

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIA SILVANA ARANDA MORAES

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BIO-
ÓLEOS DE PIRÓLISE DE DIFERENTES
BIOMASSAS UTILIZANDO A CROMATOGRAFIA
GASOSA MONODIMENSIONAL E A
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE**

Porto Alegre, Agosto de 2012.

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

MARIA SILVANA ARANDA MORAES

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BIO-
ÓLEOS DE PIRÓLISE DE DIFERENTES
BIOMASSAS UTILIZANDO A CROMATOGRAFIA
GASOSA MONODIMENSIONAL E A
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE**

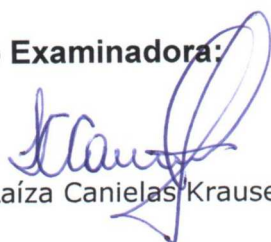
Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Elina Bastos Caramão
orientadora

Porto Alegre, Agosto de 2012.

A presente Tese foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2008 e julho de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a 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:



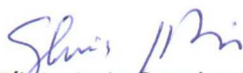
Prof. Dr. Laíza Canielas Krause



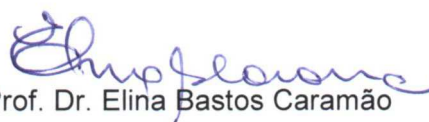
Prof. Dr. Janaina Bortoluzzi



Prof. Dr. Rosângela de Assis Jacques



Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias



Prof. Dr. Elina Bastos Caramão

Orientadora



Maria Silvana Aranda Moraes

Doutoranda

***“Aprenda como se você fosse viver para sempre. Viva como se você fosse morrer
amanhã.”***
Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus pela vida e por estar aqui agora, encerrando mais uma etapa, que é a finalização do meu doutorado.

Parece que quanto maior é o trabalho, maiores também se tornam os agradecimentos. Agradeço muito aos meus queridos pais, Valdir e Geolanda, e meu irmão Fernando, por muito carinho e pelos primeiros ensinamentos que são a base para a vida toda. Especialmente a minha querida mãe, pelo amor, incentivo, compreensão e apoio incondicionais, durante toda minha jornada acadêmica. Meu pai partiu desta vida sem que eu começasse minha graduação, porém, antes disso, sempre me deu muito carinho, me incentivou a estudar e sonhar com o futuro. Ele sempre esteve e sempre estará presente no meu coração e na minha memória. Obrigada por tudo, amo vocês.

Meus sinceros agradecimentos a Prof^a. Elina Bastos Caramão, uma profissional competente, um exemplo como pesquisadora, professora, orientadora e, que às vezes exerce o papel de mãe de alguns alunos. Sou muito grata a ela por me receber em seu laboratório, pela orientação durante o mestrado e doutorado, pelo incentivo a pesquisa, paciência, pela segurança que me passou em momentos difíceis e principalmente pelo aprendizado proporcionado e confiança que demonstrou em mim.

A Prof^a. Maria Regina Rodrigues, que foi minha orientadora durante a iniciação científica e hoje posso dizer que é uma grande amiga. Com ela aprendi muitas coisas sobre a química e outras sobre a vida. Foi ela quem me incentivou a fazer a pós-graduação e me indicou o caminho.

A Prof^a. Claudia Zini, por passar seus conhecimentos, por me ensinar a tratar de algumas situações novas, quando assumi a responsabilidade de cuidar do laboratório de GC x GC. Agradeço muito, pelas horas dedicadas a elaboração dos artigos, especialmente, nosso artigo, carinhosamente, chamado de “artigo da madrugada”, o qual ficamos, no último dia, até de madrugada no laboratório trabalhando nele e valeu a pena.

A Prof^a. Rosângela Jaques, que mesmo não tendo trabalhado diretamente comigo, sempre se colocou a disposição para ajudar, especialmente, no SIMCRO de 2010 quando fiz uma apresentação oral.

A Prof^a. Janaína Bortoluzzi, pessoa admirável, que foi minha colega, me passou os primeiros ensinamentos de GC x GC e, se tornou uma amiga para toda vida. Tenho orgulho em poder dizer que hoje ela é professora em uma universidade.

Agradeço a todos os colegas e amigos do LAAO que de uma forma ou de outra contribuíram para o andamento do meu trabalho e me ensinaram algo, inclusive algumas pessoas que já saíram como a prof^a. Luiza da Luz, que sempre me deu muito apoio e conselhos valiosos. Agradeço imensamente aos queridos amigos do núcleo de GC x GC: Maria Elisabete, Juliana, Daniela, Michele, Márcia, Juliane, Jaderson e Candice pelas palavras de apoio, solidariedade, por muitas risadas e trilhas sonoras, pela compreensão nos momentos complexos, enfim, pela longa convivência diária. Não poderia deixar de agradecer especialmente, à Maria Elisabete, uma grande amiga, incansável, que sempre me auxiliou em momentos de muito trabalho e, à Márcia pela ajuda enquanto cursava a complicada disciplina de química inorgânica avançada.

À minha grande amiga Flaviana, pessoa que admiro muito, que conheci quando comecei a graduação e os anos de convivência nos tornaram irmãs e confidentes. Somos duas pessoas de personalidade forte que aprenderam a conviver juntas. Aprendi muito com ela e agradeço profundamente, pela amizade, apoio, incentivo, carinho, muita solidariedade, por compreender minhas loucuras e por todas as fases boas e ruins que passamos juntas.

Aos meus queridos amigos e irmãos de alma, Alisson, Carmen, Jucimara e Leonardo, que conheço há um longo tempo e prezo muito, pois mesmo não estando na mesma cidade, sempre estiveram ao meu lado e me ofereceram muito carinho, amizade, confiança, incentivo e compreensão. Agradeço também pelos momentos de desabafo, descontração, tristeza e de felicidade que compartilharam comigo.

Para o meu amigo Marcelo, talvez falem palavras de agradecimentos. Nos conhecemos na UFPEL, porém nos últimos anos nosso período de convivência triplicou, em função de trabalho, estudos e com certeza da nossa forte amizade. Ele é muito inteligente e extremamente solidário, nunca cansa de fazer a pergunta: “no que posso te ajudar?”. Sou muito grata, por todo o apoio e ajuda nos famosos relatórios da

Petrobras, pelo período de estudos para química orgânica avançada, por ser praticamente um dos meus braços nos tratamentos de dados para nossos artigos, agradeço até por nossas briguinhas, que nunca abalaram nossa amizade, pelos muitos gráficos feitos no excel e pelo apoio durante o tempo em que passei escrevendo a tese.

Aos queridos Fabiane, Lurdes, Eder, Otávio, Jiéssica, David, Patricia, Everton, Aline e Carolina pela amizade e por muitos momentos de descontração, festas, baladas e muita alegria que compartilhamos e que sempre me deixavam renovada.

Agradeço a todas as pessoas que possam não ter sido citadas, mas que de alguma forma, me ensinaram algo e contribuíram para meu trabalho com palavras, gestos ou apenas me incentivaram com a frase: “no final tudo vai dar certo”.

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa durante o período do doutorado.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DESSE TRABALHO

Publicações em periódicos nacionais e internacionais: (cópias ANEXO B)

1. MORAES, M.S.A., MIGLIORINI, M.V., DAMASCENO, F.C., GEORGES, F., RODRIGUES, S.A., ZINI, C.A., JACQUES, R.A., CARAMÃO, E.B.; Qualitative Analysis of Bio oils of Agricultural Residues Obtained through Fast Pyrolysis Using Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometric Detector, *Journal of Analytical and applied Pyrolysis* 98 (2012) 51–64.
2. 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. Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw, *Fuel Processing Technology* 101 (2012) 35-43.
3. 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 de Bagaço de Laranja. Manuscrito aceito na *Scientia Chromatographica* 3 (4) (2011) 1-14.

Trabalhos apresentados em congressos nacionais e Internacionais:

1. MORAES, M.S.A., MIGLIORINI, M.V., GEORGES, F., RODRIGUES, S.A., ZINI, C.A., CARAMÃO, 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 Micro Scale Bioseparations and 8th GCxGC Symposium. San Diego, CASS 2011 – Apresentação de pôster Classificado em 1^o lugar na Premiação e publicação em Livro de Resumos.
2. MORAES, M.S.A., GEORGES, F., MIGLIORINI, M.V., DAMASCENO, F.C., ZINI, C.A., JACQUES, R.A., CARAMÃO, E.B.; GCxGC/TOFMS Aplicada ao Estudo do Bio-óleo de Palha de Cana de Açúcar. In: 2^o Congresso Analítica Latin America, São Paulo, 2011 - Apresentação Oral Clasificado em 1^o lugar na Premiação, Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
3. MORAES, M.S.A., MIGLIORINI, M.V., ZINI, C.A., CARAMÃO, E.B.; Caracterização Cromatográfica Via GCxGC/TOFMS de Bio-Óleos Obtidos na Pirólise Rápida de Diferentes Resíduos Agroindustriais. In: 16^o Encontro Nacional de Química Analítica, Campos de Jordão, XVI ENQA, 2011 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
4. RODRIGUES, S.A., GEORGES, F., MORAES, M.S.A., CARAMÃO, E.B.; Pyrolysis of Rice Husk: Study of Parameters and Chromatographic Characterization of the Bio-oil Produced. In: The 34th International Symposium on Capillary Chromatography and The 7th GCxGC Symposium. Riva del Garda, 2010 – Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
5. MORAES, M.S.A.; Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Aplicada à Análise de Bio-óleos. In: Simpósio Satélite. Campos de Jordão. SIMCRO 2010 – Apresentação Oral e publicação em Livro de Resumos.

6. MORAES, M.S.A., MIGLIORINI, M.V., SILVA, G.P., CARAMÃO, E.B.; Caracterização via GC/MS do bio-óleo obtido pela pirólise de endocarpos lenhosos de pêssego In: Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins, Campos de Jordão. SIMCRO 2010 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
7. CUNHA, M.E., MORAES, M.S.A., BRASIL, M.C., FACCINI, C.S., DAMASCENO, F.C., CARAMÃO, E.B.; GC/MS e GC x GC/TOF aplicado à análise de bio-óleo de pirólise de biomassa em leito fixo In: Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins, Campos de Jordão - SP. SIMCRO 2010 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
8. FACCINI, C.S., MORAES, M.S.A., ALMEIDA, S.R., GEORGES, F., CUNHA, M.E., CARAMÃO, E.B.; SPME aplicada à análise de produtos voláteis derivados da pirólise de casca de arroz In: Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins, Campos de Jordão - SP. SIMCRO 2010 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
9. MORAES, M.S.A., BORTOLUZZI, J.H., GEORGES, F., GRUBER, L. D., DAMASCENO, F.C., MARTINS, A.F., CARDOSO, A.L., ZINI, C.A., CARAMÃO, E.B.; Análise Preliminar de Bio-Óleo de Resíduos de Frutos Cítricos Empregando Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente In: Congresso Latino Americano de Cromatografia, Florianópolis. COLACRO XII – 2008 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
10. GEORGES, F., GRUBER, L. de A., BORTOLUZZI, J.H., MORAES, M.S.A., GELLER, A.M., CARDOSO, A.L., MARTINS, A.F., ZINI, C.A., CARAMÃO, E.B.; Caracterização de Bio-óleo de Serragem de Eucalipto por Cromatografia Acoplada à Espectrometria de Massa In: Congresso Latino Americano de Cromatografia, Florianópolis. COLACRO XII – 2008 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.

SUMÁRIO

	Pág.
DECLARAÇÃO DE AUTORIA	i
AGRADECIMENTOS	iii
PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DESSE TRABALHO	vi
SUMÁRIO	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 BIOMASSA E MEIO AMBIENTE	6
2.2 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS COMO FONTE DE BIOMASSA	8
2.3 PIRÓLISE	13
2.4 BIO-ÓLEOS	14
2.5 CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS E BIO-ÓLEOS	16
2.6 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE (GC x GC)	17
2.7 CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DE BIO-ÓLEO	21
3. EXPERIMENTAL	23
3.1 AMOSTRAS	24
3.2 MATERIAIS E REAGENTES	24
3.3 PROCESSO DE PIRÓLISE DAS BIOMASSAS	24
3.4 ANÁLISE DOS BIO-ÓLEOS PRODUZIDOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA MONODIMENSIONAL	26
3.5 ANÁLISE DOS BIO-ÓLEOS PRODUZIDOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE	28
3.5.1 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector de Ionização de Chama (GC x GC-FID)	29
3.5.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector de Espectrometria de Massas com Tempo de Voo (GC x GC/TOF-MS)	30
3.6 PROCESSAMENTO DE DADOS E CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS	31

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 ANÁLISES POR GC/qMS	34
4.1.1 Bio-óleos de Bagaço de Laranja e Serragem de Eucalipto	34
4.1.2 Bio-óleos de Casca de Arroz e Palha de Cana de Açúcar	39
4.1.3 Bio-óleos de Carço de Pêssego e Capim Elefante	42
4.2 ANÁLISES POR GC x GC	47
4.2.1 GC x GC-FID	47
4.2.2 GC x GC/TOF-MS	53
4.2.2.1 Bio-óleo de Bagaço de Laranja	53
4.2.2.2 Bio-óleo de Serragem de Eucalipto	66
4.2.2.3 Bio-óleos de Casca de Arroz e Palha de Cana de Açúcar	76
4.2.2.4 Bio-óleo de Carço de Pêssego	88
4.2.2.5 Bio-óleo de Capim Elefante	96
4.2.3 RESUMO DA AVALIAÇÃO DOS SEIS BIO-ÓLEOS POR GC x GC/TOF-MS	105
5. CONCLUSÕES	111
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

Quadro 1	Usina Termelétrica movida à casca de arroz é inaugurada no Rio Grande do Sul.....	11
Figura 1	Representação esquemática do sistema de cromatografia gasosa bidimensional abrangente.....	17
Figura 2	Representação do processo de modulação realizado pelo modulador térmico de dois estágios.....	19
Figura 3	Representação esquemática do registro dos dados obtidos por GCxGC.....	20
Figura 4	Planta pirolítica utilizada para a obtenção de bio-óleos no Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis da UFRN.....	25
Figura 5	Equipamento usado na pirólise das amostras de palha de cana de açúcar, casca de arroz e caroço de pêssego. (a) vista completa; (b) reator e forno vertical; (c) dimensões do reator.....	27
Figura 6	Cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/MS (a) do bio-óleo de bagaço de laranja e (b) do bio-óleo de serragem de eucalipto.....	35
Figura 7	Cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/MS (a) do bio-óleo de casca de arroz e (b) do bio-óleo de palha de cana de açúcar.....	39
Figura 8	Cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/MS (a) do bio-óleo de caroço de pêssego e (b) do bio-óleo de capim elefante.....	43
Figura 9	Diagrama de cores para o bio-óleo de bagaço de laranja analisado por GC x GC-FID.....	48
Figura 10	Diagrama de cores para o bio-óleo de bagaço de laranja analisado por GC x GC-FID. Ampliação dos mesmos compostos com $P_M=8$ s, $P_M=9$ s e $P_M=10$ s.....	49
Figura 11	Diagrama de cores para o bio-óleo de bagaço de laranja analisado por GC x GC-FID. Condições idênticas às da Fig. 9, à exceção do P_M que foi de 9 s.....	50
Figura 12	Diagrama de cores via GC x GC-FID para o bio-óleo de capim elefante obtido com uma coluna da 1D de 30 m (a) $P_M=6$ s; (b) $P_M=10$ s.....	51
Figura 13	Diagrama de cores via GC x GC-FID para o bio-óleo de capim elefante obtido com conjunto inverso: (a) coluna da 1D de 30 m e $P_M=6$ s; (b) coluna da 1D de 30 m e $P_M=10$ s.....	52
Figura 14	Diagrama de cores otimizado via GC x GC-FID para o bio-óleo de capim elefante com o conjunto de colunas 1D - OV-5 de 50 m e 2D - DB-17ms de 2 m.....	53
Figura 15	Resultado da análise do bio-óleo de bagaço de laranja por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.....	54
Figura 16	Distribuição semi quantitativa dos 28 compostos majoritários (> 1 % em área) no bio-óleo de bagaço de laranja analisado por GCxGC/TOF-MS.....	57
Figura 17	Distribuição semi quantitativa das classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de bagaço de laranja analisado por GCxGC/TOF-MS.....	58
Figura 18	Gráficos de Dispersão para as classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de bagaço de laranja analisado por GCxGC/TOF-MS.....	62
Figura 19	Exemplo de separação na segunda dimensão para dois compostos que apresentam o mesmo tempo de retenção na 1D e tempos de retenção distintos na 2D na amostra de bagaço de laranja.....	64

