4); (2) LI (1,5%), pH (4); (3) LI (0,5%), pH (10); (4) LI (1,5%), pH (10); (5, 6 e 7) LI (1,0%), pH (7).

Foi calculado também o coeficiente de partição para os dois líquidos iônicos (Figura 21), os cálculos foram realizados utilizando a equação 2 [32]:

$$\text{Coeficiente de partição, } k = \frac{\text{Concentração de equilíbrio de fenol no solvente}}{\text{Concentração de equilíbrio de fenol na fase aquosa}} \quad \text{Equação (2)}$$

Figura 21 – Comportamento de partição dos fenóis com os líquidos iônicos BMIM.NTF₂ e BMIM.PF₆ nas extrações com UALLE-LI.



O alto coeficiente de partição sem miscibilidade na fase aquosa é uma importante propriedade do solvente. Os coeficientes de partição atingiram valores mais altos em $\text{pH} \leq 7$ para os dois LIs, enquanto que em $\text{pH} > 7$ houve um decréscimo no coeficiente de partição para ambos. O BMIM.PF₆ apresentou melhor desempenho na extração dos fenóis totais com coeficiente de partição de 4,26, maior que o BMIM.NTF₂ que atingiu o valor máximo de 3,45.

4.8.1 Delineamento da superfície de resposta

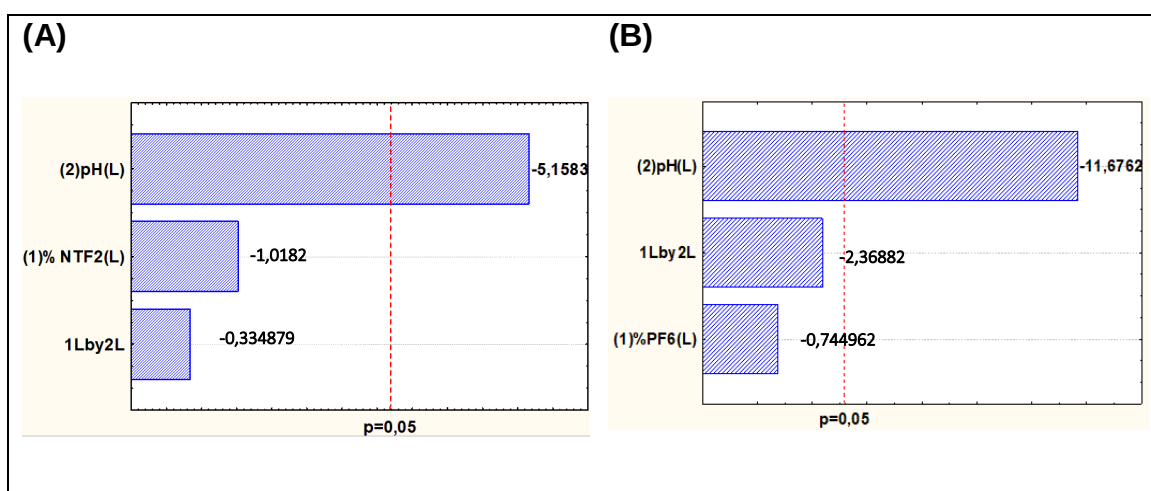
A Tabela 19 apresenta a matriz de planejamento com os valores originais (não codificados) utilizados nos experimentos de extração por UALLE-LI, bem como as respostas obtidas neles, ou seja, a porcentagem de fenóis extraídos com os líquidos iônicos BMIM.NTF₂ e BMIM.PF₆.

Tabela 19 – Matriz de planejamento fatorial 2², com ponto central, e as respostas para extração assistida por ultrassom para os fenóis presentes na fração aquosa da pirólise das sementes de goiaba com os LI BMIM.NTF₂ e BMIM.PF₆.

Ensaio	LI (%)	pH	Extração de Fenóis (%)	
			BMIM.NTF ₂	BMIM.PF ₆
1	0,5	4	77,6	78,1
2	1,5	4	74,6	81,0
3	0,5	10	56,3	61,6
4	1,5	10	50,3	56,1
5	1,0	7	70,2	71,2
6	1,0	7	70,5	71,7
7	1,0	7	70,8	71,7

Para avaliar a intensidade dos efeitos em relação aos parâmetros estudados na matriz resposta foram analisados os diagramas de Pareto para a extração com os LIs BMIM.NTF₂ e BMIM.PF₆ (Figura 22).

Figura 22 – Diagramas de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos para a extração líquido-líquido assistida por ultrassom com os LIs (UALLE-LI) BMIM.NTF₂ (A) e BMIM.PF₆ (B).



No diagrama de Pareto foi observado (Figura 22 A), que o pH foi o fator mais significativo para o LI BMIM.NTF₂, o diagrama mostra que experimentos em pH menores obtiveram maiores percentuais de extração compostos fenólicos ao nível de significância de 5% (p-valor < 0,05). A porcentagem do líquido iônico não foi significativa e nem a interação entre as variáveis.

Os experimentos realizados com o LI BMIM.PF₆ (Figura 22 B) apresentaram resultados semelhantes ao do BMIM.NTF₂, com a redução no pH da fração aquosa melhores resultados foram alcançados, mas o efeito entre as interações das variáveis e a porcentagem do LI não foram significativos apresentando um p-valor >0,05.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para determinar se os fatores estudados foram significativos no desempenho da extração com o LI BMIM.NTF₂. As interações entre as variáveis pH/%LI (1x2) não mostraram efeito significativo, pois apresentaram p-valor de 0,75 e a variável % do LI também apresentou p-valor não significativo de 0,38. O p-valor da variável pH foi 0,014 o que indicou sua significância já que foi < 0,05 [131, 133].

Pode-se concluir que o modelo linear proposto tem um bom ajuste com os resultados experimentais em intervalo de confiança de 95%. O valor do coeficiente de regressão (R²) para o BMIM.NTF₂ foi 0,90246. Esse valor não só indica que o modelo linear se adapta bem aos dados experimentais, mas também que 90,25% do efeito sobre a porcentagem de fenóis foi explicado pela variação dos parâmetros de otimização.

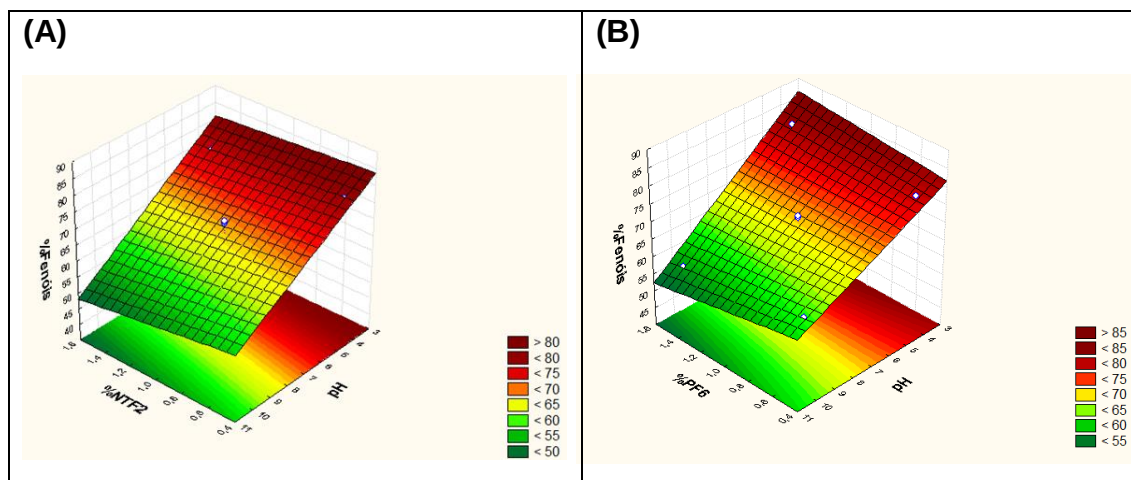
Foi também realizada a análise de variância (ANOVA) para a extração com PF₆. O p-valor do coeficiente pH mostrou efeito significativo pois foi de 0,00135, porém as interações entre as duas variáveis e a % do LI não mostraram efeito significativo, pois os p-valores foram respectivamente 0,0986 e 0,51034 >0,05. O valor do coeficiente de regressão (R²) foi 0,97938, indicando que o modelo linear se adaptou bem aos dados experimentais, e apresentou um valor mais alto que o coeficiente de regressão do LI BMIM.NTF₂.

Os testes de comparação de médias servem como um complemento para o estudo da análise de variância, pois além de mostrar se tem ou não diferença significativa entre as amostras, ele indica quais as médias se diferem entre si ou não. Para melhor compreensão de que as diferenças de média em cada tratamento são significativas, foi feito o Teste de Tukey [140]. Pelo resultado do Teste de Tukey foi feita a comparação entre os LIs onde temos a diferença entre as médias e o valor de p . Como os valores de $p > \alpha$, 0,8495 para as extrações com LI BMIM.NTF₂ e 0,5594 para as extrações utilizando o LI BMIM.PF₆, podemos afirmar que as médias não diferem ao nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). Os resultados obtidos nesses experimentos demonstraram que não houve diferença estatística entre os dois LIs trabalhados na análise de fenóis totais.

A Figura 23 mostra um gráfico de superfície de resposta obtido da análise do planejamento experimental tendo como resposta a porcentagem de fenóis em função das variáveis independentes pH e porcentagem de LI. A Figura 23A representa a superfície de resposta do pH da fração aquosa *versus* porcentagem do LI BMIM.NTF₂. Por meio da análise das superfícies de resposta, as melhores condições, dentro das condições experimentais foram determinadas. Pode-se concluir a partir da Figura 23A, que as concentrações de fenóis recuperados foram mais altas em valores de pH mais baixos e que a variável % de LI não exerceu influência no sistema.

A Figura 23B mostra a superfície de resposta do pH da fração aquosa *versus* porcentagem do LI BMIM.PF₆. Semelhante ao observado para o LI BMIM.NTF₂, quando o pH foi ajustado em valores baixos a porcentagem de compostos fenólicos extraídos por ultrassom da fração aquosa da pirólise da semente de goiaba aumentou, enquanto que a porcentagem do BMIM.PF₆ não apresentou influência na extração.

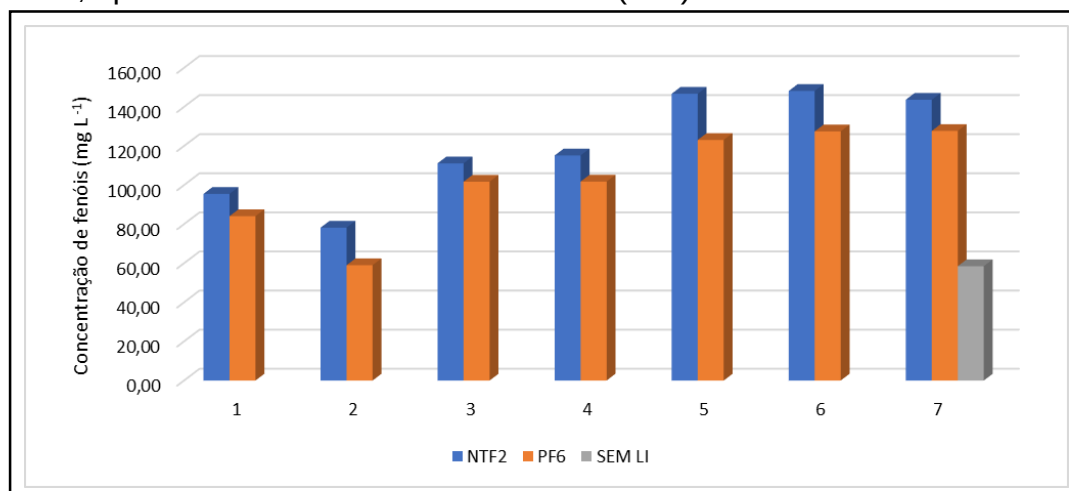
Figura 23 – Gráficos de superfície de resposta para (A) pH *versus* porcentagem do LI BMIM.NTF₂ (B) pH *versus* porcentagem do LI BMIM.PF₆ para a resposta porcentagem de fenóis totais extraídos por UALLE-LI.



4.9 Extração Líquido-Líquido Assistida por Ultrassom com Líquidos Iônicos (UALLE- LI) para a quantificação de fenóis por GC/MS.

Foi realizada a análise quantitativa dos 12 fenóis por GC/MS e os resultados da concentração desses fenóis quantificados são mostrados na Figura 24.

Figura 24 – Concentração de fenóis na fração aquosa da pirólise da semente de goiaba, após UALLE-LI com acetato de etila (1: 4).



Condições Experimentais: (1) LI (0,5%), pH (4); (2) LI (1,5%), pH (4); (3) LI (0,5%), pH (10); (4) LI (1,5%), pH (10); (5, 6 e 7) LI (1,0%), pH (7).

O LI BMIM.NTF₂ apresentou menor eficiência para a totalidade de fenóis, na análise por UV-vis, mas apresentou melhores resultados para os fenóis quantificados por GC/MS em relação ao líquido iônico BMIM.PF₆ em todos os experimentos, essa diferença se dá possivelmente devido ao tipo de interação entre esse líquido iônico com esses monômeros de fenóis. As propriedades físicas de um solvente, como viscosidade, saturação, pressão de vapor e tensão superficial afetam a cavitação. Como o LI BMIM.PF₆ apresenta uma maior viscosidade (371 cP a 20 °C) que o BMIM.NTF₂ (52 cP a 20 °C) esse aumento na viscosidade intensifica as interações moleculares dificultando a mobilidade dos compostos para a fase solvente [62].

O pH da solução é um fator importante na determinação das propriedades físicas e químicas da solução, que por sua vez afeta a dinâmica da bolha [141]. Alguns pesquisadores estudaram o efeito do pH na decomposição por sonólise de soluções. Karimiyan et al. fizeram micro extração supramolecular assistida por ultrassom para a determinação de cinco clorofenóis em amostras de água ambiental. Neste método, diferentes parâmetros foram avaliados e otimizados na geração de um supra com ácido decanóico (DeA) e THF. Assim, foram avaliadas a quantidade de DeA e THF, pH (1,0 - 3,5), tempo de sonicação e força iônica. Obtendo recuperação máxima em pH=3,0 [142].

Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ultrassom (UA-DLLME) com sililação simultânea foi relatada para a determinação de cinco filtros UV do tipo salicilato e benzofenona em amostras aquosas. Neste trabalho, um design foi escolhido para avaliar a influência de diferentes parâmetros no procedimento UA-DLLME. Sendo o pH um desses parâmetros e variou de 3 a 8, presumivelmente porque os valores de pKa dos analitos alvo estavam na faixa de 6,99 a 8,13, dessa forma os experimentos foram realizados a pH=7,0 [143].

Para os fenóis quantificados nesse experimento, melhores rendimentos foram obtidos a pH=7. Sendo os fenóis, os analitos, a transferência de massa desses analitos para o solvente é aumentada devido a capacidade do LI de remover os compostos fenólicos pela interação entre o grupo hidroxila do fenol e o hidrogênio ligado ao carbono C₂ do anel imidazólio do LI, que possui caráter

ácido ou, mais provavelmente, entre o grupo hidroxila do fenol e o ânion do líquido iônico [100, 101].

Os dois LIs utilizados mostraram-se eficientes na extração líquido-líquido assistida por ultrassom com concentrações de até 152% a mais em comparação com o experimento realizado sem a presença dos respectivos LIs (Tabela Apêndice D).

