

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

MARCELO VIEIRA MIGLIORINI

**APLICAÇÃO DE CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL
ABRANGENTE E ESPECTOMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE
VOO NO ESTUDO DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS PELA PIRÓLISE DA
PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR E DO CAROÇO DE PÊSSEGO**

Porto Alegre, dezembro de 2014

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

MARCELO VIEIRA MIGLIORINI

**APLICAÇÃO DE CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL
ABRANGENTE E ESPECTOMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE
VOO NO ESTUDO DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS PELA PIRÓLISE DA
PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR E DO CAROÇO DE PÊSSEGO**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do Grau de Doutor em Química

Prof^ª. Dr^ª. Elina Bastos Caramão

Orientadora

Porto Alegre, dezembro de 2014

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos e corpo do texto, no período entre (06/2010) a (12/2014), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora

Comissão examinadora:

Prof^a. Dr^a. Laiza Canielas Krause

Prof^a. Dr^a. Maria Regina Alves Rodrigues

Prof^a. Dr^a. Claudia Alcaraz Zini

Prof^a. Dr^a. Rosangela Assis Jacques

Prof^a Dr^a Elina Bastos Caramão
(orientadora)

Me. Marcelo Vieira Migliorini

*Dedido este trabalho a Lilian por toda sua paciência, carinho e amor,
Por tudo que já foi escrito, falado e pelos gestos futuros e por tudo que as palavras podem abraçar
(as minhas palavras abraçam. Não, as minhas palavras não abarcam)*

AGRADECIMENTOS

Na realização deste trabalho gostaria de agradecer algumas das pessoas que foram importantes, direta ou indiretamente, durante toda esta longa etapa:

Aos meus pais por toda educação e esforço realizado para que eu pudesse seguir os estudos e concluir mais uma etapa.

A Lilian por tudo que enfrentamos juntos, alegrias, conquistas, e também os momentos de angústia, preocupação e que mesmo nos momentos difíceis, sempre me ajudou a tirar forças que nem eu mesmo conhecia, dentre tudo que eu poderia dizer, vou tentar resumir ao máximo de duas palavras: *te e amo*;

A Professora Dr^a Elina Caramão por ter me aceito no seu grupo de pesquisa, o que permitiu o presente trabalho, por todo o conhecimento passado e oportunidades de aprendizado disponibilizadas;

A Petrobras pelas amostras de bio-óleo e pela bolsa concedida;

As demais Professoras do LAAO pelo aprendizado nas técnicas cromatográficas;

As amigas e colegas do Núcleo GC×GC Maria Elisabete Machado, Débora Tomasini, Flaviana Damasceno, Maria Silvana Aranda, Juliana Macedo e Juliane Welke, pelas amizade, partilha de aprendizagem e de momentos de alegria e angústias diárias;

Aos demais colegas do LAAO, pela amizade e ajuda necessária;

Ao Prof. Luiz Pereira Ramos e a Dr^a Ana Paula Pitarelo pelo auxílio nas análises de Klason da amostra de caroço de pessego;

Ao amigo e Dr. Álvaro Duarte por ser um amigo nível auxílio de mudança num 23/12 no calor de Porto Alegre;

Aos meus demais familiares, agradeço peça compreensão e apoio nos momentos de dificuldade, especialmente a minha tia, Maria Bernadete, e a minha avó, Helena, bem como estendo meus agradecimentos aos meus sogros, pelo otimismo e pensamento positivo em todas as etapas deste processo e a minha cunhada, Mariana, por ter aguentado meu eventual nervosismo nos momentos em que dividimos o mesmo teto.

Aos meus colegas da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, unidade São Luiz Gonzaga, muito obrigado pela torcida e por terem sido compreensivos durante este ano.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DESTE TRABALHO

Trabalhos publicados em anais de eventos

1. Moraes, M.S.A., Migliorini, M.V., Zini, C.A., Caramão, E. B. Caracterização Cromatográfica Via GC×GC/TOFMS de Bio-Óleos Obtidos na Pirólise Rápida de Diferentes Resíduos Agroindustriais In: 16º Encontro Nacional de Química Analítica, 2011, Campos do Jordão. 16º Encontro Nacional de Química Analítica. , 2011.

2. Moraes, M.S.A., Georges, F., Migliorini, M.V., Damasceno, F.C., Zini, C.A., Jacques, R. A., Caramão, E.B. GC×GC/TOFMS Aplicada ao Estudo do Bio-óleo de Palha de Cana-de-açúcar In: 2º Congresso Analítica Latin America, 2011, São Paulo. 2º Congresso Analítica Latin America. , 2011.

3. Moraes, M.S.A., Migliorini, M.V., Georges, F., Rodrigues, S.A., Zini, C.A., Caramao, E.B. Qualitative Analysis of Bio oils of Agricultural Residues Obtained Through Fast Pyrolysis Using Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography. In: 35th International Symposium on Capillary Chromatography, 26th International Symposium on MicroScale Bioseparations and 8th GC×GC Symposium In: 35th International Symposium on Capillary Chromatography, 2011.

4. Migliorini, M.V.; Moraes, M.S.A.; Machado, M.E.; Da Silva, J.M.; Jacques, R.A. Caramão, E.B., Caracterização De Bio-Óleos Obtidos Pela Pirolise De Biomassas Residuais Via Cromatografia Gasosa Mono Dimensional E Bidimensional Abrangente In: XIV Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas, Florianópolis, 2012, XIV Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas.

Artigos Completos Publicados em Periódicos Nacionais e Internacionais

Moraes, M.S.A.; Bortoluzzi, J.H.; Migliorini, M.V.; Zini, C.A.; Caramão, E.B. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente aplicada à análise qualitativa dos componentes majoritários do bio-óleo da pirólise do bagaço da laranja. *Scientia Chromatographica*, Vol 3, n.4,1-14, 2011.

Migliorini, M.V., Moraes, M.S.A., Damasceno, F.C., Georges, F., Almeida, S., Zini, C.A., Jacques, R.A., Caramão, E.B. Qualitative Analysis of Bio oils of Agricultural Residues Obtained through Pyrolysis Using Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometric Detector. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.98, p.51 - 64, 2012.

Almeida, T.; Bispo, M.T.; Cardoso, A.R.T.; Migliorini, M.V.; Schena, T.; De Campos, M.C.V. ; Machado, M.E.; López, J.A. ; Krause, L.; Caramão, E.B. Preliminary Studies of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Coconu Fibers. *Journa of Agricultural and Food Chemistry*. JCR, v.61, p.6812-6821, 2013.

Migliorini, M.V.; Moraes, M.S.A.; Machado, M.E.; Caramão, E.B. Caracterização de fenóis no bio-óleo da pirólise de caroço de pêssego por GC/MS e GC GC/TOFMS. *Scientia Chromatographica*, v. 05, p.1-19, 2013.

Prêmios e Titulações

2nd Prize is Awarded, CASSS - An International Separation Science Society - ISCC and GCxGC Poster Award. 2011

SUMÁRIO

DECLARAÇÃO DE AUTORIA	<i>i</i>
DEDICATORIA	<i>ii</i>
AGRADECIMENTOS	<i>iii</i>
PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA	<i>v</i>
SUMÁRIO	<i>vi</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>x</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xiv</i>
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	<i>xv</i>
RESUMO	<i>xvii</i>
ABSTRACT	<i>xviii</i>
1. INTRODUÇÃO	2
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.1 Objetivos Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 BIOMASSA E MEIO AMBIENTE	6
2.2 FONTES DE BIOMASSA	9
2.2.1 Cana-de-açúcar	13
2.2.2 Pêssego	15
2.3 COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA	17
2.3.1 Celulose e hemicelulose	17
2.3.2 Lignina	18
2.4 PIRÓLISE	20
2.5 BIO-ÓLEOS	23
2.6 TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO E EXTRAÇÃO DO BIO-ÓLEO	26
2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO	29
2.7.1 Cromatografia Gasosa Monodimensional	30

2.7.2	Cromatografia Gasosa Bidimensional	33
2.8	DESAFIOS DESTE TRABALHO	36
3.	EXPERIMENTAL	38
3.1	AMOSTRAS: ORIGEM E PREPARO	38
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE CAROÇO DE PÊSSEGO	39
3.2.1	Análise Termogravimétrica	39
3.2.2	Determinação de Celulose e Lignina de Klason	39
3.3	APARATOS E PROCESSOS DE PIRÓLISE	40
3.4	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DA FRAÇÃO AQUOSA DOS BIO-ÓLEOS	41
3.5	MELHORAMENTO DO BIO-ÓLEO	42
3.6	PROCEDIMENTOS PARA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DA FRAÇÃO AQUOSA E DA FRAÇÃO AQUOSA ALCALINA	43
3.7	CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO (GC×GC/TOFMS)	44
3.8	PROCESSAMENTO E CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS	46
3.10	RESUMO DO TRABALHO EXPERIMENTAL REALIZADO	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE CAROÇO DE PÊSSEGO	50
4.1.1	Análise Termogravimétrica	50
4.1.2	Determinação da Lignina de Klason	52
4.2	ANÁLISE DO BIO-ÓLEOS DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR E FRAÇÕES AQUOSAS POR GCXGC/TOFMS	53
4.2.1	Bio-óleo da palha de cana-de-açúcar (BOC)	54
4.2.2	Fração aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar (FAC)	60
4.2.3	Fração aquosa alcalinizada do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar (FAALC)	69
4.4	ANÁLISE GCXGC/TOF-MS DO BIO-ÓLEO DE CAROÇO DE PÊSSEGO E DE SUAS FRAÇÕES AQUOSAS	78
4.4.1	Bio-óleo de caroço de pêssego (BOE)	79

4.4.2 Fração aquosa do bio-óleo de caroço de pêssego (FAC, FAC-LLE, FAC-SPME)	87
4.4.3 Fração aquosa alcalinizada do bio-óleo de caroço de pêssego (FAALE)	99
4.5 RESUMO DA AVALIAÇÃO DOS DOIS BIO-ÓLEOS E SUAS FRAÇÕES AQUOSAS	108
5. CONCLUSÕES	114
6. REFERÊNCIAS	116
7. ANEXOS	126

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1	Oferta de energia primária no mundo em 2004	7
Fig. 2	Composição percentual da matriz energética.	11
Fig. 3	Diagrama esquemático do processo de conversão de energia relacionadas à biomassa.	12
Fig. 4	Estrutura típica da cana-de-açúcar.	14
Fig. 5	Camadas do Pêssego.	16
Fig. 6	Rota de obtenção dos produtos oriundos da celulose e hemicelulose através do processo de pirólise.	18
Fig. 7	Rotas de obtenção dos produtos oriundos da lignina através do processo de pirólise.	19
Fig. 8	Composição relativa dos principais produtos da pirólise da madeira de acordo com a temperatura de pirólise empregada no processo.	21
Fig. 9	Principais produtos obtidos através da pirólise da biomassa.	22
Fig. 10	Desenho esquemático de um sistema de Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas.	32
Fig. 11	Representação do sistema GC×GC, geração e visualização de sinais cromatográficos. (a) sistema GC×GC, (b) três picos que co-eluem na primeira dimensão (¹ D). (c) a separação individual na ² D, (d) representação do processo de reconstrução dos picos cromatográficos, através de diagramas: bidimensional e tridimensional.	35
Fig. 12	Representação esquemática do reator de leito fixo empregado no processo de pirólise da biomassa.	41
Fig. 13	Organograma resumido do procedimento experimental usado nesta Tese.	48
Fig. 14	Termograma da biomassa de caroço de pêssego (curva em azul) e das cinzas originárias da pirólise (curva em verde) e de suas derivadas em relação ao tempo (curvas tracejadas).	51
Fig. 15	Diagrama de cores obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.	55
Fig. 16	Distribuição das áreas percentuais dos compostos majoritários encontrados na amostra BOC.	56
Fig. 17	Gráfico de dispersão obtido para a amostra de bio-óleo analisado por GC×GC/TOFMS. Os pontos assinalados referem-se a compostos fora de ciclo.	57

Fig. 18	Gráfico de dispersão do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar (BOC) para as seguintes classes de compostos: (A) cetonas; (B) fenóis; (C) éteres; (D) hidrocarbonetos aromáticos	58
Fig. 19	Distribuição das áreas percentuais dos compostos majoritários encontrados nas amostras FAC-LLE (vermelho) e FAC-SPME (azul).	61
Fig. 20	Diagrama de cores obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra FAC-LLE (Fig. a) e FAC-SPME (Fig. b), com os picos tentativamente identificados assinalados em preto.	62
Fig. 21	Gráficos de Dispersão obtidos via GC×GC/TOFMS da amostra FAC-LLE (a) gráfico de dispersão original; (b) gráfico de dispersão com os tempos de retenção da segunda dimensão corrigidos para os compostos fora de ciclo.	64
Fig. 22	Gráfico de dispersão obtido via GC×GC/TOFMS da amostra FAC-SPME.	65
Fig. 23	Gráficos de Dispersão para as classes encontradas na amostra FAC-LLE. (a) cetonas; (b) fenóis.	66
Fig. 24	Gráficos de Dispersão para as classes encontradas na amostra FAC-SPME. (a) hidrocarbonetos; (b) ácidos e fenóis; (c) cetonas.	68
Fig. 25	Diagrama de cores obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra FAALC, com os respectivos picos identificados. (a) FAALC-LLE e (b) FAALC-SPME.	69
Fig. 26	Gráfico de dispersão para todos os picos tentativamente identificados via GC×GC/TOFMS das frações alcalinizadas (a) FAALC-LLE; (b) FAALC-SPME.	72
Fig. 27	Gráfico de Dispersão para os hidrocarbonetos aromáticos na amostra FAALC-SPME (a) Hidrocarbonetos monoaromáticos; (b) ampliação na região dos alquil benzenos; (c) Hidrocarbonetos diaromáticos.	73
Fig. 28	Gráfico de Dispersão para as cetonas na amostra (a) FAALC-LLE; (b) FAALC-SPME.	75
Fig. 29	Gráfico de Dispersão para os fenóis na amostra (a) FAALC-LLE; (b) FAALC-SPME.	76
Fig. 30	Gráfico de Dispersão para os éteres na amostra FAALC-SPME.	77
Fig. 31	Diagrama de cores obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra BOE.	80
Fig. 32	Gráfico com a distribuição das áreas percentuais para os compostos majoritários da BOE.	81

Fig. 33	Gráfico de dispersão obtido para a amostra BOE analisado GC×GC/TOFMS.	82
Fig. 34	Gráfico de dispersão para a classe de fenóis, separados por GC×GC/TOFMS da amostra BOE.	83
Fig. 35	Gráfico de dispersão para a classe de éteres, separados por GC×GC/TOFMS da amostra BOE.	84
Fig. 36	Exemplo de deconvolução espectral via GC×GC/TOFMS para os compostos metóxi-benzenodiol e do metóxi-benzofurano. (A) Ampliação do diagrama de cores para melhor visualização dos compostos; (B) Cromatograma na ² D reconstruído a partir das correntes características de cada íon; (C) Espectro de massa dos componentes do pico e espectros de referência da biblioteca NIST.	85
Fig. 37	Gráfico de dispersão para as subclasses piranonas e furanonas pertencentes a classe das cetonas, separadas por GC×GC/TOFMS da amostra BOE.	86
Fig. 38	Gráfico de dispersão para a classe de hidrocarbonetos, separados por GC×GC/TOFMS da amostra BOE.	87
Fig. 39	Diagrama de cores obtido por GC×GC/TOFMS para a amostra FAE-LLE.	88
Fig. 40	Diagrama de cores obtido por GC×GC/TOFMS para a amostra FAE-SPME.	89
Fig. 41	Distribuição das áreas percentuais dos compostos majoritários tentativamente identificados na FAE-LLE e na FAE-SPME.	90
Fig. 42	Gráfico de dispersão total obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra FAE (a) FAE-LLE; (b) FAE-SPME.	91
Fig. 43	Gráfico de dispersão dos hidrocarbonetos presentes na amostra FAE-SPME obtidos via GC×GC/TOFMS.	93
Fig. 44	Gráfico de Dispersão para os aldeídos na amostra (a) FAE-LLE; (b) FAE-SPME.	95
Fig. 45	Gráficos de Dispersão da classe dos fenóis. (a) FAE-LLE; (b) FAE-SPME.	96
Fig. 46	Gráficos de Dispersão da classe das cetonas. (a) FAE-LLE; (b) FAE-SPME.	97
Fig. 47	Gráfico de Dispersão da classe dos derivados de açúcares na FAE-LLE.	98
Fig. 48	Exemplo de separação cromatográfica na 2D onde observa-se a corrente total de íons (tic) e a corrente de íons extraídos para os 108 seguintes compostos (a) C2-ciclopentenona, (b) benzeno acetaldeído, (c) C2-furandiona, (d) C2-furanona obtidos por GC×GC/TOFMS e com os respectivos espectros de massa para cada composto.	99

Fig. 49	Diagrama de cores obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra FAALE, com os respectivos picos identificados. (a) FAALE-LLE e (b) FAALE-SPME.	100
Fig. 50	Distribuição dos compostos majoritários (área% > 1,0) tentativamente identificados nas amostras FAAL-LLE e FAAL-SPME.	103
Fig. 51	Gráfico de dispersão total obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra FAALE (a) FAALE-LLE; (b)FAALE-SPME.	104
Fig. 52	Gráfico de dispersão para os fenóis da amostra; (a) FAALE-LLE; (b) FAALE- SPME.	105
Fig. 53	Gráfico de dispersão da classe nos éteres nas amostras. (a) FAALE-LLE; (b) FAALE-SPME.	107
Fig. 54	Gráfico de Dispersão da classe dos hidrocarbonetos na FAALE-SPME.	108
Fig. 55	Resumo dos resultados obtidos via GC×GC/TOFMS para as amostras de bio-óleo de palha de cana e caroço de pêsego.	110

LISTA DE TABELAS

Tab. I	Composição química representativa do óleo de pirólise rápida.	24
Tab. II	Síntese das condições utilizadas nas análises cromatográficas bidimensionais das amostras	45
Tab. III	Composição química da biomassa da amostra de caroço de pêsego segundo método de lignina de Klason	53
Tab. IV	Resumo dos resultados obtidos para a análise por GC×GC/TOFMS da amostra BOC.	55
Tab. V	Resumo dos resultados obtidos para análise por GC×GC/TOFMS da fração aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar	60
Tab. VI	Distribuição dos compostos majoritários (área% > 1,0) tentativamente identificados nas amostras FAALC-LLE e FAALC-SPME	70
Tab. VII	Resumo dos resultados em termos de % de área para cada classe química encontrada na análise por GC×GC/TOFMS das cinco amostras analisadas	77
Tab. VIII	Resumo dos resultados em termos de número de picos tentativamente identificados para cada classe química encontrada na análise por GC×GC/TOFMS das cinco amostras analisadas	77
Tab. IX	Resumo dos resultados obtidos para a análise GC×GC/TOFMS da amostra de bio-óleo de caroço de pêsego (BOE)	80
Tab. X	Resumo dos resultados obtidos para análise por GC×GC/TOFMS da fração aquosa do bio-óleo de caroço de pêsego	88
Tab. XI	Resumo dos resultados obtidos para análise por GC×GC/TOFMS da fração aquosa alcalinizada do bio-óleo de caroço de pêsego	101

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

- ²As** - Fator de assimetria.
- BO** - Fração oleosa do bio-óleo.
- BOC** - Fração oleosa do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar.
- BOE** - Fração oleosa do bio-óleo de caroço de pêssego.
- CENPES** - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguel de Mello.
- ¹D** – Primeira dimensão cromatográfica.
- ²D** – Segunda dimensão cromatográfica.
- 1D -GC** – Cromatografia gasosa monodimensional.
- EIC** - Cromatografia do íon extraído.
- FA** - Fração aquosa do bio-óleo.
- FA-LLE** - Fração aquosa obtida por extração líquido- líquido.
- FA-SPME** - Microextração em fase sólida da fração aquosa;
- FAAL- LLE** - Fração aquosa alcalinizada obtida por extração líquido-líquido.
- FAAL- SPME** - Microextração em fase sólida da fração aquosa alcalina.
- FAALC** - Fração aquosa alcalinizada do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.
- FAALC- LLE** - fração aquosa alcalinizada obtida por extração líquido-líquido da palha de cana-de-açúcar.
- FAALC-SPME** - Microextração em fase sólida da fração aquosa alcalina do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.
- FAALE** - Fração aquosa alcalinizada do bio-óleo de caroço de pêssego.
- FAALE-LLE** – fração aquosa alcalinizada obtida por extração líquido-líquido do caroço do pêssego.
- FAALE-SPME** - Microextração em fase sólida da fração aquosa alcalina do bio-óleo do caroço de pêssego.
- FAC** - Fração aquosa de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.
- FAC-LLE** – fração aquosa obtida por extração líquido-líquido da palha de cana-de-açúcar.
- FAC-SPME** - Microextração em fase sólida da fração aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.
- FAE** - Fração aquosa de bio-óleo do caroço de pêssego.
- FAE-LLE** - fração aquosa obtida por extração líquido-líquido do caroço de pêssego.
- FAE-SPME** - Microextração em fase sólida da fração aquosa do bio-óleo do caroço de pêssego.
- FID** - Detector de ionização de chama.
- FT-IR** - Infravermelho com transformada de Fourier.
- GC** - Cromatografia gasosa.
- GC×GC** – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente.
- GC-FID** - Cromatografia gasosa com detector por ionização de chama.
- GC/MS** – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.
- GC/qMS** - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas do tipo íon quadrupolo.

GC×GC/TOFMS - Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo.

GPC - Cromatografia de permeação em gel.

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência.

HS - Headspace.

IBGE - Instituto brasileiro de geografia e estatística.

LC/ESI-MS - Cromatografia líquida associada a espectrômetro de massas com ionização por eletronebulização.

LAAO - Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica.

LLE - Extração líquido-líquido.

NMR - ressonância magnética nuclear.

OCDE - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico.

PLE - Extração em líquido pressurizado.

PM - Período de Modulação

qMS - Detector de espectrometria de massas quadrupolar.

SEM - Microscopia eletrônica por varredura.

S/N - Relação sinal e ruído.

SPME - Microextração em fase sólida.

TEP - Toneladas equivalentes de petróleo.

TIC - Cromatografia de íon total.

TGA - Análise termogravimétrica.

TOFMS - Detector de espectrometria de massas por tempo de voo.

1t_R – Tempo de retenção na primeira dimensão cromatográfica.

2t_R – Tempo de retenção na segunda dimensão cromatográfica.

UFPR - Universidade Federal do Paraná.

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

UNICA - União Nacional de Cana-de-açúcar.

RESUMO

A palha de cana-de-açúcar e o caroço de pêssego constituem-se em resíduos agroindustriais produzidos em larga escala no país e que se traduzem em potenciais fontes energéticas e de insumos industriais. Logo, existem perspectivas para o uso mais eficiente destes resíduos, objetivando o seu melhor gerenciamento ambiental aliado às eventuais vantagens econômicas. Neste trabalho, aplicou-se a cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo no estudo dos bio-óleos - obtidos pela pirólise da palha de cana-de-açúcar e do caroço de pêssego- e de suas frações aquosas, a fim de analisá-los qualitativamente e semi-quantitativamente. Considerando a alta sensibilidade e resolução desta técnica analítica, os resultados proporcionaram uma caracterização detalhada da composição dos bio-óleos produzidos e de suas frações aquosas, permitindo a identificação tentativa de 201 compostos na amostra de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar e 277 compostos na amostra de bio-óleo de caroço de pêssego. Produtos de importância industrial e de significativo valor agregado, como os compostos fenólicos e cetônicos, foram identificados entre os componentes dos bio-óleos e de suas respectivas frações aquosas, indicando seu uso potencial como fonte destas matéria-primas. Os primeiros são aplicados na produção de resinas poliméricas, os segundos são amplamente empregados como solventes, na produção de metacrilato de metila, ácido metacrílico e metacrilados superiores, medicamentos e aplicações farmacológicas.

ABSTRACT

The Sugar cane straw and peach stone are agro-industrial waste produced on a large scale in Brazil, especially in Rio Grande do Sul, the largest national peach producer. Therefore, there are prospects for more efficient use of these wastes, aiming his best environmental management combined with any economic advantages, as these tailings translate into potential energy and industrial inputs sources. In this work, we applied the comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to mass spectrometry by time of flight in the study of bio-oils - obtained by pyrolysis of cane sugar straw and peach stones and its aqueous fractions, in order to analyze them qualitatively and semi-quantitatively. Considering the high sensitivity and resolution of this method of analysis, the results were satisfactory, providing a detailed characterization of the composition of the produced bio-oil fractions and their aqueous allowing attempt to identify the sample of 201 compounds of cane straw bio-oil sugar and 277 compounds of the peach stone sample of bio-oil. Industrial importance of products such as phenols, were identified among the major components of both bio-oils and their respective aqueous fractions, indicating its potential as a source of this raw material.

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O atual cenário energético mundial apresenta uma tendência à diminuição cada vez maior das reservas de combustíveis fósseis trazendo com isto uma série de impactos na economia mundial. Por outro lado, desencadeia-se a busca pela diversificação das matrizes energéticas atuais, indicando alternativas sintéticas para a obtenção de combustíveis fósseis, bem como para a obtenção de produtos químicos de aplicação em química fina.

Dentro desta perspectiva, a utilização da biomassa tem-se apresentado como uma alternativa viável à substituição ou complementação dos combustíveis fósseis. Biomassa pode ser definida como todo recurso oriundo da biosfera, do qual é possível obter uma gama de substâncias que podem ser usadas como substitutos diretos ou indiretos de combustíveis fósseis. Um método bastante versátil para a obtenção de compostos químicos através da transformação da biomassa se refere à pirólise, em que ocorre a degradação térmica dos constituintes orgânicos levando à formação de compostos de maior interesse. A pirólise da biomassa produz o bio-óleo, que tem sido bastante estudado com a intenção de produzir combustíveis e outros produtos químicos que podem ser utilizados em áreas distintas.

Duas biomassas residuais de distintas características se sobressaem neste contexto: a palha da cana-de-açúcar e o caroço de pêsego. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e seus rejeitos não são integralmente aproveitados. Da mesma forma, o endocarpo lenhoso do pêsego (caroço) se constitui em um resíduo agroindustrial gerado em larga escala no país, especialmente no Rio Grande do Sul, que apresenta a maior produção nacional de pêsego. Porém, a exceção do emprego em preparo de conservas, os endocarpos lenhosos de pêsego também não são aproveitados industrialmente, sendo descartados em aterros de resíduos sólidos urbanos.

Logo, ambas as biomassas por não terem destino apropriado ficam expostas ao meio ambiente, onde degradam lentamente ocasionando contaminação ambiental. O emprego dos resíduos da cana-de-açúcar, como o bagaço e a palha, bem como o caroço do pêsego se tornam alternativas atrativas como potenciais fontes energéticas e de insumos industriais, além de evitarem danos ao meio ambiente.

Contudo, cada tipo de biomassa exibe uma característica diferenciada e produz bio-óleos com classes de compostos qualitativa ou quantitativamente diferentes quando submetidas a processo de extração e degradação térmica. A caracterização destes bio-óleos pode ser realizada através de diversas técnicas e entre elas destaca-se a cromatografia gasosa

acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). Mais recentemente, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) tem demonstrado grande potencial para analisar estes bio-óleos, visto que é uma técnica com alta sensibilidade e resolução e vem sendo bastante utilizada para caracterização de misturas complexas como petróleo, óleos essenciais e amostras ambientais.

A caracterização completa dos produtos da pirólise devido a sua complexidade pode tornar necessário o uso de técnicas auxiliares de fracionamento ou mesmo de “*upgrade*” (melhoramento), a fim de obter uma classe específica de compostos químicos de maior interesse, como, por exemplo, os compostos pertencentes à classe dos fenóis, que são altamente versáteis para utilização em processos de Química Fina.

Diante do exposto, o presente estudo emprega a pirólise como forma de reduzir a quantidade de resíduos de palha de cana-de-açúcar e caroço do pêssego, reduzindo assim o impacto ambiental gerado pelo descarte inadequado destes materiais, e objetiva analisar semi-quantitativamente e qualitativamente os bio-óleos gerados e suas frações aquosas usando a cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho consiste em analisar os bio-óleos produzidos através do processo de pirólise da palha de cana-de-açúcar e do caroço de pêssego e suas frações aquosas empregando a cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS) como método de análise.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Extrair os compostos orgânicos presentes na fração aquosa produzida durante a pirólise da palha de cana-de-açúcar (amostra fornecida pela Petrobras) e do caroço de pêssego, usando as técnicas de extração com solventes e a microextração em fase sólida;
- Realizar um *upgrade* nos bio-óleos (da palha de cana-de-açúcar e do caroço de pêssego) isolados por extração líquido-líquido em fase aquosa alcalina;

- Aplicar uma metodologia GC×GC/TOFMS para análise dos bio-óleos e dos extratos obtidos pela extração da fase aquosa original e pela lavagem alcalina destes bio-óleos;
- Caracterizar qualitativamente a biomassa de caroço de pêsego mediante análise de lignina de Klason;
- Analisar qualitativamente e semi-qualitativamente os bio-óleos e extratos obtidos da pirólise do caroço de pêsego e da palha de cana-de-açúcar;
- Identificar a composição química dos bio-óleos e extratos das frações aquosas com os compostos extraídos através da microextração em fase sólida (SPME) no modo *headspace* obtidos através da pirólise da palha de cana-de-açúcar e do caroço de pêsego.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIOMASSA E MEIO AMBIENTE

A história humana aponta que desde os primórdios o homem necessitou de energia para o desenvolvimento de diversas atividades, já que energia pode ser compreendida como a capacidade de efetuar trabalho,¹ de promover mudanças e causar transformações, sejam elas naturais ou determinadas pelo homem². As fontes de energia, por sua vez, podem ser divididas em dois grupos principais: permanentes ou renováveis - como, por exemplo, a energia solar, eólica, geotérmica- e as temporárias ou não renováveis, tais como: os combustíveis fósseis e energia nuclear.²

Inicialmente a civilização utilizava as energias disponibilizadas na natureza, como a lenha, força motriz das águas dos rios e dos ventos, etc. Porém uma nova etapa se iniciou com a utilização de energias fósseis como o carvão e o petróleo, pois a existência na natureza de grandes quantidades de energia de origem fóssil, no começo a preços reduzidos, gerou segundo diversos autores, uma aceleração no desenvolvimento da atual sociedade humana.²

No final da primeira década do século XIX a sociedade passou a atravessar um problema energético complexo. Por um lado, a crescente demanda de energia mundial devido ao crescimento populacional e a dependência evidenciada de combustíveis fósseis pelo sistema energético internacional e, por outro, pelos crescentes efeitos ambientais negativos, especialmente a emissão de gases que provocam o efeito estufa.^{3,4,5,6,5,7} Em decorrência da crise energética houve o aumento de iniciativas voltadas ao uso de energias renováveis visando minimizar a exploração desenfreada de reservas naturais e reduzir a instabilidade dos preços do petróleo, além dos citados danos ambientais.

Neste contexto energético, ambiental e socioeconômico, a biomassa, compreendida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de micro-organismos, suscetível de ser transformada em energia se apresenta, portanto, como um recurso energético renovável de caráter fundamental, uma vez que está entre as fontes de energia de menor custo.^{5,8} Se forem mantidos os equilíbrios entre a produção de biomassa e sua utilização é possível atingir um nível de emissões de gases relacionados ao efeito estufa bastante reduzido, devido ao consumo de dióxido de carbono durante a fotossíntese, reutilizando, assim, o carbono emitido na atmosfera proveniente de atividades antropogênicas.

Apesar dos potenciais benéficos da utilização da biomassa como fonte energética os dados indicam que os combustíveis fósseis ainda representavam no início do século XXI cerca de 80% da energia produzida no mundo^{5,9,10} conforme **Figura 1**:

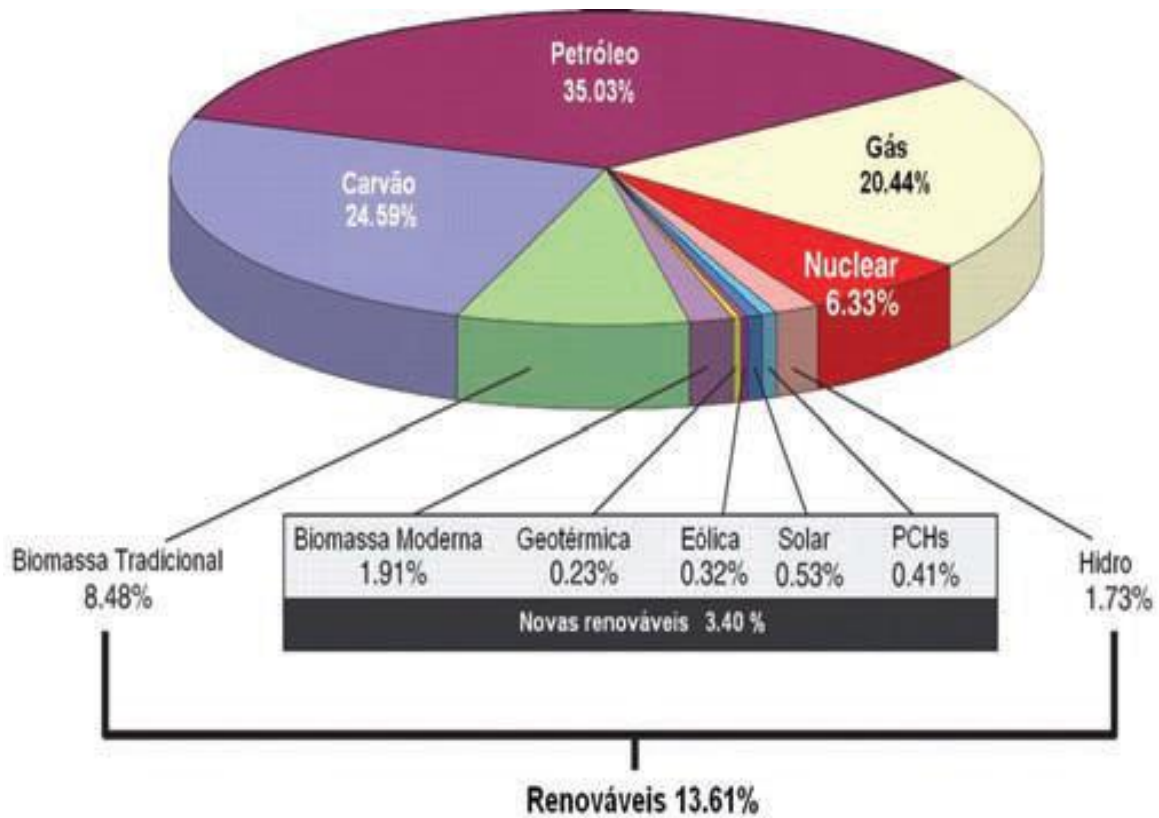


Figura 1. Oferta de energia primária no mundo em 2004.⁵

Observa-se ainda na **Figura 1** que as fontes renováveis representam 13,61% da produção de energia, destas 10,39% se originam da biomassa, mais especificadamente 8,48% sob a forma de biomassa tradicional usada de forma primitiva, não sustentável, pelas populações carentes da África, Ásia e parte da América Latina que, por sua vez, empregam a biomassa apenas para produção doméstica (aquecer ambientes e cozinhar). Os restantes, 1,91% eram utilizados como formas modernas de energia visando gerar eletricidade ou produzindo carvão vegetal para indústria siderúrgica ou como combustível com octanagem maior que a gasolina.

Tem-se que a fração de biomassa usada em diferentes regiões do mundo varia significativamente, desde 2% nos países da OCDE¹ até 60% em certas regiões da África.⁵ Durante alguns séculos a biomassa vinha fornecendo alimentos, ração e energia à população, assim como também se constituiu em fonte para extração de valiosos produtos como medicamentos, aromas, fragrâncias. Em 1850 a biomassa representava 85% do consumo mundial de energia, ou melhor, era basicamente a única forma de energia usada pelo homem, além da força dos ventos (para navegação), animais domesticados (na agricultura) e pequenas quantidades de carvão para aquecimento domiciliar.¹¹⁻¹³ Contudo, a partir da revolução industrial, com o emprego da máquina a vapor houve a ampliação do uso do carvão que passou de 15% no ano de 1850 para 50% no final do século XIX.^{5,14,15} Desde então o petróleo e o gás se tornaram dominantes em decorrência da facilidade de transporte e do surgimento de novas formas de utilização de combustíveis, como motores de combustão interna, além da competição econômica que primava por produtos mais baratos que, por sua vez, eram obtidos por síntese convencional de hidrocarbonetos.^{4,11,16-18}

Na última década, entretanto, o interesse em produtos químicos originados na conversão de biomassa cresceu significativamente nas indústrias considerando principalmente o apelo ambiental e a sustentabilidade.¹⁹⁻²³ Nessa via, as projeções para o futuro indicam que a importância da biomassa aumentará muito, chegando a representar no final do século XXI de 10 a 20% de toda energia usada pela humanidade.²⁴ Embora atualmente a produção mundial de milhões de toneladas de biomassa por ano não seja totalmente aproveitada de forma adequada, pois é usada em baixa proporção nos setores domésticos ou degradada por micro-organismos. Salienta-se, como exemplo, os Estados Unidos onde das 512 toneladas de biomassa produzidas em 2004 apenas 15% foram usadas na produção de combustíveis.^{25,26}

Pensando mais especificamente no Brasil, entende-se que a biomassa seria o substituto natural do petróleo, já que o Brasil possui uma das maiores diversidades de biomassa do planeta.²⁷⁻³² Considerando que 1 tonelada de biomassa corresponde a aproximadamente 2,9

¹ A Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) foi criada em 30 de Setembro de 1961, sucedendo à Organização para a Cooperação Económica Europeia, criada em 16 de Abril de 1948. É uma organização internacional de 34 países que aceitam os princípios da democracia representativa e da economia de livre mercado, que procura fornecer uma plataforma para comparar políticas económicas, solucionar problemas comuns e coordenar políticas domésticas e internacionais. A maioria dos membros da OCDE são economias com um elevado PIB per capita e Índice de Desenvolvimento Humano e são considerados países desenvolvidos. Possui 33 membros, dentre eles: Itália, Portugal, Suíça, Espanha, Alemanha, Estados Unidos, Grécia, etc.

barris de petróleo e que atualmente o Brasil precisa de 1,8 bilhões de barris de petróleo por dia e que o potencial de produção brasileiro é da ordem de 21.10^9 toneladas de biomassa por ano,^{33,34} seria necessário somente 1% da biomassa produzida anualmente no Brasil para substituir o petróleo. Logo, isto não afetaria a produção de alimentos no país, nem significaria a devastação ou qualquer outra forma de agressão às florestas, ao contrário de outros países onde a fotossíntese é desfavorecida em razão de sua localização geográfica gerando uma relevante preocupação quanto a fontes alternativas de insumos nos mesmos.^{35,36}

Nesta perspectiva, constata-se que a biomassa representa uma alternativa para a energia fóssil, que pode significar a economia de reservas fósseis em várias regiões do mundo, especialmente em países onde os recursos petroquímicos são escassos e as fontes de biomassa abundantes. Destaca-se ainda o uso de fontes renováveis para a obtenção de produtos químicos como biopolímeros, biofertilizantes e biopoliésteres, que podem compartilhar a demanda com os de origem petroquímica. Da mesma maneira, a conversão de resíduo de biomassa vem se mostrando promissora à medida que reduz os custos com a disposição de resíduos urbanos, diminuindo em até 90% o volume destes resíduos e minimizando as causas do efeito estufa.^{37,38}

O uso eficaz da produção energética alternativa por meio da biomassa poderia assegurar e/ou manter a produção local de aquecimento, eletricidade e combustível, viabilizando o acesso da população a formas de energia mais modernas e mais limpas. Observa-se que substituição de matérias-primas petroquímicas por fontes renováveis nas indústrias químicas, não atende apenas aos apelos ambientais e de esgotamento do petróleo, como também a necessidade da indústria de aumentar a confiança pública na mesma, através da produção sustentável de produtos químicos a partir da biomassa, além do interesse em obter produtos inovadores que preservem a competitividade das indústrias químicas em uma economia globalizada. Ademais, os subsídios para o desenvolvimento de bioprodutos encontram menos restrições legislativas.^{11,23,39-42}

2.2 FONTES DE BIOMASSA

A biomassa, dentro desta perspectiva, pode ser compreendida como qualquer material orgânico proveniente de organismos vivos. Portanto, as fontes de biomassa são bastante diversificadas e derivadas de plantas, árvores ou culturas agrícolas, resíduos sólidos municipais e de processamento de alimentos, podem ser caracterizadas como biomassa

vegetal. A biomassa animal, em geral, é derivada de resíduos biodegradáveis de animais.⁴³ Esta definição exclui material orgânico que tenha sido transformado por processos geológicos, como carvão ou petróleo.⁴⁴

A biomassa seja ela de origem animal, vegetal ou de micro-organismos é suscetível de ser transformada em energia. Porém a produção de biomassa depende do processo de fotossíntese, sendo formada pela combinação de dióxido de carbono recebido da atmosfera e água que se converte em carboidratos (ex: açúcares) e oxigênio. Para tanto, a biomassa recebe a energia solar (armazenada nas ligações químicas de seus componentes estruturais) através da reação de fotossíntese. Os açúcares são acumulados na forma de um polímero como celulose, hemicelulose ou amido, sendo que cerca de 75% da biomassa é constituída desses polímeros.⁴⁵⁻⁴⁸ Por se tratar de um processo cíclico, a biomassa é considerada um recurso renovável.⁴⁹⁻⁵¹

Estudos indicam que a utilização de biomassa para fins energéticos vem tendo uma participação crescente na matriz energética mundial e estima-se que até o ano de 2050, a utilização de biomassa deverá dobrar e, até o fim do século XXI, poderá representar 20% de toda energia utilizada pela humanidade.^{15,19,52-54} Por outro lado, a demanda projetada de energia no mundo também tende a aumentar 1,7% ao ano, de 2000 a 2030, quando alcançará 15,3 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo (TEP) por ano, conforme o cenário-base traçado pelo Instituto Internacional de Economia.⁵⁵ Fica evidente, mais uma vez, a emergente necessidade de alteração da matriz energética mundial, ainda ancorada nos combustíveis fósseis.

O Brasil destaca-se entre as economias industrializadas pela elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética, sendo que no ano de 2008, a energia produzida através da biomassa no Brasil foi cerca de 3,2% superior à de 2007.^{4,56-58} Isso se deve a alguns privilégios da natureza, como uma bacia hidrográfica contando com vários rios de planalto, fundamental para a produção de eletricidade (14%), e o fato de ser o maior país tropical do mundo, um diferencial positivo para a produção de energia de biomassa (23%), como pode ser observado na **Figura 2**.

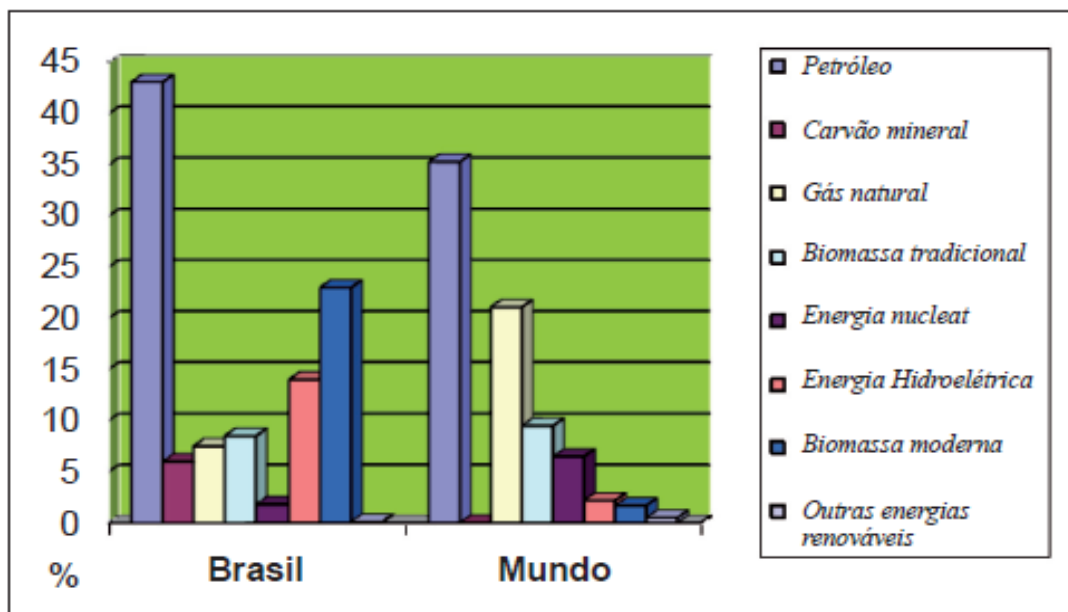


Figura 2. Composição percentual da matriz energética.⁵⁵

Vale destacar que biomassa tradicional é aquela utilizada principalmente de modos insuficientes, como em fornos de cozinha primitivos, altamente poluentes, usados por populações rurais empobrecida, que em muitos casos levam ao desflorestamento. A biomassa moderna, ao contrário, refere-se à biomassa produzida de maneira sustentável e usada para geração de eletricidade, calor e combustíveis líquidos para o transporte.^{5,56} As fontes de biomassa mais relevantes estão dispostas na **Figura 3**, de acordo com as suas quatro categorias, sendo estas: vegetais não lenhosos, vegetais lenhosos, resíduos orgânicos e biofluidos, que podem sofrer processos de conversão para fins energéticos. Dentre os processos de conversão, a pirólise se destaca como um dos mais empregados atualmente.⁵⁹

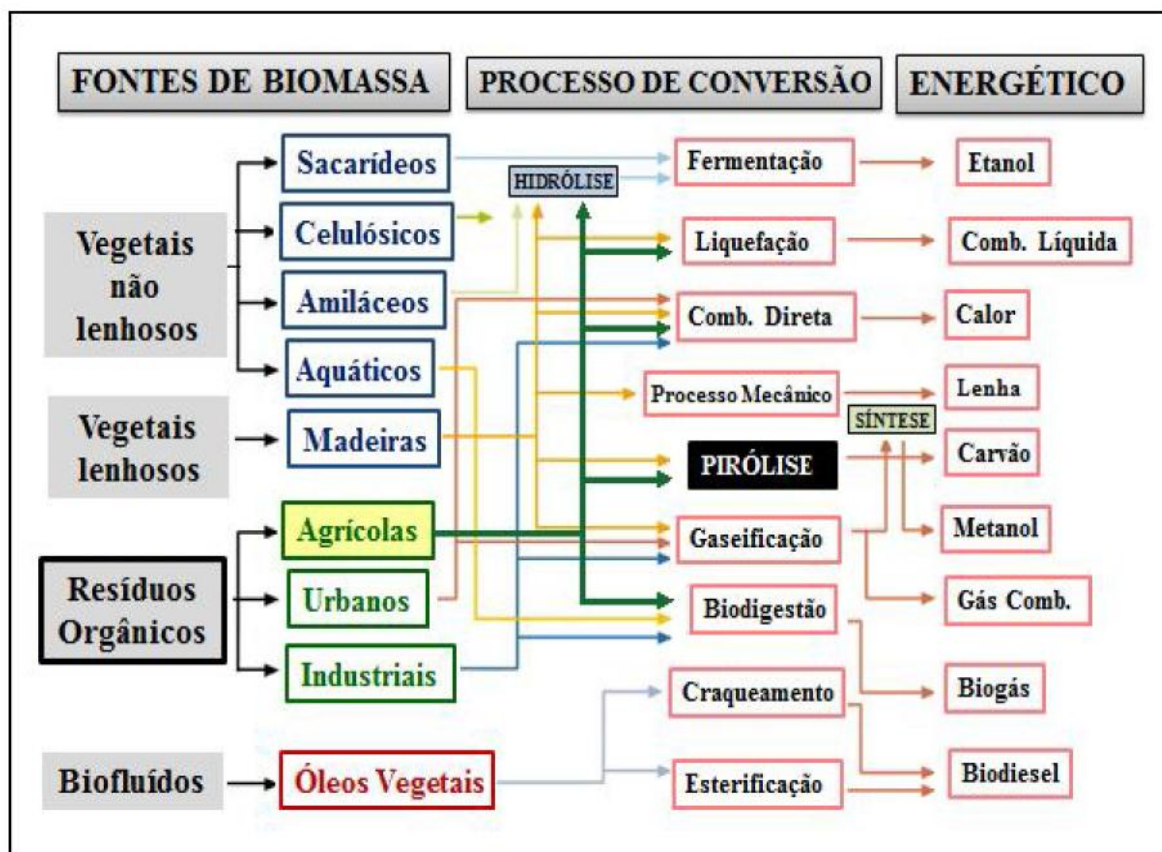


Figura 3. Diagrama esquemático do processo de conversão de energia relacionadas à biomassa.⁵⁵

O Brasil possui uma das maiores diversidades de biomassa do planeta, sendo que diferentes tipos de biomassa são utilizados para obtenção de energia variando conforme a região e/ou local de produção. Dentre estes materiais, podem ser citados aqueles que se apresentam como fontes promissoras para utilização em processos de pirólise, tais como: sementes, frutas, grãos, folhas e cascas.⁶⁰ Além destes, os resíduos orgânicos agroindustriais, que são subprodutos dos processos agroindustriais, exploração florestal, processamento de madeira e resíduos de culturas agrícolas, também podem ser usados.^{61,12,62}

A palha de cana-de-açúcar, casca de arroz, caroço de pêsego, semente de uva, capim elefante, fibra de coco, nó de pinho, serragem de eucalipto e bagaço de laranja são exemplos de biomassas provenientes das atividades agroindustriais e que demandam um destino econômico e ambientalmente correto, para que não se transformem em poluentes ambientais ou em desperdício de recursos por serem subutilizados.⁶³⁻⁶⁸ Justamente pela abundância de rejeitos agroindustriais produzidos no Brasil, eles são considerados promissoras fontes de biomassa, embora apenas uma parcela deste rejeito já seja aproveitada, principalmente, como

ração animal, produção de fertilizantes e biomassa utilizada para produção de energia. As estimativas apontam que mais de 200 milhões de toneladas de rejeitos agroindustriais ainda não são aproveitados no Brasil, ultrapassando a quantidade de produção de grãos no País.⁶⁹

Além disso, a utilização de resíduos de biomassa, especialmente os municipais e derivados da criação de gado, como fontes para a geração de energia se mostram como uma alternativa viável de eliminação ambientalmente aceitável dos mesmos,⁷⁰ já que estes podem conter resíduos patogênicos e apresentam compostos odoríficos, emitem amônia e gases que contribuem para o efeito estufa e podem contaminar as águas. As vias tradicionais de eliminação destes resíduos (incluem a aplicação agrícola, aterro e incineração) têm enfrentado dificuldades operacionais, devido a limitações de espaço disponível e legislações/regulamentos ambientais.⁷¹⁻⁷⁴

2.2.1 Cana-de-açúcar

Dentre as produções agrícolas nacionais, a cana-de-açúcar desempenha um papel importante na economia brasileira, sendo cultivada desde a época da colonização. O Brasil é considerado o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, gerando em média 400 milhões de toneladas anualmente.⁷⁵ Esta produção concentra-se nas regiões Centro-sul e Nordeste, sendo que os estados de São Paulo e Paraná são responsáveis por cerca da metade da colheita nacional.⁷⁶

A produção nacional de cana-de-açúcar atingiu aproximadamente 420 milhões de toneladas no ano de 2005,^{77,78} e 675 milhões de toneladas em 2011.⁷⁹ Segundo a União Nacional de Cana-de-açúcar (UNICA), a produção nacional, em 2016, poderá chegar aos 829 milhões de toneladas e ultrapassar, até o ano de 2021, um bilhão de toneladas.^{77,78} Nesse sentido, evidencia-se um significativo aumento das áreas de plantio de cana-de-açúcar e sua consequente produção, contando com incentivo de programas governamentais, a fim de melhorar o rendimento da cana por hectare e suprir a demanda de etanol como combustível. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) este aumento da produção gerou cerca de 160 milhões de toneladas de bagaço em 2011.⁸⁰

A cana-de-açúcar é uma planta pertencente ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas, composta de espécies de gramas altas perenes. Esta planta é constituída de três componentes principais, sendo eles: o colmo, o bagaço e o palhiço, cujos teores energéticos são similares entre si.² Assim, a parte aérea da planta é constituída pelos *colmos*, nos quais se

concentra a sacarose, e pelas *pontas* e *folhas*, que constituem o palhiço (popularmente conhecido como palha da cana), como mostrado na **Figura 4**. Todos esses componentes somados totalizam cerca de 35 toneladas de matéria seca por hectare.⁸²

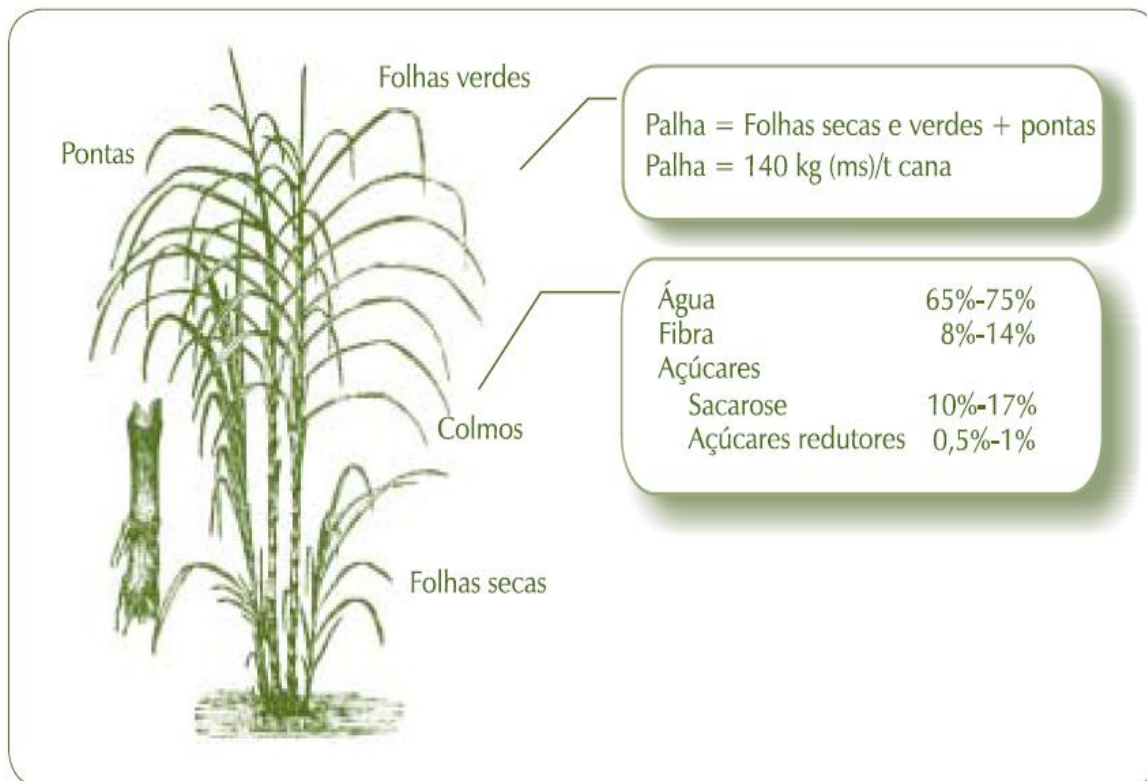


Figura 4. Estrutura típica da cana-de-açúcar.²

Considerando-se que a cana-de-açúcar é cultivada em mais de 110 países, representando uma das maiores culturas agrícolas em todo o mundo, o bagaço e a palha oriundos desta biomassa se traduzem como típicos exemplos de subprodutos agrícolas extremamente abundantes no mundo.² Para cada tonelada de açúcar produzido 2,57 ton de bagaço interno e 0,57 ton de bagaço externo são gerados. Da mesma forma, há cerca de 150 kg de palha seca para cada tonelada colhida, o que totaliza, aproximadamente, 15 toneladas de palha por hectare por ano.

Contudo, essa elevada quantidade de resíduos gerados no beneficiamento da cana-de-açúcar é usualmente estocada, depositada em aterros ou, ainda, queimada em campos abertos, ocasionando um crescente problema ambiental. Além do gás carbônico, a queima da cana emite ozônio, um gás altamente poluente que não se dissipa com facilidade, liberando também fuligens que são prejudiciais à saúde,⁸³ uma vez que podem ocasionar severos

problemas respiratórios como a asma, efizema e bronquite. Em razão disto, os canavieiros são aqueles que mais sofrem com as queimadas dado o tempo de exposição às mesmas.

Dessa forma, a utilização de resíduos da cana-de-açúcar na produção de energia renovável é de grande importância com relação à redução dos danos e problemas ambientais. A composição química da cana-de-açúcar pode apresentar variações em função da variedade de cana empregada e o local onde é cultivada. Porém, seus principais componentes são: celulose (38–50%), hemicelulose (25–27%) e lignina (20–30%) e apresentam um conteúdo de alta energia. Outros constituintes, como extratos orgânicos, minerais e inorgânicos variam de 5 a 20%.^{2,84,85}

Em decorrência da grande quantidade de componentes orgânicos e alto teor energético, a utilização desta biomassa se torna atraente, além de sua conversão em energia renovável reduzir as emissões de gases que têm como consequência o aumento do efeito estufa, proporcionando um ambiente mais limpo e, ainda, produzindo um combustível com baixo teor de enxofre.^{2,84}

Diante disso e considerando a grandeza dos números do setor sucroalcooleiro no Brasil, não se pode tratar a cana-de-açúcar e seus resíduos apenas como mais um produto, mas sim como o principal tipo de biomassa energética do país. Assim, um dos principais desafios deste setor centra-se em encontrar alternativas para o uso adequado e eficiente da palha de cana, que abranja benefícios agrônômicos, industriais e ambientais⁸⁵ e, nesse sentido, o incentivo e desenvolvimento de pesquisas nesta área se mostra relevante.

2.2.2 Pêssego

Os pessegueiros são árvores frutíferas bastante cultivadas no mundo. O pêssego, fruto originário do pessegueiro, apresenta polpa branca e tem consistência fibrosa, servindo para conserva ou consumo *in natura*. Também é comercializado *in natura* como polpa congelada, como suco e para a fabricação de geleias e licores.⁸⁶ No Brasil, o consumo anual per capita é de 700 g a 800 g de pêssego⁸⁷ e a produção, no ano de 2011, atingiu 222.180 toneladas de pêssego.⁸⁸

O pêssego estrutura-se basicamente, conforme a **Figura 5**, em três camadas: o *Epicarpo* - porção mais externa do fruto, normalmente é uma camada membranácea e muito fibrosa, popularmente conhecida como casca; *Mesocarpo* - porção intermediária (entre o

epicarpo e o endocarpo) parte mais succulenta; *Endocarpo* - camada mais interna, mais rígida e lenhosa, envolve a semente, comumente conhecida como caroço.

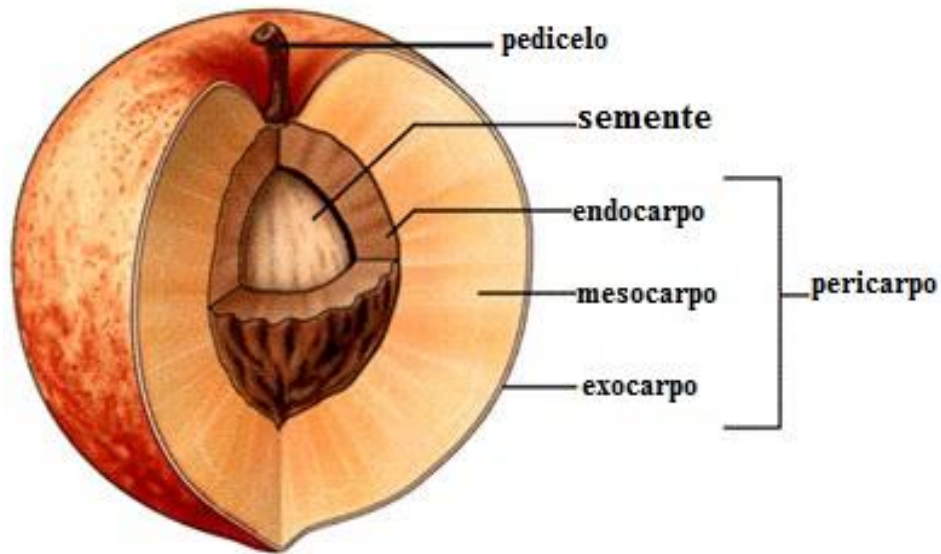


Figura 5. Camadas do Pêssego.

Apenas no Estado do Rio Grande do Sul foram produzidas 216.236 toneladas de pêsego no ano de 2009,⁸⁷ sendo o Estado responsável por 60% da produção nacional de pêsego daquele ano. Contudo, são produzidas cerca de 30 mil toneladas de caroço de pêsego por ano e, à exceção do preparo de conservas, todos os demais empregos do pêsego têm o caroço como resíduo de processamento, geralmente descartado em aterros de resíduos sólidos urbanos ou queimado.⁸⁹⁻⁹¹ Embora os caroços sejam ricos em lignina, não são aproveitados industrialmente.⁹²

Nesse sentido, estudos indicam que o caroço de pêsego possui valores de Poder Calorífico entre 3.400 a 3.900 cal/g, demonstrando que esta biomassa e seus produtos de pirólise podem traduzir-se em relevantes fontes renováveis de energia, limpas e neutras quanto ao fenômeno de aquecimento global.⁹³ Dada a sua disponibilidade/produção no Estado do Rio Grande do Sul e considerando-se os benefícios que envolvem a utilização do caroço de pêsego para a geração de energia, tanto econômicos quanto ambientais, pesquisas sobre este resíduo vem sendo ampliadas.

2.3 COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa é composta basicamente por três biopolímeros naturais:³⁰⁻³¹ a hemicelulose, celulose e lignina, onde cada um é responsável pela formação de uma classe de produtos no processo de pirólise da biomassa^{5,94} a partir da composição original dos monômeros e possível formação dos produtos por reações de rearranjo e eliminação durante o processo de pirólise. A seguir serão detalhados os principais constituintes e produtos gerados neste processo.

2.3.1 Celulose e Hemicelulose

A celulose constitui entre 45 e 55% da biomassa³⁴ sendo formada por um homopolímero natural e cristalino, onde a unidade monomérica é a glicose em que as ligações poliméricas ocorrem nas posições 1-4. Este é o produto originário da biomassa mais utilizado para fins tecnológicos, sendo sua principal utilização a partir da sua hidrólise em meio ácido e posterior fermentação para obtenção do etanol utilizado como fonte energética, bem como este ainda pode sofrer diversos processos reacionais a fim de ser convertido em diferentes matérias primas, para a obtenção de hidrocarbonetos lineares insaturados. A hemicelulose é constituída de um heteropolímero natural de xilose e glicose representando entre 25 e 30% da constituição da biomassa, seu grau de polimerização é baixo quando comparado à celulose, no entanto durante o processo de pirólise ambas as estruturas levam a formação dos mesmos constituintes, sendo responsáveis pela formação dos compostos cetônicos e pelos anéis de 5 e 6 membros encontrados no processo.⁹⁶⁻¹⁰³

A **Figura 6** apresenta as rotas de transformação da celulose e hemicelulose.

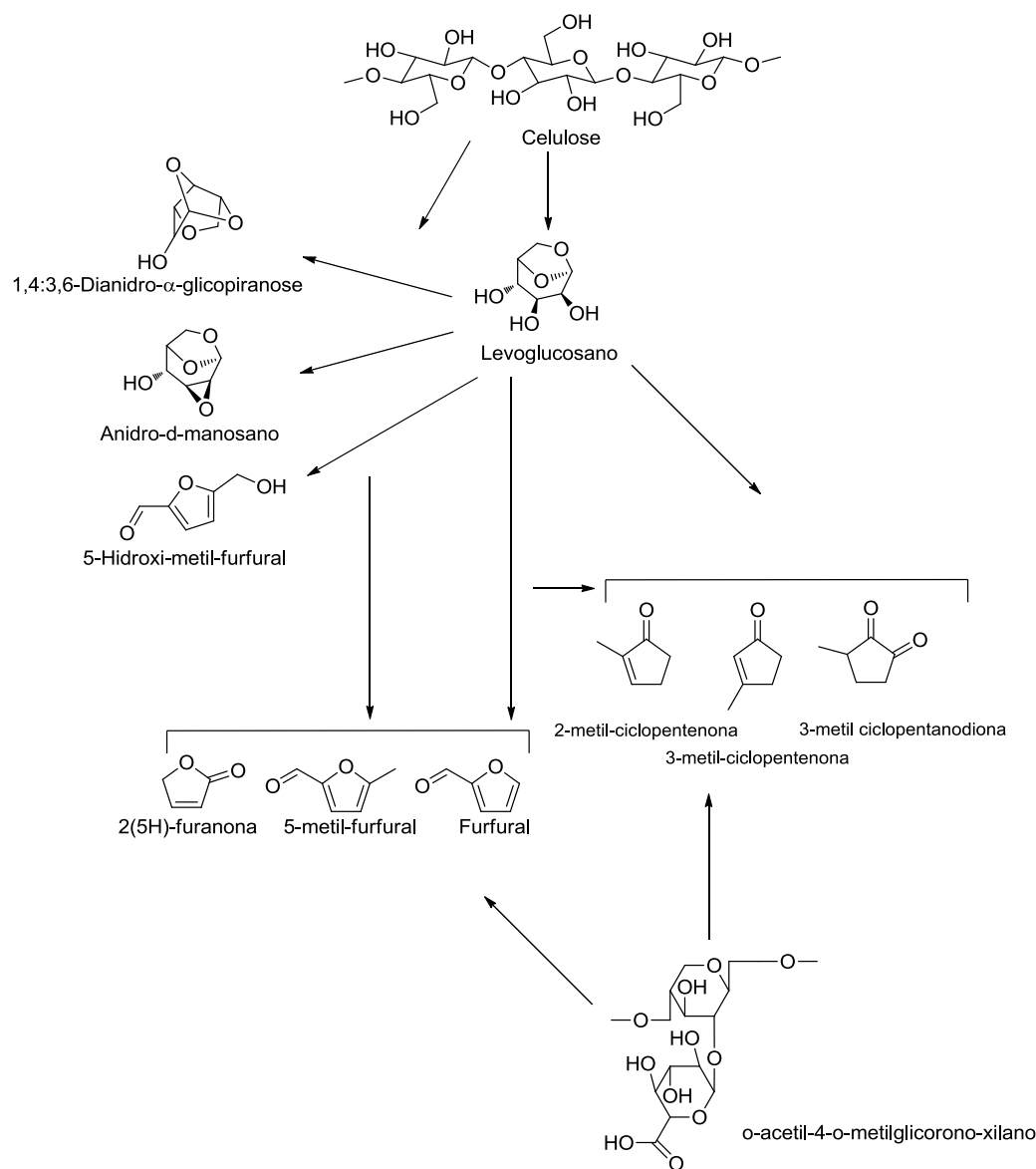


Figura 6. Rotas de obtenção dos produtos oriundos da celulose e hemicelulose através do processo de pirólise.⁹⁵

2.3.2 Lignina

A lignina representa cerca de 20-25% da constituição da biomassa e é um copolímero natural resultante da condensação de três monômeros diferentes, o álcool cumarílico, álcool coniferílico e o álcool sinapílico. A principal aplicação da lignina corresponde à formação de fenóis, monômeros para a obtenção de resinas fenol-formaldeído,³³ bem como fornecer gás de síntese para a obtenção de metanol, no processo de pirólise são responsáveis pela formação dos fenóis, benzenodióis e fenóis metóxicados, bem como ser o principal responsável pela

formação do carvão residual do processo.^{104,105} A **Figura 7** apresenta as rotas de transformação da lignina.