Figura 20	Exemplo de deconvolução espectral para dois componentes que coeluem na ¹ D (¹ t _R = 16,80 min), e também na ² D na amostra de bio-óleo de bagaço de laranja.....	65
Figura 21	Exemplo de deconvolução espectral para 4 componentes que coeluem na ¹ D (¹ t _R = 18,70 min), e se separam na ² D na amostra de bio-óleo de bagaço de laranja.....	67
Figura 22	Resultado da análise do bio-óleo de serragem de eucalipto por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.....	69
Figura 23	Gráficos de Dispersão para as classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de serragem de eucalipto analisado por GCxGC/TOF-MS.....	74
Figura 24	Resultado da análise do bio-óleo de casca de arroz por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.....	76
Figura 25	Resultado da análise do bio-óleo de palha de cana de açúcar por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.....	77
Figura 26	Gráficos de dispersão para as classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de casca de arroz analisado por GCxGC/TOF-MS.....	84
Figura 27	Gráficos de dispersão para as classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de palha de cana de açúcar analisado por GCxGC/TOF-MS.....	87
Figura 28	Resultado da análise do bio-óleo de caroço de pêssigo por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.....	90
Figura 29	Gráficos de Dispersão para as classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de caroço de pêssigo analisado por GCxGC/TOF-MS.....	94
Figura 30	Resultado da análise do bio-óleo de capim elefante por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.....	97
Figura 31	Gráficos de Dispersão para as classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de capim elefante analisado por GCxGC/TOF-MS.....	102

LISTA DE TABELAS

		Pag.
Tab. I	Programação de temperatura do forno e razões de split utilizadas para analisar as amostras de bio-óleo via GC/MS.....	28
Tab. II	Principais parâmetros utilizados na análise dos bio-óleos de bagaço de laranja, serragem de eucalipto, casca de arroz, palha de cana de açúcar, caroço de pêssigo e capim elefante via GC x GC/TOF-MS...	31
Tab. III	Identificação dos picos assinalados na Figura 6 para os bio-óleos de bagaço de laranja e serragem de eucalipto, via GC/MS.....	36
Tab. IV	Comparação entre os compostos majoritários (área % > 5 %) nas amostras de bio-óleos de bagaço de laranja e serragem de eucalipto.....	38
Tab. V	Identificação dos picos assinalados na Figura 7a encontrados no bio-óleo de casca de arroz via GC/MS.....	40
Tab. VI	Identificação dos picos assinalados na Figura 7b encontrados no bio-óleo de palha de cana de açúcar via GC/MS.....	41
Tab. VII	Identificação dos picos assinalados na Figura 8a encontrados no bio-óleo de caroço de pêssigo via GC/MS.....	43
Tab. VIII	Identificação dos picos assinalados na Figura 8b encontrados no bio-óleo de capim elefante via GC/MS.....	45
Tab. IX	Programações do aquecimento do forno primário usadas na separação do bio-óleo de bagaço de laranja em um sistema GC x GC-FID.....	47
Tab. X	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos na amostra de bio-óleo de bagaço de laranja analisada por GCxGC/TOF-MS.....	56
Tab. XI	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos na amostra de bio-óleo de serragem de eucalipto analisada por GCxGC/TOF-MS.....	70
Tab. XII	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos nas amostras de bio-óleo de casca de arroz e de palha de cana de açúcar, analisadas por GC x GC/TOF-MS.....	81
Tab. XIII	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos na amostra de bio-óleo de caroço de pêssigo analisada por GCxGC/TOF-MS....	91
Tab. XIV	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos na amostra de bio-óleo de capim elefante analisada por GCxGC/TOF-MS.....	98
Tab. XV	Comparação entre as classes químicas com diferentes percentuais encontrados nos seis bio-óleos avaliados.....	108

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ΔT	diferença de temperatura entre os fornos primário e secundário
A	área
AED	detector de emissão atômica - do inglês " <i>atomic emission detector</i> "
BSTFA	N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoracetamida
¹ D	primeira dimensão
² D	segunda dimensão
DCM	diclorometano
1D-GC	cromatografia gasosa monodimensional - do inglês " <i>gas chromatography</i> "
2D-GC	cromatografia gasosa bidimensional - do inglês " <i>two-dimensional gas chromatography</i> "
DIC	correntes iônicas deconvoluídas - do inglês " <i>deconvoluted ion currents</i> "
μ ECD	detector por micro captura de elétrons - do inglês " <i>electron capture detector</i> "
EIC	cromatograma do íon extraído - do inglês " <i>extracted ion current chromatogram</i> "
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FID	Detector de ionização em chama – do inglês " <i>flame ionization detector</i> "
FT-IR	infravermelho com transformada de Fourier – do inglês " <i>Fourier transform-infrared</i> "
GC-FID	cromatografia gasosa com detector de ionização em chama – do inglês " <i>gas chromatography-flame ionization detector</i> "
GC x GC	cromatografia gasosa bidimensional abrangente – do inglês " <i>two-dimensional gas chromatography</i> "
GC x GC-FID	cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de ionização em chama – do inglês " <i>two-dimensional gas chromatography-flame ionization detector</i> "
GC x GC/TOF-MS	cromatografia gasosa bidimensional abrangente associada a espectrometria de massas por tempo de voo – do inglês " <i>two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry</i> "
GC/MS	cromatografia gasosa associada a detector de espectrometria de massas – do inglês " <i>gas chromatography/mass spectrometry</i> "
GPC	cromatografia de permeação em gel - do inglês " <i>gel permeation</i> "

	<i>chromatography</i> ”
HDO	hidrodesoxigenação
HPAs	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência – do inglês “ <i>high-performance liquid chromatography</i> ”
IMAZON	Instituto do Homem e Meio Ambiente da Amazônia
LC/ESI-MS	cromatografia líquida associada a espectrômetro de massas com ionização por eletronebulização – do inglês “ <i>liquid chromatography/electrospray ionization-mass spectrometry</i> ”
MSTFA	N-metil-N-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida
NC	número de compostos
NMR	ressonância magnética nuclear – do inglês “ <i>nuclear magnetic resonance</i> ”
NCD	detector por quimiluminescência de nitrogênio - do inglês “ <i>nitrogen chemiluminescence detector</i> ”
NPD	detector de nitrogênio e fósforo - do inglês “ <i>nitrogen phosphorous detector</i> ”
P_M	período de modulação
qMS	detector de espectrometria de massas quadrupolo - do inglês “ <i>quadrupole mass spectrometer</i> ”
S	similaridade
SCD	detector por quimiluminescência de enxofre - do inglês “ <i>sulphur chemiluminescence detector</i> ”
SEM	microscopia eletrônica de varredura - do inglês “ <i>Scanning Electron Microscopy</i> ”
S/N	sinal/ruído
SusChem	European Technology Platform for Sustainable Chemistry
1t_R	tempo de retenção na primeira dimensão
2t_R	tempo de retenção na segunda dimensão
TGA	análise termogravimétrica – do inglês “ <i>thermal gravimetric analysis</i> ”
TIC	cromatograma do íon total - do inglês “ <i>total ion current chromatogram</i> ”
TMS	trimetil silano
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
XRD	difração de raio X – do inglês “ <i>X-ray Diffraction</i> ”

RESUMO

O esgotamento de reservas de petróleo e a crescente poluição ambiental têm proporcionado um crescimento nas pesquisas sobre a utilização de biomassas, como fontes renováveis para obtenção de biocombustíveis e uma série de produtos químicos de maior valor agregado. O bio-óleo produzido na pirólise de biomassa é uma mistura complexa de compostos orgânicos, em especial os oxigenados. Esses óleos de pirólise podem apresentar em torno de 400 compostos, o que dificulta sua caracterização completa. Diversas técnicas cromatográficas já são empregadas para avaliação destas amostras. Neste trabalho, foram comparados os resultados obtidos na análise de seis diferentes bio-óleos, usando a cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar e a cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo. Verificou-se a presença de sete classes de compostos oxigenados predominantes nesses bio-óleos: ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres e fenóis, além de hidrocarbonetos e compostos nitrogenados. Os bio-óleos mostraram composição distinta conforme a biomassa original e também de acordo com o processo de pirólise usado. A GC x GC mostrou-se mais eficiente para a completa caracterização dos bio-óleos analisados em comparação com a GC/qMS, especialmente quanto ao número de compostos identificados e a sensibilidade. A partir da análise detalhada dos constituintes dos bio-óleos é possível indicar aplicações adequadas para os mesmos.

ABSTRACT

The depletion of oil reserves and increasing environmental pollution, have provided an increase in the researches on the use of biomass as renewable sources for production of biofuels and a series of chemicals with higher added value. These biomass sources have been largely used in the production of bio-oils through pyrolysis processes. The bio-oil is a complex mixture of organic compounds belonging to different classes, mainly oxygenateds. These bio-oils can present around 400 compounds which difficult their complete characterization. Several techniques are described in the literature for evaluating bio-oils, mainly gas chromatography. In this work it was compared the results obtained in the analysis of six different bio-oils, using gas chromatography with quadrupole mass spectrometry (GC/qMS) and comprehensive two dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometry (GC × GC/TOF-MS). It was verified the presence of seven major oxygenated compound classes: acids, alcohols, aldehydes, ketones, esters, ethers and phenols besides hydrocarbons and nitrogenated compounds. The bio-oils showed a distinct composition according the original biomass and also according the pyrolysis process used. GC × GC showed to be mor efficient for the complete characterizatin of bio-oils if compared with GC/qMS, mainly in the number of and in the sensitivity of the technique. From the detailed analysis of constituents of bio-oils is possible to indicate suitable applications for them.

1 INTRODUÇÃO

Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de microorganismos, suscetível de ser transformada em energia (bioenergia). A pirólise é um dos processos empregados na transformação de biomassa para fins energéticos e produção de produtos voltados à Química Fina. Ela pode ser definida como um complexo processo físico-químico no qual ocorre a decomposição térmica de uma determinada matéria-prima, em atmosfera não oxidante, dando lugar à formação de subprodutos como: resíduo sólido rico em carbono (carvão), cinzas (originadas da matéria-prima que não se volatiliza), uma fração volátil composta de gases e, ainda, vapores orgânicos condensáveis que originam um líquido pirolenhoso chamado de bio-óleo.

O uso de bio-óleo, obtido por pirólise de resíduos industriais, agrícolas e domésticos é uma ótima opção para geração de energia e produção de produtos químicos. A biomassa é uma fonte renovável que pode ser utilizada para a produção de biocombustíveis, reduzindo a utilização do petróleo e também os problemas ambientais como as emissões de gases do efeito estufa. No caso de fontes renováveis residuais, os benefícios são ainda maiores, porque a imensa quantidade de resíduos, gerados nas colheitas e nas indústrias em diversos países, em sua maior parte, não tem um destino adequado, ficando geralmente expostos no meio ambiente, onde degradam e geram contaminações.

O Brasil possui uma das maiores diversidades de biomassa do planeta e, 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. Resíduos como palha de cana-de-açúcar, casca de arroz, caroço de pêssigo, semente de uva, fibra de coco, nó de pinho, serragem de eucalipto e bagaço de laranja são exemplos de biomassa proveniente da atividade agroindustrial e que demanda um destino econômico e ambientalmente correto, para que não se transformem em poluentes ambientais ou em desperdício de recursos por não serem subutilizados.

O bio-óleo produzido através da pirólise de biomassa tem sido bastante estudado com a intenção de produzir combustíveis e outros produtos químicos que podem ser utilizados em áreas distintas. Cada tipo de biomassa exibe uma característica diferenciada e produz um bio-óleo com classes de compostos qualitativa

ou quantitativamente diferentes, quando submetida a processo de extração e termo-degradação.

Diversas técnicas podem ser empregadas para a caracterização desse material e entre elas destaca-se a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS, do inglês *gas chromatography/mass spectrometry*). Mais recentemente, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC, do inglês *comprehensive two dimensional gas chromatography*), associada aos detectores de ionização em chama (FID, do inglês *flame ionization detector*) e de espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS, do inglês *time-of-flight mass spectrometry*), tem demonstrado grande potencial para analisar esses 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.

Os bio-óleos, geralmente apresentam em sua composição uma série de classes químicas distintas, que podem variar de acordo com a otimização dos parâmetros empregados no processo de pirólise e com a biomassa escolhida para produção dos mesmos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho é propor uma metodologia analítica baseada na cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GC × GC/TOF-MS) para avaliar a composição química de bio-óleos produzidos pela pirólise de diferentes biomassas de origem agrícola.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma metodologia por GC × GC-FID para a análise de bio-óleos;
- Desenvolver uma metodologia por GC×GC/TOF-MS a partir da metodologia desenvolvida por GC × GC/FID para a análise de bio-óleos;

- Caracterizar qualitativamente bio-óleos provenientes de diferentes biomassas e de diferentes processos pirolíticos através da metodologia de GC x GC/TOF-MS desenvolvida e otimizada;
- Caracterizar semi-quantitativamente os bio-óleos analisados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA E MEIO AMBIENTE

Durante alguns séculos a biomassa tem fornecido alimentos, ração e energia à população, assim como também foi a fonte para extrair valiosos produtos como medicamentos, aromas e fragrâncias. Contudo, apenas durante a metade do século 19 passou pela conversão em escala industrial, para obtenção de produtos químicos e materiais de partida para síntese de outros produtos com maior valor agregado, como ésteres de celulose (nitrato e acetato) e óleo de linhaça oxidado (Linóleo), por exemplo. No século passado um grande número de produtos foram obtidos pela conversão de diferentes fontes de biomassa, entretanto, esses produtos sofreram uma competição econômica, com produtos mais baratos obtidos por síntese convencional de hidrocarbonetos derivados de petróleo. Na última década, o interesse em produtos químicos originados pela conversão de biomassa cresceu significativamente nas indústrias contando com o apoio de agências nacionais e internacionais, considerando especialmente o apelo ambiental e a sustentabilidade¹.

Atualmente, a crescente demanda de energia, devido ao crescimento populacional e a dependência evidenciada de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) do sistema energético internacional, vem incentivando a busca por fontes de energia renováveis. Pesquisas têm demonstrado que nos últimos vinte anos o consumo de energia, originado das fontes petroquímicas é de aproximadamente 80% e apresenta um crescimento anual de 2%. No entanto, nos últimos cinco anos foi observado um aumento de 3,1% anualmente²⁻⁴.

A crise de energia tornou necessárias algumas iniciativas no sentido do uso de fontes renováveis, não apenas para minimizar a exploração desenfreada de reservas naturais e reduzir a instabilidade dos preços do petróleo, mas também pela questão dos crescentes efeitos ambientais negativos, especialmente as emissões de gases que provocam o efeito estufa⁵⁻⁹.

A biomassa é formada por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo possível também encontrar espécies inorgânicas e enxofre em menores proporções em alguns tipos de biomassa. Os principais constituintes moleculares da biomassa vegetal são celulose, hemicelulose e lignina, sendo que esta composição pode variar de acordo com a espécie da planta^{2,3,10}. Os percentuais de celulose e hemicelulose na biomassa representam aproximadamente de 40 a 50 e de 20 a 30% do peso seco das plantas,

respectivamente, e são polissacarídeos que podem ser hidrolisados a açúcares e fermentados. Por outro lado as ligninas são redes poliméricas tridimensionais, que quando degradadas a frações de massas molares menores podem ser utilizadas na fabricação de espumas de poliuretano, resinas fenólicas e epóxi e como fontes de fenol e etileno⁵.

No contexto energético, ambiental e sócio-econômico a biomassa é um recurso energético renovável de caráter fundamental, visto que, está entre as fontes de energia de menor custo^{3,11}. Se for mantido um equilíbrio entre a produção de biomassa de plantas e sua utilização, é possível atingir um nível de emissões de gases do efeito estufa bastante reduzido, devido ao consumo de dióxido de carbono durante a fotossíntese necessária ao crescimento da planta. No entanto, a produção mundial de milhões de toneladas de biomassa por ano não é totalmente aproveitada de forma adequada, pois é usada em baixa proporção nos setores doméstico e comercial ou degradada por microorganismos. Um exemplo disto está nos Estados Unidos, onde das 512 toneladas de biomassa produzidas em 2004 apenas 15% foram utilizadas na produção de combustíveis³.

A conversão de biomassa em combustíveis e produtos químicos pode economizar reservas fósseis em várias regiões do mundo e com isto impulsionar a pesquisa, atividades sociais e econômicas, principalmente em países onde os recursos petroquímicos são mínimos e as fontes de biomassa são abundantes. O uso de fontes renováveis para obtenção de produtos químicos como bio-plásticos, bio-fertilizantes, e bio-poliésteres pode compartilhar a demanda com os de origem petroquímica. Da mesma forma, a conversão dos resíduos de biomassa mostra-se promissora, uma vez que reduz os custos de tratamento dos resíduos urbanos, diminuindo em até 90% o volume destes resíduos e minimizando as causas do efeito estufa^{3,12}. Além disso, os biocombustíveis produzidos a partir de biomassa residual não competem com as culturas alimentares, pois as matérias-primas são os resíduos de culturas que seriam descartados⁴.