Foi possível observar também que as mudanças no pH da fração aquosa e a presença de líquido iônico aumentaram a concentração dos fenóis extraídos, mas nas porcentagens em relação ao todo as mudanças foram muito pequenas. Para uma melhor compreensão da discussão foi acrescentada a Tabela 20 que apresenta o percentual dos fenóis em relação ao todo, na extração com BMIM.NTF₂.

Tabela 20 – Porcentagem dos fenóis em relação ao somatório na extração com UALLE e o LI BMIM.NTF₂.

Fenóis	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7	Sem LI	Média	DP
fenol	16,2	16,9	14,2	16,0	15,4	16,0	16,5	14,9	15,9	0,9
<i>o</i> -cresol	0,0	0,0	0,7	0,8	0,6	0,7	0,6	0,4	0,5	0,3
<i>p</i> -cresol	0,0	1,3	1,2	1,2	1,3	1,4	1,3	1,1	1,1	0,5
<i>m</i> -cresol	5,9	7,0	6,6	6,1	5,8	6,6	6,6	6,0	6,4	0,4
3,5-dimetilfenol	0,2	0,0	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	0,3	0,1
guaiacol	37,8	38,5	41,2	37,7	35,0	34,2	33,9	38,9	36,9	2,6
2,5-dimetilfenol	0,4	0,5	0,0	0,0	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2
<i>o</i> -catecol	4,4	8,6	3,2	3,4	5,0	4,0	3,3	3,5	4,6	1,9
<i>m</i> -catecol	0,0	0,0	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,0	0,2	0,2
4-metilcatecol	0,8	1,3	1,5	1,4	1,9	2,0	1,7	0,4	1,5	0,4
2,6-dimetoxifenol	33,7	25,3	30,3	32,1	33,1	33,3	34,6	33,6	31,8	3,1
eugenol	0,5	0,6	0,7	0,6	0,8	0,7	0,6	0,8	0,6	0,1

O percentual de guaiacol em relação aos demais fenóis quantificados variou de 33,9 a 41,2%, do 2,6-dimetoxifenol de 25,3% a 34,6%. Enquanto que o *o*-catecol variou de 3,2 a 8,6%. O maior percentual obtido para o guaiacol foi a pH= 10 enquanto que o *o*-catecol foi mais extraído a pH= 4. Este fato mostra que

compostos com maior polaridade são mais afetados quando extraídos a pH mais altos devido as suas características químicas.

Na extração utilizando o BMIM.PF₆ as porcentagens desses fenóis não apresentaram muita variação, o guaiacol entre 36,6% a 41,4%. O 2,6-dimetoxifenol 31,1% a 37,2% e o-catecol entre 2,2% a 4,1%. (Tabela com as concentrações em que se basearam os cálculos encontra-se no Apêndice D).

Para avaliar o efeito dos métodos de análise, as concentrações dos fenóis totais obtidas por UV-vis e o somatório dos fenóis quantificados por GC/MS foram organizados na Tabela 21.

Tabela 21 – Concentrações dos fenóis totais por UV-vis e o somatório dos fenóis por GC/MS, em mg L⁻¹, na extração com UALLE e os Lis BMIM.NTF₂ e BMIM.PF₆.

Exp.	BMIM.NTF ₂			BMIM.PF ₆		
	UV/vis	GC/MS	% Fenóis	UV/vis	GC/MS	% Fenóis
1	1095,6	95,5	8,7	1072,1	84,1	7,8
2	1022,1	78,2	7,7	1072,1	59,0	5,5
3	969,8	111,1	11,5	1311,8	101,7	7,8
4	744,8	115,1	15,5	911,3	101,8	11,2
5	779,2	146,7	18,8	754,5	123,1	16,3
6	734,0	148,2	20,2	746,3	127,5	17,1
7	738,1	143,7	19,5	705,2	127,7	18,1

Os fenóis quantificados chegaram no máximo 20,2%, o restante foi formado por fragmentos de fenóis da lignina ou compostos com multifunções que não são quantificados via GC/MS por falta de padrões de referência.

O comportamento foi semelhante nos dois Lis, a pH=7 foi possível quantificar melhor os monômeros de fenóis por GC/MS, porém o percentual quantificado diminuiu a pH=4 e pH=10, mostrando que nestes valores de pH podem haver alteração no equilíbrio no meio com dímeros ou outros compostos derivados da lignina que não foi possível quantificar em GC/MS.

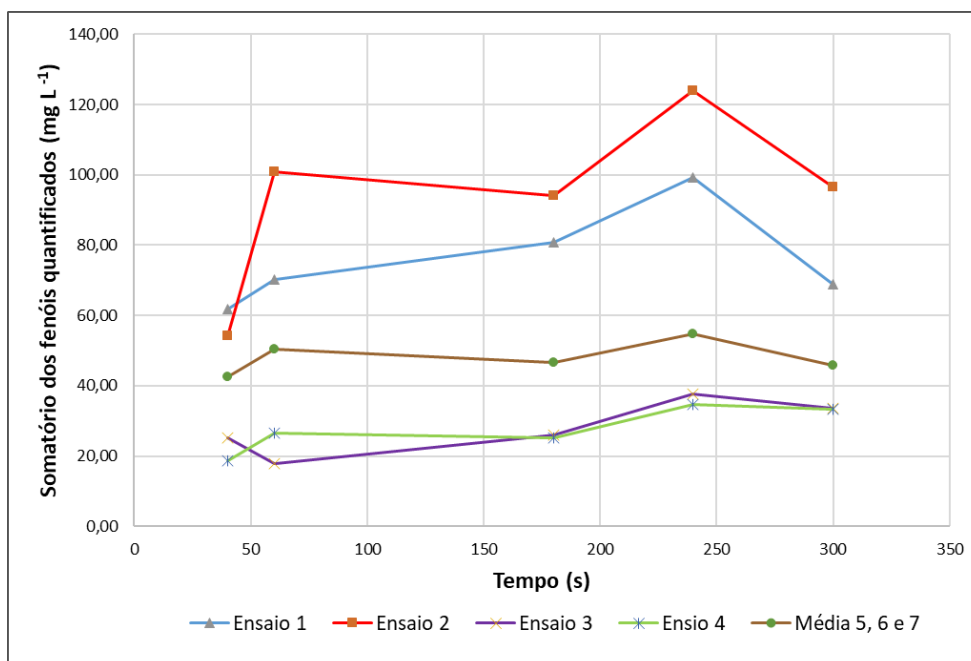
4.10 Cinética MALLE

Os experimentos iniciais realizados com micro-ondas demonstraram que o efeito das variáveis de extração depende do tempo. Por isso, foram realizados testes de extração em tempos que variaram de 40 s a 300 s em diferentes condições analisadas anteriormente.

De um modo geral, foi possível verificar que a extração aumentou com o tempo, exceto em 180 s que houve um pequeno decréscimo na maioria dos experimentos, como foi observado também nos testes preliminares, nesse tempo houve menor concentração de fenóis extraídos. Em 240 s (4 min) foram obtidos os melhores resultados, houve um decréscimo em extrações realizadas à 300 s (Figura 25). De acordo com Veggi, et al. [136], o processo de extração ocorre em três etapas diferentes: uma fase de equilíbrio em que intervêm os fenômenos de solubilização e partição, nos quais o substrato é removido da superfície externa da partícula a uma velocidade aproximadamente constante. Então, esse estágio é seguido por uma fase intermediária de transição para difusão, na qual prevalece a transferência de massa por convecção e difusão. Na última fase, a taxa de extração é baixa e o soluto deve superar as interações que o ligam à matriz e se difundir no solvente extrator.

Durante a extração assistida por micro-ondas de fenóis da fração aquosa da pirólise da semente de goiaba, a absorção de energia de micro-ondas no sistema de extração promoveu o acúmulo térmico do solvente de extração, resultando na transferência dos fenóis para o solvente por até 4 minutos. No entanto um tempo de exposição excessiva no campo de micro-ondas diminuiu o rendimento da extração devido a uma possível degradação dos compostos fenólicos [138].

Figura 25 – Gráfico dos principais efeitos que ilustram o efeito do tempo de extração (t, s), potência do micro-ondas (P, W) e razão fração aquosa/solvente (A/S) na extração de fenóis.



Condições Experimentais: (1) P (100 W), A/S (1:2); (2) P (200 W), A/S (1:2); (3) P (100 W), A/S (1:6); (4) P (200 W), A/S (1:6); 5, 6 e 7 P (150 W), A/S (1:4).

Foi possível observar na Figura 25 que os ensaios 1 e 2 apresentaram as melhores extrações nos intervalos de tempo trabalhados, ambos experimentos foram realizados a razão amostras/solvente 1:2 v/v. O experimento 2 foi realizado a potência de 200 W e o experimento 1 a 100 W. O aumento da potência aumentou a extração dos compostos fenólicos.

O aumento de potência é responsável por aumentar a energia eletromagnética que é transferida para as moléculas por condução iônica e rotações dipolares, resultando no aquecimento rápido do sistema de extração [77]. Em temperaturas mais altas, os coeficientes de solubilidade e difusão dos compostos fenólicos a serem extraídos aumentam e a viscosidade do solvente diminui, facilitando a transferência de massa [138].

Geralmente na extração líquido-líquido o volume de solvente atua de forma favorável, um volume maior de solvente aumenta a recuperação do analito. No entanto, na MALLE essa abordagem levou a recuperações mais

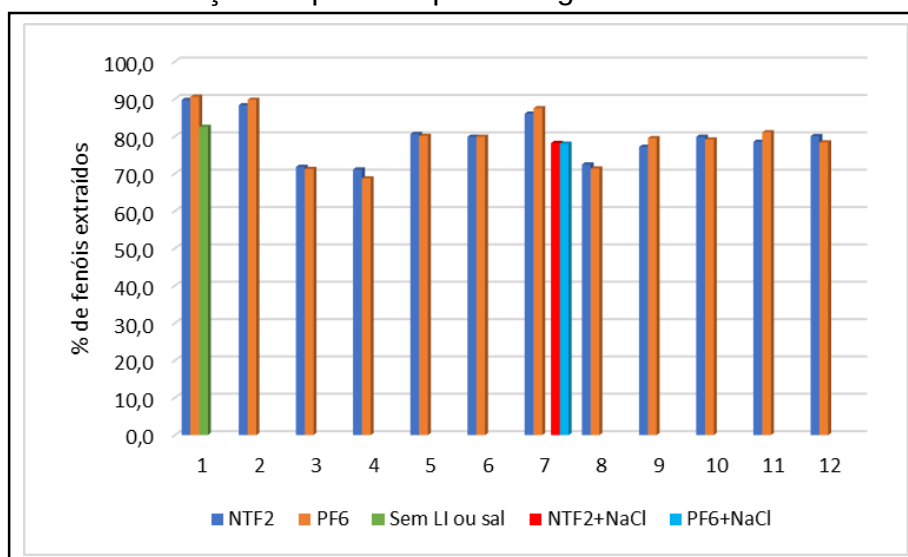
baixas, provavelmente devido a constante dielétrica das fases, pois com menos acetato de etila há um maior aquecimento, visto que possui uma constante dielétrica mais baixa que da água, desse modo absorvendo menos energia das micro-ondas, enquanto que a fase aquosa absorve mais. Quando se tem mais acetato de etila a energia absorvida vai ser menor, consequentemente leva a menor recuperação.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS (MALLE-LI).

4.11 Análise de fenóis totais por UV-vis na MALLE-LI

Os experimentos com MALLE-LI foram realizados após serem estabelecidas as melhores condições com os experimentos cinéticos: 1 mL da fração aquosa diluída (1:5), 2 mL de acetato de etila, potência do micro-ondas 200 W e tempo 240 s, a adição do LI foi feita conforme o planejamento experimental. A quantificação de fenóis totais foi realizada nas mesmas condições que as amostras extraídas por ultrassom, através de análises espectrofotométricas, empregando a reação de 4-aminoantipirina. A porcentagem de fenóis extraídos da fração aquosa da semente de goiaba por MALLE estão apresentados na Figura 26.

Figura 26 – Porcentagem de fenóis na fração aquosa da pirólise da semente de goiaba, após MALLE-LI com acetato de etila (1: 2) e LIs+NaCl nos experimentos de 1 a 12 com variação no pH e na porcentagem de LIs.



As extrações realizadas com BMIM.PF₆ obtiveram recuperações entre 71,2% e 90,6%, e quando foi utilizado o LI BMIM.NTF₂ a variação das recuperações foi de 71,1% a 89,7%. Observou-se que, quando o pH da fase aquosa foi <7 a porcentagem de extração de todos os fenóis foi elevada e a porcentagem de extração diminuiu acentuadamente na faixa de pH>7 (experimentos 3, 4 e 8). A pH>7 a interação ligação hidrogênio desaparece diminuindo a extração [101].

Foi feito o Teste de Tukey como os valores de $p > \alpha$, 0,09178 para as extrações com LI BMIM.NTF₂ e 0,9489 para as extrações utilizando o LI BMIM.PF₆, podemos afirmar que as médias não diferem ao nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). Os resultados obtidos nesses experimentos demonstraram que não houve diferença estatística entre os dois LIs trabalhados na análise de fenóis totais por MALLE.

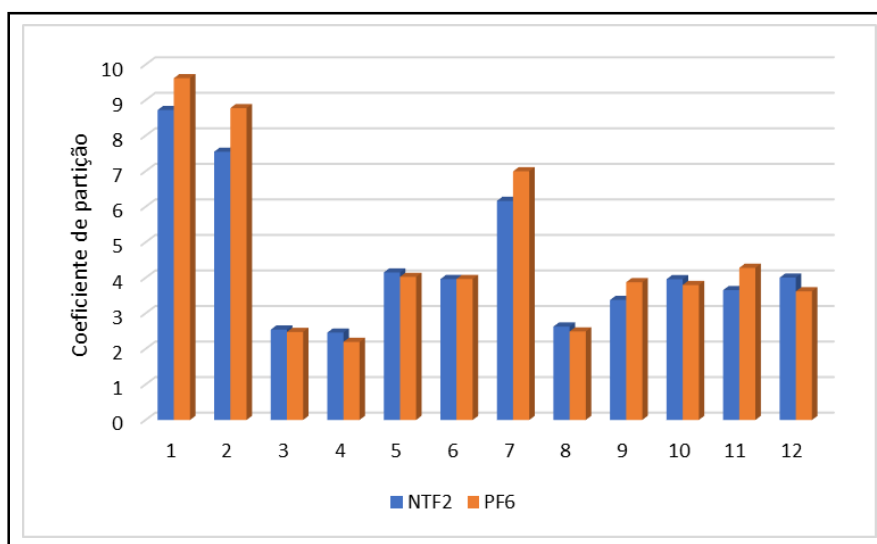
Um aumento adicional do líquido iônico no solvente não aumentou significativamente a extração. Isto foi atribuído principalmente a capacidade de saturação do solvente.

O efeito do sal (NaCl) foi estudado nas condições do experimento 7, sob o efeito das micro-ondas e LIs. Como foi possível observar a extração diminuiu com a adição do sal, a razão pode ser o efeito da competição entre os íons do sal e do LI. O efeito da adição de sais em soluções de não eletrólitos é muito complexo, principalmente porque um grande número de diferentes tipos de interações intermoleculares entra em jogo entre o íon e o solvente, o íon e o não eletrólito e o não eletrólito e o solvente. Isso é ainda mais complicado pelo fato de a extensão das interações variar em relação aos tipos de íons, não eletrólitos e solventes envolvidos [144]. A presença de sais causa uma competição de seus cátions com fenol pela solvatação pelas moléculas de água, reduzindo assim o grau de hidratação do fenol e facilitando sua ligação às moléculas de LI [145].