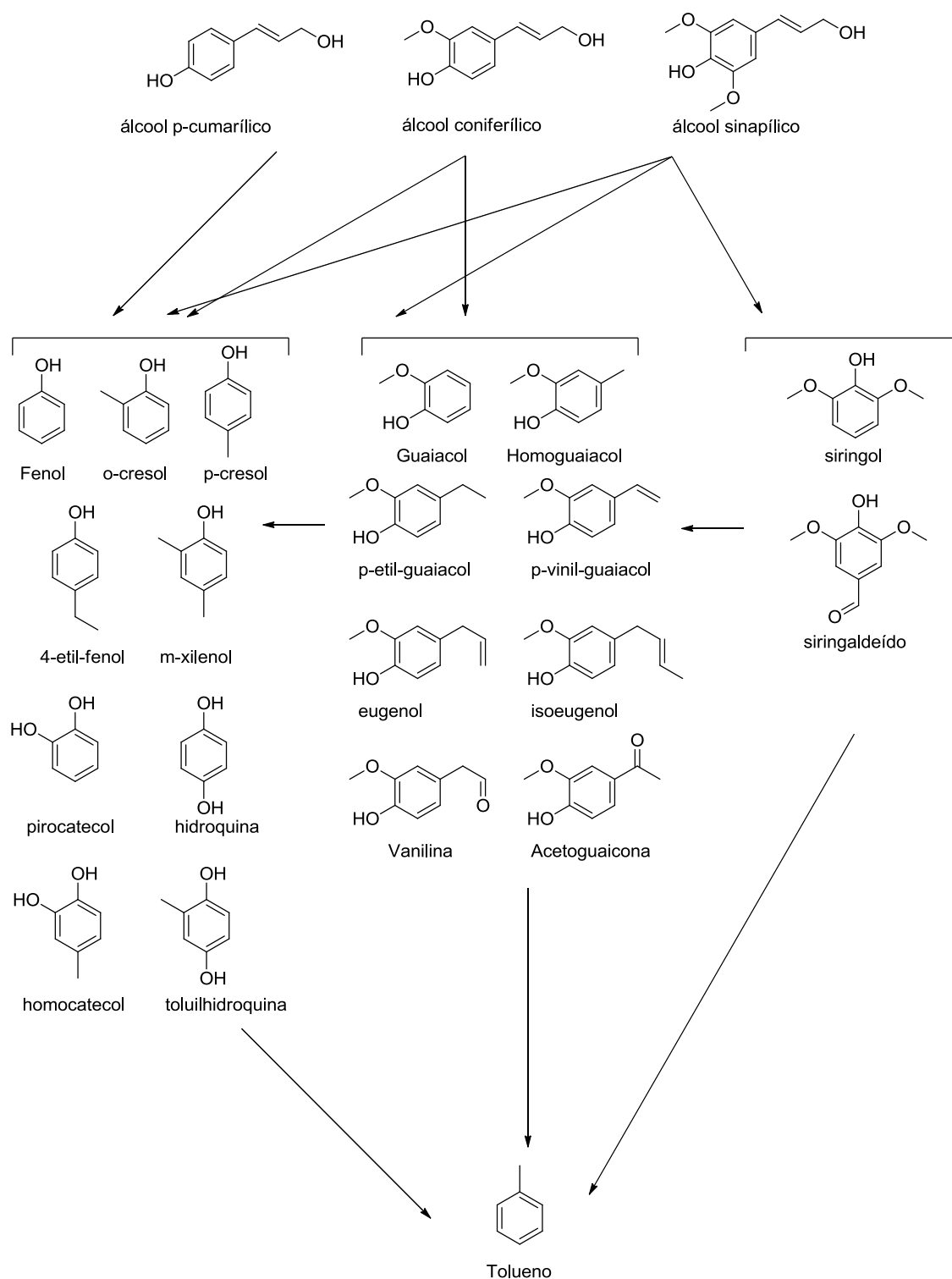


Figura 7. Rotas de obtenção dos produtos oriundos da lignina através do processo de pirólise.

2.4 PIRÓLISE

A conversão da biomassa em combustíveis sólidos, gasosos ou líquidos ocorre por meio de processos termoquímicos - aqueles que utilizam energia térmica (calor) para a realização de reações químicas, tais como a combustão, gaseificação, pirólise e liquefação; bem como por processos bioquímicos, que usam enzimas e micro-organismos para tal conversão. Como exemplos tem-se a fermentação para converter açúcar em etanol e a digestão anaeróbica para produção de gás. Os processos mecânicos não são exatamente um processo de conversão, uma vez que não alteram o estado físico da matéria. A moagem ou picagem da palha, compactação de resíduos e a extração mecânica do óleo em filtro prensa são exemplos de processo mecânicos.^{69,106,107}

Nesta revisão, será dada ênfase apenas a pirólise, visto que é o processo empregado neste trabalho. A pirólise se traduz, portanto, num dos processos para transformar biomassa para fins energéticos e para a produção de produtos voltados a Química Fina, que faz uso somente da energia térmica, para que os compostos de alto peso molecular sejam degradados formando espécies menores e de apreciável valor econômico.^{108,109}

A pirólise pode ser compreendida com um processo físico-químico complexo, no qual ocorre a decomposição térmica de uma determinada matéria-prima na ausência de oxigênio, utilizando a energia térmica para dar lugar a formação de subprodutos: um resíduo sólido rico em carbono (carvão), cinzas (originadas da matéria-prima que não se volatiliza), uma fração volátil composta de gases (CO, H₂, CH₄) e, ainda, vapores orgânicos condensáveis que originam um líquido pirolenhoso chamado de bio-óleo.^{110,111,112} Nesta conversão, o óleo obtido é um líquido de coloração escura constituído de moléculas resultantes do processo de despolimerização e posteriores reações de rearranjo e eliminação.

O processo de pirólise pode variar segundo alguns parâmetros, tais como: taxa de aquecimento, fluxo de gás, pressão, tamanho das partículas e tempo de permanência sob aquecimento da biomassa no reator. Conforme estes fatores, a pirólise pode ser designada como lenta, rápida, ultrarrápida (flash pirólise), catalítica e a vácuo, sendo que em cada uma destas, é possível utilizar também reatores de leito fixo ou de leito fluidizado.^{7,70}

Na pirólise lenta, ou carbonização, são empregadas baixas temperaturas e longos tempos de residência favorecendo a produção de carvão vegetal. Já a pirólise rápida acontece a altas temperaturas (450 a 700°C) e objetiva produzir grandes quantidades de produtos líquidos através da condensação de vapores orgânicos e obtém uma menor quantidade de

carvão, cinzas e compostos voláteis. Tem-se que altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases. Temperaturas moderadas e baixo tempo de residência dos gases favorecem a produção de líquidos (bio-óleo).¹¹³ Logo, as temperaturas influenciam nos rendimentos dos produtos da pirólise, bem como em sua composição, como pode ser observado na **Figura 8**.

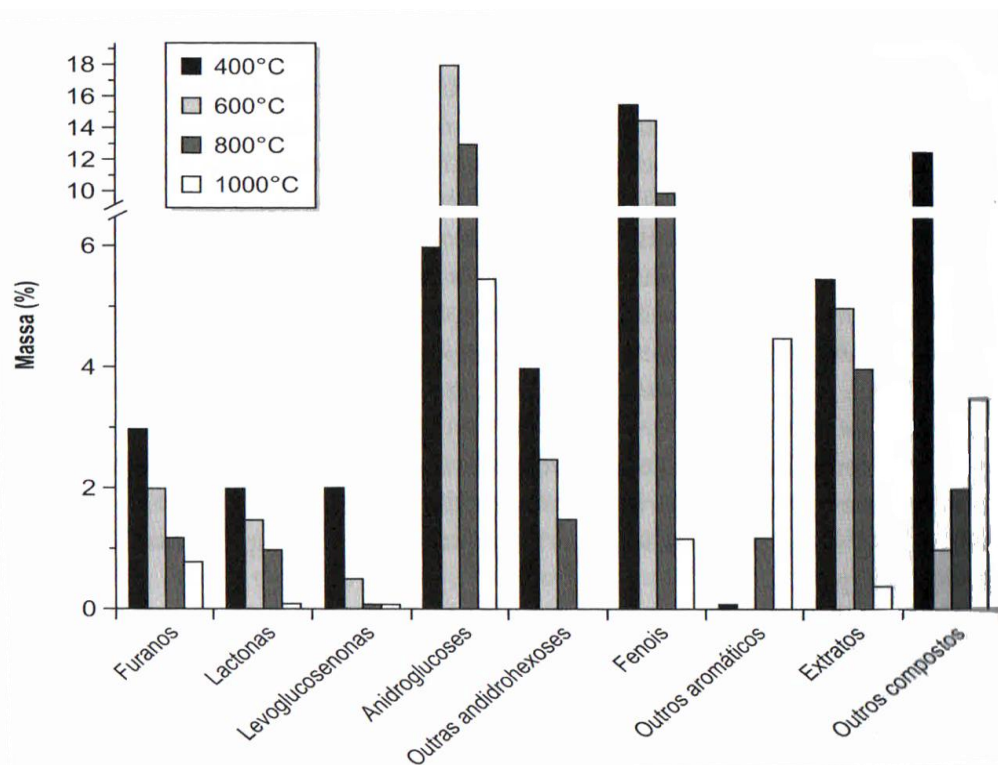


Figura 8. Composição relativa dos principais produtos da pirólise da madeira de acordo com a temperatura de pirólise empregada no processo.¹¹⁴

Vários mecanismos já foram propostos para as possíveis rotas de reação que acontecem durante a pirólise de biomassa.^{7,9} Durante a pirólise ocorre a formação de água por desidratação dos biopolímeros constituintes da biomassa, bem como há a formação de ácido acético, principal produto da decomposição térmica, através da eliminação de grupo acetila originariamente ligado a unidades de xilose. Além disso, ocorre a formação de furfural pela desidratação da xilose e de ácido fórmico a partir de grupos carboxílicos do ácido urônico.⁹

O processo de pirólise da biomassa proporciona a quebra das ligações carbono-carbono e a formação de ligações carbono-oxigênio. Pode-se dizer que propicia uma oxidação no primeiro momento e, em um segundo momento, uma redução, em que parte dos materiais é reduzida a carbono e a outra parte sofre oxidação e hidrólise, formando os fenóis, alcoóis,

ketonas, ácidos carboxílicos, carboidratos e aldeídos. Logo, a composição da biomassa apresenta um papel de extrema importância nos produtos da pirólise, pois quando seus componentes (celulose, hemicelulose e lignina) são pirolisados separadamente, eles fornecem produtos característicos, conforme ilustrado na **Figura 9**.^{108,109}

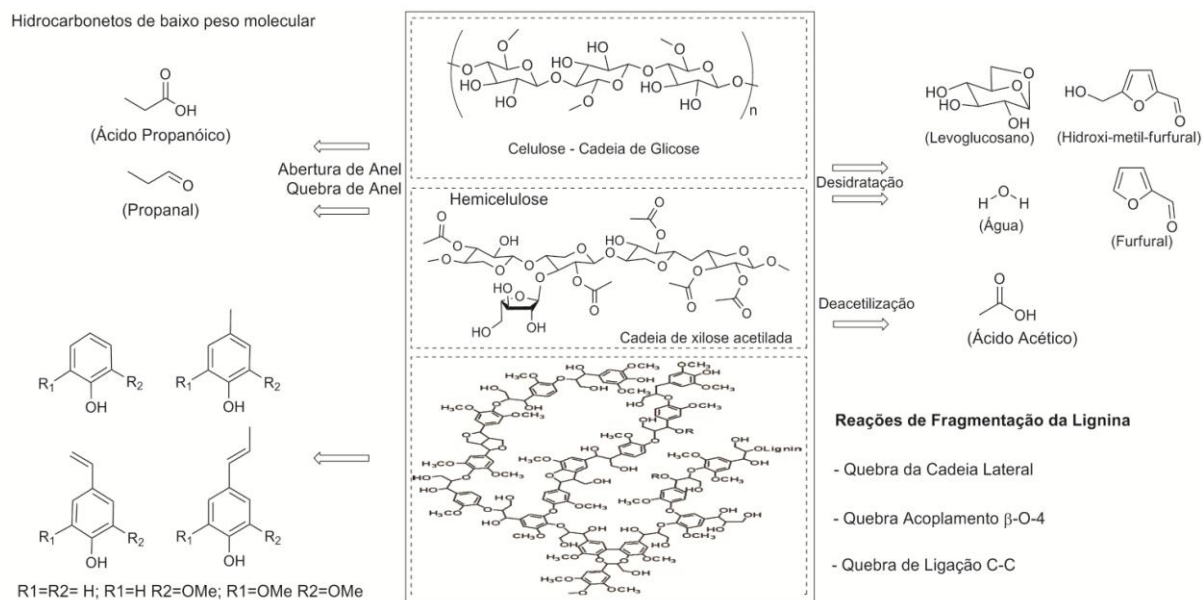


Figura 9. Principais produtos obtidos através da pirólise da biomassa.^{108,109}

O processo de pirólise compreende as seguintes etapas: 1) secagem da biomassa visando reduzir para menos de 10% de umidade, minimizando, assim, a quantidade de água no produto líquido; 2) moagem da biomassa- reduzindo o tamanho das partículas até atingir cerca de 2 mm; 3) reação de pirólise propriamente dita, onde ocorre a formação do bio-óleo, do carvão vegetal, das cinzas e dos compostos voláteis 4) separação dos compostos e 5) condensação rápida dos vapores e coleta do bio-óleo.^{14, 107}

Neste estudo será empregada a pirólise rápida, já que a mesma mostra-se bastante atrativa para a produção de líquidos, uma vez que o líquido, de maior densidade, pode ser transportado, manuseado e estocado com maior facilidade e menor custo que a biomassa sólida de menor densidade.^{14,107,121} Para tanto a pirólise rápida requer altas temperaturas de aquecimento e de transferência de calor, o que demanda uma biomassa finamente moída. A temperatura de reação é controlada em torno dos 500 °C, com baixo tempo de residência dos vapores (normalmente dois segundos) e resfriamento rápido dos vapores.

No processo de pirólise existem basicamente dois tipos de reatores: o reator de leito fixo e o reator de leito fluidizado.^{83,116} O primeiro é constituído de estruturas tubulares de aço inox ou quartzo e pode ser suportado por um forno ou grelha, enquanto dá-se o aquecimento controlado do sistema. O gás de arraste atravessa o compartimento onde se encontra a biomassa (em estado estacionário), levando os produtos para fora do leito de reação durante todo o período de pirólise. A seleção do fluxo ótimo do gás de arraste deve levar em conta o tempo de permanência dos vapores na zona de aquecimento, o processo de secagem, a granulometria e o tempo de resfriamento da biomassa.^{115,117,118}

Em contrapartida, no reator de leito fluidizado a biomassa devidamente triturada (após secagem) é introduzida dentro do reator, sendo que na zona de aquecimento acontece um movimento contínuo provocado pelo fluxo do gás de arraste, exigência para que o leito seja fluidizado. O reator, por sua vez, mantém-se com baixo teor de oxigênio através da utilização de atmosfera inerte (gás nitrogênio) e é aquecido a altas temperaturas (500-900°C), usando-se taxas de aquecimento entre 100 e 500°C.min⁻¹ Estas condições favorecem a produção de um bio-óleo com alto rendimento e com boa qualidade, minimizando reações secundárias e potencializando a formação dos produtos almejados.^{83,117,118}

Independente do tipo, a pirólise pode ser aplicada nas mais diversas áreas: amostras biológicas, materiais poliméricos sintéticos, amostras geoquímicas, alimentos e produtos relacionados a agricultura ou provenientes de madeira, amostras ambientais e da área forense, entre outras.¹¹⁹ Isto ocorre em razão de sua viabilidade tecnológica, demonstrando, assim, seu potencial como alternativa para a produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos.^{5,112}

2.5 BIO-ÓLEOS

O bio-óleo, também conhecido como óleo de pirólise, possui uma coloração escura e odor característico de fumaça e apresenta uma composição elementar próxima da biomassa. Trata-se de uma complexa mistura de compostos orgânicos contendo vários grupos químicos funcionais, tais como carboxilas, carbonilas e hidroxila. Possui também uma proporção significativa de água, proveniente da umidade da biomassa e das reações, como ilustrado na **Tabela I**, e ainda poderá conter pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas.^{14,51,107,120}

Tabela I - Composição química representativa do bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida.¹¹⁶

Componentes	Massa (%)
Água	20-30
Fragmentos de lignina: lignina pirolítica insolúvel	15-30
Aldeídos: formaldeídos, acetaldeído, hidroxialdeído, glioxal, metilglioxal	10-30
Ácidos carboxílicos: fórmico, acético, propiônico, butírico, pentanóico, hexanóico, glicólico, hidroxiácidos	10-15
Carboidratos: celobiosano, α -D-levoglucosano, oligosacarídios, anidroglucofuranose	1,6 5-10
Fenóis: fenol, cresol, guaiacol, siringol	2-5
Furfural	1-4
Álcoois: metanol, etanol	2-5
Cetonas: acetol (1-hidroxi-2-propanona), ciclopentanonas	1-5

O bio-óleo se trata, de fato, de um óleo que apresenta moléculas de diferentes tamanhos resultantes de uma série de reações de despolimerização e fragmentação dos três principais constituintes da biomassa que são a celulose, hemicelulose e a lignina.^{7,53} Os oxigenados mistos' açúcares e furanos são produtos primários da pirólise da holocelulose (celulose obtida após a remoção da lignina), enquanto que os guaiacóis e siringóis são produtos da fragmentação da lignina. Os ácidos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ésteres são provavelmente originado da decomposição dos produtos primários da celulose e hemicelulose.¹⁰⁷

Contudo, a composição química do bio-óleo depende do tipo de biomassa, das condições de processo, ou seja, dos parâmetros empregados na pirólise (temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência) ou conduzindo a pirólise na presença de catalisadores, bem como do equipamento e da eficiência na separação do carvão e na condensação dos gases provenientes da mesma.^{121,122} Destaca-se que a presença de catalisadores aumenta a severidade do craqueamento (relação de tempo-temperatura), diminuindo a distribuição do peso molecular nos óleos resultantes e produz mais gás. Em temperaturas muito elevadas, reações de desidrogenação/aromatização podem levar a maior teor de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e, eventualmente, aumentar a carbonização.¹²³

O óleo de pirólise apresenta um significativo potencial para ser usado como biocombustível e material de partida para obtenção de produtos químicos.^{89,109} Entretanto, a sua aplicabilidade está condicionada a composição do bio-óleo. Os bio-óleo com elevados teores de mono-fenóis são indicados como materiais de partida para a produção de adesivos.

Outra classe de compostos orgânicos presentes no bio-óleo são hidrocarbonetos, cuja concentração pode ser aumentada por hidroprocessamento,^{89,109} e indicando sua possível utilização como biocombustível.

A composição diversificada do bio-óleo, contando com a presença de compostos orgânicos altamente reativos (cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos) aumenta a sua instabilidade química e amplia a sua viscosidade. Com isso, há uma diminuição do interesse nesse tipo de produto e, por isso, o óleo de pirólise bruto requer algumas modificações químicas para ampliar o seu uso, especialmente como combustível, uma vez que ele possui características significativamente diferentes dos óleos derivados do petróleo. Tem um elevado teor de oxigênio (35-40 %p/p) e de água (15-30 %p/p), acidez alta (pH ~ 2,5), maior densidade (1,2 Kg/L) e menor poder calorífico (17 Mj/Kg), o que representa cerca de 40% do poder calorífico do óleo combustível (43 Mj/Kg)^{107,124}

Assim, para que o bio-óleo seja empregado como substituto do diesel ou gasolina, ele precisa passar por processos de melhoramento ("*upgrading*"), como, por exemplo, a hidrodessoxigenação. A hidrodessoxigenação é um processo que utiliza catalisadores para o hidrotreamento do bio-óleos¹²⁵ Esse processo é conduzido a altas pressões de hidrogênio e a temperaturas entre moderadas e elevadas, na presença de catalisadores (comumente CoMo ou NiMo, suportados em alumina na forma sulfetada) resultando na eliminação do oxigênio como água.¹²⁶ Estudos indicam que os bio-óleos provenientes da liquefação são mais adequados para esta rota devido ao menor teor de oxigênio, contudo os custos do processo ainda são elevados quando comparados com o processamento de derivados do petróleo devido ao elevado consumo de H₂.¹⁰⁷

O bio-óleo também pode ser melhorado mediante o uso de catalisadores zeolíticos visando reduzir o teor de oxigênio e incrementar sua estabilidade térmica. Este processo ocorre em temperaturas na faixa de 350 a 500 °C, e dentre a gama de produtos obtidos incluem-se hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, compostos orgânicos, água, gases (CO, CO₂ e hidrocarbonetos leves) e coque. Várias reações ocorrem durante esse processo, dentre as quais: desidratação, craqueamento, polimerização e aromatização.¹²⁷

Vale destacar que o bio-óleo tem sido usado com sucesso em caldeiras e demonstrado potencial para uso em motores a diesel e turbinas, bem como foram relatadas experiências envolvendo o uso de bio-óleo para geração de eletricidade. Além disso, vários produtos químicos, incluindo flavorizantes e hidróxi-aldeídos, resinas, agroquímicos e fertilizantes podem ser extraídos ou derivados do bio-óleo. Outra alternativa para o bio-óleo seria utilizá-

lo como um fluido transportador de energia, "*energy carrier*". O bio-óleo pode ser produzido em pequenas plantas de pirólise rápida perto da fonte de biomassa, onde é convertida em um líquido muito denso e livre de cinzas, e transportado para uma central de processamento onde pode ser gaseificado a gás de síntese para a produção de combustíveis líquidos.^{107,124}

2.6 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E SEPARAÇÃO DO BIO-ÓLEO

Os bio-óleos apresentam entre 14-33% em massa de água e esta não pode ser removida por métodos convencionais, como a destilação. A separação de fases só ocorre acima de certos teores de água ou por meio de extrações.^{128,129}

A fração aquosa é proveniente da desidratação da biomassa durante o processo de pirólise e consiste principalmente de compostos derivados dos hidratos de carbono. Portanto, a quantidade de fase aquosa dependerá da composição da biomassa original e de sua umidade inicial, além das condições de pirólise. A fração aquosa pode ser tratada, a fim de produzir diferentes produtos químicos com alto valor agregado, tais como: ácidos, compostos fenólicos, aldeídos, furanos e cetonas que, por sua vez, podem ser empregados como intermediários ou produto final.¹³⁰ Já os vapores desta fase podem ser utilizados para a produção de hidrogênio através de uma reforma catalítica.¹³¹

A extração da fase aquosa pode ser realizada de diversas formas, Medrano e colaboradores¹²⁹ referem que é possível separar o bio-óleo em duas frações, simplesmente adicionando água, facilitaria, assim, a remoção da fração não solúvel, que contém compostos derivados da lignina. Alguns pesquisadores relatam o uso do acetato de etila para a separação da fração aquosa da fração orgânica, onde os fenóis são extraídos preferencialmente na fase orgânica. Outros extraíram a fração aquosa com o uso de diclorometano e solução de bicarbonato de sódio para a obtenção do extrato ácido. Porém, a técnica analítica utilizada para todas essas extrações é a denominada Extração Líquido-Líquido (LLE).¹³²

Na extração líquido líquido ocorre a partição da amostra em duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa).¹³³ Esta técnica analítica baseia-se na solubilidade relativa dos analitos presentes na amostra em dois solventes parcialmente imiscíveis. Normalmente, os analitos e os interferentes encontram-se na matriz aquosa, a qual é colocada em um funil de separação, onde é adicionado um solvente orgânico imiscível ou pouco solúvel com a água. O sistema é agitado e o analito é removido para a fase orgânica, enquanto os interferentes permanecem na

fase aquosa.¹³² A eficiência da extração líquido-líquido depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão entre as fases e do número de extrações.¹³³

A extração líquido-líquido apresenta a vantagem de ser simples (comumente usa funis de separação ou tubos de centrífuga) e de poder utilizar um número grande de solventes, puros e disponíveis comercialmente, os quais fornecem uma ampla faixa de solubilidade e seletividade. Além disso, as proteínas presentes nas amostras são desnaturadas, eliminando a contaminação da coluna cromatográfica.¹³³ Por outro lado, esta técnica possui algumas desvantagens como o uso de volumes relativamente grandes de solventes (o que gera problema no descarte), bem como o risco da eficiência da extração ser comprometida pela formação de emulsões ou por co-extração de impurezas (impurezas do solvente são concentrados junto com a amostra) e, além disso, trata-se de uma técnica relativamente demorada.¹³⁴

Assim, mesmo sendo uma técnica clássica de preparação de amostras e que tem sido muito utilizada em análises de substâncias presentes em fluidos biológicos, pois extratos bastante limpos podem ser obtidos com alta seletividade para alguns analitos, esta técnica vem perdendo espaço frente a outras técnicas: a extração em fase sólida, microextração em fase sólida, microextração líquido-líquido, entre outras, pois apesar de oferecer eficientes resultados, esta técnica é relativamente demorada e demanda grandes quantidades de solventes orgânicos.^{132,133} Destas, vale destacar que a microextração em fase sólida, já que ela também será empregada nesse trabalho.

Logo, a microextração em fase sólida (SPME - do inglês *Solid Phase Microextraction*) é uma técnica de extração e pré-concentração de analitos voláteis (ou gasosos) amplamente empregada na análise quantitativa e qualitativa da amostra.⁶⁶ A SPME é uma alternativa relativamente recente,¹³⁴⁻¹³⁷ tendo sido proposta na década de 1990 pelo pesquisador Janusz Pawliszyn¹³⁸ e baseia-se na sorção dos analitos em uma fase extratora, que consiste de um filme polimérico líquido, sólido ou misto, suportado sobre uma fibra de sílica fundida (similar à fibra ótica).

Esta técnica é relativamente simples do ponto de vista instrumental, pois se ancora basicamente no princípio físico-químico de adsorção/dessorção, cujo processo ocorre em duas etapas. Primeiramente, dá-se a partição dos analitos entre o recobrimento (do filme) e a amostra (matriz) por imersão ou exposição da fibra no *headspace* (HS). Em seguida, tem-se a dessorção térmica do extrato concentrado no instrumento analítico (sistema cromatográfico gasoso).^{135,136}

O processo de SPME pode ser desenvolvido no modo de extração direto, onde a fibra é imersa diretamente na amostra ou no modo *headspace* (HS), no qual a fibra é exposta apenas na fase de vapor em equilíbrio com a solução (fase gasosa acima da amostra) ou em amostras gasosas. Nestes casos, os analitos a serem extraídos apresentam suficiente volatilidade na temperatura de extração empregada.¹³⁸ Há também o modo de proteção com membrana, no qual a fibra é previamente protegida por uma membrana para que possa ser utilizada em amostras com mais impurezas.¹³⁹

As vantagens da SPME é que ela apresenta um processo analítico mais rápido se comparada às extrações líquido-líquido e extração em fase sólida. Além disso, não utiliza solventes para eluição, tem baixos custos e é de fácil automatização, sendo muito empregada para a extração de compostos orgânicos a partir de distintas matrizes em diversos níveis de concentração.^{136,140,141} Da mesma forma, essa técnica permite a redução do número de etapas de análise, integrando os primeiros passos do processo analítico: amostragem, extração e concentração, além de propiciar a introdução direta da amostra no instrumento analítico. Logo, torna-se especialmente adequada para métodos analíticos nos quais a Cromatografia Gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) ou Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) serão empregadas para a posterior separação, detecção, identificação e quantificação dos analitos presentes na amostra, visto que permite a introdução do analito diretamente no injetor cromatográfico.¹⁴²

Porém, a SPME tem algumas desvantagens, pois o seu analito necessita ser volátil e termicamente estável para ser dessorvido e analisado por cromatografia gasosa.¹³⁶ Igualmente, existem alguns fatores que influenciam a eficiência do processo de extração, tais como: a escolha do filme polimérico mais apropriado ao analito e ao tipo de matriz em que está contido.¹⁴³ A seleção do filme, bem como a sua espessura é feita, geralmente, em uma etapa de otimização de análise,¹⁴⁴ tendo como base as características físico-químicas dos analitos e as fibras disponíveis para utilização.^{145,146} Vale destacar que uma extração é considerada completa quando for alcançada a distribuição de equilíbrio entre a amostra e o recobrimento da fibra (inicia com a exposição/imersão na amostra). Isto significa que uma vez alcançado o equilíbrio (fibra saturada com os analitos), a quantidade de amostra extraída é constante dentro dos limites de erro experimental independente de uma ampliação do tempo de extração, ou seja, o aumento do tempo de adsorção, depois de atingido o ponto de equilíbrio, em nada influencia.¹³⁸

O uso da SPME vem sendo reportada em matrizes biológicas, alguns exemplos são a análise de etanol em sangue, pesticidas em urina e sangue, entorpecentes em urina e antidepressivos em sangue.¹¹⁸ Conde e colaboradores¹⁴⁷ usaram esta técnica para a análise de vinte e um compostos fenólicos provenientes da fumaça de combustão de diversos tipos de biomassa, que é empregada para a defumação de alimentos. Os compostos analisados assumem uma importante função no perfil organoléptico do alimento, como também nas propriedades bacteriostáticas e antioxidantes.

Salienta-se ainda que técnica de SPME enquadra-se dentro dos princípios da química verde analítica, sendo estes: a redução da quantidade de solventes usada no pré-tratamento da amostra; redução da quantidade e toxicidade de solventes e reagentes empregados na medição da amostra e o processo de automatização e miniaturização facilitados; e o desenvolvimento de metodologias alternativas diretas não necessitando solventes ou reagentes.¹⁴⁸

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEOS

Os bio-óleos se constituem por compostos de alto peso molecular, inclusive produtos de degradação das pentoses, hexoses e lignina¹⁰⁸ misturadas a compostos de menor peso molecular e substâncias altamente voláteis, tornando, assim, complexa a sua caracterização química completa. Geralmente os bio-óleos apresentam 40% em massa de compostos semi-voláteis detectáveis por cromatografia gasosa, 15% em massa de compostos não voláteis detectáveis por cromatografia líquida de alta eficiência, em torno de 15% em massa de compostos de elevada massa molar que não podem ser detectados por técnicas cromatográficas e 20% de água.^{112,149,150}

Os bio-óleos são analisados por um conjunto de técnicas, dentre as quais se destaca a cromatografia gasosa associada a detector de espectrometria de massas (GC/MS do inglês *Gas Chromatography Mass Spectrometry*), como a mais indicada para analisar compostos de peso molecular intermediário.¹⁵¹ Nota-se o amplo uso desta técnica principalmente por sua capacidade analítica de separação e produção de informações qualitativas sobre amostras complexas, bem como devido ao seu manuseio simples e baixo custo, quando comparada a outras técnicas.

Entretanto, tem sido observado que a GC/MS não viabiliza uma avaliação mais detalhada dos compostos presentes no bio-óleo, já que estes se caracterizam como amostras complexas e, além disso, percebe-se que em vários casos, uma série de co-eluições que

acabam por prejudicar a eficiência do processo cromatográfico, podendo acarretar em resultados imprecisos.^{149,152}

Em razão disto, nos últimos anos surgiu a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC, do inglês *Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography*) e o emprego desta técnica se encontra em ascensão para a caracterização de bio-óleos dado o seu elevado poder de separação.¹⁵³ A GC×GC representa um avanço em termos de análise qualitativa e quantitativa de misturas complexas devido a sua alta capacidade de pico, seletividade, sensibilidade e possibilidade da geração de diagramas organizados de acordo com as características estruturais dos componentes da amostra.¹⁵⁴

Além destas, outras técnicas têm sido utilizadas para uma análise completa de bio-óleos tais como: HPLC, LC/ESI-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas com ionização por eletronebulização, do inglês *liquid chromatography/eletrospray ionization-mass spectrometry*) para a análise de compostos não voláteis; infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *fourier transform-infrared*) para a investigação de grupos funcionais; cromatografia de permeação em gel (GPC, do inglês *gel permeation chromatography*) para a análise da distribuição de pesos moleculares; e ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês *nuclear magnetic resonance*) para a determinação dos tipos de hidrogênio ou carbonos em grupos estruturais específicos e tipos de ligações químicas.^{9,155,156,157}

A literatura mostra também a utilização de análise termogravimétrica (do inglês *thermal gravimetric analysis* - TGA) visando avaliar as perdas por volatilidade e o comportamento de diferentes matérias-primas;¹¹² a microscopia eletrônica por varredura (do inglês *Scanning Electron Microscopy* – SEM) para observar a morfologia das amostras; difração de raio X (do inglês *X-ray Diffraction*) para determinar a estrutura cristalográfica da superfície das biomassas;^{10,30} e análise elementar para avaliar percentuais totais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, entre outras técnicas que podem ser utilizadas para caracterização de óleos pirolisados.¹¹²

2.7.1 Cromatografia Gasosa Monodimensional (GC)

Uma vasta gama de compostos tem sido analisada por meio da técnica de cromatografia gasosa monodimensional, pois esta utiliza tanto colunas com fase polares como apolares para separação e caracterização dos analitos e comumente está associada a um

detector de ionização em chama (FID, do inglês *Flame Ionization Detector*) ou a detectores espectrométricos de massa (GC/MS).¹⁴¹

A GC é uma técnica que se baseia nas diferentes distribuições dos constituintes da amostra entre uma fase estacionária, que pode ser sólida ou líquida, e uma fase móvel gasosa.¹⁴¹ A separação dos componentes da amostra resulta de repetidos processos de sorção e dessorção durante o movimento destes componentes ao longo da fase estacionária. Nesta técnica a fase móvel é um gás inerte, cuja função é transportar a amostra ao longo do processo, sendo convencionalmente utilizados para tal o nitrogênio, hélio ou hidrogênio.^{158,159} Desta maneira, a amostra é introduzida em uma coluna que contém a fase estacionária através de um sistema de injeção. A utilização de temperaturas apropriadas no injetor e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias, que, conforme as suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector conveniente na saída da coluna possibilita a detecção e quantificação desses compostos.¹⁴⁰

A GC, especialmente usando colunas capilares, é uma técnica que possui um alto poder de resolução, viabilizando a detecção de diversas substâncias, além de possibilitar a detecção de compostos em baixos limites de detecção que podem ser conseguidos sem a necessidade de grandes quantidades de amostra. Logo, mostra-se uma excelente técnica para análise quantitativa.¹⁴⁰

Entretanto, apesar dos bons resultados apresentados pela GC para a análise de amostras complexas, ela exige o uso de colunas capilares relativamente longas (de 25 até 60 m ou mais) e longos tempos de corrida para obter boa resolução e, ainda assim, é comum a ocorrência de co-eluições e a possibilidade de confundir sinais de ruído com picos de amostra.¹⁶⁰⁻¹⁶³ E embora essa técnica seja reconhecida por oferecer maior capacidade de pico (compreendida como o número máximo de compostos que podem ser separados em uma mesma amostra) que outras técnicas cromatográficas convencionais, quando se trata de amostras complexas a capacidade de pico torna-se limitada (100 a 150 picos em uma corrida), mesmo em condições nas quais a separação é otimizada.¹⁶⁴⁻¹⁶⁶

Nesse sentido, para separação e identificação de componentes em misturas mais complexas normalmente a cromatografia gasosa é associada a técnicas espectroscópicas (detector espectrométrico de massa com analisador quadrupolar - GC/qMS)^{167,168} pois esta proporciona maior seletividade e detectabilidade destes componentes. Assim, em GC/qMS um composto é ionizado e fragmentado e seus fragmentos iônicos são separados com base na

razão massa/carga e o número de íons que correspondem a cada unidade de massa/carga é registrado na forma de um espectro. Esse registro é captado por um detector de espectrometria de massas com analisador do tipo quadrupolo,¹⁶⁹ sendo que o espectrômetro varre as massas repetidamente durante a corrida cromatográfica.¹⁴¹ A **Figura 10** apresenta um esquema geral de um sistema GC/qMS:

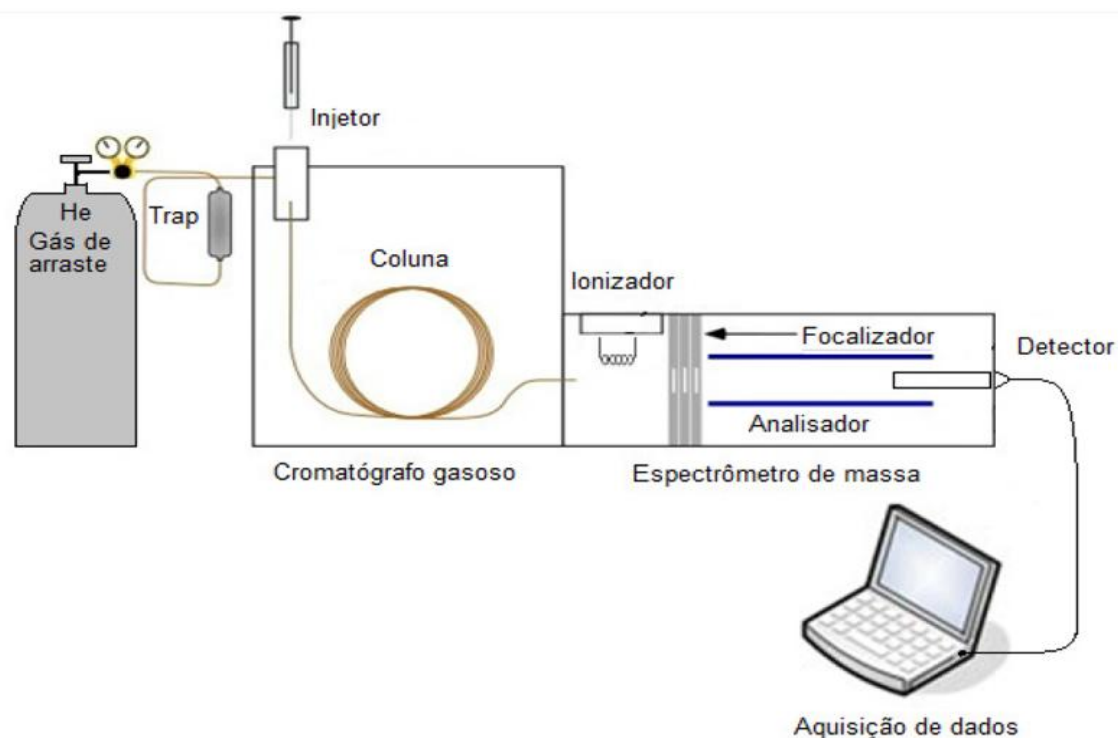


Figura 10. Desenho esquemático de um sistema de Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas.¹³²

Os dados obtidos por GC/qMS podem ser analisados de distintas maneiras. O somatório da abundância de íons em cada espectro é colocado em um gráfico em função do tempo e fornece um cromatograma de corrente iônica total. O espectro de massa também pode ser mostrado em um tempo específico durante o cromatograma para identificar o composto que está sendo eluído naquele dado momento. Pode-se, igualmente, monitorar um único valor de razão massa/carga durante o experimento cromatográfico, sendo que essa técnica é conhecida como monitoramento de íon selecionado (modo SIM, do inglês, *Single Ion Monitoring*).¹⁶⁷

A GC/qMS tornou-se a técnica de referência para análises qualitativas de compostos voláteis por apresentar bibliotecas comerciais bem completas. Entretanto, diferentes espectros

são identificados frequentemente na biblioteca para um único composto e, além disso, considerando a necessidade de minimizar fenômenos de co-eluição e de identificar uma amostra completamente (o que requer maior capacidade de separação de seus constituintes), técnicas mais avançadas foram desenvolvidas, dentre elas se destaca a Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC).¹⁷⁰

2.7.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC)

A GC×GC pode ser considerada como uma técnica de análise relativamente nova, tendo sido apresentada por Liu e Phillips no início da década de noventa.¹⁶⁴ O termo “abrangente” é usado para designar que todas as partes da amostra devem ser submetidas a duas separações diferentes onde todo efluente da primeira dimensão, ou parte significativa dele, deve ser introduzido na segunda dimensão e chegar ao detector, sendo preservadas todas as características da separação na ¹D (primeira dimensão).^{156,166}

Esta técnica utiliza, sequencialmente, duas colunas cromatográficas e apresenta como principal característica sua grande capacidade de separação.¹⁰⁸ As duas colunas são conectadas em série, a primeira coluna possui um tamanho convencional que geralmente é de 30 m, já a segunda é curta, com diâmetros menores apresenta em torno de 2 m de comprimento, similar ao tipo de coluna usada para GC rápida. Um sistema de colunas é considerado convencional quando for formado por uma coluna apolar na primeira dimensão (¹D) e uma coluna polar ou de média polaridade na segunda dimensão (²D), sendo que as mesmas apresentam diferentes mecanismos de separação (sistema ortogonal). Isto implica em que a coluna da ¹D realiza separação de compostos de acordo com a massa molecular ou ponto de ebulição do analito, já a ²D executa uma separação por polaridade, permitindo um significativo avanço no que tange a separação de misturas complexas quando comparado à 1D-GC (cromatografia gasosa monodimensional - do inglês *One Dimensional Gas Chromatography*).^{156,171,157}

Entre as duas colunas está posicionado o modulador, o qual tem a função de coletar continuamente as frações do eluato da primeira coluna, reconcentrar e re-injetá-las rapidamente na segunda coluna. A separação na segunda coluna é bastante rápida (de 3 a 10 s) permitindo a introdução contínua das pequenas frações provenientes da primeira coluna sem interferências mútuas.^{156,157,172}

A modulação é responsável por um aumento da relação sinal/ruído (S/N) e um decréscimo dos limites de detecção quando comparado com a 1D-GC.⁶⁸ Na representação gráfica da GC×GC, o registro do sinal do detector em função do tempo, é uma sequência contínua dos cromatogramas curtos para cada fração eluída na segunda dimensão. Dando seguimento a estes registros digitalizados, associado ao período de modulação (intervalo de tempo para cada ciclo de modulação), são construídos os gráficos tridimensionais do sinal do detector versus tempo de retenção na primeira dimensão (1t_R) versus tempo de retenção na segunda dimensão (2t_R).¹⁷⁴

Na GC×GC deve-se verificar a presença de três fatores: (1) todos os constituintes da amostra estão sujeitos aos dois tipos de separação; (2) os constituintes da amostra separados na primeira dimensão, mantêm-se separados na segunda; e (3) o perfil de eluição de ambas as colunas é mantido.¹⁵⁶ A GC×GC, em geral, apresenta algumas vantagens em relação à 1D-GC na elucidação da composição de amostras complexas. Dentre as vantagens, salienta-se o significativo aumento de capacidade de pico, seletividade e sensibilidade, bem como favorece a ocorrência de estruturação na distribuição dos picos no espaço de separação de acordo com a natureza da fase estacionária e da polaridade dos compostos presentes na amostra.¹⁷⁵ Na **Figura 11a** pode-se visualizar o sistema GC×GC, na **Figura 11b**, tem-se três picos que co-eluíram na primeira dimensão (1D). A **Figura 11c** a separação individual na 2D , onde o pico é fatiado e disposto lado a lado. A **Figura 11d** representa o processo de reconstrução dos picos cromatográficos através do uso de softwares específicos, gerando diagramas: bidimensional e tridimensional.

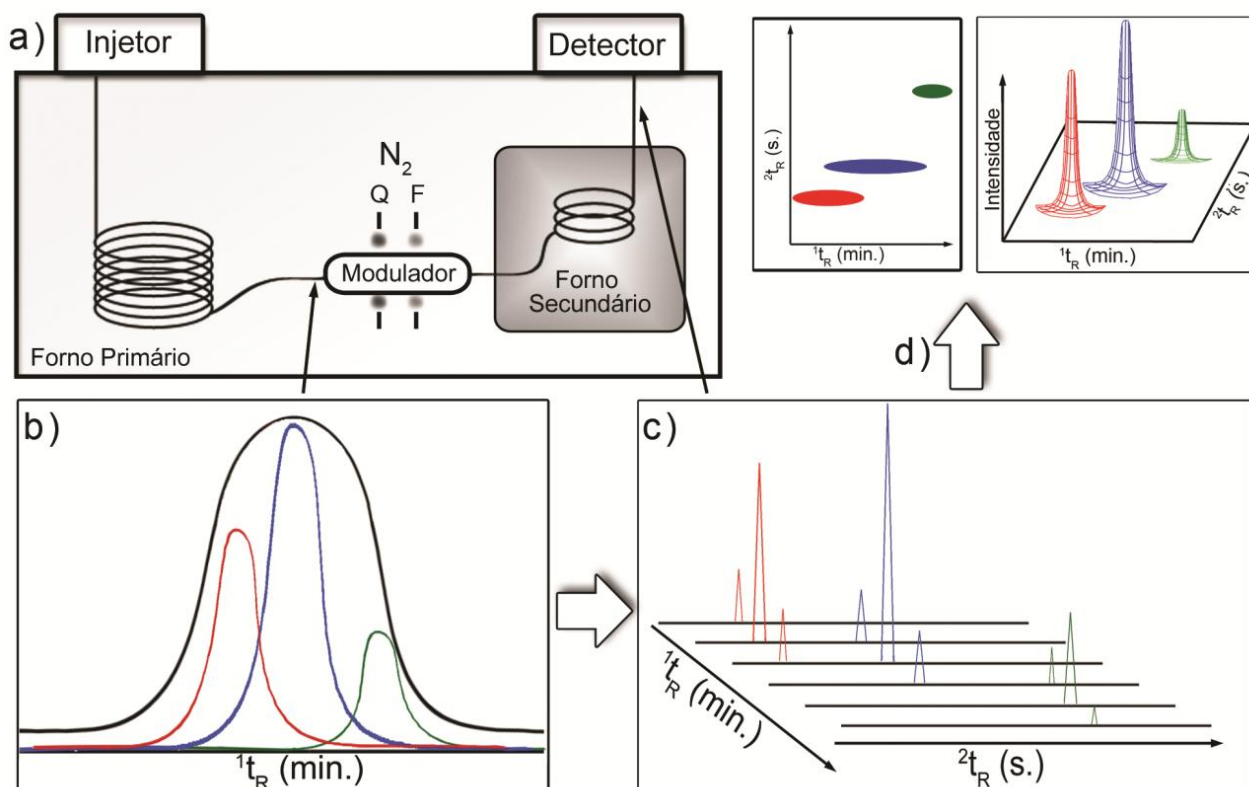


Figura 11. Representação do sistema GC×GC, geração e visualização de sinais cromatográficos. (a) sistema GC×GC, (b) três picos que co-eluem na primeira dimensão (1D). (c) a separação individual na 2D , (d) representação do processo de reconstrução dos picos cromatográficos, através de diagramas: bidimensional e tridimensional.

Além disso, a técnica GC×GC permite a utilização de diversos tipos de detectores dentre os quais se destacam, como os mais citados na literatura, o FID, o TOFMS (detector de espectrometria de massas por tempo de voo, do inglês *Time of fly Mass Spectrometry*) e o qMS (detector de espectrometria de massas quadrupolar, do inglês *quadrupole mass spectrometry*). Especialmente, os detectores de espectrometria de massas vem mostrando um bom potencial para analisar amostras complexas como drogas, perfumes, dentre outras.¹⁷⁵

Apenas recentemente, a literatura científica vem apresentando algumas aplicações da GC×GC em análises da composição química de bio-óleos, em que se destacam Marsman e colaboradores¹⁷⁶ que, por sua vez, avaliaram os compostos presentes no bio-óleo de faia utilizando a técnica GC×GC associada aos detectores FID e TOFMS. Da mesma forma Sfetsas e colaboradores¹⁵⁴ analisaram os constituintes de três bio-óleos, onde foi utilizado um sistema monodimensional GC-FID e o sistema GC×GC/TOFMS. O grupo de pesquisa do Laboratório de Química Analítica Ambiental também dedica-se ao estudo de diferentes bio-óleos mediante o emprego da cromatografia gasosa bidimensional abrangente, dentre os quais

cita-se estudos relacionados a fibra de coco, serragem de eucalipto, palha de cana-de-açúcar, casca de arroz, entre outros.

2.8 DESAFIO DESTE TRABALHO

A partir do exposto acima, delineou-se o presente trabalho onde a técnica de pirólise rápida (em reator de leito fixo) foi aplicada a duas distintas biomassas (palha de cana-de-açúcar e caroço de pêssago) e seus produtos orgânicos foram analisados por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a um detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS). Neste trabalho foram exploradas as principais características de cada biomassa e seus produtos, usando-se ferramentas de software do equipamento e outros softwares que permitiram melhor visualização da separação cromatográfica dos componentes do bio-óleo com maior capacidade de interpretação dos resultados.

Ao final pretende-se indicar as principais diferenças entre os bio-óleos analisados e, conseqüentemente, indicar seus potenciais usos.

3. EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1 AMOSTRAS: ORIGEM E PREPARO

No presente trabalho utilizaram-se duas amostras distintas. A primeira refere-se ao bio-óleo produzido pela planta de pirólise catalítica da Petrobrás (CENPES, RJ), utilizando palha de cana-de-açúcar como biomassa original. A segunda trata-se da biomassa de caroço do pêssigo, bem como o seu bio-óleo, sendo este produzido no Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica (LAAO) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Vale destacar que os corações de pêssigo foram provenientes da Indústria de Conservas Schrann, situada na cidade de Pelotas, Rio Grande do Sul.

O caroço do pêssigo foi separado manualmente com o auxílio de um martelo e triturado por meio de um moinho de facas (IKA 11 mill, Staufen, Alemanha) e, em seguida, foi pirolisado, dando origem ao seu bio-óleo. Tanto o bio-óleo oriundo da palha de cana-de-açúcar quanto do caroço do pêssigo exibiam uma coloração marrom escura, pH ácido (aproximadamente 2,0) e apresentavam-se em duas fases: uma aquosa e outra oleosa e, além disso, tinham a presença de material sólido insolúvel em suspensão. As fases aquosas e oleosas dos bio-óleos oriundos da pirólise do caroço de pêssigo e da palha de cana-de-açúcar foram separadas por decantação simples e filtradas por meio de um funil contendo lã de vidro, a fim de eliminar material sólido presente nas amostras. As frações aquosas, codificadas de **FAC** (fração aquosa de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar) e **FAE** (fração aquosa de bio-óleo do caroço do pêssigo), foram submetidas a duas formas de extração: extração líquido-líquido (LLE) e microextração em fase sólida (SPME).

Quanto às frações oleosas, codificadas como **BOC** (fração oleosa de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar) e **BOE** (fração oleosa de bio-óleo de caroço do pêssigo), cerca de 5 mg foram diluídas a 1 mL perfazendo uma solução a 5000 mg L⁻¹ em diclorometano para análise direta por cromatografia gasosa, e o material restante foi armazenado em freezer.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DO CAROÇO DO PESSEGO

3.2.1 Análise Termogravimétrica

Os caroços moidos foram encaminhados para análise termogravimétrica (TGA, do inglês, *thermogravimetric analysis*) com o objetivo de determinar a faixa de temperatura onde ocorrem perdas de massa para os resíduos em questão. A TGA foi realizada em atmosfera de nitrogênio ultra-puro (99,999%, Linde Gases) no equipamento modelo SDT Q600, produzido pela TA Instruments (New Castle, DE, EUA). Usou-se uma programação de aquecimento para o forno que iniciou em 25 °C com taxa de 10 °C min⁻¹ até 1000 °C. A massa de caroços utilizada foi de 8,4 mg.

3.2.2 Determinação de celulose e lignina de Klason

Primeiramente foi necessária a remoção dos compostos orgânicos extraíveis da biomassa em estudo.¹⁷⁸ Para tanto, uma quantidade conhecida de biomassa bruta foi submetida a um processo de extração em líquido pressurizado (PLE, do inglês, *pressurized liquid extraction* utilizando-se um aparelho ASE® 300 da empresa Dionex (Sunnyvale, EUA). A sequência de solventes escolhida obedeceu a uma ordem crescente de polaridade: hexano, acetona e metanol. O método utilizado consistiu em preencher a célula com 80% do seu volume total e aquecer a célula a uma temperatura de 20 graus acima da respectiva temperatura de ebulição de cada solvente (em isoterma), permanecendo desta maneira por dois minutos para cada solvente. As temperaturas correspondentes para os solventes hexano, acetona e metanol foram 90°C, 76°C e 85°C, respectivamente, sob pressão de 1500 psi e com repetição de dois ciclos para cada processo. Estas amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Fitobiomassa da Universidade Federal do Paraná (UFPR) para a determinação de celulose e lignina de Klason pelo método NREL/TP-510-42618.^{179,180}

O teor de lignina insolúvel em meio ácido (lignina de Klason) foi determinado por gravimetria e a lignina solúvel em ácido foi quantificada por espectroscopia no ultravioleta.¹⁸¹ Já as composições em carboidratos dos substratos celulósicos, e seus respectivos produtos de desidratação, foram determinadas por HPLC dos hidrolisados ácidos resultantes da determinação de Klason, usando um sistema cromatográfico a líquido Shimadzu modelo LC10AD, provido de um amostrador automático SIL10A, desgaseificador de fase móvel

modelo DGU 14A, forno de aquecimento de coluna modelo CTO 10A e detectores modelos RID10A para índice de refração e SPD-M10Avp para espectrofotometria no ultravioleta. As composições em carboidratos foram determinados em coluna Aminex HPX-87P (Bio-Rad) a 80 °C, eluída com água ultrapura a uma vazão de 0,6 mL min⁻¹ após neutralização das amostras com carbonato de cálcio (CaCO₃). Para os produtos de desidratação (hidroximetilfurfural e furfural) e ácido acético, a análise foi realizada em coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad) a 65 °C, eluída com fase móvel H₂SO₄ 5 mmol L⁻¹ a uma vazão de 0,6 mL min⁻¹.

A quantificação foi efetuada por padronização externa, com curvas de calibração construídas para cada componente monitorado, celobiose, glucose, galactose, xilose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético, hidroximetilfurfural e furfural, levando-se em conta seus respectivos fatores de hidrólise ácida decorrentes da incorporação de uma molécula de água durante o processo hidrolítico. Estes fatores, que foram de 0,95 para a celobiose, 0,90 para a glucose e galactose, 0,88 para xilose e arabinose e 0,72 para o ácido acético, serviram para converter cada componente em seus respectivos derivados anidros.¹⁷⁹ Os produtos de desidratação de hexoses e pentoses (hidroximetilfurfural e furfural) também foram quantificados, entretanto, estes não foram convertidos nos seus respectivos carboidratos de origem, pois não é possível saber o percentual real de desidratação de cada açúcar individualmente durante o procedimento de hidrólise ácida.

3.3 APARATOS E PROCESSOS DE PIRÓLISE

As pirólises dos caroços de pêsego foram realizadas em um forno de leito fixo e um reator de quartzo, construídos no Instituto de Física da UFRGS, em consonância com outros trabalhos deste grupo de pesquisa.^{66,83,107,118,132,182,187}

O forno tubular possui diâmetro de 4 cm, comprimento de 20 cm e controlador de temperatura do tipo N-480 Novus, com termopar tipo-K. O reator de quartzo é instalado dentro do forno para obtenção dos produtos desejados. O sistema apresenta um medidor de fluxo de nitrogênio gasoso, um termopar interno para medição da temperatura da amostra, um condensador de 30 cm de comprimento por 5 cm de diâmetro para a coleta do produto líquido (bio-óleo), um coletor de gases em conjunto com uma saída de gases do sistema, conforme **Figura 12**.

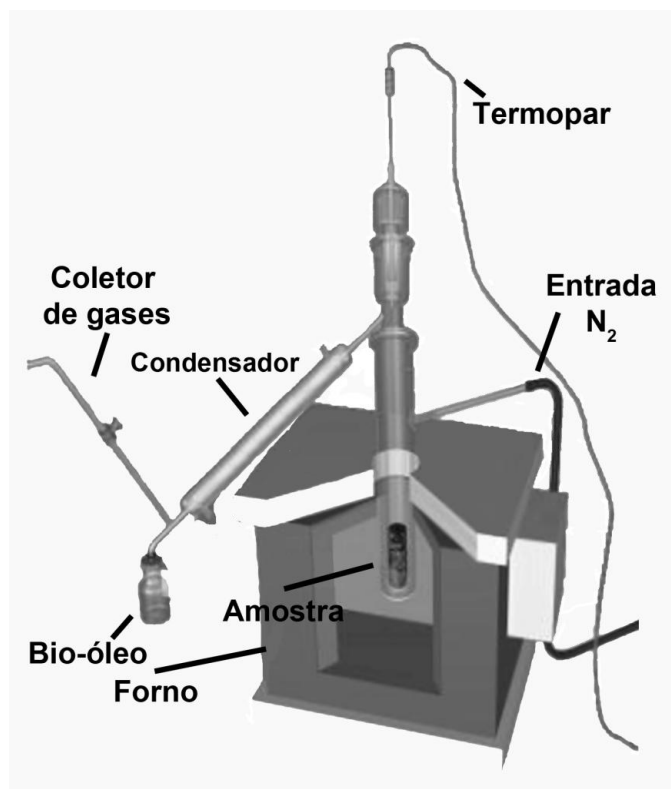


Figura 12. Representação esquemática do reator de leito fixo empregado no processo de pirólise da biomassa.¹¹³

3.4 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO (LLE) DA FRAÇÃO AQUOSA DOS BIO-ÓLEOS

Tanto a fração aquosa proveniente da pirólise do caroço do pêssigo quanto da palha de cana-de-açúcar foram submetidas a uma Extração Líquido-Líquido, a fim de extrair os compostos orgânicos presentes. Para a LLE usou-se o procedimento descrito por Maciel¹³² com modificações acrescentadas por Barbará,¹³⁵ em que foram transferidos 5,0 g das frações aquosas (em pH ácido) para um funil de decantação ao qual foram adicionados 5,0 mL de hexano sob agitação manual durante dois minutos, sendo que do material decantado separou-se a fase orgânica. Esta operação foi repetida por três vezes para cada amostra de bio-óleo.

Posteriormente o mesmo procedimento foi realizado com 5,0 mL de diclorometano e 5,0 mL de clorofórmio, totalizando 9 extrações para cada amostra de bio-óleo. As fases orgânicas foram misturadas e a mistura de solventes foi evaporada em capela, à temperatura ambiente, com fluxo suave de nitrogênio. O extrato seco obtido foi pesado e uma alíquota do mesmo foi usada para preparar 1,0 mL de uma solução 3000 mg L⁻¹ para análise cromatográfica sendo o restante do material armazenado adequadamente (sob refrigeração).

Este extrato foi codificado respectivamente como **FAC-LLE** (referente ao bio-óleo de palha de cana-de-açúcar) e **FAE-LLE** (relativa ao bio-óleos do caroço do pêssego). O rendimento para a extração foi calculado considerando-se a massa de fase aquosa inicial usada, através da equação abaixo.

$$\text{FA-LLE-1 (\%)} = \frac{\text{massa de extrato obtida (g)} \times 100}{\text{massa de amostra de fase aquosa original(g)}}$$

3.5 MELHORAMENTO DO BIO-ÓLEO.

Uma vez que os fenóis se constituem em uma classe de compostos que apresentam uma vasta gama de possibilidades de transformações químicas,^{42,185,186} uma tentativa de remoção dos compostos hidroxilados na fração oleosa dos bio-óleos. Assim, obtendo-se uma fração aquosa rica em fenóis (mais solúveis em água), e outra rica em outros compostos neutros (menos solúveis em água), podendo, desta forma, facilitar a identificação dos constituintes e indicar a utilização que forneça maior valor agregado.

Para isso, realizou-se uma LLE dos bio-óleos da palha de cana-de-açúcar e caroço de pêssego (**BOC** e **BOE**) usando uma solução aquosa alcalina e diclorometano. O procedimento adotado foi semelhante ao realizado nas suas frações aquosas (**FAE-LLE** e **FAC-LLE**), com uma etapa inicial de extração alcalina, ou seja, 5,0 mL do bio-óleo foi extraído com 5,0 mL de NaOH 1 mol L⁻¹, repetindo-se a extração três vezes. As frações aquosas alcalinas foram misturadas e acidificadas com uma solução aquosa de ácido clorídrico 1,0 mol L⁻¹ até atingir pH 2,0, garantindo, assim, a total liberação dos fenóis em sua forma ácida.

A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 25,0 mL, tendo o volume completado com água destilada. Desta solução, 5,0 mL foram transferidos para um funil de separação para extração líquido-líquido (LLE), utilizando-se o mesmo procedimento descrito para a fração aquosa. Este extrato foi codificado respectivamente como **FAALE-LLE** (fração aquosa alcalinizada do bio-óleo oriundo do caroço de pêssego) e **FAALC-LLE** (fração aquosa alcalinizada do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar). O rendimento para a extração foi calculado considerando-se a massa do bio-óleo inicial usado, através da equação a seguir:

$$\text{FAAL-LLE-1 (\%)} = \frac{\text{massa de extrato obtida (g)} \times 100}{\text{massa de amostra de bio-óleo original(g)}}$$

3.6. PROCEDIMENTOS PARA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME) DA FRAÇÃO AQUOSA E DA FRAÇÃO AQUOSA ALCALINIZADA

Para as análises por SPME das amostras de bio-óleo proveniente do caroço de pêssigo e da palha da cana-de-açúcar usou-se o método descrito por Barbará,⁶⁶ aplicado às duas frações aquosas: a fração aquosa original (**FAE** e **FAC**) e a fração aquosa alcalinizada produzida por **LLE** dos bio-óleos (**FAALE** e **FAALC**). Para um frasco de *headspace* de 10 mL, com tampa vazada, contendo um septo revestido por teflon (Supelco, Bellefonte, PA, USA) foram transferidas aproximadamente 5,0 mL da solução diluída da fração aquosa alcalina (balão volumétrico citado no item anterior) ou 5,0 mL de uma solução aquosa a 1000 mg L⁻¹ da FA, previamente acidificadas a pH 2,0. Os frascos fechados, contendo as amostras, foram colocados no injetor automático do sistema GC×GC para a injeção via SPME (CTC Analytics, Zwingen, Suíça). A fibra utilizada para realizar as extrações foi uma DVB/CAR/PDMS (divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano, Stable Flex, Supelco, Bellefonte, PA, USA), previamente condicionada de acordo com as instruções do fabricante. As principais características da fibra usada são: espessura do filme 50/30 µm, faixa de pH: 2 - 11, temperatura máxima: 270 °C, temperatura recomendada de operação: 230 - 270 °C, temperatura de condicionamento: 270 °C, tempo de condicionamento: 1 hora.

Análises em branco da coluna cromatográfica e da fibra de SPME foram feitas para confirmar a ausência de compostos interferentes. Após a fibra ser inserida no *headspace* da amostra, por 40 minutos na temperatura de extração de 50 °C, a mesma foi levada ao pórtico do injetor do cromatógrafo para realizar a dessorção térmica. A temperatura utilizada para a dessorção térmica da fibra foi a mesma do injetor (270 °C) e o tempo de dessorção térmica da fibra foi de 5 minutos, ocorrendo, na sequência, a separação cromatográfica. As análises por SPME foram codificadas como **FAE-SPME** (Microextração em fase sólida da fração aquosa do bio-óleo do caroço de pêssigo) e **FAC-SPME** (Microextração em fase sólida da fração aquosa do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar), bem como **FAALE-SPME** (Microextração em fase sólida da fração aquosa alcalinizada do bio-óleo do caroço de pêssigo) e **FAALC-SPME** (Microextração em fase sólida da fração aquosa alcalinizada do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar).

3.7 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO (GC×GC/TOFMS)

As análises foram realizadas num cromatógrafo Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) equipado com amostrador automático Combi PAL (CTC Analytics AG, Zwingen, Suíça), e detector TOFMS. O cromatógrafo também possui forno secundário e modulador térmico de dois estágios com quatro jatos de nitrogênio (dois jatos quentes e dois frios, que são resfriados por vapor de nitrogênio líquido, LECO, St. Joseph, MI, EUA).

O conjunto de colunas capilares empregado foi constituído por uma coluna contendo a fase estacionária 5% fenil 95% polidimetilsiloxano, DB-5 na primeira dimensão (1D) com 60,0 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,10 µm de espessura da fase polimérica, e uma fase estacionária de 50% fenil 50% metil polisiloxano, DB-17ms na segunda dimensão (2D), apresentando 1,94 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,18 µm de espessura de fase, ambas adquiridas da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA). A escolha deste conjunto teve por base o trabalho de Marsman e colaboradores¹⁷⁶ e a frequência de aquisição de dados foi 100 Hz. Salienta-se que o sistema GC×GC/TOFMS foi utilizado com uma energia de ionização de 70 eV e 0,21 m de coluna extra na linha de transferência. No espaço entre o forno da segunda dimensão e o detector, constituído pela linha de transferência foi utilizado um segmento de coluna DB-17 idêntico a coluna da segunda dimensão.

A programação de temperatura empregada nas análises cromatográficas das frações líquidas da amostra de palha de cana-de-açúcar (**BOC, FAC e FAALC**) seguiram o mesmo processo de otimização e análise, de maneira que após este processo todas frações apresentassem as mesmas condições experimentais, o que consistiu em uma temperatura inicial no forno primário de 45°C por 1 min, sendo elevada até 220 °C a uma taxa de 3,0 °C min⁻¹. A diferença das temperaturas entre os fornos da primeira e segunda dimensão cromatográfica foi de 10°C, de modo que as temperaturas iniciais e finais foram de 55°C e 230°C respectivamente. A temperatura da linha de transferência foi de 250°C durante toda a corrida, a temperatura do injetor empregada foi de 270°C e o período de modulação utilizado foi de 8,0s, a temperatura do modulador de 25 °C. A injeção da amostra foi de 1 µL e o modo de injeção foi com divisão de fluxo a uma taxa de 1:20, o fluxo do gás de arraste foi de 0,7 mL.min⁻¹ com corte de solvente em 350s. O intervalo de massas adquiridas durante a análise cromatográfica foi de 50 a 500 Daltons e voltagem do detector em 1700V.