O desempenho atual das indústrias químicas para substituição de matérias-primas petroquímicas por fontes renováveis não é impulsionado apenas pelo esgotamento de petróleo ou pelos prejuízos ambientais, existem outros interesses considerados importantes. Entre esses, estão o objetivo de aumentar a confiança pública na indústria química, através da produção sustentável de produtos químicos a

partir de biomassa; bem como o fato de que agências de indústrias em países desenvolvidos como a SusChem (*European Technology Platform for Sustainable Chemistry*) na Europa ou Agências Governamentais nos Estados Unidos têm promovido ativamente, o uso de fontes renováveis para gerar produtos inovadores que possam preservar a competitividade das indústrias químicas em uma economia de mercado global. Além disso, existe a vantagem de que o subsídio para o desenvolvimento de bioprodutos requer menos restrições legislativas¹.

2.2 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS COMO FONTE DE BIOMASSA

As fontes de biomassa são bastante diversificadas e entre elas encontram-se: madeira, resíduo sólido municipal, colheita agrícola, resíduos de processamento de alimentos, lodo de esgoto, plantas aquáticas e algas^{2,3,13}.

Outras fontes de biomassa que podem ser consideradas promissoras são os rejeitos do agronegócio, os quais podem ser resíduos de origem animal ou vegetal que são gerados em abundância em todas as atividades agrícolas no Brasil. Uma parte deste rejeito gerado no agronegócio é aproveitada, principalmente, como ração animal, produção de fertilizantes orgânicos e biomassa utilizada para geração de energia. No entanto, existe uma estimativa de que mais de 200 milhões de toneladas de rejeitos agroindustriais não sejam aproveitados no Brasil, o que é uma quantidade superior à produção de grãos no país⁶.

Atualmente, a disposição inadequada de resíduos, especialmente municipais e da pecuária, tornou-se um problema que vem crescendo devido ao seu alto potencial de poluição. Esses rejeitos podem conter resíduos patogênicos e apresentam compostos odoríferos, emitem amônia e gases do efeito estufa e também podem contaminar as águas. Um exemplo deste fato é a produção anual de esgoto e estrume bovino no Japão que foi de aproximadamente 75 e 89 milhões de toneladas, respectivamente, nos últimos anos. As vias tradicionais de eliminação desses resíduos incluem a aplicação agrícola, aterro e incineração. Essas alternativas de disposição e redução de resíduos sólidos têm enfrentado dificuldades devido a limitações de área disponível e regulamentos adequados, portanto, a utilização desses resíduos como fonte de biomassa para geração de energia é uma forma de eliminação/redução ambientalmente aceitável e pode gerar benefícios econômicos¹⁴.

Na China, as indústrias de arroz também geram casca de arroz em grande escala, apresentando uma produção anual de mais de 900 milhões de toneladas. A compostagem e a incineração são os métodos mais utilizados para o descarte destes resíduos, porém não são adequados para processar estes sólidos orgânicos que contém pequenas concentrações de nitrogênio para compostagem e, quantidades consideráveis de grãos sólidos e fumaça que causa poluição ao ambiente durante a incineração. Desta forma, a conversão desse material residual em bio-óleo seria uma solução mais adequada e menos agressiva ao meio ambiente¹².

Alguns aspectos importantes sobre algumas biomassas e biomassas residuais que estão brevemente descritos nos próximos sub-itens: capim elefante, casca de arroz, serragem de eucalipto, caroço de pêssego, casca e bagaço de laranja, palha de cana de açúcar e borra de café. Essas são biomassas tipicamente produzidas no Brasil e, em alguns casos, de grande produção regional (como casca de arroz, serragem de eucalipto e caroço de pêssego).

Capim elefante: Uma alternativa de biomassa que pode ser utilizada para uso na produção de biocombustíveis são as plantas que podem ser cultivadas propositadamente para o fornecimento de energia, visto que existem 2 bilhões de hectares de solos disponíveis, inadequados para culturas alimentares e que são apropriados para o cultivo de culturas energéticas no mundo todo. Essa inadequação pode ser resultado de uso excessivo de pesticidas e contaminação do solo para agricultura de alimentos, ou mesmo pela escassez de chuva. Esses solos normalmente estão desocupados e acabam degradando pela falta de utilização. Desta forma, o cultivo de culturas energéticas proporciona proteção contra erosão e melhora significativamente a qualidade do solo. Neste contexto, o capim elefante é uma planta pertencente à espécie das gramíneas, que apresenta taxas de crescimento bastante elevadas e fornece um rendimento de 40 toneladas de biomassa seca por hectare anualmente. O cultivo desta gramínea exige poucos nutrientes complementares para o crescimento e pode ser colhida até quatro vezes por ano, o que torna esta biomassa uma das mais promissoras culturas para o uso na produção de energia. Algumas estimativas preliminares relacionadas ao potencial do capim elefante para produção de carvão e bio-óleo demonstraram que os solos brasileiros não-aráveis têm grande potencial para obter uma média anual de 1,2 e 2,0 milhões de toneladas de carvão e de bio-óleo, respectivamente¹⁵. Outro fator positivo observado nessa biomassa é o fato de

ser uma gramínea perene (gramíneas cujas raízes, permanecem vivas mesmo quando a parte de cima morre) que contém teores de lignina e celulose maiores do que biomassa de culturas anuais. Esta característica a torna de grande utilidade como fonte de geração de calor e eletricidade, bem como para a produção de biocombustíveis e produtos químicos de maior valor agregado¹⁶.

Casca de Arroz, Serragem de Eucalipto e Caroço de Pêssego: A reutilização de biomassa está crescendo no Brasil, que é um dos países em destaque na produção agrícola, por razões tanto econômicas quanto ambientais. No momento atual, 2,2 milhões de toneladas de casca de arroz; 620 e 30 mil toneladas por ano de serragem de eucalipto e caroço de pêssego, respectivamente, são produzidos em todo país, sendo que o Rio Grande do Sul é o estado que mais contribui para esta produção. A imensa quantidade destes resíduos acaba induzindo os produtores e processadores a uma disposição inadequada dos mesmos ou incineração ao ar livre, o que pode gerar problemas ambientais e de saúde pública¹⁷. A serragem de eucalipto é pouco adequada à geração de energia, uma vez que tem um alto teor de umidade, assim como não pode ser usada como fertilizante, devido ao seu baixo teor de Nitrogênio¹⁸⁻²¹.

No ano de 2009, o Rio Grande do Sul foi responsável por mais de 60% do total da produção de arroz e de pêssego do Brasil, que foi de aproximadamente 12.651 mil toneladas e 216.236 toneladas, respectivamente^{22,23}. O arroz é um componente da agroindústria amplamente cultivado em diferentes regiões. Um exemplo desse cultivo pode ser observado em Taiwan, onde a geração de casca de arroz, que é um subproduto nas indústrias arroseiras, atinge uma quantidade de 300.000 toneladas anualmente. No entanto, a utilização dessa biomassa residual é muito pequena como alimento para aves ou como filtro de materiais. A grande parte deste material é disposta inadequadamente em aterros ou arbitrariamente jogada em campos, e uma parte menor é reutilizada para o cozimento de alimentos e materiais de pavimentação. A casca de arroz apresenta uma composição rica em compostos orgânicos como celulose, hemicelulose e lignina, bem como um alto teor de cinzas^{9,17}.

O Rio Grande do Sul tem sido pioneiro na utilização da casca de arroz para a geração de energia conforme pode ser visualizado na reportagem divulgada pela internet e reproduzida no Quadro 1:

desenvolvimento

Usina Termelétrica movida à casca de arroz é inaugurada no Rio Grande do Sul

Postado em 31/05/2012 às 13h57 A- A+



A casca do grão é um insumo descartado em aterros e não tem valor comercial. | Foto: **Satendra Mhatre/SXC**

Na última sexta-feira (25), foi inaugurada a Usina Termelétrica de São Borja, no Rio Grande do Sul. A planta é a maior do Brasil com geração de energia a partir de casca de arroz e está em condicionamento desde abril de 2010. A usina pertence ao fundo de investimento alemão MPC Bionergie Brasilien GmbH & Co. KG e é operada pela Dalkia Brasil, subsidiária da Veolia Environnement e da Electricité de France (EDF).

A capacidade de geração é de 85 mil MWh ao ano e deverá ser atingida até o final de 2012, com consumo de cerca de 100 mil toneladas de casca ao ano. Desde 2010, a planta opera com 100% de seu potencial. A estimativa é que, do total de energia gerado, 10% seja destinado à alimentação da usina e 90% seja comercializado à rede pública.

A escolha da matriz energética deve-se ao fato de o Rio Grande do Sul ser o maior produtor brasileiro de arroz. A casca do grão é um insumo descartado em aterros e não tem valor comercial. A utilização da casca no processo de geração soluciona um problema ambiental e diminui o custo global da energia.

A UTE de São Borja é a primeira planta de biomassa operada pela Dalkia no Brasil. No mundo, a expertise da companhia abrange cerca de 280 projetos com geração de energia a partir de biomassa. A Dalkia é responsável pela operação e manutenção da planta e atua desde a preparação da matéria-prima à manutenção das instalações. O objetivo do trabalho é garantir a produção do volume de energia esperado.

“Estamos trabalhando em parceria com os pequenos produtores do entorno da usina, o que tem auxiliado a região de forma econômica, ambiental e social. Outro benefício é o da redução do descarte da casca de arroz no ambiente, atribuindo-lhe uma utilidade”, explica Philippe Roques, diretor industrial da Dalkia.

Quadro 1: Usina Termelétrica movida à casca de arroz é inaugurada no Rio Grande do Sul (disponível em http://www.ciclovivo.com.br/noticia.php/4967/usina_termelétrica_movida_a_casca_de_arroz_e_inaugurada_no_Rio_grande_do_Sul, acessada em 04 de julho de 2012):

Os pessegueiros são árvores frutíferas bastante cultivadas no mundo. O caroço de pêssgo é um resíduo gerado em abundância nas indústrias de sucos e doces e tem sido usado para geração de energia. O uso de casca de arroz, serragem de eucalipto e caroço de pêssgo para a produção de bio-óleo abre uma perspectiva para a obtenção de produtos ecologicamente corretos com valor agregado e para geração de energia renovável^{13,24}.

Em um estudo realizado pela Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) Agro-Energia, foram testados alguns materiais como fonte de biomassa e selecionados entre esses o bagaço de laranja e a serragem de eucalipto como as melhores biomassas para produzir bio-óleo e carvão. De acordo com o pesquisador da Embrapa Agro-Energia Dilcio José Rocha, “bio-óleo rende até 60% em peso em comparação com a matéria-prima utilizada, ou seja, uma tonelada de serragem de

eucalipto pode gerar até 600 kg de bio-óleo”. Esta ação faz parte do Projeto Energia Florestal, liderada pela Embrapa Florestas, com a parceria de unidades da Embrapa e outras instituições nacionais públicas e privadas. O projeto inclui pesquisas sobre a expansão das plantações, a tecnologia relacionada aos usos tradicionais da madeira, bem como o uso de tecnologias inovadoras para a produção de biocarvão, bio-óleo, etanol e celulignina e avaliação dos impactos ambientais das plantações florestais²⁵.

Os resíduos de madeira também são obtidos em abundância no Brasil e um exemplo disto são os resultados disponibilizados por uma pesquisa realizada pelo IMAZON (Instituto do Homem e Meio Ambiente da Amazônia), que é uma organização não-governamental brasileira, a qual apresentou dados referentes à produção de 7,6 milhões de toneladas por ano de resíduos provenientes de 95% das empresas madeireiras, somente da região amazônica⁷.

Borra de Café: Além destas biomassas tradicionais, o café, bebida consumida no mundo inteiro, é produzido a partir dos seus grãos torrados e de acordo com pesquisas realizadas na América do Norte e Europa, um adulto consome, em média cerca de 0,5 L desta bebida por dia, fazendo com que o consumo de café alcance aproximadamente um terço do consumo de água da torneira. Desse modo, a borra de café gerada para atender toda esta demanda também é bastante grande. Este resíduo não apresenta um mercado significativo, no entanto, é uma biomassa que pode ser convertida por meio de pirólise em produtos de maior valor agregado. Alguns estudos indicam que o bio-óleo produzido a partir da borra de café pirolisada pode ser utilizado como pesticida natural, o que diminui o desperdício, fornece valor econômico adicional aos produtos de café e reduz o consumo de pesticidas sintéticos. Os pesticidas naturais apresentam vantagens em relação aos sintéticos, pois são originados a partir de recursos renováveis, apresentam moléculas ativas dificultando o desenvolvimento de pragas e são biodegradáveis, o que diminui os efeitos a saúde humana e ao meio ambiente. De forma semelhante foi relatado o uso de bio-óleo de madeira como anti-fúngico e o de folhas de tabaco com propriedades pesticidas para uma série de espécies de fungos e bactérias²⁶.

Palha de Cana-de-Açúcar: O Brasil é o maior produtor de cana de açúcar do mundo, gerando em média 400 milhões de toneladas anualmente. Essa biomassa vem desempenhando um papel importante na economia brasileira, visto que nos últimos anos, programas governamentais especiais levaram a um crescimento significativo na

área de cultivo dedicada à cana, visando melhorar o rendimento de cana por hectare a fim de atender a demanda para utilização de etanol como combustível. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, este aumento na produção de cana gerou cerca de 160 milhões de toneladas de bagaço, em 2008. Neste contexto, o bagaço e a palha de cana se enquadram como exemplos típicos de subprodutos agrícolas que são abundantes em diversos países⁴.

A utilização de resíduos da cana como fonte de energia renovável é de grande importância com relação à redução dos problemas ambientais. Essa biomassa é cultivada em mais de 110 países com uma produção total estimada de 1591 milhões de toneladas em 2007. Para cada tonelada de açúcar produzido 3,14 toneladas de resíduos são gerados. Além disso 1,85 toneladas de vegetais (palha de cana) são deixados no campo. Essa grande quantidade de resíduos excedente, que não é utilizada, geralmente é depositada em aterros ou queimada em campos abertos, o que causa um crescente problema ambiental. Os resíduos de cana contém grande quantidade de componentes orgânicos (celulose, hemicelulose e lignina) e apresentam um elevado conteúdo energético²⁷.

Atualmente, a conversão termoquímica é tecnologicamente considerada a melhor rota para produção de biocombustíveis e produtos químicos. Em decorrência deste fato, várias técnicas de conversão termoquímica estão em desenvolvimento. Entre elas pode-se citar gaseificação, liquefação, conversão bioquímica e pirólise.^{6,11,14}

2.3 PIRÓLISE

Nas últimas três décadas, a pirólise tem sido amplamente utilizada como uma técnica de decomposição da biomassa que faz uso somente da energia térmica, para que moléculas de alto peso molecular sejam degradadas formando espécies menores e de apreciável valor econômico^{17,28,30}.

Pirólise é um processo que provoca a decomposição de um material sólido na ausência de oxigênio, utilizando energia térmica para originar os produtos sólidos (carvão e cinzas), líquidos (bio-óleo) e gasosos (voláteis). Nessa conversão, o óleo obtido na pirólise é constituído por espécies moleculares menores que são relacionadas à composição da matéria-prima de partida^{9,14,30,31}.

Os parâmetros variáveis no processo de pirólise são: o tempo de permanência sob aquecimento da biomassa no reator e a taxa de aquecimento empregada. De acordo com estes fatores, a pirólise é designada como lenta, rápida, ultra-rápida (do inglês - *flash pirólise*), catalítica e a vácuo, sendo que em cada uma destas, é possível utilizar reatores de leito fixo ou de leito fluidizado^{9,14,32}.

Durante o processo de conversão da biomassa ocorre a formação de água, por desidratação de ácido acético, que é um dos principais produtos da pirólise de biomassas em geral, pela eliminação de grupo acetila inicialmente ligado a unidades de xilose; de furfural pela desidratação da xilose; de ácido fórmico decorrentes de grupos carboxílicos do ácido urônico e de metanol originado de grupos metoxilas também do ácido urônico².

De acordo com a literatura, devido à viabilidade tecnológica da cadeia produtiva no país, vários pesquisadores brasileiros estão propondo e desenvolvendo processos de conversão termoquímica e catalítica de biomassa lignocelulósica, onde alguns desses processos já demonstraram potencial como alternativa para a produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos^{2,33-36}.

2.4 BIO-ÓLEOS

O bio-óleo, ou óleo de pirólise, é uma mistura de compostos orgânicos, altamente oxigenados que apresenta uma coloração marrom escuro e tem potencial para ser utilizado como biocombustível e material de partida para obtenção de produtos químicos^{13,14,37}.