Na extração realizada sem LI com a fração aquosa a pH=4 foi extraída uma porcentagem menor dos fenóis totais que com LIs chegando a uma redução de 8,1% nos fenóis totais extraídos.

As extrações realizadas com micro-ondas (90,6%) obtiveram melhores recuperações que as extrações com ultrassom (81%). A energia no micro-ondas é liberada através da rotação dipolar em relação ao campo das moléculas polares enquanto que no ultrassom depende das bolhas de cavitação em pontos específicos. Através deste processo as extrações com micro-ondas conseguem maior enfraquecimento das ligações intermoleculares e consequentemente maior disponibilidade para o solvente. Além disso, a mobilidade iônica é maior nas extrações com micro-ondas favorecendo as extrações com líquidos iônicos.

Figura 27 – Comportamento de partição dos fenóis com os líquidos iônicos BMIM.NTF₂ e BMIM.PF₆ nas extrações com MALLE-LI.



Como pôde ser observado, na Figura 27, os coeficientes de partição para os LIs BMIM.NTF₂ e BMIM.PF₆ atingiram valores mais altos em pH < 7, enquanto que em pH > 7 houve um decréscimo no coeficiente de partição para ambos. O BMIM.PF₆ apresentou melhor desempenho na extração dos fenóis totais com coeficiente de partição de 9,62, maior que o BMIM.NTF₂ que atingiu o valor máximo de 8,72, mas eles apresentaram coeficiente de partição muito semelhante em todos os experimentos. O coeficiente de partição com a MALLE-LI apresentou valores mais altos que para UALLE-LI em que o máximo atingiu 4,26.

4.11.1 Delineamento da superfície de resposta

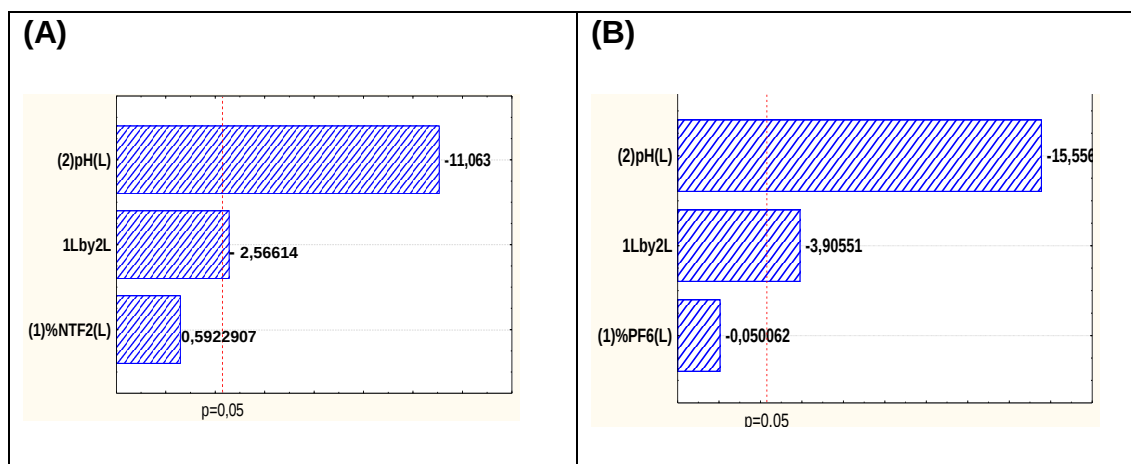
A Tabela 23 apresenta a matriz de planejamento com os valores originais (não codificados) utilizados nos experimentos de extração, bem como as respostas obtidas neles, ou seja, a porcentagem de fenóis extraídos com os líquidos iônicos BMIM.NTF₂ e BMIM.PF₆.

Tabela 22 – Matriz de planejamento fatorial 2², com pontos axiais, e as respostas para MALLE-LI dos fenóis presentes na fração aquosa da pirólise das sementes de goiaba.

Ensaio	LI (%)	pH	Extração de fenóis (%)	
			BMIM.NTF ₂	BMIM.PF ₆
1	0,5	4	89,7	90,6
2	1,5	4	88,3	89,8
3	0,5	10	71,8	71,2
4	1,5	10	71,1	68,7
5	0,3	7	80,6	80,1
6	1,7	7	79,9	79,9
7	1	2,8	86	87,5
8	1	11,2	72,4	71,4
9	1	7	77,2	79,5
10	1	7	79,8	79,2
11	1	7	78,5	81,1
12	1	7	80	78,4

O diagrama de Pareto (Figura 28) indica as variáveis independentes significativas em ordem decrescente, e permite a avaliação da intensidade dos efeitos em relação aos parâmetros estudados na matriz resposta.

Figura 28 – Diagramas de Pareto com a estimativa dos efeitos significativos para a extração líquido-líquido assistida por micro-ondas com LIs (MALLE-LI), BMIM.NTF₂ (A) e BMIM.PF₆ (B).



No diagrama de Pareto foi observado (Figura 28 A), que o pH foi o fator mais significativo para a extração com BMIM.NTF₂, o diagrama mostra que com a diminuição do pH foram atingidas as maiores porcentagens de fenóis extraídos ao nível de significância de 5% ($p\text{-valor} < 0,05$). A interação entre os dois fatores também se apresentou significativa ($p\text{-valor} < 0,05$) porém a porcentagem do LI BMIM.NTF₂ não foi significativa apresentando $p\text{-valor} > 0,05$.

Para os experimentos realizados com o LI BMIM.PF₆ (Figura 28 B) foi possível observar que o comportamento se assemelhou ao do BMIM.NTF₂ com a diminuição do pH, melhores resultados foram alcançados, apresentando também o efeito significativo entre as interações das variáveis com $p\text{-valor} < 0,05$. Porém a porcentagem do BMIM.PF₆ não apresentou efeito significativo com $p\text{-valor} > 0,05$.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para determinar se os fatores estudados foram significativos no desempenho da extração com o LI BMIM.NTF₂. As interações entre as variáveis %BMIM.NTF₂/pH (1x2) mostraram efeito significativo, pois apresentaram $p\text{-valor}$ de 0,033327. O $p\text{-valor}$ relativo ao pH foi de 0,00004 o que indicou sua significância e a %BMIM.NTF₂ não foi significativa apresentando $p\text{-valor}$ de 0,570013.

Pode-se concluir que o modelo linear proposto tem um bom ajuste com os resultados experimentais em intervalo de confiança de 95%. O valor do coeficiente de regressão (R^2) para extração com BMIM.NTF₂ foi 0,9457. Esse valor não só indica que o modelo linear se adapta bem aos dados experimentais, mas também que 94,57% do efeito sobre a porcentagem de fenóis extraídos foi explicado pela variação dos parâmetros de otimização.

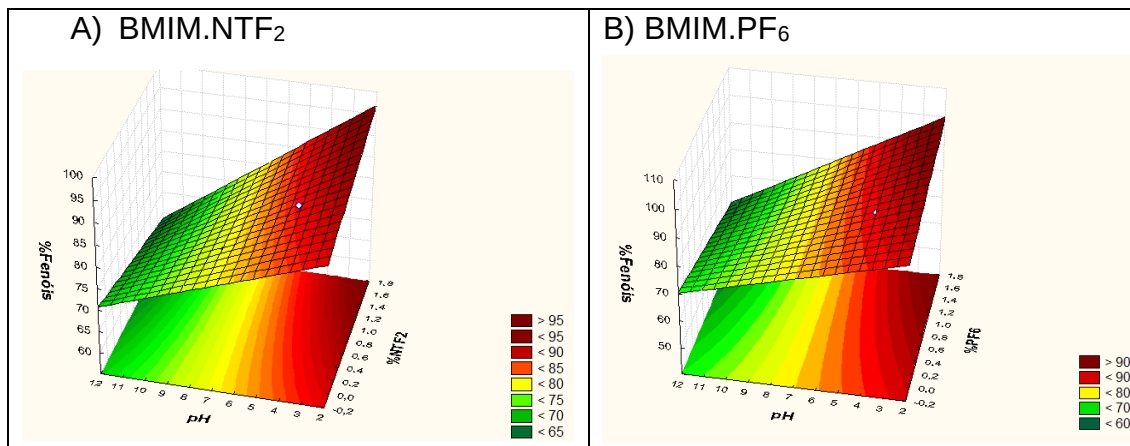
Foi também realizada a análise de variância (ANOVA) para a extração com BMIM.PF₆. As interações entre as duas variáveis mostraram efeito significativo, pois o p-valor foi $0,0045 < 0,05$. O p-valor do pH mostrou efeito significativo pois foi $< 0,05$ enquanto que para a variável %BMIM.PF₆ foi de 0,9613 não se apresentando significativo dessa forma. O valor do coeficiente de regressão (R^2) para o BMIM.PF₆ foi 0,97131, indicando que o modelo linear se adaptou bem aos dados experimentais, apresentando um valor mais alto que o coeficiente de regressão do BMIM.NTF₂. Mostrando com isso um modelo adequado para extrair fenóis da fração aquosa de pirólise com líquidos iônicos com um menor gasto de tempo e solvente na utilização do micro-ondas.

A Figura 29 mostra um gráfico de superfície de resposta obtido da análise do planejamento experimental tendo como resposta a porcentagem de fenóis extraídos em função das variáveis independentes pH e %BMIM.NTF₂.

A Figura 29A representa a superfície de resposta da %BMIM.NTF₂ *versus* pH na extração por micro-ondas. Por meio da análise das superfícies de resposta, as melhores condições, dentro das condições experimentais foram determinadas. Pode-se concluir a partir da Figura 29A, que picos mais altos podem ser esperados em valores de pH mais baixos e %BMIM.NTF₂ mais alta.

A Figura 29B mostra a superfície de resposta da %BMIM.PF₆ *versus* pH na extração por MALLE. Esta figura assemelha-se a do BMIM.NTF₂ em que melhores resultados foram encontrados a pH mais baixos e %BMIM.PF₆ mais altas.

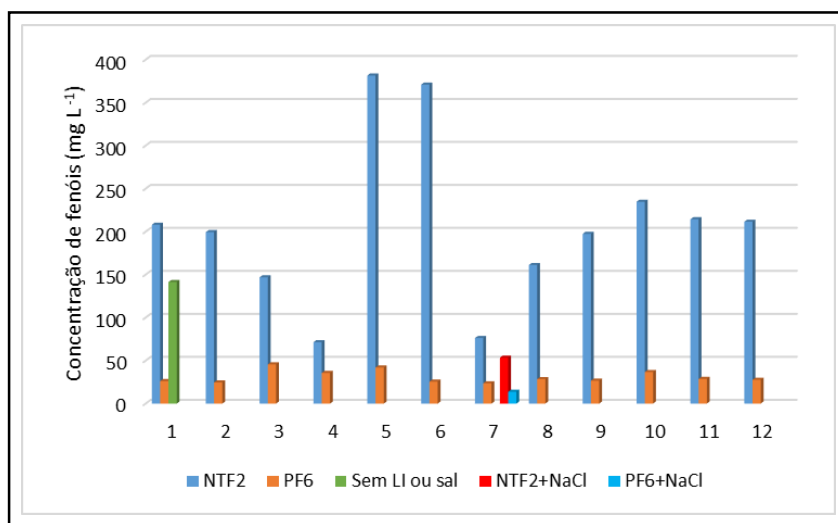
Figura 29 – Gráficos de superfície de resposta para (A) %BMIM.NTF₂ versus pH, (B) %BMIM.PF₆ versus pH para a percentagem de fenóis totais extraídos por MALLE.



4.12 Extração Líquido-Líquido Assistida por Micro-ondas com líquidos Iônicos (MALLE- LI) para a quantificação de fenóis por GC/MS.

A extração líquido-líquido assistida por micro-ondas utilizou o acetato de etila como solvente extrator, com ou sem solução de cloreto de sódio (100 g L⁻¹) ou LIs à base de imidazólio BMIM.NTF₂ e BMIM.PF₆. A soma da concentração dos fenóis quantificados por GC/MS são mostrados na Figura 30. As condições do planejamento experimental foram descritas na Tabela 9.

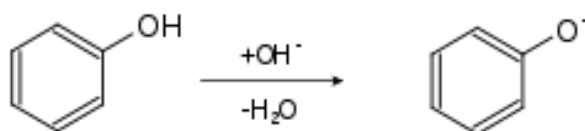
Figura 30 – Concentração de fenóis na fração aquosa da pirólise da semente de goiaba, após MALLE-LI com acetato de etila (1: 2) e LI+NaCl nos experimentos de 1 a 12 com variação no pH e na percentagem de LIs.



A partir dos resultados, foi possível observar que o líquido iônico BMIM.NTF₂ apresentou melhor desempenho do que o líquido iônico BMIM.PF₆ em todos os experimentos. O parâmetro de polaridade é considerado deficiente para entender o comportamento de solventes complexos como LI, que possuem múltiplos mecanismos de interação com os solutos. Além das interações diretas solvente-soluto, as interações ânions-cátions dentro do solvente são importantes para os LIs, tendo íons com fortes interações eletrostáticas dependentes de pH [106]. O pH da solução é crucial, pois controla a extensão da ionização dos fenóis.

Nos experimentos 5 e 6, com o LI BMIM.NTF₂, onde o pH da fração aquosa foi ajustado em 7 houve maior concentração de fenóis. Isso pode ser explicado pois na faixa de pH ≤ 7 a fração das espécies em soluções aquosas existem na forma molecular. A análise da influência do pH na extração mostra que o pH da solução deve ser menor que pK_a para obter uma boa recuperação [137]. Verificou-se que a extração de fenóis diminuiu no pH básico (> 7) experimentos 3 e 4. A razão é que, se a solução aquosa é básica, a formação do fenolato (Figura 31) correspondente inibe a formação de ligações de hidrogênio [100]. Esses resultados corroboram com Fan et al. que trabalharam com cinco tipos de fenóis de desregulação do sistema endócrino e esses foram extraídos quase quantitativamente a partir da solução aquosa em LIs a pH ≤ 7 [139].

Figura 31 – Formação do fenolato a pH básico



Os LIs baseados em imidazólio contendo os ânions [PF₆] e [NTF₂] foram testados como agentes de separação para a extração de diferentes compostos fenólicos devido às suas características hidrofóbicas obtendo bons resultados

[139, 144, 146-148]. Nesse trabalho, porém é possível observar (Figura 30) que o BMIM.PF₆ apresentou as menores concentrações quando usado na MALLE-LI. Este líquido iônico apresenta alta viscosidade (371 cP a 20 °C) o que acarreta dificuldade de interação com as moléculas e reflete na sua capacidade de absorver energia de micro-ondas responsável pela rotação molecular. Com alta viscosidade a mobilidade molecular é reduzida, dificultando o alinhamento das moléculas com o campo de magnético do micro-ondas. Portanto, o calor produzido pela rotação dipolar diminui e, considerando que a maior dissipação ocorre quanto maior for esse fator, mais rápido o calor será transferido para o solvente [76, 136]. Enquanto que os LIs baseados no ânion bis (trifluorometilsulfonil) imida - [NTF₂] possuem viscosidade relativamente baixa, o BMIM.NTF₂ com viscosidade de 52 cP a 20 °C [145] apresentou dessa forma maiores rendimentos.

Dentro das técnicas de extração, a adição de sal na solução da amostra pode aumentar a força iônica da solução e reduzir a solubilidade do eletrólito fraco, aumentando assim a eficiência de extração do analito. Como uma das fases é aquosa, as moléculas de água terão preferência em solvatar o sal, diminuindo a interação intermolecular com os fenóis, facilitando a transferência de massa para a fase orgânica [144, 149]. Nesse experimento semelhantemente ao que foi observado para os fenóis totais, a adição do sal com os LIs não favoreceu a extração dos fenóis, possivelmente devido a competição entre os íons do sal e dos LIs.