Após algumas tentativas de análise dos extratos das frações aquosas, as condições cromatográficas destas amostras (**BOE, FAE e FAALE**) foram modificadas no que se refere ao período de modulação que, por sua vez, foi alterado para 10 s, tendo em vista que alguns constituintes desta amostra, em razão de suas polaridades, o que ocasiona um maior tempo de retenção destes componentes na segunda coluna cromatográfica (DB-17). Por isso, objetivando melhor resolução cromatográfica, ou seja, mantendo-se a maior parte dos constituintes dentro de um mesmo ciclo cromatográfico e preservando as separações na primeira dimensão, fez-se necessário esta ampliação do período de modulação.¹⁷²

As condições cromatográficas das análises por SPME das frações voláteis das amostras de caroço de pêssigo e de palha de cana-de-açúcar (**FAE-SPME, FAC-SPME, FAALE-SPME, FAALC-SPME**) foram diferentes das anteriormente citadas (frações líquidas), porém foram similares para as duas biomassas. A temperatura do forno iniciou em 40°C onde permaneceu por 5,0 min, após a temperatura do forno foi elevada até 270°C com uma taxa de aquecimento de 3,0 °C.min⁻¹. A diferença de temperatura entre o forno primário e secundário de 10°C. A temperatura do injetor durante as análises foi de 280°C e da linha de transferência foi de 290°C. O período de modulação utilizado foi de 9,0 s.

A extração dos compostos das amostras foi realizada através da exposição da fibra no headspace da amostra, utilizando um suporte, por 5 minutos a 35 °C. O tempo de dessorção no injetor foi de 5 minutos. Todas as injeções foram realizadas no modo *splitless*, com fluxo do gás de arraste de 0,8 mL min⁻¹. O intervalo de massas adquiridas durante a análise cromatográfica foi de 50 a 500 Daltons, e voltagem do detector em 1700V. A **Tabela II** sintetiza os parâmetros usados na análise das diferentes amostras por GCxGC/TOFMS.

Tabela II: Síntese das condições utilizadas nas análises cromatográficas bidimensionais das amostras

Parâmetros	bio-óleos e extratos orgânicos	SPME dos voláteis
Injetor	<i>split/splitless</i> operando no modo <i>splitless</i>	
Temperatura do injetor	250 °C	270 °C
Volume injetado	1 µL	SPME – modo headspace
Fase móvel/fluxo	Hélio/1,2 mL min ⁻¹	Hélio/0,8 mL min ⁻¹
Rampa de temperatura (1D)	45°C(1,0min)–3°C/min– 220°C(1min)	40°C(5min)–3°C/min–270°C(2 min)
ΔT (forno 1D e 2D)	10 °C	
Temperatura da linha de transferência	250 °C	280 °C
Período de modulação (PM)	08 s (palha de cana) 10s (caroço)	09 s para ambas amostras
Pulso quente	40% do PM	20% PM
Pulso frio	60% do PM	80% do PM
Taxa de aquisição de dados	100 espectros/s	

3.8 PROCESSAMENTO DE DADOS E CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS.

O processamento dos dados obtidos a partir das injeções realizadas no GC×GC/TOFMS foi realizado através do software ChromaTOF versão 3.32, incluindo ferramentas como mecanismo de busca do programa (*peak finder*) e deconvolução espectral.

O cromatograma do íon total (do inglês *Total ion current chromatogram - TIC*) e o cromatograma do íon extraído (do inglês *extracted ion current chromatogram - EIC*) foram adquiridos. Após o processamento, o software fornece uma Tabela de picos com 1000 componentes, entre os quais se encontram picos considerados desconhecidos pelo programa, picos de solvente, de sangria da coluna e picos de intensidade muito baixa que apresentam áreas e similaridades pouco significativas. Os critérios adotados para considerar um composto detectado foram: similaridade mínima de 700 (que corresponde a 70% de semelhança entre o espectro do analito e o espectro da biblioteca de espectros do equipamento) e uma inspeção manual da qualidade dos espectros de massas de cada composto comparando com os da biblioteca NIST 05.

A análise manual de cada componente inclui a avaliação da fórmula, peso molecular, similaridade, área e comparação dos espectros de massas experimentais com os do banco de dados da biblioteca do equipamento (NIST). Nesta avaliação foram aglutinados os picos que correspondem a um mesmo composto que sofreram arraste nas duas dimensões cromatográficas, representado por “caudas” nos diagramas de cores, mas que consistem em um único pico. Estes dados posteriormente foram transferidos para o programa Microsoft ExcellTM, onde foi recalculada a área percentual de cada composto presente na amostra em relação a área total de compostos considerados na mesma. Neste programa, cada componente foi avaliado de acordo com seu grupo funcional e classificado em famílias, tornando possível identificar tentativamente todas as classes químicas e seu percentual presente em cada amostra.

Os compostos foram classificados genericamente como: ácidos, alcoóis, aldeídos, anidridos, cetonas, derivados de açúcares, ésteres, éteres, fenóis, hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) e compostos nitrogenados, de acordo com a metodologia já usada em trabalhos anteriores.^{135,182,187}

As lactonas foram classificadas no grupo das cetonas devido à presença do grupo C=O e, também à sua localização espacial no espaço de separação bidimensional. As funções mistas foram consideradas uma única vez, levando em consideração o nome oficial do

composto. Exemplos desta classificação são os seguintes compostos: hidróxi benzaldeído, classificado com aldeído; hidróxi hexanona, classificada como cetona, metóxi furano, classificado com éter.

Dada a dificuldade em definir exatamente a localização das ramificações dos compostos cíclicos, sua identificação foi simplificada da seguinte forma:

- Ramificações em cadeias longas foram desconsideradas, considerando-se apenas o número total de carbonos e hidrogênios. Exemplo: 2,3-dimetil hexanona: chamado simplesmente octanona, 3-etil 2-pentanona: denominado heptanona.
- As cadeias alquílicas em compostos cíclicos também foram simplificadamente representadas por um C seguido de um índice numérico indicando o número de carbonos na cadeia lateral. Exemplo: 2-metil, 3-etil fenol, denominado C3 fenol e 1,2,3 trimetil fenol, também denominado C3 fenol.

Para avaliar a contribuição de cada composto para área total foi utilizada uma abordagem semi-quantitativa, que desconsidera o fator de resposta de cada composto e apenas considera a diferença de área entre os picos. Nesta abordagem, a soma de todas as áreas dos picos transferidos para o Excel foi considerada 100% da amostra e para cada pico foi calculada a área percentual relativa (área do pico dividida pela área total e multiplicada por 100). As áreas correspondentes à sangria da coluna e solvente não foram consideradas para este cálculo.

3.9 RESUMO DO TRABALHO EXPERIMENTAL REALIZADO.

A **Figura 13** a seguir apresenta um organograma com as principais etapas do trabalho experimental desenvolvido nesta Tese.

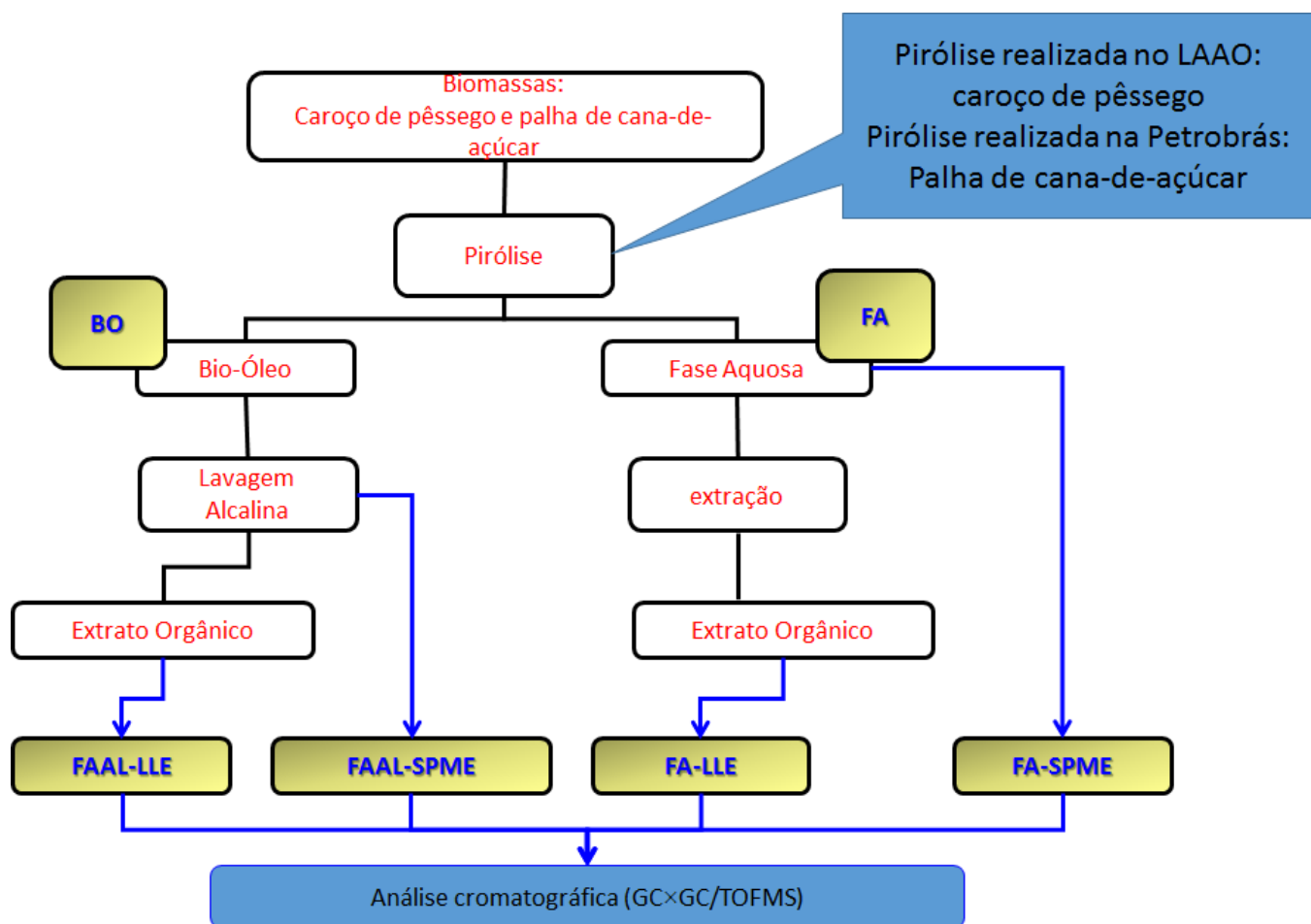


Figura 13. Organograma resumido do procedimento experimental usado nesta Tese.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente trabalho foram estudadas duas amostras distintas, uma delas se refere a biomassa de caroço de pêsego; e a outra se trata de um bio-óleo de palha de cana-de-açúcar produzido na planta de catálise pirolítica dos CENPES. Para análise destas amostras, este trabalho foi desenvolvido em duas etapas. A primeira envolveu a caracterização da biomassa de caroço de pêsego; a segunda relaciona-se ao estudo dos bio-óleos das duas amostras (caroço de pêsego e da palha de cana-de-açúcar), incluindo as suas frações aquosas, por meio da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo, contemplando também a comparação dos dados obtidos.

Cabe destacar que o bio-óleo da palha de cana-de-açúcar foi extensivamente estudado pelo grupo de pesquisas do Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica da UFRGS^{83,132,135} e, nesse sentido, serviu neste trabalho para testar a técnica de análise (fracionamento da amostra, processamento e tratamento dos dados) aplicada para o bio-óleo de caroço de pêsego. Portanto, a ênfase deste trabalho encontra-se centrada nos resultados obtidos para amostra de caroço de pêsego enquanto os resultados das análises do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar foram condensados visando servir como um norteador desta pesquisa.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE CAROÇO DE PESSEGO

4.1.1. Análise Termogravimétrica

A **Figura 14** apresenta o resultado da análise termogravimétrica do caroço de pêsego e o resultado da análise termogravimétrica das cinzas oriundas do processo de pirólise. A biomassa originária do caroço de pêsego apresentou um perfil de degradação termogravimétrica compatível com a literatura sobre materiais lignocelulósicos,^{188,189} que relata a presença de três eventos relacionados a degradação dos biopolímeros constituintes da biomassa. O primeiro destes eventos refere-se à degradação da hemicelulose, visto que ela é um polímero amorfo e apresenta uma estrutura química que pode ser decomposta em temperaturas mais baixas, na faixa de 230 a 280 °C. Em um segundo momento ocorre à degradação da celulose, que é um homopolímero cristalino constituído de unidades de glicose e, portanto, possui uma maior estabilidade estrutural, demandando maior temperatura para degradá-la, o que acontece entre 300 a 430 °C. Por fim, dá-se a degradação da lignina, que se

decompõe num amplo intervalo de temperatura, entre 250 a 550 °C, em razão de possuir em sua estrutura diversas ramificações e tamanhos de cadeia, requerendo distintas temperaturas para decompô-las.

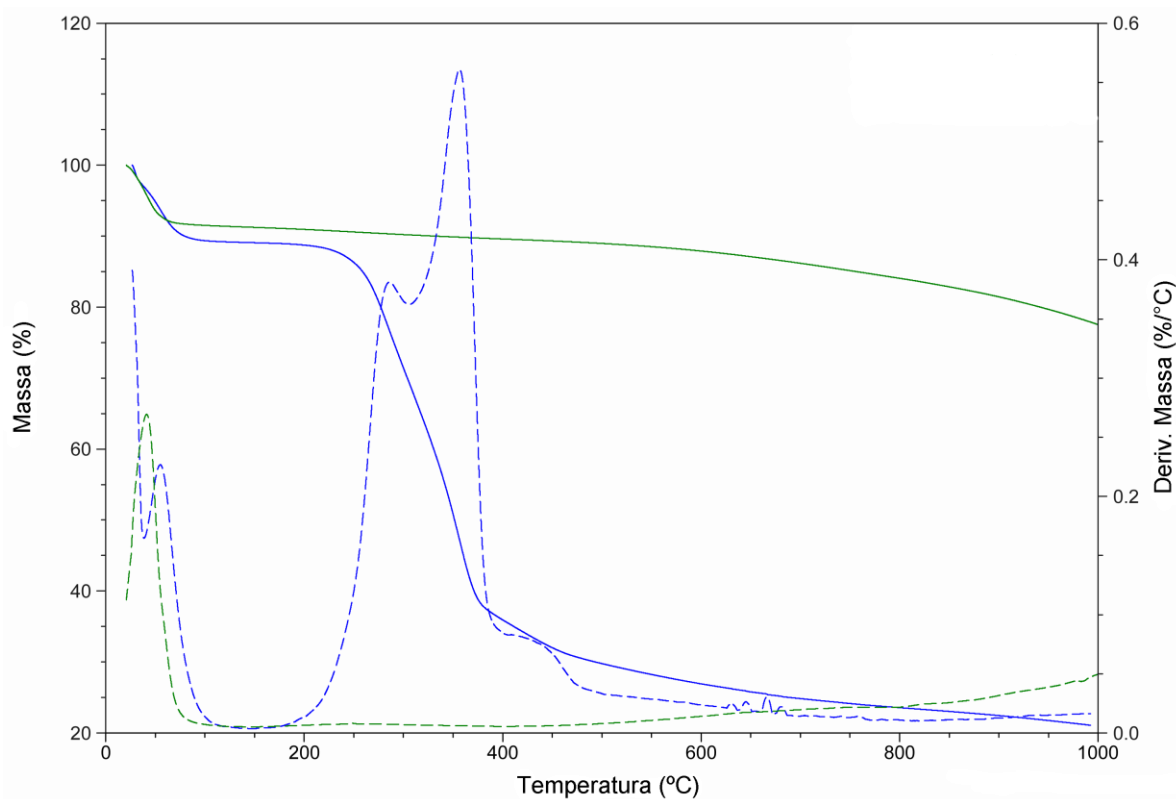


Figura 14. Termograma da biomassa de caroço de pêssago (curva em azul) e das cinzas originárias da pirólise (curva em verde) e de suas derivadas em relação ao tempo (curvas tracejadas).

A sobreposição destes três eventos é evidenciada no termograma (curva em azul) e na derivada da massa pela temperatura (curva em azul tracejada), demonstrando o comportamento dos constituintes da biomassa de caroço mediante o processo de aquecimento, sendo que o primeiro evento dá-se a um máximo de temperatura de 286 °C e corresponde a uma perda de massa de 19,7% relativa à hemicelulose. Em seguida, a celulose é degradada em uma temperatura máxima de 357 °C, representando uma perda de massa de 34,2%, enquanto a lignina apresenta um valor referente à sua perda de massa de aproximadamente 8,7%. Contudo, como o intervalo de degradação da lignina é bastante amplo, a mensuração da sua perda de massa diretamente pela análise termogravimétrica torna-se viável somente a partir dos 400°C, visto que abaixo desta temperatura a sua curva de degradação encontra-se sobreposta a curva de degradação da celulose e hemicelulose. Nota-se ainda, conforme

Figura 14, que o teor de cinzas (massa residual) do processo de termodegradação corresponde a 21,1%. Além disso, constata-se que a quantidade de água e CO₂ adsorvido na amostra equivalem a um percentual de 10,7%.

Considerando-se todos os eventos elucidados a partir da **Figura 14**, realizando-se um balanço de massas entre eles pode-se estimar que o teor total de lignina presente na amostra seja de aproximadamente 14% determinados, a partir da análise termogravimétrica.

Após o processo de pirólise, a biomassa residual também foi submetida à análise termogravimétrica, conforme **Figura 14** (na linha em verde) possível observar que aproximadamente 9,8% do carbono fixo se decompõe em temperaturas acima de 500°C, bem como que os biopolímeros constituintes da biomassa foram praticamente degradados com o processo de pirólise, com um percentual restante de 1,7%. Estes dados demonstram a efetividade do processo. Outrossim, tem-se que o teor final de cinzas da amostra é de aproximadamente 77,8%, já a quantidade de água e CO₂ presente é cerca de 8,4%. Com base nos resultados de TGA, determinou-se que a temperatura adequada para o processo de pirólise foi de aproximadamente 700°C, uma vez que a partir desta faixa de temperatura não há mais a presença dos biopolímeros degradáveis na biomassa original.

4.1.2. Determinação de Lignina de Klason

A determinação da Lignina de Klason baseia-se na verificação gravimétrica do produto insolúvel resultante da oxidação da biomassa (material lignocelulósico) livre de compostos extraíveis utilizando uma solução de ácido sulfúrico a 72%. Uma pequena fração da lignina sofre o processo de oxidação e encontra-se solúvel na solução resultante da hidrólise. Nesta determinação utiliza-se a análise por espectroscopia no ultravioleta visível em duas leituras em 210 nm e em 280 nm, obtendo-se, desta maneira, as absorvâncias para os valores de lignina solúvel.

Os valores referentes às concentrações dos demais bio-polímeros (celulose e hemicelulose) são obtidos a partir de análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A celulose, como já discutido anteriormente, é composta por um homopolímero em que a unidade monomérica refere-se a unidades de glicose, já a hemicelulose constitui-se de um heteropolímero natural constituído por unidades de xilose e arabinose, cuja degradação resulta, entre outros produtos, no ácido acético. Com isso, pode-se aduzir que os percentuais

de massa dos biopolímeros estão diretamente relacionados aos valores gerados a partir da análise de lignina de Klason, sendo tais resultados elucidados na **Tabela III**:

Tabela III. Composição química da biomassa da amostra de caroço de pêsego segundo método de lignina de Klason.

Composição Química	Corrigidos em relação a cinzas (%)
Glicose	29,72
Xilose	16,08
Arabinose	2,48
Ácido Acético	3,96
Lignina solúvel	1,12
Lignina insolúvel	41,29
Cinzas	1,99

Com base na **Tabela IV**, evidencia-se que a quantidade dos açúcares relativos à hemicelulose é de 22,52% (soma de xilose, arabinose e ácido acético), já o percentual de gluconas relacionado ao percentual de celulose presente na biomassa é de 29,72% e o percentual de lignina referente ao somatório da lignina solúvel e insolúvel perfaz um total de 42,43%. Estes dados mostram-se compatíveis com os encontrados na literatura, que apontam uma faixa de 40 a 50% de teor de lignina, bem como com os estudos que envolvem biomassa de pêsego realizados por Mendu e colaboradores,²¹ que identificaram um percentual de 41,60% de lignina e 25,60% de celulose.

4.2 ANÁLISE DO BIO-ÓLEO DE PALHA DE CANA-DE AÇÚCAR E FRAÇÕES AQUOSAS POR GC×GC/TOFMS

O estudo do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar e de suas frações aquosas foi realizado por meio da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS). As condições cromatográficas encontram-se sintetizadas na Tabela III e foram otimizadas tendo como base trabalhos do mesmo grupo de pesquisa.^{68,187,192}

4.2.1 Bio-óleo da palha de cana-de-açúcar (BOC)

O diagrama de cores obtido por GC×GC/TOFMS para o bio-óleo proveniente da amostra de palha de cana-de-açúcar (BOC) pode ser visualizado na **Figura 15**. Nesta análise foram tentativamente identificados 201 compostos das classes químicas: ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, hidrocarbonetos, e compostos nitrogenados. A Tabela com a identificação tentativa dos compostos por comparação dos espectros obtidos com aqueles da biblioteca do equipamento, correlação espacial e análise detalhada dos espectros de massas está apresentada no Anexo A (**Tabela A1**), enquanto que um resumo dos dados qualitativos e semi-quantitativos está apresentado na **Tabela IV**.

Dentre as classes de compostos tentativamente identificados, vale destacar o significativo percentual em área de hidrocarbonetos presentes neste bio-óleo, atingindo um total de 35,6% desta. Logo, esta classe química pode ser considerada predominante na referida fração oleosa. Salienta-se ainda que a classe das cetonas também tem elevada representatividade neste bio-óleo, com um percentual de área de 33,3%. Esta amostra de bio-óleo foi obtida provavelmente por pirólise catalítica, o que explicaria o percentual relativamente elevado de hidrocarbonetos, uma vez que estes compostos não são produtos esperados primariamente em um processo pirolítico de biomassa, visto que os produtos principais da biomassa são provenientes da degradação da celulose, hemicelulose e lignina e estes, por sua vez, não originam diretamente hidrocarbonetos por pirólise convencional como destaca Bridgwater.^{14,120,192}

Sabe-se que o uso de catalisadores nos processos de melhoramento (*upgrading*) de bio-óleo já foi bastante explorado, entretanto, poucos estudos foram realizados considerando a pirólise da biomassa na presença de catalisadores.^{42,186,189} Apesar disso, pode-se inferir que os hidrocarbonetos identificados na amostra de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar foram gerados por desoxigenação e remoção das hidroxilas presentes nos seus compostos constituintes, reações que usualmente ocorrem na presença de catalisadores durante o processo pirolítico e produzem hidrocarbonetos, cuja principal aplicabilidade é o emprego como combustíveis.

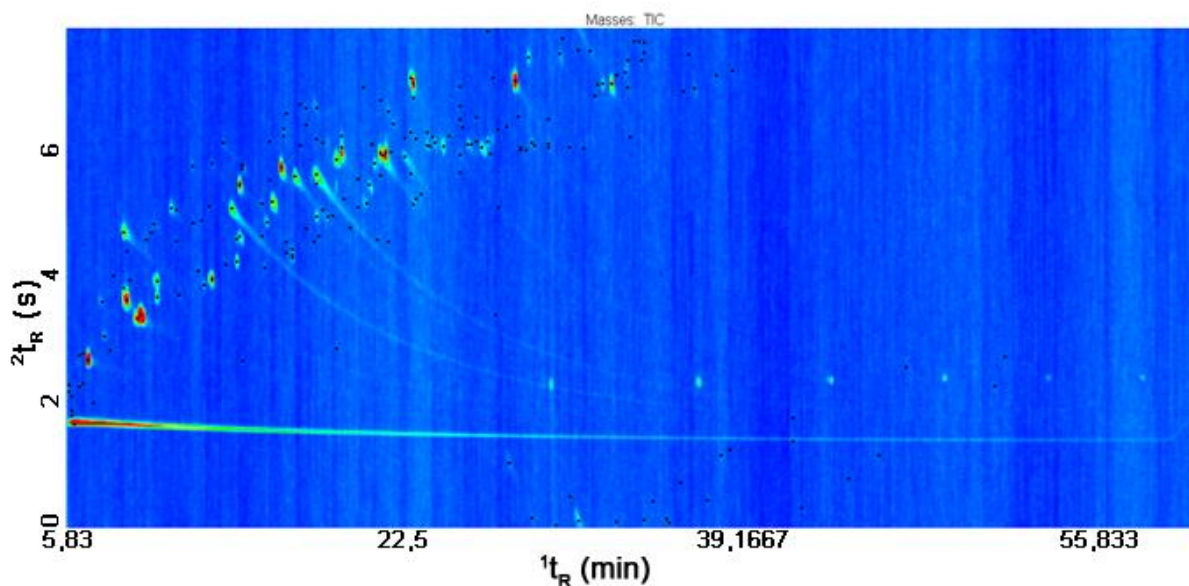


Figura 15. Diagrama de cores obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.

Tabela IV. Resumo dos resultados obtidos para a análise por GC×GC/TOFMS da amostra BOC.

Classes químicas	% Picos	% Área	Nº de picos
Ácidos	1,00	9,02	2
Aldeídos	8,96	1,59	18
Cetonas	16,42	33,29	33
Éteres	13,43	3,48	27
Fenóis	15,92	16,94	32
Hidrocarbonetos	41,79	35,56	84
Outros*	2,49	0,13	5
Total	100	100	201

(*) outros = álcoois, ésteres, compostos nitrogenados.

Da totalidade de compostos identificados mediante a análise cromatográfica bidimensional abrangente, 20 destes podem ser considerados majoritários, isto é, ocupam uma área percentual relativa superior a 1,0%. O composto majoritário para esta amostra é a acetona com um total de área de 23,9%, o que representa 71,9% do total da classe das cetonas encontradas nesta amostra e que juntamente com o ácido acético, segundo composto majoritário, com 9,0% de área percentual, é um componente comum em bio-óleos.^{51,68} Em seguida, tem-se a classe dos hidrocarbonetos aromáticos (tolueno, dois isômeros do C2-

benzeno, C3-benzeno, indano, indeno, C1-indeno, dihidro-naftaleno, naftaleno e C1-naftaleno), que juntos representam um total de área de 28,79% da amostra e 76% de área referente à classe dos hidrocarbonetos.

A **Figura 16** apresenta um gráfico com a distribuição das áreas percentuais para os compostos majoritários encontrados na amostra BOC.

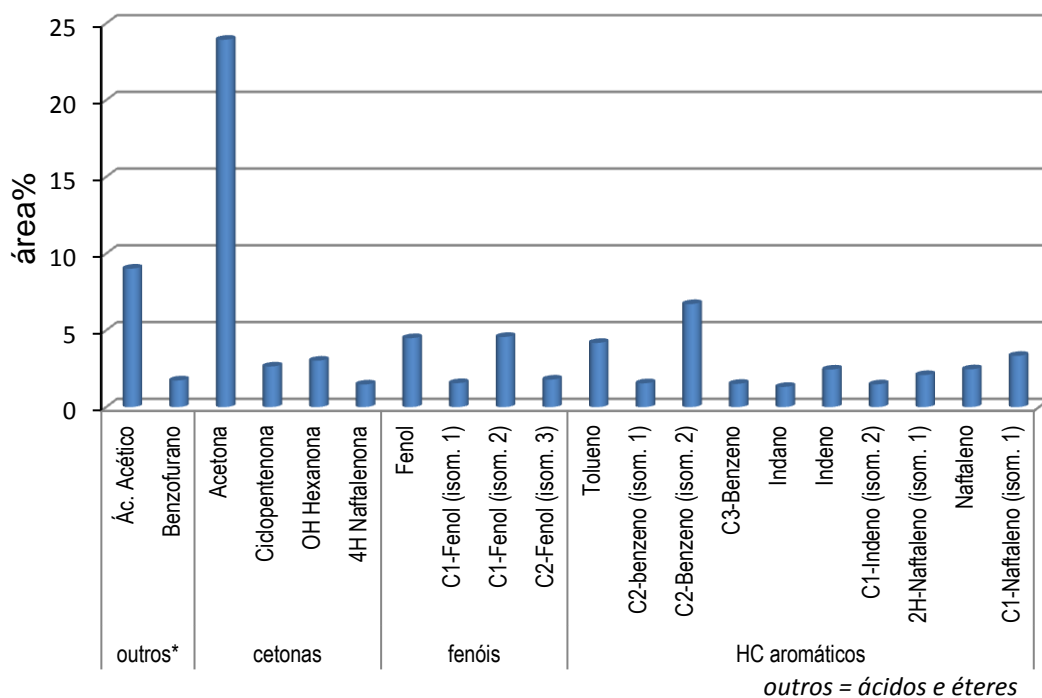


Figura 16. Distribuição das áreas percentuais dos compostos majoritários encontrados na amostra BOC.

A partir da classificação química atribuída a cada composto foi possível construir um diagrama de dispersão para a amostra BOC, apresentado na **Figura 17**, em que se observa uma grande tendência à estruturação dos compostos presentes nesta amostra. Em relação à estruturação cromatográfica, os compostos quimicamente afins se encontram dispostos ordenadamente nos cromatogramas na medida em que existe uma relação adequada entre a dimensionalidade da amostra e do sistema. Cabe destacar que esta estruturação cromatográfica pode ser percebida no GC×GC na forma de agrupamento de picos alinhados em determinadas regiões do cromatograma, sendo que os picos dispostos em uma dada região do cromatograma representam compostos quimicamente assemelhados, o que permite identificar a classe química de um composto, mesmo se informações estruturais sobre este, como por exemplo se o seu espectro de massas não estiver disponível.^{168,194}

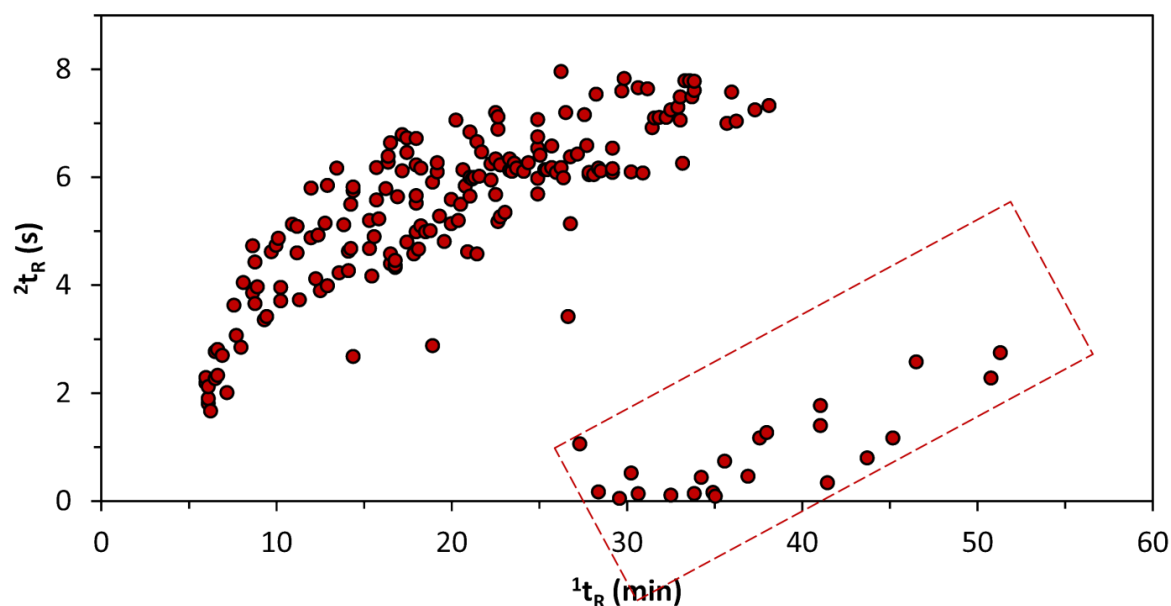


Figura 17. Gráfico de dispersão obtido para a amostra de bio-óleo analisado por GC×GC/TOFMS. Os pontos assinalados referem-se a compostos fora de ciclo.

O diagrama de dispersão é construído a partir dos dados de tempo de retenção na segunda dimensão (eixo y) versus tempo de retenção na primeira dimensão (eixo x). Neste gráfico os compostos apresentam-se distribuídos (em suas classes) no espaço bidimensional, sendo esta uma forma de visualização qualitativa e que, portanto, não leva em consideração a intensidade dos picos cromatográficos gerados.

O fator de assimetria (2As) de um pico cromatográfico está diretamente relacionado à eficiência cromatográfica, sendo avaliada no GC×GC tendo em vista o pico modulado mais intenso. Fatores de assimetria entre 0,8 e 1,2 são considerados satisfatórios, com ínfima ou nenhuma influência de cauda nos picos cromatográficos.¹⁶⁸

Quando um composto exibe um tempo de retenção na segunda dimensão superiores ao período de modulação usado na corrida cromatográfica, ocorre um fenômeno conhecido como *wrap-around* ou pico fora do ciclo. Isto se dá devido a uma maior interação dos analitos com a fase estacionária empregada na coluna cromatográfica da segunda dimensão em razão da natureza dos mesmos, em geral mais polares, fazendo com que estes não sejam identificados em apenas um ciclo de modulação, mas requerendo necessariamente mais de um ciclo para ocorrer a sua separação e subsequente detecção.

Ressalta-se que exclusivamente na elaboração dos gráficos de dispersão, para os compostos que estão fora de ciclo, pode-se somar os tempos de retenção na segunda dimensão

ao período de modulação utilizado (8s) com vistas a facilitar a visualização da distribuição espacial e estrutural dos compostos. Logo, neste tipo de gráfico tem-se, de forma clara, a disposição dos picos fora de ciclo, que por estarem em baixas concentrações, ou seja, exibindo pequena área percentual, acabam sendo mais difíceis de serem visualizados na **Figura 17**.

Considerando a relevância da classe dos fenóis, cetonas, éteres e hidrocarbonetos no BOC, evidenciado pelo número de compostos tentativamente identificados nestas classes, construiu-se um gráfico de dispersão específico para estas classes e subclasses de compostos químicos, objetivando facilitar a visualização da distribuição espacial e organizada destes.

Na **Figura 18A** tem-se o gráfico de dispersão das cetonas cíclicas, onde se observa a existência de dois grupos bem definidos de compostos.

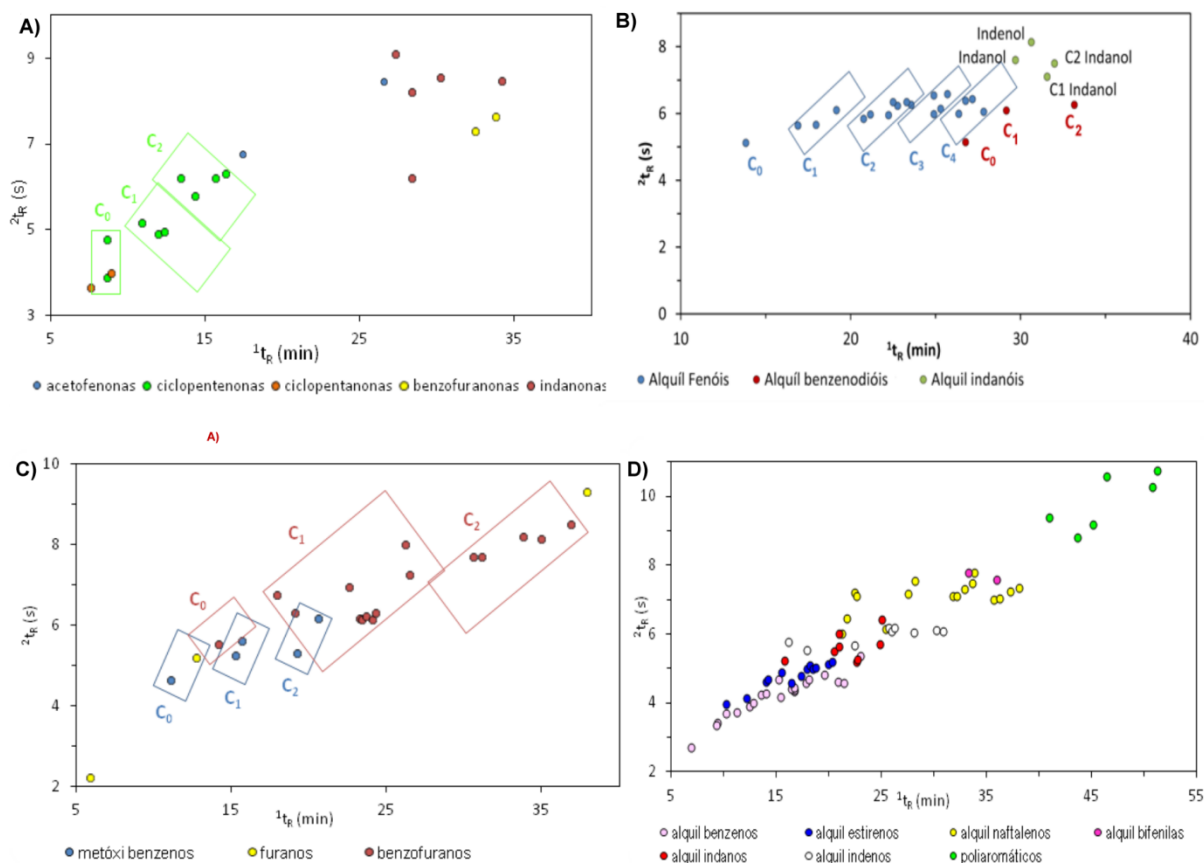


Figura 18. Gráfico de dispersão do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar (BOC) para as seguintes classes de compostos: (A) cetonas; (B) fenóis; (C) éteres; (D) hidrocarbonetos aromáticos

O primeiro grupo de compostos está localizado a esquerda do gráfico contendo as cetonas cíclicas ciclopentenonas e ciclopentanonas, compostos polares que apresentam baixo peso molecular; e outro grupo de compostos, localizado a direita do gráfico, exibindo tempos

de retenção maiores na segunda dimensão, referentes às indenonas, benzofuranonas e acetofenonas. Embora os dois grupos integrem a mesma classe de compostos, a estruturação do segundo grupo não é tão clara quanto à do primeiro, pois a presença de grupos funcionais secundários – como hidroxila e metoxila - no segundo grupo e a possibilidade de isomerização do grupo funcional acabam influenciando a polaridade da molécula, afetando, assim, os tempos de retenção cromatográficos e sua conseqüente organização.

A **Figura 18B** apresenta a classe dos fenóis presentes na BOC, em que se verifica claramente a estruturação presente para as subclasses alquil fenóis e benzenodióis. Na subclasse dos alquil-fenóis tem-se desde fenol até isômeros contendo 4 átomos de carbono na cadeia lateral alquil substituídos, todos agrupados dentro de uma sub-região do espaço cromatográfico. Vislumbra-se também uma leve tendência à estruturação para os alquil benzenodióis contendo de zero a dois átomos de carbono na cadeia lateral. A respeito dos indanóis, não se observa esta mesma tendência, porém há uma clara separação dos demais fenóis na amostra.

Da mesma forma, observa-se que os fenóis encontram-se agrupados em uma mesma região do cromatograma devido à grande semelhança de propriedades químicas e físicas que esta classe apresenta em razão de sua alta polaridade, sendo que os substituintes alquílicos não expressam grande interferência na polaridade das moléculas. Igualmente em função das polaridades semelhantes, os aldeídos aromáticos também se localizam na mesma região de co-eluição com os fenóis, o que dificultaria imensamente à sua identificação em um sistema monodimensional, conforme já foi amplamente discutido em trabalhos anteriores^{51,65,68,69}.

É demonstrado na **Figura 18C** o gráfico de dispersão de classe e subclasse dos éteres presentes na amostra BOC, onde se observa a formação de três regiões distintas, uma referente aos furanos, outra as benzofuranos e a terceira relacionada aos metóxi benzenos (derivados de fenóis por metilação da hidroxila). Estes últimos com melhor estruturação espacial que os primeiros, principalmente devido ao maior número de picos. Também se pode verificar a maior polaridade dos benzofuranos dado o maior tempo de retenção na segunda dimensão para todos os seus congêneres.

Nos hidrocarbonetos **Figura 18D** destacam-se a estruturação da subclasse hidrocarbonetos aromáticos desde o primeiro substituinte (metil-benzeno) até hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no final da corrida cromatográfica. Observa-se nesta amostra que toda a subclasse dos hidrocarbonetos aromáticos apresenta picos fora de ciclo, entretanto a separação cromatográfica é preservada, garantindo a identificação dos compostos.

Destaca-se ainda a estruturação organizacional dos alquil benzenos e estirenos na sub-região com tempos de retenção de 5 a 20 min na ¹D, eluindo praticamente juntos, sendo a separação cromatográfica mais clara na segunda dimensão, evidenciando, assim, a vantagem da GC×GC para a separação destes compostos, tendo em vista que a separação de compostos de uma mesma classe é dificultada pelos seus isômeros exibirem propriedades físico-químicas semelhantes, acarretando na formação de um único sinal cromatográfico na 1D-GC, o que é minimizado na GC×GC.

O mesmo acontece entre os alquil indanos e alquil indenos, com os últimos apresentando maior interação com a fase da coluna da ²D em razão da presença de insaturações que interagem mais com a coluna cromatográfica. Na classe dos alquil naftalenos observa-se uma estruturação organizacional clara dos seus isômeros C1 a C4.

4.2.2 Fração aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar (FAC)

A análise cromatográfica bidimensional abrangente da fração aquosa do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar foi realizada após a aplicação de duas técnicas de extração dos constituintes orgânicos da fase aquosas: extração líquido-líquido, gerando a amostra **FAC-LLE** e microextração em fase sólida, gerando a amostra **FAC-SPME**. A **Tabela V** resume os principais resultados, comparando as duas amostras.

Tabela V- Resumo dos resultados obtidos para análise por GC×GC/TOFMS da fração aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar

Classes Químicas	FAC-LLE			FAC-SPME		
	% picos	% área	Nº picos	% picos	% área	Nº picos
Ácidos	n.d.	n.d.	n.d.	4,48	13,68	6
Derivados de Açúcares	4,8	0,15	2	n.d.	n.d.	n.d.
Álcoois	4,8	0,05	2	4,48	0,61	6
Aldeídos	16,7	0,48	7	14,18	8,44	19
Cetonas	26,7	32,67	12	31,34	30,08	42
Ésteres	n.d.	n.d.	n.d.	3,73	5,10	5
Éteres	n.d.	n.d.	n.d.	11,19	9,01	15
Fenóis	35,7	61,81	15	8,20	17,92	11

Hidrocarbonetos	7,1	0,49	3	19,40	10,83	26
Nitrogenados	2,4	4,41	1	2,98	4,33	4
Total	100	100	42	100	100	134

A **Figura 19** apresenta a distribuição dos compostos majoritários nas duas amostras, considerando a área percentual dos mesmos.

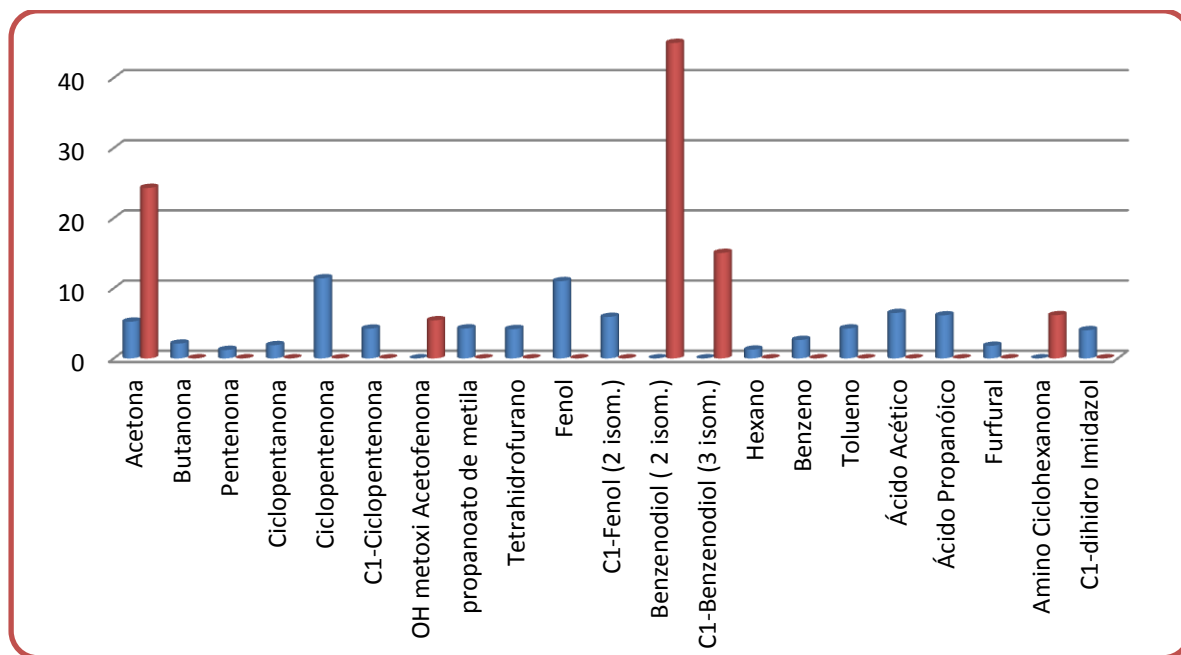


Figura 19. Distribuição das áreas percentuais dos compostos majoritários encontrados nas amostras FAC-LLE (vermelho) e FAC-SPME (azul).

Na **Figuras 20** estão os diagramas de cores bidimensionais para estas duas amostras. As Tabelas com a identificação tentativa dos compostos utilizando a biblioteca NIST, correlação espacial e análise detalhada dos espectros de massas são exibidas no Anexo A (**Tabela A2 e A3**).

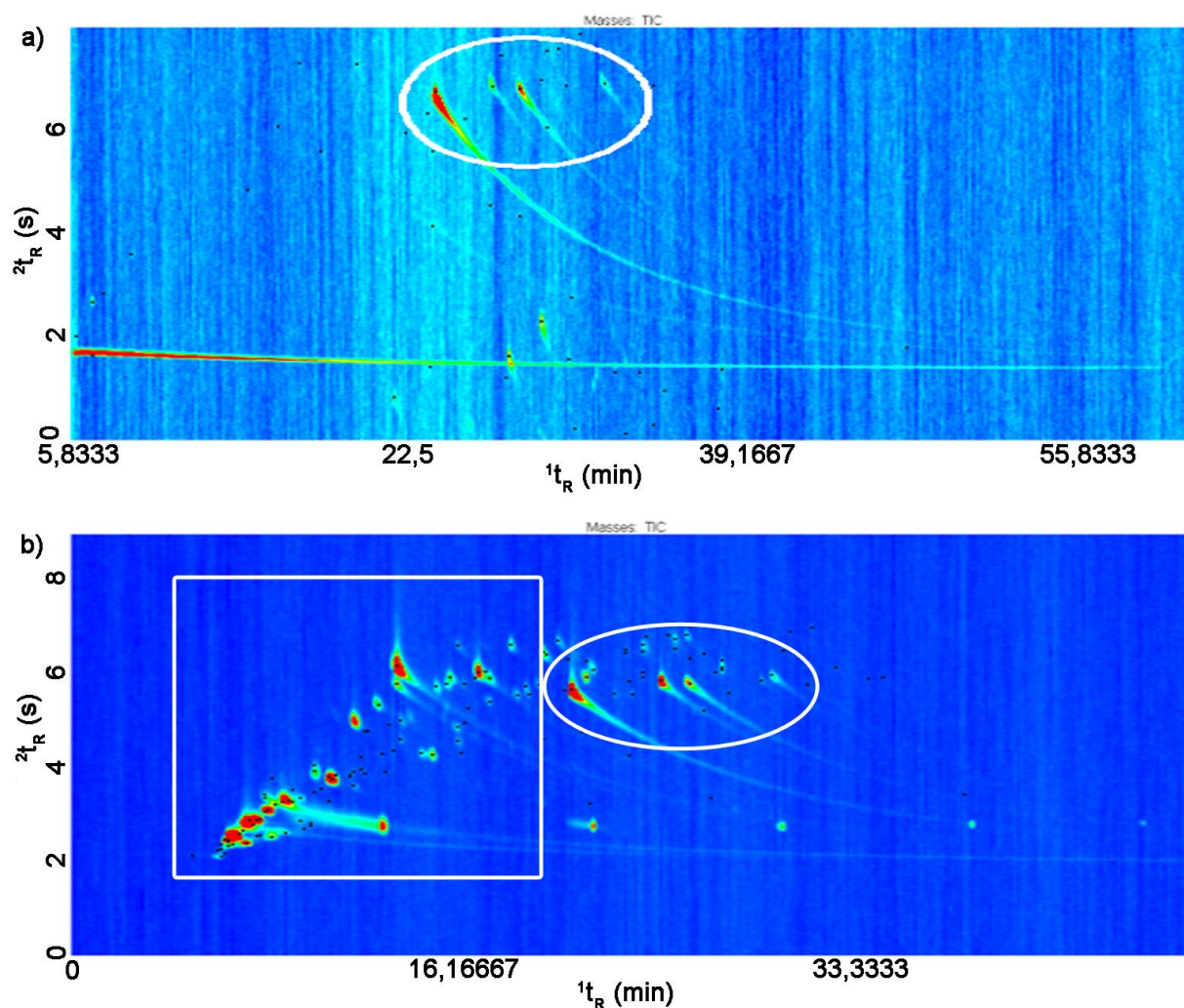


Figura 20. Diagrama de cores obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra FAC-LLE (Fig. a) e FAC-SPME (Fig. b), com os picos tentativamente identificados assinalados em preto. *Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.*

A análise via GC×GC/TOFMS para a fração aquosa FAC-LLE permite observar que ela é constituída majoritariamente por fenóis, totalizando 61,8% em área e um total de 35,7% dos picos tentativamente identificados, representando 15 dos 42 diferentes compostos tentativamente identificados. O composto majoritário em área percentual desta fração aquosa é um dos isômeros do benzenodiol, com um total de área de 44,24%, o segundo composto majoritário é a acetona, que, como dito anteriormente, resulta do processo de despolimerização de hemicelulose, outra evidência de que este composto é originário do processo de pirólise.

A FAC-LLE exibiu um total de 8 compostos considerados majoritários (área% > 1,0%), sendo 4 deles classificados como fenóis e os outros 4 como cetonas. Os dois

compostos majoritários desta fração aquosa (benzenodiol e acetona) são responsáveis por aproximadamente 69% do total dos compostos da mesma.

A análise realizada através do método SPME por modo *headspace* viabilizou a identificação de alguns compostos que não foram observados na fração aquosa mediante o método de extração líquido-líquido, isto evidencia a grande vantagem desta técnica de extração que permite a caracterização de compostos voláteis sem a necessidade da utilização de solventes na corrida cromatográfica. Os analitos ficam adsorvidos a uma fibra (DVB-CAR-PDMS, neste caso) e são liberados no cromatógrafo através do aumento da temperatura do injetor.^{195,196} A análise via SPME revelou um total de 134 compostos distribuídos em 9 classes químicas diferentes a saber: ácidos carboxílicos, alcoóis, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, HC e compostos nitrogenados, sendo que a classe majoritária de compostos identificadas tentativamente foram as cetonas, com um percentual em área de 32,29%. Os compostos majoritários foram a ciclopentenona e o fenol (11,5% e 11,09%, respectivamente). Esta amostra apresentou 19 compostos com área percentual maior que 1% distribuídos entre ácidos, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, hidrocarbonetos e compostos nitrogenados.

A principal diferença da fração aquosa em relação à amostra de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar (BOC) está na presença majoritária de compostos mais polares que apresentam um alto grau de solubilidade em água, enquanto o bio-óleo tem elevado teor de hidrocarbonetos e compostos de média polaridade.

Na fração aquosa FAC-LLE também foi possível identificar dois derivados de açúcares, resultantes do processo de pirólise incompleta, e também bastante solúveis em água. Também nestas Figuras se percebe a diferença entre os compostos tentativamente identificados em cada uma das frações (FAC-LLE e FAC- SPME). Os compostos com menor peso molecular, por apresentarem uma maior pressão de vapor, estão presentes apenas nas análises realizada no modo *headspace* da amostra SPME, (destacados no retângulo branco da **Figura 20b**) e devido a este fenômeno estão ausentes na **Figura 20a**.

Por outro lado, os picos tentativamente identificados dentro dos círculos brancos se repetem nas duas amostras e correspondem aos fenóis majoritários da fração aquosa, sendo que estes picos são identificados tentativamente como isômeros do benzenodiol e seus derivados alquil substituídos. Contudo, nota-se que a concentração destes compostos é superior na FAC-LLE, pois estes possuem maior peso molecular e maior ponto de ebulição e apresentam uma polaridade elevada e, em decorrência, têm maior dificuldade de passar para o *headspace* e serem coletados na fibra de SPME.

A **Figura 21** apresenta o gráfico de dispersão para os picos tentativamente identificados na fração aquosa FAC-LLE, sendo que a **Figura 21a** apresenta os compostos com o período de modulação original da análise cromatográfica, com os pontos fora de ciclo na região destacada, enquanto na **Figura 21b** tem-se o gráfico de dispersão com os tempos de retenção na segunda dimensão corrigidos (como elucidado anteriormente).

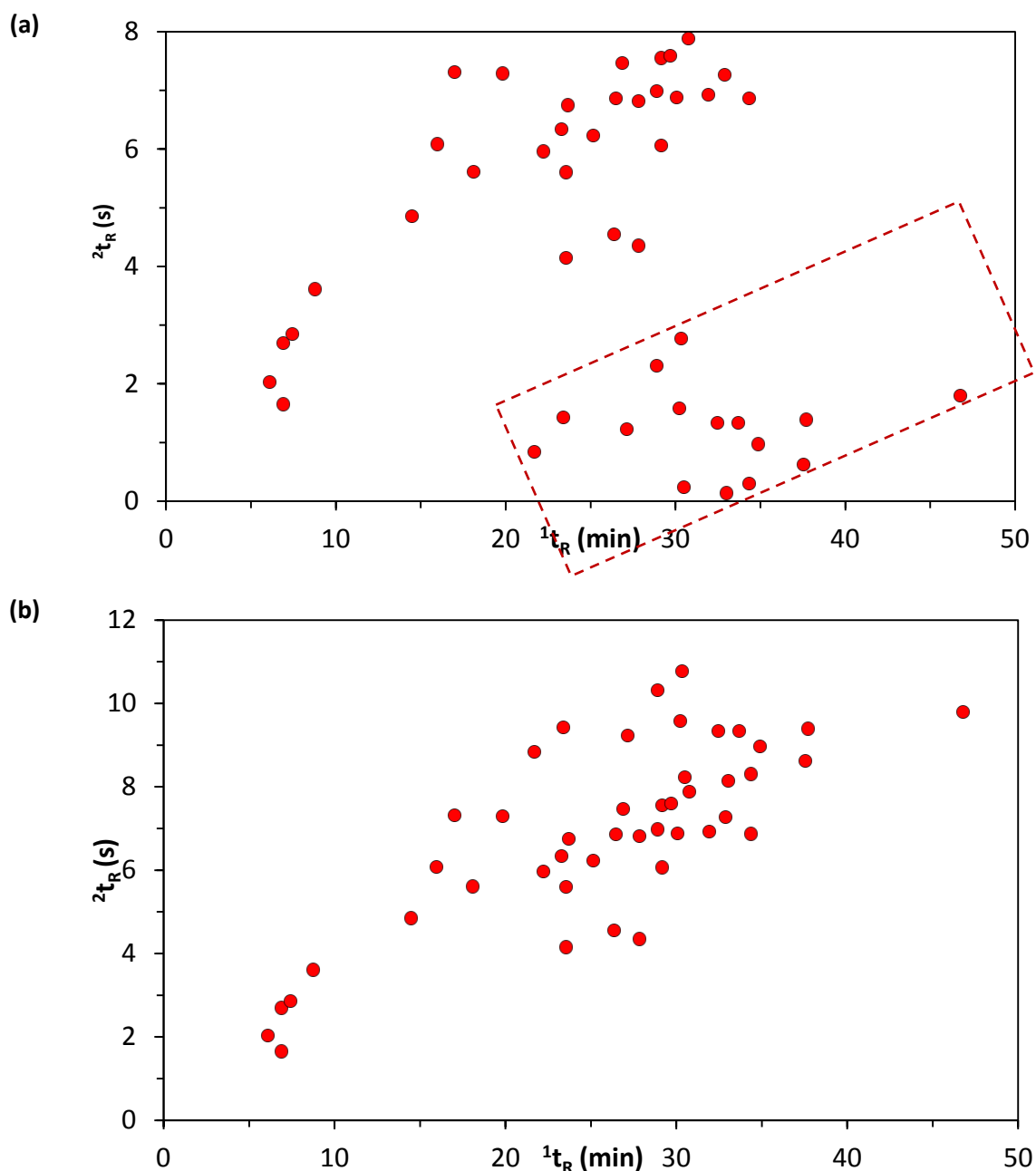


Figura 21. Gráficos de Dispersão obtidos via GC×GC/TOFMS da amostra FAC-LLE (a) gráfico de dispersão original; (b) gráfico de dispersão com os tempos de retenção da segunda dimensão corrigidos para os compostos fora de ciclo.

Na **Figura 22** tem-se o gráfico de dispersão para a amostra FAC-SPME, onde não se tem picos fora de ciclo, uma vez que o PM foi modificado para 9 s, antes da injeção da amostra, já que os picos nesta condição de análise se encontraram dentro de um mesmo período de modulação, permitindo, assim, uma melhor estruturação cromatográfica dos compostos sem que houvesse perda na qualidade da separação destes.

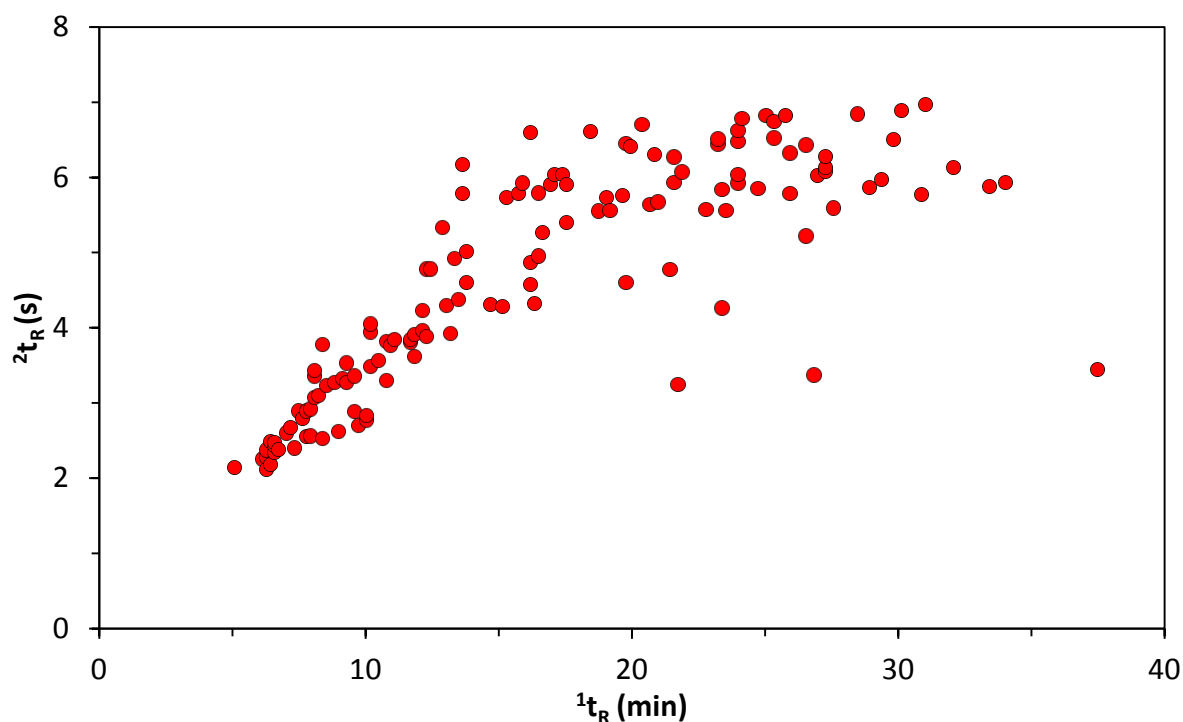


Figura 22. Gráfico de dispersão obtido via GC×GC/TOFMS da amostra FAC-SPME.

A partir da construção do gráfico de dispersão das diferentes classes de compostos presentes na fração aquosa FAC-LLE foi possível observar a estruturação cromatográfica presente para as subclasses de compostos cetonas e fenóis, como demonstrado na **Figura 23**. Através da **Figura 23a** evidencia-se que a maioria das cetonas identificadas nesta fração aquosa apresentaram-se fora de ciclo, com $^2t_R > 8$ s. Também é possível identificar as regiões para as diferentes subclasses de cetonas, como as alifáticas, que se localizam em regiões com tempos na segunda dimensão de até 4 s; bem como as cíclicas, com tempos de retenção na segunda dimensão superiores a 5 s. A existência de grupos funcionais secundários dificulta a estruturação ordenada das demais subclasses de compostos.

Da mesma forma, os fenóis, classe majoritária desta fração aquosa apresenta uma estruturação semelhante ao observado na amostra BOC (**Figura 23b**). A estruturação

cromatográfica é nítida para os alquil fenóis e os alquil benzenodióis com aumento no número de carbonos presentes na estrutura das moléculas.

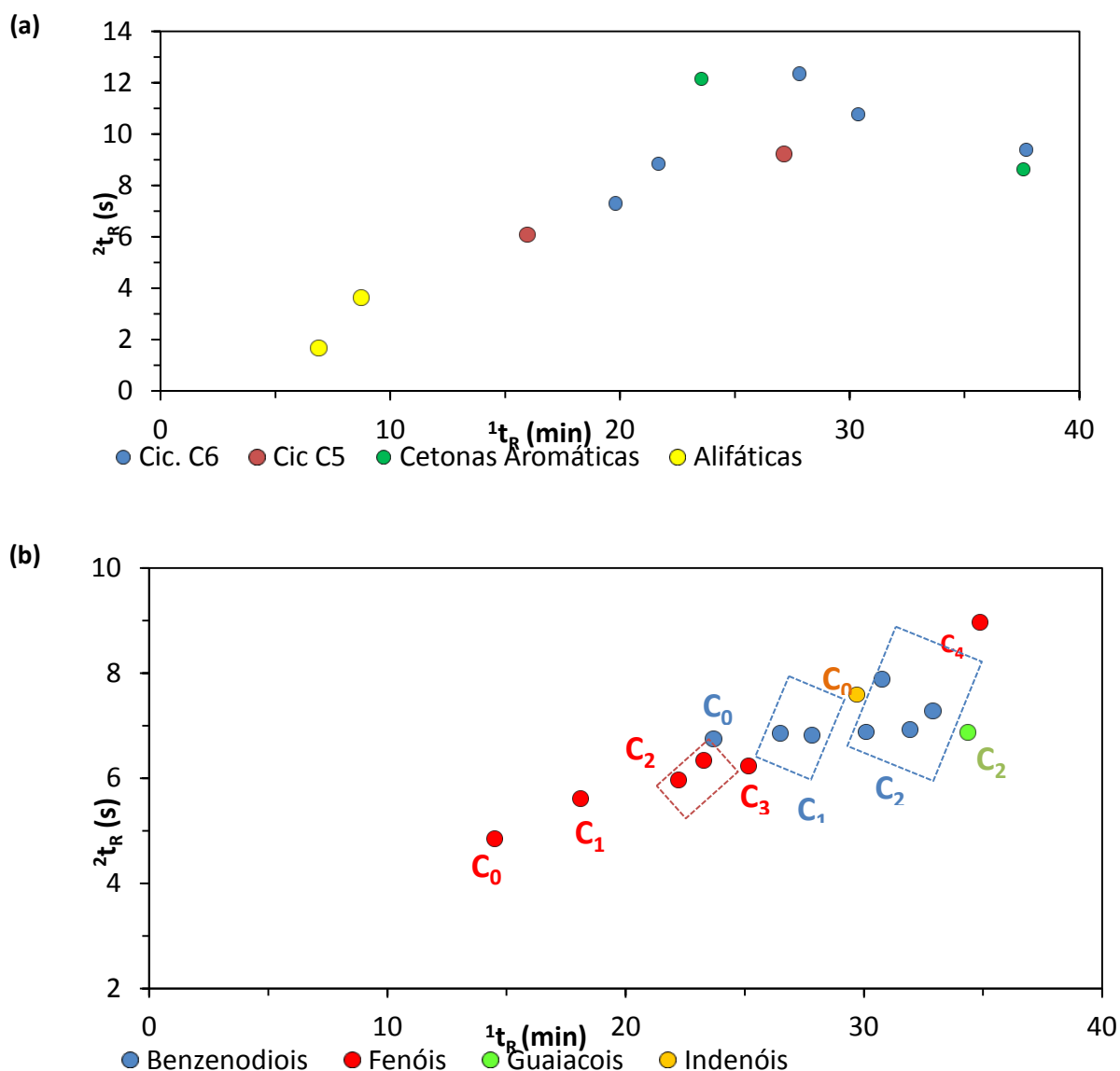


Figura 23. Gráficos de Dispersão para as classes encontradas na amostra FAC-LLE. (a) cetonas; (b) fenóis.

A **Figura 24** apresenta os Gráficos de Dispersão para as classes predominantes na fração aquosa FAC-SPME, o que, mais uma vez, permite identificar as diferentes classes e subclasses de compostos presentes na mesma. A **Figura 24a** exibe o Gráfico de Dispersão para os hidrocarbonetos. Para esta classe, em função do elevado número de picos (23), puderam ser identificadas seis subclasses: hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos, olefínicos, alquil benzenos, alquil estirenos e diaromáticos. De acordo com a distribuição destes no espaço bidimensional é possível observar duas regiões distintas, uma para os hidrocarbonetos

alifáticos e cíclicos, e outra para os hidrocarbonetos aromáticos, englobando as três outras subclasses nesta região.