O óleo de pirólise, normalmente, contém mais de quatrocentos compostos orgânicos diferentes, entre os quais, encontram-se hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, furanos, ácidos carboxílicos e fenóis. Estes apresentam moléculas de tamanhos distintos e são derivados da despolimerização e fragmentação dos três principais componentes da biomassa que são celulose, hemicelulose e lignina^{13,38}.

Os compostos presentes no líquido de pirólise apresentam em torno de 45-50% em peso de oxigênio, o que é um contraste com a composição dos combustíveis de origem petroquímica. As características dos componentes encontrados no bio-óleo dependem do tipo de biomassa e dos parâmetros utilizados (temperatura, tempo de permanência e taxa de aquecimento) no processo de conversão¹³.

A química de bio-óleos pode ser manipulada mudando as condições térmicas do processo ou conduzindo a pirólise na presença de catalisadores. Aumentando a severidade do craqueamento (relação de tempo-temperatura) diminui a distribuição de peso molecular nos óleos resultantes e produz mais gás. Em temperaturas muito altas, reações de desidrogenação/aromatização podem conduzir a maior teor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e, eventualmente, aumentar a carbonização³⁰.

Thangalaz-Gopakumar e colaboradores³⁹ realizaram experimentos, em que obtiveram bio-óleos de madeira de pinho e de gramíneas através de pirólise rápida. Neste trabalho, testaram diferentes parâmetros no processo de pirólise e observaram que um aumento na temperatura de pirólise provocava um aumento nas concentrações de fenóis e tolueno encontrados na amostra, independente do tipo da biomassa. Entretanto, também verificaram que o conteúdo de cetonas, furanos e guaiacóis não variava em função da temperatura de pirólise e, sim de acordo com a matéria-prima utilizada para produção do bio-óleo.

No momento atual são encontrados na literatura relatos sobre obtenção de bio-óleos de palha de cana de açúcar, casca de arroz, borra de café, macroalgas, serragem de eucalipto, caroço de pêssigo, castanha de caju, polpa de damasco, serragem de bambu, lodo de esgoto, composto de porco, lascas de madeira, semente de romã e semente de girassol, entre outros^{10,13,14,17,26,27,40-45}.

A utilização final dos bio-óleos é determinada pela composição dos mesmos. Deste modo, bio-óleos com altas concentrações de açúcares hidrolisáveis podem ser favoráveis à produção de bioetanol através de fermentação, enquanto que óleos de pirólise com elevados teores de mono-fenóis são indicados como material de partida atrativo para a produção de adesivos. No entanto, atualmente, o bio-óleo que desperta o maior interesse é o que passa por otimização de condições de hidrocessamento para obter uma composição rica em hidrocarbonetos¹¹.

A composição variável do bio-óleo provoca uma instabilidade química no produto além da alta viscosidade. Devido a esses fatores o óleo de pirólise bruto requer algumas modificações para o uso como combustível. A literatura registra métodos distintos para melhorar as propriedades do bio-óleo, como a hidredesoxigenação (HDO, do inglês *hydrodeoxygenation*), que é um processo que emprega catalisadores para o hidrotreamento de bio-óleo e tem sido bastante utilizada³⁸.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS E BIO-ÓLEOS

A caracterização química completa dos óleos de pirólise é bastante complexa, pois o bio-óleo é formado por espécies de alto peso molecular, inclusive produtos de degradação de pentoses, hexoses, e lignina⁴⁶ misturadas a espécies de menor peso molecular e a substâncias altamente voláteis. Os óleos de pirólise mostram uma composição abundante em água, produtos orgânicos e uma pequena quantidade de cinzas. Geralmente os bio-óleos apresentam percentuais em massa aproximados de: água (20%), compostos detectáveis por cromatografia gasosa (40%), compostos não voláteis analisáveis por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *high-performance liquid chromatography*)(15%) e compostos de peso molecular elevado não detectáveis(25%)⁴⁷.

As biomassas e seus respectivos óleos de pirólise podem ser analisados por inteiro utilizando um conjunto de técnicas: GC/MS (compostos voláteis), HPLC e cromatografia líquida associada a espectrômetro de massas com ionização por eletronebulização (LC/ESI-MS, do inglês *liquid chromatography/electrospray ionization-mass spectrometry*) (compostos não voláteis), infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *Fourier transform-infrared*) (análise de grupos funcionais), cromatografia de permeação em gel (GPC, do inglês *gel permeation chromatography*) (distribuições de pesos moleculares), e ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês *nuclear magnetic resonance*) (tipos de hidrogênio ou carbonos em grupos estruturais específicos, ligações, integrações de área)^{14,38,46,48}. A literatura mostra também a utilização de análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermal gravimetric analysis*) (avaliar as perdas por volatilidade e o comportamento de diferentes matérias-primas)^{9,47}, a microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) (observar a morfologia das amostras), difração de raio X (XRD, do inglês *X-ray Diffraction*) (observar a estrutura cristalográfica da superfície)^{8,15} e análise elementar (avaliar percentuais totais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre) entre outras técnicas que podem ser utilizadas para caracterização das biomassas originais¹³.

Atualmente, uma das técnicas mais encontradas na literatura para analisar os compostos de bio-óleo de peso molecular intermediário e de maior valor agregado, é

a cromatografia gasosa associada a detector de espectrometria de massas (GC/MS, do inglês *gas chromatography/mass spectrometry*)^{43-45,47,49}.

A cromatografia gasosa (GC) apresenta na literatura uma intensa utilização, provavelmente devido à sua capacidade analítica e também ao seu manuseio e custo acessíveis. No entanto, tem sido observado que esta técnica não possibilita a avaliação completa dos compostos presentes no bio-óleo, pois apresenta uma grande quantidade de co-eluições que prejudicam a identificação dos analitos. Nos últimos anos surgiu a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC do inglês *comprehensive two dimensional gas chromatography*), que apresenta algumas vantagens em relação a 1D-GC (cromatografia gasosa monodimensional - do inglês *one dimensional gas chromatography*) na elucidação da composição de amostras complexas. Essa técnica vem apresentando um emprego crescente na análise dos constituintes dos óleos de pirólise devido ao seu elevado poder de separação⁵⁰.

2.6 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE (GC × GC)

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC) é uma técnica relativamente nova, com grande capacidade de separação, que foi apresentada por Liu e Phillips no início da década de noventa⁵¹. O sistema bidimensional da técnica consiste em duas colunas cromatográficas conectadas em série, uma com tamanho convencional, geralmente de 30 m e outra curta com diâmetros menores, em torno de 2 m de comprimento (**Figura 1**).

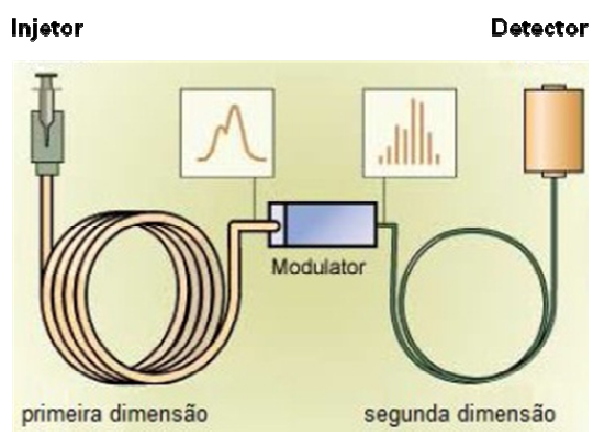


Figura 1: Representação esquemática do sistema de cromatografia gasosa bidimensional abrangente.⁵²

Um conjunto convencional de colunas é formado por uma coluna apolar na primeira dimensão (1D) e uma polar ou de média polaridade na segunda dimensão (2D). As duas colunas apresentam diferentes mecanismos de separação (ortogonais), ou seja, a coluna da 1D realiza separação de compostos de acordo com a massa molecular ou ponto de ebulição e a coluna da 2D por polaridade, permitindo um grande avanço na separação de misturas complexas^{50,53-57}.

O termo “abrangente” é usado para designar que todas as partes da amostra devem ser submetidas a duas separações diferentes; todo efluente da primeira dimensão, ou grande parte dele, deve ser introduzido na segunda dimensão e chegar ao detector, sendo preservadas todas as características da separação na 1D ^{58,59}.

No sistema GC \times GC a amostra é primeiramente separada na coluna convencional, passa por um processo de modulação e é submetida à outra separação na coluna da segunda dimensão. A separação na segunda coluna é bastante rápida (2-10 s) permitindo a introdução contínua das pequenas frações provenientes da primeira coluna sem interferências mútuas^{50,60-62}.

O modulador, que pode ser considerado uma das partes principais da GC \times GC, é posicionado entre as duas colunas e tem como função coletar continuamente as frações do eluato da coluna 1D , reconcentrá-las e reinjetá-las rapidamente na coluna 2D ⁶³⁻⁶⁵. 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-GC⁵⁴. A **Figura 2** apresenta o processo de modulação realizado por um modulador térmico de dois estágios⁶⁶.

Neste sistema pode ser observado que a concentração e a reconcentração da banda cromatográfica, originada da primeira dimensão ocorrem no primeiro e no segundo estágios, respectivamente. As quatro etapas presentes na **Figura 2** que constituem um único período de modulação são: (1) no 1º estágio ocorre o aprisionamento da banda cromatográfica proveniente da primeira dimensão (1D) pela ação de um jato frio; (2) liberação do efluente para o 2º estágio, através de um jato quente; (3) no 1º e 2º estágios ocorre novamente o aprisionamento da banda e (4) no 2º estágio acontece a liberação do efluente amostrado, através do jato quente, com a liberação para a segunda coluna (2D)⁶⁵.

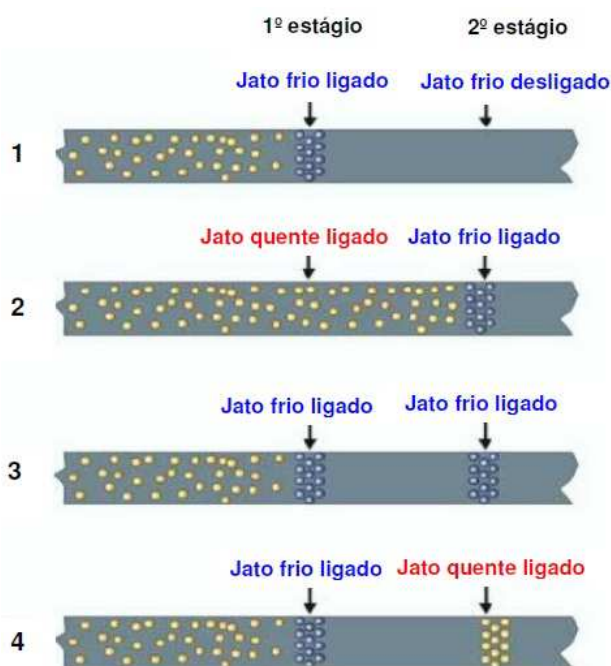


Figura 2: Representação do processo de modulação realizado pelo modulador térmico de dois estágios⁶⁶.

A técnica 2D proporciona algumas vantagens em relação à 1D, entre elas se destaca um aumento da capacidade dos picos, o que gera uma melhor separação, não apenas entre analitos, mas também entre os mesmos e a matriz de origem. Um aumento na detectabilidade, devido ao estreitamento das bandas cromatográficas decorrente da modulação, também pode ser considerado vantajoso. Além disso, a técnica GC x GC, quando comparada à cromatografia gasosa convencional, também proporciona um aumento na sensibilidade e a geração de cromatogramas estruturados que facilitam a identificação de compostos desconhecidos^{43,67,68}.

Na representação gráfica da GC x 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 esses 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)⁶⁴.

A **Figura 3** apresenta o processo de aquisição de dados da 2D-GC que pode ser observado utilizando como exemplo um pico largo, que corresponde a três analitos não separados na 1D (A).

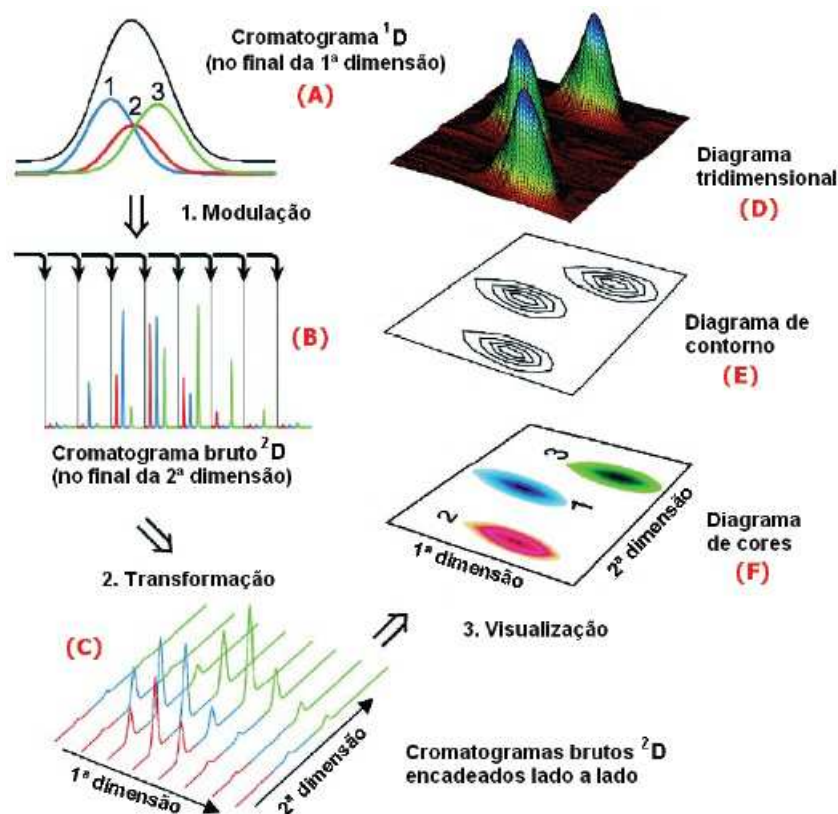


Figura 3: Representação esquemática do registro dos dados obtidos por GCxGC⁶⁴.

Na primeira etapa, este pico passa pelo processo de modulação, onde é fracionado e eluído na 2ªD originando um cromatograma bruto (B), que corresponde a soma de todos os cromatogramas obtidos na 2ªD. A segunda etapa é a transformação dos dados brutos em um cromatograma bidimensional (${}^1t_R \times {}^2t_R$) realizada pelo software (C). A partir deles pode ser gerado o diagrama tridimensional que é a etapa de visualização dos resultados (D). A projeção dos picos do diagrama tridimensional pode gerar diagramas de contorno e de cores entre outros. No primeiro, o sinal cromatográfico é representado por cada linha e o somatório de várias linhas mostra-se como curvas de nível monocromáticas (E), enquanto que no segundo as cores mostram a intensidade do sinal cromatográfico (F)^{64,68,69}.

A técnica GC x GC permite a utilização de diferentes detectores para separação e identificação de compostos. Alguns detectores utilizados na cromatografia gasosa monodimensional foram adaptados para utilização na bidimensional. Entre eles destacam-se o FID (detector de ionização em chama, do inglês *Flame Ionization Detector*), o TOF-MS (detector de espectrometria de massas por tempo de voo, do inglês *Time Of Flight Mass Spectrometry*) e o qMS (detector de espectrometria de

massas quadrupolar, do inglês *quadrupole mass spectrometer*) como os mais utilizados. O segundo tipo é particularmente eficiente para a GC x GC, uma vez que permite a obtenção de mais de 100 espectros de massas por segundo, sendo esta uma taxa de aquisição compatível com a rapidez de separação da segunda coluna⁷⁰⁻⁷⁶.

A utilização da combinação GC x GC/TOF-MS tem mostrado eficiência em análises petroquímicas, forenses, matrizes ambientais, perfumes, óleos essenciais, etc^{43,77,78}. O GC x GC-qMS também vem mostrando seu potencial para analisar amostras de vinhos, drogas e perfumes entre outras⁷⁹⁻⁸¹.

Alguns detectores seletivos como NPD (detector de nitrogênio e fósforo, do inglês *Nitrogen Phosphorous Detector*), μ ECD (micro detector por captura de elétrons, do inglês *μ -Electron Capture Detector*), NCD (detector por quimiluminescência de nitrogênio, do inglês *Nitrogen Chemiluminescence Detector*), SCD (detector por quimiluminescência de enxofre, do inglês *Sulphur Chemiluminescence Detector*) e o AED (detector de emissão atômica, do inglês *Atomic Emission Detector*) já estão sendo utilizados na GCxGC para analisar compostos nitrogenados, fosforados, organoclorados, sulfurados e metais em diversos tipos de matrizes⁸²⁻⁸⁷.