O experimento sem LI ou sal apresentou resultado inferior ao do LI BMIM.NTF₂ nas mesmas condições realizadas, mostrando a eficiência da aplicação desse líquido iônico como co-solvente na extração desses fenóis. As concentrações dos fenóis extraídos com o LI BMIM.PF₆ foram baixas, não justificando a utilização deste líquido iônico para a extração desses fenóis.

Na análise dos fenóis quantificados individualmente foi possível observar que na extração por MALLE-LI na presença de líquido iônico BMIM.NTF₂ o 2,6-dimetoxifenol apresentou-se o composto majoritário em alguns experimentos. No experimento 1 a pH=4 o guaiacol apresentou 38,5% do total de fenóis quantificados e o 2,6-dimetoxifenol 32,7%. No experimento 5 em pH=7, o 2,6-

dimetoxifenol apresentou 39,6% do total enquanto que o guaiacol apresentou 37,9%, essa diferença aumentou no experimento 3 em pH=10 em que o 2,6-dimetoxifenol foi 40,2% e o guaiacol 34,6%. Nos demais fenóis pouca mudança foi observada de um experimento em relação ao outro, por exemplo a porcentagem do fenol variou em torno de 13% e do o-catecol em torno de 3% (Tabela com as concentrações em que se basearam os cálculos encontra-se no Apêndice E).

Comparando ainda o uso do líquido iônico nas duas técnicas de extração MALLE-LI e UALLE-LI, o método de extração assistida por micro-ondas utilizado no presente trabalho proporcionou maior eficiência de extração em comparação à extração assistida por ultrassom com o LI BMIM.NTF₂, apresentando no experimento 5 da MALLE-LI concentração de 381,55 mg L⁻¹ enquanto que a concentração máxima com ultrassom foi encontrada no experimento 6 com 148,17 mg L⁻¹ (Tabelas nos Apêndices A e B). Geralmente, o efeito que as ondas de ultrassom e cavitação produzem, facilitam a liberação de compostos extraíveis melhorando o transporte de massa, mas o aquecimento localizado das micro-ondas mostrou-se mais eficaz [138]. O processo de extração assistida por micro-ondas exigiu aproximadamente 6 vezes menos tempo, que a extração por ultrassom para obter extratos com concentração semelhantes.

Até o momento não foram encontrados na literatura trabalhos envolvendo extração de fenóis da fração aquosa do bio-óleo com o auxílio do micro-ondas e trabalhado também o efeito das micro-ondas sobre a eficiência de extração dos LIs.

Para estabelecer uma comparação entre os resultados da MALLE-LI obtidos por UV-vis e GC/MS, as concentrações dos fenóis totais obtidas por UV-vis e o somatório dos fenóis quantificados por GC/MS foram organizados na Tabela 23.

Tabela 23 – Concentrações dos fenóis totais por UV-vis e o somatório dos fenóis por GC/MS, em mg L⁻¹, na extração com MALLE-LI com BMIM.NTF₂.

Experimentos	UV/vis	GC/MS	% Fenóis Quantificados
1	2170,3	207,9	9,6
2	2110,3	199,3	9,4
3	1627,4	146,8	9,0
4	1515,2	71,3	4,7
5	1421,8	381,5	26,8
6	1272,6	370,9	29,2
7	1913,3	76,3	4,0
8	1531,2	161,1	10,5
9	1356,5	197,3	14,5
10	1356,5	234,6	17,3
11	1389,1	214,4	15,4
12	1393,8	211,5	15,3

Os fenóis quantificados chegaram no máximo 29,15%, o restante foi formado por fragmentos de fenóis da lignina ou outros fragmentos provenientes da lignina. O experimento 7 obteve a menor concentração de fenóis quantificados (4,0%) com 1% de LI e pH 2,8.

Em pH≤7 foi possível quantificar melhor os monômeros de fenóis por GC/MS, porém o percentual quantificado diminuiu a pH>7, mostrando que nestes valores de pH podem haver alteração no equilíbrio no meio com dímeros ou compostos fenólicos maiores que não foi possível quantificar em GC/MS. Esses compostos maiores foram melhor extraídos a pH<7.

5.0 CONCLUSÕES

O o-catecol foi o fenol encontrado em maior concentração na fração aquosa apresentando mais de 32% do total dentre os fenóis quantificados da primeira pirólise. Porém, na segunda pirólise o guaiacol e o 2,6 dimetoxifenol foram encontrados em maior concentração. Estes fenóis da fração aquosa podem ser aproveitados nas biorrefinarias para produção de resinas fenólicas, que têm diversas aplicações, como materiais de isolamento térmico, adesivos, pós moldagem, resinas laminadas, revestimento de superfícies e compósitos.

No estudo da extração de fenóis usando solvente convencional e LIs como co-solvente, o líquido iônico BMIM.NTF₂ foi considerado um co-solvente eficaz que permitiu maior extração dos fenóis quantificados. Os resultados experimentais revelam que a extração dos fenóis é altamente influenciada pelo pH da fração aquosa, com maior rendimento em pH≤7. Os fenóis quantificados chegaram no máximo 20,2% do total de fenóis na UALLE e 29,2% na MALLE.

O uso do ultrassom acelerou a taxa de transferência de massa de analitos da fração aquosa para o solvente quando comparada a LLE convencional, porém a metodologia de extração líquido-líquido assistida por micro-ondas mostrou-se mais eficiente com menor volume de solvente utilizado, menor tempo de extração e maior rendimento. Ambas as técnicas apresentaram recuperações acima de 80% demonstrando que podem ser utilizadas na extração destes compostos. O processo de extração assistida por micro-ondas exigiu aproximadamente 6 vezes menos tempo, que a extração por ultrassom para obter extratos com concentração semelhantes.

Os compostos fenólicos da fração aquosa, obtida da pirólise da semente de goiaba, foram extraídos por diferentes métodos, extração líquido-líquido convencional, extração líquido-líquido assistida por ultrassom (UALLE) e extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE). A MALLE se mostrou mais eficiente em relação as demais com extração superior a 53% em comparação com a UALLE e esta apresentou extração superior a 125% quando comparada a extração líquido-líquido convencional.

As micro-ondas atuaram melhorando a dispersão do solvente na amostra enquanto aceleraram a partição dos compostos da amostra para o solvente. O planejamento experimental indicou que dentre as variáveis estudadas as estatisticamente significativas dentro de um limite de confiança de 95% e as demais condições foram favoráveis para a MALLE-LI como melhor extração com 2 mL de acetato de etila, a potência do micro-ondas 200 W, o tempo 240 s e o LI BMIM.NTF₂, porém o planejamento experimental não chegou a uma condição ótima.

6.0 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- ✓ III Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Caracterização e quantificação de compostos fenólicos do sistema água/bio-óleo da pirólise de semente de goiaba. Novembro, 2017.
- ✓ 19º Encontro Nacional de Química Analítica e 7º Congresso Iberoamericano de Química Analítica. Extração assistida por ultrassom de compostos fenólicos da fração aquosa do bio-óleo da semente de goiaba. Setembro, 2018.
- ✓ 19º Encontro Nacional de Química Analítica e 7º Congresso Iberoamericano de Química Analítica. Estudo do comportamento de líquidos iônicos na partição de água/bio-óleo em sistemas de ultrassom de baixa frequência. Setembro, 2018.
- ✓ VIII SBQ Regional Nordeste e X Encontro Estadual de Química (ENESQUIM). Extração de compostos fenólicos da fração aquosa do bio-óleo de semente de goiaba via extração sequencial com solventes orgânicos. Setembro, 2018.
- ✓ 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. *Extraction of organic compounds in aqueous fraction of bio-oil*. Maio, 2019.
- ✓ 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. *Microwave-assisted liquid-liquid extraction of phenolic compounds from the aqueous bio-oil fraction of guava seed*. Maio, 2019.
- ✓ XVII Latin American Symposium on Chromatography and Related Techniques (COLACRO). *Kinetics of extraction of phenolic compounds from the aqueous fraction of the pyrolysis process*. Julho, 2019.
- ✓ XVII Latin American Symposium on Chromatography and Related Techniques (COLACRO). *Identification and quantification of phenolic*

compounds present in the extract of aqueous fraction of bio-oil. Julho, 2019.

- ✓ XVII Latin American Symposium on Chromatography and Related Techniques (COLACRO). *Ultrasound assisted liquid-liquid extraction of phenol, guaiacol, o-catechol and eugenol from aqueous fraction of guava seed bio-oil.* Julho, 2019
- ✓ Livro aceito para publicação capítulo - "Fração Aquosa: Principais Tópicos". Editora: Brazil Publishing.

7.0 TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar o efeito salting-out através da utilização de diferentes sais para a extração assistida por ultrassom e micro-ondas;
- ✓ Realizar extrações em série para aumentar a recuperação dos analitos;
- ✓ Otimização do processo de extração;
- ✓ Modelagem termodinâmica para explicação das técnicas de extração testadas.

REFERÊNCIAS

8.0 REFERÊNCIAS

- [1] CHENG, T.; HAN, Y.; ZHANG, Y.; XU, C. Molecular composition of oxygenated compounds in fast pyrolysis bio-oil and its supercritical fluid extracts. *Fuel*. 2016, 172, 49–57.
- [2] SHURONG, W.; GONGXIN, D.; HAIPING, Y.; ZHONGYANG, L. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017, 62, 33 – 86.
- [3] VOLPE, R.; ZABANIOTOU, A. A.; SKOULOU, V. Synergistic Effects between Lignin and Cellulose during Pyrolysis of Agricultural Waste. *Energy Fuels*. 2018, 32, 8420–8430.
- [4] TINWALA, F.; MOHANTY, P.; PARMAR, S.; PATEL, A.; PANT, K. K. Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolyser: Product yields and its characterization. *Bioresource Technology*. 2015, 188, 258-264.
- [5] POLIDOROA, A. S.; SCAPINA, E.; LAZZARIA, E.; SILVA, A. N.; SANTOS, A. L.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A. Valorization of coffee silverskin industrial waste by pyrolysis: From optimization of bio-oil production to chemical characterization by GC × GC/qMS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018, 129, 43-52.
- [6] SANTOS, W. N. L. ; SAUTHIER, M. C. S.; SANTOS, A. M. P.; SANTANA, D. A., AZEVEDO R. S. A.; CALDAS, J. C. Simultaneous determination of 13 phenolic bioactive compounds in guava (*Psidium guajava* L.) by HPLC-PAD with evaluation using PCA and Neural Network analysis (NNA). *Microchemical Journal*. 2017, 133, 583-592.
- [7] BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*. 2012, 38, 68–94.
- [8] MUKARAKATE, C.; EVANS, R. J.; DEUTCH, S.; EVANS, T.; STARACE, A. K.; DAM, J. T.; WATSON, M. J.; MAGRINI, K. Reforming Biomass Derived Pyrolysis Bio-oil Aqueous Phase to Fuels. *Energy Fuels* 2017, 31, 1600–1607.

- [9] XU, R.; FERRANTE, L.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011, 91, 263-272.
- [10] CARVALHO, L.; FURUSJÖ, E.; KIRTANIA, K., WETTERLUND, E.; LUNDGREN, J.; ANHEDEN, M.; WOLF, J. Techno-economic assessment of catalytic gasification of biomass powders for methanol production. *Bioresource Technology*. 2017, 237, 167-177.
- [11] MAMAEVA, A.; TAHMASEBI, A.; TIAN, L.; YU, J. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for production of phenolic-rich bio-oil. *Bioresource Technology*. 2016, 211, 382–389.
- [12] BUI, H.; TRAN, K.; CHEN, W. Pyrolysis of microalgae residues – A kinetic study. *Bioresource Technology*. 2016, 199, 362.
- [13] JIANG, Z.; ZHAO, P.; HU, C. Controlling the cleavage of the inter- and intra-molecular linkages in lignocellulosic biomass for further biorefining: A review. *Bioresource Technology*. 2018, 256, 466-477.
- [14] SCHROEDER, P.; NASCIMENTO, B. P.; ROMEIRO, G. A.; FIGUEIREDO, M. K.; VELOSO, M. C. C. Chemical and physical analysis of the liquid fractions from soursop seed cake obtained using slow pyrolysis conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017, 124, 161-174.
- [15] FORSTER-CARNEIROA, T.; BERNI, M.D.; DORILEO, I.L.; ROSTAGNO, M.A. Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil. *Resources, Conservation and Recycling*. 2013, 77, 78-88.
- [16] DO NASCIMENTO FILHO, W. B; FRANCO, C. R. Avaliação do Potencial dos Resíduos Produzidos Através do Processamento Agroindustrial no Brasil, *Revista Virtual Química*. 2015, 7, 1968-1987.
- [17] MAPA- Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento < <http://www.agricultura.gov.br/noticias/aprovada-candidatura-do-brasil-para->

integrar-se-aos-padroes-internacionais-de-frutas-e-hortalicas-da-ocde >
Acesso: 30 de julho de 2018.

[18] SANTOS, W. N. L. ; SAUTHIER, M. C. S.; SANTOS, A. M. P.; SANTANA, D. A., AZEVEDO R. S. A.; CALDAS, J. C. Simultaneous determination of 13 phenolic bioactive compounds in guava (*Psidium guajava* L.) by HPLC-PAD with evaluation using PCA and Neural Network analysis (NNA). *Microchemical Journal*. 2017, 133, 583-592.

[19] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística IBGE, Produção Agrícola Municipal 2016. Rio de Janeiro: IBGE, 2017. <
<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/se/pesquisa/15/0> > Acesso: em 21 de setembro de 2017.

[20] LEBLANC, J.; UCHIMIYA, M.; RAMAKRISHNAN, G.; CASTALDI, M. J.; ORLOV, A. Across-Phase Biomass Pyrolysis Stoichiometry, Energy Balance, and Product Formation Kinetics. *Energy Fuels*. 2016, 30, 6537–6546.

[21] SANTOS, R. M.; SANTOS, A. O.; SUSSUCHI, E. M.; NASCIMENTO, J. S.; LIMA, Á. S.; FREITAS, L. S. Pyrolysis of mangaba seed: Production and characterization of bio-oil. *Bioresource Technology*. 2015, 196, 43-48.

[22] BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*. 2012, 38, 68–94.

[23] FAN, L.; ZHANG, Y.; LIU, S.; ZHOU, N.; CHEN, P.; CHENG, Y.; ADDY, M.; LU, Q.; OMAR, M. M.; LIU, Y.; WANG, Y.; DAI, L.; ANDERSON, E.; PENG, P.; LEI, H.; RUAN, R. Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters. *Bioresource Technology*. 2017, 241, 1118-1126.

[24] GOUDA, N.; SINGH, R. K.; MEHER, S.N.; PANDA, A. K. Production and characterization of bio-oil and biochar from flax seed residue obtained from supercritical fluid extraction industry. *Journal of the Energy Institute*. 2017, 90, 265-275.