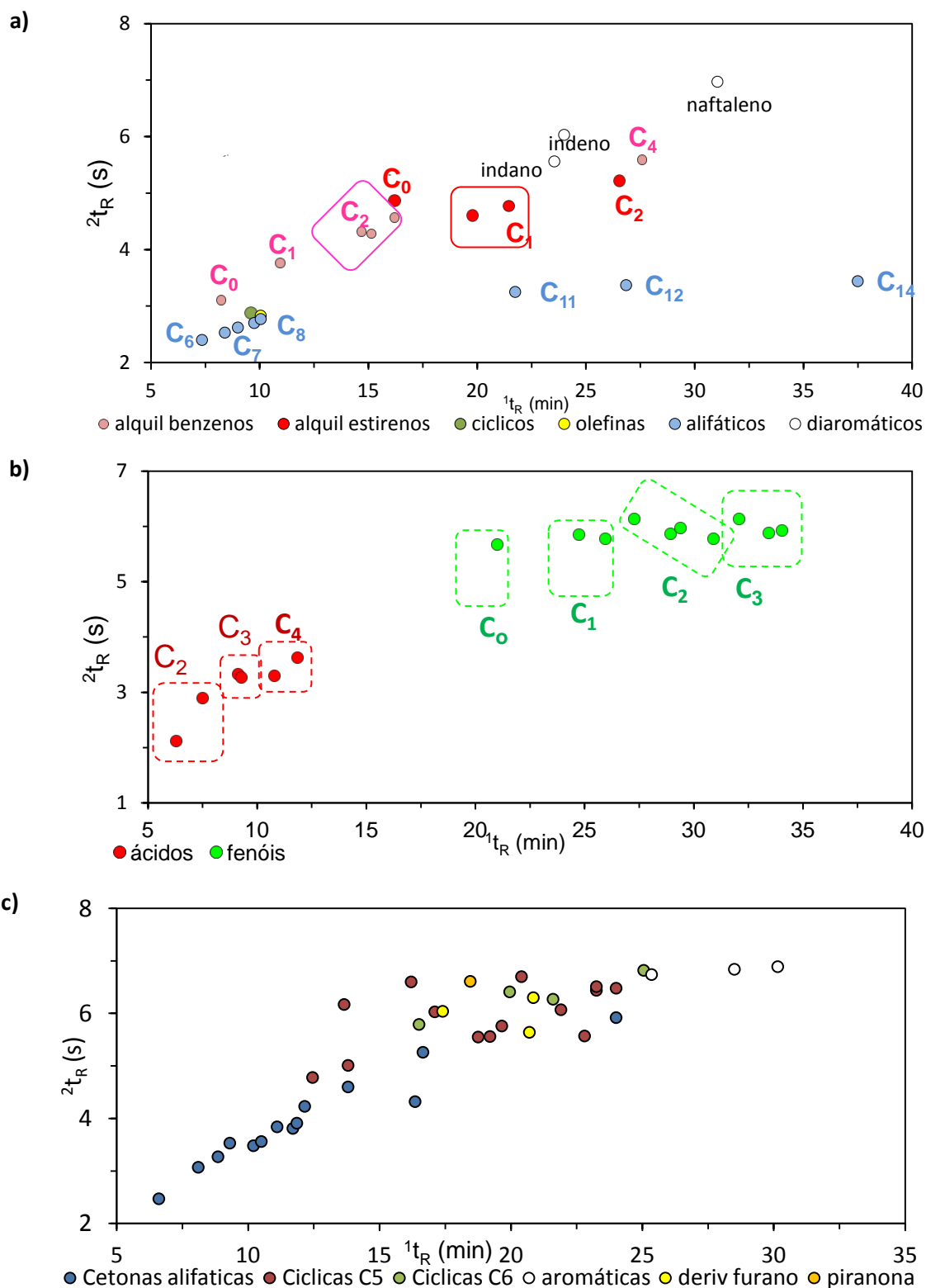


Figura 24. Gráficos de Dispersão para as classes encontradas na amostra FAC-SPME. (a) hidrocarbonetos; (b) ácidos e fenóis; (c) cetonas.

É possível observar que os derivados do estireno (mono aromáticos com cadeia lateral insaturada) apresentam-se na mesma região no espaço cromatográfico que os mono aromáticos alquilados, entretanto, como visto em análises anteriores, os estirenos apresentam um tempo de retenção na segunda dimensão ligeiramente superior quando comparados aos hidrocarbonetos saturados, pois os estirenos apresentam insaturações em sua cadeia lateral, o que ocasiona uma maior interação com a fase estacionária da coluna cromatográfica da segunda dimensão em razão de sua polaridade.

Os hidrocarbonetos alifáticos, por sua vez, encontram-se abaixo dos estirenos na região cromatográfica devido à ausência de grupos funcionais que possuem uma maior densidade eletrônica e, portanto, não sofrerão nenhuma interação com as colunas cromatográficas. Ainda foi possível identificar tentativamente, a partir da estimativa de tempos de retenção (calculado pela diferença de tempos de retenção entre dois compostos), desde o butano até o heptano na região com tempos de retenção entre 5 e 10 min na primeira dimensão e após o undecano, dodecano e o tetradecano.

O gráfico de dispersão dos ácidos e fenóis presentes na amostra FAC-SPME está representado na **Figura 24b**, em que se vislumbra uma distribuição espacial ordenada destes compostos. Foram identificados tentativamente os ácidos contendo 2, 3 e 4 átomos de carbono, fenóis alquil substituídos contendo cadeias laterais com 1, 2 e 3 átomos de carbono, bem como seis subclasses de cetonas, conforme **Figura 24c**, sendo estas: as cetonas alifáticas, cetonas cíclicas C5 (derivadas da ciclopentanona e ciclopentenona), cetonas cíclicas C6 (derivadas da ciclohexanona), cetonas aromáticas (acetofenonas), derivadas do furano (furanonas) e derivados do pirano (piranonas).

Na **Figura 24c**, observam-se algumas regiões de sobreposição dos picos cromatográficos como das cetonas Cíclicas C5, das derivadas do furano e das derivadas da ciclohexanona, isto ocorre devido à semelhança nas estruturas e nas propriedades químicas dos compostos pertencentes a estas classes. As cetonas aromáticas estão localizadas na região cromatográfica após as cetonas cíclicas, e as cetonas alifáticas estão localizadas em tempos de retenção de 5 até 15 min na primeira dimensão, sendo possível observar a presença de compostos com cadeias carbônicas de 3 até 8 átomos de carbonos na sua estrutura.

4.2.3 Fração aquosa alcalinizada do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar (FAALC)

O melhoramento foi adotado com o objetivo de extrair a maior quantidade possível de compostos ácidos (fenóis) remanescentes no bio-óleo, sendo que a FAAL foi obtida através de uma extração líquido-líquido (LLE) com a solução de NaOH e, posteriormente, passou por uma nova LLE, gerando a FAALC-LLE. Além disso, essa fração alcalinizada foi analisada por SPME, gerando a FAALC-SPME.

A **Figura 25** apresenta os diagramas de cores para as duas amostras geradas e a identificação tentativa completa está apresentada nas **Tabelas A4 e A5** no **Anexo A**. Na **Figura 25(a)** é possível observar a presença de picos com caudas na primeira e segunda dimensão, da mesma maneira que ocorreu para a amostra FAC-LLE, provavelmente devido à forte interação dos analitos com o jogo de colunas utilizado na análise cromatográfica e pelos mesmos estarem em alta concentração (fenóis). Observa-se, também, a presença de alguns picos fora de ciclo nesta análise, da mesma maneira ocorrida na análise das frações anteriores.

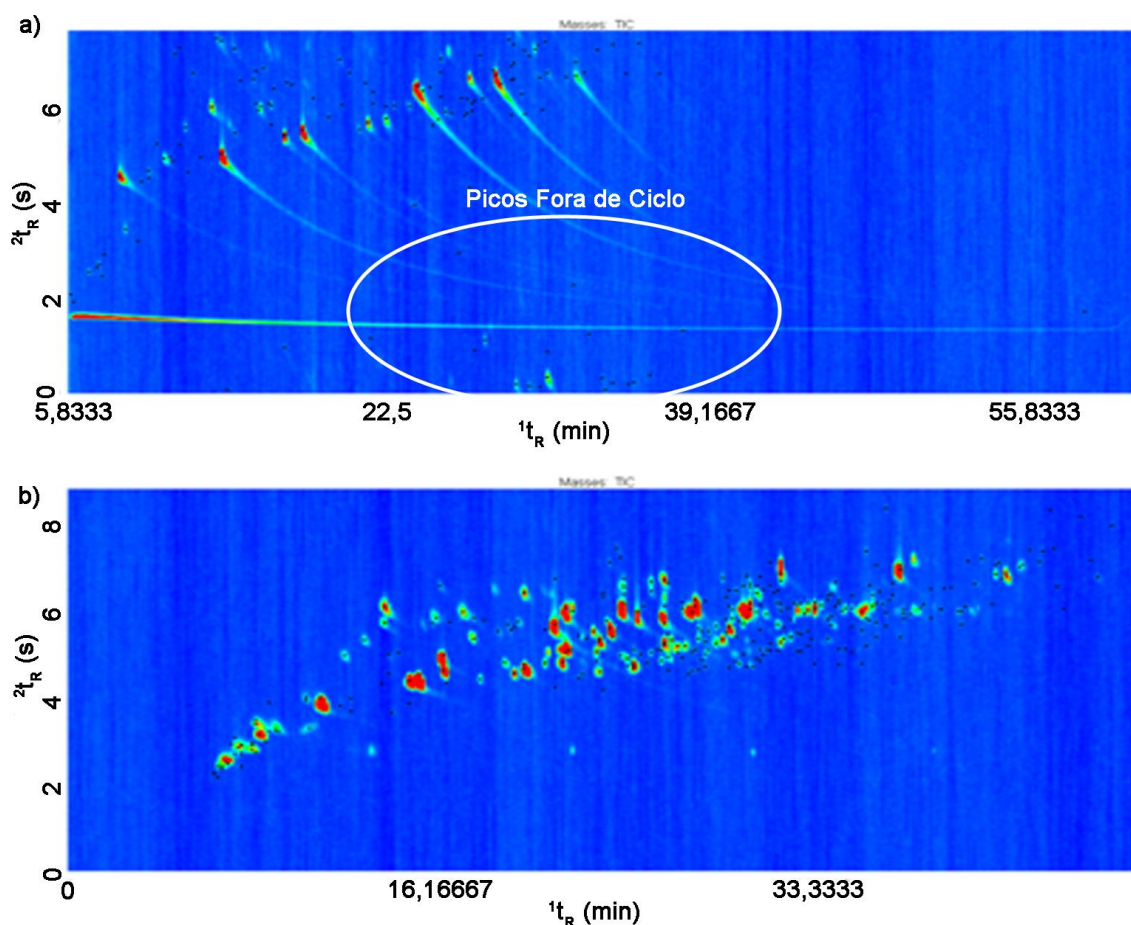


Figura 25. Diagrama de cores obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra FAALC, com os respectivos picos identificados. (a) FAALC-LLE e (b) FAALC-SPME.

Os compostos majoritários (área% > 1,00%), incluindo os isômeros, para as duas amostras estão apresentados na **Tabela VI**.

Tabela VI. Distribuição dos compostos majoritários (área% > 1,0) tentativamente identificados nas amostras FAALC-LLE e FAALC-SPME

Classe	Compostos Majoritários	FAALC-LLE		FAALC-SPME	
		Isômeros	Área%	Isômeros	Área%
Ácido	ácido acético	n.d.	n.d.	1	1,40
Aldeído	Butenal	n.d.	n.d.	2	1,02
	C1-fenil propenal	n.d.	n.d.	1	1,20
Cetona	Ciclopentenona	1	7,63	1	1,67
	C1-Ciclopentenona	3	3,03	n.d.	n.d.
	C2-Hidroxi Ciclopentenona	2	3,57	n.d.	n.d.
	Indanona	n.d.	n.d.	1	2,59
	Piranona	2	2,02	n.d.	n.d.
Classe	Compostos Majoritários	FAALC-LLE		FAALC-SPME	
		Isômeros	Área%	Isômeros	Área%
Éter	Benzofurano	n.d.	n.d.	1	5,48
	C1-benzofurano	n.d.	n.d.	4	3,52
	C2-benzofurano	n.d.	n.d.	6	1,79
Fenol	Fenol	1	18,30	1	3,38
	C1-fenol	2	17,74	2	3,27
	C2-fenol	6	4,27	6	2,33
	C3-Fenol	13	1,14	n.d.	n.d.
	Benzenodiol	2	21,87	n.d.	n.d.
	C1-Benzenodiol	3	6,61	n.d.	n.d.
	C2-Benzendodiol	5	2,02	n.d.	n.d.
	Indenol	1	1,84	n.d.	n.d.
Hidrocarb- oneto	Benzeno	n.d.	n.d.	1	2,22
	Tolueno	n.d.	n.d.	1	2,21
	C2-benzeno	n.d.	n.d.	3	12,82
	C3-benzeno	n.d.	n.d.	6	5,44
	C4-benzeno	n.d.	n.d.	8	3,90
	C1 estireno	n.d.	n.d.	3	4,31
	C2 estireno	n.d.	n.d.	8	3,01
	Propenil Benzeno	n.d.	n.d.	1	1,84
	Indeno	n.d.	n.d.	1	3,86
	Indano	n.d.	n.d.	2	2,07
	C1- indano	n.d.	n.d.	3	2,03
	Naftaleno	n.d.	n.d.	1	3,35
	C2- naftaleno	n.d.	n.d.	4	1,47
	dihidro naftaleno	n.d.	n.d.	3	3,07
	C1-dihidro naftaleno	n.d.	n.d.	3	1,04

Analisando esta **Tabela** observa-se que além da diferença na área total e no número de picos tentativamente identificados, tem-se também uma diferença na qualidade dos compostos majoritariamente extraídos pelas duas técnicas: LLE e SPME.

O caso mais claro aparece para os fenóis, em que ocorre uma redução em área percentual. Enquanto a LLE extrai tanto alquil fenóis, como benzenodióis e outros fenóis presentes na amostra, a SPME só consegue extrair os fenóis mais voláteis (alquil fenóis) em razão de seu baixo peso molecular e, conseqüentemente, maior volatilidade, obtendo apenas traços dos demais ou mesmo não os detectando. No caso dos hidrocarbonetos acontece o inverso, devido à sua volatilidade e menor interação com a fase aquosa, são facilmente deslocados para o *headspace* e aprisionados na fibra de SPME e detectados por GC×GC/TOFMS. Também neste caso, a presença dos hidrocarbonetos na amostra FAALC-SPME só pode ser explicada pelo arraste destes compostos e não por solubilidade na fase aquosa alcalinizada, uma vez que estes não são polares. Logo, os resultados obtidos na FAALC-LLE e FALLC-SPME mostram-se condizentes com a literatura científica que aponta as especificidades e potencialidades de cada uma destas técnicas.^{132,135}

Constatou-se que o composto majoritário na FAALC-LLE é um dos isômeros do Benzenodiol (provavelmente o catecol) com área percentual de 21,75%, o segundo composto majoritário desta amostra é o fenol, com um percentual de área de 18,30%. Enquanto um dos isômeros do C2 benzeno (etil ou dimetil) é majoritário na FAALC-SPME (8,14%), sendo que os 3 isômeros tentativamente identificados deste composto somam juntos 12,82%.

Os gráficos de dispersão também foram construídos para estas amostras, objetivando a visualização espacial da estruturação cromatográfica de algumas classes. A **Figura 26** apresenta os gráficos de dispersão totais para as duas amostras.

A construção dos gráficos de dispersão permitiu a visualização das diferentes classes e subclasses dos compostos identificados nas FAALC, e para melhor caracterizar algumas destas classes, estas foram visualizadas separadamente. Na **Figura 27** estão os gráficos de dispersão para os hidrocarbonetos na amostra FAALC-SPME, que foi a classe de compostos cuja estruturação espacial ficou mais clara.

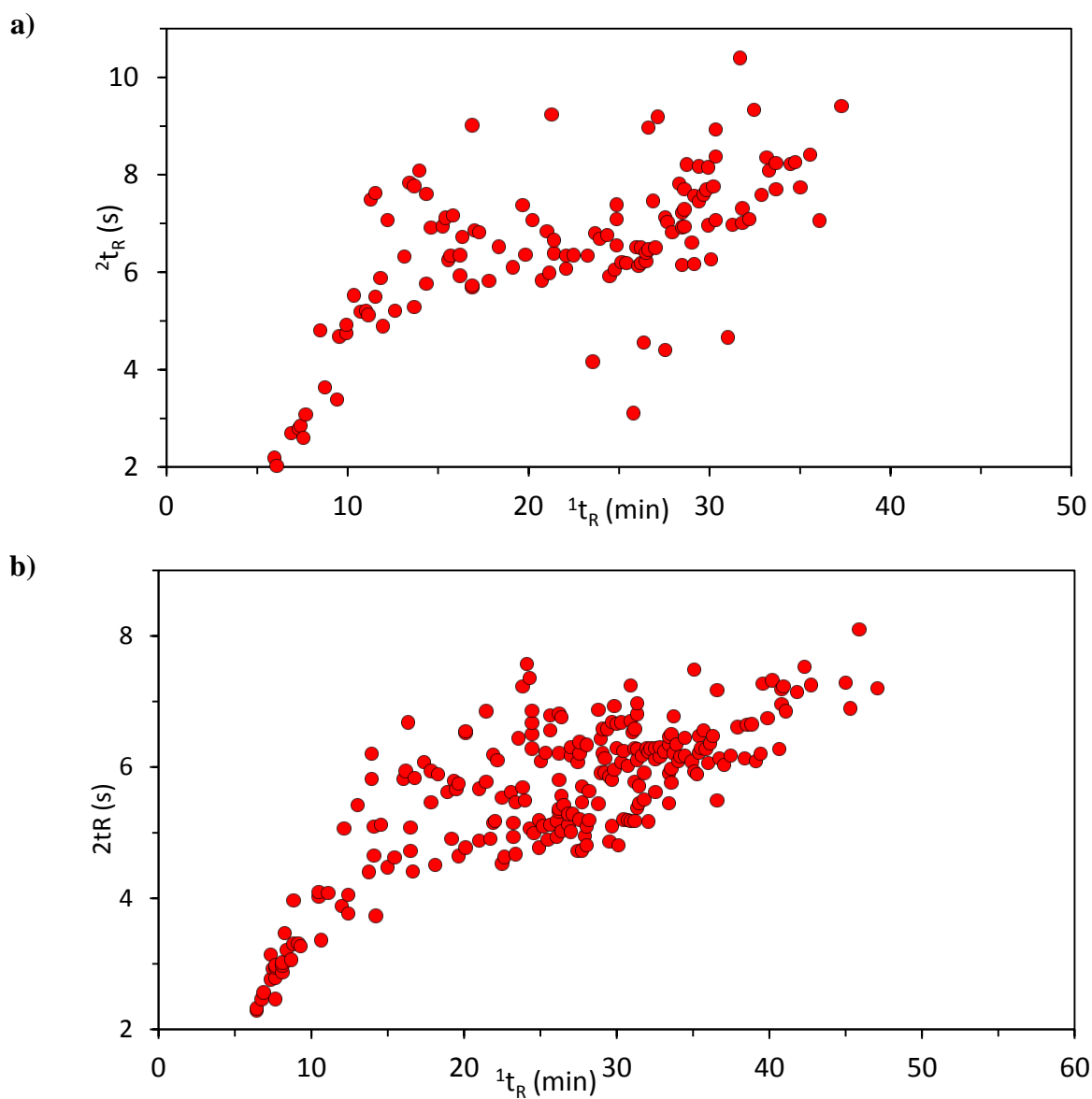


Figura 26. Gráfico de dispersão para todos os picos tentativamente identificados via GC×GC/TOFMS das frações alcalinizadas (a) FAALC-LLE; (b) FAALC-SPME.

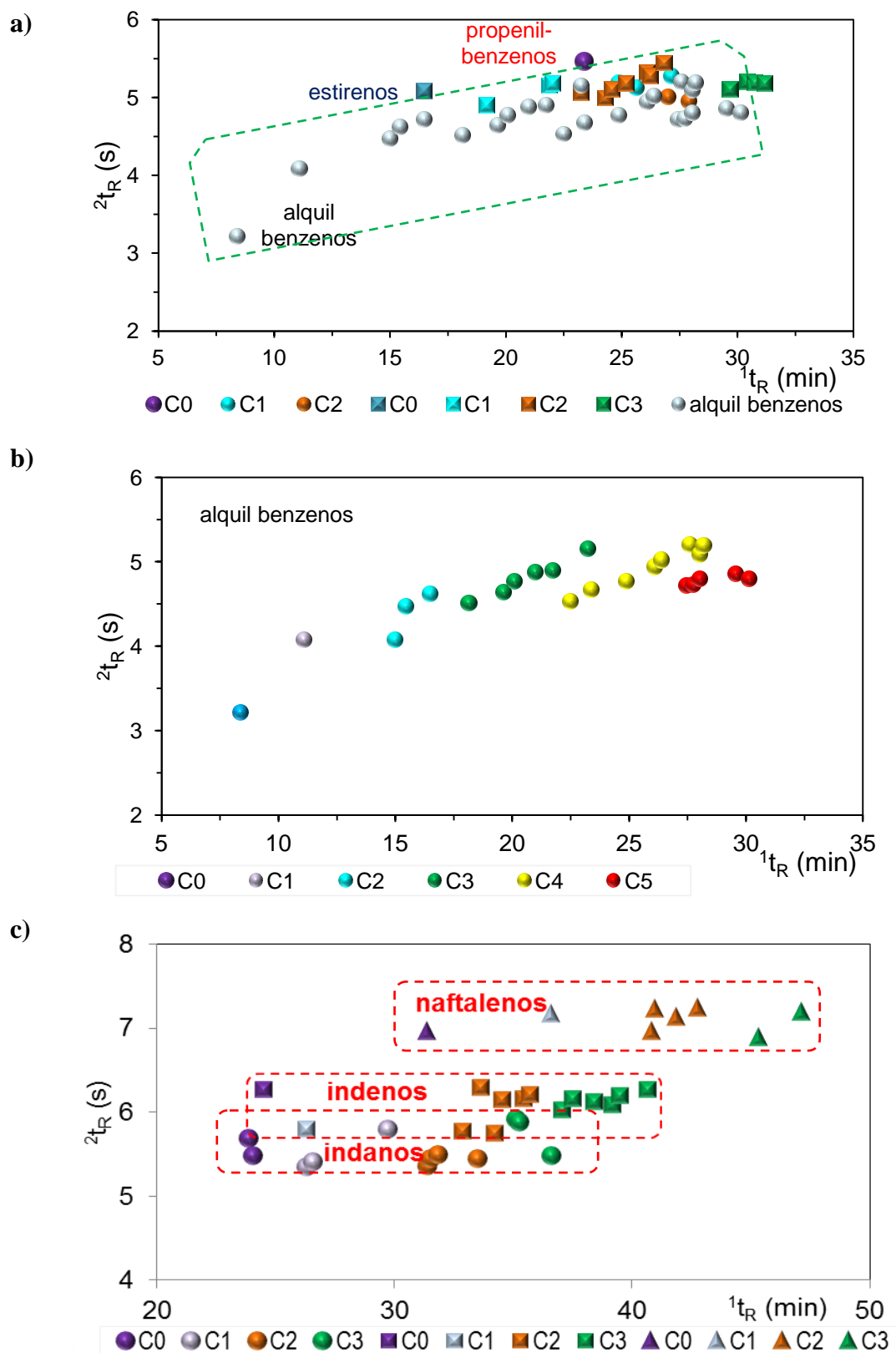


Figura 27. Gráfico de Dispersão para os hidrocarbonetos aromáticos na amostra FAALC-SPME (a) Hidrocarbonetos monoaromáticos; (b) ampliação na região dos alquil benzenos; (c) Hidrocarbonetos diaromáticos.

Nesta análise percebe-se a separação das classes de HC monoaromáticos em três distintos blocos: o maior destes contendo os alquil benzenos de C0 a C5 -visualizados na **Fig. 27(a)**- como pequenos círculos cinza, mas melhor distribuídos na **Fig. 27(b)** e outros dois blocos com os propenil benzeno (círculos) e o estirenos (quadrados). Na **Fig. 27(c)** estão os HC diaromáticos representados pelos indanos (círculos), indenos (quadrados) e naftalenos (triângulos). Na **Fig. 27(c)**, além da separação em blocos segundo a sub-classe do hidrocarboneto, tem-se uma estruturação em forma de telhado (*roof tile*) para o número de substituintes na cadeia lateral.

A **Figura 28** apresenta o Gráfico de Dispersão para as cetonas nas duas amostras FAALC-LLE e FAALC-SPME. É possível observar a existência de regiões características para cada classe de compostos embora se observe alguma sobreposição, em especial nas cetonas cíclicas C5 e C6, devido às semelhanças nas propriedades físico-químicas destes compostos e à existência de diversos compostos desta classe contendo diferentes funcionalizações e insaturações, ocorrendo com isto uma diminuição da precisão da localização dos picos identificados nestas subclasses. Como pode ser vislumbrado nesta **Figura**, as cetonas extraídas pelas duas técnicas (LLE e SPME) são diferentes, apesar de pertencerem às mesmas classes químicas. Apenas 16 cetonas foram encontradas nas duas amostras: acetofenona; C1-acetofenona; benzil metil cetona; hexanona; indanona; C1-furanona (2 isômeros.); ciclopentenodiona; ciclopentenona; C1-ciclopentenona (3 isômeros); C2-ciclopentenona (3 isômeros) e C1-ciclohexanona. As diferenças ocorrem em função da volatilidade das amostras e também devido ao elevado número de isômeros apresentado pela classe das cetonas.

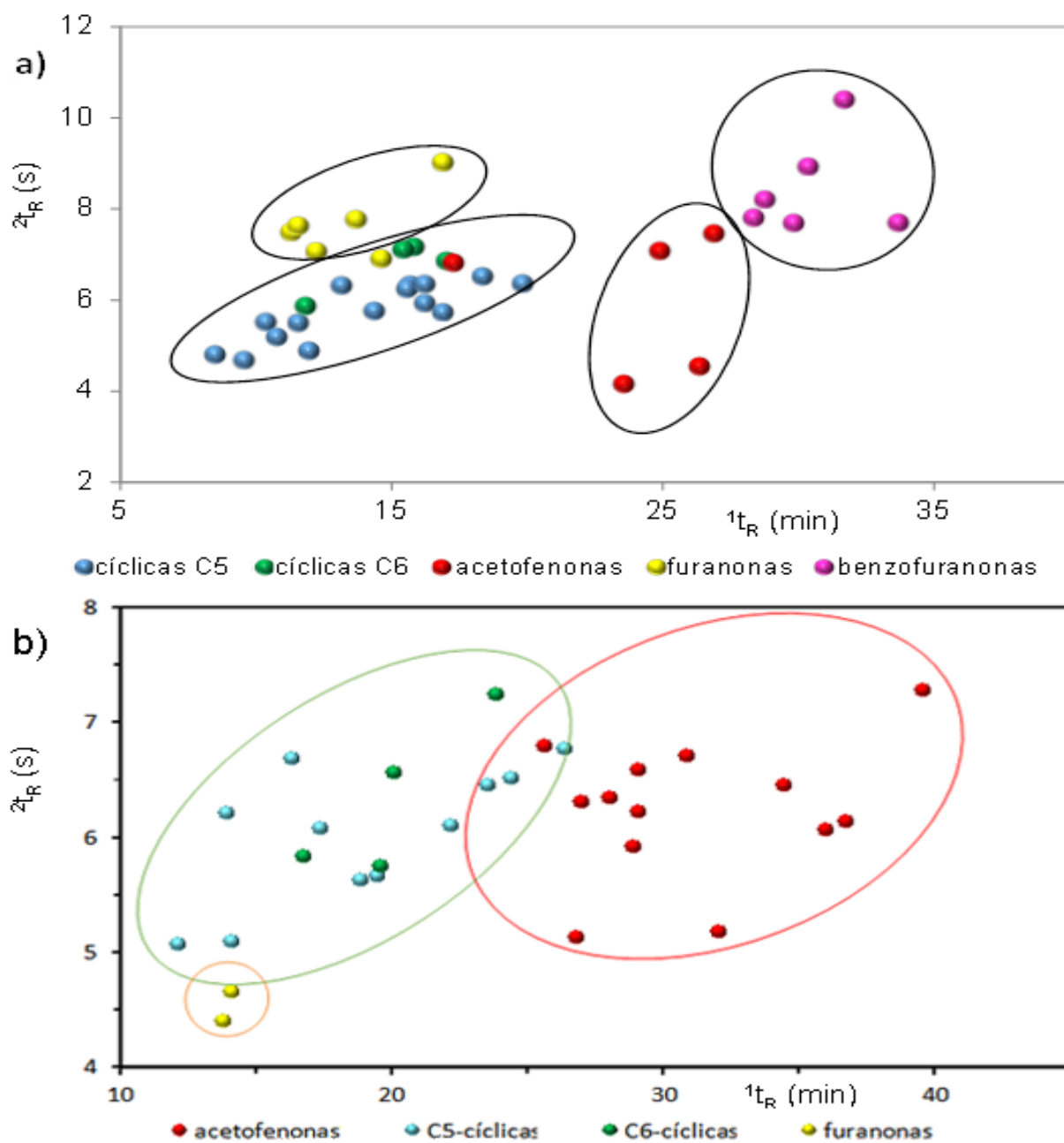


Figura 28. Gráfico de Dispersão para as cetonas na amostra (a) FAALC-LLE; (b) FAALC-SPME.

A **Figura 29** apresenta os Gráficos de Dispersão para os fenóis nas duas amostras FAALC-LLE e FAALC-SPME. Observa-se uma estruturação cromatográfica para os alquil fenóis e também para os alquil benzenodióis.

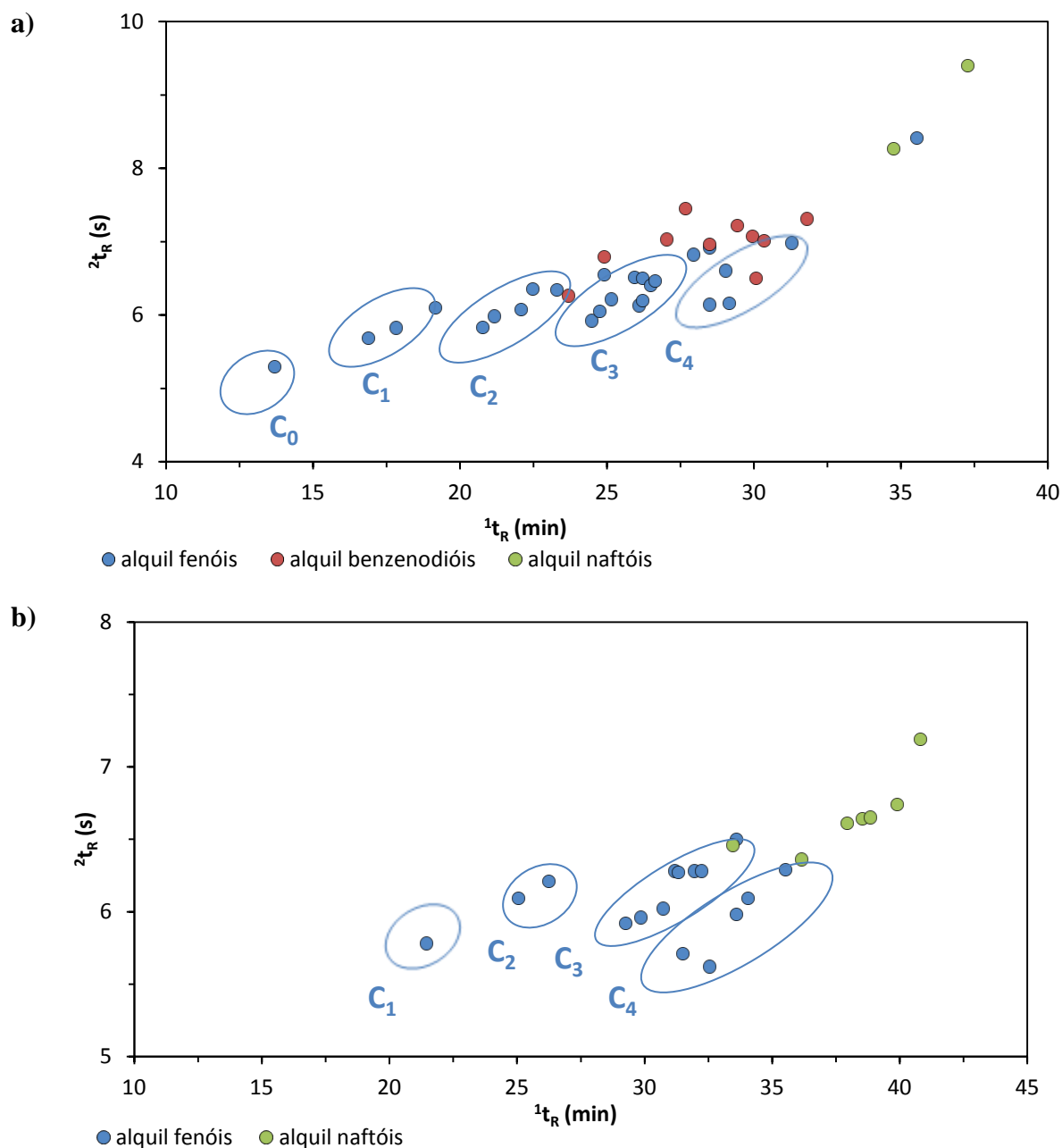


Figura 29. Gráfico de Dispersão para os fenóis na amostra (a) FAALC-LLE; (b) FAALC-SPME.

Na **Figura 30** tem-se o Gráfico de Dispersão para os éteres na amostra FAALC-SPME, os quais não apresentaram picos representativos na amostra FAALC-LLE. Novamente neste gráfico tem-se uma distribuição estruturada espacial pra três subclasses: alkil furanos, na região de menores tempos de retenção, e os derivados alkilados de fenóis e benzofuranos em maiores valores de tempos de retenção.

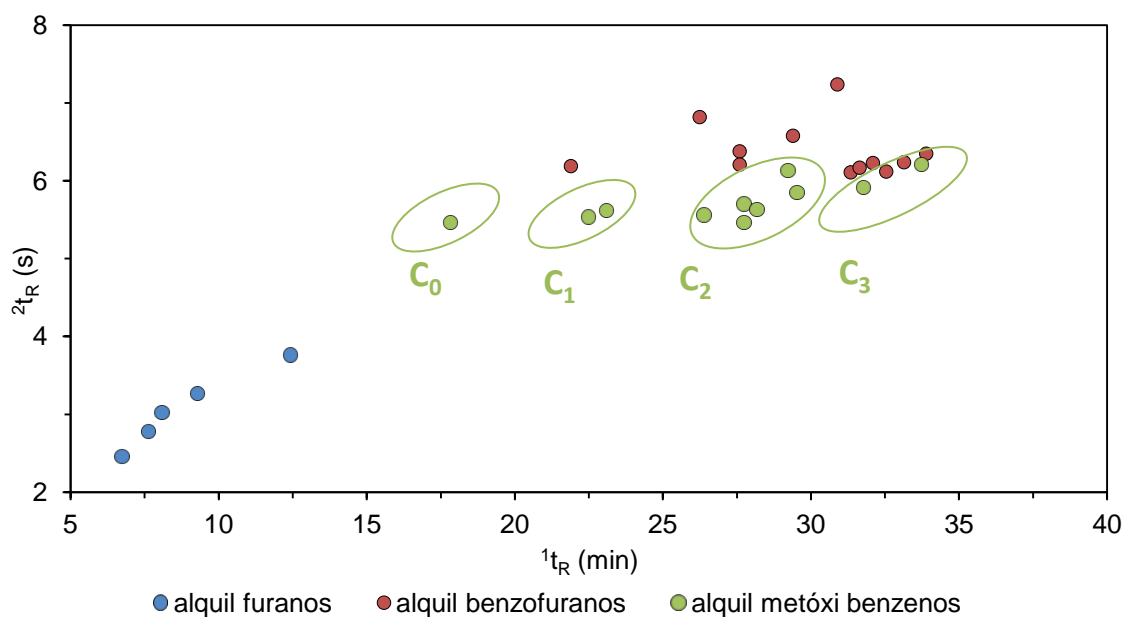


Figura 30. Gráfico de Dispersão para os éteres na amostra FAALC-SPME.

As **Tabelas VII e VIII** apresentam um resumo dos resultados obtidos para estas análises por GC×GC/TOFMS.

Tabela VII. Resumo dos resultados em termos de % de área para cada classe química encontrada na análise por GC×GC/TOFMS das cinco amostras analisadas

Classes químicas	BOC	FAC-LLE	FAC-SPME	FAALC-LLE	FAALC-SPME
Ácidos	9,0	n.d.	13,7	0,2	1,4
Açúcares	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.
Álcoois	traços	traços	0,6	0,2	n.d.
Aldeídos	1,6	0,5	8,4	1,3	5,2
Cetonas	33,3	32,6	30,1	23,2	8,9
Ésteres	traços	n.d.	5,1	n.d.	1,2
Éteres	3,5	n.d.	9,0	0,1	14,5
Fenóis	16,9	61,8	17,9	74,7	9,3
Hidrocarbonetos	35,6	0,5	10,8	0,2	59,1
Nitrogenados	0,1	4,4	4,3	0,1	0,5
Total	100	100	100	100	100

Tabela VIII. Resumo dos resultados em termos de número de picos tentativamente identificados para cada classe química encontrada na análise por GC×GC/TOFMS das cinco amostras analisadas

Classes químicas	BOC	FAC-LLE	FAC-SPME	FAALC-LLE%	FAALC-SPME
Ácidos	2	n.d.	6	4	1
Açúcares	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.

Álcoois	1	2	6	3	n.d.
Aldeídos	18	7	19	15	27
Cetonas	33	12	42	48	41
Ésteres	2	n.d.	5	n.d.	4
Éteres	27	n.d.	15	9	33
Fenóis	32	15	11	44	23
Hidrocarbonetos	84	3	26	5	97
nitrogenados	2	1	4	1	7
Total	201	42	134	129	233

Nota-se, conforme **Tabela VII**, que as classes químicas encontradas na fração aquosa alcalinizada (FAALC) analisadas por ambas as metodologias são similares as classes químicas identificadas tentativamente na fração aquosa (FAC-LLE), com exceção de éteres e ácidos. Isso se deve ao fato de que a extração foi realizada com vistas a retirar os compostos com hidroxilas livres apresentando uma acidez relativamente elevada. Assim, estas classes de compostos não haviam sido identificadas tentativamente na FAC-LLE e pelo mesmo motivo, verificou-se o aumento em porcentagem de área dos aldeídos e álcoois.

Observa-se também um aumento na área percentual nos fenóis, visto que na FAC-LLE essa classe representava 61,8% da amostra e correspondia a 15 compostos enquanto na FAALC-LLE os fenóis passaram a representar 74,7% da área da amostra, correspondente a 44 compostos. Comparando-se com o bio-óleo (16,9% e 32 compostos) este aumento de fenóis também é evidenciado. Por outro lado, como pode ser observado na **Tabela VIII**, o número total de compostos tentativamente identificados por SPME (233) foi bastante superior ao o número total de compostos tentativamente identificados por LLE (129), também comprovando resultados já discutidos para a FAC-LLE (134 e 42, respectivamente). A principal diferença em número de picos aparece para os hidrocarbonetos, que representam a maioria dos compostos tentativamente identificados na amostra FAALC-SPME e estão em segundo lugar na FAC-SPME (97 e 26, respectivamente).

4.4 ANÁLISE POR GC×GC/TOFMS DO BIO-ÓLEO DO CAROÇO DE PÊSSEGO E DE SUAS FRAÇÕES AQUOSAS

O estudo do bio-óleo do caroço de pêssigo e de suas frações aquosas foi realizado por meio da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas

por tempo de voo (GC×GC/TOFMS). As condições cromatográficas encontram-se sintetizadas na Tabela II e foram otimizadas tendo como base trabalhos do mesmo grupo de pesquisa.^{68,187,192}

4.4.1 Bio-óleo de caroço de pêsego (BOE)

O diagrama de cores obtido por cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC/TOFMS) do bio-óleo proveniente da pirólise do caroço de pêsego (BOE) pode ser visualizado na **Figura 31**. A relação de compostos tentativamente identificados (usando a biblioteca NIST, correlação espacial e análise detalhada do espectro de massas) estão apresentadas no Anexo A (**Tabela A6**). Porém um resumo dos dados qualitativos e semi-quantitativos encontra-se exposto na **Tabela IX**.

Para esta análise foram tentativamente identificados 277 compostos das classes de ácidos, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, hidrocarbonetos, derivados de açúcar, entre outras. Número, este, muito superior aos resultados mencionados em trabalhos referentes ao pêsego, a exemplo do previamente citado trabalho de Ozbay e colaboradores,⁸⁹ que identificaram apenas 22 compostos mediante cromatografia monodimensional(1D-GC). O que permite evidenciar mais uma vez as vantagens do GC×GC/TOFMS, já que nesta técnica é possível observar uma minimização do número de coeluições através do emprego de duas colunas cromatográficas, maximizando, assim, a identificação dos constituintes da amostra.

A classe dos fenóis foi predominante neste bio-óleo de caroço de pêsego (BOE), perfazendo 58,3% em área, seguida pela classe de cetonas e éteres, representando respectivamente 15,0% e 10,7% da área desta amostra.

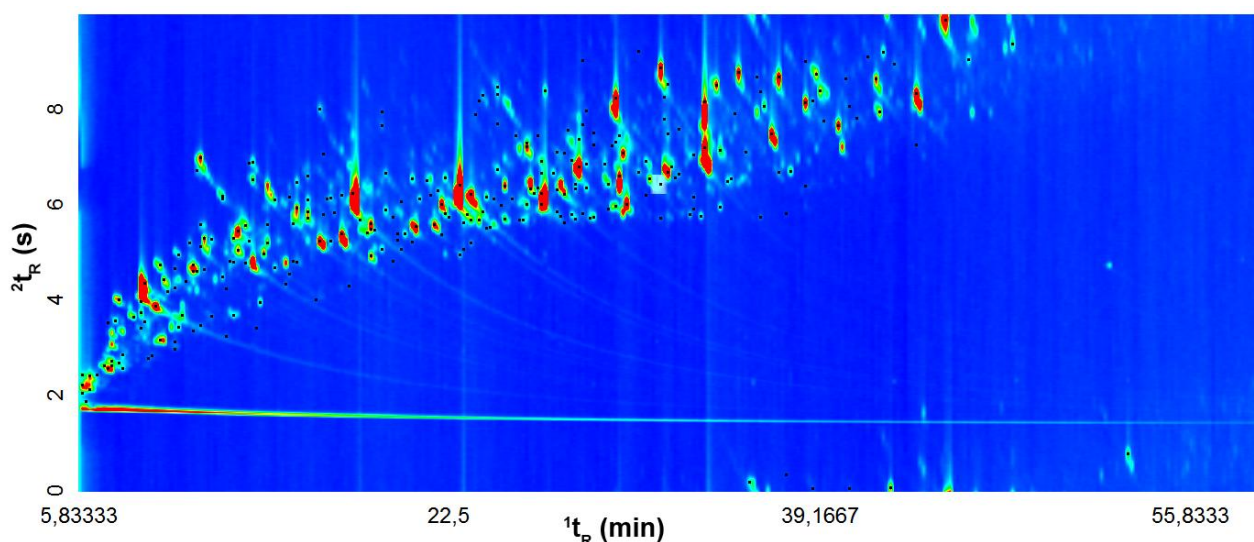


Figura 31. Diagrama de cores obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra BOE. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.

Tabela IX- Resumo dos resultados obtidos para a análise GC×GC/TOFMS da amostra de bio-óleo de caroço de pêssigo (BOE)

Classes químicas	% Picos	% Área	Nº de Picos
Ácidos	5,05	7,48	14
Aldeídos	7,58	3,92	21
Cetonas	22,74	14,96	63
Der. Açúcar	1,81	0,52	5
Éster	1,81	1,67	5
Éteres	19,13	10,71	53
Fenóis	34,66	58,27	96
Hidrocarbonetos	6,50	1,77	18
Outros*	0,72	0,70	2
Total	100	100	277

Da totalidade de compostos tentativamente identificados através da cromatografia bidimensional abrangente, 22 destes podem ser considerados majoritários, uma vez que ocupam uma área percentual relativa superior a 1%. Apesar dos ácidos não se constituírem enquanto classe predominante na BOE, o ácido acético possui uma área relativa de 6,38%

desta amostra, configurando-se como seu composto majoritário e representando 85,28% do total da classe dos ácidos encontrados na mesma. Convém ressaltar que o ácido acético é resultante do processo de desacetilação dos grupos acetilas presentes na hemicelulose.

Por outro lado, o somatório de compostos fenólicos majoritários tentativamente identificados na BOE - dentre os quais se salienta o metóxi-fenol, metóxi-propenil-fenol, e o dimetóxi-fenol - representa 40,38% de área relativa da amostra e, respectivamente, 69,31% da área relativa da classe dos fenóis. Sendo que os fenóis encontrados nesta amostra derivam da despolimerização da lignina em consonância com a literatura científica e cuja aplicabilidade centra-se na produção de resinas fenólicas, bem como na utilização como intermediários sintéticos.^{74,197-199}

A **Figura 32** apresenta um gráfico com a distribuição das áreas percentuais para os compostos majoritários encontradas na BOE.

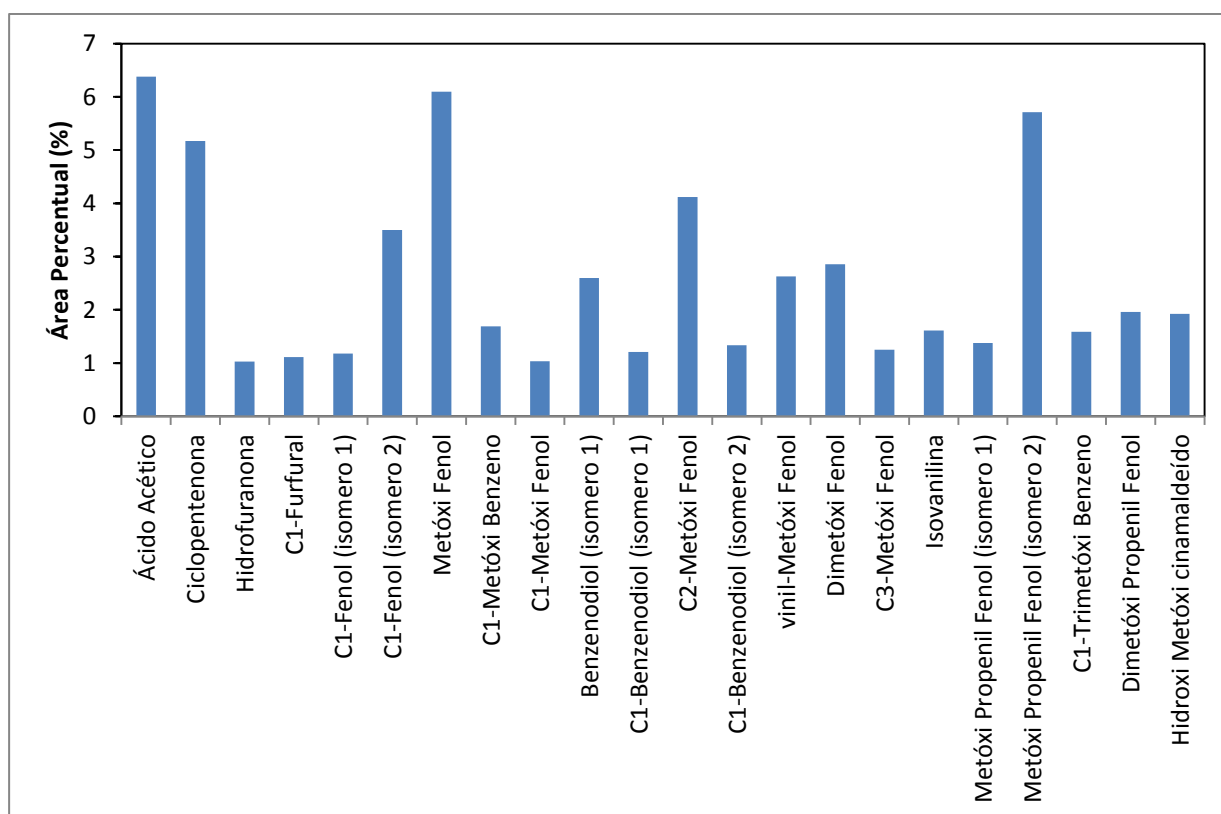


Figura 32. Gráfico com a distribuição das áreas percentuais para os compostos majoritários da BOE.

A partir da classificação química atribuída a cada composto foi possível elaborar um diagrama de dispersão para amostra BOE, exibido na **Figura 32**, demonstrando todos os

compostos identificados na análise bidimensional do bio-óleo estudado, usando apenas as informações de tempo de retenção na primeira e na segunda dimensão (1t_R e 2t_R), de modo semelhante aos gráficos construídos para o bio-óleo de palha cana-de-açúcar (BOC) e suas frações aquosas (FAALC-LLE, FAALC-SPME, FAC-LLE, FAC-SPME) e utilizando igual metodologia de análise de dados empregada nestas, inclusive no que se refere ao ajuste de tempos de retenção da segunda dimensão para a confecção de gráficos de dispersão para compostos que apresentam picos fora de ciclo, embora o período de modulação utilizado tenha sido de 10 segundos para tal.

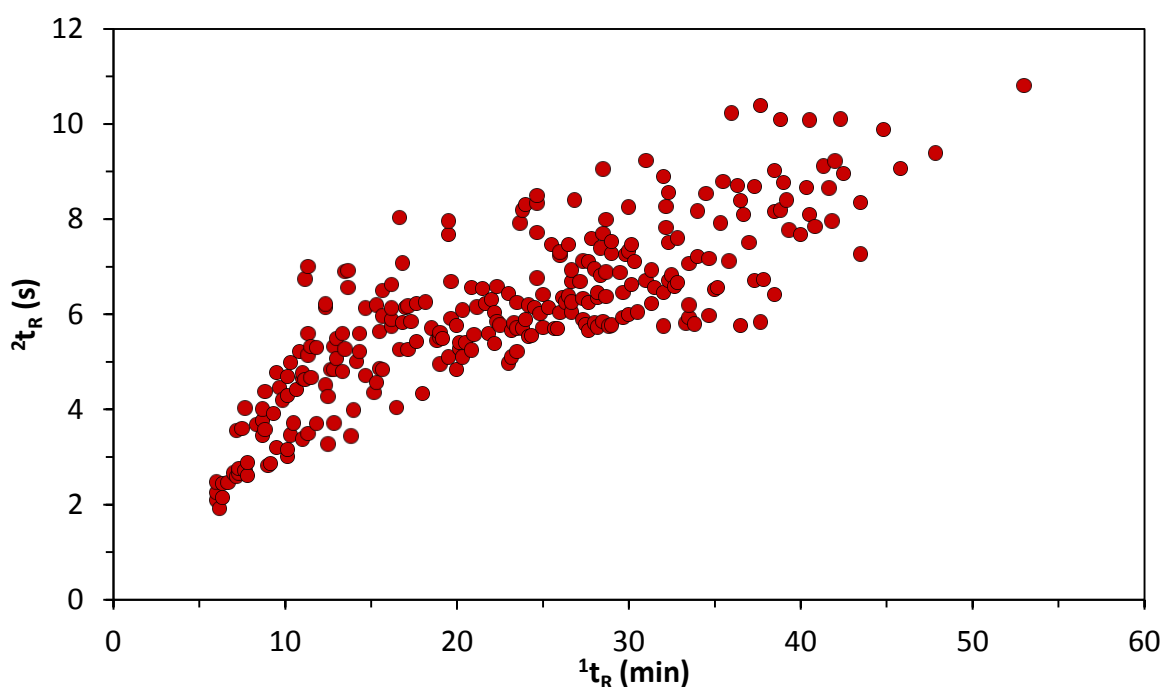


Figura 33. Gráfico de dispersão obtido para a amostra BOE analisado GC×GC/TOFMS.

A distribuição espacial exibida na **Figura 33** facilita a identificação dos compostos, já que esboça uma distribuição regular no espaço bidimensional que é impossível de ser vislumbrada do diagrama de cores (**Figura 31**). Considerando a relevância da classe de fenóis, cetonas, éteres e aldeídos, evidenciado pelo número de compostos identificados nestas classes, construiu-se um gráfico de dispersão específico para estas classes e subclasses de compostos químicos, a fim de melhor visualizar a distribuição espacial e organizada destes.

Na **Figura 34** tem-se o gráfico de dispersão dos fenóis, no qual se visualiza duas regiões distintas, uma representada pelos alquil-fenóis de C0 até C4, benzenodióis e metóxi-fenóis (guaiaicóis), que se distribuem ordenadamente no espaço cromatográfico e inclusive se

sobrepõem no gráfico de dispersão devido à semelhança de suas estruturas e polaridades. Já a segunda região é formada pelos dimetóxi-fenóis, que apresentam uma estruturação de C0 a C3 e encontram-se numa região logo acima no gráfico de dispersão em decorrência da presença de insaturações.

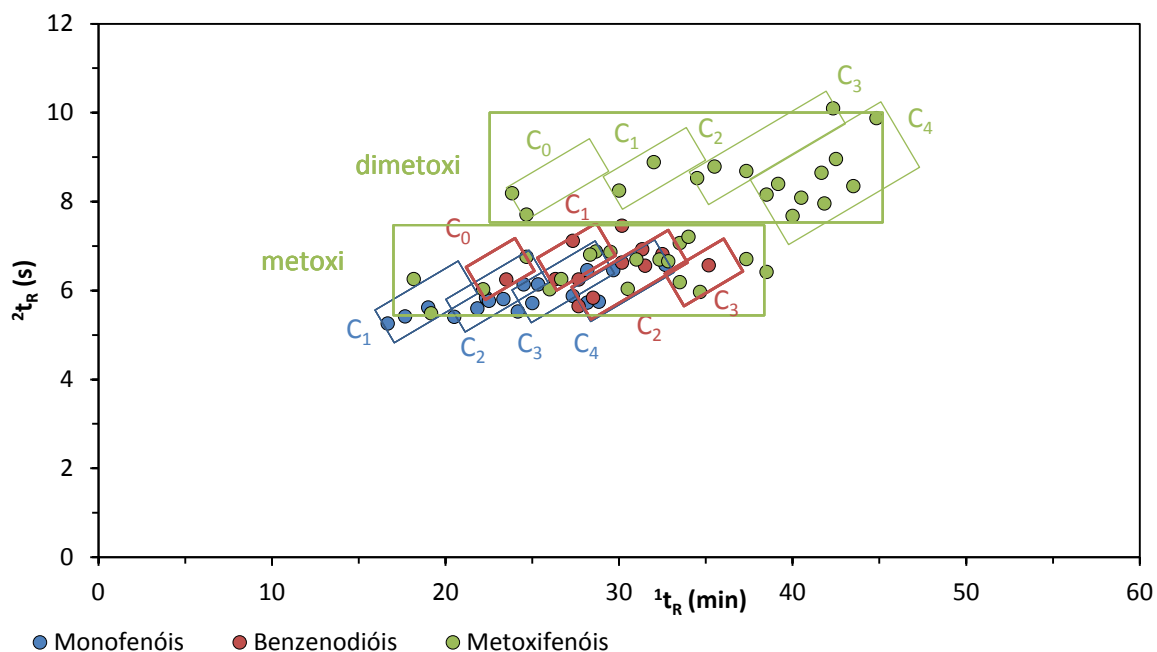


Figura 34. Gráfico de dispersão para a classe de fenóis, separados por GC×GC/TOFMS da amostra BOE.

Os éteres, como exibido na **Figura 35**, se dividem em quatro subclasses, a destacar: monoaromáticos, diaromáticos, furanos e benzofuranos. No que se refere aos éteres monoaromáticos tem-se a presença de três sub-regiões para os compostos alquil-derivados contendo de C1 a C3 derivados. Os éteres diaromáticos, por outro lado, não demonstram uma estruturação cromatográfica tão nítida dado a presença de grupos funcionais que acabam interferindo na estruturação desta subclasse. Os éteres furanos são uma subclasse que apresentam poucos compostos nesta amostra (BOE) devido à volatilidade destes. Por fim, observa-se nitidamente a distribuição espacial ordenada dos benzofuranos C3, enquanto as benzofuranonas C1 e C2 exibem poucos compostos no espaço cromatográfico e, logo, a sua região cromatográfica só pode ser estimada, mas não precisada.

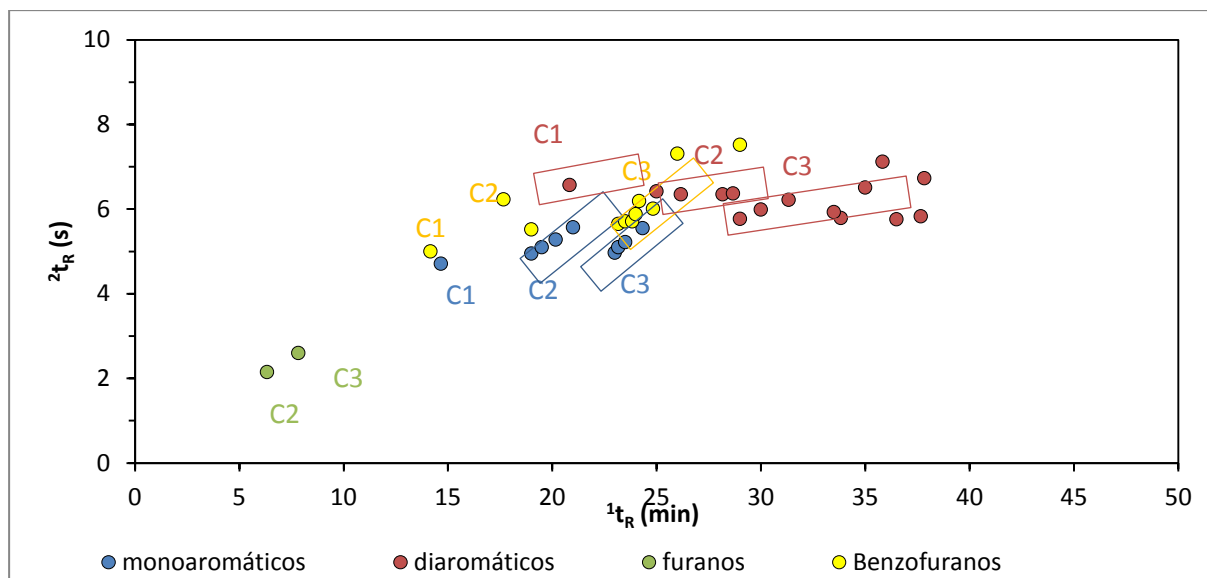


Figura 35. Gráfico de dispersão para a classe de éteres, separados por GC×GC/TOFMS da amostra BOE.

Em alguns casos, a maior seletividade da GC×GC, conferida por duas colunas portadoras de fases estacionárias diferentes, não é suficiente para separação de certos compostos que co-eluem em ambas as dimensões, como é o caso metóxi-benzenodiol e do metóxi-benzofurano. Contudo, nessas situações, o emprego do GC×GC acoplado a espectrometria de massas por tempo de voo (TOFMS) permite a realização de uma deconvolução espectral através de um software, o que possibilita a diferenciação de distintos espectros de massa para sinais cromatográficos que exibem tempos de eluição na primeira e segunda dimensão praticamente registrado simultaneamente, garantindo, assim, que todas as razões dos íons sejam semelhantes ao longo do pico cromatográfico. Essa continuidade espectral viabiliza um processo de deconvolução bem sucedido à medida que um espectro de massas de qualidade (alta similaridade quando em comparação ao espectro de referência da biblioteca de espectros de massa) é obtido, mesmo quando a separação cromatográfica não é eficiente. A existência de uma mínima diferença entre os pontos de máximo (ápices) dos picos co-eluídos, bem como uma diferença suficiente entre os espectros de massas dos compostos mal separados constituem-se requisitos necessários para uma deconvolução apropriada.^{200,}

A **Figura 36** ilustra um exemplo de deconvolução espectral destes dois compostos (metóxi-benzenodiol e do metóxi-benzofurano),

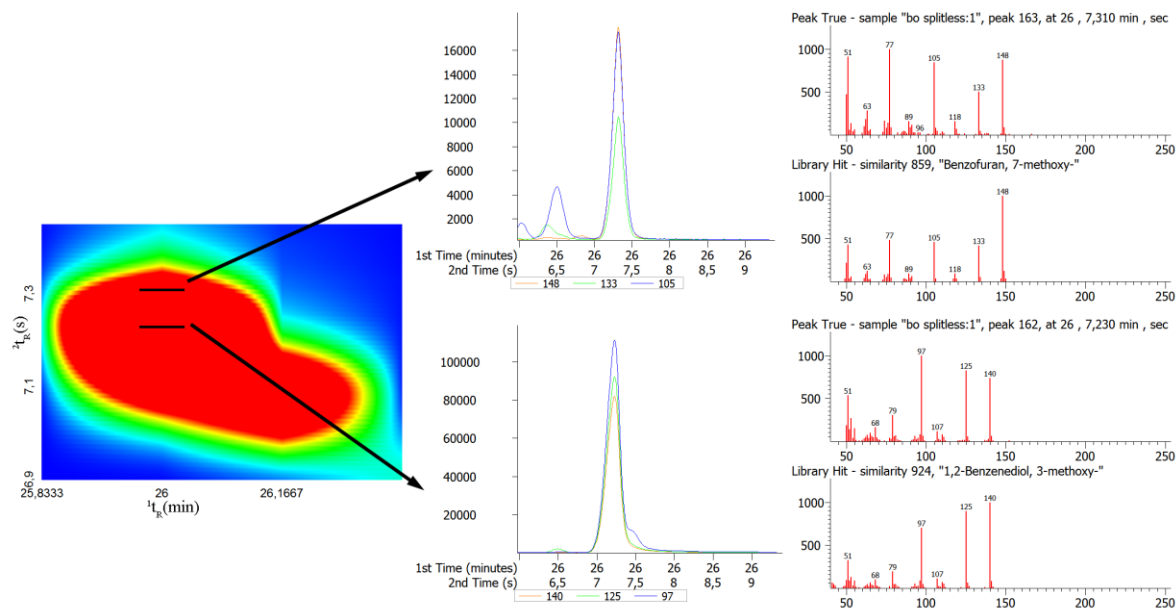


Figura 36- Exemplo de deconvolução espectral via GCxGC/TOFMS para os compostos metóxi-benzenodiol e do metóxi-benzofurano. (A) Ampliação do diagrama de cores para melhor visualização dos compostos; (B) Cromatograma na 2^D reconstruído a partir das correntes características de cada íon; (C) Espectro de massa dos componentes do pico e espectros de referência da biblioteca NIST.

Logo, a **Figura 36** ilustra uma separação na 2^D observada para a amostra de bio-óleo de caroço de pêssgo. Nesse exemplo, ocorre a separação do metóxi-benzenodiol ($^2t_R = 7,23$ s) e do composto metóxi-benzofurano ($^2t_R = 7,31$ s) na 2^D , cujo tempo de retenção na 1^D é de 26 min para ambos os compostos. Os espectros de massas também são apresentados nessa figura, onde se verifica a fragmentação distinta para as duas estruturas, permitindo, nesse sentido, identificá-las de maneira inequívoca.

O composto metóxi-benzenodiol apresenta como íon molecular ($m/z^+ = 140$) referente a perda de um hidrogênio pertencente a uma das hidroxilas e, por sua vez, o segundo íon mais abundante ($m/z^+ = 125$) relaciona-se a perda do grupamento metil pertencente ao metóxi. Entretanto, não é possível determinar a posição dos substituintes no anel aromático devido a uma limitação da técnica de espectrometria de massas,¹⁶⁹ uma vez que esta não permite uma correta identificação de ramificações em cadeias carbônicas por se basear na fragmentação de moléculas. Por outro lado, o composto metóxi-benzofurano exibe como íon molecular ($m/z^+ = 148$) relativo à eliminação de um hidrogênio da estrutura e tem como próximo íon ($m/z^+ = 133$) referente a perda do metil do grupo metóxi. Porém, observa-se, através do espectro de massas, enquanto fragmento mais abundante o íon ($m/z^+ = 77$), que corresponde a um anel

aromático de seis carbonos e como posterior fragmentação mais abundante o íon ($m/z = 51$), relativo aos fragmentos do grupo furano do benzofurano.

Como a classe de cetonas possui um número representativo de compostos nesta amostra (BOE) e, em geral, apresentam uma grande variação estrutural, selecionou-se algumas de suas subclasses com tendência à estruturação cromatográfica (distribuição ordenada) para representação no espaço bidimensional, conforme disposto na **Figura 37**. Nesta figura observa-se que as hidrofuranonas possuem um tempo de eluição menor devido a presença de insaturação em sua estrutura e ainda se observa a ocorrência de isômeros que justificam a possibilidade de mais de uma estrutura para este composto. Destaca-se também os compostos derivados da piranona, dentre os quais, a primeira subclasse em ordem de tempo de eluição é a dihidropiranona que, igualmente as hidrofuranonas, tem menor massa molecular e conta com a presença de insaturações, motivo pelo qual eluem com menor tempo de retenção, antes mesmo da própria piranona.

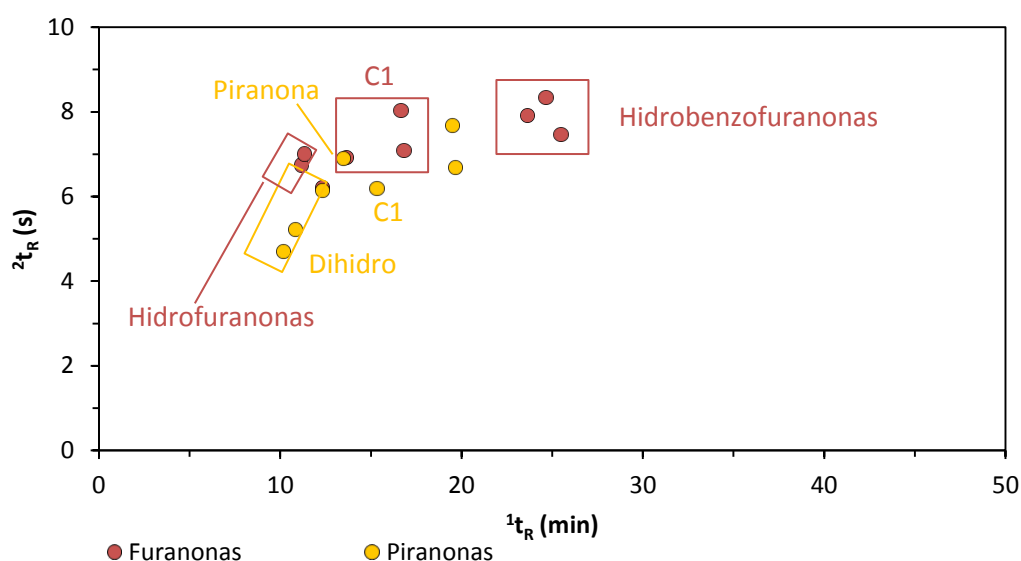


Figura 37 - Gráfico de dispersão para as subclasses piranonas e furanonas pertencentes a classe das cetonas, separadas por GC×GC/TOFMS da amostra BOE.