Algumas pesquisas, tem sido desenvolvidas com a utilização da 2D-GC associada aos detectores FID, TOF-MS, NPD e μ ECD, para analisar diferentes tipos de matrizes no Núcleo de GCxGC localizado no Instituto de Química da UFRGS^{52,66,88-90}.

Apenas recentemente, a literatura científica vem apresentando algumas aplicações da GC x GC para analisar a composição química de bio-óleos. Marsman e colaboradores^{91,92} avaliaram os compostos presentes no bio-óleo de faia utilizando a técnica GC x GC associada aos detectores FID e TOF-MS. Da mesma forma Sfetsas e colaboradores⁹³ analisaram os constituintes de três bio-óleos, onde foi utilizado um sistema monodimensional GC-FID e o sistema GC x GC/TOF-MS.

2.7 CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DE BIO-ÓLEO

O bio-óleo é uma mistura complexa constituída por compostos de diferentes grupos funcionais. Em virtude disso, são encontrados alguns trabalhos na literatura, em que são realizados processos de fracionamento dos óleos de pirólise, antes das análises cromatográficas, para proporcionar uma separação destes compostos em grupos ou famílias. Entretanto, alguns autores não empregam o sistema de

fracionamento, mas apresentam uma classificação dos compostos baseados apenas na região de eluição dos mesmos. Essa distribuição de componentes da amostra em classes também pode ser caracterizada de acordo com parâmetros como a massa molar ou ponto de ebulição. Esse agrupamento de compostos é bastante útil, pois assim os óleos pirolisados podem ser classificados como uma mistura de alguns grupos funcionais e não de centenas de compostos⁴⁷. No entanto, a literatura ainda apresenta poucos trabalhos mostrando a classificação dos compostos de bio-óleo de acordo com os grupos funcionais presentes nos mesmos. A maior parte dos autores mostra apenas, a lista dos nomes dos compostos presentes nos bio-óleos analisados.

Özbay e colaboradores¹³ realizaram uma caracterização dos bio-óleos de polpa de pêssago e de damasco utilizando a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Nesse estudo, os constituintes de ambos bio-óleos foram agrupados nas seguintes classes: aromáticos, não aromáticos, oxigenados aromáticos e oxigenados não aromáticos.

Uçar e colaboradores⁴⁰ efetuaram experimentos para avaliar o rendimento de bio-óleo de sementes de romã, em função do processo de pirólise, porém realizaram também uma identificação tentativa e uma classificação destes compostos. Os componentes do óleo pirolisado pertencem aos grupos de derivados de benzeno, fenóis, ácidos e ésteres, alcanos, compostos nitrogenados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PHAs, do inglês *polycyclic aromatic hydrocarbons*).

Mullen e colaboradores⁴⁸ analisaram bio-óleos provenientes da pirólise de gramíneas forrageiras e dois tipos de alfafa (brotos e com flores). Os componentes encontrados nas duas amostras foram classificados como ácidos, álcoois, aldeídos, alcenos, aromáticos, ésteres, furanos, cetonas, nitrogenados, oxigenados, fenóis e açúcares.

3 EXPERIMENTAL

3.1 AMOSTRAS

As amostras tanto de bio-óleos como de biomassas foram obtidas no Rio Grande do Sul. Os bio-óleos de bagaço de laranja e serragem de eucalipto foram enviados pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), onde foram produzidos. A casca de arroz foi adquirida em Santa Maria pela empresa Itaimbé Agropecuária. A palha de cana-de-açúcar foi cedida pela empresa Dom Braga, localizada em Dois Irmãos. Os caroços de pêssigo foram obtidos da Conservas Schrann, que é uma indústria localizada na cidade de Pelotas. Estas três últimas matérias primas foram pirolisadas no Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica do Instituto de Química da UFRGS. A amostra de bio-óleo de capim elefante foi fornecida pelo LABIOCOM (Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis) localizado da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

3.2 MATERIAIS E REAGENTES

Os solventes empregados foram cetona e diclorometano, grau analítico ou equivalente (Merck, Darmstadt, Alemanha). Sulfato de sódio anidro também foi adquirido da Merck. Os gases utilizados para as análises cromatográficas foram hélio, hidrogênio, ar sintético e nitrogênio, sendo o nitrogênio empregado para a evaporação das amostras. A pureza destes gases é superior a 99,999%. Todos os gases e também o nitrogênio líquido foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil).

3.3 PROCESSO DE PIRÓLISE DAS BIOMASSAS

Neste trabalho foram usadas 6 amostras distintas, as quais foram obtidas por três procedimentos de pirólise diferentes:

Bagaçõ de Laranja e Serragem de Eucalipto: procedimento desenvolvido na Tese de doutorado de André de Lima Cardoso, sob a orientação do prof. Dr. Ayrton Figueiredo Martins, na UFSM.^{17,94}

Capim Elefante: procedimento desenvolvido no LABIOCOM localizado no campus da UFRN, na cidade de Natal em um trabalho coordenado pelo prof. Dr. João Fernandes de Sousa.

Casca de Arroz, Palha de Cana de Açúcar e Carço de Pêssego: procedimento desenvolvido nas dissertações de Suelen Rodrigues Almeida e Fernando Georges, sob a orientação da profa. Dra. Elina Bastos Caramão, na UFRGS^{96,97}.

As biomassas de bagaço de laranja e serragem de eucalipto foram pirolisadas em um reator de boro silicato Maitec tubular modelo FT-1200/BI, e nesse conjunto foi adaptado um condensador para recolhimento dos produtos condensáveis. A programação de temperatura utilizada no processo de conversão foi a seguinte: temperatura inicial de 25 °C; fluxo de N₂ de 0,3 mL/min, taxa de aquecimento de 20 °C/min, com tempo de residência de 5 min na temperatura final de 500 °C^{17,94}.

O bio-óleo de capim elefante foi produzido utilizando pirólise catalítica em uma planta piloto de pirólise adquirida da empresa Bioware de Campinas - SP que está apresentada na **Figura 4**. A mesma, dispõe de uma capacidade de processar 1 kg/h de amostra de biomassa seca. Essa planta foi montada pelo grupo de pesquisa do LABIOCOM, que é coordenado pelo professor Dr. João Fernandes de Sousa, em parceria com a Petrobras, para desenvolvimento de pesquisas em processo de obtenção de bio-óleo por pirólise rápida catalítica, a partir de resíduos vegetais.



Figura 4: Planta pirolítica utilizada para a obtenção de bio-óleos no Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis da UFRN.

Os bio-óleos casca de arroz, palha de cana e caroço de pêssego foram obtidos através do processo de pirólise utilizando um forno construído no Instituto de Física da UFRGS. Esse é um modelo Tubular para altas temperaturas que apresenta 40 mm de

diâmetro, 200 mm de comprimento, controlador de temperatura N-480 Novus, termopar tipo K, relé do estado sólido, potência 1,7 kW; voltagem 220 V, sendo a temperatura máxima atingida de 1050 °C. O forno é de leito fixo, aquecido eletricamente por uma resistência que se encontra na sua parte interna. Esse equipamento permite a obtenção de carvão e cinzas (resíduo sólido), gases e bio-óleo a partir de diferentes biomassas. O procedimento de pirólise foi efetuado em atmosfera inerte com base em trabalhos encontrados na literatura^{9,95} e otimizados em trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica da UFRGS (LAAO)^{96,97}.

As condições de pirólise otimizadas para estas amostras foram 7g de amostra, fluxo de nitrogênio de 1mL/min, temperatura inicial de 25 °C, rampa de aquecimento de 60 °C/min, temperatura final de 700 °C e tempo de residência de 10 min. Um esquema geral desse processo está apresentado na **Figura 5**.

Os bio-óleos obtidos foram separados por extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*) utilizando diclorometano como solvente. Os bio-óleos foram secos com sulfato de sódio anidro e posteriormente analisados cromatograficamente.

3.4 ANÁLISE DOS BIO-ÓLEOS PRODUZIDOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA MONODIMENSIONAL

Os bio-óleos foram analisados por GC/qMS sem qualquer processo de transformação exceto para o bio-óleo de casca de arroz ao qual foi aplicada a derivatização com N-metil-N-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (MSTFA) para verificar se o perfil cromatográfico melhoraria em função da modificação de grupos funcionais polares como oxidrilas. Neste procedimento, o hidrogênio da oxidrila é substituído por um radical TMS (trimetil silil), reduzindo a polaridade e impedindo a formação de ligações hidrogênio intramoleculares com outros analitos ou com os grupos OH disponíveis eventualmente nas colunas cromatográficas. Para a etapa de GC x GC, o bio-óleo de bagaço de laranja, serragem de eucalipto, palha de cana de açúcar e casca de arroz foram também derivatizados. Como o procedimento não apresentou a eficiência esperada, não foi aplicado às demais amostras. O procedimento adotado foi o seguinte: Pesou-se 100 mg do bio-óleo em um frasco de vidro de 1,5 mL, adicionou-se 500 µL do solvente diclorometano (DCM) e 10 µL do derivatizante, homogeneizou-

se e logo após foi colocado em banho de areia a 70 °C por 30 min, na sequência, a amostra foi evaporada com N₂ para concentrá-la e acrescentou-se 1000 µL de DCM.

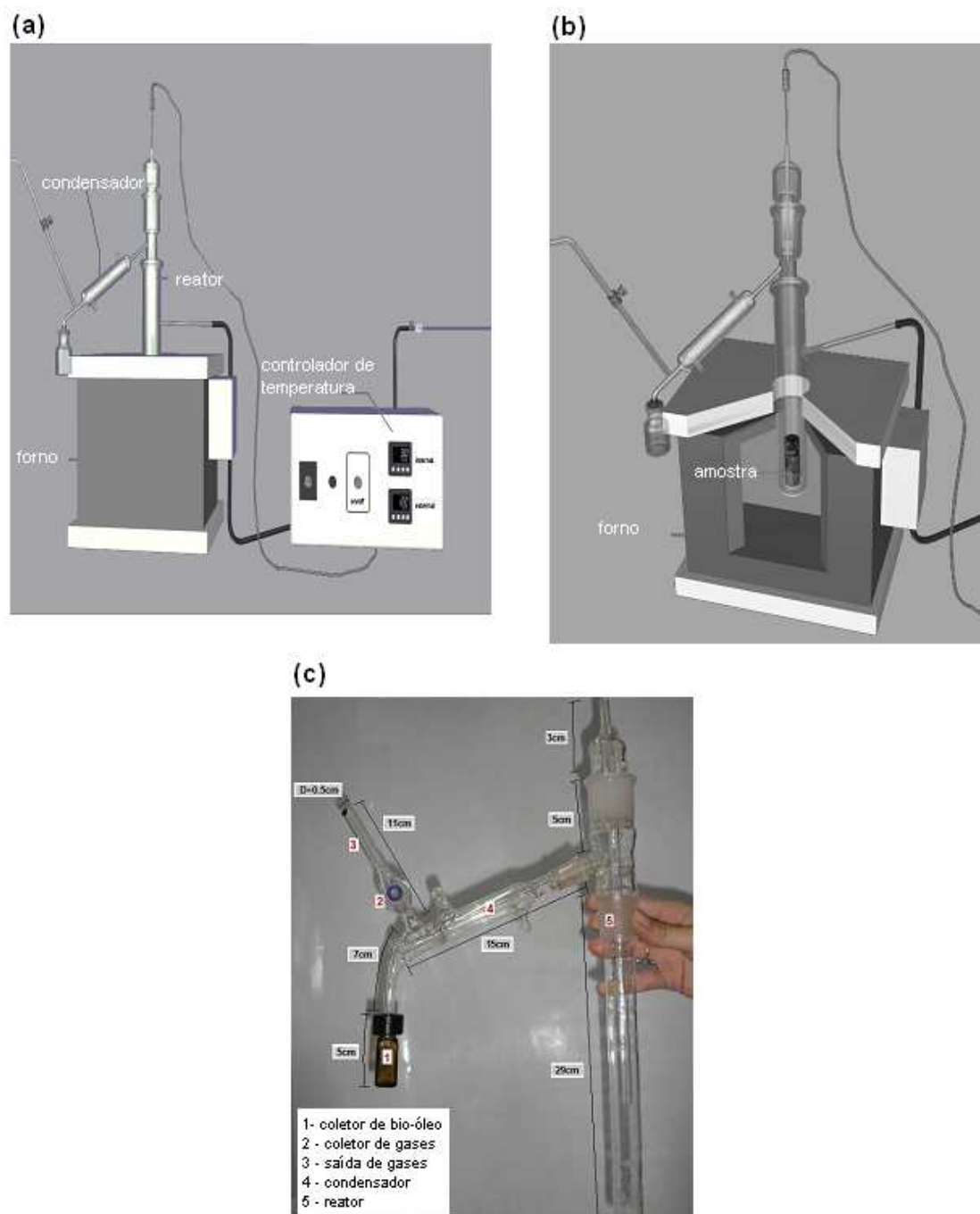


Figura 5: Equipamento usado na pirólise das amostras de palha de cana de açúcar, casca de arroz e caroço de pêssgo. (a) vista completa; (b) reator e forno vertical; (c) dimensões do reator.

As análises cromatográficas monodimensionais dos bio-óleos de bagaço de laranja, serragem de eucalipto, casca de arroz, palha de cana, caroço de pêssgo e

capim elefante foram realizadas em um GC 2010 Shimadzu equipado com detector seletivo de massas tipo quadrupolo.

Os componentes dos bio-óleos foram separados em uma coluna capilar OV-5 (5% difenil-95% dimetipolissiloxano, Ohio Valley, CA, USA) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária. O gás de arraste utilizado foi hélio (ultra-puro, Linde Gases, Canoas, Brasil, 99,999%) com um fluxo de 1 mL /min. As temperaturas do injetor e interface foram mantidas a 280 °C e o volume de injeção foi de 1,0 µL. A energia de ionização por impacto eletrônico empregada foi de 70 eV. O modo de análise adotado foi a varredura de íons totais (SCAN de m/z 45 a 500 Daltons). As amostras de óleo de pirólise foram injetadas no modo *split*, porém durante a otimização do processo verificou-se ser necessário usar razões de *split* e programações de temperatura do forno distintas para cada bio-óleo, conforme descrito na **Tabela I**.

Tabela I: Programação de temperatura do forno e razões de split utilizadas para analisar as amostras de bio-óleo via GC/MS.

Bio-óleo	Razão <i>split</i>	Temp. inicial	Tempo inicial	Taxa aquec.	Temp _{final}	Tempo _{final}
Laranja e Eucalipto	1:20	50 °C	5 min	3 °C/min	280 °C	20 min
Arroz	1:10	50 °C	5 min	3 °C/min 10 °C/min	190 °C 280 °C	10 min
Cana de Açúcar	1:10	40 °C	5 min	4 °C/min	280 °C	10 min
Caroço de Pêssego	1:50	50 °C	2 min	3 °C/min 10 °C/min	190 °C 280 °C	10 min
Capim Elefante	1:10	50 °C	5 min	5 °C/min	280 °C	10 min

3.5 ANÁLISE DOS BIO-ÓLEOS PRODUZIDOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE

As análises foram realizadas em dois cromatógrafos Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) equipados com amostrador automático Combi PAL (CTC Analytics AG, Zwingen, Suíça), e detectores FID e TOF-MS. Os cromatógrafos também possuem forno secundário e modulador térmico de dois estágios com quatro

jetos de nitrogênio (dois jetos quentes e dois frios, que são resfriados por vapor de nitrogênio líquido, LECO, St. Joseph, MI, EUA).

O conjunto de colunas capilares empregado nos dois sistemas foi constituído por uma coluna contendo a fase estacionária 5% fenil 95% polidimetilsiloxano, DB-5 na primeira dimensão (¹D) e uma fase estacionária de 50% fenil 50% metil polisiloxano, DB-17ms na segunda dimensão (²D), ambas adquiridas da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA). A escolha desse conjunto teve por base o trabalho de Marsman e colaboradores⁹⁸ e a frequência de aquisição de dados foi 100 Hz para ambos os detectores.

Para o bio-óleo de capim elefante também foi utilizado o conjunto inverso de colunas capilares no sistema GC x GC-FID constituído por uma coluna com fase estacionária de 50% fenil 50% metil polisiloxano, DB-17ms na primeira dimensão (¹D) e uma fase estacionária de 100% dimetilpolisiloxano (DB-1) na segunda dimensão.

3.5.1 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO EM CHAMA (GC x GC-FID)

As dimensões das colunas utilizadas neste sistema para analisar as amostras de bio-óleo de bagaço de laranja e serragem de eucalipto foram DB-5 de (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) na ¹D e DB-17ms (1,3 m x 0,18 mm x 0,18 µm) na ²D e as temperaturas do injetor e detector foram de 280 e 320 °C, respectivamente. A razão do divisor de fluxo foi de 1:10 e o fluxo de hidrogênio (gás de arraste) foi de 1 mL min⁻¹.