- [25] INTANI, K.; LATIF, S.; CAO, Z.; MÜLLER, J. Characterisation of biochar from maize residues produced in a self-purging pyrolysis reactor. *Bioresource Technology*. 2018, 265, 224-235.
- [26] LI, C.; XIONGA, Y.; QU, Z.; XU, X.; HUANG, Q.; HUANG, G. Impact of biochar addition on soil properties and water-fertilizer productivity of tomato in semi-arid region of Inner Mongolia, China. *Geoderma*. 2018, 331,100-108.
- [27] YIN, Z.; LIU, Y.; LIU, S.; JIANG, L.; TAN, X.; ZENG, G.; LI, M.; LIU, S.; TIAN, S.; FANG, Y. Activated magnetic biochar by one-step synthesis: Enhanced adsorption and coadsorption for 17 β -estradiol and copper. *Science of the Total Environment*. 2018, 639, 1530-1542.
- [28] XU, Y.; DENG, F.; PANG, Q.; HE, S.; XU, Y.; LUO, G.; YAO, H. Development of waste-derived sorbents from biomass and brominated flame retarded plastic for elemental mercury removal from coal-fired flue gas, *Chemical Engineering Journal*. 2018, 350, 911–919.
- [29] XIONG, X. ; YU, I K.M ; CAO, L. ; TSANG, D. C.W ; ZHANG, S. ; OK, Y. S. A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis. biofuel production, and pollution control. *Bioresource Technology*. 2017, 246, 254-270.
- [30] MOLTÓ, J.; BARNETO, A. G.; ARIZA, J.; CONESA, J. A. Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013, 103,167-172.
- [31] YU, H.; WU, Z.; CHEN, G. Catalytic gasification characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin. *Renewable Energy*. 2018, 121, 559-567.
- [32] REN, S.; YE, X. P.; BOROLE, A. P. Separation of chemical groups from bio-oil water-extract via sequential organic solvent extraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017, 123, 30–39.
- [33] OASMAA, A.; CZERNIK, S. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users. *Energy & Fuels*. 1999, 13, 914-921.

- [34] AYSU, T. Catalytic pyrolysis of *Eremurus spectabilis* for bio-oil production in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and character. *Fuel Processing Technology*. 2015, 129, 24–38.
- [35] ABOU-YOUSEF, H.; HASSAN, E. B. Efficient utilization of aqueous phase bio-oil to furan derivatives through extraction and sugars conversion in acid-catalyzed biphasic system. *Fuel*. 2014, 137, 115–121.
- [36] KANAUIA, P. K.; SHARMA, Y.K.; GARG, M.O., TRIPATHI, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014, 105, 55-74.
- [37] PAPARI, S.; HAWBOLDT, K.; HELLEUR, R. Pyrolysis: A Theoretical and Experimental Study on the Conversion of Softwood Sawmill Residues to Biooil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015, 54, 605–611.
- [38] MENDONÇA, F. G.; GOMES, J. P. M.; TRISTÃO, J. C.; ARDISSON, J. D.; SOARES, R. R.; LAGO, R. M. Novel reductive extraction process to convert the bio-oil aqueous acid fraction into fuels with the recovery of iron from wastes. *Fuel* 2016, 184, 36–41.
- [39] ZHAO, C.; HE, J.; LEMONIDOU, A. A.; LI, X.; LERCHER, J. A. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes. *Journal of Catalysis*. 2011, 280, 8–16.
- [40] POZO, C. DEL; BARTROLÍ, J.; PUY, N.; FÀBREGAS, E. Separation of value-added chemical groups from bio-oil of olive mill waste. *Industrial Crops and Products*. 2018, 125, 160-167.
- [41] KANAUIA, P. K.; NAIK, D. V.; TRIPATHI, D.; SINGH, R; PODDAR, M. K.; KONATHALA, L.N. S. K.; SHARMA, Y. K. Pyrolysis of *Jatropha Curcas* seed cake followed by optimization of liquid–liquid extraction procedure for the obtained bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016, 118, 202–224.

- [42] LI, X.; MORENO, L. C.; LUQUE, S. R.G. O.; REHMANN, L.; KERSTEN, S. R.A.; SCHUUR, B. Aromatics extraction from pyrolytic sugars using ionic liquid to enhance sugar fermentability. *Bioresource Technology*. 2016, 216, 12–18.
- [43] VITASARI, C. R.; MEINDERSMA, G.W.; HAAN, A. B. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. *Bioresource Technology*. 2011, 102, 7204–7210.
- [44] LEWIS, A.J.; REN, S.; YE, X.; KIM, P.; LABBE, N.; BOROLE, A.P. Hydrogen production from switchgrass via an integrated pyrolysis–microbial electrolysis process. *Bioresource Technology*. 2015, 195, 231-241.
- [45] ZHU, G.; CHENG, G.; LU, T.; CAO, Z.; WANG, L.; LI, Q.; FAN, J. An ionic liquid functionalized polymer for simultaneous removal of four phenolic pollutants in real environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*. 2019, 373, 347–358.
- [46] CHAN, J. K.S ; DUFF, S. J.B. Methods for mitigation of bio-oil extract toxicity. *Bioresource Technology*. 2010, 101, 3755-3759.
- [47] KALAM, S.; CHEN, N.; BORAZJANI, H.; NEJAD, M. Comparative analysis of different lignins as phenol replacement in phenolic adhesive formulations. *Industrial Crops and Products*. 2018, 125, 520-528.
- [48] LI, H.;XU, Q.; XUE, H.; YAN, Y. Catalytic reforming of the aqueous phase derived from fast-pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*. 2009, 34, 2872-2877.
- [49] ZHOU, M.; XIAO, G.; WANG, K.; JIANG, J. Catalytic conversion of aqueous fraction of bio-oil to alcohols over CNTsupported catalysts. *Fuel*. 2016, 180, 749-758.
- [50] REN, S.; YE, X. P. Stability of crude bio-oil and its water-extracted fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018, 132, 151-162.
- [51] MACIEL, G. P. S.; MACHADO, M. E.; BARBARA, J. A.; MOLIN, D. D.; CARAMAO, E. B.; JACQUES, R. A. GC × GC/TOFMS analysis concerning the

identification of organic compounds extracted from the aqueous phase of sugarcane straw fast pyrolysis oil. *Biomass and Bioenergy*. 2016, 85, 198-206.

[52] BHARTI, A.; BANERJEE, T. Enhancement of bio-oil derived chemicals in aqueous phase using ionic liquids: Experimental and COSMO-SAC predictions using a modified hydrogen bonding expression. *Fluid Phase Equilibria*. 2015, 400, 27-37.

[53] WUNSCH, D. S.; VALENZUELA, B. R.; KAISER, B. L.D.; VICTRY, K.; WOODRUFF, D. Method development for comprehensive extraction and analysis of marine toxins: Liquid-liquid extraction and tandem liquid chromatography separations coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Talanta*. 2018, 187, 302-307.

[54] WOO, B.; PARK, J.-H; KIM, S.; LEE, J.; CHOI, J.-H; PYO, H. Determination of six iodotrihalomethanes in drinking water in Korea. *Science of the Total Environment*. 2018, 640, 581-590.

[55] NOAH, N.F.M; JUSOH, N.; OTHMAN, N.; SULAIMAN, R.N.R.; PARKER, N.A.M.K. Development of stable green emulsion liquid membrane process via liquid-liquid extraction to treat real chromium from rinse electroplating wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018, 66, 231-241.

[56] SUNDARARAJAN, S., KARTHIKEYAN, R., KHADANGA, M.K. Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Ennore estuary and coastal waters, Chennai, India *Asian Journal of Chemistry*. 2016, 28, 35-38.

[57] TURNER, NW; SUBRAHMANYAM, S.; PILETSKY, AS. Métodos analíticos para determinação de micotoxinas: uma revisão. *Analytica Chimica Acta*. 2009, 632, 168-180.

[58] WEI, Y.; LEI, H.; WANG, L.; ZHU, L. ZHANG, X.; LIU, Y.; CHEN, S.; AHRING, B. Liquid-Liquid Extraction of Biomass Pyrolysis Bio-oil. *Energy Fuels*. 2014, 28, 1207-1212.

[59] VINATORU, M.; MASON, T. J.; CALINESCU, I. Ultrasonically assisted extraction (UAE) and microwave assisted extraction (MAE) of functional

compounds from plant materials. *Trends in Analytical Chemistry*. 2017, 97, 159-178.

[60] CASTRO, L.; CAPOTE, F. P. Chapter 1 Introduction: Fundamentals of ultrasound and basis of its analytical uses. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. 2007, 26, 1-398.

[61] CHEMAT, F.; ROMBAUT, N.; SICAIRE, A.; MEULLEMIESTRE, A.; FABIANO-TIXIER, A.; ABERT-VIAN, M. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017, 34, 540–560.

[62] VERNÈS, L.; VIAN, M.; CHEMAT, F. Ultrasound and Microwave as Green Tools for Solid-Liquid Extraction. *Liquid-Phase Extraction*. 2020, chapter 12, 355-374.

[63] KHEZELI, T.; DANESHFAR, A. Synthesis and application of magnetic deep eutectic solvents: Novel solvents for ultrasound assisted liquid-liquid microextraction of thiophene, *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017, 38, 590-597.

[64] JOHNA, J. J.; KUHNA, S.; BRAEKENB, L.; GERVENA, T. V. Effect of fluid properties on ultrasound assisted liquid-liquid extraction in a microchannel, *Ultrasonics – Sonochemistry*. 2018, 42, 68-75.

[65] PRADAL, D.; VAUCHEL, P.; DECOSSIN, S.; DHULSTER, P.; DIMITROV, K. Kinetics of ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from food by-products: Extraction and energy consumption optimization. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016, 32, 137–146.

[66] OZCAN, S.; TOR, A.; AYDIN, M. E. Application of ultrasound-assisted emulsification-microextraction for the analysis of organochlorine pesticides in Waters, *water research*. 2009, 43, 4269-4277.

[67] MAKOS, P.; FERNANDES, A.; PRZYJAZNY, A.; BOCZKAJ, G. Sample preparation procedure using extraction and derivatization of carboxylic acids from aqueous samples by means of deep eutectic solvents for gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A*. 2018, 1555, 10-19.

- [68] WANG, H.; HU, L.; LIU, X.; YIN, S.; LU, R.; ZHANG, S.; ZHOU, W.; GAO, H. Deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of ultraviolet filters in water samples. *Journal of Chromatography A*. 2017, 1516, 1–8.
- [69] YAN, H.; LIU, B.; DU, J.; YANG, G.; ROW, K. H. Ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of six pyrethroids in river water. *Journal of Chromatography A*. 2010, 1217, 5152–5157.
- [70] GUAN, J.; ZHANG, C.; WANG, Y.; GUO, Y.; HUANG, P.; ZHAO, L. Simultaneous determination of 12 pharmaceuticals in water samples by ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2016, 408, 8099-8109.
- [71] VÁZQUEZ, M. M. P.; VÁZQUEZ, P. P.; GALERA, M. M.; GARCÍA, M. D. G.; UCLÉS, A. Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction coupled with liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry for simultaneous analysis of pharmaceuticals in wastewaters. *Journal of Chromatography A*. 2013, 1291, 19-26.
- [72] BUSSEMAKER, M. J.; ZHANG, D. Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, 52, 3563-3580.
- [73] SUL' MAN, E. M.; SUL' MAN, M. G.; PRUTENSKAYA, E. A. Effect of Ultrasonic Pretreatment on the Composition of Lignocellulosic Material in Biotechnological Processes. *Catalysis in Industry*. 2011, 3, 28-33.
- [74] REZANIA, S.; ORYANI, B.; CHO, J.; TALAIEKHOZANI, A.; SABBAGH, F.; HASHEMI, B.; RUPANI, P. F.; MOHAMMADI, A. A. Different pretreatment technologies of lignocellulosic biomass for bioethanol production: An overview. *Energy*. 2020, 199, 117457.

- [75] MUTHUVELU, K. S.; RAJARATHINAM, R.; KANAGARAJ, L. P.; RANGANATHAN, R. V.; DHANASEKARAN, K.; MANICKAM, N. K. Evaluation and characterization of novel sources of sustainable lignocellulosic residues for bioethanol production using ultrasound-assisted alkaline pre-treatment. *Waste Management*. 2019, 87, 368-374.
- [76] LLOMPART, M.; GARCIA-JARES, C.; CELEIRO, M.; DAGNAC, T. Microwave-Assisted Extraction, *Encyclopedia of Analytical Science*, 3rd ed., 2018.
- [77] SEOANE, P. R.; FLÓREZ-FERNÁNDEZ, N.; PIÑEIRO, E. C.; GONZÁLEZ, H. D., Chapter 6 - Microwave-Assisted Water Extraction, *Water Extraction of Bioactive Compounds, From Plants to Drug Development*, 2017, 163-198.
- [78] FARHAT, A.; FABIANO-TIXIER, A.S.; MAATAOUI, M.E.; MAINGONNAT, J.F.; ROMDHANE, M.; CHEMAT, F. Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: kinetic data, extract's global yield and mechanism. *Food Chemistry*. 2011, 125, 255-261.
- [79] LIDSTROEM, P., TIERNEY, J., WATHEY, B., WESTMAN, J., 2001. Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron*. 2001, 57, 9225-9283.
- [80] WANG, Z.; HU, J.; DU, H.; HE, S.; LI, Q.; ZHANG, H. Microwave-assisted ionic liquid homogeneous liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of anthraquinones in *Rheum palmatum* L. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2016, 125, 178–185.
- [81] HU, M.; WU, L.; SONG, Y.; LI, Z.; MA, Q.; ZHANG, H.; WANG, Z. Determination of Sudan Dyes in Juice Samples via Solidification of Ionic Liquid in Microwave-Assisted Liquid-Liquid Microextraction Followed by High-Performance Liquid Chromatography. *Food Analytical Methods*, 2016, 9, 2124–2132.
- [82] MICHAŁOWICZ, J.; DUDA, W. Phenols-Sources and Toxicity, Review. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2007, 16, 347-362.

- [83] BRUICE, P.Y. Organic chemistry, fourth edition. Pearson Prentice Hall. 2006, 1, p. 280.
- [84] "TOXNET Databases". United States National Library of Medicine. Toxicology Data Network. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7948>> Acesso: 15 de setembro de 2018.
- [85] HIGGINS, C. L.; FILIP, S. V.; AFSAR, A.; HAYES, W. Increasing the antioxidant capability via the synergistic effect of coupling diphenylamine with sterically hindered phenol. *Tetrahedron*. 2019, 75, 130759.
- [86] LUZARDO-OCAMPO, I.; RAMIREZ-JIMÉNEZ, A. K.; CABRERA-RAMIREZ, A. H. N.; CAMPOS-VEGA, R., LOARCA-PINA, G., GAYTÁN-MARTÍNEZ, M. Impact of cooking and nixtamalization on the bioaccessibility and antioxidant capacity of phenolic compounds from two sorghum varieties. *Food Chemistry*. 2020, 309, 125684.
- [87] NAVES, V.M.L.; SANTOS, M.H.; RIBEIRO, I.S.; SILVA, C.A. ; SILVA, N.C. ; SILVA, M.A.; SILVA, G.A.; DIAS, A.L.T.; IONTA, M.; DIAS, D.F. Antimicrobial and antioxidant activity of *Garcinia brasiliensis* extracts. *South African Journal of Botany*. 2019, 124, 244-250.
- [88] XIAO-KE, Z.; YAN-GANG, C.; YING-YING, K.; YAN-LI, Z.; FANG, L.; JIAN-HONG, G.; XUAN, Z.; HAI-XUE, K.; WEI-SHENG F. Phenolic constituents from the root bark of *Morus alba* L. and their cardioprotective activity in vitro. *Phytochemistry*. 2017, 135, 128-134.
- [89] KAMPA, M.; ALEXAKI, V.I.; NOTAS, G.; NIFLI, A. P.; NISTIKAKI, A.; HATZOGLU, A.; BAKOGEORGOU, E.; KOUIMTZOGLU, E.; BLEKAS, G.; BOSKOU, D.; GRAVANIS, A.; CASTANAS, E. Antiproliferative and apoptotic effects of selective phenolic acids on T47D human breast cancer cells: potential mechanisms of action. *Breast Cancer Research*. 2004, 6, 63.
- [90] NOUROZI, E.; HOSSEINI, B.; MALEKI, R.; MANDOULAKANI, B. A. Pharmaceutical important phenolic compounds overproduction and gene expression analysis in *Dracocephalum kotschyi* hairy roots elicited by SiO₂ nanoparticles. *Industrial Crops and Products*. 2019, 133, 435-446.