A partir do gráfico de dispersão (**Figura 37**), visualiza-se que a C1 furanona e a piranona eluem com um mesmo tempo de retenção na primeira e segunda dimensão, mas apesar disso pode-se afirmar que estes compostos possuem um espectro de massa distintos em razão de seus diferentes padrões de fragmentação.

O gráfico de dispersão dos hidrocarbonetos, exposto na **Figura 38**, demonstra uma sequência bastante nítida dos hidrocarbonetos monoaromáticos alquilsustituídos, onde pode se observar desde a estruturação cromatográfica do benzeno ao C4-benzeno. Vislumbra-se também a presença de substituintes insaturados, destacados nas regiões circulares para o C3 e C4-benzeno. Em contrapartida, os hidrocarbonetos diaromáticos localizam-se acima na região bidimensional, evidenciando-se a distribuição espacial ordenada do C0 e C1.

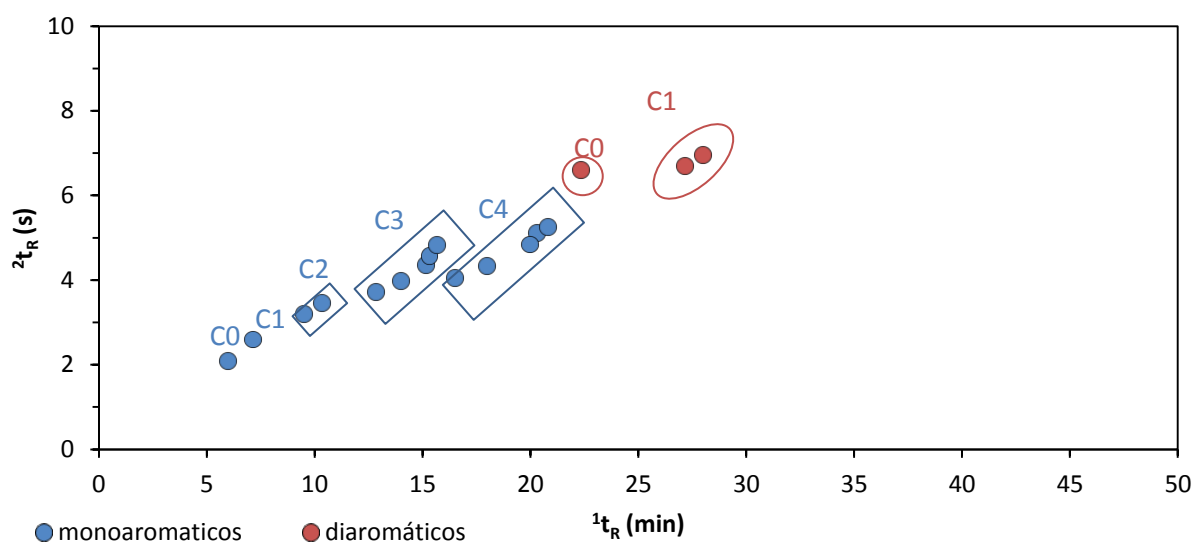


Figura 38- Gráfico de dispersão para a classe de hidrocarbonetos, separados por GC×GC/TOFMS da amostra BOE.

4.4.2. Fração aquosa do bio-óleo de caroço de pêssigo (FAE)

A análise cromatográfica bidimensional abrangente da fração aquosa do bio-óleo de caroço de pêssigo foi realizada nos mesmos moldes que a análise cromatográfica bidimensional abrangente da fração aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, ou seja, deu-se após a aplicação de duas técnicas de extração dos constituintes orgânicos da fase aquosa: extração líquido-líquido, gerando a amostra FAE-LLE e a microextração em fase sólida, originando a amostra FAE-SPME. A **Tabela X** resume os principais resultados, comparando estas duas subamostras.

Na **Figura 39** e **Figura 40** estão os diagramas de cores bidimensional para estas duas subamostras. As Tabelas com a identificação tentativa dos compostos utilizando a biblioteca do equipamento, correlação espacial e análise detalhada dos espectros de massas encontram-se expostas no Anexo A (**Tabela A7 e A8**).

Tabela X- Resumo dos resultados obtidos para análise por GC×GC/TOFMS da fração aquosa do bio-óleo de caroço de pêsego.

Classes Químicas	FAE-LLE			FAE-SPME		
	% picos	% área	Nº picos	% picos	% área	Nº picos
Ácidos	5,05	3,50	11	5,16	4,82	13
Álcoois	0,92	0,43	2	0,40	0,00	1
Aldeídos	3,67	1,41	8	7,94	6,12	20
Anidridos	0,92	0,33	2	0,40	0,00	1
Cetonas	27,52	23,16	60	23,41	11,48	59
Der Açúcar	3,67	5,62	8	ND	ND	ND
Ésteres	1,83	0,63	4	0,79	0,24	2
Éteres	11,47	7,89	25	13,10	14,50	33
Fenóis	43,12	56,78	94	23,41	53,22	59
Hidrocarbonetos	ND	ND	ND	24,21	5,25	61
Outros	1,83	0,24	4	1,19	2,05	2
Total	100	100	218	100	100	252

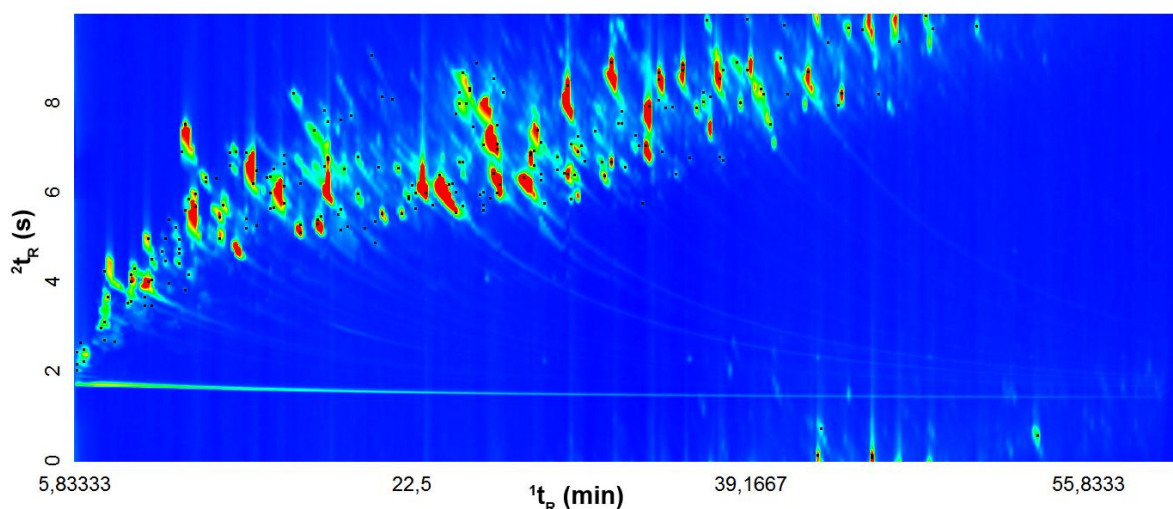


Figura 39. Diagrama de cores obtido por GC×GC/TOFMS para a amostra FAE-LLE. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.

Para a fração aquosa do bio-óleo de caroço de pêsego foram tentativamente identificados a 218 compostos mediante extração líquido-líquido e 252 compostos através da microextração em fase sólida. Ambas as frações apresentam em comum compostos das seguintes classes químicas: ácidos, aldeídos, álcoois, cetonas, ésteres, éteres, fenóis e outras (compostos nitrogenados e sulfurados), a exceção dos derivados dos açúcares, identificados

apenas na FAE-LLE devido ao seu elevado ponto de ebulição que impede a sua identificação por SMPE, visto que estes compostos não são encontrados na fase de vapor, ao contrário dos hidrocarbonetos que foram identificados apenas na SPME, justamente por não terem afinidade química com a água e, logo, não estão presentes na fase aquosa.

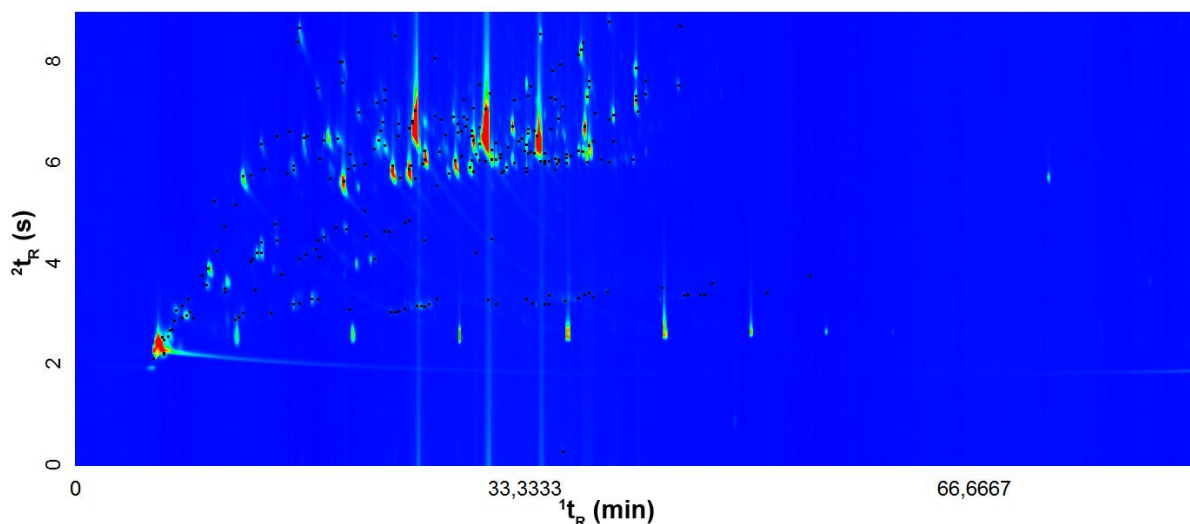


Figura 40. Diagrama de cores obtido por GCxGC/TOFMS para a amostra FAE-SPME. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.

A FAE-LLE constitui-se predominantemente de fenóis, como observado na **Tabela X**, totalizando 56,78% de área percentual, seguido da classe das cetonas que, por sua vez, que possuem 23,16% de área percentual desta fração. Os fenóis também se configuram numa das classes majoritárias na FAE-SPME, com 53,22% de área percentual, acompanhada da classe dos éteres, com 14,50% de área percentual e das cetonas, com 11,48% de área percentual desta fração.

A FAE-LLE, conforme demonstrado na **Figura 41**, exibiu 32 compostos majoritários (área superior a 1%), sendo 21 destes compostos classificados como fenóis e 06 como cetonas, representando conjuntamente 84% da área percentual dos compostos majoritários e 51,57% da área percentual do total de compostos desta fração. Os três compostos majoritários desta fração (dois isômeros do C1-benzenodiol e hidroxiciclopentatona) somados representam apenas 16,58% da área percentual relativa dos compostos majoritários, o que evidencia a grande variedade de compostos constituintes desta fração.

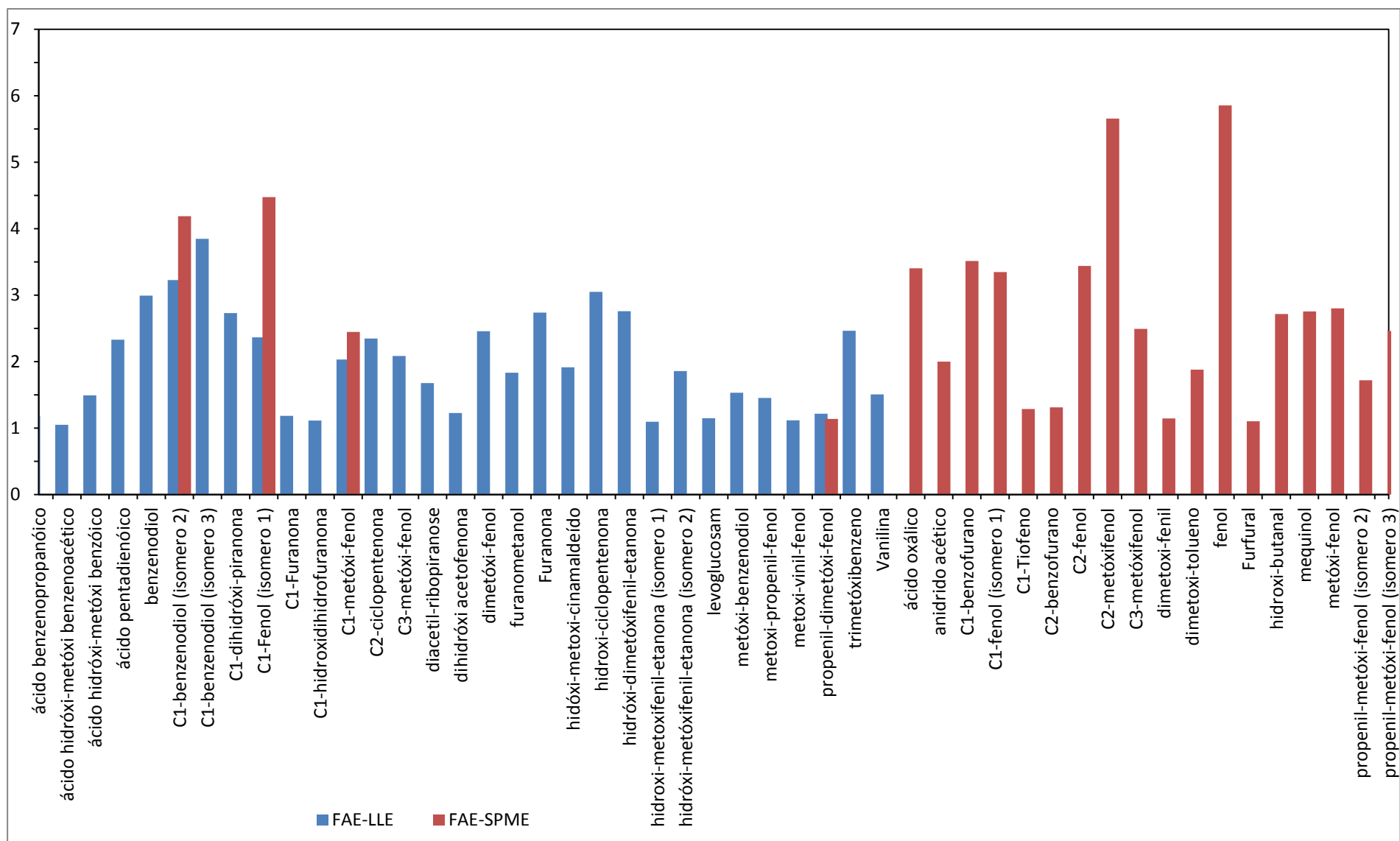


Figura 41. Distribuição das áreas percentuais dos compostos majoritários tentativamente identificados na FAE-LLE e na FAE-SPME

A FAE-SPME apresenta 24 compostos majoritários (**Figura 41**), sendo 15 deles pertencentes à classe dos fenóis, correspondendo a 43,93% de área percentual relativa destes compostos, sendo que os dois principais compostos majoritários se referem ao fenol e ao C2-fenol, que juntos representam somente 18,81% da área percentual dos compostos majoritários. Logo, tem-se uma classe amplamente predominante dentre os compostos majoritários, mas contendo uma gama diversificada de fenóis substituídos. Resultado, este, condizente com processo de pirólise de biomassas ricas em lignina, como é o caso da amostra em questão, uma vez que os compostos fenólicos são diretamente oriundos da degradação da lignina.

A seguir, o gráfico de dispersão total, exposto na **Figura 42a e Figura 42b**, auxilia na visualização da distribuição das classes no espaço bidimensional, com vista a uma análise qualitativa desta fração aquosa.

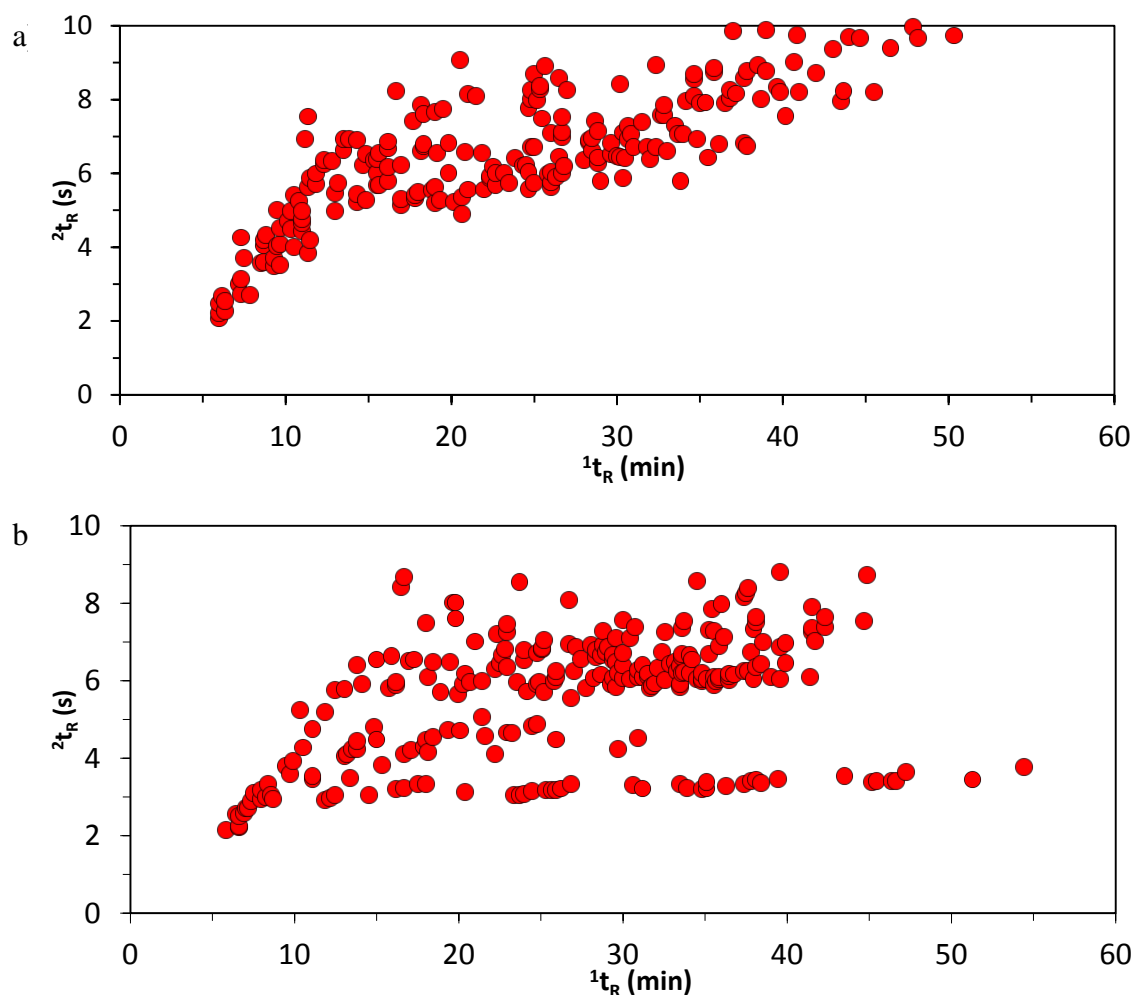


Figura 42. Gráfico de dispersão total obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra FAE (a) FAE-LLE; (b)FAE-SPME.

Ressalta-se que foram encontrados alguns picos fora de ciclo e, analogamente ao tratamento de dados realizado com a fração aquosa da palha de cana-de-açúcar, fez-se necessário ajustar o tempo na segunda dimensão para que todos os compostos ficassem dentro do mesmo ciclo cromatográfico e, para tanto, acrescentou-se 10s ao tempo de retenção na segunda dimensão (apenas para fins ilustrativos).

A partir do gráfico de dispersão (**Figura 42b**) total torna-se visível a distinção de duas regiões no espaço cromatográfico, a região mais abaixo do gráfico, representada pelos hidrocarbonetos e uma mais acima no espaço bidimensional, onde se situam os compostos com maior polaridade, mas cuja estruturação cromatográfica ainda não é passível de observação. Em decorrência disso, mais uma vez, optou-se pela utilização de gráficos de dispersão específicos para cada classe de compostos, a fim de facilitar a visualização de sua disposição estrutural do espaço cromatográfico.

A **Figura 43** exibe o gráfico de dispersão para a classe de hidrocarbonetos da amostra FAE-SPME, no qual se identifica três regiões distintas com distribuições típicas no espaço cromatográfico. A primeira ocupada pelos hidrocarbonetos alifáticos, que são compostos que não interagem com a coluna cromatográfica da 2D e, em decorrência disso, distribuem-se na zona mais abaixo no espaço bidimensional. A segunda região é formada pelos hidrocarbonetos aromáticos, que se localizam logo acima no espaço bidimensional, sendo possível observar uma distribuição ordenada (estruturação) para estes compostos que vai desde o benzeno até o C3-benzeno. A última região, composta pelos naftalenos e alquil naftalenos, que apresentam dois anéis aromáticos e, em razão disso, interagem mais fortemente com a coluna cromatográfica da 2D e, portanto, localizam-se acima no gráfico de dispersão, onde também nota-se uma tendência à estruturação.

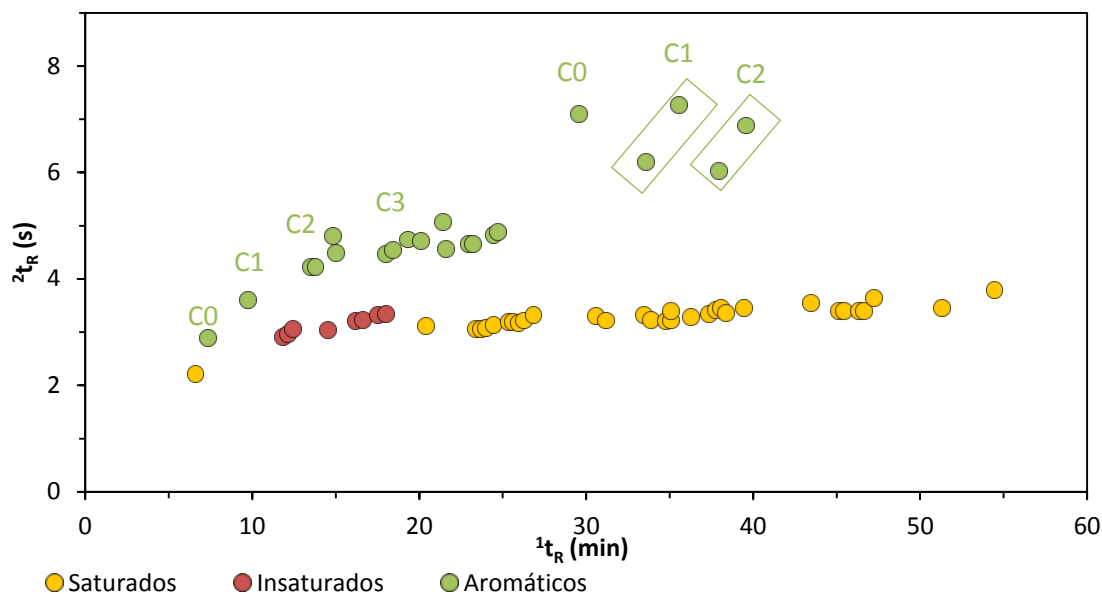


Figura 43. Gráfico de dispersão dos hidrocarbonetos presentes na amostra FAE-SPME obtidos via GCxGC/TOFMS.

Nas **Figuras 44a e 44b** pode ser visualizada a distribuição espacial dos aldeídos presentes respectivamente na FAE-LLE e na FAE-SPME obtido a partir do diagrama de cores. Nota-se que a FAE-SPME apresenta maior quantidade de compostos tentativamente identificados pertencentes à classe dos aldeídos em comparação a FAE-LLE, haja vista a alta volatilidade destes, o que favorece a sua identificação no modo *headspace*. Observa-se também uma estruturação para os aldeídos alifáticos, que por apresentarem uma cadeia linear sem a presença de grupos funcionais laterais, estão presentes na FAE-SPME abaixo no gráfico de dispersão, com tempos de retenção na segunda dimensão de 2,5 a 4 s. Sabe-se que idealmente estes compostos exibiriam o mesmo tempo de retenção na segunda dimensão,¹¹³ entretanto isso não é percebido nesta amostra porque a análise cromatográfica não foi realizada utilizando uma temperatura única nos fornos do aparelho, com isso ocorre um aumento nos tempos de retenção da segunda dimensão, já que os picos cromatográficos destes compostos apresentariam um fenômeno semelhante aos picos fora de ciclo. Porém, neste caso, não há uma perda da ordenação espacial (estruturação) existente, apenas uma distorção nos tempos de retenção.

Percebe-se, conforme **Figura 44a**, que os aldeídos na FAE-LLE encontram-se localizados em duas regiões bem distintas, uma a esquerda do espaço bidimensional (destacada na área retangular) contendo compostos de baixo peso molecular e

tentativamente identificados como aldeídos alifáticos C3, C5 e C6, que demonstram uma tendência à distribuição espacial ordenada (estruturação). Os demais compostos correspondentes aos aldeídos aromáticos situam-se a direita no espaço cromatográfico em razão de seu alto peso molecular, o que aumenta o tempo de retenção na primeira dimensão, embora na segunda dimensão apresentem polaridades similares. Contudo, a estruturação de seus subgrupos não é nítida ou facilmente identificada devido à presença de grupos funcionais que limitam a visualização destes subgrupos.

Na FAE-SPME os aldeídos alifáticos também se situam abaixo na região bidimensional, como pode ser vislumbrado na **Figura 44b**, e foram tentativamente identificados como C4, C8, C9 e C10. Da mesma forma, os furaldeídos localizam-se mais acima no gráfico de dispersão devido à presença de um anel do tipo furano que exhibe insaturações e um oxigênio que possui dois pares de elétrons livres e, portanto, interagem mais fortemente com a coluna da 2D . Salienta-se a ocorrência de dois isômeros do furfural, um na posição 3 e outro na posição 5 do anel furano, bem como a existência do metil-furfural que, por sua vez, exhibe um tempo de retenção semelhante ao isômero do furfural na posição 5, levando a inferência que este composto seja um representante desta subclasse de compostos (C5-furfural). Por fim, os aldeídos aromáticos (benzaldeídos) situam-se acima das demais classes dos aldeídos na região cromatográfica e possuem maiores tempos de retenção na primeira dimensão por terem maior massa molecular, tendo sido identificadas tentativamente duas subclasses: os metóxi-benzaldeídos e benzaldeídos. Ambas as subclasses encontram-se na mesma região cromatográfica, porém é possível distingui-las, uma vez que os metóxi-benzaldeídos exibem tempos de retenção na segunda dimensão superiores aos benzaldeídos, pois o oxigênio do grupo metóxi interage mais com a coluna na 2D . Para os metóxi-benzaldeídos é possível observar ainda uma estruturação cromatográfica para os compostos C0, C1 e C2, já os benzaldeídos demonstram uma distribuição espacial ordenada para os compostos C0, C1 e C2.

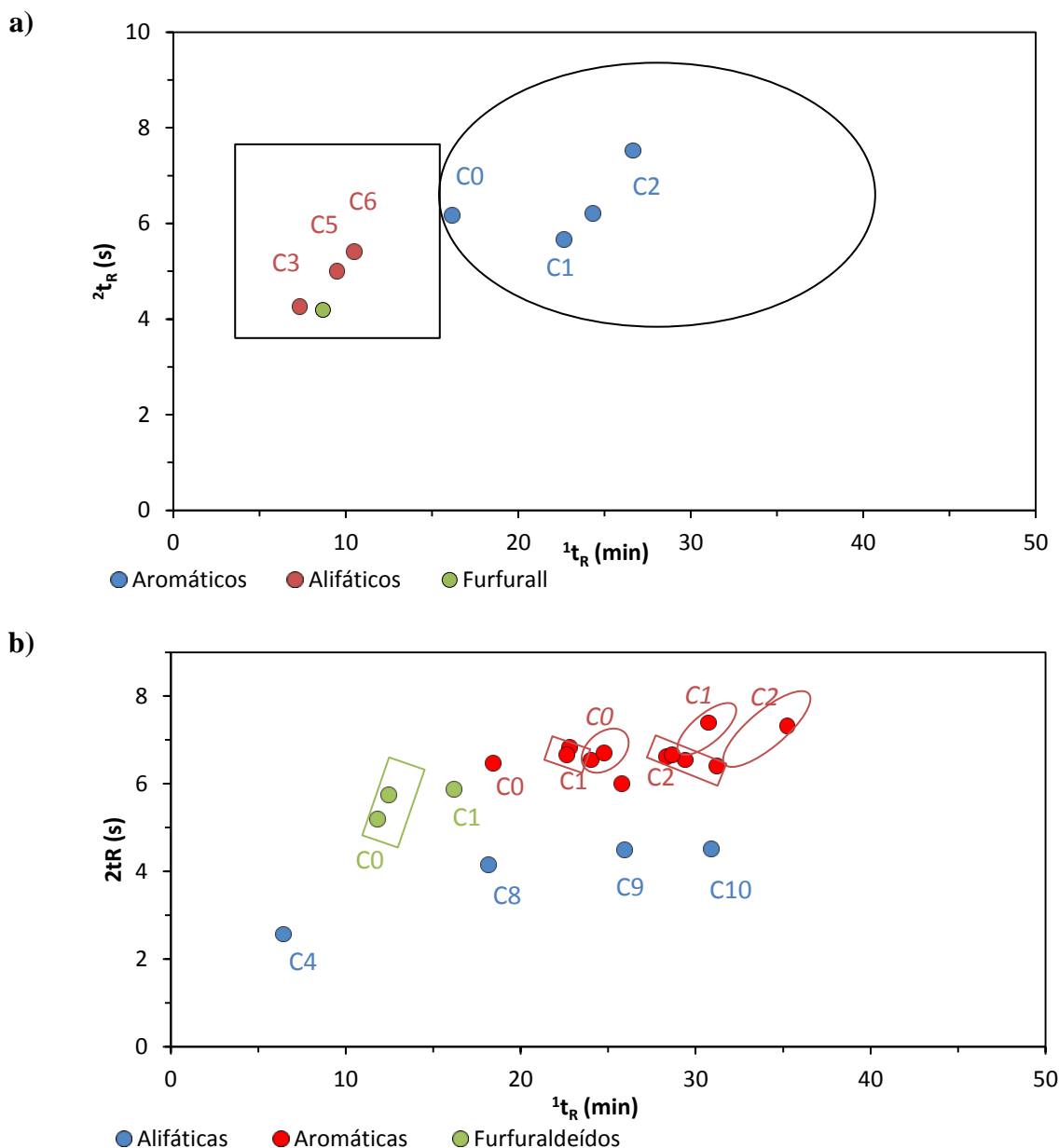


Figura 44. Gráfico de Dispersão para os aldeídos na amostra (a) FAE-LLE; (b) FAE-SPME.

Os fenóis, como dito anteriormente, constituem a classe de compostos majoritária da FAE em razão da despolimerização da lignina, biopolímero significativamente representativo da biomassa de caroço de pêssgo. Conforme Gráfico de Dispersão exposto na **Figura 45a e Figura 45b**, evidencia-se o mesmo padrão de distribuição espacial para FAE-LLE e FAE-SPME, ou seja, as três subclasses de fenóis (alquil-fenóis, metóxi-fenóis e benzenodióis) encontram-se sobrepostas na mesma região cromatográfica em virtude das semelhanças de suas propriedades físico-químicas e, além disso, todas elas apresentam

uma distribuição espacial ordenada. Contudo, vale destacar que os benzenodióis não foram identificados na FAE-SPME pelo fato que esta subclasse possui maior polaridade e, logo, maiores pontos de ebulição e por isso não são detectados no *headspace* da amostra.

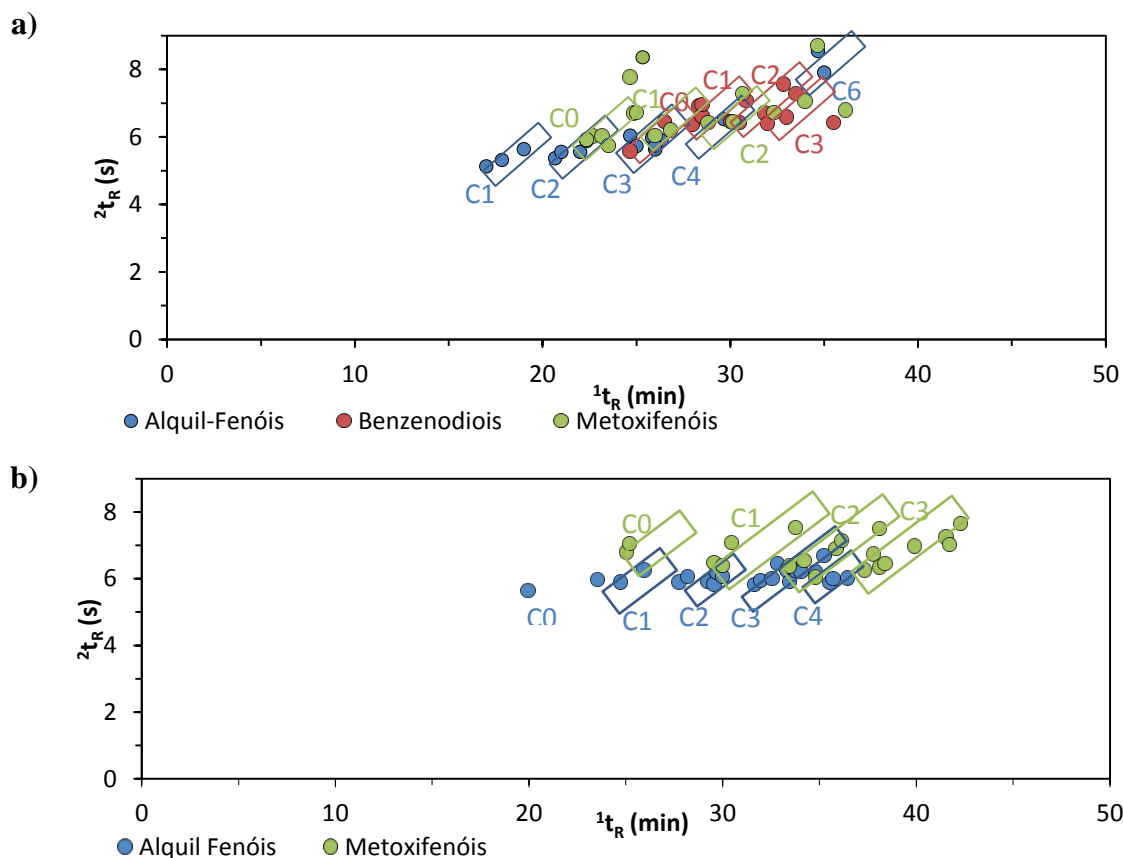


Figura 45. Gráficos de Dispersão da classe dos fenóis. (a) FAE-LLE; (b) FAE-SPME.

Como pode ser observado na **Figura 46a e 46b**, a classe das cetonas, ao contrário das demais classes da FAE, não demonstra uma nítida ordenação estrutural devido a presença de variadas ramificações e de grupos funcionais distintos, tornando a estruturação cromatográfica mais difícil de ser visualizada. Identificou-se tentativamente na FAE-LLE as cetonas cíclicas com anel de cinco átomos, cetonas cíclicas com anel de cinco átomos contendo duas carbonilas, furanonas e piranonas. A FAE-SPME por sua vez, também exibe cetonas cíclicas com anel de cinco átomos e furanonas, bem como a subclasse das indenonas e cetonas cíclicas com anel de seis átomos.

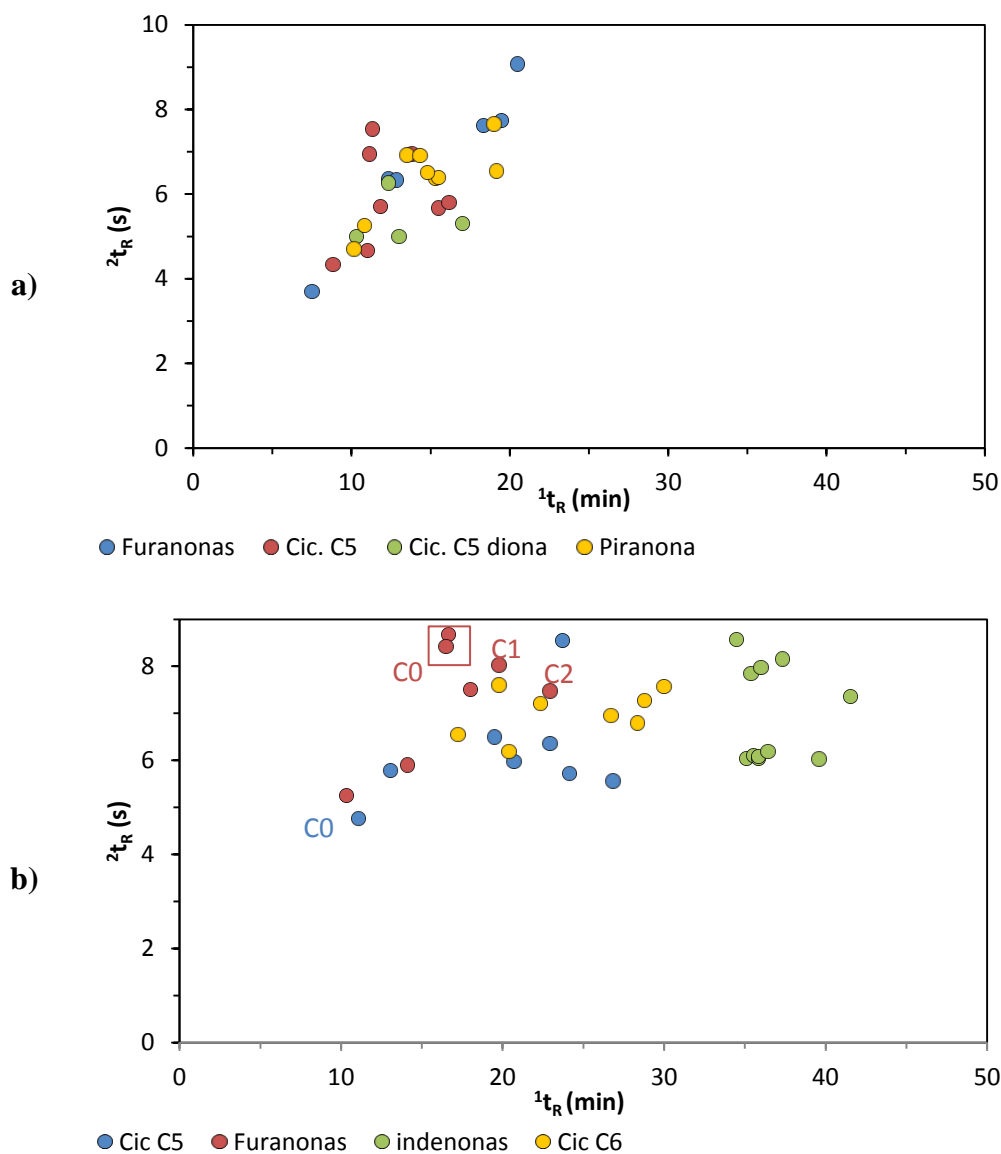


Figura 46. Gráficos de Dispersão da classe das cetonas. (a) FAE-LLE; (b) FAE-SPME;

Os derivados de açúcar são os primeiros produtos resultantes do processo de degradação térmica^{201,202}, da biomassa, cuja origem provém da quebra da hemicelulose e celulose constituintes desta biomassa, onde após a quebra da cadeia polimérica ocorre uma reação de rearranjo e posterior eliminação de uma molécula de água conforme **Figura 9**. O gráfico de dispersão desta classe está exibido na **Figura 47**, no qual se observa a distribuição no espaço bidimensional de duas subclasses, os dianidroaçúcares e os anidroaçúcares. A primeira destas localiza-se mais à esquerda da região cromatográfica, com menores tempos de retenção na primeira dimensão em virtude da eliminação de duas

moléculas de água. A segunda, por outro lado, apresenta maior tempo de retenção na primeira dimensão justamente porque sofrem a perda de apenas uma molécula de água e, logo, possuem maior peso molecular. Nesta subclasse vale ressaltar o Levoglucosano, que é o produto mais relevante da degradação da celulose,²⁰²⁻²⁰⁴ sendo considerado um biomarcador de processos de queima de material vegetal.

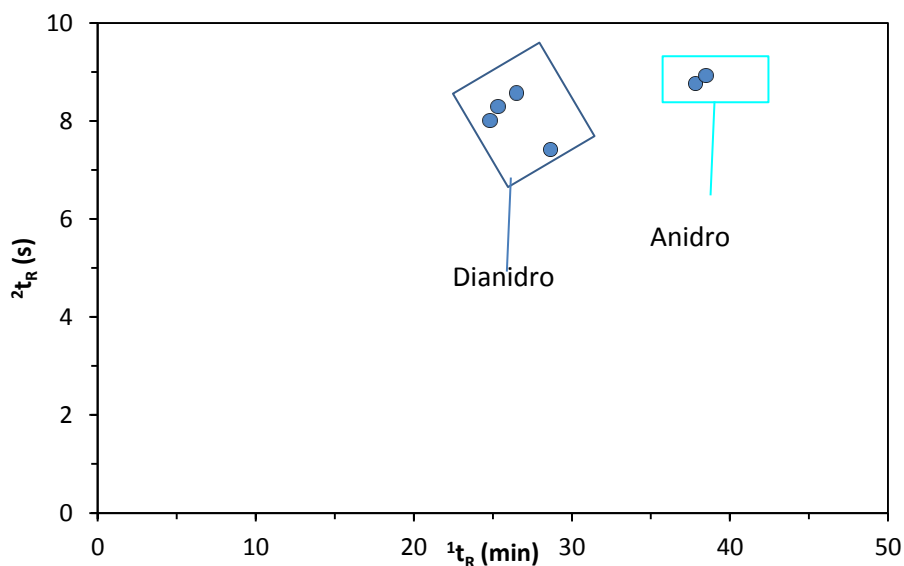


Figura 47. Gráfico de Dispersão da classe dos derivados de açúcares na FAE-LLE.

Outra vantagem da técnica GC×GC é a possibilidade de se obter uma separação total de picos cromatográficos em uma mesma dimensão. Este processo pode ser entendido como um caso extremo de deconvolução em que um pico se encontraria co-eluído por uma dimensão cromatográfica e separado em outra dimensão. Um dos fatores que justifica este fenômeno é a ocorrência de diferentes classes químicas, mas que apresentam propriedades físicas semelhantes, permitindo, nesse sentido, interações similares com as colunas cromatográficas. Neste exemplo se observa a presença de quatro sinais cromatográficos independentes entre si, porém todos apresentam o mesmo tempo de retenção na 1D de 1,17 min e variando apenas tempo na segunda dimensão cromatográfica, destacam-se quatro compostos: a C2-ciclopentenona com tempo de retenção de 5,79 s na segunda dimensão, o composto a seguir nesta distribuição cromatográfica é o benzenoacetaldeído que apresenta um tempo de retenção de 6,16s, a C2-furandiona com 6,67 s e a C2-furanona. Destes compostos, os pertencentes a classe das cetonas exibem um tempo de retenção na segunda dimensão maior quando comparados à cetona cíclica e ao aldeído aromático mencionados, isto se deve a uma maior polaridade desta classe de compostos e, conseqüentemente,

ocorre uma maior retenção destes compostos na coluna da segunda dimensão, justificando, desta maneira, o efeito mencionado.

Outra característica importante de ser mencionada que é evidenciado pelos espectros de massa para cada componente é a não interferência de um sinal correspondente a um fragmento do espectro de massa de um composto em outro, isto deve-se a uma das principais características do espectrômetro de massa por tempo de voo que é a rápida aquisição de espectros de massa. Conforme pode ser evidenciado na **Figura 48** onde é demonstrado um exemplo de separação cromatográfica na segunda dimensão na amostra FAC-LLE onde está representada a separação cromatográfica mencionada acima.

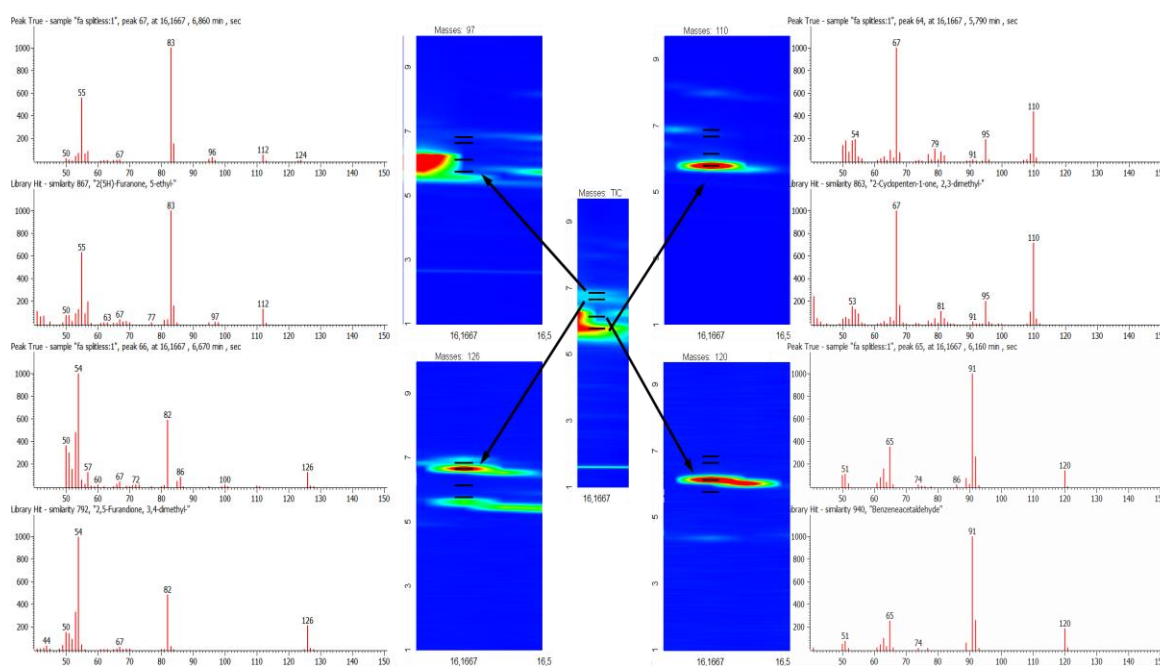


Figura 48. Exemplo de separação cromatográfica na 2D onde se observa a corrente total de íons (tic) e a corrente de íons extraídos para os seguintes compostos (a) C2-ciclopentenona, (b) benzeno acetaldeído, (c) C2-furandiona, (d) C2-furanona obtidos por GC×GC/TOFMS e com os respectivos espectros de massa para cada composto.

4.4.3 Fração Aquosa Alcalinizada do Bio-óleo de caroço de pêsego (FAALE)

Este procedimento foi adotado com o mesmo propósito e utilizando igual metodologia empregada para a fração aquosa alcalinizada do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, ou seja, visando a extração dos compostos hidroxilados por meio de uma extração líquido-líquido com solução de NaOH seguida de uma nova extração líquido-líquido,

gerando a FAALE- LLE. Ademais, essa fração alcalinizada foi analisada mediante SPME, gerando a FAALE-SPME.

Os diagramas de cores obtidos por meio de cromatografia gasosa bidimensional abrangente para as referidas frações aquosas podem ser visualizados na **Figura 49 a e 49b**, onde é possível visualizar a presença de picos com caudas na primeira e segunda dimensão, igualmente ao ocorrido nas frações aquosas e alcalinizadas da BOC, possivelmente devido a interação dos analitos com a coluna cromatográfica. Observa-se também a presença de alguns picos fora de ciclo, cujos tempos foram ajustados na segunda dimensão apenas para efeitos gráfico, acrescentando-se um período de modulação, e o resumos dos resultados obtidos para esta análise encontram-se dispostos na **Tabela XI**.

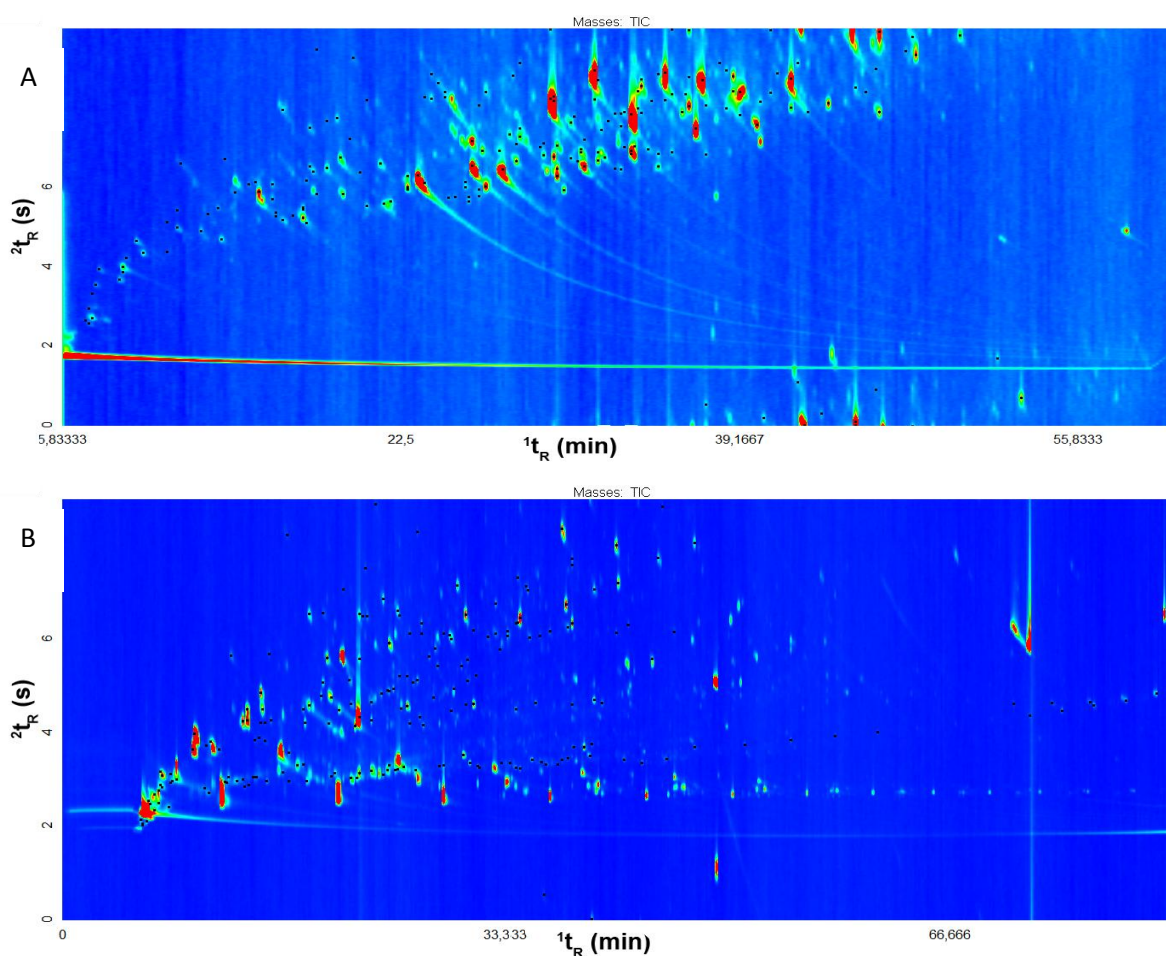


Figura 49. Diagrama de cores obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra FAALE, com os respectivos picos identificados. (a) FAALE-LLE e (b) FAALE-SPME;

Nota-se, conforme **Tabela XI**, que as classes químicas encontradas em ambas frações alcalinizadas do caroço de pêssgo são similares, a exceção dos anidrido e ésteres

tentativamente identificados apenas na FAALE-SPME dado as suas altas volatilidades e baixos pesos moleculares e com isso encontram-se preferencialmente no *headspace* da amostra. Da mesma forma, os derivados de açúcares são tentativamente identificados exclusivamente na FAALE-LLE em razão de sua alta polaridade e alto peso molecular, o que leva esta classe de composto a estar presente na fase líquida.

Tabela XI. Resumo dos resultados obtidos para análise por GC×GC/TOFMS da fração aquosa alcalinizada do bio-óleo de caroço de pêssego

Classes	FAE-LLE		FAALE-LLE		FAE-SPME		FAALE-SPME	
	%área	Nº picos	%área	Nº picos	%área	Nº picos	%área	Nº picos
Ácidos	3,5	11	0,31	3	4,82	13	3,3	8
Álcoois	0,43	2	0,05	1	0	1	10,98	5
Aldeídos	1,41	8	0,77	7	6,12	20	7,61	13
Anidridos	0,33	2	-	-	0	1	2,9	2
Cetonas	23,16	60	3,42	45	11,48	59	2,09	19
Der Açúcar	5,62	8	0,41	6	-	-	-	-
Ésteres	0,63	4	-	-	0,24	2	0,13	1
Éteres	7,89	25	13,05	21	14,5	33	5,42	15
Fenóis	56,78	94	81,84	105	53,22	59	16,63	25
Hidrocarbonetos	-	-	0,03	1	5,25	61	43,43	116
Outros	0,24	4	0,12	1	2,05	2	7,53	3
Total	100	218	100	190	100	252	100	207

Comparando-se as classes em áreas percentuais, percebe-se que a classe dos fenóis representa 81,84% da área relativa da FAALE-LLE, demonstrando, nessa via, que o processo de extração pode ser considerado efetivo à medida que as classes majoritárias são basicamente compostos hidroxilados (fenóis e cetonas) que reagem com o cátion sódio presente no meio extrator formando fenolatos de sódio, tornando-se possível, assim, a remoção destes.

O número total de compostos tentativamente identificados por SPME (207) para a fração aquosa alcalinizada foi ligeiramente superior ao número total de compostos tentativamente identificados por LLE (190). Não obstante, as classes químicas identificadas nas frações alcalinizada, com as supramencionadas exceções, são

semelhantes às classes químicas identificadas em suas respectivas frações aquosas. Contudo, evidencia-se um aumento da área percentual para os fenóis, que representavam 56,8% da área relativa da FAE-LLE e correspondiam a 94 compostos e passaram a representar 81,8% da área relativa da FAALE-LLE que, por sua vez, corresponde a 105 compostos.

No que tange a FAE-SPME e FAALE-SMPE, as principais diferenças centram-se no aumento de área percentual dos hidrocarbonetos, bem como na redução da área percentual e do número de picos tentativamente identificados dos fenóis, visto que os fenóis presentes na FAALE-SPME possuem maior peso molecular e, conseqüentemente, são menos voláteis e não se encontram no modo *headspace*.

O resultados obtidos evidenciam, mais uma vez, as diferenças qualitativas dos compostos majoritários (área percentual acima de 1%) extraídos pelas duas técnicas. A distribuição destes compostos está exibida na **Figura 50** em que se constata que os compostos majoritários para a FAALE-LLE são dois isômeros do dimetóxi-fenol, provenientes da degradação da lignina e representam juntos 20,2% da área percentual desta fração. O segundo composto majoritário é trimetóxi-benzeno, representando 8,6% desta fração e também oriunda da degradação da lignina. Pode-se inferir que os demais compostos majoritários da FAAL-LLE, em razão de suas estruturas, possivelmente são originários dos monômeros da lignina, álcool coniferílico e álcool sinapílico, demonstrando, assim, que esta biomassa é rica em lignina, o que restou comprovada na análise de teor de lignina de Klason.

Por outro lado, a FAALE-SPME tem no octanol seu composto majoritário, correspondendo a 10,0% da área relativa desta fração, seguido de diversos compostos fenólicos. Vale destacar o anidrido acético, representando 2,5% da área relativa desta amostra, que é originário da reação de condensação de dois ácidos acéticos provenientes das hemiceluloses, sendo esse composto um dos principais produtos da pirólise da biomassa.

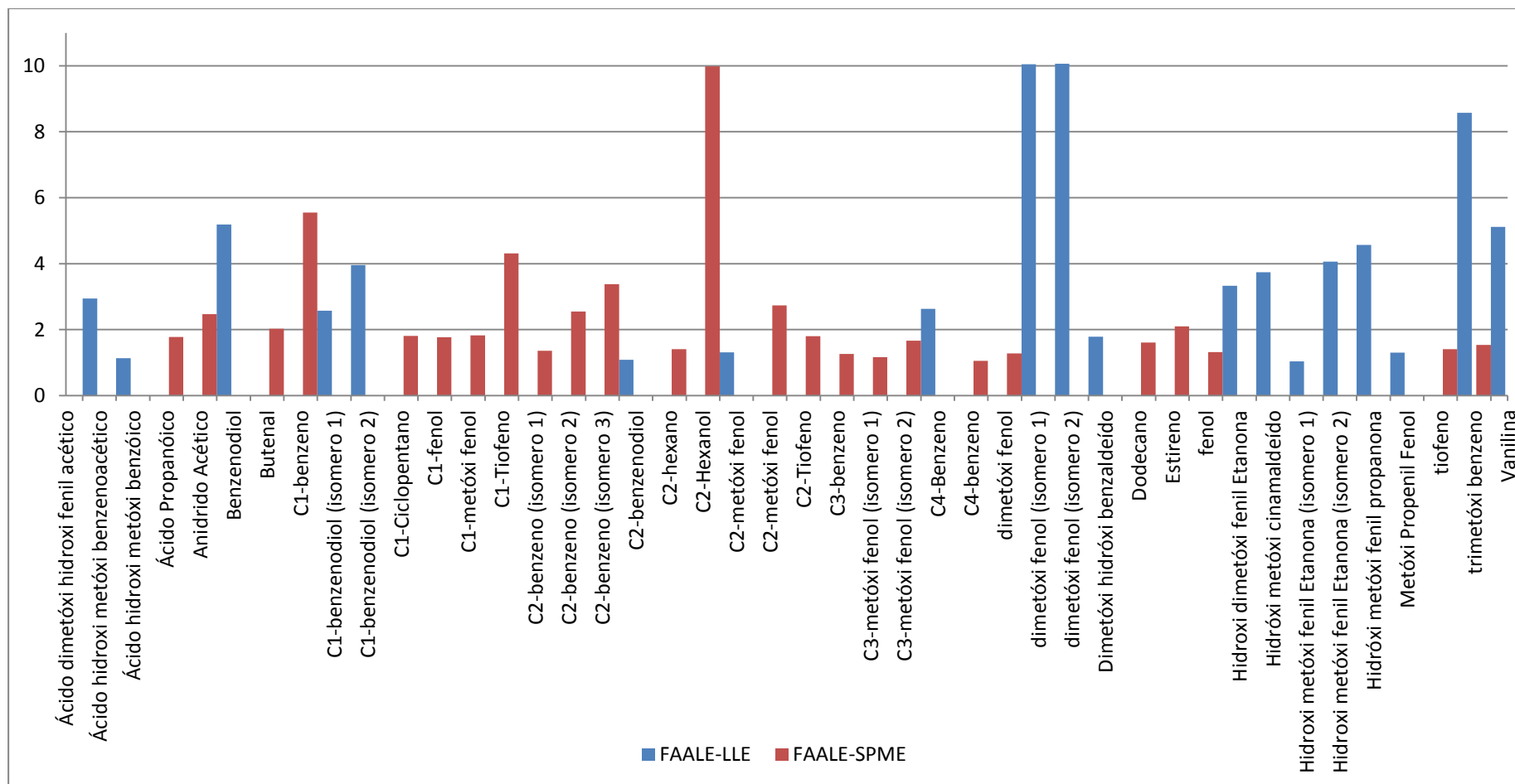


Figura 50. Distribuição dos compostos majoritários (área% > 1,0) tentativamente identificados nas amostras FAAL-LLE e FAAL-SPME

Os gráficos de dispersão também foram construídos para as frações alcalinizadas, a fim de propiciar a visualização espacial da estruturação cromatográfica de algumas classes. As **Figuras 51a e 51b** apresentam os gráficos de dispersão totais para as duas amostras.

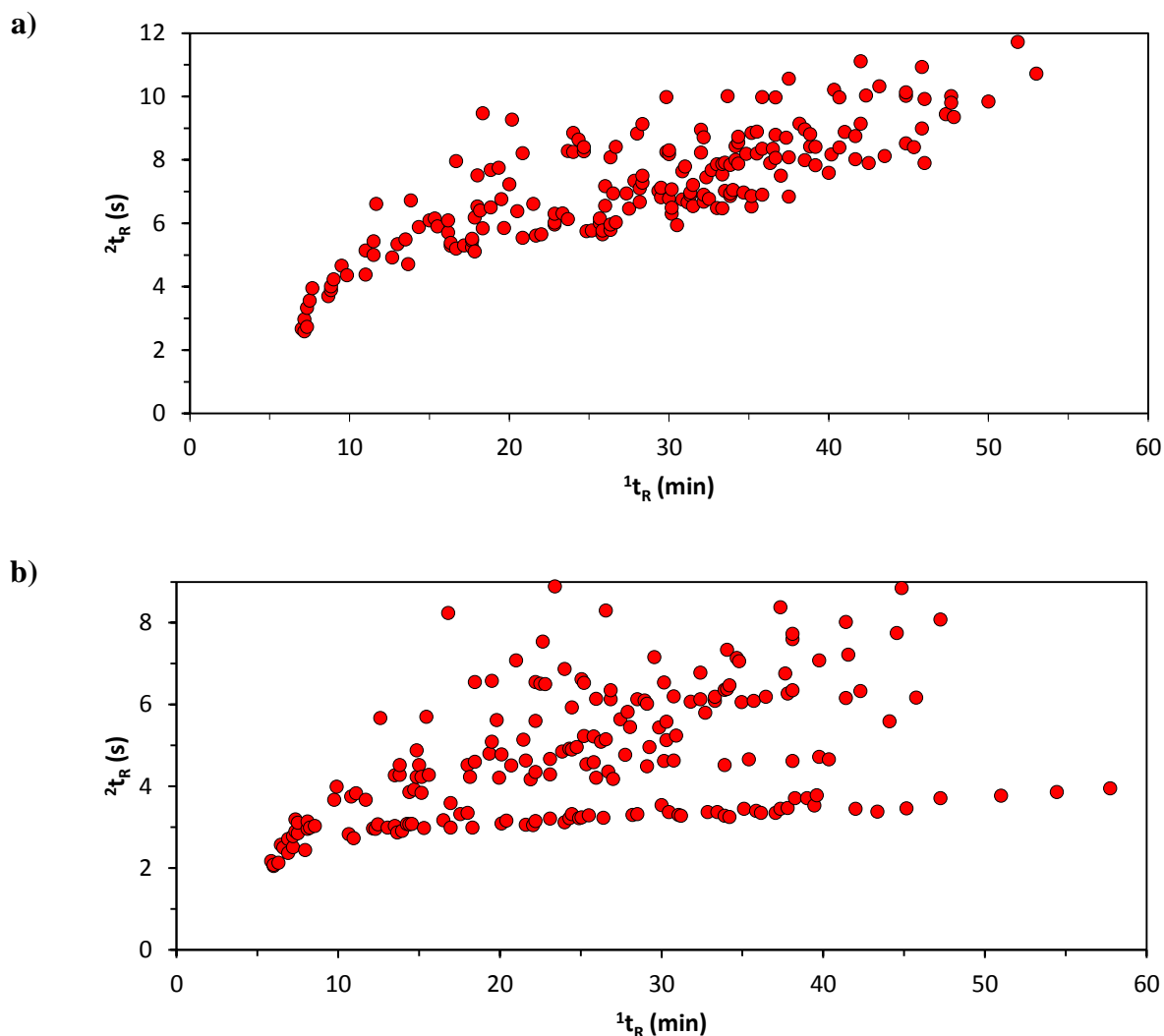


Figura 51. Gráfico de dispersão total obtido via GC×GC/TOFMS para a amostra FAALE (a) FAALE-LLE; (b)FAALE-SPME.

Para melhor visualização e caracterização de algumas classes de compostos, elaborou-se Gráficos de Dispersão específico para cada uma destas classes. As **Figuras 52a e 52b** exibem os gráficos de dispersão dos fenóis para a FAALE-LLE e FAALE-SPME. Para a FAALE-LLE faz-se possível distinguir duas regiões cromatográficas, a primeira dos alquil-fenóis situada mais abaixo no espaço bidimensional; e a segunda referente aos benzenodióis, situada um pouco mais acima no Gráfico de Dispersão, pois

têm maior polaridade. Ambas regiões mostram-se ordenadas (estruturadas) no espaço cromatográfico. Já os metóxi-fenóis e os dimetóxi-fenóis não apresentam uma estruturação cromatográfica muito nítida devida a presença de grupos funcionais secundários que interferem na estruturação destas classes de compostos. Por outro lado, a FAALE-SPME exibe uma quantidade de compostos de fenóis muito menor, mas se observa a ordenação estrutural dos alquil-fenóis e dos benzenodióis.