As condições de análise do GC x GC-FID foram otimizadas para amostra de bio-óleo de bagaço de laranja, ajustando-se os seguintes parâmetros: comprimento da coluna da segunda dimensão, programação de temperatura para a coluna da primeira dimensão, período de modulação, diferença de temperatura entre as duas dimensões, temperatura do modulador, fluxo de gás de arraste e período de duração do pulso quente. O método otimizado foi também empregado para analisar o bio-óleo de serragem de eucalipto.

A amostra de bio-óleo de capim elefante também foi analisada no sistema GC x GC-FID, onde passou por uma pequena otimização, que partiu do método já desenvolvido para o bio-óleo de laranja. Esse bio-óleo foi avaliado utilizando-se o mesmo conjunto de colunas empregado nos bio-óleos anteriores, porém, também foram realizadas injeções desta amostra em um conjunto de colunas inverso (polar x

apolar) que foi constituído de uma coluna DB-17ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) na ¹D e uma DB-1 (2,0 m x 0,10 mm x 0,10 µm) na ²D e, posteriormente foi utilizado um outro conjunto convencional com a mesma coluna da ²D empregada no primeiro, porém com uma coluna OV-5 de 50 m, com mesmo diâmetro interno e espessura de filme da coluna de 30 m utilizada para os bio-óleos de bagaço de laranja e serragem de eucalipto.

3.5.2 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM TEMPO DE VOO (GC x GC/TOF-MS)

O sistema GC x GC/TOF-MS foi utilizado com uma energia de ionização de 70 eV e 21 cm de coluna da segunda dimensão na linha de transferência.

Para analisar os bio-óleos de bagaço de laranja e serragem de eucalipto foi utilizada uma coluna DB-17ms (1,7 m x 0,18 mm x 0,18 µm) na ²D, empregou-se injeção sem divisão de fluxo, temperatura da linha de transferência em 200°C (indicação do fabricante), fluxo de gás de arraste (hélio) de 0,7 mL/min e o corte de solvente foi de 7 min. O intervalo de massas de íons adquiridos foi de 35 a 450 Daltons e a voltagem do detector foi de 1400 V. O período de modulação, a temperatura do modulador e a programação de temperatura empregados na análise dos óleos de pirólise de bagaço de laranja e serragem de eucalipto estão apresentados na **Tabela II**. Durante a análise a temperatura do forno secundário foi mantida 15 °C acima da temperatura do forno primário.

Os óleos de pirólise de casca de arroz e palha de cana de açúcar foram analisados pelo GC x GC/TOF-MS utilizando na ²D uma coluna DB-17ms (2,0 m x 0,18 mm x 0,18 µm), *split* 1:10, fluxo de gás de arraste (hélio) de 1,0 mL/min, corte de solvente de 5 min. O intervalo de massas de íons adquiridos foi de 45 a 500 Daltons e a voltagem do detector foi de 1574 V. No injetor e na linha de transferência foi utilizada a temperatura de 280 °C. A **Tabela II** também apresenta a programação de temperatura e outros parâmetros importantes otimizados na análise destes bio-óleos.

O bio-óleo de caroço de pêssigo foi analisado em condições semelhantes às empregadas para as amostras de arroz e de cana de açúcar, porém, foi utilizada na ²D uma coluna DB-17ms (2,15 m x 0,18 mm x 0,18 µm). A **Tabela II** mostra as pequenas

alterações realizadas no método de análise desse bio-óleo em relação aos dois anteriores.

O óleo da pirólise de capim elefante foi analisado em condições muito semelhantes as dos óleos da pirólise de casca de arroz e palha de cana de açúcar, porém, com injeção sem divisão de fluxo. O principal parâmetro alterado foi a utilização de uma coluna de 50 m na ¹D. Os demais parâmetros podem ser observados na **Tabela II**.

Tabela II: Principais parâmetros utilizados na análise dos bio-óleos de bagaço de laranja, serragem de eucalipto, casca de arroz, palha de cana de açúcar, caroço de pêssego e capim elefante via GC x GC/TOF-MS.

Bio-óleo	P_M	Temp. inicial	tempo inicial	Taxa aquec.	Temp final	tempo final	ΔT	T mod
Laranja	6 s	40 °C	7 min	3 °C/min	180 °C	-	15 °C	30 °C
Eucalipto	6 s	40 °C	7 min	3 °C/min 10 °C/min	180 °C 280 °C	-	15 °C	30 °C
Arroz	10 s	40 °C	5 min	3 °C/min	315 °C	-	10 °C	25 °C
Cana	10 s	40 °C	5 min	3 °C/min	315 °C	-	10 °C	25 °C
Pêssego	9 s	40 °C	5 min	3 °C/min 5 °C/min	180 °C 280 °C	10 min	20 °C	35 °C
Capim Elefante	10 s	60 °C	-	3 °C/min	310 °C	20 min	10 °C	25 °C

3.6 PROCESSAMENTO DE DADOS E CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

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

Na sequência foi efetuada uma análise detalhada de cada componente, avaliando sua fórmula, peso molecular, similaridade, área e comparação dos espectros de massas experimentais com os do banco de dados da biblioteca do equipamento (NIST). Nessa avaliação foram desconsiderados picos de solvente, de sangria de coluna e compostos não identificados pelo processamento do software. Esses dados foram transferidos para o programa Microsoft ExcelTM e foi recalculada a área percentual de cada composto presente na amostra em relação a área total dos compostos considerados na mesma. Nesse programa, cada componente de bio-óleo

foi avaliado de acordo com seu grupo funcional e classificado em uma família, tornando possível identificar tentativamente todas as classes químicas e seu percentual presente em cada bio-óleo. Após a classificação dos compostos, foram construídos gráficos de dispersão (usando o programa Microsoft ExcelTM) para uma melhor visualização da distribuição dos mesmos no espaço cromatográfico.

A análise realizada foi apenas qualitativa uma vez que não se fez uso de padrões, pois o objetivo é o desenvolvimento de uma metodologia que permita a classificação e caracterização de diferentes bio-óleos obtidos por pirólise com a finalidade de compará-los quanto aos seus compostos majoritários.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISES POR GC/qMS

Os bio-óleos de bagaço de laranja, serragem de eucalipto, casca de arroz, palha de cana de açúcar, caroço de pêssigo e capim elefante passaram por uma avaliação preliminar utilizando como ferramenta a cromatografia gasosa monodimensional. Os cromatogramas para as amostras de serragem de eucalipto, casca de arroz e palha de cana de açúcar foram objeto de outras dissertações já defendidas^{94,96,97}.

4.1.1 BIO-ÓLEOS DE BAGAÇO DE LARANJA E SERRAGEM DE EUCALIPTO

Os bio-óleos obtidos dos resíduos de laranja e de eucalipto foram analisados nas mesmas condições possibilitando a identificação tentativa de 18 e 23 compostos, respectivamente. Os cromatogramas de íon total (TIC) obtidos pela análise por GC/MS dos bio-óleos de bagaço de laranja e serragem de eucalipto estão apresentados na **Figura 6**.

Foram detectados compostos que pertencem as classes de aldeídos, fenóis, cetonas e álcoois em ambas amostras. Entretanto, o óleo de pirólise de bagaço de laranja também apresentou compostos que pertencem as classes de ésteres, ácidos e nitrogenados, enquanto que o líquido da pirólise de serragem de eucalipto mostra ainda alguns componentes pertencentes as classes de éteres e açúcares.

As lactonas foram classificadas no grupo das cetonas devido a semelhanças nos espectros de massas e à proximidade nos tempos de retenção.

As funções mistas foram consideradas uma única vez, levando em consideração o nome oficial do composto: Exemplos: hidróxi aldeídos, classificados como aldeídos, hidróxi cetonas, classificadas como cetonas e metóxi fenóis, classificados como fenóis.

As cadeias carbônicas ramificadas, devido à dificuldade em definir exatamente a localização da ramificação tiveram sua identificação simplificada da seguinte forma:

- ramificações em cadeias longas foram desconsideradas, considerando-se apenas o número total de carbonos e hidrogênios.

Ex.: 2,3 dimetil decano: denominado simplesmente dodecano e 3 etil 2-pentanona: denominada heptanona.

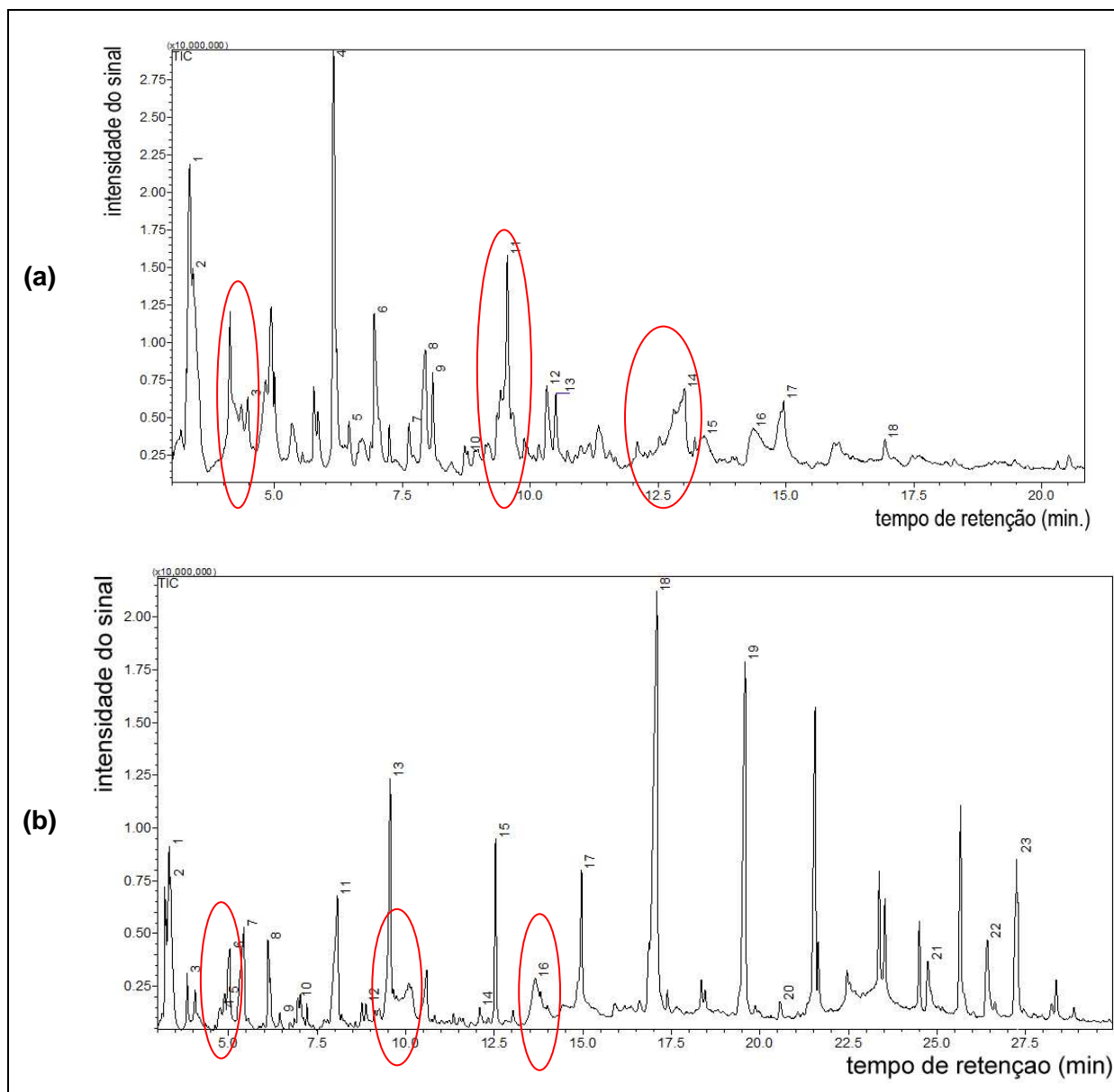


Figura 6: Cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/MS **(a)** do bio-óleo de bagaço de laranja e **(b)** do bio-óleo de serragem de eucalipto. *Condições cromatográficas descritas no item 3.4 da Parte Experimental.*

- As cadeias alquílicas em compostos cíclicos, devido à dificuldade em considerar a posição do substituinte no anel e também o tamanho desse substituinte, também foram simplificadaamente representadas por um C seguido de um índice numérico indicando o número de carbonos na cadeia lateral, sem posicioná-los.

Ex.: 2 metil 3 etil fenol, denominado C3 fenol; 1,2,3 trimetil benzeno, denominado C3 benzeno e orto, meta e para cresol, representados como C₁-fenol.

Nas **Figuras 6.a e 6.b** pode-se observar uma pobre resolução de vários picos (marcados nas Figuras com círculos) que pode ser devida a co-eluições entre

compostos similares nas amostras. Essas possíveis co-eluições levam a relações de similaridade baixa entre os espectros de massas dos analitos e aqueles da biblioteca de espectros do equipamento utilizado. Desta forma, os analitos que foram considerados tentativamente identificados apresentaram semelhança acima de 80% com os da biblioteca do equipamento. A identificação foi considerada apenas tentativa, por não ter feito uso de padrões ou de índices de retenção, que permitiriam a identificação inequívoca dos constituintes.

A **Tabela III** apresenta os tempos de retenção, fórmulas moleculares, áreas percentuais e respectivas classes químicas dos 18 e 23 compostos tentativamente identificados por GC/MS nos bio-óleos de bagaço de laranja e serragem de eucalipto, respectivamente, enquanto a **Tabela IV** compara os compostos majoritários nestes bio-óleos (área % maior que 5 %) bem como apresenta suas fórmulas estruturais.

Os compostos majoritários observados no óleo da pirólise de bagaço de laranja foram dois fenóis (metóxi fenol ou guaiacol e fenol), uma cetona (C1-hidróxi ciclopentenona), três aldeídos (furfural, C1-furfural e C1-hidróxi furfural) e um composto nitrogenado (C2-pirazol), enquanto que no bio-óleo de serragem de eucalipto os majoritários foram quatro derivados do metóxi fenol (o próprio guaiacol, C2-metóxi fenol, dimetóxi fenol e trimetóxi fenol) uma cetona (C1-hidróxi ciclopentenona) e um ácido também derivado do metóxi fenol (ácido dimetóxi hidróxi fenil acético). Por esta análise pode-se observar que os dois bio-óleos apresentam composições bastante distintas, apesar de terem sido obtidos nas mesmas condições de pirólise.

Tabela III: Identificação dos picos assinalados na **Figura 6** para os bio-óleos de bagaço de laranja e serragem de eucalipto, via GC/MS.

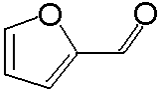
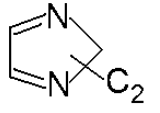
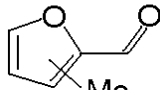
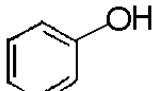
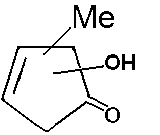
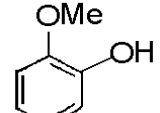
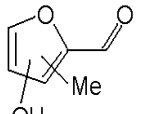
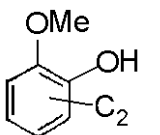
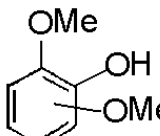
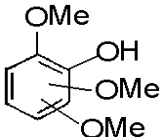
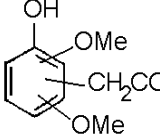
Identificação	Fórmula	bagaço de laranja			serragem de eucalipto		
		Pico	tR	Area %	Pico	tR	Área %
Ácido Benzoico	C ₇ H ₆ O ₂	14	13,01	3,46	nd	nd	nd
Ácido Dimetóxi Hidróxi Fenil Acético	C ₁₀ H ₁₂ O ₅	nd	nd	nd	23	27,26	6,16
ácidos				3,46			6,16
Dianidro Glucopirranose	C ₆ H ₈ O ₄	nd	nd	nd	16	13,66	3,76
derivados de açúcares				nd			3,76

Continua ...

Continuação da Tabela ...