- [91] HAYES, P. E.; LUONG, J. H.T.; GILCHRIST, E. S.; BUZID, A.; GLENNON, J. D. Profiling of phenolic flavorings using core-shell reversed-phase liquid chromatography with electrochemical detection at a boron-doped diamond electrode. *Journal of Chromatography A*. 2020, 1612, 460649.
- [92] GUILLÉN, M.D.; IBARGOITIA, M.L. New components with potential antioxidant and organoleptic properties, detected for the first time in liquid smoke flavoring preparations. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 1998, 46, 1276-1285.
- [93] IKEGAMI, F.; SEKINE, T; FUJII, Y.; Anti-dermatophyte activity of phenolic compounds in “mokusaku-eki”. *Zasshi Yakugaku*. 1998, 118, 27-30.
- [94] J.J. BOZELL, J.E. HOLLADAY, D. JOHNSON, J.F. WHITE. Top value added chemicals from biomass. *Results Screen*, vol. II, Potential Candidates Biorefinery Lignin Rep. PNNL-16983. 2007.
- [95] SUZUKI, T.; NOZAKI, H.; YAMADA, T.; HOMMA, T. Preparation of wood tar-based phenol-resin adhesives. *Japan Wood Res Society*. 1992, 1-1-17, 113-0023.
- [96] RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Tannin–phenolic resins: Synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. *Composites Part B: Engineering*. 2012, 43, 2851-2860.
- [97] ABAFE, O. A.; CHOKWE, T. B.; OKONKWO, J. O.; MARTINCIGH, B. S. Alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in dust from homes, offices and computer laboratories: Implication for personal exposure via inadvertent dust ingestion. *Emerging Contaminants*. 2017, 3, 127-131.
- [98] ZAKI, M. S.; HAMMAM, AM.; YOUSEF, R. A.; FAWZI, O.; SHALABY, S. S. Phenols and phenolic compounds: sources, routes of exposure and mode of action. *Advances in Environmental Biology*. 2015, 9, 49-57.
- [99] EPA < <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf> > Acesso: 15 de outubro de 2018.

- [100] SAS, O. G.; DOMÍNGUEZ, I.; GONZÁLEZ, B.; DOMÍNGUEZ, Á. Liquid-liquid extraction of phenolic compounds from water using ionic liquids: Literature review and new experimental data using [C2mim]FSI. *Journal of Environmental Management*. 2018, 228, 475-482.
- [101] LAKSHMI, B. A.; BALASUBRAMANIAN, A.; VENKATESAN, S. Extraction of Phenol and Chlorophenols Using Ionic Liquid [Bmim]⁺[BF₄]⁻ Dissolved in Tributyl Phosphate. *Clean – Soil, Air, Water*. 2013, 41, 349–355.
- [102] MABROUK, A.; ERDOCIA, X.; ALRIOLS, M. G.; LABIDI, J. Economic analysis of a biorefinery process for catechol production from lignina. *Journal of Cleaner Production*. 2018, 198, 133-142.
- [103] CESARI, L.; CANABADY-ROCHELLE, L.; MUTELET, F. Separation of phenols from lignin pyrolysis oil using ionic liquid. *Separation and Purification Technology*. 2019, 209, 528–534.
- [104] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMIE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, Ed. LTC, 7^a edição. 2007.
- [105] CLAUS, J.; SOMMER, F. O.; KRAGL, U. Ionic liquids in biotechnology and beyond. *Solid State Ionics*. 2018, 314, 119–128.
- [106] ISOSAARI, P.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ M. Ionic liquid-based water treatment technologies for organic pollutants: Current status and future prospects of ionic liquid mediated technologies. *Science of The Total Environment*. 2019, 690, 604-619.
- [107] GARCÍA, M.J. S.; MARTÍNEZ, V.M. O.; FERNÁNDEZ, F.J. H.; RÍOS A.P.; MEDINA, J. Q. Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs). *Journal of Hazardous Materials*. 2017, 321, 484–499.
- [108] BHARTI, A.; BANERJEE, T. Enhancement of bio-oil derived chemicals in aqueous phase using ionic liquids: Experimental and COSMO-SAC predictions using a modified hydrogen bonding expression. *Fluid Phase Equilibria*. 2015, 400, 27–37.

- [109] KIM, G.; KIM, J. Enhancement of extraction efficiency of paclitaxel from biomass using ionic liquid-methanol co-solvents under acidic conditions. *Process Biochemistry*. 2015, 50, 989–996.
- [110] BLESIC, M.; LOPES, C. J. N.; GOMES, M.F. C.; REBELO, L.P.N. Solubility of alkanes, alkanols and their fluorinated counterparts in tetraalkylphosphonium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010, 12, 9685-9692.
- [111] RODRIGUEZ-PALMEIRO, I.; RODRIGUEZ-ESCONTRELA, I.; RODRIGUEZ, O.; ARCE, A.; SOTO, A. Characterization and interfacial properties of the surfactant ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium acetate for enhanced oil recovery. *RSC Adv.*, 2015, 5, 37392-37398.
- [112] LAZIDOU, D.; MASTROGEORGOPOULOS, S.; PANAYIOTOU, C. Thermodynamic characterization of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*. 2019, 277, 10-21.
- [113] LOPES, J.N.A. C.; PADUA, A.A.H. Nanostructural organization in ionic liquids. *Journal Physical Chemistry B*. 2006, 110, 3330-3335.
- [114] HUNT, P. A.; ASHWORTH C. R.; MATTHEWS, R. P. Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chemical Society Reviews*. 2015, 44, 1257-1288.
- [115] NEVES, C.M.S.S.; LEMUS, J.; FREIRE, M.G.; PALOMAR, J.; COUTINHO, J.A.P. Enhancing the adsorption of ionic liquids onto activated carbon by the addition of inorganic salts. *Chemical Engineering Journal*. 2014, 252, 305–310.
- [116] HANTAO, L. W.; TOLEDO, B. R.; AUGUSTO, F. Fases estacionárias de líquidos iônicos em cromatografia gasosa: fundamentos, avanços recentes e perspectivas. *Química Nova*. 2016, 39, 81-93.
- [117] PACHECO-FERNÁNDEZ, I.; PINO, V. Extraction With Ionic Liquids Organic Compounds. *Liquid-Phase Extraction*. 2020, Chapter 17, 499-537.
- [118] LI, X.; SASCHA, R.A.; KERSTEN, B. S. Extraction of acetic acid, glycolaldehyde and acetol from aqueous solutions mimicking pyrolysis oil cuts using ionic liquids. *Separation and Purification Technology*. 2017, 24, 498-505.

- [119] NASCIMENTO, J. S. Caracterização e melhoramento de bio-óleo proveniente de semente de goiaba - *Psidium guajava* L. Tese, Renorbio, UFS-SE, 2016.
- [120] CARDOSO, A.R.T. Aproveitamento dos resíduos da cana de açúcar na produção de bio-óleo visando a aplicação para fins energéticos. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju - SE, 2018.
- [121] ALVIM, H. G. O. Reações multicomponentes: Investigações mecanísticas, atividade biológica e bioimageamento. Tese de doutorado, Instituto de Química-UnB, 2017.
- [122] ASIKKALA, J. Application of ionic liquids and microwave activation in selected organic reactions. *Acta Universitatis Ouluensis*. A 502, 2008.
- [123] FERREIRA, P. V. Estatística experimental aplicada à agronomia. 3. ed. Maceió, AL: Edufal, 2000.
- [124] DOLATTO, R. G.; MESSERSCHMIDT, I.; PEREIRA, B. F.; SILVEIRA, C. A. P.; ABATE, G. Determination of Phenol and o-Cresol in Soil Extracts by Flow Injection Analysis with Spectrophotometric Detection. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2012, 23, 970-976.
- [125] YULIANIA, G.; CHAFFEEB, A. L.; GARNIER, G. UV-induced colour generation of pulp and paper mill effluents as a proxy of ligno-cellulosic biorefinery wastewater. *Journal of Water Process Engineering*. 2019, 29, 100781.
- [126] BROOKS, V.; LEWIS, A. J.; DULIN, P.; BEEGLE, J. R.; RODRIGUEZ, M. JR.; BOROLE, A. P. Hydrogen production from pine-derived catalytic pyrolysis aqueous phase via microbial electrolysis. *Biomass and Bioenergy*. 2018, 119, 1-9.
- [127] CAI, Q.; YU, T. ; MENG, X.; ZHANG, S. Selective generation of aromatic hydrocarbons from hydrotreating-cracking of bio-oil light fraction with MOx modified HZSM-5 (M = Ga, Mo and Zn). *Fuel Processing Technology*. 2020, 204, 106424.

- [128] PRIHARTOA, N.; RONSSEB, F.; PRINSB, W.; HITAC, I.; DEUSSC, P. J.; HEERES, H. J. Hydrotreatment of pyrolysis liquids derived from second-generation bioethanol production residues over NiMo and CoMo catalysts. *Biomass and Bioenergy*. 2019, 126, 84–93.
- [129] JEENPADIPHAT, S.; MONGKOLPICHAYARAK, I.; TUNGASMITA, D. N. Catechol production from lignin by Al-doped mesoporous silica catalytic cracking. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016, 121, 318-328.
- [130] KOLB, M.; SCHIEDER, D.; FAULSTICH, M.; SIEBER, V. Analysis of lignocellulose derived phenolic monomers by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography. *Journal of chromatography A*. 2013, 1307, 144-57.
- [131] Centro de pedidos Merck
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=120-80-9&interface=CAS%20No.&N=0&mode=partialmaxfocus=product&lang=pt®ion=BR&focus=product&gclid=Cj0KCQiA4sjyBRC5ARIsAEHsELEOEbG4saWdSpZ7MWw-awdyImglDubQWRzQ2hvvzykP-D-WqqAji38aAkCcEALw_wcB>
Acesso em 20 de fevereiro de 2020.
- [132] SILVA, L. R.; FERREIRA, M. M. C. Estudo do coeficiente de partição octanol-água de bifenilas policloradas (PCBs) utilizando parâmetros topológicos. *Química Nova*. 2003, 26, 312-318.
- [133] RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. Casa do pão editora, 2005.
- [134] EBRAHIMI-NAJAFABADI, H.; LEARDI, R. JALALI-HERAVI, M. Experimental Design in Analytical Chemistry- Part I: Theory. *Jornal da AOAC International* . 2014, 97, 3-11.
- [135] MÄKELÄ, M. Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. *Energy Conversion and Management*. 2017, 151, 630–640.

- [136] VEGGI, P.C.; MARTINEZ, J.; MEIRELES, M.A.A. . Fundamentals of microwave extraction. F.C, G. Cravotto (Eds.), Microwave-Assisted Extraction for Bioactive Compounds: Theory and Practice (1st ed.), Springer US, New York. 2013, 15-52.
- [137] LIANFU, Z.; ZELONG, L. Optimization and comparison of ultrasound/microwave assisted extraction (UMAE) and ultrasonic assisted extraction (UAE) of lycopene from tomatoes. *Ultrasonic Sonochemistry*. 2008, 15, 731-737.
- [138] KADERIDES, K.; PAPAOIKONOMOU, L.; SERAFIM, M.; GOULA, A. M. Microwave-assisted extraction of phenolics from pomegranate peels: Optimization, kinetics, and comparison with ultrasounds extraction. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. 2019, 137, 1-11.
- [139] FAN, J. Y.; PEI, F. Y.; WU, K.; WANG, J.; FAN, M. Solvent extraction of selected endocrine-disrupting phenols using ionic liquids. *Separation and Purification Technology*. 2008, 61, 324-331.
- [140] SIMECEK, P.; SIMECKOVA, M. Modification of Tukey's additivity test. *Journal of Statistical Planning and Inference* 2013, 143, 197–201.
- [141] SIVAKUMAR, M.; TATAKE, P. A.; PANDIT, A. B. Kinetics of p-nitrophenol degradation: effect of reaction conditions and cavitation parameters for a multiple frequency system. *Chemical Engineering Journal*. 2002, 85, 327–338.
- [142] KARIMIYAN, H.; HADJMOHAMMADI, M. Ultrasound-assisted supramolecular-solvent-based microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the analysis of chlorophenols in environmental water samples. *Journal of Separation Science*. 2016, 39, 4740-4747.
- [143] WU, J.W.; CHEN, H.C.; DING, W.H. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction plus simultaneous silylation for rapid determination of salicylate and benzophenone-type ultraviolet filters in aqueous samples. *Journal Chromatography A*, 2013, 1302, 20-27.

- [144] KHACHATRYAN, K. S.; SMIRNOVA, S. V.; TOROCHESNIKOVA, I. I.; SHVEDENE, N. V.; FORMANOVSKY, A. A.; PLETNEV, I.V. Solvent extraction and extraction-voltammetric determination of phenols using room temperature ionic liquid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2005, 381, 464-470.
- [145] ASRAMI, M. R.; SAIEN, J. Salting-out effect of phenol from aqueous solutions by [Hmim][NTf₂] ionic liquid: experimental investigations and modeling. *Separation Purif Technology*. 2018, 204, 175-184.
- [146] FAN, Y.; LI, X.; DONG, G.; HU, S.; HUA, J.; MIAO, D. Z. Extraction of phenols from water with functionalized ionic liquids. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2014, 53, 20024-20031.
- [147] SAIEN, J.; ASRAMI, M. R.; SALEHZADEH, S. Phase equilibrium measurements and thermodynamic modelling of {water + phenol + [Hmim][NTf₂]} ionic liquid system at several temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2018, 119, 76-83.
- [148] GONZÁLEZ, J. G.; DÍAZ, I.; GONZÁLEZ-MIQUEL, M.; RODRIGUEZ, M.; SUEIRAS, A. On the behavior of imidazolium versus pyrrolidinium ionic liquid as extractants of phenolic compounds from water: experimental and computational results. *Separation and Purification Technology*. 2018, 201, 214-222.
- [149] CORREIA, P. F. M. M.; CARVALHO, J. M. R. Salt Effects on the Recovery of Phenol by Liquid-Liquid Extraction with Cyanex 923. *Separation Science and Technology*. 2005, 40, 3365–3380.
- [150] SOUZA, R. O. M. A.; FREGADOLLI, P. H.; GONÇALVES, K. M.; SEQUEIRA, L. C.; PEREIRA, V. L. P.; FILHO, L. C., ESTEVES, P. M.; VASCONCELLOS, M. L. A. A.; ANTUNES, O. A. C. Hexamethylenetetramine-Ionic Liquids Catalyzed Baylis-Hillman Reactions. *Letters in Organic Chemistry*. 2006, 3, 936-939.

[151] AMIRFIROUZKOUHI, H.; KHARAT, A. N. Application of ionic liquids as recyclable green catalysts for selective alkylation of phenol. *Separation and Purification Technology*. 2018, 196, 132–139.