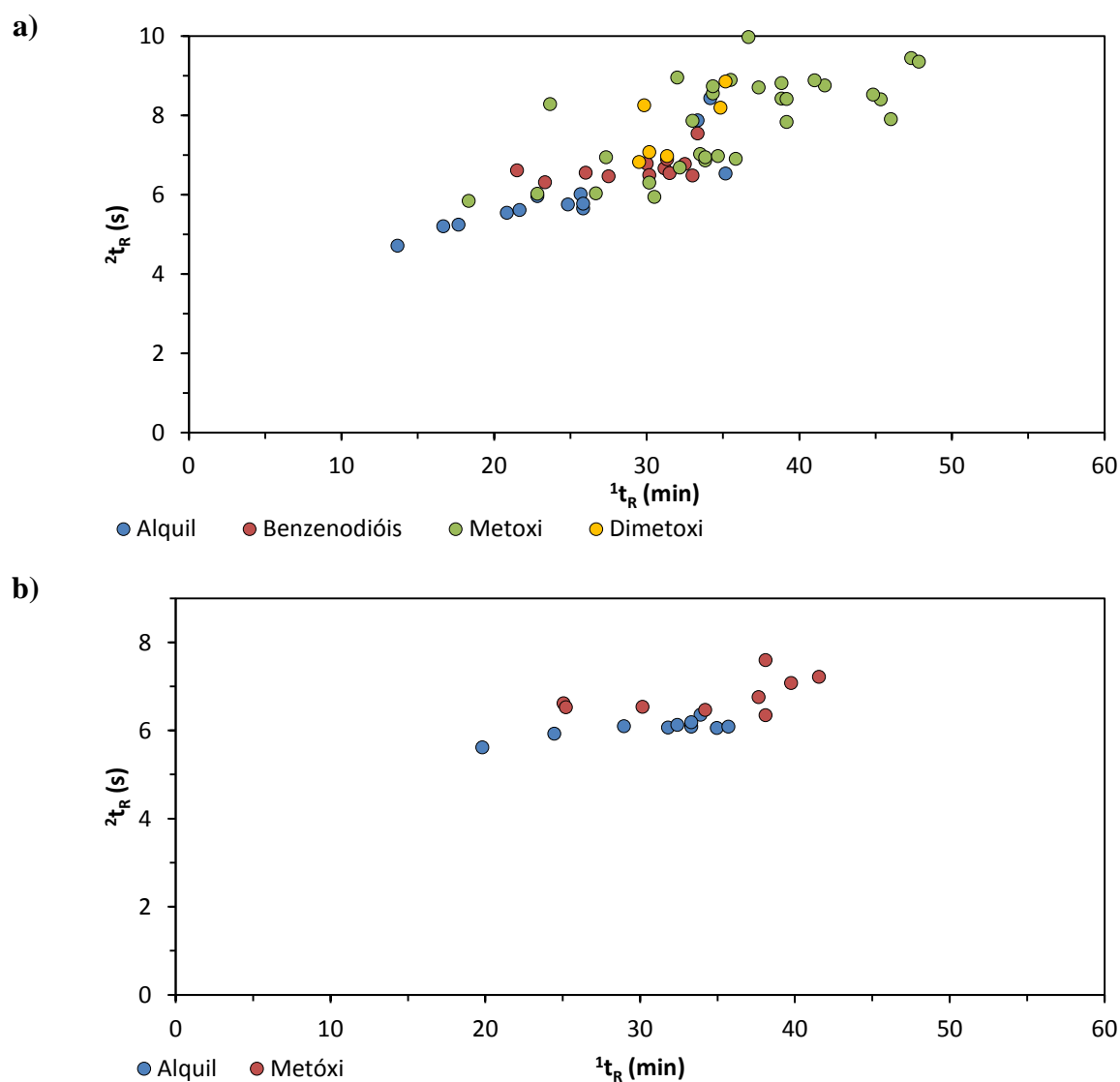
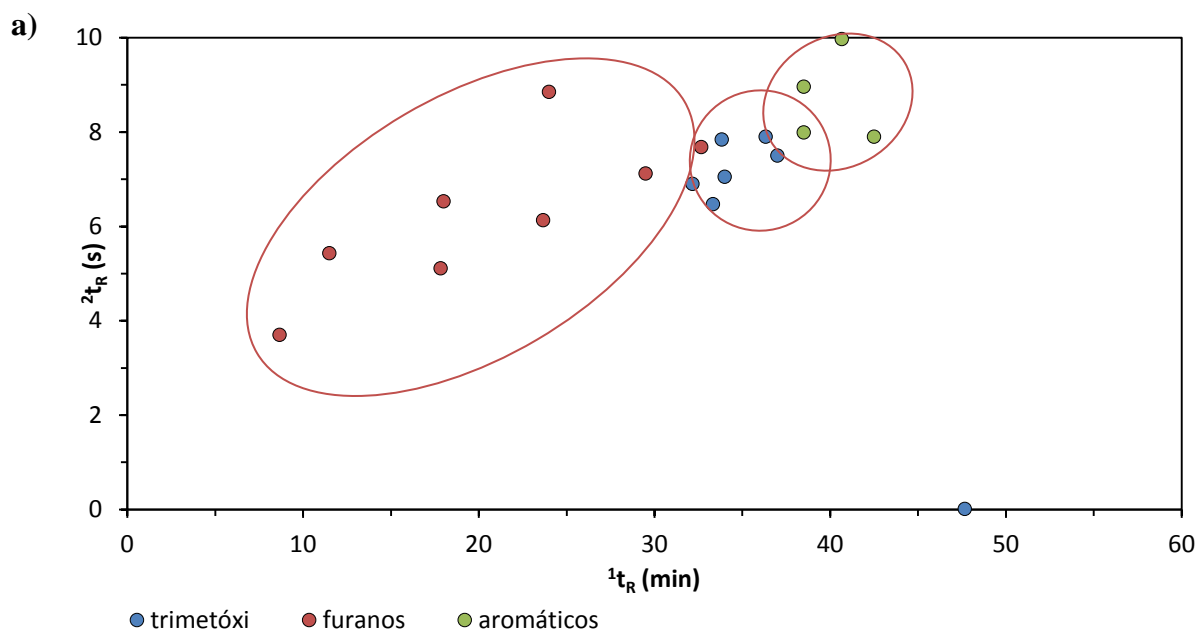


Figura 52. Gráfico de dispersão para os fenóis da amostra; (a) FAALE-LLE; (b) FAALE-SPME.

As **Figuras 53a** e **53b** exibem os Gráficos de dispersão da classe nos éteres na FAALE-LLE e na FAALE-SPME. Na FAALE-LLE, conforme **Figura 53a**, observa-se a presença de três subclasses, a saber: trimetóxi-benzenos, éteres furanos e éteres aromáticos.

Cada subclasse ocupa uma região distinta do espaço cromatográfico devido às diferenças estruturais e propriedades físico-químicas de cada uma delas. A princípio previa-se que os éteres furanos apresentariam uma distribuição espacial bidimensional linear, tendo em vista que integram a mesma classe de compostos. Entretanto, ante ao aumento da temperatura, essa ordenação estrutural é alterada e passa-se a ter uma estruturação (ordenação) cromatográfica ascendente, pois a rampa de temperatura empregada na análise aumenta a volatilidade destes compostos, diminuindo, assim, a interação desses com o jogo de colunas, fazendo com que os compostos cheguem ao modulador antes do tempo estimado, alterando o seu tempo na segunda dimensão. As subclasses dos trimetóxi-benzenos e dos éteres aromáticos possuem semelhanças estruturais e, portanto, encontram-se em uma mesma região no espaço cromatográfico.

Na FAALE-SPME, conforme **Figura 53b**, nota-se um padrão de distribuição espacial bidimensional semelhante a exposta na FAALE-LLE, no qual os éteres furanos alquil derivados exibem um estruturação cromatográfica desde C0 até C5. Logo acima no espaço cromatográfico localizam-se os benzofuranos C0 e C1 e os éteres aromáticos C0 a C3, todos exibem uma distribuição ordenada no cromatograma.



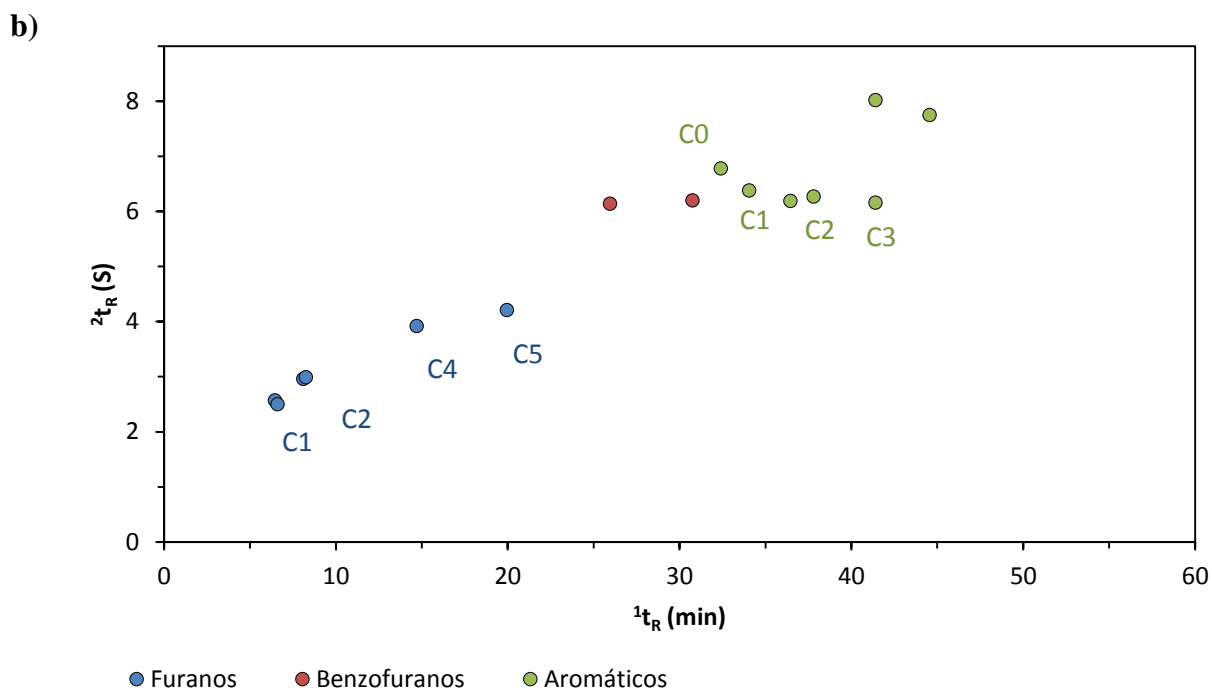


Figura 53. Gráfico de dispersão da classe nos éteres nas amostras. (a) FAALE-LLE; (b) FAALE-SPME

A classe dos hidrocarbonetos, majoritária na FAALE-SPME, possui uma grande variedade de compostos, cuja distribuição no espaço cromatográfico, conforme **Figura 54**, mostra-se ordenada. Abaixo no cromatograma situam-se os hidrocarbonetos alifáticos, entretanto nesta mesma região também é possível identificar a subclasse dos hidrocarbonetos alifáticos insaturados que se distinguem dos primeiros por possuírem um tempo de retenção levemente superior na segunda dimensão em razão de suas insaturações. Com tempos na segunda dimensão superior, observa-se a estruturação dos hidrocarbonetos aromáticos de C0 a C5 e, um pouco mais acima no Gráfico de Dispersão, tem-se os indanos de C0 a C2.

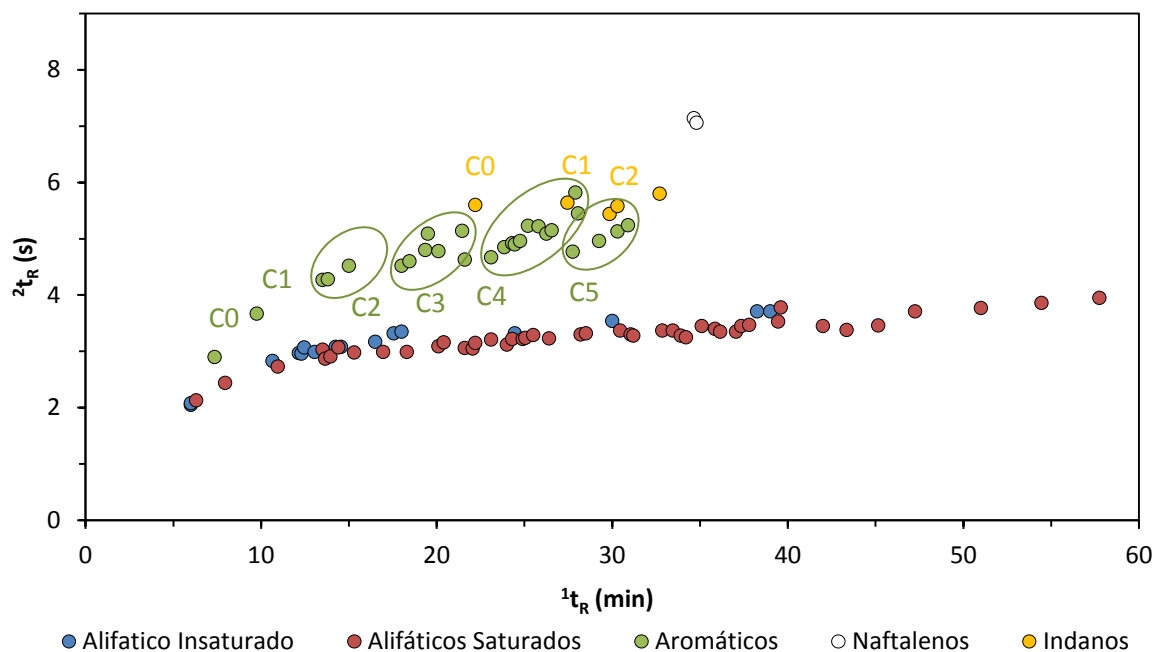


Figura 54. Gráfico de Dispersão da classe dos hidrocarbonetos na FAALE-SPME.

4.5 RESUMO DA AVALIAÇÃO DOS DOIS BIO-ÓLEOS E SUAS FRAÇÕES AQUOSAS

O emprego do GC×GC/TOFMS neste trabalho possibilitou a identificação tentativa de um número significativo de compostos, tendo sido tentativamente identificados 201 compostos no bio-óleo de palha de cana-de-açúcar (BOC) e 277 compostos no bio-óleo de caroço de pêsego (BOE), sendo estes devidamente classificados de acordo com o seu grupo funcionais. Observou-se a presença de treze classes químicas na BOC e 9 classes químicas na BOE, podendo ser ressaltadas como majoritárias, os hidrocarbonetos e as cetonas no BOC, bem como os fenóis seguido pela classe das cetonas e éteres na BOE.

A **Figura 60** especifica as classes químicas detectadas nas amostras de bio-óleo analisados, ficando nítido a presença de classes químicas similares em ambos bio-óleos. Entretanto, evidencia-se relevantes diferenças no número de compostos e na área percentual relativa de cada classe determinada nestas amostras. Citam-se como exemplificações desse fato: a) os fenóis que somam 32 compostos e representam 16,96% de área na BOC enquanto na BOE esta classe totalizava 96 compostos, correspondendo a 58,27% de área desta; b) hidrocarbonetos somavam 84 compostos e representavam 35,56% de área na BOC enquanto na BOE esta classe totalizava 18 compostos, correspondendo a

apenas 1,77% de área desta.

Estas distinções de composição podem estar associadas à composição química da biomassa originária, tendo em vista, que os compostos formados mediante a pirólise da matéria-prima são provenientes das quebras que ocorrem na celulose, hemicelulose e lignina, isto é, dos principais constituintes moleculares que compõem as biomassas, cujos teores variam de um biomassa para outra.¹⁸⁷ Embora, vale destacar, que as diferenças nas condições do processo de pirólise também influenciam na composição dos bio-óleos obtidos,¹⁸⁷ como, por exemplo, é o caso da elevada presença de hidrocarbonetos na BOC, potencial fruto da pirólise catalítica desenvolvida previamente pela Petrobrás, visto que estes não são compostos típicos de um processo pirolítico convencional de biomassa.

A análise via GCxGC permitiu a identificação tentativa de 42 compostos na fração aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar (FAC-LLE), enquanto na fração aquosa depois de submetida à extração alcalina identificou-se um total de 129 compostos para a FAALC-LLE. nestas duas amostras foi realizada a análise de seus constituintes voláteis através da técnica de microextração em fase sólida e possibilitou-se a identificação de 134 e 233 compostos respectivamente (FAC- SPME e FAALC-SPME). No que tange a fração aquosa do bio-óleo de pêssego, foram tentativamente identificados 218 compostos (FAE-LLE), enquanto na fração aquosa alcalinizada identificou-se um total de 190 compostos para a FAALE-LLE e, da mesma forma, nestas duas amostras foi realizada a análise de seus constituintes voláteis através da técnica de microextração em fase sólida e possibilitou-se a identificação de 252 e 207 compostos respectivamente (FAE- SPME e FAALE-SPME). Os constituintes encontrados nestas análises foram devidamente classificados de acordo com o seus grupos funcionais.

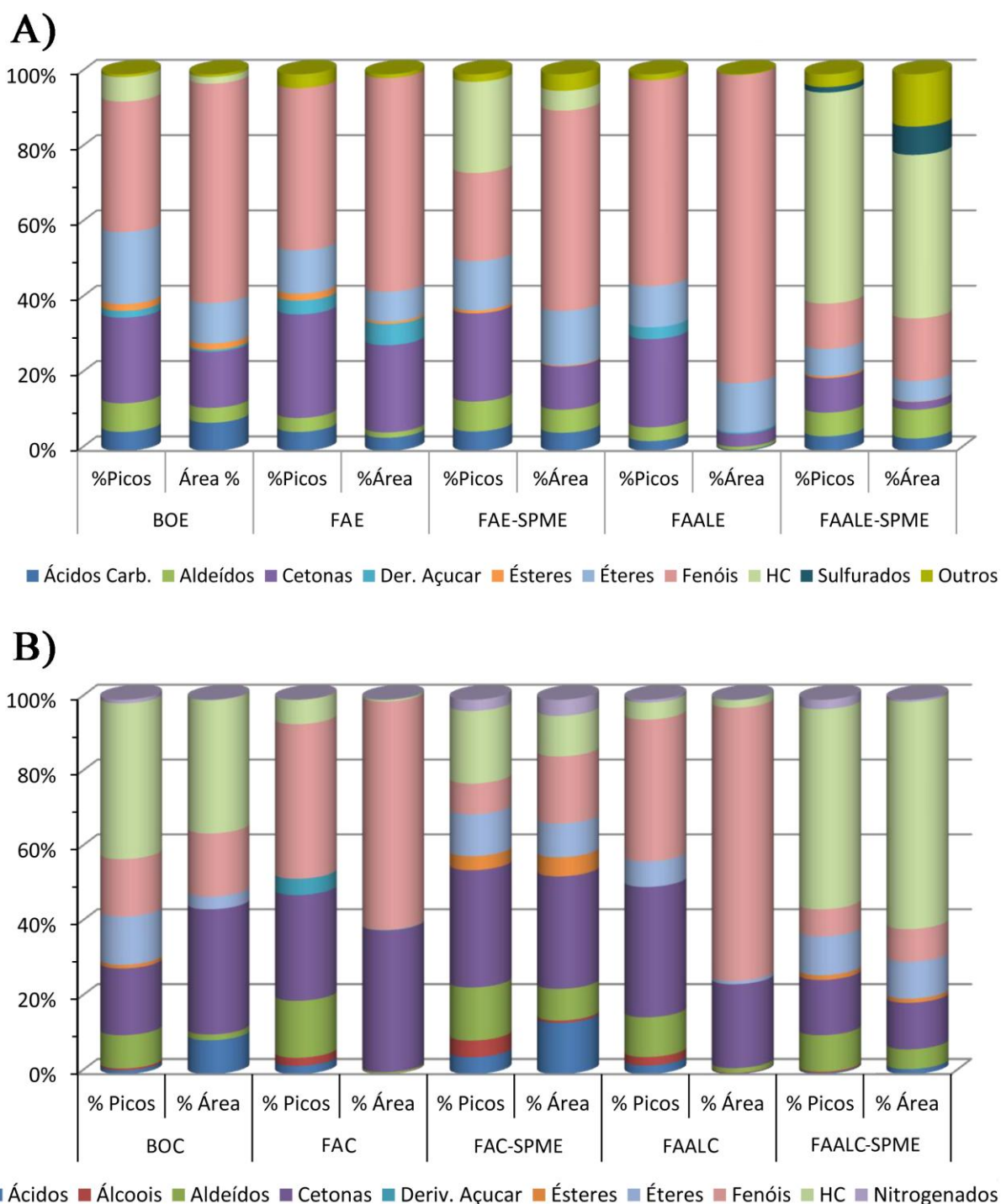


Figura 55. Resumo dos resultados obtidos via análise GC×GC/TOFMS para as amostras de bio-óleo de (A) palha de cana-de-açúcar e (B) caroço de pêsego.

Dentre os compostos majoritários encontrados nos bio-óleos de caroço de pêsego e no bio-óleo de palha de cana-de-açúcar e em suas respectivas frações aquosas e alcalinizadas, vale destacar os compostos fenólicos e cetônicos. Os compostos fenólicos são gerados basicamente pela lignina presente na biomassa e sua aplicabilidade é

diversificada, podendo ser utilizado como desinfetante, na fabricação de pesticidas, explosivos, drogas e corantes e na agricultura como herbicida e inseticida.²⁰⁵ Os compostos cetônicos, por sua vez, podem indicar que estes materiais poderiam ser empregados na área de síntese química, uma vez que exibem um grande leque de aplicações em reações químicas.

O próprio fenol, que é um dos compostos majoritários da BOC, apresenta aplicações na produção de resinas poliméricas e materiais de partida na produção de química fina.²⁰⁵ O catecol (benzenodiol- isomero orto), por sua vez, representa 44,24% da área relativa da fração aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar (FAC) e 21.75% da área relativa de sua fração aquosa alcalinizada, e em razão de sua excelente atividade eletroquímica e sua importância biológica, vem sendo bastante estudado como antioxidante e antiviral. A oxidação do catecol tem sido usada para atividades laboratoriais nos estudos da oncologia.²⁰⁶

Além disso, o catecol também pode ser utilizado como intermediário da via metabólica durante o processo de biodegradação de vários compostos aromáticos, bem como enquanto solvente industrial. A hidroquinona (benzenodiol isômero) é largamente empregada como inibidor de reações de polimerização de monômeros vinílicos e como antioxidante na produção de borrachas.²⁰⁷ Já os guaiacóis (metóxi-fenóis), presentes majoritariamente no bio-óleo de caroço de pêssigo (BOE), podem ser utilizados como indicadores em experimentos diversificados envolvendo enzimas, bem como aplicados na obtenção do eugenol e vanilina. Na medicina o guaiacol também pode ser utilizado enquanto expectorante, antisséptico e anestésico local.²⁰⁸

Em relação às cetonas, salienta-se a presença de acetona como composto majoritário da BOC e de sua fração aquosa (FAC-LLE), sendo esta amplamente empregada como solvente e como intermediário na produção química. Os maiores usos são na produção de metacrilato de metila, ácido metacrílico e metacrilatos superiores, remédios e aplicações farmacológicas e como um solvente para revestimentos e acetato de celulose. Também existem aplicações na indústria alimentícia como solvente de extração para gorduras e óleos, e como agente de precipitação de açúcar e amido de purificação.^{187,205}

Embora não componha as classe majoritárias dos bio-óleos e suas frações aquosas e alcalinizadas, ressalta-se a classe dos aldeídos, visto que seus compostos estão presentes significativamente em todas amostras. O furfural é um de seus principais representantes e tem aplicabilidades na produção de lubrificantes, adesivos, plásticos, entre outros. A

hidrogenação do furfural produz álcool furfurílico, que é uma substância que apresenta um alto valor agregado.²⁰⁹

5. CONCLUSÕES

5.CONCLUSÕES

O GCxGC mostra-se muito eficiente na caracterização de misturas complexas, como os bio-óleos, visto que propicia um perfil cromatográfico detalhado decorrente da maior seletividade, capacidade de pico e distribuição estruturada dos analitos. Logo, o emprego desta técnica possibilitou a identificação tentativa de um número significativo de compostos detectados nas amostras de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar e de caroço de pêssigo e suas respectivas frações aquosas, obtidas através do processo de pirólise.

Sendo assim, neste trabalho foram tentativamente identificados 201 compostos na BOC e 277 compostos na BOE. Já as frações aquosas do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar apresentaram 42 compostos tentativamente identificados por extração líquido-líquido e 134 compostos para microextração em fase sólida e as frações aquosas do bio-óleo de pêssigo apresentaram 218 compostos tentativamente identificados por extração líquido-líquido e 252 compostos por microextração em fase sólida.

A caracterização da biomassa de caroço de pêssigo demonstrou que sua composição exibe um elevado teor de lignina (42,43%) que se reflete na grande quantidade de fenóis encontrados em seu bio-óleo (58,27%) que, por sua vez, servem como intermediários e materiais de partida para obtenção de compostos químicos utilizados em química fina. O processo de melhoramento deste bio-óleo resultou em uma elevação dos percentuais desta classe em aproximadamente 23%. Este processo também foi realizado para o bio-óleo de palha de cana-de-açúcar e resultou em um aumento de 58% desta classe.

Pode-se concluir também que os bio-óleos obtidos por pirólise da palha de cana-de-açúcar e de caroço de pêssigo e suas respectivas frações aquosas e frações aquosas alcalinizadas levaram a produção de um material rico em importantes substâncias químicas, que possuem significativo valor agregado e podem potencialmente servir como fonte destas matérias-primas para a indústria, haja vista a sua importância industrial, dentre os quais salienta-se os compostos fenólicos e cetônicos. Os primeiros são aplicados na produção de resinas poliméricas, os segundos são amplamente empregados como solventes, na produção de metacrilato de metila, ácido metacrílico e metacrilados superiores, medicamentos e aplicações farmacológicas, entre outras.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Atkins, P.W.; *Físico-Química vol. 1*; 6 ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1999.
2. Nogueira, L.A.H.; *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: energia para o desenvolvimento Sustentável*, 1ª edição BNDES, Rio de Janeiro, 2008.
3. Ogeda, T.L.; Petri, D.F.S.; *Quím. Nova*, **2010**, *33*, 1549.
4. Lora, E.S.; Andrade, R.V.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2009**, *13*, 777.
5. Goldemberg, J.; *Quím. Nova*, **2009**, *32*, 582.
6. Jiang, X.; Ellis, N.; Zhong Z.; *Chinese J. Chem. Eng.*, **2010**, *18*, 1018.
7. Tsai, W.T.; Lee, M.K.; Chang, Y.M.; *Bioresour. Technol.*, **2007**, *98*, 22.
8. World Energy Assessment - WEA. **2004**; *Energy and the challenge of sustainability. United Nations Development Programme: Overview 2004*.
9. Guedes, C.L.B.; Adão, D.C.; Quessada, T.P.; Borsato, D.; Galão, O.F.; Di Mauro, E.; Pérez, J.M.M.; Rocha, J.D.; *Quím. Nova*, **2010**, *33*, 781.
10. Cunha, J.A.; Pereira, M.M.; Valente, L.M.M.; de la Piscina, P.R.; Homs, N.; Santos, M.R.L.; *Biomass Bioenerg.*, **2011**, *35*, 2106.
11. Goldemberg, J.; *Energ Environ. Sci.*, **2008**, *1*, 523.
12. Guo, N.; Caratzoulas, S.; Doren, D.J.; Sandler, S.I.; Vlachos, D.G.; *Energ. Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 6703.
13. Mohan, D.; Pittman, C.U., Jr.; Steele, P.H.; *Energ Fuel.*, **2006**, *20*, 848.
14. Bridgwater, A.V.; Meier, D.; Radlein, D.; *Org. Geochem.*, **1999**, *30*, 1479.
15. Goldemberg, J.; *Energ. Policy*, **2006**, *34*, 2185.
16. Liu, S.; Lu, H.; Hu, R.; Shupe, A.; Lin, L.; Liang, B.; *Biotechnol. Adv.*, **2012**, *30*, 785.
17. Williams, A.; Jones, J.M.; Ma, L.; Pourkashanian, M.; *Prog. Energ. Combust.*, **2012**, *38*, 113.
18. Gomez, A.; Rodrigues, M.; Montanes, C.; Dopazo, C.; Fueyo, N.; *Biomass Bioenerg.*, **2011**, *35*, 2143.
19. Carriquiry, M.A.; Du, X.; Timilsina, G.R.; *Energ. Policy*, **2011**, *39*, 4222.
20. Nigam, P.S.; Singh, A.; *Prog. Energ. Combust.*, **2011**, *37*, 52.
21. Mendu, V.; Harman-Ware, A.E.; Crocker, M.; Jae, J.; Stork, J.; Morton, S.; Placido, A.; Huber, G.; DeBolt, S.; *Biotech. Biofuel.*, **2011**, *4*, 43.
22. Zhang, L.; Xu, C.; Champagne, P.; *Energ. Convers. Manage.*, **2010**, *51*, 969.
23. Gallezot, P.; *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1538.
24. Egbendewe-Mondzozo, A.; Swinton, S.M.; Izaurralde, C.R.; Manowitz, D.H.; Zhang, X.; *Biomass Bioenerg.*, **2011**, *35*, 4636.

25. Ayhan, D.; *Energ. Convers. Manage.*, **2008**, *49*, 2106.
26. Mathews, J.A.; Tan, H.; Moore, M.J.B.; Bell, G.; *Energ. Policy*, **2011**, *39*, 4932.
27. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. [acessado em abril 2013].
Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>.
28. Cortez, L.A.B.; Lora, E.S.; *Biomassa para energia*. 1ª edição; Editora da Unicamp; Campinas 2006.
29. Centro de Tecnologia Canavieira - CTC. [acessado em abril 2013]. Disponível em:
<http://ctcanavieira.com.br>.
30. Ripoli, T.C.C.; Ripoli, M.L.C.; *Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente*. 1ª Edição; Piracicaba; 2004.
31. Ripoli, M.L.C.; Gamero C.A.; *Energ. Agric.*, **2007**, *22*, 75.
32. Michelazzo, M.B.; Braunbeck, O.A.; *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, **2008**, *12*, 546.
33. Cortez, L.A.B.; Lora, E. S.; *Tecnologia de Conversão de Biomassa*, Universidade do Amazonas – EFEI, Manaus, 1997.
34. Schuchardt, U.L.F.; Ribeiro, M.L.A; *Quím. Nova*, **2001**, *24*, 247.
35. Spokas, K.A.; Novak, J.M.; Stewart, C.E.; Cantrell, K.B.; Uchimiya, M.; DuSaire, M.G.; Ro, K.S.; *Chemosphere*, **2011**, *85*, 869.
36. Kuhad, R.C.; Singh, A.; *Cr. Rev. Biotechn.*, **1993**, *13*, 151.
37. Akhtar, J.; Amin, N.A.S.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2011**, 1615.
38. Zheng, J.-l.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2007**, *80*, 30.
39. La Rovere, E.L.; Pereira, A.S.; Simões, A.F.; *World Dev.*, **2011**, *39*, 1026.
40. Escobar, J.C.; Lora, E.S.; Venturini, O.J.; Yáñez, E.E.; Castillo, E.F.; Almazan, O.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2009**, *13*, 1275.
41. Shastri, Y.; Rodríguez, L.; Hansen, A.; Ting, K.; *Bioenerg Res.*, **2011**, *4*, 258.
42. Demirbas, M.F.; *App. Energ.*, **2009**, *86*, 151.
43. Demirbas, A.; *Energ. Convers. Manage.*, **2001**, *42*, 1357.
44. Pyrolysis & Gasification of waste – A Worldwide Technology & Business Review, Juniper Consultancy Services Ltd., v. 2, 2001.
45. Huber, G.W.; Corma, A.; *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7184.
46. Demirbas, A.; Ozturk, T.; Demirbas, M.F.; *Energ. Source. Part A*, **2006**, *28*, 1473.
47. Demirbas, A.; *Energ. Source. Part A*, **2009**, *31*, 1186.
48. Chauhan, M.K.; Varun; Chaudhary, S.; Kumar, S.; Samar; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2011**, *15*, 3445.
49. Goyal, H.B.; Seal, D.; Saxena, R.C.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2008**, *12*, 504.
50. Scott, E.L.; Kootstra, A.M.J.; Sanders, J.P.M., *Perspec. Bioenerg. Biofuel.*, **2010**, *5*, 179.
51. Bridgwater, A.V.; *Chem. Eng. J.*, **2003**, *91*, 87.

52. Karp, A.; Shield, I.; *New Phytol.*, **2008**, 179, 15.
53. Wu, H.W.; Yu, Y.; Yip, K.; *Energ. Fuel.*, **2010**, 24, 5652.
54. Tsai, W.T.; Chou, Y.H.; Chang, Y.M.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2004**, 8, 461.
55. Santos, M.G.R.S.; Mothé, C.G.; *Revista Analytica*, **2007**, 32, 56.
56. Goldemberg, J.; *Biotechnol. Biofuel.*, **2008**, 1, 1.
57. Branco, D.A.C.; Szklo, A.; Gomes, G.; Borba, B.; Schaeffer, R.; *App. Energ.*, **2011**, 88, 3782.
58. Amorim, H.V.; Lopes, M.L.; Oliveira, J.V.D.; Buckeridge, M.S.; Goldman, G.H.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2011**, 91, 1267.
59. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME: Balanço Energético Nacional 2008 (Ano Base 2007). Disponível em <http://www.mme.gov.br/mme>. Acessado em outubro de 2013.
60. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. [acessado em agosto 2014]. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>.
61. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. [acessado em agosto 2014]. disponível em: <http://www.ibge.gov.br>.
62. Leslie, A.D.; Mencuccini, M.; Perks, M.; *App. Energ.*, **2012**, 89, 176.
63. Cortez L.A.B., Lora ES. *Biomassa para energia*. Editora da Unicamp; Campinas 2006.
64. Centro de Tecnologia Canavieira - CTC. [acessado em junho 2014]. Disponível em: <http://ctcanavieira.com.br>.
65. Ripoli, T.C.C.; Ripoli, M.L.C.; Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente. 1ª edição, Piracicaba; 2004.
66. Barbará, J.A.; Emprego de Diferentes técnicas de extração e da GC×GC para o estudo da fase aquosa gerada durante a produção de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar (dissertação de mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.
67. Michelazzo, M.B.; Braunbeck, O.A.; *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, **2008**, 12, 546.
68. Moraes, M.S.A.; Bortoluzzi, J.H.; Migliorini, M.V.; Zini, C.A.; Caramão, E. B.; *Scientia Chromatographica*, **2011**, 3, 1.
69. Galembeck, F.; Barbosa, C.A.S.; de Sousa, R.A., *Quím. Nova*, **2009**, 32, 571.
70. Cao, J.P.; Xiao, X.B.; Zhang, S.Y.; Zhao, X.Y. ; Sato, K.; Ogawa, Y.; Wei, X.Y.; Takarada, T.; *Biores. Technol.*, **2011**, 102, 2009.
71. Kamimura, K.; Kuboyama, H.; Yamamoto, K.; *Biomass Bioenerg.* **2012**, 36, 107.
72. Robertson, G.P.; Dale, V.H.; Doering, O.C.; Hamburg, S.P.; Melillo, J.M.; Wander, M.M.; Parton, W.J.; Adler, P.R.; Barney, J.N.; Cruse, R.M.; Duke, C.S.; Fearnside, P.M.; Follett, R.F.; Gibbs, H.K.; Goldemberg, J.; Mladenoff, D.J.; Ojima, D.; Palmer, M.W.; Sharpley, A.; Wallace, L.; Weathers, K.C.; Wiens, J.A.; Wilhelm, W.W.; *Science*, **2008**, 322, 49.

73. Yaman, S.; *Energ. Convers. Manage.*, **2004**, *45*, 651.
74. Zhang, X.; Tu, M.; Paice, M.; *Bioenerg. Res.*, **2011**, *4*, 246.
75. Abdullah, H.; Mourant, D.; Li, C.Z.; Wu, H.W.; *Energ. Fuel.*, **2010**, *24*, 5669.
76. União da indústria de cana-de-açúcar [acessado em outubro de 2013]. disponível em: <http://www.unica.com.br/default.asp>, .
77. Sousa, E.L.; Macedo, I.C.; *Revista da União da Indústria da Cana-de-açúcar, Etanol e Bioeletricidade*, **2009**, *10*, 28.
78. Filho, P.L.D.; Análise de Custos na Geração de Energia com Bagaço de Cana-de-Açúcar: um Estudo de Caso em Quatro Usinas de São Paulo, (dissertação de Mestrado), Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2009.
79. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE [acessado em junho de 2014] disponível em: <http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/series.aspx?vcodigo=PA3&sv=83&t=lavouratemporaria-quantidade-produzida>.
80. Cunha, J.A.; Pereira, M.M.; Valente, L.M.M.; de la Piscina, P.R.; Homs, N.; Santos, M.R.L.; *Biomass. Bioenerg.*, **2011**, *35*, 2106.
81. Kanaujia, P.K.; Sharma, Y.K.; Garg, M.O.; Tripathi, D.; Singh, R.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2014**, *105*, 55.
82. Szmrecsányi, T.; Informações Econômicas, Tecnologia e degradação ambiental: o caso da agroindústria canavieira no estado de São Paulo, **1994**, *24*, 73.
83. Georges, F.; Caracterização da palha de cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise, (dissertação de mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2011.
84. Sinağ, A.; Uskan, B.; and Gülbay, S., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2011**, *90*, 48.
85. Centro De Tecnologia Canavieira – CTC, [acessado em fevereiro de 2013]. disponível em <http://www.ctcanavieira.com.br/site/>.
86. Raseira, M.C.B.; Quezada, A.C.; *Classificação botânica, origem e evolução In: Pêssego: produção e aspectos técnicos. Brasília: Embrapa Comunicação para a Tecnologia*; 2000. 154.
87. Migliorini, M.V.; Moraes, M.S.A.; Machado, M.E.; Caramão, E.B.; *Scientia Chromatographica*, **2013**, *5*, 1.
88. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Séries Históricas e Estatísticas. [acessado em junho 2012] Disponível em: <http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/series.aspx?vcodigo=PA9&sv=83&t=lavoura-permanentequantidade-produzida>.
89. Özbay, N.; Apaydin-Varol, E.; Uzun, E.B.; Pütün, A.E.; *Energy*, **2008**; *33*, 1233.
90. Ingram, L.; Mohan, D.; Bricka, M.; Steele, P.; Strobel, D.; Crocker, D.; *Energ. Fuel* **2008**, *22*, 614.
91. Wang, S.; Guo, X.; Wang, K.; Luo, Z.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2011**, *91*, 183.
92. Amen-Chem, C.; Pakdel, H.; Roy, C.; *Bioresource Technol.*, **2001**, *79*, 277.
93. Diniz, J.; Cardoso, A.; Stahl, V.; Martins, A.; *Ciência e Natura*, **2004**, *26*, 25.

94. Demirbas, A.; *Energ. Source Part A*, **2009**, *31*, 1573.
95. Thangalazhy-Gopakumar, S.; Adhikari, S.; Gupta, R.B.; Fernando, S.D.; *Energ. Fuel.*, **2011**, *25*, 1191.
96. Kilzer, F. J.; Broido, A.; *Pyrodynamics*, **1965**, *2*, 151.
97. Piskorz, J.; Radlein, D.S.A.G.; Scott, D.S.; Czernik, S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1989**, *16*, 127.
98. Shafizadeh, F.; *Appl. Polym. Symp.*, **1975**, *28*, 153.
99. Nowakowski, D. J.; Jones, J. M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2008**, *83*, 12.
100. Bahng, M.-K.; Carstensen, H.-H.; Vasiliou, A. K.; Ellison, G. B.; Nimlos, M. R. Pap.-Am.; *Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, **2009**, *54*, 367.
101. Lin, Y.-C.; Cho, J.; Tompsett, G. A.; Westmoreland, P. R.; Huber, G. W.; *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 20097.
102. Sanders, E.B.; Goldsmith, A.I.; Seeman, J.I.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2003**, *66*, 29.
103. Shen, D.K.; Gua, S.; Bridgwater, A.V.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2010**, *87*, 199.
104. Demirbas, A. *Energy Convers. Manage.*, **2000**, *41*, 633.
105. Britt, P.F.; Buchanan, A.C.; Matineau, D.R.; *Flash Vacuum Pyrolysis of Lignin Model Compounds: Reaction Pathways of Aromatic Methoxy Groups*; ORNL/CP-101275; 1999.
106. Mourant, D.; Wang, Z.; He, M.; Wang, X.S.; Garcia-Perez, M.; Ling, K.; Li, C-Z.; *Fuel*, **2011**, *90*, 2915.
107. de Almeida, M.B.B. *Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico*. (Dissertação de mestrado) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
108. Martins, A.F.; de L. Cardoso, A.; Stahl, J.A.; Diniz, J.; *Bioresource. Technol.*, **2007**, *98*, 1095.
109. Sobeih, K.L.; Baron, M.; Gonzalez-Rodriguez, J.; *J. Chromatogr. A*, **2008**, *1186*, 51.
110. Xu, R.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F.; *J. Anal. App. Pyrolysis*, **2011**, *91*, 263.
111. Michailof, C.; Sfetsas, T.; Stefanidis, S.; Kalogiannis, K.; Theodoridis, G.; Lappas, A.; *J. Chromatogr. A*, **2014**, *1369*, 147.
112. Das, P.; Sreelatha, T.; Ganesh, A.; *Biomass Bioenerg.*, **2004**, *27*, 265.
113. Moraes, M.S.A.; Migliorini, M.V.; Damasceno, F.C.; Georges, F.; Almeida, S.; Zini, C.A.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B.; *J. Anal. App. Pyrolysis*, **2012**, *98*, 51.
114. Sánchez, C.; *Tecnologia da gaseificação de biomassa*. Campinas, São Paulo: Editora Átomo, 2010

115. Stefanidis, S.D.; Kalogiannis, K.G.; Iliopoulou, E.F.; Michailof, C.M.; Pilavachi, P.A.; Lappas, A.A.; *J. Anal. App. Pyrolysis*, **2014**, *105*, 143.
116. Mesa, J.M.; Rocha, J.D.; Olivares, E.; Barboza, L.A.; Brossard, L.E.; Junior, L.E. B.; *Revista Analytica*, **2003**, *4*, 32.
117. Martini, P. R. R.; Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos (dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, 2009.
118. Almeida, S.R.; Pirólise Rápida de casca de arroz: estudos de parâmetros e caracterização de produtos (dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2010.
119. Wannapeera, J.; Fungtammasan, B.; Worasuwanarak, N.; J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2011**, *92*, 99.
120. Bridgwater, A.V.; *Biomass Bioenerg.*, **2012**, *38*, 68.
121. Mourant, D.; Wang, Z.; He, M.; Wang, X.S.; Garcia-Perez, M.; Ling, K.; Li, C-Z; *Fuel*, **2008**, *88*, 1810.
122. Torri, C.; Samori, C.; Adamiano, A.; Fabbri, D.; Faraloni, C.; Torzillo, G.; *Bioresour. Technol.*, **2011**, *102*, 8707.
123. Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H.; *Energ. Fuel.*, **2006**, *20*, 848.
124. Silverio, F.O.; Barbosa, L.C.A.; *Quim. Nova*, **2008**, *31*, 1543.
125. Busetto, L.; Fabbri, D.; Mazzoni, R.; Salmi, M.; Torri, C.; Zanotti, V.; *Fuel*, **2011**, *90*, 1197.
126. Grange, P.; Laurent, E.; Maggi, R.; Delmon, C.B.; *Catalysis Today*, **1996**, *29*, 297.
127. Huber, G. W.; Corma, A.; *Angew. Chemie Int. Ed*, **2007**, *46*, 7184.
128. Bahng, M.K.; Mukarakate, C.; Robichaud, D.J.; Nimlos, M.R.; *Anal. Chim. Acta*, **2009**, *651*, 117.
129. Medrano, J.A.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J.; *Energy*, **2011**, *36*, 2215.
130. Bridgwater, A.V.; *Therm. Sci.*, **2004**, *8*, 21.
131. Demirbas, A.; *App. Energ.*, **2011**, *88*, 17.
132. Maciel, G.P.S.; Estudo da Fração Aquosa Proveniente da Pirólise da Palha De Cana-de-Açúcar (dissertação de Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2011.
133. Queiroz, S.C.N.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.S.F.; *Quim. Nova*, **2001**, *24*, 68.
134. Damasceno, F.C.; Microextração em Fase Sólida no Modo Headspace Aplicada ao Estudo de Substâncias Voláteis de Plantas Infestadas por Galhas Foliarens Entomógenas (dissertação de mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2007.
135. Ripoli, M.L.C.; Gamero, C.A.; *Energ. Agric.*, **2007**, *22*, 75.

136. Valente, A.L.P.; Augusto, F.; *Quim. Nova*, **2000**, *23*, 523.
137. Rajić, N.; Logar, N.Z.; Rečnik, A.; El-Roz, M.; Thibault-Starzyk, F.; Sprenger, P.; Hannevold, L.; Andersen, A.; Stöcker, M.; *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2013, *176*, 162.
138. Pawliszyn, J.; *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. Ed. WILEY-WCH, Nova Yorke, 1997.
139. Oliveira, A.R.M.; Magalhães, I.R.S.; Santana, F.J.M.; Bonato, P.S.; *Quím. Nova*, **2008**, *31*, 637.
140. Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, S.P., *Fundamentos de cromatografia*. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006.
141. Lanças, F.M.; *Cromatografia em Fase Gasosa*. São Carlos: Acta. 254p, (1993).
142. Norin, T.; Smedman, L.A.; *Acta Chem. Scand.*, **1971**, *25*, 2010.
143. Dórea, H.S.; Gaujac, A.; Navickiene, S.; *Scientia Plena*, **2008**, *4*, 7.
144. Adam, M.; Juklová, M.; Bajer, T.; Einer, A.; Ventura, K.; *J. Chromatogr. A*, **2005**, *1084*, 2.
145. Demyttenaere, J.C.R.; Vanoverschelde, J.; Kimpe, N.D.; *J. Chromatogr. A*, **2004**, *1027*, 137.
146. Bicchi, C.; Drigo, S.; Rubiolo, P.; *J. Chromatogr. A*, **2000**, *892*, 469.
147. Conde, F.J., Afonso, A.M., González, V.; Ayala, J.H.; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *385*, 1162.
148. Armenta, S.; Garrigues, S.; de la Guardia, M.; *Trends in Analytical Chemistry*, **2008**, *27*, 6.
149. Mourant, D.; Wang, Z.; He, M.; Wang, X.S.; Garcia-Perez, M.; Ling, K.; Li, C.-Z.; *Fuel*, **2011**, *90*, 2915.
150. Cao, J.-P.; Xiao, X.-B.; Zhang, S.-Y.; Zhao, X.-Y.; Sato, K.; Ogawa, Y.; Wei, X.-Y.; Takarada, T.; *Bioresour. Technol.*, **2011**, *102*, 2009.
151. Das, P.; Sreelatha, T.; Ganesh, A.; *Biom. Bioenerg.*, **2004**, *27*, 265.
152. *Pyrolysis & Gasification of waste – A Worldwide Technology & Business Review*, Juniper Consultancy Services Ltd., v. 2, 2001.
153. Gerdes, C.; Simon, C.M.; Ollesch, T.; Meier; Kaminsky, W.; *Eng. Life Sci.*, **2002**, *3*, 167.
154. Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q.; Kneale, B.; *J. Chromatogr. A*, **2011**, *1218*, 3317.
155. Bahng, M.K.; Mukarakate, C.; Robichaud, D.J.; Nimlos, M.R.; *Anal. Chim. Acta*, **2009**, *651*, 117.
156. da Silva, J.M.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Canizares, E.M.P.N.; Leal, K.A.; *Quím. Nova*, **2010**, *33*, 591.

157. Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R.J.J.; Brinkman, U.A.T.; *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **2006**, *25*, 821.
158. Heftmann, E. *Chromatography*; Elsevier: Amsterdam, 2004.
159. Poole, C.F.; *The Essence of Chromatography*; Elsevier: Amsterdam, 2003.
160. Shellie, R.; Marriott, P.J.; *Flavour Frag. J.*, **2003**, *18*, 179.
161. Flamini, G.; Cioni, P.L.; Morelli, I.; *Food Chem.*, **2005**, *91*, 63.
162. Shao, Y.; Marriott, P., Shellie; Hügel, R.H.; *Flavour Frag. J.*, **2002**, *18*, 12.
163. A. P. Murray, M. A. Frontera, M. A. Tomas, M. C. Mulet, *Z. Naturforsch.*, **2005**, *60*, 25.
164. Liu, Z. Y.; Phillips, J.; *J. Chromatogr. Sci.*, **1991**, *29*, 227.
165. Von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *Quim. Nova*, **2006**, *29*, 765.
166. Von Mühlen, C.; Zini, C. A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 682.
167. Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R.; *Fundamentos de Química Analítica*, Ed. Cengage Learning, Tradução da 8ª ed. Norte-americana, São Paulo, 2004.
168. Welke, J.E.; *Uso Da Microextração Em Fase Sólida E Da Cromatografia Gasosa Monodimensional E Bidimensional Abrangente Na Caracterização De Voláteis De Vinhos Gaúchos* (Tese de Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.
169. Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J.; *Identificação espectométrica de compostos orgânicos*, 7ª ed. Ed. LTC – Editora Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2007.
170. Shellie, R.; Marriott, P.; Morrison, P.; *J. Chrom. Sci.*, **2004**, *42*, 417.
171. Ryan, D.; Shellie, R.; Tranchida, P.; Casilli, A.; Mondello, L.; Marriott, P.; *J. Chromatog. A*, **2004**, *1054*, 57.
172. Górecki, T.; Harynuk, J.; Panić, O.; *J. Sep. Sci.*, **2004**, *27*, 359.
173. Tessarolo, N.S.; dos Santos, L.R.M.; Silva, R.S.F.; Azevedo, D.A.A.; *J. Chromatogr. A*; **2013**, *1279*, 68.
174. Wannapeera, J.; Fungtammasan, B.; Worasuwanarak, N.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2011**, *92*, 99.
175. Mondello, L.; Tranchida, P.Q.; Dugo, P.; Dugo, G.; *Mass Spectrom. Rev.*, **2008**, *27*, 101.
176. Marsman, J.H.; Wildschut, J.; Evers, P.; de Koning, S.; Heeres, H.J.; *J. Chromatog. A*, **2008**, *1188*, 17.

177. Harris, Daniel C.; *Análise química quantitativa. 7^o edição*, LTC – Livros técnicos e Científicos, Rio de Janeiro. 2004.
178. Norma TAPPI T222 os - 74 – Atlanta, 1994 - 1995, Disponível em: http://www.tappi.org/content/pdf/standards/numeric_index_tms.pdf. (acessado em novembro de 2012)
179. Pitarelo, A.P.; *Produção De Etanol Celulósico a Partir do Bagaço de Cana Pré-Tratado por Explosão a Vapor* (Tese de Doutorado), Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, 2013.
180. Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; *Determination of ash in biomass. Laboratory Analytical Procedure: Technical Report NREL/TP-510-42622*. National Renewable Energy Laboratory, 2008.
181. Dence, C. W.; Lin, S. Y.; *Methods in Lignin Chemistry*, New York: Springer Verlag, 1992.
182. Faccini, C.S.; *Obtenção De Bio-Óleos Por Pirólise De Resíduos Da Indústria De Celulose E Sua Caracterização Por Cromatografia Gasosa* (Tese de Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2013.
183. Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K.C.; *Fuel*, **1996**, 75, 987.
184. Barbosa, L.C.A.; *Quim. Nova*, **2008**, 31, 2035.
185. Kong, Y.; Chen, X.; Wang, W.; Chen, Z.; *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 688, 203.
186. Stephanidis, S.; Nitsos, C.; Kalogiannis, K.; Iliopoulou, E.F.; Lappas, A.A.; Triantafyllidis, K.S.; *Catal. Today*, **2011**, 167, 37.
187. Moraes, M.S.A.; *Aplicação da Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente na Avaliação da Composição Química de Diferentes Bio-óleos* (Tese de Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2013.
188. Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U.; *Energ. Fuel*, **2011**, 25, 1267.
189. Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U.; *Fuel*, **2012**, 95, 263.
190. Wang, S.; Guo, X, Wang K, Luo Z.; *J. Anal. App. Pyrolysis*, **2011**; 91, 183.
191. Lee, M.K.; Tsai, W.T.; Tsai, Y.L.; Lin, S.H.; *J. Anal. App. Pyrolysis*, **2010**, 88, 110.
192. Czernik, S.; Bridgwater, A.V.; *Energ. Fuel.*, **2004**, 18, 590.
193. Moraes, M.S.A.; Georges, F.; Rodrigues, S.A.; Damasceno, F.C.; Maciel, G.P.S.; Zini, C.A.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B.; *Fuel Process. Technol.*, 2012, 101, 35.
194. Marriott, P.J.; Massil, T.; Hugel, H.; *J. Sep. Sci.* 2004, 27, 1273.
195. Bosch-Fuste, J; Riu-Aumatell, M.; Guadayol, J.M.; Calxach, J.; Lopez-Tamamaes, E.; Buxederas, S.; *Food Chem.*, **2007**, 105, 428.
196. Andujar-Ortiz, I; Moreno-Arribas, M.V.; Martin-Alvarez, P.J.; Pozo-Bayon, M.A.; *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216, 7351.
197. Sukhbaatar, B.; Steele, P.H.; Kim, M.G.; *Bioresources*, **2009**, 4, 789.
198. Chen, H.W.; Song, Q.H.; Liao, B.; Guo, Q.X.; *Energ. Fuel*, **2011**, 25, 4655.
199. Meng, J.J.; Park, J.; Tilotta, D.; Park, S.; *Bioresour. Technol.*, **2012**, 111, 439.

200. Focant, J.-F.; Cochran, J.W.; Dimandja, J.-M.D.; DePauw, E.; Sjödin, A.; Turner, W.E.; Patterson Jr, D.G.; *Analyst*, **2004**, *129*, 331.
201. Simoneit, B.R.T.; *Appl. Geochem.*, **2002**, *17*, 129.
202. Shen, D.K.; Gu, S.; *Bioresour. Technol.*, **2009**, *100*, 6496.
203. Huang, R.L.; Su, R.X.; Qi, W.; He, Z.M.; *Bioenerg Research*, **2011**, *4*, 225.
204. Yin, S.; Tan, Z.; *App. Energ.*, **2012**, *92*, 234.
205. Schneider, J.K.; Aplicação da Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada a Espectrometria de Massas com Analisador Quadrupolar na Caracterização do Bio-Óleo da Palha de Cana-De-Açúcar (Dissertação de mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2013.
206. Bridgwater, A.V.; *Thermo Scientific*, **2004**, *8*, 21.
207. Allen, C.F.H.; Gates Jr.; J.W.; *o-Eugenol, Organic Syntheses Collected*, **1955**, v.3.
208. Jianhan, H.J.; *J. App. Pol. Sci.*, **2011**, *121*, 3717.
209. Shirasu, N.; Onoder, T.; Nagatomo, K.; Shimohigashi, Y.; Toko, K.; Matsumoto, K.; *Anal. Sci.*, **2009**, *25*, 1095.

7. ANEXOS

ANEXO A: IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

Tabela A1: Identificação dos picos na amostra BOC

¹ t _R (min)	² t _R (s)	compostos	fórmula	área %
6,10	1,81	Ácido Acético	C2H4O2	9,02
6,10	2,12	Ácido Propanóico	C3H6O2	traços
ácidos carboxílicos (2 picos)				9,02
6,50	2,77	Pentalenal	C5H8O	traços
8,10	4,05	Furfural (isom. 1)	C5H4O2	0,02
8,77	4,43	Furfural (isom. 2)	C5H4O2	0,02
11,17	5,09	C1-Furfural	C6H6O2	0,10
9,97	4,74	Hexadienal	C6H8O	0,05
12,90	5,85	Benzaldeído	C7H6O	0,09
16,37	6,39	Hidroxi Benzaldeído	C7H6O2	0,09
17,43	6,46	C1-Benzaldeído	C8H8O	0,03
21,43	6,66	C1-Hidroxi Benzaldeído	C8H8O2	0,07
16,50	6,64	Benenoacetaldeído	C8H8O	traços
21,03	6,84	C1-Benzoacetaldeído	C9H10O	0,04
24,90	7,07	C1-Benzoacetaldeído	C9H10O	0,02
18,90	5,91	Cinamaldeído	C9H8O	0,95
27,83	6,09	Benzofuranilacetaldeído	C10H8O2	0,04
29,17	6,54	C3-Benzaldeído (isom. 1)	C10H12O	0,02
29,57	8,05	Fenil Propenal	C9H8O	0,03
32,50	8,11	Naftaleno carboxialdeído	C11H8O	traços
33,57	7,79	C3-Benzaldeído (isom. 2)	C10H12O	traços
aldeídos (18 picos)				1,59
6,23	1,67	Acetona	C3H6O	23,94
17,43	6,73	Acetofenona	C8H8O	0,07
28,37	8,17	C1-Indanona	C10H10O	traços
28,37	6,17	C2- Indanona	C11H12O	0,13
27,30	9,06	Dihidro Indenona	C9H8O	0,31
19,97	5,59	Tetrahydro Metano Naftalenona	C11H10O	1,47
15,70	5,58	Hidroxi-Fenil Etanona	C8H8O2	traços
26,63	3,42	Hidroxi-Metoxifenil Etanona	C9H10O3	0,21
20,23	7,06	Benzil Metil Cetona	C9H10O	traços
34,23	8,44	C1-Diiidro Indenona	C10H10O	traços
30,23	8,52	C1-Indanona	C10H10O	traços
8,90	3,97	C1-Ciclopentanona	C6H10O	traços
9,70	4,62	C1-Ciclopentenona (isom. 1)	C6H8O	0,05
32,50	7,25	C2 Benzofuranona	C10H10O2	traços
13,43	6,17	C1-Ciclopentenona	C6H8O	0,13

15,70	6,18	C2-Ciclopentanona (isom. 2)	C7H10O	0,02
16,37	6,28	C2-Ciclopentanona (isom. 3)	C7H10O	0,09
11,97	4,88	C2-Ciclopentenona (isom. 1)	C7H10O	traços
14,37	5,75	C2-Ciclopentenona (isom. 1)	C7H10O	0,11
12,37	4,93	C2-Ciclopentenona (isom. 2)	C7H10O	traços
8,63	4,73	Ciclopentenona	C5H6O	2,64
8,63	3,86	Hidroxi Ciclopentenona	C5H6O2	0,07
10,90	5,13	C1-Ciclopentenona (isom. 2)	C6H8O	0,47
17,17	6,79	C1-Ciclohexanona	C7H10O	traços
14,37	5,82	C1-Ciclohexenona	C7H10O	traços
11,97	5,80	Ciclohexenona	C6H8O	0,09
7,57	3,63	Ciclopentanona	C5H8O	0,14
22,23	6,25	C1-Furanil butanona	C9H12O2	0,04
33,83	7,61	C2-Benzofuranona	C10H10O2	traços
7,70	3,07	Hexenona	C6H10O	0,13
6,10	1,90	Metil Vinil Cetona	C4H6O	0,02
6,63	2,81	Pentenona	C5H8O	0,02
8,77	3,66	Hidroxi Hexanona	C6H12O2	3,03
cetonas (33 picos)				33,29
11,17	4,60	Metóxi-Benzeno	C7H8O	0,04
17,97	6,23	Bi-furano	C8H6O2	0,04
35,03	8,09	C2-Benzofurano	C10H10O	0,08
5,97	2,19	C2-Furano	C6H8O	0,05
12,77	5,15	Propenil Furano	C7H8O	0,04
14,23	5,50	Benzofurano	C8H6O	1,74
15,30	5,20	C1-Metoxi Benzeno	C8H10O	0,05
17,97	6,72	Dihidro-Benzofurano	C8H8O	0,21
19,17	6,27	C1-Dihidro benzofurano	C9H10O	0,09
19,30	5,28	C2-Anisol	C9H12O	0,02
20,63	6,14	Metóxi Estireno	C9H10O	traços
22,63	6,89	C1-Dihidro-Benzofurano	C9H10O	0,02
23,30	6,13	C2-Benzofurano (isom. 1)	C10H10O	0,16
23,43	6,11	C2-Benzofurano (isom. 2)	C10H10O	0,05
23,70	6,17	C2-Benzofurano (isom. 2)	C10H10O	0,14
24,10	6,11	C2-Benzofurano (isom. 3)	C10H10O	0,45
24,37	6,27	C2-Benzofurano (isom. 4)	C10H10O	0,03
26,23	7,96	Metoxi-Benzofurano	C9H8O2	0,02
26,50	7,20	C1-Hidroxi Benzofurano	C9H8O2	traços
28,50	6,12	C2-Benzopirano	C11H12O	0,06
29,83	7,83	Dibenzofurano (isom. 1)	C10H6O2	traços
30,63	7,66	C1-Metoxi Benzofurano	C10H10O2	traços
31,17	7,64	C1-Benzofurano	C9H8O	0,07
33,83	8,14	C2-Benzofurano (isom. 1)	C10H10O	0,04

36,90	8,46	Dibenzofurano (isom. 2)	C12H8O	0,05
37,97	9,27	Naftofurano	C12H8O	traços
41,43	8,34	Xanteno	C13H10O	traços
éteres (27 picos)				3,48
13,83	5,12	Fenol	C6H6O	4,49
16,90	5,64	C1-Fenol (isom. 1)	C7H8O	1,56
17,97	5,66	C1-Fenol (isom. 2)	C7H8O	4,57
19,17	6,10	C2-Fenol (isom. 1)	C8H10O	0,23
20,77	5,84	C2-Fenol (isom. 2)	C8H10O	0,33
21,17	5,97	C2-Fenol (isom. 3)	C8H10O	1,79
22,23	5,95	C2-Fenol (isom. 4)	C8H10O	0,79
22,50	6,34	C2-Fenol (isom. 5)	C8H10O	0,07
23,30	6,34	C2-Fenol (isom. 6)	C8H10O	0,18
22,77	6,23	C3-Fenol (isom. 1)	C9H12O	traços
23,57	6,26	C3-Fenol (isom. 2)	C9H12O	0,06
24,90	5,98	C3-Fenol (isom. 3)	C9H12O	0,17
24,90	6,54	C3-Fenol (isom. 4)	C9H12O	traços
25,30	6,14	C3-Fenol (isom. 5)	C9H12O	0,39
26,37	5,99	C3-Fenol (isômero 6)	C9H12O	0,04
26,77	6,38	C3-Fenol (isom. 7)	C9H12O	traços
27,17	6,43	C3-Fenol (isom. 8)	C9H12O	traços
25,70	6,58	C4-Fenol (isom. 1)	C10H14O	0,02
27,83	6,05	C4-Fenol (isom. 2)	C10H14O	0,02
29,17	6,16	C4-Fenol (isom. 3)	C10H14O	0,08
26,77	5,14	Benzenodiol	C6H6O2	0,96
29,17	6,09	C1 Benzenodiol	C7H8O2	0,39
33,17	6,26	C2 Benzenodiol	C8H10O2	0,23
27,70	6,59	Indanol (isômero 1)	C9H10O	0,02
29,70	7,60	Indanol (isômero 2)	C9H10O	0,15
31,43	6,92	C1 Indanol(isômero 1)	C10H12O	0,04
31,57	7,10	C1 Indanol(isômero 2)	C10H12O	traços
33,03	7,06	C1 Indanol(isômero 3)	C10H12O	0,05
30,63	8,14	Indenol	C9H8O	0,08
24,90	6,75	Naftol (isômero 1)	C10H8O	traços
37,57	9,17	Naftol (isômero 2)	C10H8O	0,14
41,03	9,77	C1 Naftol	C11H10O	traços
fenóis				16,94
6,90	2,70	Tolueno	C7H8	4,18
9,30	3,36	C2 Benzeno	C8H10	1,55
9,43	3,42	C2 Benzeno	C8H10	6,71
10,23	3,71	C2 Benzeno	C8H10	0,51
11,30	3,73	C3 Benzeno (isômero 1)	C9H12	0,04
12,50	3,90	C3 Benzeno (isômero 2)	C9H12	0,15

12,90	3,99	C3 Benzeno (isômero 3)	C9H12	1,52
13,57	4,23	C3 Benzeno (isômero 4)	C9H12	0,03
14,10	4,27	C3 Benzeno (isômero 5)	C9H12	0,48
15,30	4,68	C3 Benzeno (isômero 6)	C9H12	0,02
16,50	4,40	C4 Benzeno (isômero 1)	C10H14	traços
16,77	4,33	C4 Benzeno (isômero 2)	C10H14	0,21
16,77	4,37	C4 Benzeno (isômero 3)	C10H14	0,16
16,77	4,46	C4 Benzeno (isômero 4)	C10H14	0,05
17,83	4,58	C4 Benzeno (isômero 5)	C10H14	traços
19,57	4,81	C4 Benzeno (isômero 6)	C10H14	traços
15,43	4,17	C4 Benzeno (isômero 7)	C10H14	0,05
18,10	4,67	C4 Benzeno (isômero 8)	C10H14	0,02
33,03	7,49	C5 Benzeno (isômero 1)	C11H16	0,03
20,90	4,62	C5 Benzeno (isômero 2)	C11H16	traços
21,43	4,58	C5 Benzeno (isômero 3)	C11H16	traços
10,23	3,96	Estireno	C8H8	0,78
12,23	4,12	C1 Estireno (isômero 1)	C9H10	0,03
14,10	4,63	C1 Estireno (isômero 2)	C9H10	0,12
14,23	4,68	C1 Estireno (isômero 4)	C9H10	0,51
15,57	4,90	C1 Estireno (isômero 3)	C9H10	0,26
16,50	4,58	C2 Estireno (isômero 1)	C10H12	0,04
17,43	4,80	C2 Estireno (isômero 4)	C10H12	traços
17,97	4,99	C2 Estireno (isômero 1)	C10H12	0,29
18,23	5,10	C2 Estireno (isômero 4)	C10H12	0,10
18,50	4,99	C2 Estireno (isômero 1)	C10H12	0,07
18,77	5,01	C2 Estireno (isômero 1)	C10H12	0,05
19,97	5,14	C2 Estireno (isômero 1)	C10H12	0,02
20,37	5,20	C2 Estireno (isômero 1)	C10H12	0,17
16,23	5,79	Indeno	C9H8	2,45
17,97	5,52	C1 Indeno (isômero 1)	C10H10	0,04
21,03	6,00	C1 Indeno (isômero 2)	C10H10	1,48
22,50	5,68	C2 Indeno (isômero 1)	C11H12	0,10
23,03	5,35	C2 Indeno (isômero 2)	C11H14	traços
25,70	6,18	C2 Indeno (isômero 3)	C11H12	0,04
25,97	6,09	C2 Indeno (isômero 4)	C11H12	0,50
26,23	6,18	C2 Indeno (isômero 5)	C11H12	0,22
28,10	6,05	C3 Indeno (isômero 1)	C12H14	0,02
30,23	6,10	C3 Indeno (isômero 2)	C12H14	0,05
30,90	6,08	C3 Indeno (isômero 3)	C12H14	0,08
15,83	5,23	Indano	C9H10	1,32
20,50	5,50	C1 Indano (isômero 1)	C10H12	0,28
21,03	5,65	C1 Indano (isômero 2)	C10H12	0,03
22,63	5,18	C2 Indano (isômero 1)	C11H14	0,09