Identificação	Fórmula	bagaço de laranja			serragem de eucalipto		
		Pico	tR	Area %	Pico	tR	Área %
Hexenol	C ₆ H ₁₂ O	3	4,47	4,29	nd	nd	nd
C2-Ciclohexanol	C ₈ H ₁₆ O	nd	nd	nd	5	4,89	0,97
C3-Ciclopentanol	C ₈ H ₁₆ O	15	13,39	4,26	nd	nd	nd
álcoois				8,55	0,97		
C2-Butanal	C ₆ H ₁₂ O	nd	nd	nd	3	3,83	0,98
C1-Pental	C ₆ H ₁₀ O	nd	nd	nd	9	6,44	0,50
Hidróxi Dimetóxi Benzaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	nd	nd	nd	21	24,73	3,48
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	1	3,34	11,91	1	3,32	3,76
C1-Furfural	C ₆ H ₆ O ₂	4	6,15	16,03	8	6,10	1,70
C3-Ciclohexenal	C ₁₀ H ₁₆ O	10	8,77	0,640	nd	nd	nd
C1-Hidróxi Furfural	C ₆ H ₆ O ₃	16	14,36	6,40	nd	nd	nd
aldeidos				34,40	10,40		
C1-Hidro Furanona	C ₅ H ₆ O ₂	nd	nd	nd	7	5,43	4,46
C1-Ciclopentanodiona	C ₆ H ₈ O ₂	7	7,63	2,01	nd	nd	nd
C1-Hidróxi Ciclopentenona	C ₆ H ₈ O ₂	8	7,95	6,16	11	8,07	5,68
C2-Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O	9	8,09	2,63	nd	nd	nd
C1-Hidróxi Piranona (Maltol)	C ₆ H ₆ O ₃	12	10,32	4,34	nd	nd	nd
C2-Hidróxi Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O ₂	13	10,5	3,56	nd	nd	nd
Hidróxi Metóxi Acetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₃	nd	nd	nd	20	20,56	1,08
Hidróxi Dimetóxi Acetofenona	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	nd	nd	nd	22	26,41	3,42
cetonas				18,70	14,60		
Furoato de Metila	C ₆ H ₆ O ₃	5	6,46	1,55	nd	nd	nd
ésteres				1,55	nd		
C2-Furano	C ₆ H ₈ O	nd	nd	nd	4	4,76	0,74
Dihidro Pirano	C ₅ H ₈ O	nd	nd	nd	6	5,03	2,67
Dimetóxi Benzeno	C ₈ H ₁₀ O ₂	nd	nd	nd	14	12,08	0,69
éteres				nd	4,10		
Fenol	C ₆ H ₆ O	6	6,95	7,26	10	6,95	0,61
C2-Fenol	C ₇ H ₈ O	nd	nd	nd	12	8,87	0,84
Metóxi Fenol (guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	11	9,55	9,12	13	9,56	7,26
C1-Metóxi Fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	nd	nd	nd	15	12,53	3,93
C2-Metóxi fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	17	14,95	3,65	17	14,96	7,33
Dimetóxi fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	18	16,93	1,89	18	17,09	24,0
Trimetóxi Fenol	C ₉ H ₁₂ O ₃	nd	nd	nd	19	19,58	12,70
fenóis				21,90	56,60		
C2-Pirazol	C ₅ H ₈ N ₂	2	3,4	10,80	2	3,36	3,32
nitrogenados				10,80	3,32		

Tabela IV: Comparação entre os compostos majoritários (área % > 5 %) nas amostras de bio-óleos de bagaço de laranja e serragem de eucalipto

Identificação	Bagaço de Laranja			Serragem de Eucalipto			Fórmula Estrutural
	Pico	tR	Área %	Pico	tR	Área %	
Furfural	1	3,34	11,9	---	---	---	
C2-Pirazol	2	3,40	10,8	---	---	---	
C1-Furfural	4	6,15	16,0	---	---	---	
Fenol	6	6,95	7,26	---	---	---	
C1-Hidróxi Ciclopentenona	8	7,95	6,16	11	8,07	5,68	
Metóxi Fenol (guaiacol)	11	9,55	9,12	13	9,56	7,26	
C1-Hidróxi Furfural	16	14,36	6,40	---	---	---	
C2-Metóxi fenol	---	---	---	17	14,96	7,33	
Dimetóxi fenol	---	---	---	18	17,09	24,0	
Trimetóxi Fenol	---	---	---	19	19,58	12,7	
Ácido Dimetóxi Hidróxi Fenil Acético	---	---	---	23	27,26	6,16	
somatório das áreas percentuais			67,7				63,1

4.1.2 BIO-ÓLEOS DE CASCA DE ARROZ E PALHA DE CANA DE AÇÚCAR

A **Figura 7** apresenta os cromatogramas obtidos para os bio-óleos de casca de arroz e cana-de-açúcar com 21 e 30 compostos, que foram tentativamente identificados, respectivamente.

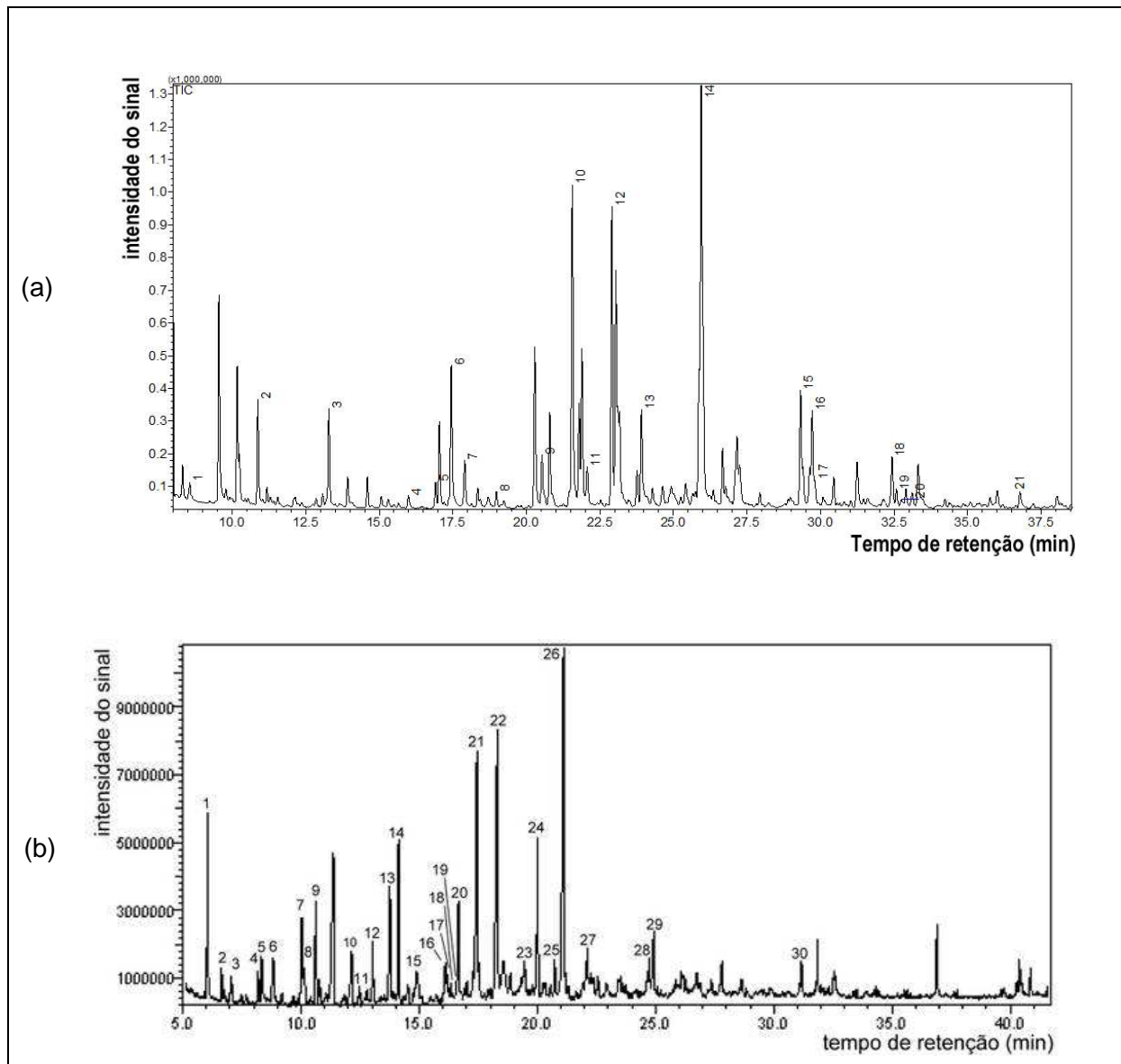


Figura 7: Cromatograma de íon total (TIC) obtido pela análise via GC/MS **(a)** para o bio-óleo de casca de arroz e **(b)** para o bio-óleo de palha de cana de açúcar. *Condições cromatográficas descritas no item 3.4 da Parte Experimental.*

Nos cromatogramas desses dois bio-óleos também foi possível observar uma série de possíveis co-eluições a partir da presença de vários picos mal resolvidos, o

que é um indicativo de que a técnica monodimensional não apresenta capacidade suficiente para analisar este tipo de amostra.

As **Tabelas V e VI** apresentam os compostos tentativamente identificados nos óleos de pirólise de casca de arroz e palha de cana de açúcar. Os componentes majoritários de ambas as amostras estão destacados em negrito nas **Tabelas**. Para o bio-óleo de casca de arroz os compostos majoritários observados pertencem às classes de fenóis (benzenodiol e metóxi fenol) e ácidos (ácido ciclohexil carboxílico e ácido C1 hidróxi ciclopentenocarboxílico), enquanto no óleo pirolisado de palha de cana-de-açúcar três fenóis (vinil metóxi fenol, C1 metóxi fenol e C2 metóxi fenol) e um éter (dihidro benzofurano) foram os componentes majoritários.

Tabela V: Identificação dos picos assinalados na **Figura 7a** encontrados no bio-óleo de casca de arroz via GC/MS.

Pico	tR	Identificação	Fórmula	Área %	Classe
1	8,56	C2-Dihidro Furanona	C ₆ H ₁₀ O ₃	0,73	Cetona
2	10,87	Furanometanol	C ₅ H ₆ O ₂	4,02	Álcool
3	13,29	Fenol	C ₆ H ₆ O	3,71	Fenol
4	15,99	Hidróxi Ciclopentenona	C ₅ H ₆ O ₂	0,56	Cetona
5	16,92	C1-Fenol	C ₇ H ₈ O	0,93	Fenol
6	17,45	Ácido C1 Hidroxi Ciclopentenocarboxílico	C₇H₁₀O₃	7,10	Ácido
7	17,90	C1-Fenol	C ₇ H ₈ O	2,30	Fenol
8	18,98	C1-Ciclohexenona	C ₇ H ₁₀ O	0,71	Cetona
9	20,54	C1-Ciclohexanol	C ₇ H ₁₄ O	2,95	Álcool
10	21,56	Metóxi Fenol	C₇H₈O₂	14,18	Fenol
11	22,07	Benzaldeído	C ₇ H ₆ O ₂	1,89	Aldeído
12	22,91	Ácido Ciclohexil Carboxílico	C₇H₁₂O₂	11,55	Ácido
13	23,91	Vinil Fenol	C ₈ H ₈ O	4,30	Fenol
14	25,94	Benzenodiol	C₆H₆O₂	30,11	Fenol
15	29,32	C1-Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₂	5,00	Fenol
16	29,72	C1-Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₂	4,50	Fenol
17	29,80	Benzenodiol	C ₆ H ₆ O ₂	0,93	Fenol
18	32,43	C1-Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₂	2,50	Fenol
19	32,58	Ácido Benzeno Acético	C ₈ H ₈ O ₂	0,78	Ácido
20	32,75	Metóxi Propenil Fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0,34	Fenol
21	36,78	Metóxi Propenil Fenol (eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0,90	Fenol

Tabela VI: Identificação dos picos assinalados na **Figura 7b** encontrados no bio-óleo de palha de cana de açúcar via GC/MS.

Pico	tR	Identificação	Fórmula	% Área	Classe
1	6,05	C2-Furano	C ₆ H ₈ O	4,29	Éter
2	6,64	Furanometanol	C ₅ H ₈ O ₂	0,9	Álcool
3	7,03	Ciclohexanona	C ₆ H ₁₀ O	0,9	Cetona
4	8,19	C1-Ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	1,04	Cetona
5	8,34	Furanona	C ₄ H ₄ O ₂	1,68	Cetona
6	8,83	C1-Furanona	C ₅ H ₆ O ₂	2,32	Cetona
7	10,02	C1-Furfural	C ₆ H ₆ O ₂	3,06	Aldeído
8	10,12	C1-Ciclohexanol	C ₇ H ₁₄ O	1,33	Álcool
9	10,63	Fenol	C ₆ H ₆ O	3,5	Fenol
10	12,14	C1-Hidróxi Ciclopentenona	C ₆ H ₈ O ₂	2,52	Cetona
11	12,47	C2-Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O	0,76	Cetona
12	13,03	C1-Fenol	C ₇ H ₈ O	2,12	Fenol
13	13,76	C1-Fenol	C ₇ H ₈ O	4,41	Fenol
14	14,13	Metóxi Fenol (guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	4,63	Fenol
15	14,88	C1-Benzofurano	C ₉ H ₈ O	2,47	Éter
16	16,09	C2-Fenol	C ₈ H ₁₀ O	1,66	Fenol
17	16,17	C2-Fenol	C ₈ H ₁₀ O	0,76	Fenol
18	16,23	C1-Indeno	C ₁₀ H ₁₀	0,47	Hidrocarboneto
19	16,33	C1-Indeno	C ₁₀ H ₁₀	0,69	Hidrocarboneto
20	16,67	C2-Fenol	C ₈ H ₁₀ O	4,32	Fenol
21	17,43	C1-Metóxi Fenol	C₈H₁₀O₂	9,13	Fenol
22	18,28	Dihidro Benzofurano	C₈H₈O	12,32	Éter
23	18,83	C3-Fenol	C ₉ H ₁₂ O	1,79	Fenol
24	19,99	C2-Metóxi Fenol	C₉H₁₂O₂	5,77	Fenol
25	20,74	C1-Naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	1,81	Hidrocarboneto
26	21,1	Vinil Metóxi Fenol	C₉H₁₀O₂	15,23	Fenol
27	22,09	Dimetóxi fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,89	Fenol
28	24,7	Trimetóxi Benzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	2,78	Éter
29	24,92	Metóxi Propenil Fenol (eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	3,02	Fenol
30	31,15	Dimetóxi Propenil Fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1,44	Fenol

4.1.3 BIO-ÓLEOS DE CAROÇO DE PÊSSEGO E CAPIM ELEFANTE

O bio-óleo de caroço de pêssigo foi analisado nas mesmas condições do bio-óleo de casca de arroz, enquanto que para o óleo proveniente da pirólise de capim elefante utilizou-se condições distintas, com o objetivo de melhorar a separação entre os analitos. A amostra de capim elefante foi analisada empregando-se uma razão de *split* 1:10, a programação de temperatura utilizada apresentou mesma temperatura inicial e final que o bio-óleo de caroço de pêssigo, no entanto, foram empregados tempo de permanência na temperatura inicial de 5 minutos e taxa de aquecimento de 5 °C/min como pode ser observado na **Tabela I** do item 3.4 deste trabalho.

A **Figura 8** apresenta os cromatogramas obtidos via GC/MS desses bio-óleos. Essas análises proporcionaram a identificação tentativa de 51 e 25 componentes nas amostras de pêssigo e capim elefante, respectivamente.

As **Tabelas VII e VIII** apresentam os compostos tentativamente identificados nos bio-óleos de caroço de pêssigo e capim elefante. Entre os componentes encontrados destacam-se um éter (dimetóxi benzeno), dois fenóis (metóxi fenol - guaiacol - e metóxi propenil fenol - eugenol) e um aldeído (furfural) como os compostos majoritários no bio-óleo da pirólise de caroço de pêssigo. Por outro lado três fenóis (vinil fenol, vinil metóxi fenol e dimetóxi fenol) e o ácido hexanóico foram os compostos em maior abundância no óleo da pirólise do capim elefante.

A análise preliminar dos seis bio-óleos utilizando o GC/MS mostrou de acordo com as **Tabelas III a VIII** correspondentes as **Figuras 5 a 8** que todas são amostras complexas, visto que os cromatogramas obtidos para cada uma delas apresentam uma série de co-eluições e picos não identificados.

As classes de aldeídos, cetonas, fenóis e álcoois foram observadas em todos os bio-óleos estudados, com exceção do bio-óleo de capim elefante que não apresentou álcoois. Entretanto alguns grupos como éteres estão presentes nas amostras de serragem de eucalipto, palha de cana de açúcar, caroço de pêssigo e capim elefante; compostos ácidos estão presentes somente nos bio-óleos de bagaço de laranja, casca de arroz e capim elefante; os nitrogenados foram encontrados apenas nas amostras de laranja e eucalipto; bem como hidrocarbonetos foram observados somente no bio-óleo de palha de cana de açúcar; ésteres apenas nas amostras de bagaço de laranja e caroço de pêssigo e anidridos e açúcares estão presentes nos bio-óleos de capim elefante e serragem de eucalipto, respectivamente.