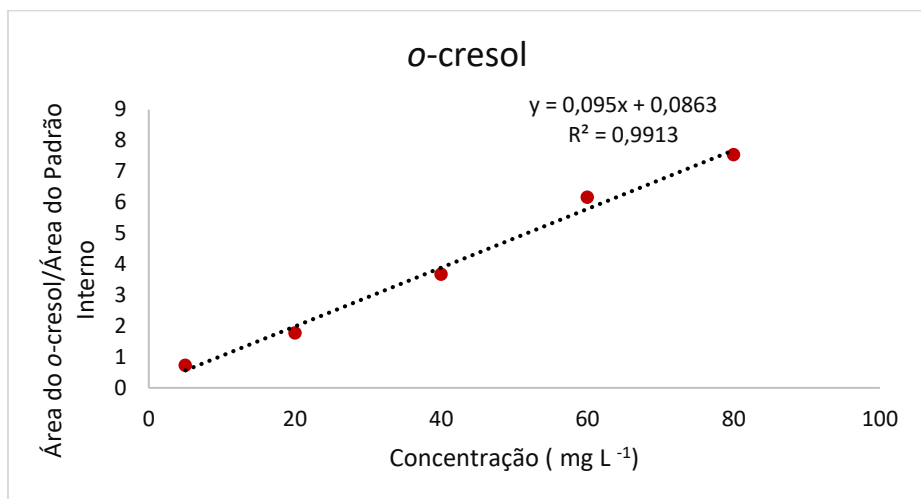
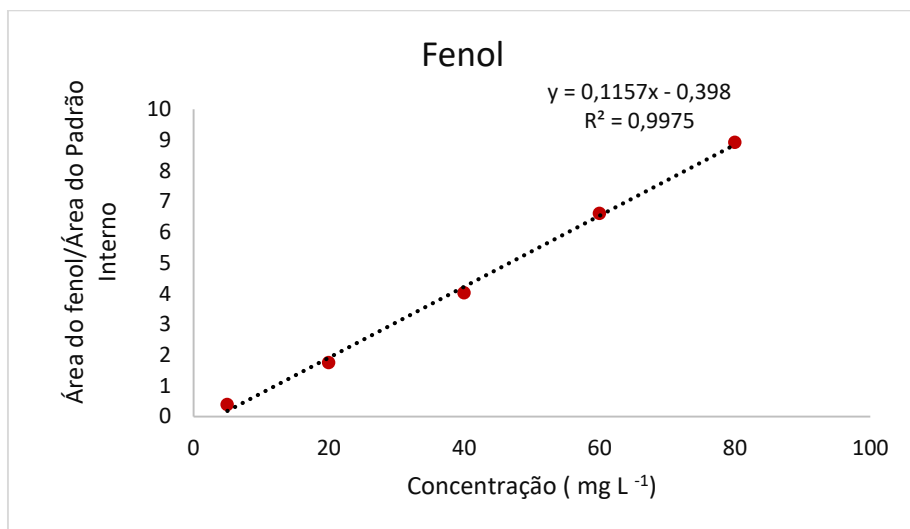
9.0 APÊNDICE

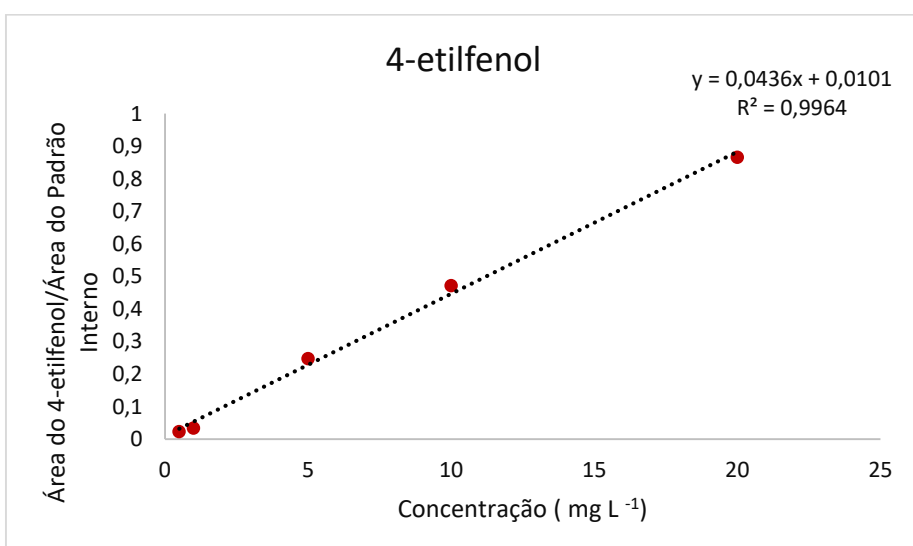
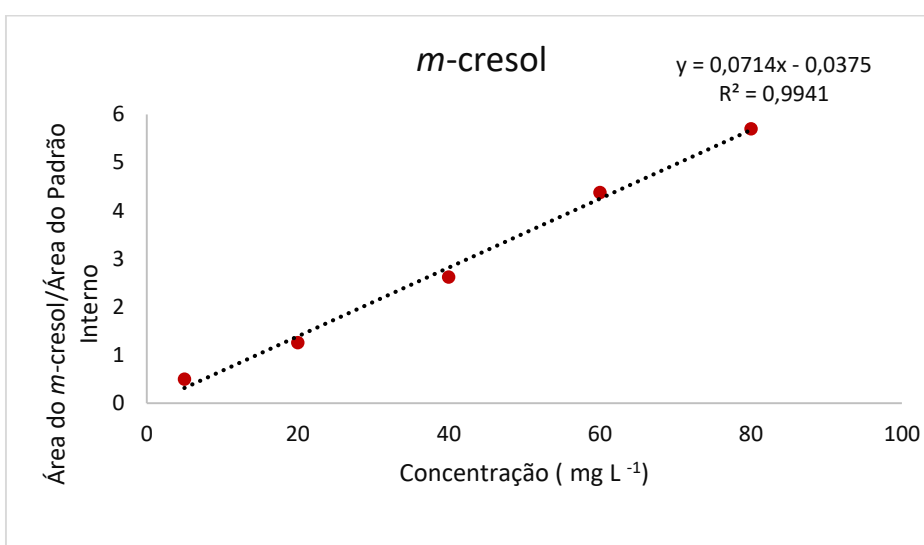
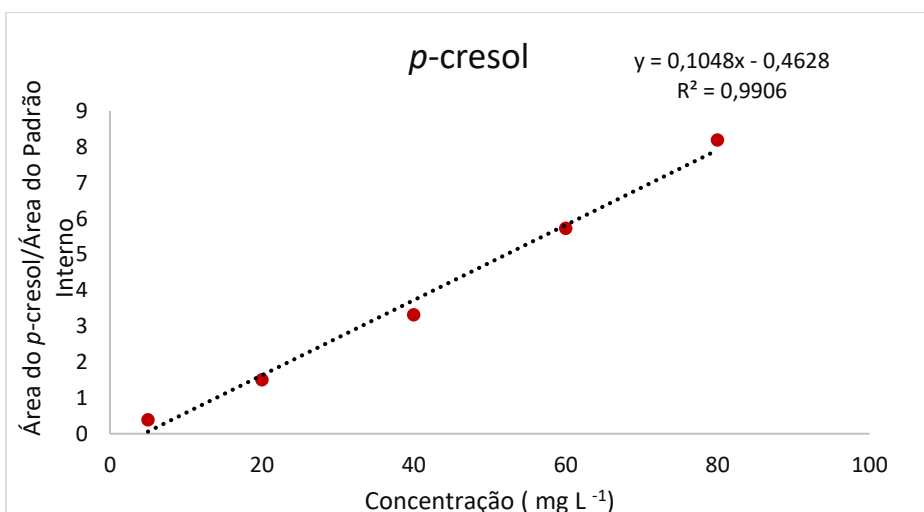
APÊNDICE A – RMN de H do líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.PF₆): ¹H RMN (DMSO-d₆, 500 MHz, δ ppm)

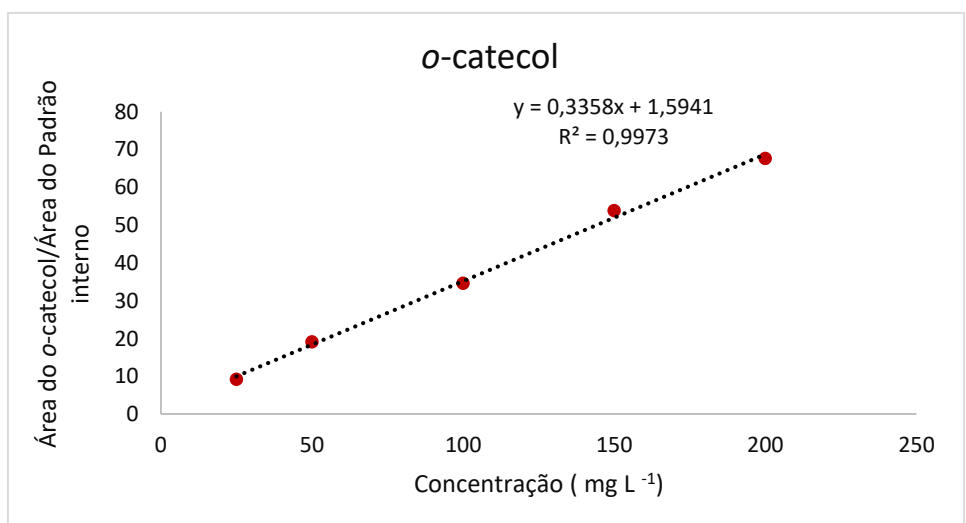
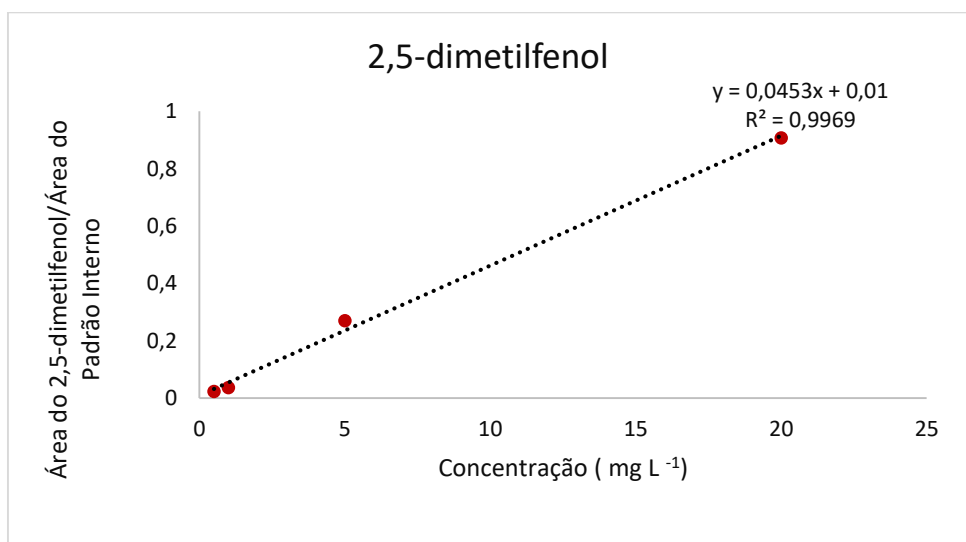
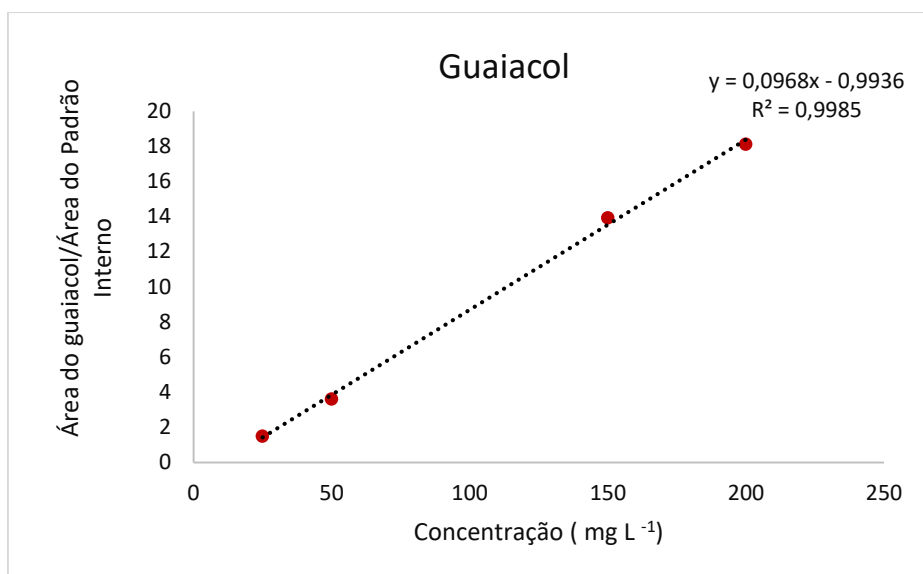
¹H RMN 8,35 (s, 1H), 7,31-7,25 (m, 2H), 4,08 (t, 7 Hz, 2H), 3,83 (s, 3H), 1,78 (quinteto, 7 Hz, 2H), 1,27 (sexteto, 7 Hz, 2H), 0,84 (t, 7 Hz, 3H)