22,77	5,27	C2 Indano (isômero 1)	C11H14	0,02
24,90	5,69	C2 Indano (isômero 1)	C11H14	traços
25,03	6,41	C2 Indano (isômero 1)	C11H14	traços
34,90	8,16	C2 Indano (isômero 1)	C11H14	traços
33,30	7,79	Bifenila	C12H10	0,03
35,97	7,58	C1 Bifenila	C13H12	0,04
35,57	8,74	Acenafteno	C12H10	traços
22,50	7,20	Azuleno	C10H8	0,48
22,63	7,12	Naftaleno	C10H8	2,46
27,57	7,16	C1 Naftaleno (isom. 1)	C11H10	3,34
28,23	7,54	C1 Naftaleno (isom. 2)	C11H10	0,21
31,83	7,11	C1 Naftaleno	C12H12	0,16
32,23	7,11	C2 Naftaleno (isômero 1)	C12H12	0,95
32,90	7,30	C2 Naftaleno (isômero 2)	C12H12	0,09
33,70	7,49	C2 Naftaleno (isômero 3)	C12H12	0,03
33,83	7,78	C2 Naftaleno (isômero 4)	C12H12	traços
35,70	7,00	C3 Naftaleno (isômero 1)	C13H14	0,02
36,23	7,04	C3 Naftaleno (isômero 2)	C13H14	0,07
37,30	7,25	C3 Naftaleno (isômero 3)	C13H14	0,03
38,10	7,33	C3 Naftaleno (isômero 4)	C13H14	0,04
21,30	6,00	Dihidro Naftaleno	C10H10	2,09
21,70	6,47	Dihidro Naftaleno	C10H10	0,05
25,43	6,14	C1 Dihidro Naftaleno	C11H12	0,29
21,57	6,02	Tetrahidro Naftaleno	C10H12	0,02
41,03	9,40	Fenaleno	C13H10	0,07
50,77	10,28	C1 fenantreno	C15H12	0,04
51,30	10,75	C1 fenantreno	C15H12	traços
43,70	8,80	C1 Fluoreno (isômero 1)	C14H12	traços
45,17	9,17	C1 Fluoreno (isômero 2)	C14H12	traços
46,50	10,58	Metileno Fluoreno	C14H10	traços
6,50	2,27	C1 Ciclohexadieno	C7H10	traços
6,63	2,33	C1 Ciclohexadieno	C7H10	traços
18,23	6,17	Menteno	C10H18	0,05
14,37	2,68	Undecano	C11H24	0,03
18,90	2,88	Tridecano	C13H28	0,02
hidrocarbonetos (84 picos)				35,56
7,17	2,01	Propanodiamina	C3H10N2	traços
10,10	4,87	C1-Pirazida	C5H6N2	0,11
5,97	2,29	Propenol	C3H6O	traços
7,97	2,85	Acetato de Butila	C6H12O2	traços
17,17	6,12	Benzoato de etila	C8H8O2	traços
outras classes: nitrogenados, alcoóis, ésteres (5 picos)				0,13

Tabela A2: Identificação dos picos na amostra FAC-LLE

¹ t _R (min)	² t _R (s)	compostos	fórmula	área %
7,43333	2,85	C1-Ciclopentanol	C6H12O	0,04
30,2333	9,58	Hidroxibenzenometanol	C7H8O2	traços
álcoois (2 compostos)				0,04
29,1667	7,55	Hidroxi Benzaldeído (isom. 1)	C7H6O2	0,18
33,0333	8,14	Hidroxi Benzaldeído (isom. 2)	C7H6O2	0,02
34,3667	8,3	C1-Hidroxi Benzaldeído (isom. 1)	C8H8O2	0,09
46,7667	9,8	C1-Hidroxi Benzaldeído (isom. 2)	C8H8O2	traços
23,5667	5,6	C2-Hidroxi metoxi benzaldeído	C10H12O3	0,04
30,5	8,23	Cinamaldeído	C9H8O	0,02
32,5	9,33	Vanilina	C8H8O3	0,14
aldeídos (7 compostos)				0,48
6,9	1,65	Acetona	C3H6O	24,97
8,76667	3,61	Hidroxi Hexanona	C6H12O2	0,10
23,5667	4,15	Hidroxi Metoxi Acetofenona	C9H10O3	5,58
26,9	7,46	Dihidroxiacetofenona	C8H8O3	0,06
37,5667	8,62	Metoxi Actofenona	C9H10O2	0,20
15,9667	6,08	C1-Ciclopentanodiona	C6H8O2	0,07
21,7	8,84	C1-Ciclohexenona	C7H10O	0,80
30,3667	10,77	Ciclohexenodiona	C6H8O2	0,06
37,7	9,39	C1-Metoxi Ciclohexadienona	C8H8O3	0,17
19,8333	7,29	Maltol	C6H6O3	0,18
27,8333	4,35	C1 OH benzopiranona	C10H12O3	0,40
27,1667	9,22	Indanona	C9H8O	0,04
cetonas (12 compostos)				32,61
17,0333	7,31	Acetil dianidro talopiranose	C8H10O5	0,05
23,4333	9,43	Dianidro Glicopiranose	C6H8O4	0,11
deriv. Açúcar (2 compostos)				0,15
14,5	4,85	Fenol	C6H6O	0,13
18,1	5,61	C1-Fenol	C7H8O	0,08
22,2333	5,96	C2-Fenol (isom. 1)	C8H10O	0,02
23,3	6,34	C2-Fenol (isom. 2)	C8H10O	traços
25,1667	6,23	C3-Fenol	C9H12O	traços
34,9	8,97	C4-Fenol	C10H14O	0,11
23,7	6,75	Benzenodiol	C6H6O2	44,24
26,5	6,86	C1-Benzenodiol (isom. 1)	C7H8O2	2,97
27,8333	6,82	C1-Benzenodiol (isom. 2)	C7H8O2	10,43
30,7667	7,88	C1-Benzendodiol (isom. 3)	C7H8O2	0,23

30,1	6,88	C2-Benzenodiol (isom. 1)	C8H10O2	0,11
31,9667	6,92	C2-Benzenodiol (isom. 2)	C8H10O2	3,35
32,9	7,27	C2-Benzenodiol (isom. 3)	C8H10O2	0,09
29,7	7,59	Indanol	C9H10O	0,02
34,3667	6,87	C2-Metoxi Fenol	C9H12O2	traços
Fenol (15 compostos)				61,78
6,1	2,03	C1-Ciclohexano	C7H14	0,12
6,9	2,691	Tolueno	C7H8	0,26
26,3667	4,55	C1-Fluoreno	C10H12O3	0,11
Hidrocarbonetos (3 compostos)				0,49
28,9	2,31	Amino Ciclohexenona	C6H9NO	4,41
nitrogenados (1 composto)				4,41

Tabela A3: Identificação dos picos na amostra FAC-SPME

¹ t _R (min)	² t _R (s)	nome	Formula	area %
6,3	2,11	ácido oxálico	C2H2O4	0,22
7,5	2,89	ácido acético	C2H4O2	6,52
9,15	3,32	ácido propanoico	C3H6O2	6,18
9,3	3,27	ácido propenóico	C3H4O2	0,74
10,8	3,3	ácido butenóico (isom. 1)	C4H8O2	traços
11,85	3,62	ácido butenóico (isom. 2)	C4H8O2	0,11
ácidos (6 compostos)				13,76
5,1	2,14	etanol	C2H6O	0,04
6,6	2,34	butanol	C4H10O	0,22
7,95	2,56	hexanol	C6H14O	0,05
11,7	3,84	heptenol	C7H14O	0,06
23,4	4,26	octanol	C8H18O	traços
alcoóis (5 compostos)				0,37
7,2	2,67	butanal	C4H6O	0,45
10,2	3,94	pentanal (isom. 1)	C5H8O	0,34
10,2	4,05	pentanal (isom. 2)	C5H8O	0,35
12,15	3,96	hexanal (isom. 1)	C6H12O	0,05
13,05	4,29	hexanal (isom. 2)	C6H10O	0,02
13,5	4,37	hexanal (isom. 3)	C6H10O	traços
13,35	4,92	hexenal	C6H8O	traços
19,05	5,73	ciclohexeno carboxaldeído	C7H10O	0,13
15,3	5,73	hexadienal	C6H8O	0,43
19,8	6,45	benzaldeído	C7H6O	0,95
25,35	6,52	C1-Benzaldeído	C8H8O	0,05
24,15	6,78	benzenoacetaldeído	C8H8O	0,03
24	6,62	hidroxi benzaldeído	C7H6O2	0,27
29,85	6,5	C1-hidroxi benzaldeído	C8H8O2	0,02
27	6,02	cinalmaldeído	C9H8O	0,05
12,9	5,33	furfural (isom. 1)	C5H4O2	0,70
13,65	5,78	furfural (isom. 2)	C5H4O2	1,81
17,55	5,9	C1-furfural	C6H6O2	0,72
aldeídos (18 compostos)				6,37
6,6	2,47	acetona	C3H6O	5,27
12,3	4,78	metoxi butanona	C5H10O2	traços
16,35	4,32	heptanona	C7H14O	traços
7,05	2,6	butenona	C4H8O	2,12
8,1	3,07	butanona	C5H10O	0,82

8,55	3,23	pentenona	C5H8O	1,21
8,85	3,27	pentanona (isom. 1)	C5H10O	0,96
9,3	3,53	pentanona (isom. 2)	C5H10O	0,03
11,1	3,84	hexenona (isom. 1)	C6H10O	0,19
12,15	4,23	hexenona (isom. 2)	C6H10O	traços
10,2	3,48	hexanona (isom. 2)	C6H12O	traços
10,5	3,56	hexanona (isom. 1)	C6H12O	0,02
11,7	3,81	hexanona (isom. 3)	C6H12O	0,04
11,85	3,91	hexanona (isom. 4)	C6H12O	0,04
16,65	5,26	heptadienona	C7H10O	traços
25,35	6,74	acetofenona	C8H8O	0,24
30,15	6,89	hidroxi acetofenona	C8H8O2	traços
16,2	6,6	ciclopentenodiona	C5H4O2	0,50
13,65	6,17	ciclopentenona	C5H6O	11,50
20,4	6,7	C1-ciclopentenona (isom. 1)	C6H8O	0,35
17,1	6,03	C1-ciclopentenona (isom. 2)	C6H8O	4,27
18,75	5,55	C2-ciclopentenona (isom. 1)	C7H10O	0,28
23,25	6,44	C2-ciclopentenona (isom. 2)	C7H10O	0,03
19,2	5,56	C2-ciclopentenona (isom. 3)	C7H10O	0,20
19,65	5,76	C2-ciclopentenona (isom. 4)	C7H8O	0,11
12,45	4,78	ciclopentanona	C5H8O	1,89
13,8	4,6	C1-ciclopentanona (isom. 1)	C6H10O	0,11
13,8	5,01	C1-ciclopentanona (isom. 2)	C6H10O	0,16
21,9	6,07	C2-ciclopentanona (isom. 1)	C7H10O	0,34
24	6,48	C2-ciclopentanona (isom. 2)	C7H10O	0,05
16,5	5,79	ciclohexanona	C6H10O	0,07
19,95	6,41	ciclohexenodiona	C6H6O2	0,71
21,6	6,27	C1-ciclohexenona (isom. 1)	C7H10O	0,02
25,05	6,82	C1-ciclohexenona (isom. 2)	C7H10O	0,05
24	5,92	ciclohexenil etanona	C8H12O	0,04
28,5	6,84	benzil metil cetona	C9H10O	0,04
17,4	6,04	furanil etanona	C6H6O2	0,22
20,7	5,64	C1-furanil etanona	C7H8O2	traços
25,95	6,32	benzofuranona	C8H6O2	traços
18,45	6,61	piranona	C5H4O2	0,41
cetonas (40 compostos)				32,29
7,8	2,89	propanoato de metila	C4H8O2	4,29
9,6	3,36	butanoato de metila	C5H10O2	0,30
13,2	3,92	pentanoato de metila	C6H12O2	traços
esteres (3 compostos)				4,59

6,75	2,38	furano	C4H4O	2,78
7,95	2,92	tetrahidro furano	C4H8O	4,20
8,1	3,36	dihidro furano	C4H6O	0,55
15,75	5,78	C2-furano	C6H8O	0,26
15,9	5,92	vinil furano	C6H6O	0,41
16,95	5,9	C3-furano	C7H10O	0,03
21,6	5,93	benzofurano	C8H6O	0,74
27,3	6,08	C1-benzofurano	C9H8O	0,20
25,8	6,82	dihidro benzofurano	C8H8O	0,20
27,3	6,28	C1-2H benzofurano	C9H10O	0,03
17,55	5,4	metoxi benzeno	C7H8O	0,17
22,8	5,57	C1-metóxi benzeno	C8H10O	0,05
23,4	5,84	C2-metoxi benzeno	C9H12O	traços
éteres (13 compostos)				9,63
21	5,67	fenol	C6H6O	11,09
24,75	5,85	C1-fenol (isom. 1)	C7H8O	3,83
25,95	5,78	C1-fenol (isom. 2)	C7H8O	2,12
27,3	6,13	C2-fenol (isom. 1)	C8H10O	0,24
28,95	5,86	C2-fenol (isom. 2)	C8H10O	0,12
29,4	5,97	C2-fenol (isom. 3)	C8H10O	0,40
30,9	5,77	C2-fenol (isom. 4)	C8H10O	0,13
32,1	6,13	C3-fenol (isom. 1)	C9H12O	0,02
33,45	5,88	C3-fenol (isom. 2)	C9H12O	traços
34,05	5,93	C3-fenol (isom. 3)	C9H12O	0,07
fenóis (10 compostos)				18,03
8,25	3,1	benzeno	C6H6	2,65
10,95	3,76	tolueno	C7H8	4,29
14,7	4,31	C2-benzeno (isom. 1)	C8H10	0,19
15,15	4,28	C2-benzeno (isom. 2)	C8H10	0,65
16,2	4,57	C2-benzeno (isom. 3)	C8H10	0,11
27,6	5,59	C4-benzeno	C10H10	traços
16,2	4,87	estireno	C8H8	0,13
19,8	4,6	C1 Estireno (isom. 1)	C9H12	0,02
21,45	4,77	C1 Estireno (isom. 2)	C9H12	0,02
26,55	5,22	C2 Estireno	C10H12	0,05
23,55	5,56	indano	C9H10	0,04
24	6,03	indeno	C9H8	traços
31,05	6,97	naftaleno	C10H8	0,03
9,6	2,88	C1-ciclohexano	C7H14	0,18
10,05	2,83	octeno	C8H16	0,03

7,35	2,4	hexano	C6H14	1,26
8,4	2,53	heptano (isom. 1)	C9H20	0,62
9	2,62	heptano (isom. 2)	C7H16	0,27
9,75	2,7	octano (isom. 1)	C8H18	0,08
10,05	2,77	octano (isom. 2)	C8H18	0,03
21,75	3,25	undecano	C11H24	traços
26,85	3,37	dodecano	C11H24	traços
37,5	3,44	tetradecano	C13H28	traços
hidrocarbonetos (23 compostos)				10,62
6,15	2,25	formamida	CH3NO	traços
6,3	2,28	ureia	CH4N2O	0,27
8,4	3,77	metil ureia	C2H6N2O	0,03
10,8	3,82	metil dihidro imidazol	C4H8N2	4,04
nitrogenados (4 compostos)				4,35

Tabela A4: Identificação dos picos na amostra FAALC-LLE

t_R (min)	2^t_R (s)	nome	Formula	area %
25,43	6,19	ácido C1-Benzóico (isom. 1)	C8H8O2	0,07
26,50	6,23	ácido C1-Benzóico (isom. 2)	C8H8O2	0,06
31,03	4,66	ácido acetil metoxi benzóico	C6H6O2	0,07
36,10	7,06	ácido C2-Benzóico	C9H10O2	0,04
ácidos (4 compostos)				0,23
7,43	2,85	C1-Ciclopentanol	C6H12O	0,12
7,57	2,60	Hexanol	C6H14O	0,06
25,83	3,11	Álcool Benzílico	C7H8O	traços
alcoóis (3 compostos)				0,18
23,97	6,68	C1-Benzaldeído	C8H8O	0,53
21,43	6,39	C1-Benzaldeído	C8H8O	traços
16,37	6,72	Benzenoacetaldeido	C8H8O	0,04
21,03	6,84	C1-Benzenoacetaldeido	C9H10O	traços
30,23	7,76	C1-Benzenodicarboxaldeído	C9H8O2	0,05
29,17	7,56	Hidroxi Benzaldeido	C7H6O2	0,09
21,43	6,65	C1-Hidroxi Benzaldeido	C8H8O2	traços
34,50	8,22	C1 hidroxi benzaldeído	C8H8O2	0,08
35,03	7,73	C1-Hidroxibenzaldeído	C8H8O2	traços
27,57	4,41	C2-Hidroxi Metoxi Benzaldeido	C10H12O3	0,14
11,17	5,12	C1-Furfural	C6H6O2	traços
9,97	4,75	Hexadienal	C6H8O	0,04
21,30	1,23	Furanil Propenal	C7H6O2	0,04
29,43	8,17	Fenil Propenal	C9H8O	0,21
32,50	9,33	Vanilina	C8H8O3	0,08
aldeídos (15 compostos)				1,31
22,10	6,34	C1-Furanil Butanona	C9H12O2	0,05
7,70	3,08	Hexenona	C6H10O	traços
7,30	2,79	Hexanona	C6H12O	traços
8,77	3,63	Hidroxi Hexanona	C6H12O2	0,28
15,83	7,17	Ciclohexanodiona	C6H6O2	0,05
11,83	5,87	CicloHexenona	C6H8O	0,30
17,03	6,86	C1-Ciclohexenona	C7H10O	0,06
15,43	7,11	C1-Ciclohexanona	C7H10O	0,04
24,90	7,08	C1-Acetofenona	C10H12O	traços
17,30	6,82	Acetofenona	C7H6OS	0,04
23,57	4,16	Hidroxi metoxi Acetofenona	C9H10O3	2,37
26,37	4,55	C2-Dihidroxi Acetofenona	C10H12O3	0,17

26,90	7,46	Dihidroxí acetofenona	C8H8O3	0,06
10,37	5,52	Ciclopentenodiona	C5H4O2	traços
15,70	6,34	C1-Ciclopentenodiona	C6H8O2	0,68
16,23	5,93	C1-Ciclopentanodiona	C6H8O2	traços
8,50	4,80	Ciclopentenona	C5H6O	7,63
9,57	4,68	C1-Ciclopentenona (isom. 1)	C6H8O	0,05
10,77	5,19	C1-Ciclopentenona (isom. 2)	C6H8O	0,51
13,17	6,32	C1-Ciclopentenona (isom. 3)	C6H8O	2,47
11,97	4,89	C2-Ciclopentenona (isom. 1)	C7H10O	0,03
14,37	5,76	C2-Ciclopentenona (isom. 2)	C7H10O	0,27
15,57	6,25	C2-Ciclopentenona (isom. 3)	C7H10O	0,16
16,23	6,35	C2-Ciclopentenona (isom. 4)	C7H10O	0,24
18,37	6,52	C3-Ciclopentenona	C8H12O	traços
11,57	5,50	Hidroxí Ciclopentenona	C5H6O2	0,03
16,90	5,73	C2-Hidroxí Ciclopentenona (isom. 1)	C7H10O2	3,57
19,83	6,36	C2-Hidroxí Ciclopentenona (isom. 2)	C7H10O2	0,03
20,23	7,07	Benzil Metil Cetona	C9H10O	0,08
11,03	5,21	Furanil Etanona	C6H6O2	traços
11,30	7,49	Dihidro Furanona	C4H6O2	0,10
14,63	6,91	C2-Dihidro Furanona	C6H8O2	traços
11,57	7,63	Furanona	C4H4O2	0,05
12,23	7,07	C1-Furanona (isom. 1)	C5H6O2	0,02
13,70	7,77	C1-Furanona (isom. 2)	C5H6O2	0,39
16,90	9,02	C1-Furanona (isom. 3)	C5H6O2	0,12
31,70	10,40	Dihidro Benzofuranona	C9H8O2	0,02
28,37	7,81	Benzofuranona (isom. 1)	C8H6O2	0,06
28,77	8,21	Benzofuranona (isom. 2)	C8H6O2	0,77
30,37	8,93	C1-Benzofuranona	C9H8O2	traços
33,70	7,70	C2-Benzofuranona	C10H10O2	traços
29,83	7,69	C1-Hidroxibenzofuranona	C9H8O2	0,05
27,17	9,19	Indanona	C9H8O	0,31
13,97	8,09	Dihidro Piranona	C5H6O2	traços
15,30	6,94	C1-Dihidro Piranona	C6H8O2	0,04
13,43	7,84	Piranona (isom. 1)	C5H4O2	1,85
14,37	7,60	Piranona (isom. 2)	C5H4O2	0,17
19,70	7,37	Maltol	C6H6O3	0,09
cetonas (48 compostos)				23,19
5,97	2,19	C2-Furano	C6H8O	0,03
12,63	5,21	Propenil-Furano	C7H8O	traços
24,37	6,76	Dihidro Benzofurano	C8H8O	traços

29,97	8,15	C1-Benzofurano	C9H8O	traços
33,70	8,24	C2-Benzofurano	C10H10O	traços
28,63	7,29	C1-Hidroxibenzofurano (isom. 1)	C9H8O2	traços
33,17	8,35	C1-Hidroxibenzofurano (isom. 2)	C9H8O2	0,04
33,30	8,09	C1-Hidroxibenzofurano (isom. 3)	C9H8O2	0,05
28,63	6,93	C2-Metoxi Benzeno	C9H12O	traços
éteres (9 compostos)				0,12
13,70	5,29	Fenol	C6H6O	18,30
16,90	5,68	C1-Fenol (isom. 1)	C7H8O	4,81
17,83	5,82	C1-Fenol (isom. 2)	C7H8O	12,94
19,17	6,10	C2-Fenol (isom. 1)	C8H10O	0,07
20,77	5,83	C2-Fenol (isom. 2)	C8H10O	0,21
21,17	5,98	C2-Fenol (isom. 3)	C8H10O	2,18
22,10	6,07	C2-Fenol (isom. 4)	C8H10O	1,45
22,50	6,35	C2-Fenol (isom. 5)	C8H10O	0,13
23,30	6,34	C2-Fenol (isom. 6)	C8H10O	0,25
24,50	5,92	C3-Fenol (isom. 1)	C9H12O	traços
24,77	6,05	C3-Fenol (isom. 2)	C9H12O	0,66
24,90	6,55	C3-Fenol (isom. 3)	C9H12O	traços
25,17	6,21	C3-Fenol (isom. 4)	C9H12O	0,28
25,97	6,51	C3-Fenol (isom. 5)	C9H10O	traços
26,10	6,13	C3-Fenol (isom. 6)	C9H12O	0,05
26,23	6,19	C3-Fenol (isom. 7)	C9H12O	0,04
26,23	6,50	C3-Fenol (isom. 8)	C9H12O	traços
26,50	6,40	C3-Fenol (isom. 9)	C9H12O	0,04
26,63	8,97	C3-Fenol (isom. 10)	C9H12	0,03
26,63	6,46	C3-Fenol (isom. 11)	C9H12O	0,05
27,97	6,82	C3-Fenol (isom. 12)	C9H10O	traços
28,50	6,92	C3-Fenol (isom. 13)	C9H10O	traços
28,50	6,14	C4-Fenol (isom. 1)	C10H14O	traços
29,03	6,60	C4-Fenol (isom. 2)	C10H12O	0,03
29,17	6,16	C4-Fenol (isom. 3)	C10H14O	0,19
31,30	6,98	C4-Fenol (isom. 4)	C10H12O	traços
35,57	8,41	C4-Fenol (isom. 5)	C10H14O	0,03
24,90	7,38	Isopropoxi fenol	C9H12O2	0,09
23,70	6,79	Benzenodiol	C6H6O2	21,75
30,10	6,26	Benzenodiol (isom. 3)	C5H6N2O	0,13
27,03	6,50	C1-Benzenodiol (isom. 1)	C7H8O2	3,73
27,70	7,03	C1-Benzenodiol (isom. 2)	C7H8O2	2,82
29,43	7,45	C1-Benzenodiol (isom. 3)	C7H8O2	0,06

28,50	7,22	C2-Benzenodiol (isom. 1)	C8H10O2	0,04
29,97	6,96	C2-Benzenodiol (isom. 2)	C8H10O2	0,18
30,37	7,07	C2-Benzenodiol (isom. 3)	C8H10O2	0,35
31,83	7,01	C2-Benzenodiol (isom. 4)	C8H10O2	1,35
31,83	7,31	C2-Benzenodiol (isom. 5)	C8H10O2	0,10
28,63	7,70	Indanol (isom. 1)	C9H10O	traços
29,70	7,60	Indanol (isom. 2)	C9H10O	0,35
32,90	7,58	C1-Indanol	C10H12O	0,04
30,37	8,37	Indenol	C9H8O	1,84
34,77	8,26	Dihidro Naftol	C10H10O	0,05
37,30	9,40	Naftol	C10H8O	0,08
fenóis (44 compostos)				74,66
6,10	2,03	C1-Ciclohexano	C7H14	traços
6,90	2,69	Tolueno	C7H8	0,16
9,43	3,38	C2-Benzeno	C8H10	traços
27,57	7,13	C1-Naftaleno	C11H10	0,05
32,23	7,09	C2-Naftaleno	C12H12	traços
hidrocarbonetos (5 compostos)				0,21
9,97	4,92	C1-Pirazida	C5H6N2	0,09
nitrogenados (1 compostos)				0,09

Tabela A5: Identificação dos picos na amostra FAALC-SPME

t_R (min)	t_R (s)	nome	Formula	area %
7,65	2,94	ácido acético	C2H4O2	1,40
Ácidos (1 composto)				1,40
7,35	2,76	butenal (isom. 1)	C4H6O	0,13
8,25	3,47	butenal (isom. 2)	C4H6O	0,88
10,50	4,02	pentanal	C5H8O	0,16
12,45	4,05	hexanal	C6H12O	traços
16,05	5,82	hexadienal	C6H8O	0,03
20,10	6,52	benzaldeído	C7H6O	0,72
25,65	6,56	C1-benzaldeído (isom. 1)	C8H8O	0,09
22,65	4,63	C1-benzaldeído (isom. 2)	C9H10O	0,03
31,05	6,53	C2-benzaldeído (isom. 1)	C9H10O	traços
31,20	6,58	C2-benzaldeído (isom. 2)	C9H10O	traços
32,55	6,29	C3-benzaldeído (isom. 1)	C10H12O	0,14
33,45	5,90	C3-benzaldeído (isom. 2)	C10H12O	0,13
24,45	6,86	benzoacetaldéido	C8H8O	0,04
25,50	4,89	C1-benzoacetaldéido (isom. 1)	C9H10O	0,02
29,70	6,69	C1-benzoacetaldéido (isom. 2)	C9H10O	traços
29,85	6,93	C1-benzoacetaldéido (isom. 3)	C9H10O	traços
27,00	6,17	cinamaldeído	C9H8O	0,02
24,45	6,67	hidroxi benzaldeído	C7H6O2	0,38
28,95	6,43	C1-hidroxi benzaldeído (isom. 1)	C8H8O2	traços
30,00	6,66	C1-hidroxi benzaldeído (isom. 2)	C8H8O2	0,12
30,30	6,68	C1-hidroxi benzaldeído (isom. 3)	C8H8O2	traços
19,35	5,79	ciclohexeno carboxaldeído	C7H10O	0,05
13,05	5,42	furfural (isom. 1)	C5H4O2	0,22
13,95	5,82	furfural (isom. 2)	C5H4O2	0,63
17,85	5,94	C1-furfural (isom. 1)	C6H6O2	0,11
18,30	5,89	C1-furfural (isom. 2)	C6H6O2	traços
32,85	6,16	C1-fenil propenal	C10H10O	1,20
Aldeídos (27 compostos)				5,16
6,90	2,56	acetona	C3H6O	0,87
9,15	3,31	pentanona	C5H10O	0,23
8,85	3,30	pentenona (isom. 1)	C5H8O	0,31
10,50	4,09	pentenona (isom. 1)	C5H8O	0,16
12,00	3,88	hexanona	C6H12O	traços
16,65	4,41	heptenona	C7H14O	traços
28,80	6,87	benzil metil cetona	C9H10O	0,08

33,45	6,35	fenil butenona	C10H10O	traços
25,65	6,78	acetofenona	C8H8O	0,29
26,85	5,12	C1-acetofenona (isom. 1)	C9H10O	traços
28,05	6,34	C1-acetofenona (isom. 2)	C9H10O	traços
29,10	6,21	C1- acetofenona (isom. 3)	C9H10O2	traços
29,10	6,58	C2- acetofenona (isom. 1)	C9H10O	traços
30,90	6,70	C2-acetofenona (isom. 2)	C9H10O	traços
32,10	5,17	C2 Acetofenona	C10H12O	traços
39,60	7,27	C3-acetofenona	C11H14O	traços
36,00	6,06	propenil acetofenona(isom. 1)	C11H12O	traços
36,75	6,13	propenil acetofenona (isom. 2)	C11H12O	0,06
27,00	6,30	hidróxi acetofenona (isom. 2)	C8H8O2	0,02
28,95	5,91	C1-hidroxi acetofenona	C9H10O2	0,02
34,50	6,45	metoxiacetofenona	C9H10O2	0,02
16,35	6,68	ciclopentenodiona	C5H4O2	0,11
12,15	5,06	ciclopentanona	C5H8O	0,22
26,40	6,76	C2-ciclopentanona	C7H10O	traços
13,95	6,20	ciclopentenona	C5H6O	1,67
14,10	5,09	C1-ciclopentenona (isom. 1)	C6H10O	0,09
17,40	6,07	C1-ciclopentenona (isom. 2)	C6H8O	0,82
18,90	5,62	C2-ciclopentenona (isom. 1)	C7H10O	0,02
19,50	5,66	C2-ciclopentenona (isom. 2)	C7H10O	0,02
22,20	6,10	C2-ciclopentenona (isom. 3)	C7H10O	0,48
23,55	6,44	C2-ciclopentenona (isom. 4)	C7H10O	0,02
24,45	6,50	C2-ciclopentenona (isom. 5)	C7H10O	0,05
16,80	5,83	ciclohexanona	C6H10O	0,02
19,65	5,74	C1-ciclohexanona	C7H12O	traços
20,10	6,55	ciclohexadienona (isom. 1)	C6H6O2	0,57
23,85	7,23	ciclohexadienona (isom. 2)	C6H6O2	0,04
13,80	4,40	C1-furanona (isom. 1)	C5H6O2	traços
14,10	4,65	C1-furanona (isom. 2)	C5H6O2	0,02
24,30	7,35	C2-furandiona	C6H6O3	traços
21,00	5,67	C1 furanil etanona	C7H8O2	traços
27,45	6,07	Indanona	C9H8O	2,61
Cetonas (41 compostos)				8,95
8,10	2,97	propenoato de metila	C4H8O2	0,20
7,65	2,97	propenoato de metila	C4H6O2	0,91
25,35	6,22	acetato de fenila	C8H8O2	0,04
30,45	6,25	acetato de toluila	C9H10O2	traços
Ésteres (4 compostos)				1,15

6,75	2,46	furano	C4H4O	0,20
7,65	2,78	C1-furano	C5H6O	0,04
9,30	3,27	C2-furano	C6H8O	0,08
12,45	3,76	C3-furano	C7H10O	traços
8,10	3,02	tetrahidro furano	C4H8O	0,03
26,25	6,82	dihidro benzofurano	C8H8O	0,95
27,60	6,38	C1-dihidro benzofurano	C9H10O	0,51
21,90	6,19	benzofurano	C8H6O	5,48
27,60	6,21	C1-benzofurano (isom. 1)	C9H8O	3,49
29,40	6,58	C1-benzofurano (isom. 2)	C9H8O	0,03
30,90	7,24	C1-benzofurano (isom. 3)	C9H8O	traços
31,35	6,11	C2-benzofurano (isom. 1)	C10H10O	0,04
31,65	6,17	C2-benzofurano (isom. 2)	C10H10O	traços
32,10	6,23	C2-benzofurano (isom. 3)	C10H10O	0,75
32,55	6,12	C2-benzofurano (isom. 4)	C10H10O	0,79
33,15	6,24	C2-benzofurano (isom. 5)	C10H10O	0,17
33,90	6,35	C2-benzofurano (isom. 6)	C10H10O	0,03
35,10	7,49	metoxi benzofurano	C9H8O2	0,04
45,90	8,10	dibenzofurano	C12H8O	traços
17,85	5,46	metóxi benzeno	C7H8O	0,52
22,50	5,53	C1-metoxi benzeno (isom. 1)	C8H10O	traços
23,10	5,62	C1-metoxi benzeno (isom. 2)	C8H10O	0,68
29,25	6,13	C2-metoxi benzeno	C9H10O	0,08
31,80	5,91	propenil metoxi benzeno (isom. 1)	C10H12O	0,07
33,75	6,21	propenil metoxi benzeno (isom. 2)	C10H12O	traços
26,40	5,56	C2-anisol (isom. 1)	C9H12O	traços
27,75	5,46	C2-anisol (isom. 2)	C9H12O	0,14
27,75	5,70	C2-anisol (isom. 3)	C9H12O	0,08
28,20	5,63	C2-anisol (isom. 4)	C9H12O	0,05
29,55	5,85	C2-anisol (isom. 5)	C9H12O	traços
31,35	6,81	dihidro benzopirano	C9H10O	0,11
33,75	6,77	metil benzil vinil eter	C10H12O	0,02
35,85	6,27	difenoxi benzeno	C11H12	0,03
Éteres (33 compostos)				14,46
21,45	5,78	fenol	C6H6O	3,38
25,05	6,09	C1-fenol (isom. 1)	C7H8O	2,19
26,25	6,21	C1-fenol (isom. 2)	C7H8O	1,08
29,25	5,92	C2-fenol (isom. 1)	C8H10O	0,17
29,85	5,96	C2-fenol (isom. 2)	C8H10O	1,74
30,75	6,02	C2-fenol (isom. 3)	C8H10O	0,38

31,20	6,28	C2-fenol (isom. 4)	C8H10O	0,04
31,50	5,71	C2-fenol (isom. 5)	C8H10O	traços
31,95	6,28	C2-fenol (isom. 6)	C8H10O	traços
31,35	6,27	C3-fenol (isom. 1)	C9H12O	traços
33,60	5,98	C3-fenol (isom. 2)	C9H12O	0,05
33,60	6,50	C3-fenol (isom. 3)	C9H12O	traços
34,05	6,09	C3-fenol (isom. 4)	C9H12O	0,10
35,55	6,29	C3-fenol (isom. 5)	C9H12O	traços
32,25	6,28	C4-fenol (isom. 1)	C10H14O	traços
32,55	5,62	C4-fenol (isom. 2)	C10H14O	traços
33,45	6,46	naftol	C10H8O	0,03
36,15	6,36	C1-naftol (isom. 1)	C11H10O	traços
37,95	6,61	C1-naftol (isom.2)	C11H10O	traços
38,55	6,64	C1-naftol (isom. 3)	C11H10O	traços
38,85	6,65	C1-naftol (isom. 4)	C11H10O	traços
39,90	6,74	C1-naftol (isom. 5)	C11H10O	0,03
40,80	7,19	C1-naftol (isom. 6)	C11H10O	traços
Fenóis (23 compostos)				9,29
8,10	2,87	C1-ciclopentadieno (isom. 1)	C6H8	0,65
8,70	3,06	C1-ciclopentadieno (isom. 2)	C6H8	0,04
10,65	3,36	C1-ciclohexadieno	C7H10	0,27
14,25	3,73	C2-ciclohexadieno	C8H12	0,03
7,50	2,92	pentano	C5H12	0,89
7,65	2,46	hexano	C6H14	traços
14,55	5,12	octeno	C7H14	0,02
8,40	3,21	benzeno	C6H6	2,22
11,10	4,08	tolueno	C7H8	2,21
15,00	4,47	C2-benzeno (isom. 1)	C8H10	2,79
15,45	4,62	C2-benzeno (isom. 2)	C8H10	8,14
16,50	4,72	C2-benzeno (isom. 3)	C8H10	1,89
18,15	4,51	C3-benzeno (isom. 1)	C9H12	0,17
19,65	4,64	C3-benzeno (isom. 2)	C9H12	0,69
20,10	4,77	C3-benzeno (isom. 3)	C9H12	2,73
21,00	4,88	C3-benzeno (isom. 4)	C9H12	0,27
21,75	4,90	C3-benzeno (isom. 5)	C9H12	1,15
23,25	5,15	C3-benzeno (isom. 6)	C9H12	0,44
22,50	4,53	C4-benzeno (isom. 1)	C10H14	0,02
23,40	4,67	C4-benzeno (isom. 2)	C10H14	0,51
24,90	4,77	C4-benzeno (isom. 3)	C10H14	2,84
26,10	4,94	C4-benzeno (isom. 4)	C10H14	0,17

26,40	5,02	C4-benzeno (isom. 5)	C10H14	0,16
27,60	5,20	C4-benzeno (isom. 6)	C10H14	0,04
28,05	5,09	C4-benzeno (isom. 7)	C10H14	0,08
28,20	5,19	C4-benzeno (isom. 8)	C10H14	0,07
27,45	4,72	C5-benzeno (isom. 1)	C11H16	0,03
27,75	4,73	C5-benzeno (isom. 2)	C11H16	0,02
28,05	4,80	C5-benzeno (isom. 3)	C11H16	0,02
29,55	4,86	C5-benzeno (isom. 4)	C11H16	0,09
30,15	4,80	C5-benzeno (isom. 5)	C11H16	0,07
23,40	5,46	Propenil Benzeno	C9H10	1,84
24,90	5,19	C1 propenil benzeno (isom. 2)	C10H12	0,08
25,65	5,12	C1 propenil benzeno (isom. 3)	C10H12	0,07
27,15	5,28	C1 propenil benzeno (isom. 4)	C10H12	0,43
27,00	5,01	C2-propenil benzeno (isom. 1)	C11H14	traços
27,90	4,95	C2-propenil benzeno (isom. 2)	C11H14	0,03
16,50	5,08	estireno	C8H8	0,31
19,20	4,90	C1 estireno (isom. 1)	C9H10	0,26
21,90	5,15	C1 estireno (isom. 2)	C9H10	1,84
22,05	5,18	C1 estireno (isom. 3)	C9H10	2,20
23,25	4,93	C2 estireno (isom. 1)	C10H12	0,06
24,30	5,06	C2 estireno (isom. 2)	C10H12	0,18
24,60	4,99	C2 estireno (isom. 3)	C10H12	0,23
25,20	5,10	C2 estireno (isom. 4)	C10H12	0,05
26,10	5,18	C2 estireno (isom. 5)	C10H12	0,07
26,25	5,32	C2 estireno (isom. 6)	C10H12	1,31
26,85	5,28	C2 estireno (isom. 7)	C10H12	0,40
28,80	5,44	C2 estireno (isom. 8)	C10H12	0,72
29,70	5,10	C3-estireno (isom. 1)	C11H14	traços
30,45	5,20	C3-estireno (isom. 2)	C11H14	0,02
30,75	5,19	C3-estireno (isom. 3)	C11H14	0,08
31,20	5,18	C3-estireno (isom. 4)	C11H14	0,02
23,85	5,69	indano (isom. 1)	C9H10	1,53
24,00	5,49	indano (isom. 2)	C9H10	0,54
26,25	5,36	C1- indano (isom. 1)	C10H12	1,27
26,55	5,42	C1- indano (isom. 2)	C10H12	0,62
29,70	5,80	C1- indano (isom. 3)	C10H12	0,14
31,35	5,37	C2-indano (isom. 1)	C11H14	0,41
31,50	5,45	C2-indano (isom. 2)	C11H14	0,15
31,80	5,50	C2-indano (isom. 3)	C11H14	0,15
33,45	5,45	C2-indano (isom. 4)	C11H14	0,04

35,10	5,93	C3-indano (isom. 1)	C12H16	0,03
35,25	5,89	C3-indano (isom. 2)	C12H16	0,03
36,60	5,49	C3-indano (isom. 3)	C12H16	0,02
24,45	6,28	Indeno	C9H8	3,86
26,25	5,80	C1 indeno	C10H10	0,30
31,20	5,78	C2-indeno (isom. 1)	C11H12	0,21
32,85	6,30	C2-indeno (isom. 2)	C11H12	0,09
33,60	5,76	C2-Indeno (isom. 3)	C11H12	0,08
34,20	6,16	C2-indeno (isom. 4)	C11H12	0,19
34,50	6,17	C2-indeno (isom. 5)	C11H12	0,15
35,40	6,22	C2-Indeno (isom. 6)	C11H12	0,25
35,70	6,56	C2-Indeno (isom. 7)	C11H12	0,02
37,05	6,03	C3-indeno (isom. 1)	C12H14	0,04
37,50	6,17	C3-indeno (isom. 2)	C12H14	0,07
38,40	6,13	C3-indeno (isom. 3)	C12H14	0,02
39,15	6,09	C3-indeno (isom. 4)	C12H14	0,05
39,45	6,20	C3-indeno (isom. 5)	C12H14	0,02
40,65	6,27	C3-indeno (isom. 6)	C12H14	traços
30,00	6,29	dihidro naftaleno (isom. 1)	C10H10	3,07
34,95	6,08	C1-dihidro naftaleno (isom. 1)	C11H12	0,97
35,40	6,47	C1-dihidro naftaleno (isom. 2)	C11H12	0,07
36,30	6,47	C1-dihidro naftaleno (isom. 3)	C11H12	traços
30,30	6,07	tetra hidro naftaleno	C10H12	0,19
31,35	6,97	naftaleno	C10H8	3,35
36,60	7,17	C1-naftaleno (isom. 2)	C11H10	0,66
40,80	6,96	C2- naftaleno (isom. 1)	C12H12	1,24
40,95	7,23	C2- naftaleno (isom. 2)	C12H12	0,02
41,85	7,14	C2- naftaleno (isom. 3)	C12H12	0,19
42,75	7,25	C2- naftaleno (isom. 4)	C12H12	0,02
47,10	7,20	C3-naftaleno (isom. 2)	C13H14	0,02
45,30	6,89	C3-naftaleno (isom. 1)	C13H14	0,05
40,20	7,32	bifenila	C12H10	0,03
41,10	6,85	C1-bifenila	C13H12	traços
45,00	7,29	C1-bifenila	C13H12	traços
42,30	7,53	acenafteno	C12H10	traços
Hidrocarbonetos (91 compostos)				59,11
6,45	2,29	dimetil amina	C2H7N	traços
6,45	2,32	isopropil amina	C3H9N	traços
7,35	3,14	propinamina	C3H5N	0,02
8,85	3,96	butenonitrila	C4H5N	traços

16,20	5,94	metil pirazida	C5H6N2	0,39
21,45	6,85	benzoni-trila	C7H5N	0,02
24,15	7,57	C1-pirazodona	C5H6N2O	0,02
Nitrogenados (7 compostos)				0,48

Tabela A6: Identificação dos picos na amostra BOE.

1tR (min)	2tR (s)	Composto	Formula	area %
7,83333	2,88	Ácido Butenóico (isomero 1)	C4H6O2	0,10
8,66667	3,45	Ácido Butenóico (isomero 2)	C4H6O2	0,08
10,1667	3,16	Ácido Pentenóico (isomero 1)	C5H8O2	0,04
11	3,38	Ácido Pentenóico (isomero 2)	C5H8O2	0,02
11,3333	3,49	Ácido Pentenóico (isomero 3)	C5H8O2	0,05
6,16667	1,91	Ácido Acético	C2H4O2	6,38
7,66667	2,72	Ácido Butanóico	C4H8O2	0,17
9	2,81	Ácido Pentanóico (isomero 1)	C5H10O2	0,01
9,16667	2,86	Ácido Pentanóico (isomero 2)	C5H10O2	0,02
11,8333	3,7	Ácido Pentenóico (isomero 4)	C5H8O2	0,05
12,5	3,27	Ácido Hexanóico	C6H12O2	0,03
13,8333	3,44	Ácido Pentanóico	C5H10O2	0,01
6,33333	2,44	Ácido Propanóico	C3H6O2	0,48
22,1667	5,39	Ácido Benzóico	C7H6O2	0,02
Ácidos Carboxílicos (14 compostos)				7,48
10,1667	4,29	Hexadienal	C6H8O	0,04
7,66667	4,03	Propanal	C3H6O	0,50
8,66667	3,76	Carbonil Furfural	C5H7ClO2	0,11
9,5	4,77	Butanal	C4H8O	0,31
12,8333	5,32	Benzaldeído	C7H6O	0,26
16,1667	6,13	Benzenoacetaldeído (isomero 1)	C8H8O	0,09
17,3333	5,85	C1-Benzaldeído	C8H8O	0,04
18,8333	5,44	Cinamaldeído	C9H8O	0,33
27,3333	6,33	C2-Benzaldeído	C9H10O	0,02
28,6667	7,99	Benzenoacetaldeído (isomero 2)	C8H8O	0,02
29	7,28	C1-Benzenodicarboxialdeído	C9H8O2	0,03
27,6667	7,11	C1-Metóxi Benzaldeído	C9H10O2	0,02
26,5	7,47	C1-Hidroxi benzaldeído (isomero 1)	C8H8O2	0,02
16,1667	5,88	hidroxi benzaldeído	C7H6O2	0,38
28,3333	7,39	hidroxi benzaldeído (isomero 2)	C7H6O2	0,12
8,33333	3,68	Furfual (isomero 1)	C5H4O2	0,24
10,6667	4,42	C1-furanocarboxaldeído	C6H6O2	0,00
11,1667	4,63	C1-Furancarboxaldeído (isomero 1)	C6H6O2	0,22
11,5	4,67	C1-furanocarboxaldeído (isomero 2)	C6H6O2	0,05
13	5,48	C1-furanocarboxaldeído (isomero 1)	C6H6O2	1,11
16,8333	5,82	C2-Furaldeído	C7H8O2	0,01
Aldeídos (21 compostos)				3,92
15,5	4,85	Ciclohexenil Etanona	C8H12O	0,05
7	2,66	Pentenona	C5H8O	0,35
7,16667	3,55	Pental	C5H8O	0,01
33,3333	5,81	Dimetoxi acetofenona (isomero 1)	C10H12O3	0,05

8,83333	3,58	C1-Ciclopentanona	C6H10O	0,06
8,83333	4,38	Ciclopentenona	C5H6O	5,17
9,83333	4,2	C1-Ciclopentenona (isomero 1)	C6H8O	0,04
11	4,64	C1-ciclopentenona (isomero 2)	C6H8O	0,67
12,3333	4,51	C2-Ciclopentenona (isomero 4)	C7H10O	0,08
12,5	4,27	C2-Ciclipentenona (isomero 1)	C7H10O	0,01
14,3333	5,22	C2-Ciclipentenona (isomero 2)	C7H10O	0,25
14,6667	6,13	C2-Dihidro Furanona	C6H8O2	0,40
15,5	5,63	C2-Ciclopentenona (isomero 5)	C7H10O	0,05
16,1667	5,75	C2-Ciclopentenona (isomero 3)	C7H10O	0,66
17,1667	5,26	C3-Ciclopentenona	C8H12O	0,08
13,3333	5,59	C1 Ciclopentenona	C6H8O	0,44
26,8333	8,4	Dihidro Indenona	C9H8O	0,17
27,5	5,78	C2-Dihidro Indenona (isomero 1)	C11H12O	0,04
27,8333	7,59	C1-Dihidro Indenona (isomero 1)	C10H10O	0,02
28	5,81	C2-Dihidro Indenona (isomero 2)	C11H12O	0,12
28,5	7,69	C1-Dihidro Indenona (isomero 2)	C10H10O	0,05
32	5,75	C3-Dihidro Indenona	C12H14O	0,01
32,3333	8,55	C1-Indanona	C10H10O	0,04
34,6667	7,17	C1-Metoxi Indanona	C11H12O2	0,28
11,5	5,32	C1-ciclopentenodiona	C5H6O2	0,62
12,8333	4,83	C1-Ciclopentanodiona (isomero 1)	C6H8O2	0,05
15,6667	5,96	C1-Ciclopentanodiona (isomero 2)	C6H8O2	0,95
16,1667	6,62	C2-furanodiona	C6H6O3	0,04
10,3333	4,98	Ciclopentenodiona	C5H4O2	0,14
28,5	9,05	Anidrido Ftálico	C8H4O3	0,01
9,66667	4,46	C1-Furanona (isomero 4)	C5H6O2	0,49
11,1667	6,74	Butirolactona	C4H6O2	0,05
11,3333	7	Furanona	C4H4O2	1,03
12,3333	6,21	C1-Furanona (isomero 1)	C5H6O2	0,31
13,6667	6,92	C1-Furanona (isomero 2)	C5H6O2	0,20
16,6667	8,03	C1-Furanona (isomero 3)	C5H6O2	0,12
16,8333	7,08	C2-Hidroxi Butirolactona	C6H8O2	0,01
24,6667	8,34	Coumarona	C8H6O2	0,05
25,5	7,47	C1-benzofuranona (isomero 1)	C9H8O2	0,03
40,5	0,08	C1-benzofuranona (isomero 2)	C9H8O2	0,02
23,6667	7,91	Benzofuranona	C8H6O2	0,02
11,3333	5,14	Hidroxi Ciclopentenona	C5H6O2	0,02
19,6667	5,91	C2-Hidroxi Ciclopentenona	C7H10O2	0,13
11,8333	5,3	Ciclohexenona	C6H8O	0,11
15,6667	6,5	Ciclohexadienona (isomero 2)	C6H6O2	0,08
17	6,14	C1-Ciclohexanona	C7H10O	0,04
13,6667	6,55	Ciclohexenodiona	C6H6O2	0,21

14,3333	5,6	Ciclohexadienona	C6H8O2	0,03
10,1667	4,69	Dihidro piranona (isomero 1)	C5H8O2	0,03
10,8333	5,22	Dihidro piranona (isomero 2)	C5H6O2	0,03
12,3333	6,14	Dihidro piranona (isomero 3)	C5H6O2	0,25
13,5	6,89	Hidro Piranona	C5H4O2	0,03
15,3333	6,19	C1-Dihidro Piranona	C6H8O2	0,04
19,6667	6,68	Maltol	C6H6O3	0,15
19,5	7,67	Dihidro pirano Carboxaldeído	C6H8O2	0,03
38,8333	0,09	Hidroxi Benzopiranona	C9H6O3	0,03
8,66667	4	Anidrido Maléico	C4H2O3	0,07
7,5	3,59	C1-Tetrazol	C2H4N4	0,17
17,1667	6,17	Acetofenona	C8H8O	0,06
20,3333	6,09	C1-Fenil Etanona (isomero 1)	C9H10O	0,01
21,6667	6,22	Fenil Propanona	C9H10O	0,01
22	6,31	C1-Fenil Etanona (isomero 2)	C9H10O	0,09
6	2,47	Hidróxi Propanona	C3H6O2	0,12
Cetonas (63 compostos)				14,96
36	0,23	Levogluosano	C6H10O5	0,20
19,5	7,96	Levogluosanona	C6H6O3	0,01
24	8,31	Dianidro Glicopiranose	C6H8O4	0,12
24,6667	8,49	Anidro Galactosano	C6H8O4	0,18
Derivados Açucar (4 compostos)				0,50
6,66667	2,46	Butanoato de metila (isomero 1)	C5H8O2	0,04
7,33333	2,66	Butenoato de metila (isomero 2)	C5H8O2	0,31
13	5,07	Propanoato de etenila	C5H8O2	0,54
18,5	5,71	Benzoato de metila	C8H8O2	0,03
34	8,17	acetil eugenol	C12H14O3	0,74
38,5	9,02	Dimetóxi acetofenona (isomero 2)	C10H12O3	0,00
ésteres (6 compostos)				1,68
14,6667	4,71	C1-metóxi benzeno (isomero 2)	C8H10O	0,08
19	4,95	Dimetil anisol	C9H12O	0,34
19,5	5,1	Dimetóxi Fenol (isomero 1)	C9H12O	0,07
20,1667	5,28	C2-Anisol	C9H12O	0,01
21	5,57	C1-metóxi benzeno	C8H10O	1,69
23	4,97	C3-Metóxi Fenol (isomero 1)	C10H14O	0,06
23,1667	5,1	C3-anisol	C10H14O	0,01
23,5	5,22	C3-metóxi benzeno (isomero 1)	C10H14O	0,05
24,3333	5,55	C3-metóxi benzeno (isomero 2)	C10H12O	0,02
20,8333	6,57	Dimetoxi Benzeno	C8H10O2	0,12
25	6,42	C1-Dimetoxi benzeno (isomero 1)	C9H12O2	0,45
28,1667	6,35	C1-Dimetoxi benzeno (isomero 2)	C9H12O2	0,06
28,6667	6,37	C4-Dimetóxi Benzeno (isomero 2)	C10H14O2	0,13
29	5,77	C4-Dimetóxi Benzeno (isomero 3)	C10H14O2	0,12

30	5,99	C4-Dimetóxi Benzeno (isomero 4)	C10H14O2	0,19
31,3333	6,22	C4-Dimetóxi Benzeno (isomero 5)	C10H14O2	0,01
33,8333	5,79	C3-Dimetóxi benzeno (isomero 4)	C11H16O2	0,07
35	6,51	C3-dimetoxi benzeno (isomero 1)	C11H14O2	0,14
35,8333	7,12	C3-dimetoxi benzeno (isomero 3)	C11H14O2	0,08
37,6667	5,83	C4-Dimetóxi Benzeno (isomero 1)	C12H18O2	0,01
37,8333	6,73	C3-dimetoxi benzeno (isomero 5)	C11H14O2	0,13
26,1667	6,35	C1-Dimetoxi Benzeno	C9H12O2	0,14
33,5	5,93	C3-Dimetóxi benzeno (isomero 2)	C11H16O2	0,02
45,8333	9,06	dimetóxi naftaleno	C12H12O2	0,10
36,5	5,76	Dimetóxi Propiofenona	C11H14O3	0,02
37	7,51	C1-trimetóxi benzeno	C10H14O3	1,59
7,83333	2,6	C3-Furano	C7H10O	0,48
10,1667	3,01	C4-Furano (isomero 1)	C8H12O	0,04
12,6667	4,84	C4-Furano (isomero 2)	C8H12O	0,02
6,33333	2,15	C2-Furano	C6H8O	0,13
9,33333	3,91	Furanometanol (isomero 1)	C5H6O2	0,80
14,1667	5	benzofuranona (isomero 2)	C8H6O	0,26
17,6667	6,23	Dihidro benzofurano (isomero 1)	C8H8O	0,05
19	5,52	C1-Benzofurano (isomero 1)	C9H8O	0,57
23,1667	5,65	C2-Benzofurano (isomero 2)	C10H10O	0,08
23,5	5,71	C2-Benzofurano (isomero 4)	C10H10O	0,16
23,8333	5,71	C2-Benzofurano (isomero 3)	C10H10O	0,30
24	5,88	C2-Benzofurano (isomero 4)	C10H10O	0,16
24,8333	6,01	C2-Benzofurano (isomero 1)	C10H10O	0,00
29	7,52	C1-Benzofurano (isomero 2)	C9H8O	0,01
24,1667	6,19	Dihidro benzofurano (isomero 2)	C8H8O	0,10
26	7,31	Metoxi benzofuranona	C9H8O2	0,52
11	4,76	Furanil etanona	C6H6O2	0,73
13,3333	4,8	C1-Acetil furano	C7H8O2	0,05
13,5	5,27	metanoato de furfúria	C6H6O3	0,14
10,5	3,71	Tetrahidro dimetóxi Furano	C6H12O3	0,24
39,3333	7,77	C2-Metóxi Benzofurano	C11H12O2	0,02
29,8333	7,25	C1-Hidroxibenzofurano (isomero 1)	C9H8O2	0,01
30	7,33	C1-Hidroxibenzofurano (isomero 2)	C9H8O2	0,06
32,8333	7,6	C1-Hidroxibenzofurano (isomero 3)	C9H8O2	0,05
11,3333	5,6	Furanometanol (isomero 2)	C5H6O2	0,05
40,8333	7,84	Xanteno	C13H10O	0,02
Éteres (52 compostos)				10,72
21,1667	6,15	C1-Hidróxi Benzaldeído (isomero 2)	C8H8O2	0,07
32,3333	7,5	C1-hidroxi Acetofenona (isomero 2)	C8H8O2	0,05
20,1667	5,41	C1-hidroxi Acetofenona (isomero 3)	C9H10O2	0,00
21,5	6,53	Hidroxi Fenil Etanona (isomero 1)	C8H8O2	0,19

26,5	6,38	C1-Hidroxi Acetofenona (isomero 4)	C9H10O2	0,01
26,6667	6,68	C1-Hidroxi Fenil Etanona	C9H10O2	0,30
29,6667	5,93	C1-hidroxi Acetofenona (isomero 1)	C9H10O2	0,02
30,3333	7,11	hidroxibenzilideno propanona (isomero 1)	C10H10O2	0,56
32	6,45	C2-Hidróxi Acetofenona	C10H12O2	0,07
32,1667	7,82	Hidroxi Fenil Etanona (isomero 2)	C8H8O2	0,04
35,3333	7,92	hidroxibenzilideno propanona (isomero 2)	C10H10O2	0,01
20	5,76	C2-Benzenodiol (isomero 1)	C8H10O2	0,01
23,5	6,25	Benzenodiol	C6H6O2	2,60
26,3333	6,26	C1-Benzenodiol (isomero 1)	C7H8O2	1,21
27,3333	7,12	Hidroquinona	C6H6O2	0,10
27,6667	5,65	C1-Benzenodiol (isomero 2)	C7H8O2	0,04
27,6667	6,25	C1-Benzenodiol (isomero 3)	C7H8O2	1,33
28,5	5,84	C1-Benzenodiol (isomero 4)	C7H8O2	0,15
30,1667	6,63	C2-Benzenodiol (isomero 3)	C8H10O2	0,46
30,1667	7,46	C1-Benzenodiol	C7H8O2	0,06
31,3333	6,93	C2-Benzenodiol (isomero 4)	C8H10O2	0,22
31,5	6,56	C2-Benzenodiol (isomero 2)	C8H10O2	0,22
32,5	6,82	C2-Benzenodiol (isomero 5)	C8H10O2	0,22
35,1667	6,57	C3-Benzenodiol	C9H12O2	0,14
37,6667	0,38	ácido dihidroxi benzóico	C7H6O4	0,00
26,6667	6,04	Dihidroxiacetofenona (isomero 1)	C8H8O3	0,92
26,6667	6,93	Dihidroxiacetofenona (isomero 2)	C8H8O3	0,12
36,5	8,39	Dihidroxiacetofenona (isomero 3)	C8H8O3	0,02
26	7,23	Metoxi Benzenodiol (isomero 1)	C7H8O3	0,52
32,1667	8,27	Metóxi Benzenodiol (isomero 2)	C7H8O3	0,01
18,1667	6,26	Metoxi Fenol (isomero 1)	C7H8O2	6,10
19,1667	5,49	Metoxi Fenol (isomero 2)	C7H8O2	0,33
23,8333	8,19	C1-Metoxi Fenol (isomero 2)	C8H10O2	0,01
24,6667	6,76	Metoxi Fenol (isomero 3)	C7H8O2	0,12
24,6667	7,71	C1-Metoxi Fenol (isomero 3)	C8H10O2	0,02
26	6,03	C2-metóxi fenol (isomero 1)	C9H12O2	0,27
26,6667	6,26	C2-metóxi fenol (isomero 2)	C9H12O2	4,12
28,3333	6,81	Metoxi Vinil Fenol	C9H10O2	2,63
28,6667	6,88	C1-Metóxi Fenol (isomero 4)	C8H10O2	0,12
30,5	6,04	C3-Metóxi Fenol (isomero 2)	C10H14O2	1,25
31	6,7	C2-metóxi fenol (isomero 3)	C9H12O2	0,08
32,3333	6,7	Metóxi Propenil Fenol (isomero 2)	C10H12O2	1,38
32,8333	6,66	Metóxi Propenil Fenol (isomero 1)	C10H12O2	0,05
33,5	7,07	C2-metóxi Fenol	C9H12O2	0,06
34	7,21	Metoxi Propenil Fenol (isomero 3)	C10H12O2	5,71
34,5	8,53	C3-Metóxi Fenol (isomero 3)	C10H14O2	0,50
37,3333	6,71	C1-Metóxi Propenil Fenol (isomero 2)	C11H14O2	0,05

38,5	6,42	C3-Metóxi Fenol (isomero 4)	C10H14O2	0,01
38,5	8,16	C4-Hidroxi Anisol	C11H16O2	0,78
40,5	8,09	C3-Metóxi Fenol (isomero 5)	C10H14O2	0,01
22,1667	6,03	C1-Metoxi Fenol (isomero 1)	C8H10O2	1,03
33,5	6,19	C1-Metóxi Propenil Fenol (isomero 1)	C11H14O2	0,02
41,6667	8,65	ácido hidróxi metóxi benzóico (isomero 2)	C9H10O4	0,99
43,5	7,27	ácido hidróxi metóxi benzóico (isomero 3)	C9H10O4	0,01
42,5	8,96	C3-Hidroxi Metoxi Fenol (isomero 2)	C10H12O3	0,04
32	8,89	Hidróxi Metóxi Benzaldeído	C8H8O3	1,61
44,8333	9,88	Hidróxi Metóxi cinamaldeído	C10H10O3	1,92
34,6667	5,97	Hidroxi Metoxi Fenil Etanona (isomero 1)	C10H12O3	0,07
35,5	8,79	metoxi hidroxi fenil etanona (isomero 1)	C9H10O3	0,94
37,3333	8,69	Hidroxi Metoxi Fenil Etanona (isomero 2)	C10H12O3	0,98
39,1667	8,4	metoxi hidroxi fenil etanona (isomero 2)	C9H10O3	0,64
29,5	6,87	Dimetóxi Fenol (isomero 2)	C8H10O3	0,13
30	8,25	Dimetóxi Fenol (isomero 3)	C8H10O3	2,86
40	7,68	Dimetóxi Propenil Fenol (isomero 1)	C11H14O3	0,61
41,8333	7,96	Dimetóxi Propenil Fenol (isomero 2)	C11H14O3	0,47
43,5	8,35	Dimetóxi Propenil Fenol (isomero 3)	C11H14O3	1,96
53	0,81	Dimetóxi Hidroxi Cinamaldeído	C11H12O4	0,34
42,3333	0,1	Dimetoxi hidroxi Benzaldeído	C9H10O4	0,42
47,8333	9,39	Dimetoxi hidroxi fenil etanona	C10H12O4	0,22
36,6667	8,09	Hidroxi Metoxi Benzoato de metila	C9H10O4	0,21
39	8,76	C3-Hidroxi Metoxi Fenol (isomero 1)	C10H12O3	0,60
38,8333	8,19	ácido hidróxi metóxi benzóico (isomero 1)	C8H8O4	0,07
23	6,43	Hidroxi benzenometanol	C7H8O2	0,67
16,6667	5,26	C1-Fenol (isomero 1)	C7H8O	1,18
17,6667	5,42	C1-fenol (isomero 2)	C7H8O	3,50
19	5,62	C2-Fenol (isomero 1)	C8H10O	0,64
20,5	5,41	C2-Fenol (isomero 2)	C8H10O	0,11
21,8333	5,6	C2-Fenol (isomero 3)	C8H10O	0,70
22,3333	5,84	C2-Fenol (isomero 4)	C8H10O	0,40
22,5	5,77	C3-Fenol (isomero 10)	C9H12O	0,04
23,3333	5,81	C3-Fenol (isomero 6)	C9H12O	0,45
24,1667	5,53	C3-Fenol (isomero 1)	C9H12O	0,03
24,5	6,14	C3-Fenol (isomero 2)	C9H12O	0,04
25	5,72	C3-Fenol (isomero 11)	C9H12O	0,21
25,3333	6,14	C3-Fenol (isomero 4)	C10H14O	0,04
27,3333	5,88	C3-Fenol (isomero 7)	C10H14O	0,05
28,1667	5,73	C3-Fenol (isomero 9)	C10H14O	0,04
28,1667	6,46	C3-Fenol (isomero 5)	C9H10O	0,05
28,8333	5,75	C4-Fenol (isomero 2)	C10H14O	0,07
29,6667	6,46	C3-Fenol (isomero 8)	C9H10O	0,21

32,6667	6,58	C4-Fenol (isomero 1)	C10H12O	0,04
36,3333	8,7	Naftalenol	C10H8O	0,02
40,3333	8,66	C1-Naftol (isomero 1)	C11H10O	0,02
41,3333	9,12	C1-Naftol (isomero 2)	C11H10O	0,02
42	9,22	Metóxi Naftalenol	C11H10O2	0,13
25,8333	5,7	C3-Fenol (isomero 3)	C9H12O	0,14
Fenóis (96 compostos)				58,27
7,16667	2,59	Tolueno	C7H8	0,70
10,3333	3,46	Xileno (isomero 2)	C8H10	0,13
12,8333	3,71	C3-Benzeno	C9H12	0,14
14	3,98	C3-Benzeno (isomero 1)	C9H12	0,10
15,1667	4,36	C3-Benzeno (isomero 1)	C9H12	0,02
15,3333	4,57	Propenil Benzeno (isomero 1)	C9H10	0,02
15,6667	4,83	Propenil Benzeno (isomero 1)	C9H10	0,06
16,5	4,04	C4-Benzeno (isomero 1)	C10H14	0,03
18	4,33	C3-Benzeno	C10H14	0,01
20,3333	5,1	C4-Benzeno (isomero 3)	C10H12	0,02
20,8333	5,25	C4-Benzeno (isomero 4)	C10H12	0,01
9,5	3,2	Xileno (isomero 1)	C8H10	0,26
20	4,84	C4-Benzeno (isomero 2)	C10H12	0,01
25,6667	5,7	C2-Indeno	C11H12	0,03
6	2,09	Benzeno	C6H6	0,02
22,3333	6,59	Naftaleno	C10H8	0,09
27,1667	6,69	C2-Indeno (isomero 1)	C11H10	0,09
28	6,95	C2-Indeno (isomero 2)	C11H10	0,04
hidrocarbonetos (18 compostos)				1,77
6	2,25	Tiofeno	C4H4S	0,37
7,33333	2,76	C1-Tiofeno	C5H6S	0,32
Sulfurados (2 compostos)				0,70

Tabela A7: Identificação dos picos na amostra FAE-LLE.