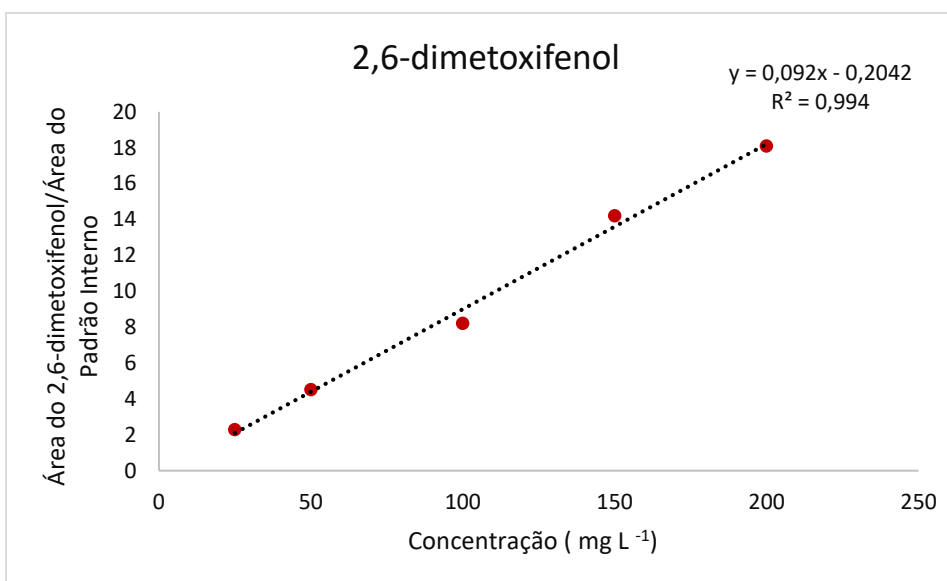
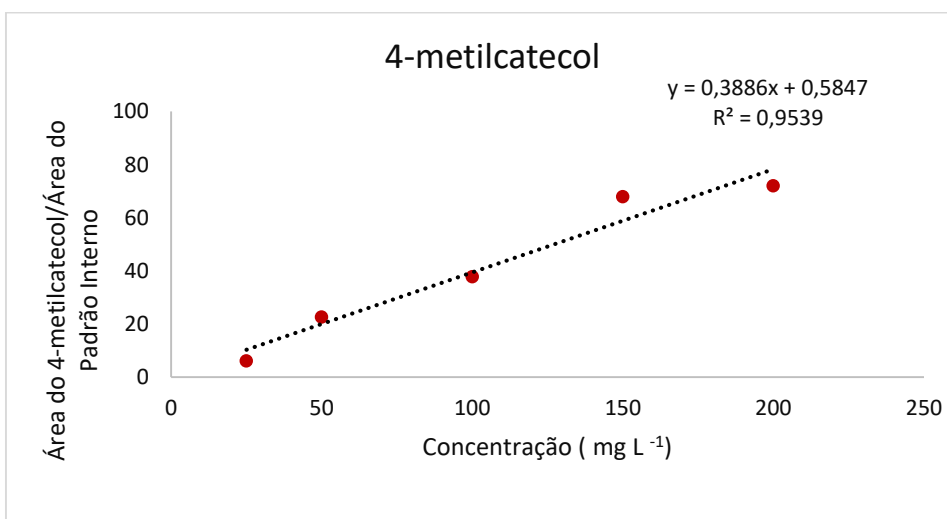
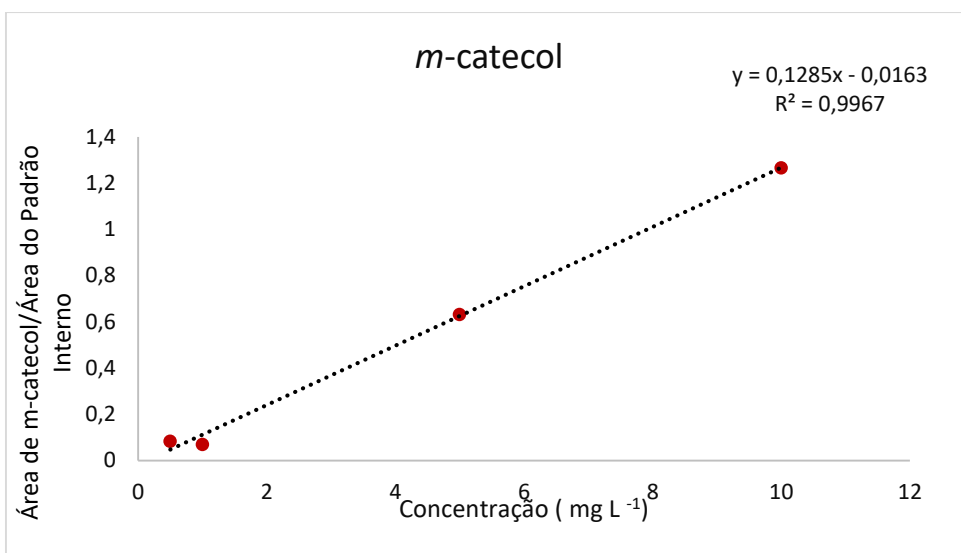
[150, 151]

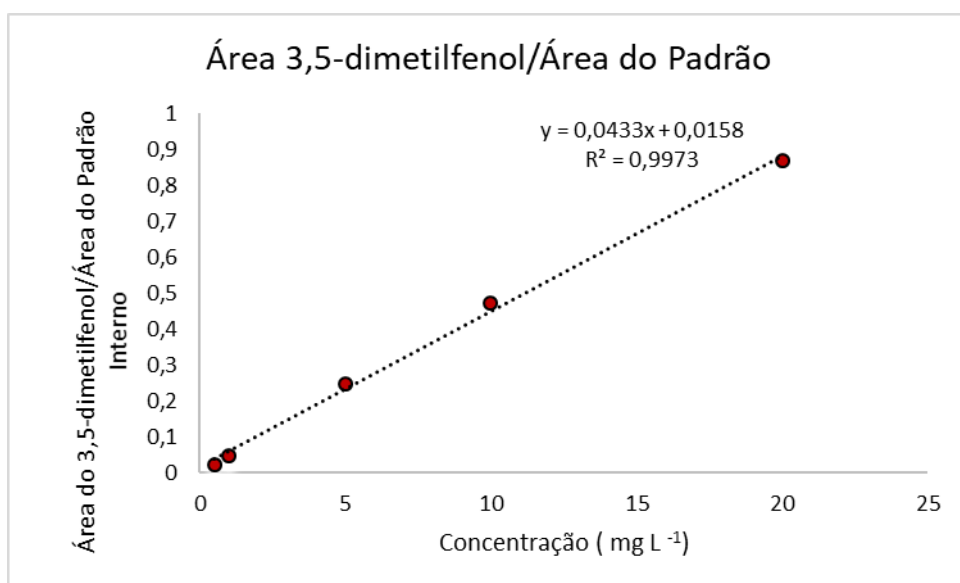
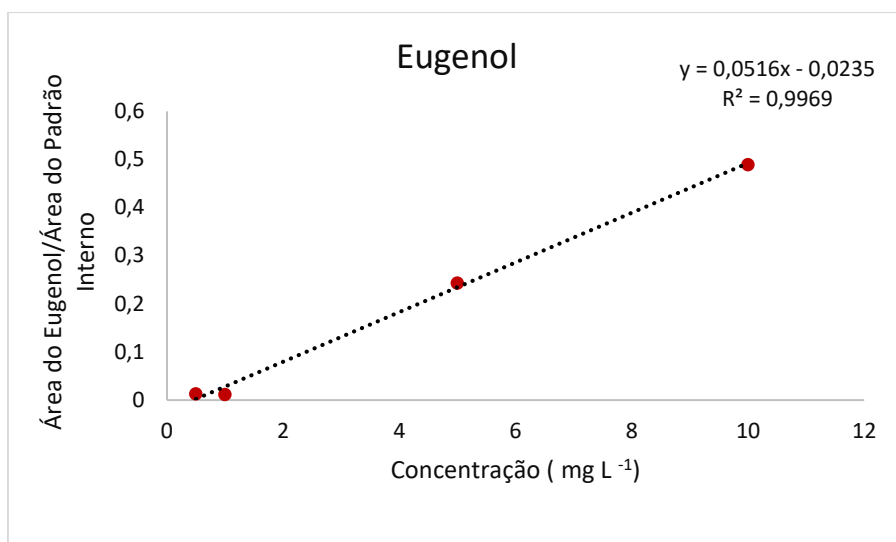
APÊNDICE B – Curvas de calibração dos padrões utilizados.











APÊNDICE C - Compostos que foram tentativamente identificados na fração aquosa da pirólise de semente de goiaba determinados por GC/MS.

Nome do composto	Tempo de retenção (min)	Área
Ácido 2-Metil Propanóico	7,335	227959
2-Ciclopenten-1-ona	7,483	180620
Acetoxi Propanona	8,043	624846
2-Metilpropanol	8,239	8571470
Ácido Butanóico	8,553	963858
3-Hidroxi-2-Butanona	8,668	609259
N-Acetamida	9,411	684319

1-(2-Furil)Etanona	9,578	119314
Ciclopentanona	9,638	646126
2,5-Octanodiona	10,018	176334
4-Hidroxi-metoxibutano	10,093	2197839
3,3-Dimetil-2-Butanona Acetato	11,136	171253
1-Hidroxi-2-Butanona Acetato	11,262	151377
Ácido 2-Cetobutírico	11,351	4545737
Ácido 4-Pentenóico	11,468	234086
3-Metil-2-Ciclopenten-1-ona	11,598	175390
Ácido Pentanóico	11,885	283479
Etileno Glicol	12,228	977988
2-Metoxifurano	12,778	4902964
2,2,4,7,7-Pentametil-3,6-Dioxa-2,7-Disiloctano	12,973	211576
Ácido 3,4-Dimetil-2-Butenoico Gama Lactona	13,070	118549
3-Metil-Pentanol	15,080	420048
Fenol	15,611	1638401
Ácido Hidroxiacético	16,769	227358
2-Butanol	18,926	173280
Ácido 4-Oxopentanóico	19,966	759196
Ácido 2-Furancarboxílico	20,072	210615
2-Metilfenol	20,521	301316
2-Hidroximetil-tetrahidrofurano	20,958	284254
4-Metilfenol	21,114	696904
4,4-Dimetoxi-Butanona	21,500	361845
2-Metil-3-Pentanol	22,090	420354
2,2,18,18-Tetrametil-3,6,10,13,17-Pentaoxa-2,18-Disilaneonadecano	22,536	878462
Ácido Sórbico	24,205	3881203
Ácido 2-piperidinacarboxílico	25,072	567826
Guaiacol	25,835	4333228
Ácido 4-hidroxibutanóico	26,442	316061
Ácido 2-tetrahidrofuranilbutanóico	27,170	123946
4-Hidroxietil-2-Ciclopenten-1-ona	28,499	137129
3,3-Dimetil-1-Ciclohexen-1-ol	29,671	488616
1-Etil-Hexanol	30,015	802440
Ácido Propanodióico	31,428	152565
2-Metoxi-5-Metilfenol	31,630	2683691
O-Catecol	31,802	12550384
Ácido Etilpropanodióico	32,248	218280

Ácido Metilpropanodióico	32,639	220717
Ácido 2-Oxooctanóico	33,441	1158334
1,4-Benzenodiol	36,270	182703
4-Metilcatecol	37,042	4484898
3-Metoxi-4-Hidroxi-Benzaldeido	37,201	592205
2,6-Dimetoxifenol	37,673	3333396
3-Metilcatecol	37,864	5183953
Ácido 2-Cetoisocapróico	38,375	1514246
Ácido D-arabinônico, 2,3,5-tris-O-gama-lactona	38,543	521363
1,4-Heptanodiol	39,490	262633
2-Metilresorcinol	43,225	1665477
5-Metil-2-Tiouracil	45,379	525026
2-Metil-1,3-Butanol	46,555	244009
1,2,3-Benzenotriol	50,299	3842669
Ácido 4-Metoxi-3-Hidroxi Benzóico	50,620	387922
2-Metoxi-4-Propilfenol	51,720	151186
2-Hidroximetil-1,4-Benzenodiol	53,980	227281
1-{3-Metoxi-4-Fenol}Etanona	55,359	299534
Metil Vanilacetato	56,856	1047571
Levoglucosano	62,022	3575375
beta.-D-galactopiranosido, 2,3,6-tris-O- acetato de metila	62,239	969939
Ácido 3,5-Dimetoxiamandélico	66,225	503711
4-(3-hidroxipropil) -2-Metoxifenol	68,020	117406
Ácido 4-Hidroxifeniláctico	73,593	514025
Palmitato de Etila	75,377	641735
9-Octadecenoato de Metila	77,805	144000
Ácido 2,6-Dihidroxi Benzóico	78,587	121605

APÊNDICE D - Concentrações dos fenóis extraídos da fração aquosa por UALLE (mg L⁻¹) com os LIs (A) BMIM.NTF₂ e (B) BMIM.PF₆ determinados por GC/MS.

(A) BMIM.NTF₂

Fenóis	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7	SEM LI
Fenol	15,48	13,18	15,74	18,48	22,58	23,66	23,74	8,70
<i>o</i> -cresol	0,00	0,00	0,76	0,87	0,95	1,04	0,89	0,23
<i>p</i> -cresol	0,00	1,04	1,37	1,39	1,89	2,11	1,84	0,62
<i>m</i> -cresol	5,68	5,48	7,28	7,04	8,54	9,76	9,49	3,49
3,5-dimetilfenol	0,19	0,00	0,36	0,37	0,35	0,55	0,45	0,14
Guaiacol	36,06	30,08	45,76	43,46	51,39	50,74	48,63	22,74
2,5-dimetilfenol	0,41	0,39	0,00	0,00	0,57	0,61	0,60	0,19
<i>o</i> -catecol	4,18	6,76	3,52	3,96	7,34	5,95	4,69	2,03
<i>m</i> -catecol	0,00	0,00	0,30	0,40	0,54	0,42	0,35	0,00
4-metilcatecol	0,79	1,00	1,66	1,59	2,82	3,02	2,48	0,21
2,6-dimetoxifenol	32,21	19,82	33,62	36,93	48,60	49,31	49,64	19,67
Eugenol	0,52	0,46	0,76	0,65	1,14	0,99	0,86	0,46
TOTAL	95,52	78,21	111,13	115,15	146,72	148,17	143,66	58,50

(B) BMIM.PF₆

Fenóis	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7	SEM LI
Fenol	12,10	8,72	14,61	14,99	16,69	20,16	17,85	8,70
<i>o</i> -cresol	0,50	0,35	0,21	0,66	0,00	1,09	0,00	0,23
<i>p</i> -cresol	1,13	0,18	1,39	1,45	1,47	1,93	1,48	0,62
<i>m</i> -cresol	5,33	4,14	6,16	6,78	7,68	9,18	8,42	3,49
3,5-dimetilfenol	0,25	0,19	0,26	0,31	0,26	0,39	0,00	0,14
Guaiacol	30,92	24,42	38,05	38,10	46,22	46,65	47,63	22,74
2,5-dimetilfenol	0,38	0,00	0,38	0,42	0,41	0,51	0,42	0,19
<i>o</i> -catecol	2,59	1,30	3,02	4,18	3,64	5,22	4,18	2,03
<i>m</i> -catecol	0,15	0,00	0,21	0,30	0,00	0,51	0,55	0,00
4-metilcatecol	1,39	0,94	0,00	0,61	0,00	1,33	1,07	0,21
2,6-dimetoxifenol	28,72	18,36	36,61	33,14	45,84	39,60	45,09	19,67
Eugenol	0,63	0,43	0,83	0,84	0,88	0,95	1,01	0,46
TOTAL	84,11	59,03	101,72	101,78	123,09	127,50	127,71	58,50

APÊNDICE E - Concentrações dos fenóis extraídos da fração aquosa por MALLE-LI (mg L⁻¹) com LI BMIM.NTF₂ determinados por GC/MS.

Fenóis	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex 9	Ex 10	Ex 11	Ex 12
Fenol	28,59	33,73	18,77	13,81	53,02	42,95	8,50	20,26	28,72	43,81	39,41	40,11
<i>o</i> -cresol	1,53	2,05	0,81	1,00	0,98	2,88	0,57	1,12	0,44	3,18	3,05	3,55
<i>p</i> -cresol	3,03	3,47	2,13	1,40	4,77	4,62	0,75	2,36	1,78	4,20	4,06	4,16
<i>m</i> -cresol	15,27	16,70	10,66	7,10	7,28	23,44	3,85	11,47	2,71	20,44	18,48	20,48
3,5-dimetilfenol	0,62	0,86	0,00	0,00	0,00	1,09	0,00	0,00	2,10	1,11	1,08	0,97
Guaiacol	80,14	75,50	50,85	25,23	144,58	128,80	26,77	52,19	20,88	82,39	76,92	75,92
2,5-dimetilfenol	0,84	0,98	0,49	0,39	0,00	1,55	0,19	0,59	0,91	1,35	1,10	1,10
<i>o</i> -catecol	6,66	12,14	3,07	0,57	11,22	18,55	2,82	1,47	61,12	15,23	12,98	11,68
<i>m</i> -catecol	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,39	0,00	0,00	0,47	0,28	0,26	0,22
4-metilcatecol	1,96	3,29	0,00	0,00	2,67	4,59	0,14	0,72	7,97	3,61	2,86	2,25
2,6-dimetoxifenol	67,93	49,11	59,05	21,33	151,16	139,62	32,67	70,92	66,98	57,70	53,05	50,03
Eugenol	1,40	1,33	1,00	0,45	5,87	2,49	0,00	0,00	3,23	1,35	1,11	1,00
Total	207,95	199,35	146,83	71,28	381,55	370,95	76,25	161,10	197,32	234,65	214,37	211,47

Experimento sem sal ou LI 141,37 mg L⁻¹