1tR (min)	2tR (s)	nome	formula	área %
7,83333	2,7	acido pentanoico	C5H10O2	0,11
8,66667	3,59	acido hexanoico	C6H12O2	0,03
6,16667	2,67	ácido acético	C2H4O2	0,00
9,33333	3,49	acido butanoico	C4H6O2	0,08
11	4,97	ácido pentenóico	C5H8O2	0,12
20,1667	5,22	ácido heptanoico	C7H14O2	0,01
20,6667	4,9	metanoato de butadinila	C5H8O4	0,08
11,5	5,88	Ácido Pentadienóico (isomero 1)	C5H6O2	2,33
11,8333	5,99	Ácido Pentadienóico (isomero 2)	C5H6O2	0,43
18,8333	5,54	ácido oxo pentanoico (isomero 1)	C5H8O3	0,04
19,3333	5,26	ácido oxo pentanoico (isomero 2)	C5H8O3	0,26
ácidos carboxilicos (11 compostos)				3,50
7,16667	3,01	alcool propargílico	C3H4O	0,35
10,3333	4,49	heptenol	C7H14O	0,08
álcoois (2 compostos)				0,43
9,5	5	heptanal	C8H16O	0,72
7,33333	4,26	propanal	C3H6O	0,03
10,5	5,41	glutaraldeído	C5H8O2	0,04
16,1667	6,16	benenoacetaldéido	C8H8O	0,01
22,6667	5,67	ácido benzoico	C7H6O2	0,11
24,3333	6,21	C2-Benzaldeído	C8H8O	0,09
26,6667	7,52	C1-hidroxibenzaldeído	C8H8O2	0,01
8,66667	4,19	Furfural	C5H4O2	0,40
aldeidos (7 compostos)				1,41
9,66667	4,08	anidrido propanoico	C6H10O3	0,32
10,5	4	anidrido butanoico	C8H14O3	0,01
anidrido (2 compostos)				0,33
11,3333	3,85	C2-octenona	C8H14O	0,02
15,6667	5,68	heptadienona	C7H12O2	0,13
11	4,66	C1-ciclopentenona (isomero 1)	C6H8O	0,05
11,3333	7,54	furanona (isomero 2)	C4H4O2	2,74
11,8333	5,7	hidroxi ciclopentenona	C5H6O2	3,05
13,8333	6,94	C1-furanona (isomero 1)	C5H6O2	0,44
8,83333	4,33	Ciclopentenona	C5H6O	0,55
11,1667	6,94	butirolactona	C4H6O2	0,16
15,5	5,67	C2-ciclopentenona	C7H10O	0,08
16,1667	5,79	C2-Ciclopentenona (isomero 1)	C7H10O	2,35
40,8333	9,75	Hidroxi Indanona	C9H8O2	0,04
10,3333	4,99	Ciclopentenediona	C5H4O2	0,03
12,3333	6,26	C2-dihidro furandiona	C5H4O3	0,57
13	4,99	C1-ciclopentadienona (isomero 1)	C6H8O2	0,15

17	5,3	C2-ciclopentadienona	C7H10O2	0,37
22,5	6,18	C2-metoxi furanona	C7H10O3	0,18
7,5	3,69	furanona (isomero 1)	C4H4O2	0,25
12,3333	6,35	C1-furanona (isomero 2)	C5H6O2	0,51
12,8333	6,33	C1-dihidro furanona	C5H8O2	0,01
18,3333	7,61	C2-dihidro furandiona (isomero 3)	C6H8O2	0,06
19,5	7,74	C2-furanona (isomero 2)	C6H8O2	0,07
20,5	9,07	acetil dihidro furanona	C6H8O3	0,13
18	5,5	C2-Hidroxi ciclopentenona (isomero 2)	C7H10O2	0,08
18,3333	6,75	C2-hidroxi furanona	C6H8O3	0,12
10,1667	4,7	Dihidro piranona (isomero 2)	C5H8O2	0,09
10,8333	5,25	Dihidro piranona (isomero 1)	C5H6O2	0,10
13,5	6,92	hidro piranona	C5H4O2	0,19
15,3333	6,36	C1-ciclohexenona (isomero 2)	C7H10O	0,13
15,5	6,38	C1-dihidro piranona	C6H8O2	0,50
19	7,65	C1-ciclopentadienona (isomero 2)	C6H8O2	0,04
19,1667	6,54	ácido C2-fumárico	C6H8O4	0,39
14,3333	6,91	Piranona (isomero 1)	C5H4O2	0,03
14,8333	6,51	Piranona (isomero 2)	C5H4O2	0,02
23,8333	6,42	C1-dihidroxi piranona	C6H6O4	2,73
11,3333	5,62	Ciclohexadienona (isomero 1)	C6H6O2	0,04
13,5	6,63	Ciclohexadienona (isomero 2)	C6H6O2	0,03
15,6667	6,54	Ciclohexadienona (isomero 3)	C6H6O2	0,04
21	8,15	C2-piranona	C7H8O2	0,07
21,5	8,1	Dihidro piranocarboxaldeído	C6H8O2	0,05
8,66667	4,04	anidrido maleico	C4H2O3	0,51
17,6667	7,41	C1-hidroxi dihidro furanona (isomero 1)	C5H8O3	1,11
25,6667	8,9	metanoato de butirolactonoato	C6H8O4	0,05
25,1667	8	ácido butirolactonico etanoico	C5H6O4	0,11
25	8,69	C1-hidroxi dihidro furanona (isomero 2)	C5H8O3	0,46
9,66667	4,53	acetiloxi propanona	C5H8O3	0,28
6,33333	2,26	hexanona	C6H12O	0,07
6	2,47	Hidroxi propanona	C3H6O2	0,10
27	8,25	dihidro piranona	C9H8O	0,11
24,8333	8,26	coumarona	C8H6O2	0,02
25,5	7,48	C1-benzofuranona	C9H8O2	0,08
13,1667	5,74	C1-ciclopentenona (isomero 2)	C6H8O	0,53
14,3333	5,22	C2-Ciclopentenona (isomero 2)	C7H10O	0,08
16,1667	6,67	C2-furandiona	C6H6O3	0,10
16,1667	6,86	C2-furanona (isomero 1)	C6H8O2	0,05
16,6667	8,23	C1-Furanona	C5H6O2	1,18
19,8333	6	C2-Hidroxi ciclopentenona	C7H10O2	0,25
17	6,22	C1-Ciclohexenona (isomero 1)	C7H10O	0,03

19,8333	6,81	maltol	C6H6O3	0,42
14,6667	6,22	C2-dihidro furandiona (isomero 2)	C6H8O2	0,55
7,33333	3,14	hidroxi butanona	C4H8O2	0,48
cetonas (60 compostos)				23,16
24,8333	8,01	dianidro glicopiranoose	C6H8O4	1,15
25,3333	8,29	anidro manosan	C6H10O5	0,94
26	7,09	diacetil ribopiranoose	C9H14O7	0,37
26,5	8,57	anidro galactosan	C6H10O5	0,10
28,6667	7,42	acetil ribopiranoose	C9H14O7	1,68
37,8333	8,76	alose	C6H12O6	0,22
38,5	8,92	Levoglucoosano	C6H10O5	0,87
40,6667	9,02	Levoglucoosanoa	C6H10O5	0,28
derivados açucar (8 compostos)				5,62
6,33333	2,53	dimetil carbonato	C3H6O3	0,11
11	4,44	butenoato de vinila	C6H8O2	0,32
14,3333	5,43	betenoato de metila	C5H8O2	0,06
11,5	4,19	hidroxi etanoato de propenila	C5H10O3	0,14
9,66667	3,5	propoxi propano	C6H12O	0,11
37,1667	8,16	metoxifenil propanona	C10H12O2	0,01
20,8333	6,58	dimetoxi benzeno	C8H10O2	0,08
26,6667	6,02	C1-dimetoxi benzeno (isomero 1)	C9H12O2	0,30
28,8333	6,29	C1-dimetoxi benzeno (isomero 2)	C10H14O2	0,05
29	5,78	C2-Dimetoxi benzeno	C10H14O2	0,17
30,3333	5,87	C1-dimetoxi benzeno (isomero 3)	C10H14O2	0,10
33,8333	5,78	C3-dimetoxi benzeno (isomero 1)	C11H16O2	0,02
36,5	7,91	C3-dimetoxi benzeno (isomero 2)	C11H16O2	0,38
37,8333	6,74	propenil dimetoxi benzeno	C11H14O2	0,04
38,6667	8,02	dihidroxi acetofenona	C10H12O3	0,33
44,6667	9,65	hidroxi metoxi benzenoato de metila	C10H12O4	0,04
34,1667	7,95	trimetoxi benzeno	C9H12O3	2,46
47,8333	9,97	C1-trimetoxi benzeno	C10H14O3	0,56
6	2,06	C1-dihidro furano	C5H8O	0,06
9,33333	3,7	tetrahidrofuranometanol	C5H10O2	0,04
19	5,19	Ácido furanocarboxílico	C5H4O3	0,11
9,5	4,03	furanometanol	C5H6O2	1,83
13	5,47	C1-furfural	C6H6O2	0,54
18,1667	7,86	furanodicarboxaldeído	C6H4O3	0,04
11	4,77	furanil etanona	C6H6O2	0,14
14,8333	5,28	furanil propanona	C7H8O2	0,01
18,1667	6,6	furfuril hidroximetil cetona (isomero 1)	C6H6O3	0,14
18,3333	6,79	furfuril hidroximetil cetona (isomero 2)	C6H6O3	0,27
24,5	6,23	butanoato de furfuranila	C9H12O3	0,04
éteres (compostos)				8,53

35,8333	8,86	ácido hidroxibenzoico	C9H10O3	1,18
28,8333	7,14	Hidroxibenaldeído (isomero 1)	C7H6O2	0,09
31,5	7,39	Hidroxibenaldeído (isomero 2)	C7H6O2	0,17
39	9,89	hidroxihidrobenzopirano (isomero 2)	C9H6O3	0,07
42,6667	10,76	hidroxihidrobenzopirano (isomero 1)	C9H6O3	0,19
30,3333	7,1	hidroxibenzilidenoacetona	C10H10O2	0,13
32,6667	7,57	hidroxifeniletanona	C8H8O2	0,21
34,6667	8,08	hidroxiacetofenona	C8H8O2	0,09
21,8333	6,56	Dihidroxibenaldeído	C7H6O3	0,33
24,6667	5,57	Benzenodiol	C6H6O2	2,99
26,5	6,45	C1-benzenodiol (isomero 1)	C7H8O2	3,23
28	6,36	C1-benzenodiol (isomero 2)	C7H8O2	3,85
28,3333	6,91	C2-benzenodiol (isomero 2)	C8H10O2	0,71
28,5	6,62	C2-benzenodiol (isomero 3)	C8H10O2	0,12
28,5	6,95	Benzenodiol (isomero 2)	C6H6O2	0,02
30	6,46	C2-benzenodiol (isomero 2)	C8H10O2	0,74
30,5	6,42	C2-hidroquinona (isomero 2)	C8H10O2	0,62
30,8333	7,07	C1-benzenodiol	C7H8O2	0,25
31,8333	6,7	C2-benzenodiol (isomero 4)	C8H10O2	0,38
32,8333	7,57	C2-hidroquinona (isomero 3)	C8H10O2	0,16
33	6,59	C2-benzenodiol (isomero 1)	C8H10O2	0,21
33,5	7,29	C2-hidroquinona (isomero 1)	C8H10O2	0,09
32	6,39	C2-benzenodiol (isomero 3)	C8H10O2	0,54
35,5	6,43	C3-Benzenodiol	C9H12O2	0,08
26,6667	7,11	dihidroxiacetofenona (isomero 2)	C8H8O3	1,23
31	6,72	dihidroxipropiofenona	C9H10O3	0,06
36,8333	8,25	dihidroxifeniletanona	C8H8O3	0,16
32,8333	7,84	Metóxi benzenodiol (isomero 2)	C7H8O3	0,12
26,6667	6,99	Metóxi benzenodiol (isomero 1)	C7H8O3	1,53
30,1667	8,41	dimetoxifenol	C8H10O3	2,46
40,1667	7,55	C2-fenol (isomero 1)	C11H14O3	1,22
43,6667	8,23	C2-fenol (isomero 2)	C11H14O3	0,63
33,6667	7,07	metanoato de hidroxibenzila	C8H8O3	0,06
37	9,86	hidroxidihidropirano	C9H8O3	0,29
22,6667	6,02	C1-metoxifenol (isomero 1)	C8H10O2	0,16
23,1667	6,02	C1-metoxifenol (isomero 2)	C8H10O2	2,03
23,5	5,74	C1-metoxifenol (isomero 2)	C8H10O2	0,11
24,8333	6,7	metoxifenol	C7H8O2	0,26
25	6,71	metoxifenilcarbamato	C11H15NO3	0,14
26	6,03	C2-metoxifenol (isomero 1)	C9H12O2	0,05
26,8333	6,2	C2-metoxifenol (isomero 2)	C9H12O2	0,76
28,8333	6,43	etoxifenol	C8H10O2	0,10
30,6667	7,28	C1-metoxifenol (isomero 3)	C8H10O2	0,09

34,6667	8,7	C3-metoxi fenol	C10H14O2	2,09
22,3333	5,93	C1-metoxi fenol (isomero 4)	C8H10O2	0,31
24,6667	7,78	C1-metoxi fenol (isomero 3)	C8H10O2	0,04
30,1667	6,44	C3-metoxi fenol (isomero 1)	C10H12O2	0,91
32,3333	6,71	C3-metoxi fenol (isomero 2)	C10H12O2	0,51
34	7,06	C3-metoxi fenol (isomero 2)	C10H12O2	1,45
36,1667	6,79	C2-metoxi fenol (isomero 3)	C9H12O2	0,03
39	8,76	C3-hidroxi metoxi fenol	C10H12O3	0,42
43	9,37	Dihidroxi metóxi acetofenona	C9H10O4	0,13
34,8333	6,94	ácido hidroxi metoxi benzoico (isomero 1)	C8H8O4	0,06
39,8333	8,21	ácido hidroxi metoxi benzoico (isomero 2)	C8H8O4	1,49
42	8,71	ácido hidroxi metoxi benzóico	C9H10O4	1,05
45,5	8,21	ácido hidroximetoxifenil propanoico	C10H12O4	0,08
41	8,21	alcool homovanilínico	C9H12O3	0,03
45,1667	10,11	Hidroxi metoxi cinamaldeído	C10H10O3	1,91
32,3333	8,92	vanilina	C8H8O3	1,51
35,8333	8,75	hidroxi metoxifenil etanona (isomero 1)	C9H10O3	1,86
37,6667	8,57	hidroxi metoxifenil propanona	C10H12O3	0,78
39,6667	8,33	hidroxi metoxifenil etanona (isomero 2)	C9H10O3	1,10
45,1667	10,17	hidroxi dimetoxi fenil etanona	C10H12O4	2,76
29,6667	6,82	dimetoxi fenol (isomero 1)	C8H10O3	0,31
30,6667	6,93	dimetoxi fenol (isomero 2)	C8H10O3	0,32
35,3333	7,92	dimetoxi fenol (isomero 3)	C8H10O3	0,07
46,5	9,38	ácido Dimetoxi hidroxi fenilacético	C10H12O5	0,06
48,1667	9,67	ácido dimetoxi hidroxi benzoico	C9H10O5	0,18
42,5	10,17	Hidroxi dimetoxi benzaldeido	C9H10O4	0,95
53,3333	10,61	Dimetoxi hidroxicinamaldeído	C11H12O4	0,41
50,3333	9,73	Dimetoxi fenoxi etilamina (isomero 2)	C10H15NO3	0,24
44	9,69	Dimetoxi fenoxi etilamina (isomero 1)	C10H15NO3	0,46
36,8333	8,04	metanoato de hidroxi-metoxi-benzoila	C9H10O4	0,41
28,3333	6,85	Metoxi vinil fenol	C9H10O2	1,12
43,5	7,96	ácido hidroxi metoxi fenilaceticoformico	C10H10O5	0,05
17	5,13	C1-fenol (isomero 1)	C7H8O	1,05
17,8333	5,32	C1-fenol (isomero 2)	C7H8O	1,31
17,8333	5,41	C1-fenol	C7H8O	0,29
19	5,64	C2-fenol (isomero 1)	C8H10O	0,27
20,6667	5,37	C2-fenol (isomero 4)	C8H10O	0,06
21	5,56	C2-fenol (isomero 3)	C8H10O	0,55
22	5,56	C2-fenol	C8H10O	0,33
22,3333	5,88	C2-fenol (isomero 2)	C8H10O	0,27
24,6667	6,04	C3-fenol (isomero 1)	C9H12O	0,08
25	5,73	C3-fenol (isomero 2)	C9H12O	0,13
25,3333	8,36	hidroxi tetrahydro piranona	C5H8O3	0,39

25,8333	5,98	C3-fenol (isomero 2)	C9H10O	0,04
26,3333	5,9	C3-fenol (isomero 1)	C9H12O	0,01
29,6667	6,53	C3-fenol (isomero 3)	C9H10O	0,17
34,6667	8,55	C4-fenol (isomero 2)	C10H14O	0,69
35	7,91	C4-fenol	C10H14O	0,04
26	5,63	C3-fenol	C9H12O	0,04
26	5,75	C3-fenol (isomero 3)	C9H12O	0,01
37,6667	6,82	C4-benzenotriol	C10H14O3	0,04
fenois (94 compostos)				56,78
6	2,2	Tiofeno	C4H4S	0,08
7,33333	2,74	C1-Tiofeno	C5H6S	0,02
sulfurados (2 compostos)				0,10
15,5	6,01	Pirrolcarboxaldeído	C5H5NO	0,01
8,5	3,56	C1-Ureia	C2H6N2O	0,13
nitrogenados (2 compostos)				0,14

Tabela A8: Identificação dos picos na amostra FAE-SPME.

1tR (min)	2tR (s)	Composto	Formula	Area %
6,6	2,25	acido oxalico	C2H2O4	3,40
6,9	2,58	ácido acético	C2H4O2	0,21
8,55	3,06	acido propanoico	C3H6O2	0,78
8,7	2,94	acido propenoico	C3H4O2	0,05
11,1	3,46	acido butanoico (isomero 1)	C4H8O2	0,14
13,05	4,06	acido butenoico	C4H6O2	0,02
13,2	4,11	acido butanoico (isomero 2)	C4H6O2	0,04
13,35	3,49	ácido pentanoico (isomero 2)	C5H10O2	0,01
15,3	3,81	acido pentanoico (isomero 1)	C5H10O2	0,06
16,65	4,12	ácido pentenoico (isomero 2)	C5H8O2	0,03
17,1	4,21	ácido pentenoico (isomero 1)	C5H8O2	0,05
17,85	4,3	ácido pentenoico (isomero 3)	C5H8O2	0,02
29,7	4,24	ácido octanoico	C8H16O2	0,01
ácidos carboxilicos (13 compostos)				4,82
22,2	4,12	octanol	C8H18O	0,32
Alcool 1 (composto)				0,32
6,45	2,56	hidroxi butanal	C4H8O2	2,72
11,85	5,19	furfural (isomero 1)	C5H4O2	0,03
12,45	5,75	furfural	C5H4O2	1,10
13,8	6,4	butanal	C4H8O	0,37
16,2	5,88	C1-furfural	C6H6O2	0,37
18,15	4,15	octanal	C8H16O	0,01
18,45	6,47	benzaldeido	C7H6O	0,32
22,65	6,66	hidroxi benzaldeido	C7H6O2	0,12
22,8	6,83	benenoacetaldéido	C8H8O	0,24
24	6,54	C1-benzaldeido	C8H8O	0,04
24,75	6,7	C1-benzaldeido (isomero 1)	C8H8O	0,04
25,8	6	fenil propenal	C9H8O	0,07
25,95	4,48	nonanal	C9H18O	0,03
28,35	6,62	C1-hidroxi benzaldeído (isomero 1)	C8H8O2	0,29
28,65	6,66	C1-hidroxi benzaldeído (isomero 2)	C8H8O2	0,08
29,4	6,54	C2-Benzaldeído	C9H10O	0,05
30,75	7,39	metoxi benzaldeido	C8H8O2	0,03
30,9	4,51	decanal	C10H20O	0,04
31,2	6,41	C1-benzaldeído (isomero 2)	C8H8O	0,12
35,25	7,31	C1-hidroxi benzaldeído (isomero 3)	C9H10O2	0,04
aldeídos (20 compostos)				6,12
7,05	2,7	anidrido acetico	C4H6O3	2,00
anidrido (1 composto)				2,00
7,95	3,18	pentadienona	C5H8O2	0,05
9,45	3,79	pentenona	C5H8O	0,03

10,35	5,25	furanona (isomero 2)	C4H4O2	0,05
10,5	4,27	hidroxi butanona	C4H8O2	0,04
11,1	4,76	ciclopentanona	C5H8O	0,01
13,05	5,78	Ciclopentenona	C5H6O	0,21
14,1	5,9	C1-furanona (isomero 1)	C5H6O2	0,06
15	6,55	Ciclopentenodiona	C5H4O2	0,05
15,9	6,63	Dihidro piranona (isomero 1)	C5H6O2	0,02
16,5	8,41	butirolactona	C4H6O2	0,06
16,65	8,68	Furanona (isomero 1)	C4H4O2	0,92
16,95	6,51	hidroxi ciclopentenona	C5H6O2	0,67
17,25	6,55	ciclohexenona	C6H8O	0,11
18	7,5	C1-furanona (isomero 4)	C5H6O2	0,32
18,9	5,7	C1-ciclohexanona (isomero 1)	C7H12O	0,06
19,5	6,49	C1-ciclopentenona	C6H8O	0,29
19,65	8,02	hidropiranona	C5H4O2	0,32
19,8	8,02	C1-furanona (isomero 3)	C5H6O2	0,13
19,8	7,6	Ciclohexadienona (isomero 1)	C6H6O2	0,11
20,4	6,18	C1-ciclohexenona (isomero 2)	C7H10O	0,19
20,7	5,97	C2-Ciclopentenona (isomero 2)	C7H10O	0,29
21	7,01	C2-dihidro furandiona	C6H8O2	0,33
22,2	6,29	C2-Ciclopentenona (isomero 1)	C7H10O	0,20
22,35	7,2	Ciclohexadienona (isomero 2)	C6H6O2	0,20
22,5	6,46	C1-ciclopentadienona	C6H8O2	0,89
22,95	6,35	C2-Ciclopentenona (isomero 3)	C7H10O	1,00
22,95	7,47	C2-furanona (isomero 1)	C6H8O2	0,03
22,95	7,25	C2-furandiona	C6H6O3	0,20
23,7	8,54	C1-furanona (isomero 2)	C5H6O2	0,11
24	6,79	acetofenona	C8H8O	0,27
24,15	5,72	C3-ciclopentenona	C8H12O	0,20
24,9	5,96	C2-hidroxi ciclopentenona (isomero 1)	C7H10O2	0,24
26,7	8,08	C2-furanona (isomero 2)	C6H8O2	0,05
26,7	6,95	C2-ciclohexenona (isomero 1)	C8H12O	0,10
26,85	5,56	C4-ciclopentenona	C9H14O	0,04
27	6,24	C2-Hidroxi ciclopentenona (isomero 2)	C7H10O2	0,24
27,15	6,88	benzil metil cetona	C9H10O	0,04
27,45	6,56	hidroxifenil etanona (isomero 1)	C9H10O	0,09
28,35	6,79	C2-ciclohexanona	C9H14O	0,18
28,8	7,27	C2-ciclohexenona (isomero 2)	C8H12O	0,01
29,4	6,66	hidroxifenil etanona (isomero 2)	C9H10O	0,54
30	7,56	C2-ciclohexenona (isomero 3)	C8H12O	0,03
30	6,72	hidroxifenil etanona (isomero 3)	C9H10O	0,13
32,55	7,25	coumarona	C8H6O2	0,10
33,45	5,84	hidroxi metoxi fenil etanona (isomero 1)	C11H12O	0,04

34,5	8,56	dihidro indenona	C9H8O	0,30
34,5	6,05	hidroxi metoxi fenil etanona (isomero 2)	C11H12O	0,19
35,1	6,04	C2-dihidro indenona (isomero 1)	C11H12O	0,14
35,4	7,84	C1-dihidro indenona	C10H10O	0,07
35,55	6,1	C2-dihidro indenona (isomero 2)	C11H12O	0,32
35,85	6,04	C2-dihidro indenona (isomero 3)	C11H12O	0,12
35,85	6,08	C2-dihidro indenona (isomero 5)	C11H12O	0,12
36	7,97	C1-indanona (isomero 1)	C10H10O	0,02
36,15	10,31	anidrido ftalico	C8H4O3	0,04
36,45	6,18	C2-dihidro indenona (isomero 4)	C11H12O	0,34
37,35	8,15	C1-indanona (isomero 2)	C10H10O	0,04
39,6	6,03	C3-dihidro indenona	C12H14O	0,10
41,55	7,35	C2-isobenzofuranona	C11H12O2	0,26
42,3	7,38	C1-metoxi indanona	C11H12O2	0,16
cetonas (59 compostos)				11,48
28,65	6,16	fenol etenil acetato	C10H10O2	0,01
30,9	6,28	metanoato de C1-benzila	C9H10O2	0,23
esteres (2 compostos)				0,24
5,85	2,14	furano	C4H4O	0,02
6,6	2,51	C1-furano	C5H6O	0,67
7,2	2,71	Tetrahidro furano	C4H8O	0,46
7,95	2,95	C2-furano (isomero 2)	C6H8O	0,04
8,25	3	C2-furano (isomero 1)	C6H8O	0,49
8,4	3,33	etioxi propanoato	C5H10O	0,05
11,1	3,53	C3-furano	C7H10O	0,21
15,75	5,81	furanyl etanona (isomero 1)	C6H6O2	0,01
16,2	5,97	furanyl etanona (isomero 2)	C6H6O2	0,44
18,15	6,1	C1-acetil furano (isomero 1)	C7H8O2	0,06
20,25	5,9	Benzofuranoacetaldeido (isomero 1)	C8H6O	0,06
21,45	5,99	C1-acetil furano (isomero 2)	C7H8O2	0,11
25,95	6,09	fenil propinol	C9H8O	3,51
28,05	6,93	dimetoxi benzeno	C8H10O2	0,52
28,95	6,73	dimetoxi benzeno	C8H10O2	0,14
29,4	6,06	Dimetoxi tolueno (isomero 1)	C9H12O2	0,09
30,45	6,04	C2-benzofurano (isomero 2)	C10H10O	0,09
30,9	6,08	C2-benzofurano (isomero 3)	C10H10O	1,31
31,2	6,09	C2-benzofurano (isomero 1)	C10H10O	0,62
31,5	6,18	C2-benzofurano (isomero 4)	C10H10O	0,18
31,8	5,85	metoxi propenil benzeno	C10H12O	0,06
32,4	6,74	C1-dimetoxi benzeno	C9H12O2	1,88
33,15	6,49	Dimetoxi tolueno (isomero 2)	C9H12O2	0,17
33,6	6,6	C1-dimetoxi benzeno	C9H12O2	0,49
34,8	5,99	Benzofuranoacetaldeido (isomero 2)	C10H8O2	0,02

36,45	6,11	C2-Dimetoxi benzeno (isomero 1)	C10H14O2	0,44
37,65	6,24	C2-Dimetoxi benzeno (isomero 2)	C10H14O2	0,63
38,1	7,64	metoxifenil propenal	C10H10O2	0,39
39	6,09	acido etil fenoxi acetico	C10H12O3	0,03
39,9	6,45	C3-dimetoxi benzeno (isomero 1)	C11H16O2	0,01
41,4	6,08	C3-dimetoxi benzeno (isomero 2)	C11H16O2	0,14
41,55	7,89	trimetoxi benzeno	C9H12O3	0,99
44,7	7,55	C1-trimetoxi benzeno	C10H14O3	0,18
eteres (33 compostos)				14,50
33,6	6,69	C1-benzenodiol	C7H8O2	0,49
39,6	8,81	vanilina	C8H8O3	0,25
37,65	8,39	Hidroxi Indanona	C9H8O2	0,13
36,75	6,16	C2-hidroxi acetofenona	C10H12O2	0,04
37,95	7,33	hidroxibenzilideno acetona	C10H10O2	0,80
28,8	6,92	hidroxifenil etanona	C8H8O2	0,20
34,05	6,66	C1-hidroxi acetofenona	C9H10O2	0,06
32,1	6,32	dihidroxi acetofenona	C8H8O3	0,10
38,55	7	dihidroxi propiofenona	C9H10O3	0,05
31,5	6,11	dihidroxifenil etanona	C8H8O3	0,18
33,6	7,35	Metóxi benzenodiol (isomero 1)	C7H8O3	0,10
29,1	6,88	Dihidroxi benzaldeído	C7H6O3	0,09
30,45	7,09	C1-metoxi fenol	C8H10O2	4,19
30	6,39	C1-metoxi fenol (isomero 1)	C8H10O2	0,55
29,55	6,47	C1-metoxi fenol (isomero 2)	C8H10O2	2,45
38,1	7,51	C1-metoxi fenol (isomero 3)	C8H10O2	0,06
33,45	6,38	C2-metoxi fenol (isomero 1)	C9H12O2	0,89
34,2	6,55	C2-metoxi fenol (isomero 2)	C9H12O2	5,66
34,8	6,05	C2-metoxi fenol (isomero 3)	C9H12O2	0,16
37,35	6,26	C3-metoxi fenol (isomero 1)	C10H14O2	0,50
37,8	6,73	C3-metoxi fenol (isomero 2)	C10H12O2	2,46
38,1	6,35	C3-metoxi fenol (isomero 3)	C10H14O2	2,49
38,4	6,44	C3-metoxi fenol (isomero 4)	C10H14O2	0,02
41,7	7,03	C3-metoxi fenol (isomero 5)	C10H12O2	0,19
42,3	7,64	C3-metoxi fenol (isomero 6)	C10H12O2	0,04
39,9	6,97	C3-metoxi fenol (isomero 7)	C10H12O2	1,14
41,55	7,25	C3-metoxi fenol (isomero 8)	C10H12O2	1,72
25,05	6,8	mequinol	C7H8O2	2,75
25,2	7,05	metoxi fenol (isomero 1)	C7H8O2	2,80
33,75	7,54	metoxi fenol (isomero 2)	C7H8O2	0,04
35,85	6,9	Metoxi vinil fenol (isomero 1)	C9H10O2	0,21
36,15	7,13	Metoxi vinil fenol (isomero 2)	C9H10O2	0,06
44,85	8,72	hidroxi metoxifenil propanona	C10H12O3	0,02
37,5	8,26	dimetoxi fenol	C8H10O3	1,15

24,75	5,9	alcool benzílico	C7H8O	4,48
25,05	6,85	C1-fenol (isomero 1)	C7H8O	0,59
25,2	5,7	C1-fenol (isomero 2)	C7H8O	0,19
23,55	5,97	C1-fenol (isomero 3)	C7H8O	3,35
35,55	5,88	C1-propiofenol (isomero 1)	C10H14O	0,03
36,45	6,02	C1-propiofenol (isomero 2)	C10H14O	0,09
25,95	6,26	C2-fenol (isomero 1)	C8H10O	0,62
28,2	6,06	C2-fenol (isomero 2)	C8H10O	1,88
29,55	5,84	C2-fenol (isomero 3)	C8H10O	0,10
29,7	6,19	C2-fenol (isomero 4)	C8H10O	0,44
27,75	5,8	C2-fenol (isomero 5)	C8H10O	0,27
29,25	5,92	C2-fenol (isomero 6)	C8H10O	1,56
33,45	5,91	C3-fenol (isomero 1)	C9H12O	0,21
35,25	6,68	C3-fenol (isomero 11)	C9H12O	0,01
34,05	6,2	C3-fenol (isomero 2)	C9H12O	0,18
32,85	6,44	C3-fenol (isomero 4)	C10H14O	0,18
33,3	6,26	C3-fenol (isomero 5)	C9H10O	0,15
33,75	6,23	C3-fenol (isomero 6)	C9H12O	0,05
35,7	6	C3-fenol (isomero 7)	C10H14O	0,15
31,65	5,82	C3-fenol (isomero 8)	C9H12O	0,09
19,95	5,65	fenol	C6H6O	5,85
34,8	6,2	C3-fenol (isomero 10)	C10H14O	0,15
30	6,07	C3-fenol (isomero 12)	C9H12O	0,02
31,95	5,93	C3-fenol (isomero 3)	C9H12O	0,39
32,55	6,01	C3-fenol (isomero 9)	C9H12O	0,13
fenol (59 compostos)				53,22
14,55	3,04	noneno (isomero 1)	C9H18	0,06
16,2	3,21	noneno (isomero 2)	C9H18	0,35
11,85	2,91	ocatono (isomero 1)	C9H18	0,13
12,15	2,96	ocatono (isomero 2)	C9H18	0,04
12,45	3,05	ocatono (isomero 3)	C9H18	0,10
16,65	3,23	octeno (isomero 1)	C8H16	0,02
17,55	3,32	octeno (isomero 2)	C8H16	0,40
18	3,33	octeno (isomero 3)	C8H16	0,06
23,7	3,06	decano (isomero 2)	C10H22	0,05
37,35	3,34	decano (isomero 3)	C10H22	0,04
24,45	3,14	Dodecano (isomero 1)	C12H26	0,05
26,85	3,32	Dodecano (isomero 2)	C12H26	0,02
33,45	3,32	Dodecano (isomero 3)	C12H26	0,02
33,9	3,23	Dodecano (isomero 4)	C14H30	0,01
46,65	3,4	Dodecano (isomero 5)	C12H26	0,01
34,8	3,21	hexadecano (isomero 1)	C16H34	0,03
35,1	3,22	hexadecano (isomero 2)	C16H34	0,02

36,3	3,28	hexadecano (isomero 3)	C16H34	0,16
43,5	3,54	hexadecano (isomero 4)	C16H34	0,03
47,25	3,64	hexadecano (isomero 5)	C16H34	0,04
54,45	3,78	hexadecano (isomero 6)	C16H34	0,00
6,6	2,21	hexano	C6H14	0,22
37,8	3,41	tetradecano (isomero 1)	C14H30	0,03
38,1	3,45	tetradecano (isomero 2)	C14H30	0,04
39,45	3,46	tetradecano (isomero 3)	C14H30	0,03
51,3	3,45	tetradecano (isomero 4)	C14H30	0,01
45,15	3,39	tetradecano (isomero 5)	C14H30	0,06
45,45	3,4	tetradecano (isomero 6)	C14H30	0,02
46,35	3,4	tetradecano (isomero 7)	C14H30	0,02
38,4	3,35	tridecano (isomero 1)	C15H32	0,02
31,2	3,22	tridecano (isomero 2)	C13H28	0,01
35,1	3,39	tridecano (isomero 3)	C13H28	0,04
23,4	3,06	undecano (isomero 1)	C11H24	0,09
24	3,08	undecano (isomero 2)	C11H24	0,03
25,35	3,18	undecano (isomero 3)	C11H24	0,05
25,65	3,18	undecano (isomero 4)	C11H24	0,27
25,95	3,17	undecano (isomero 5)	C11H24	0,07
26,25	3,22	undecano (isomero 6)	C11H24	0,14
30,6	3,3	undecano (isomero 7)	C11H24	0,03
20,4	3,12	decano (isomero 1)	C10H22	0,02
13,5	4,23	C2-benzeno	C8H10	0,51
18	4,47	C3-benzeno (isomero 1)	C9H12	0,02
18,45	4,54	C3-benzeno (isomero 2)	C9H12	0,22
19,35	4,74	C3-benzeno (isomero 3)	C9H12	0,03
20,1	4,71	C3-benzeno (isomero 4)	C9H12	0,21
21,45	5,07	C3-benzeno (isomero 5)	C9H12	0,04
22,95	4,66	C4-benzeno (isomero 1)	C10H14	0,02
23,25	4,65	C4-benzeno (isomero 2)	C10H14	0,03
21,6	4,56	C4-benzeno (isomero 3)	C10H14	0,04
24,75	4,88	C4-benzeno (isomero 4)	C10H14	0,01
24,45	4,83	C4-benzeno (isomero 5)	C10H14	0,02
37,95	6,03	C6-benzeno	C12H18	0,07
9,75	3,6	tolueno	C7H8	0,18
13,8	4,23	xileno (isomero 1)	C8H10	0,45
15	4,48	xileno (isomero 2)	C8H10	0,16
14,85	4,8	ciclooctatrieno	C8H8	0,07
7,35	2,89	benzeno	C6H6	0,06
35,55	7,27	C1-naftaleno	C11H10	0,06
39,6	6,88	C2-Naftaleno	C12H12	0,03
29,55	7,1	naftaleno	C10H8	0,05

33,6	6,2	C2-Indeno	C11H12	0,07
Hidrocarbonetos (61 compostos)				5,25
9,9	3,93	C1-Tiofeno	C5H6S	1,29
13,8	4,45	C2-tiofeno	C6H8S	0,29
7,5	3,1	Tiofeno	C4H4S	0,47
nitrogenados (3 compostos)				2,05

Tabela A9: Identificação dos picos na amostra FAALE-LLE.

1tR (min)	2tR (s)	Composto	Formula	Area %
17,6667	5,45	ácido oxo pentanoico	C5H8O3	0,14
25,1667	5,77	ácido C1-benzoico (isomero 1)	C8H8O2	0,01
25,6667	6,15	ácido benzenoacetico	C8H8O2	0,04
26,3333	5,79	ácido C1-benzoico (isomero 2)	C8H8O2	0,06
35,1667	6,86	ácido C2-benzoico	C9H10O2	0,07
ácidos carboxilico (5 compostos)				0,31
7,16667	2,97	alcool propargílico	C3H4O	0,05
alcool (1 composto)				0,05
7,33333	3,33	formiato de propenila	C4H6O2	0,01
7,66667	3,95	Propanal	C3H6O	0,05
8,83333	4,01	Furfural	C5H4O2	0,18
9,5	4,66	Octanal	C8H16O	0,11
16,1667	6,09	benenoacetaldeído (isomero 1)	C8H8O	0,04
22	5,65	ácido benzoico	C7H6O2	0,35
26,3333	8,08	benenoacetaldeído (isomero 2)	C8H8O	0,02
aldeido (7 compostos)				0,77
7	2,67	Pentanona	C5H8O	0,01
7,5	3,56	Ciclopentanona	C5H8O	0,04
8,83333	3,89	anidrido maleico	C4H2O3	0,03
9	4,23	Ciclopentenona	C5H6O	0,03
9,83333	4,36	C1-furanona (isomero 1)	C5H6O2	0,07
11	4,38	C1-ciclohexanona (isomero 1)	C7H12O	traços
11	5,14	C2-piranona (isomero 2)	C5H6O2	0,01
11,5	5	hidroxi ciclopentenona	C5H6O2	0,08
11,6667	6,61	furanona (isomero 1)	C4H4O2	0,07
12,6667	4,92	C1-Furandiona	C5H4O3	0,05
13	5,34	Butirolactona	C4H6O2	traços
13,5	5,49	C1-ciclopentenona	C6H8O	0,04
13,8333	6,72	C1-furanona (isomero 3)	C5H6O2	0,01
14,3333	5,88	Piranodiona	C5H4O3	0,04
15	6,09	C1-Ciclohexenona	C8H12O	0,02
15,3333	6,15	C1-dihidro piranona	C6H8O2	0,03
15,5	5,9	C1-ciclopentadienona (isomero 1)	C6H8O2	0,88
16,1667	5,71	C2-ciclopentenona (isomero 1)	C7H10O	0,03
16,3333	5,29	C1-ciclopentadienona (isomero 2)	C6H8O2	0,02
16,3333	5,38	C2-Dihidro furanona	C5H6O2	0,03
16,6667	7,96	C1-furanona (isomero 2)	C5H6O2	0,17
17,1667	5,3	C2-hidroxi furanona (isomero 1)	C6H8O3	0,00
17,6667	5,51	C2-hidroxi ciclopentenona	C7H10O2	0,06
17,8333	6,18	C2-ciclopentenona (isomero 2)	C7H10O	0,03

18	7,51	C2-dihidro furandiona	C6H8O2	0,08
18,1667	6,4	C2-hidroxi furanona (isomero 2)	C6H8O3	0,05
18,3333	9,47	Ciclohexadienona	C6H8O2	0,01
18,8333	6,5	C2-ciclohexanona	C8H14O	0,14
18,8333	7,68	C1-ciclihexanona (isomero 2)	C7H12O	0,02
19,3333	7,75	C2-furanona	C6H8O2	0,05
19,5	6,76	Maltol	C6H6O3	0,38
19,6667	5,85	C2-Hidroxi ciclopentenona	C7H10O2	0,27
20	7,23	ácido C1-tetrahidrofurano carboxílico]	C6H8O4	0,03
20,1667	9,27	acetil dihidro furanona	C6H8O3	0,03
20,5	6,38	Etilideno ciclohexanona	C8H12O	0,01
20,8333	8,21	C2-piranona (isomero 1)	C7H8O2	0,01
22,8333	6,3	C1-dihidroxi piranona	C6H6O4	0,16
24,6667	8,27	Coumarona (isomero 1)	C8H6O2	0,01
26,6667	8,41	dihidro indenona	C9H8O	0,14
28,1667	7,1	Coumarona (isomero 2)	C8H6O2	0,03
28,3333	7,5	Coumarona (isomero 3)	C8H6O2	0,10
29,3333	7,02	dihidro indenol	C9H10O	0,01
29,8333	9,98	Isobenzofuranona	C8H6O2	0,05
32,1667	8,71	C1-isobenzofuranona	C9H6O3	0,02
40,3333	10,21	Hidroxi Indanona (isomero 2)	C9H8O2	0,10
cetonas (45 compostos)				3,41
24	8,25	dianidro glicopiranose	C6H8O4	0,10
24,3333	8,64	anidro galactosan	C6H8O4	0,05
24,6667	8,4	anidro manosan	C6H10O5	0,05
27,8333	7,34	diacetil ribopiranose	C9H14O7	0,12
28	8,83	dihidrodideoximanopiranose	C6H10O3	0,05
35,8333	9,98	Levoglucosano	C6H10O5	0,05
derivado açúcar (6 compostos)				0,41
8,6667	3,7	tetrahidrofuranometanol	C5H10O2	0,07
11,5	5,43	Furanometanol	C5H6O2	0,01
17,8333	5,11	Ácido furanocarboxílico	C5H4O3	0,34
18	6,53	furfuril hidroximetil cetona (isomero 1)	C6H6O3	0,11
23,6667	6,13	Dihidrobenezofurano	C8H8O	0,04
24	8,85	propenil furfural	C7H6O2	0,04
28,3333	9,13	anidrido ftálico	C8H4O3	0,03
29,5	7,12	C1-hidroxi benzofurano (isomero 1)	C9H8O2	0,00
32,1667	6,9	C1-trimetoxi benzeno (isomero 1)	C10H14O3	0,23
32,6667	7,68	C1-hidroxi benzofurano (isomero 2)	C9H8O2	0,05
33,3333	6,47	C1-dimetoxi benzeno	C9H12O2	0,06
33,8333	7,84	trimetoxi benzeno (isomero 2)	C9H12O3	8,58
34	7,05	trimetoxi benzeno (isomero 1)	C9H12O3	0,10
36,3333	7,9	C3-dimetoxi benzeno (isomero 1)	C11H16O2	0,27

37	7,5	C1-trimetoxi benzeno (isomero 2)	C10H14O3	2,63
38,5	7,99	dihidroxi acetofenona	C10H12O3	0,05
38,5	8,96	dimetoxi fenil etanona (isomero 1)	C10H12O3	0,04
40,6667	9,97	etoxi estireno	C10H12O	0,07
42,5	7,9	dimetoxi propiofenona	C11H14O3	0,23
45,8333	8,99	Dimetoxi naftaleno	C12H12O2	0,02
47,6667	10,01	C1-trimetoxi benzeno (isomero 3)	C10H14O3	0,07
éteres (21 compostos)				13,05
13,6667	4,71	Fenol	C6H6O	0,09
16,6667	5,2	C1-fenol	C7H8O	0,09
17,6667	5,24	C1-fenol	C7H8O	0,47
18,3333	5,84	metoxi fenol	C7H8O2	0,04
20,8333	5,54	C2-fenol (isomero 1)	C8H10O	0,06
21,5	6,61	Dihidroxi benzaldeído	C7H6O3	0,15
21,6667	5,61	C2-fenol (isomero 2)	C8H10O	0,29
22,8333	5,96	C2-fenol (isomero 3)	C8H10O	0,31
22,8333	6,02	C1-metoxi fenol (isomero 1)	C8H10O2	0,32
23,3333	6,31	Benzenodiol	C6H6O2	5,18
23,6667	8,28	C1-metoxi fenol (isomero 2)	C8H10O2	0,03
24,8333	5,75	C3-fenol (isomero 3)	C9H12O	0,02
25,6667	6,01	C3-fenol (isomero 4)	C9H10O	0,06
25,8333	5,65	C3-fenol (isomero 1)	C9H12O	0,04
25,8333	5,77	C3-fenol (isomero 5)	C9H12O	0,01
26	6,55	C1-benzenodiol (isomero 1)	C7H8O2	2,57
26	7,17	Metóxi benzenodiol (isomero 1)	C7H8O3	0,92
26,3333	5,96	hidroxifenil etanona (isomero 1)	C8H8O2	0,04
26,5	6,94	dihidroxi acetofenona (isomero 1)	C8H8O3	0,23
26,6667	6,03	C2-metoxi fenol (isomero 1)	C9H12O2	0,60
27,3333	6,94	C1-metoxi fenol (isomero 3)	C8H10O2	0,12
27,5	6,46	C1-benzenodiol (isomero 2)	C7H8O2	3,96
28,1667	6,67	Metoxi vinil fenol	C9H10O2	0,23
28,3333	7,28	Hidroxi benzaldeído (isomero 1)	C7H6O2	0,39
29,5	6,82	dimetoxi fenol (isomero 1)	C8H10O3	0,14
29,8333	8,25	dimetoxi fenol (isomero 2)	C8H10O3	10,07
30	6,78	C2-benzenodiol (isomero 1)	C8H10O2	0,46
30	8,18	dimetoxi fenol (isomero 3)	C8H10O3	10,05
30	8,3	hidroxi indanona (isomero 1)	C9H8O2	0,82
30,1667	6,3	C3-metoxi fenol (isomero 4)	C10H12O2	0,46
30,1667	6,49	C2-benzenodiol (isomero 4)	C8H10O2	0,22
30,1667	7,07	dimetoxi fenol (isomero 4)	C8H10O3	0,25
30,5	5,94	C3-metoxi fenol (isomero 7)	C10H14O2	0,18
30,8333	6,75	dihidroxi propiofenona	C9H10O3	0,07
30,8333	7,64	Hidroxi benzaldeído (isomero 2)	C7H6O2	0,30

31	7,79	C1-hidroxi benzaldeido (isomero 1)	C8H8O2	0,02
31,1667	6,66	C2-benzenodiol (isomero 2)	C8H10O2	0,01
31,3333	6,89	C2-benzenodiol (isomero 3)	C8H10O2	0,39
31,3333	6,97	dimetoxi fenol (isomero 5)	C8H10O3	0,42
31,5	6,54	C2-benzenodiol (isomero 5)	C8H10O2	1,09
31,5	7,21	Hidroxi benzaldeído (isomero 3)	C7H6O2	0,32
32	8,23	hidroxifenil etanona (isomero 2)	C8H8O2	0,19
32	8,95	Vanilina	C8H8O3	5,11
32,1667	6,68	C3-metoxi fenol (isomero 5)	C10H12O2	0,23
32,3333	7,45	C1-hidroxi benzaldeido (isomero 2)	C8H8O2	0,06
32,5	6,77	C2-benzenodiol (isomero 6)	C8H10O2	0,12
33	6,48	C2-benzenodiol (isomero 7)	C8H10O2	0,05
33	7,86	hidroxi metoxi benzaldeído (isomero 1)	C8H8O3	0,03
33,3333	7,54	C2-benzenodiol (isomero 8)	C8H10O2	0,06
33,3333	7,87	C3-fenol (isomero 2)	C9H12O	0,03
33,5	7,02	C2-metoxi fenol	C9H12O2	0,07
33,5	7,91	C1-hidroxi benzaldeido	C8H8O2	0,09
33,6667	10,01	Benzopiranona	C9H6O2	0,02
33,8333	6,86	C2-metoxi fenol (isomero 2)	C9H12O2	1,31
33,8333	6,94	C3-metoxi fenol (isomero 6)	C10H12O2	1,30
34,1667	8	hidroxi acetofenona	C8H8O2	0,08
34,1667	8,43	C4-fenol	C10H14O	0,23
34,3333	7,88	trihidroxifenil etanona	C8H8O4	0,08
34,3333	8,55	C3-metoxi fenol (isomero 8)	C10H14O2	0,64
34,3333	8,73	hidroxi metoxi benzaldeído (isomero 2)	C8H8O3	0,08
34,6667	6,97	C3-metoxi fenol (isomero 1)	C9H12O3	0,16
	8,19	dimetoxi fenol (isomero 6)	C8H10O3	0,04
35,1667	6,53	C3-benzenodiol	C9H12O2	0,19
35,1667	8,85	dimetoxi fenol (isomero 7)	C8H10O3	0,01
35,5	8,2	C1-hidroxi acetofenona	C9H10O2	0,06
35,5	8,89	hidroxi metoxi fenil etanona (isomero 1)	C9H10O3	4,06
35,8333	6,9	C2-metoxi fenol (isomero 3)	C9H12O2	0,06
35,8333	8,35	C2-hidroxi Benzaldeido	C9H10O3	0,13
36,5	8,35	dihidroxi acetofenona	C8H8O3	0,09
36,6667	8,06	metanoato de hidroxi-metoxi-benzoila	C9H10O4	0,76
36,6667	8,79	Naftalenol	C10H8O	0,01
36,6667	9,97	hidroxi dihidro piranona	C9H8O3	0,23
37,3333	8,7	hidroxi metoxifenil propanona	C10H12O3	4,57
37,5	10,56	ácido C2-dihidroxi benzoico (isomero 1)	C7H6O4	0,05
37,5	6,84	C4-benzenotriol	C10H14O3	0,05
37,5	8,08	Paroxipropiona	C9H10O2	0,02
38,1667	9,14	ácido C2-dihidroxi benzoico (isomero 2)	C7H6O4	0,02
38,8333	8,42	ácido hidroxi metoxi benzóico (isomero 1)	C8H8O4	1,13

38,8333	8,81	C3-hidroxi metoxi propenil fenol	C10H12O3	0,49
39,1667	7,83	ácido hidroxi metoxi benzóico (isomero 2)	C8H8O4	0,02
39,1667	8,41	hidroxi metoxi fenil etanona (isomero 2)	C9H10O3	1,04
40	7,59	C3-dimetoxi benzeno (isomero 2)	C11H14O3	0,86
40,1667	8,17	dihidroxi acetofenona (isomero 2)	C11H14O3	0,05
40,6667	8,39	etil homovanilato	C11H14O4	0,07
41	8,88	hidroxi metoxi fenil etanona (isomero 3)	C9H10O3	0,06
41,6667	8,02	C3-dimetoxi benzeno (isomero 3)	C11H14O3	0,16
41,6667	8,75	ácido hidroxi metoxi benzóico (isomero 3)	C9H10O4	2,95
42	11,11	hidroxi hidro benzopiranona	C9H6O3	0,08
42	9,14	metoxi naftalenol	C11H10O2	0,07
42,3333	10,03	Hidroxi dimetoxi benzaldeido	C9H10O4	1,78
43,1667	10,32	dialdoxi fenol	C9H8O3	0,05
43,5	8,12	C3-dimetoxi benzeno (isomero 4)	C11H14O3	0,41
44,8333	10,02	Hidroxi metoxi cinamaldeído	C10H10O3	3,74
44,8333	10,13	dimetoxi fenil etanona (isomero 3)	C10H12O4	3,33
44,8333	8,52	ácido hidroximetoxifenil propanoico	C10H12O4	0,14
45,3333	8,4	C3-metoxi fenol (isomero 2)	C10H14O2	0,04
45,8333	10,93	C1-hidroxi benzopiranona	C10H8O3	0,01
46	7,9	C3-metoxi fenol (isomero 3)	C10H12O2	0,39
46	9,92	ácido Dimetoxi hidroxi fenilacético	C10H12O5	1,51
47,3333	9,44	hidroxi metoxifenil butenona	C11H12O3	0,07
47,6667	9,8	ácido hidroxi dimetoxi benzóico	C9H10O5	0,26
47,8333	9,35	dimetoxi fenil etanona (isomero 2)	C10H12O4	0,67
50	9,84	Dimetoxi fenoxi etilamina	C10H15NO3	0,28
51,8333	11,72	C2-Indenol	C9H10O	0,06
53	10,72	Dimetoxi hidroxicinamaldeído	C11H12O4	0,36
fenois (105 compostos)				81,84
7,16667	2,59	Tolueno	C7H8	0,03
hidrocarboneto (1 composto)				0,03
7,33333	2,73	C1-Tiofeno	C5H6S	0,12
Sulfurado (1 composto)				0,12

Tabela A10: Identificação dos picos na amostra FAALE-SPME.

1tR (min)	2tR (s)	Compostos	Formula	Area %
6,9	2,71	ácido acético	C2H4O2	0,47
8,55	3,03	acido propanoico	C3H6O2	1,78
15,15	3,84	acido pentanoico	C5H10O2	0,08
27	4,18	acido octanoico	C8H16O2	0,13
29,1	6,02	ácido benzoico	C7H6O2	0,53
30,15	4,62	Decanona	C10H20O	0,04
33,9	4,52	acido nonanoico	C9H18O2	0,16
38,1	4,62	acido decanoico	C10H20O2	0,11
ácidos carboxilicos (8 compostos)				3,30
5,85	2,17	etanol	C2H6O	0,28
7,5	2,85	butanol	C4H10O	0,61
22,2	4,35	octanol	C8H18O	9,98
29,1	4,49	Decenol	C10H20O	0,05
22,5	6,51	alcool benzilico	C7H8O	0,06
alcoois (4 compostos)				10,98
7,35	3,19	butenal	C4H6O	2,03
8,1	3,14	pentanal	C5H10O	0,18
11,1	3,83	hexanal	C6H12O	0,72
15,6	4,28	heptanal	C7H14O	0,13
18,15	4,23	octanal (isomero 1)	C8H16O	0,41
20,7	4,51	octanal (isomero 2)	C8H16O	0,68
25,8	4,59	nonanal	C9H18O	0,97
30,75	4,63	decanal	C10H20O	0,79
35,4	4,66	undecanal	C11H22O	0,09
39,75	4,72	dedecanal	C12H24O	0,36
aldeídos (10 compostos)				6,35
12,6	5,67	furfural	C5H4O2	0,28
18,45	6,55	benzaldeido	C7H6O	0,68
39,6	0,04	hidroxi metoxi benzaldeído	C8H8O3	0,30
aldeídos (3 compostos)				1,26
47,25	8,08	C2-ftalato	C12H14O4	0,43
7,2	2,78	anidrido acetico	C4H6O3	2,47
anidridos (2 compostos)				2,90
10,8	3,75	hexanona	C6H12O	0,04
14,4	3,86	C1-Dihidro piranona	C6H10O2	0,04
14,85	4,23	heptanona (isomero 1)	C7H14O	0,02
15,15	4,23	heptanona (isomero 2)	C7H14O	0,03
15,45	5,7	ciclohexanona	C6H10O	0,07
16,8	8,24	butirolactona	C4H6O2	0,08
19,5	6,58	C1-ciclopentenona	C6H8O	0,11
21	7,08	C2-dihidro furandiona	C6H8O2	0,04

22,2	6,55	C1-ciclopentadienona	C6H8O2	0,50
22,65	7,54	C2-furandiona	C6H6O3	0,04
22,8	6,5	C2-Ciclopentenona	C7H10O	0,12
23,4	8,89	C1-Furanona	C5H6O2	0,06
24	6,87	acetofenona	C8H8O	0,56
25,35	4,54	propoxi propano	C6H12O	0,04
26,55	8,3	C2-furanona (isomero 1)	C6H8O2	0,04
26,85	6,13	C3-ciclohexenona	C9H14O	0,02
26,85	6,35	C2-Hidroxi ciclopentenona	C7H10O2	0,17
36	0,56	anidrido ftalico	C8H4O3	0,06
45,75	6,17	maltol	C6H6O3	0,06
cetonas (19 compostos)				2,09
11,7	3,67	butenoato de etila	C6H12O2	0,13
ester (1 composto)				0,13
6,45	2,57	dihidrofurano	C4H6O	0,51
6,6	2,5	C1-furano	C5H6O	0,79
8,1	2,96	C2-furano (isomero 2)	C6H8O	0,23
8,25	2,99	C2-furano (isomero 1)	C6H8O	0,60
14,7	3,92	C4-furano	C8H12O	0,04
19,95	4,21	C5-furano	C9H14O	0,58
25,95	6,14	C1-benzfurano	C9H8O	0,07
30,75	6,2	C2-benzofurano	C10H10O	0,05
32,4	6,78	C1-dimetoxi benzeno (isomero 1)	C9H12O2	0,13
34,05	6,38	C1-dimetoxi benzeno (isomero 2)	C9H12O2	0,10
36,45	6,19	C2-Dimetoxi benzeno (isomero 1)	C10H14O2	0,08
37,8	6,27	C2-Dimetoxi benzeno (isomero 2)	C10H14O2	0,25
41,4	6,16	C3-dimetoxi benzeno	C11H16O2	0,06
41,4	8,02	trimetoxi benzeno	C9H12O3	1,53
44,55	7,75	C1-trimetoxi benzeno	C10H14O3	0,40
eteres (15 compostos)				5,42
19,8	5,62	fenol	C6H6O	1,32
24,45	5,93	C1-fenol	C7H8O	1,77
25,05	6,62	metoxi fenol (isomero 1)	C7H8O2	0,44
25,2	6,53	metoxi fenol (isomero 2)	C7H8O2	0,54
28,95	6,1	C2-fenol	C8H10O	0,80
30,15	6,54	C1-metoxi fenol (isomero 1)	C8H10O2	1,83
31,8	6,07	C3-fenol (isomero 1)	C9H12O	0,10
32,4	6,13	C3-fenol (isomero 4)	C9H12O	0,20
33,3	6,09	C3-fenol (isomero 2)	C9H12O	0,22
33,3	6,19	C3-fenol (isomero 5)	C9H12O	0,04
33,9	6,36	C3-fenol (isomero 3)	C9H12O	0,04
34,05	7,34	dihidroxi acetofenona	C8H8O3	0,08
34,2	6,47	C2-metoxi fenol (isomero 1)	C9H12O2	2,73

34,95	6,06	C4-fenol (isomero 1)	C10H14O	0,13
35,7	6,09	C4-fenol (isomero 2)	C10H14O	0,06
37,35	8,38	dimetoxi fenol	C8H10O3	1,28
37,65	6,76	C3-metoxi fenol (isomero 2)	C10H12O2	1,67
38,1	6,35	C3-metoxi fenol (isomero 1)	C10H14O2	1,17
38,1	7,6	C1-metoxi fenol (isomero 2)	C8H10O2	0,03
38,1	7,73	hidroxibenzilideno acetona	C10H10O2	0,14
39,75	7,08	C3-metoxi fenol (isomero 3)	C10H12O2	0,37
41,55	7,22	C3-metoxi fenol (isomero 4)	C10H12O2	0,95
42,3	6,33	hidroxi metoxifenil propanona (isomero 1)	C10H12O3	0,05
44,1	5,59	C6-fenol	C14H22O	0,64
44,85	8,85	hidroxi metoxifenil propanona (isomero 2)	C10H12O3	0,04
fenois (25 compostos)				16,63
6	2,05	penteno	C5H10	0,19
6	2,08	pentadieno	C5H8	0,16
6,3	2,13	hexano	C6H14	0,20
6,9	2,37	C1-ciclopentano	C6H12	1,81
7,2	2,51	C1-Ciclopentano	C6H10	0,22
7,35	2,9	benzeno	C6H6	0,65
7,95	2,44	heptacosano	C7H16	0,26
9,75	3,67	tolueno	C7H8	5,55
10,65	2,83	octeno (isomero 1)	C8H16	0,36
10,95	2,73	octano	C8H18	0,38
12,15	2,97	octano (isomero 1)	C9H18	0,18
12,3	2,96	octano (isomero 2)	C9H18	0,25
12,45	3,07	noneno (isomero 1)	C9H18	0,38
13,05	2,99	noneno (isomero 2)	C9H18	0,57
13,5	3,03	octino (isomero 1)	C8H16	0,07
13,5	4,27	C2-benzeno	C8H10	2,55
13,65	2,87	nonano (isomero 6)	C9H20	0,06
13,8	4,28	xileno (isomero 1)	C8H10	3,38
13,95	2,91	nonano (isomero 1)	C9H20	0,04
14,25	3,08	octeno (isomero 2)	C8H16	0,06
14,4	3,07	octino (isomero 2)	C8H16	0,15
14,55	3,08	decano (isomero 1)	C10H20	0,26
14,85	4,88	estireno	C8H8	2,10
15	4,52	xileno (isomero 2)	C8H10	1,36
15,3	2,98	nonano (isomero 2)	C9H20	0,12
16,5	3,17	decanona (isomero 1)	C10H20	0,11
16,95	2,99	decano (isomero 2)	C10H22	0,02
16,95	3,59	α -pineno	C10H16	0,16
17,55	3,32	octeno (isomero 4)	C8H16	0,91
18	3,35	octeno (isomero 6)	C8H16	0,32

18	4,52	C3-benzeno (isomero 1)	C9H12	0,19
18,3	2,99	nonano (isomero 3)	C9H20	0,40
18,45	4,6	C3-benzeno (isomero 2)	C9H12	1,05
19,35	4,8	C3-benzeno (isomero 3)	C9H12	0,20
19,5	5,09	C3-benzeno (isomero 4)	C9H10	0,27
20,1	3,09	decano (isomero 3)	C10H22	0,17
20,1	4,78	C3-benzeno (isomero 5)	C9H12	1,26
20,4	3,16	decano (isomero 4)	C10H22	0,29
21,45	5,14	C3-benzeno (isomero 6)	C9H12	0,15
21,6	3,06	nonano (isomero 4)	C9H20	0,50
21,6	4,63	C4-benzeno (isomero 3)	C10H14	0,20
21,9	4,17	limoneno	C10H16	0,98
22,05	3,05	Dodecano	C12H26	0,47
22,2	3,15	octeno (isomero 3)	C8H18	1,40
22,2	5,6	indano	C9H10	0,24
23,1	3,21	Dodecano	C12H26	1,61
23,1	4,29	Decahidro naftaleno	C10H18	0,22
23,1	4,67	C4-benzeno (isomero 10)	C10H14	0,21
23,85	4,85	C4-benzeno (isomero 1)	C10H14	0,10
24	3,12	nonano (isomero 5)	C9H20	0,23
24,3	3,22	octeno (isomero 5)	C8H18	0,81
24,3	4,92	C4-benzeno (isomero 4)	C10H14	0,07
24,45	3,32	decano (isomero 5)	C10H20	0,10
24,45	4,9	C4-benzeno (isomero 5)	C10H14	0,20
24,75	4,96	C4-benzeno (isomero 7)	C10H14	0,14
24,9	3,22	Dodecano	C12H26	0,25
25,05	3,24	tridecano (isomero 1)	C13H28	0,10
25,2	5,23	C2-etenil benzeno	C10H12	0,04
25,5	3,29	undecano (isomero 1)	C11H24	0,84
25,8	5,22	C4-benzeno (isomero 6)	C10H14	0,07
25,95	4,21	C1-decahidro naftaleno	C11H20	0,08
26,25	5,09	C4-benzeno (isomero 2)	C10H14	0,10
26,4	3,23	undecano (isomero 2)	C11H24	0,44
26,55	5,15	C4-benzeno (isomero 8)	C10H14	0,13
26,7	4,36	C1-decalina	C11H20	0,09
27,45	5,64	C1-Dihidro indeno	C10H12	0,09
27,75	4,77	C5-benzeno (isomero 1)	C11H16	0,07
27,9	5,82	butenil benzeno	C10H12	0,17
28,05	5,45	C4-benzeno (isomero 9)	C10H14	0,09
28,2	3,3	nonano (isomero 7)	C9H20	0,04
28,5	3,32	dodecano	C12H26	0,09
28,5	6,13	decalina	C10H12	0,04
29,25	4,96	C5-benzeno (isomero 2)	C11H16	0,25

29,55	7,16	naftaleno	C10H8	0,57
29,85	5,44	C2-dihidro indeno (isomero 1)	C11H14	0,09
30	3,54	dedeceno	C12H24	0,71
30,3	5,13	C5-benzeno (isomero 3)	C11H16	0,04
30,3	5,58	C2-dihidro indeno (isomero 2)	C11H14	0,08
30,45	3,37	undecano (isomero 3)	C11H24	0,24
30,9	5,24	C5-benzeno (isomero 4)	C11H16	0,04
31,05	3,3	tridecano (isomero 2)	C13H28	0,11
31,2	3,28	undecano (isomero 4)	C13H28	0,04
32,7	5,8	C2-dihidro indeno (isomero 3)	C11H14	0,03
32,85	3,37	undecano (isomero 5)	C13H28	0,02
33,45	3,37	undecano (isomero 6)	C13H28	0,05
33,9	3,28	undecano (isomero 7)	C11H24	0,11
34,2	3,25	hexadecano (isomero 1)	C16H34	0,09
34,65	7,14	C1-naftaleno (isomero 1)	C11H10	0,05
34,8	7,06	C1-naftaleno (isomero 2)	C11H10	0,16
35,1	3,45	tridecano (isomero 3)	C13H28	0,16
35,85	3,4	hexadecano (isomero 2)	C16H34	0,14
36,15	3,35	hexadecano (isomero 3)	C16H34	0,12
37,05	3,35	decano (isomero 6)	C10H22	0,06
37,35	3,45	undecano (isomero 8)	C11H24	0,08
37,8	3,47	tetradecano	C14H30	0,07
38,25	3,71	Dodecano	C12H24	0,03
39	3,71	Tetradecano (isomero 1)	C14H28	0,81
39,45	3,53	hexadecano (isomero 4)	C16H34	0,23
39,6	3,78	tetradeceno (isomero 2)	C14H28	0,06
40,35	4,66	dedecadieno	C12H22	0,14
42	3,45	hencosano	C21H44	0,11
43,35	3,38	hexadecano (isomero 5)	C16H34	0,09
45,15	3,46	hexadecano (isomero 6)	C16H34	0,12
47,25	3,71	hexadecano (isomero 7)	C16H34	0,18
51	3,77	hexadecano (isomero 8)	C16H34	0,10
54,45	3,86	hexadecano (isomero 9)	C16H34	0,06
57,75	3,95	heptacosano (isomero 1)	C27H56	0,03
60,9	4,03	heptacosano (isomero 2)	C27H56	0,03
71,1	4,64	heptacosano (isomero 3)	C27H56	0,05
72,3	4,38	heptacosano (isomero 4)	C27H56	0,05
73,95	4,66	heptacosano (isomero 5)	C27H56	0,08
74,7	4,49	heptacosano (isomero 6)	C27H56	0,08
76,8	4,68	heptacosano (isomero 7)	C27H56	0,11
77,1	4,61	heptacosano (isomero 8)	C27H56	0,12
79,5	4,71	heptacosano (isomero 9)	C27H56	0,27
81,75	4,86	heptacosano (isomero 10)	C27H56	0,28

hidrocarbonetos (116 compostos)				43,43
7,5	3,11	Tiofeno	C4H4S	1,41
9,9	3,99	C1-Tiofeno	C5H6S	4,31
13,8	4,52	C2-Tiofeno	C6H8S	1,80
sulfurados (3 compostos)				7,53