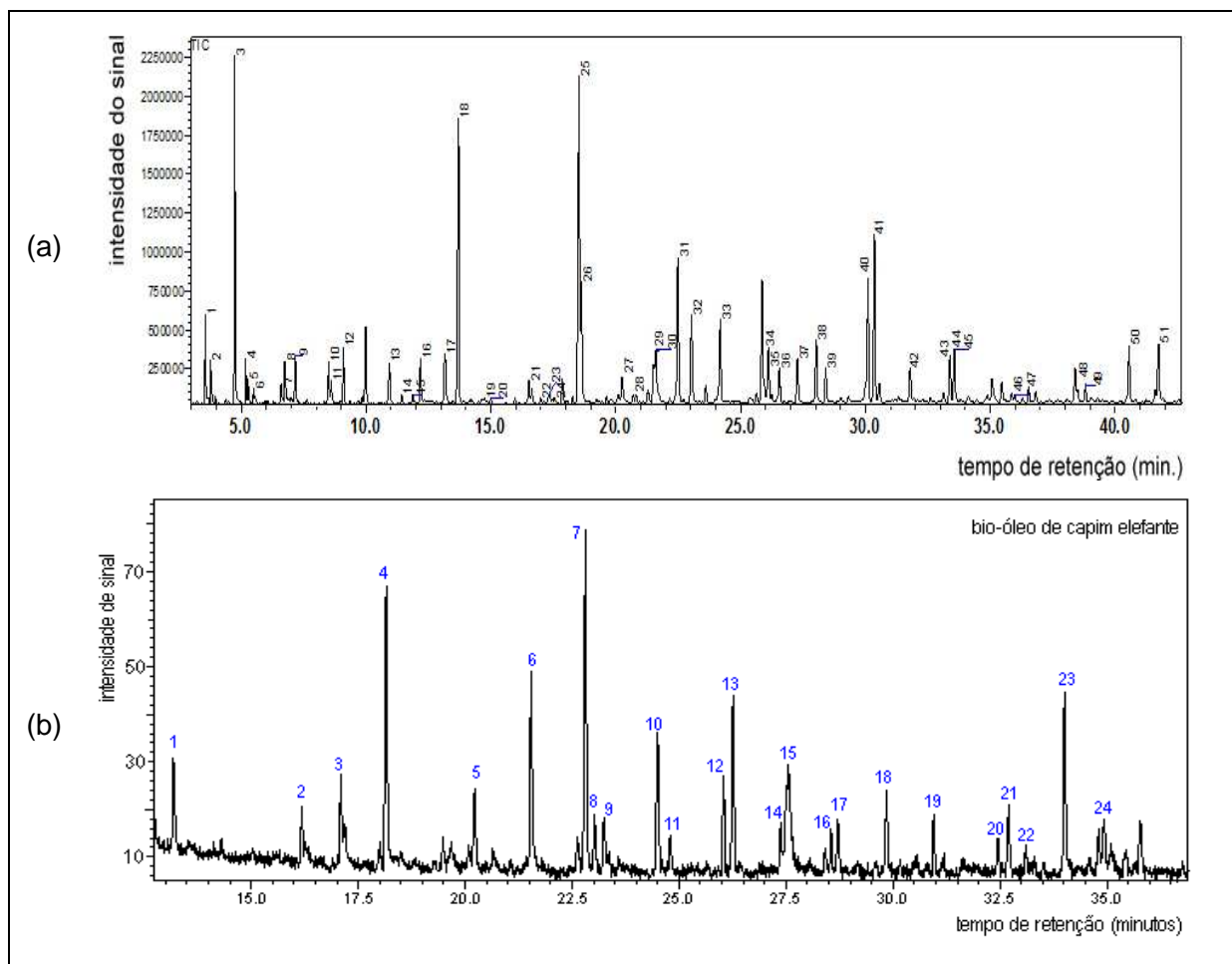


Figura 8: Cromatograma de íon total (TIC) obtido pela análise via GC/MS **(a)** para o bio-óleo de caroço de pêssgo e **(b)** para o bio-óleo de capim elefante. *Condições cromatográficas descritas no item 3.4 da Parte Experimental.*

Tabela VII: Identificação dos picos assinalados na **Figura 8a** encontrados no bio-óleo de caroço de pêssgo via GC/MS.

Pico	tR	Identificação	Fórmula	% Área	Classe
1	3.55	Anidrido Propanóico	C ₆ H ₁₀ O ₃	1,52	Anidrido
2	3.77	Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	1,06	Aldeído
3	4.74	Furfural	C₅H₄O₂	6,68	Aldeído
4	5.17	Furanometanol	C ₅ H ₆ O ₂	0,97	Álcool
5	5.28	Butanal	C ₄ H ₈ O	0,65	Aldeído
6	5.49	Acetóxi Propanona	C ₅ H ₈ O ₃	0,35	Cetona
7	6.60	C1-Ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	0,69	Cetona
8	6.74	Ciclohexenol	C ₆ H ₁₀ O	1,48	Álcool
9	7.17	Hidróxi Ciclopentenona	C ₅ H ₆ O ₂	1,58	Cetona
10	8.49	C1-Furfural	C ₆ H ₆ O ₂	1,14	Aldeído
11	8.60	Heptenol	C ₇ H ₁₄ O	0,71	Álcool

12	9.09	Fenol	C_6H_6O	1,73	Fenol
13	10.93	C1-Hidróxi Ciclopentenona	$C_6H_8O_2$	1,59	Cetona
14	11.43	C2-Ciclopentenona	$C_7H_{10}O$	0,37	Cetona
15	11.87	Hidróxi Benzaldeído	$C_7H_6O_2$	0,46	Aldeído
16	12.17	C1-Fenol	C_7H_8O	1,40	Fenol
17	13.15	C1-Fenol	C_7H_8O	2,22	Fenol
18	13.70	Metóxi Fenol (guaiacol)	$C_7H_8O_2$	8,50	Fenol
19	14.75	C1-Hidróxi Piranona	$C_6H_6O_3$	0,26	Cetona
20	14.99	C2-Hidróxi Ciclopentenona	$C_7H_{10}O_2$	0,23	Cetona
21	16.52	C2-Fenol	$C_8H_{10}O$	0,85	Fenol
22	16.99	Metóxi Benzaldeído	$C_8H_8O_2$	0,24	Aldeído
23	17.35	C2-Fenol	$C_8H_{10}O$	0,39	Fenol
24	17.55	C2-Fenol	$C_8H_{10}O$	0,33	Fenol
25	18.53	Dimetóxi Benzeno	$C_8H_{10}O_2$	11,02	Éter
26	18.62	Benzenodiol	$C_6H_6O_2$	5,02	Fenol
27	20.25	C1-Hidróxi Furfural	$C_6H_6O_3$	1,29	Aldeído
28	20.70	C2-Metóxi Benzeno	$C_9H_{12}O$	0,41	Éter
29	21.50	Metóxi Benzenodiol	$C_7H_8O_3$	1,26	Fenol
30	21.61	C1-Benzenodiol	$C_7H_8O_2$	1,98	Fenol
31	22.49	C2-Metóxi Fenol	$C_9H_{12}O_2$	5,39	Fenol
32	23.035	C1-Benzenodiol	$C_7H_8O_2$	3,40	Fenol
33	24.182	Metóxi Vinil Fenol	$C_9H_{10}O_2$	3,13	Fenol
34	26.12	Metóxi Propenil Fenol (Eugenol)	$C_{10}H_{12}O_2$	2,16	Fenol
35	26.24	C3-Metóxi Fenol	$C_{10}H_{14}O_2$	0,39	Fenol
36	26.56	C3-Metóxi Fenol	$C_{10}H_{14}O_2$	1,43	Fenol
37	27.28	C2-Benzenodiol	$C_8H_{10}O_2$	1,77	Fenol
38	28.03	Hidróxi Metóxi Benzaldeído (Vanilina)	$C_8H_8O_3$	2,48	Aldeído
39	28.41	Metóxi Propenil Fenol (Eugenol)	$C_{10}H_{12}O_2$	1,37	Fenol
40	30.10	Trimetóxi Benzeno	$C_9H_{12}O_3$	4,80	Éter
41	30.36	Metóxi Propenil Fenol (Eugenol)	$C_{10}H_{12}O_2$	5,56	Fenol
42	31.79	Hidróxi Metóxi Acetofenona	$C_9H_{10}O_3$	1,31	Cetona
43	33.13	Hidróxi Metóxi Benzoado de Metila	$C_9H_{10}O_4$	0,52	Éster
44	33.38	Dihidróxi Metóxi Acetofenona	$C_9H_{10}O_4$	1,60	Cetona
45	33.56	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	$C_{10}H_{12}O_3$	1,98	Cetona
46	35.86	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	$C_{10}H_{12}O_3$	0,38	Cetona
47	35.98	Hidróxi Metóxi Acetofenona	$C_9H_{10}O_3$	0,34	Cetona

48	38.50	Dimetóxi Propenil Fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,42	Fenol
49	38.81	Dimetóxi Hidróxi Benzaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	0,71	Aldeído
50	40.56	Dimetóxi Propenil Fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	2,13	Fenol
51	41.74	Hidróxi Metóxi Fenil Propenal	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	2,30	Aldeído

Tabela VIII: Identificação dos picos assinalados na **Figura 8b** encontrados no bio-óleo de capim elefante via GC/MS.

Pico	tR	Identificação	Fórmula	% Área	Classe
1	13.19	Metóxi Fenol (Guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	3,4	Fenol
2	16.19	C1-Metóxi Fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	2,0	Fenol
3	17.10	C1-Metóxi Fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	3,3	Fenol
4	18.15	Vinil Fenol	C₈H₈O	9,8	Fenol
5	20.23	Etil Metóxi Fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	3,4	Fenol
6	21.55	Vinil Metóxi Fenol	C₉H₁₀O₂	7,8	Fenol
7	22.81	Dimetóxi Fenol (siringol)	C₈H₁₀O₃	11,1	Fenol
8	23.02	Metóxi Propenil Fenol - (eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2,8	Fenol
9	23.24	C3-Metóxi Fenol	C ₁₀ H ₁₅ O ₂	2,3	Fenol
10	24.49	Hidróxi Metóxi Benzaldeído (Vanilina)	C ₈ H ₈ O ₃	5,2	Aldeído
11	24.79	Metóxi Propenil Fenol (eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1,7	Fenol
12	26.04	Trimetóxi benzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	3,3	Éter
13	26.26	Metóxi Propenil Fenol (eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	6,3	Fenol
14	27.38	Hidróxi Metóxi Acetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₃	2,3	Cetona
15	27.55	Ácido Hexanóico	C₆H₁₂O₂	8,5	Ácido
16	28.55	Hidróxi Metóxi Acetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₃	1,5	Cetona
17	28.71	Ácido Hidróxi Metóxi Benzenoacético (Homovanílico)	C ₉ H ₁₀ O ₄	2,3	Ácido
18	29.85	C4-Metóxi Fenol	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	3,6	Fenol
19	30.95	Metóxi Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2,1	Fenol
20	32.45	Metóxi Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1,5	Fenol
21	32.71	Hidróxi Dimetóxi Benzaldeído (Siringaldeído)	C ₉ H ₁₀ O ₄	2,7	Aldeído
22	33.10	Hidroxi Propenil Metóxi Fenol (Hidróxi Eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1,6	Fenol
23	34.01	Metóxi Eugenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	6,6	Fenol
24	34.81	Hidróxi Dimetóxi Acetofenona	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	1,9	Cetona
25	34.93	C1-Eugenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	2,7	Fenol

Na literatura foram encontrados estudos, que utilizaram a cromatografia gasosa monodimensional para caracterização de bio-óleos, obtidos pela pirólise de biomassas semelhantes às avaliadas neste trabalho. Entre eles destacam-se os óleos provenientes da pirólise de casca de arroz e palha de arroz^{9,12,99}. Tsai, Ji-lu e Meesuk e colaboradores^{9,12,99} realizaram análises que identificaram tentativamente 23, 16 e 10 compostos no bio-óleo de casca de arroz, respectivamente. Jung e colaboradores⁴⁵ efetuaram a identificação tentativa de 25 compostos no bio-óleo de palha de arroz.

Martins e colaboradores²⁰ efetuaram experimentos para analisar bio-óleo de serragem de eucalipto identificando tentativamente 31 compostos, enquanto que, Salehi e colaboradores⁴⁹ também identificaram tentativamente apenas 10 componentes no bio-óleo de uma mistura de serragens de madeira. De forma semelhante, Ba e colaboradores¹⁰⁰ encontraram 22 componentes em um bio-óleo proveniente de pirólise a vácuo de casca de madeira.

Özbay e colaboradores¹³ efetuaram a caracterização dos bio-óleos de polpas de damasco e de pêsego através da técnica de GC/MS que proporcionou a identificação tentativa de 38 e 28 compostos, respectivamente.

Gonzalez-Vila e colaboradores¹⁰¹ produziram bio-óleo de uma espécie de gramíneas e realizaram experimentos para avaliar o melhor tempo de permanência na temperatura de 350°C durante a pirólise. A composição desse bio-óleo apresentou 20 componentes.

Relatos sobre a obtenção de bio-óleos a partir do processo de pirólise dos mais diversos tipos de biomassas também são encontrados na literatura atualmente, bem como a suas caracterizações empregando a cromatografia gasosa monodimensional. Uçar e colaboradores⁴⁰ avaliaram a composição do óleo de pirólise de romã, onde encontraram 48 compostos. Bae e colaboradores¹⁰ analisaram os óleos provenientes das pirólises de três macroalgas (*Undaria pinnatifida*, *Laminaria japonica* e *Porphyra tenera*). Nas mesmas, foram tentativamente identificados 17, 29 e 27 compostos, respectivamente. Cao e colaboradores¹⁴ caracterizaram bio-óleos de lodo de esgoto, composto de porco e lascas de madeira onde foi possível a identificação tentativa de 24, 25 e 15 compostos em cada um dos bio-óleos, respectivamente. Das e colaboradores⁴⁴ avaliaram a composição de um bio-óleo obtido pela pirólise de castanha de caju e encontraram apenas 8 compostos. No entanto, Ates e colaboradores¹⁰² efetuaram o mesmo tipo de caracterização em bio-óleos provenientes

de palha de aveia e palha de trigo e identificaram tentativamente 44 e 56 compostos, respectivamente.

Como pode ser observado nos resultados apresentados até aqui, diferentes biomassas produzem bio-óleos com diferentes constituintes. As classes encontradas são majoritariamente aquelas que contêm compostos oxigenados, destacando-se fenóis e cetonas. Entretanto, o perfil de cada classe sofre modificações com a qualidade da biomassa pirolisada.

Outra constatação visível para todas as amostras é que a técnica cromatográfica monodimensional mesmo usando a espectrometria de massas como detecção não apresenta a resolução e a capacidade de picos necessária para resolver completamente os picos, fazendo com que muitos ainda co-eluem, o que pode levar a um falso positivo na identificação e/ou na quantificação. Por esta razão, o uso da GC x GC parece ser a forma mais completa de caracterização destas amostras.

4.2 ANÁLISES POR GC x GC

4.2.1 GC x GC-FID

A amostra de bio-óleo de bagaço de laranja foi utilizada para desenvolver a metodologia analítica empregando-se o sistema GC x GC-FID e avaliando os seguintes parâmetros: programação de temperatura do forno primário, diferença de temperatura entre os fornos primário e secundário (ΔT), período de modulação (P_M), temperatura do modulador e duração do jato quente. As três programações de aquecimento do forno primário avaliadas estão apresentadas na **Tabela IX**.

Tabela IX: Programações do aquecimento do forno primário usadas na separação dos compostos presentes no bio-óleo de bagaço de laranja em um sistema GC x GC-FID.

Parâmetro	Programação 1	Programação 2	Programação 3
temperatura inicial	40 °C	40 °C	40 °C
tempo inicial	5 min	5 min	5 min
taxa de aquecimento	5 °C/min	3 °C/min	3 °C/min
temperatura final	280 °C	180 °C	150 °C
tempo final	10 min	10 min	1 min

A separação cromatográfica mostrou-se superior e mais rápida quando a programação de temperatura número 3 foi empregada, sendo, portanto, escolhida para o desenvolvimento do restante deste trabalho.

Na seqüência, a diferença de temperatura entre os dois fornos (ΔT) foi avaliada com os seguintes valores: 10, 20 e 30 °C. Foram avaliados diferentes períodos de modulação (5, 6, 8, 9 e 10 s) com cada um dos ΔT mencionados. A **Figura 9** apresenta o diagrama de cores obtido por GC x GC-FID para o bio-óleo do bagaço de laranja utilizando o P_M de 6 s e ΔT de 20 °C.

Observa-se a ocorrência de picos fora de ciclo, com prejuízo da distribuição estruturada dos compostos no espaço de separação. Além disso, os picos apresentaram cauda na ²D e houve co-eluição de alguns compostos com a sangria da coluna cromatográfica. Os mesmos fenômenos ocorreram quando foi utilizado o P_M de 5 s.

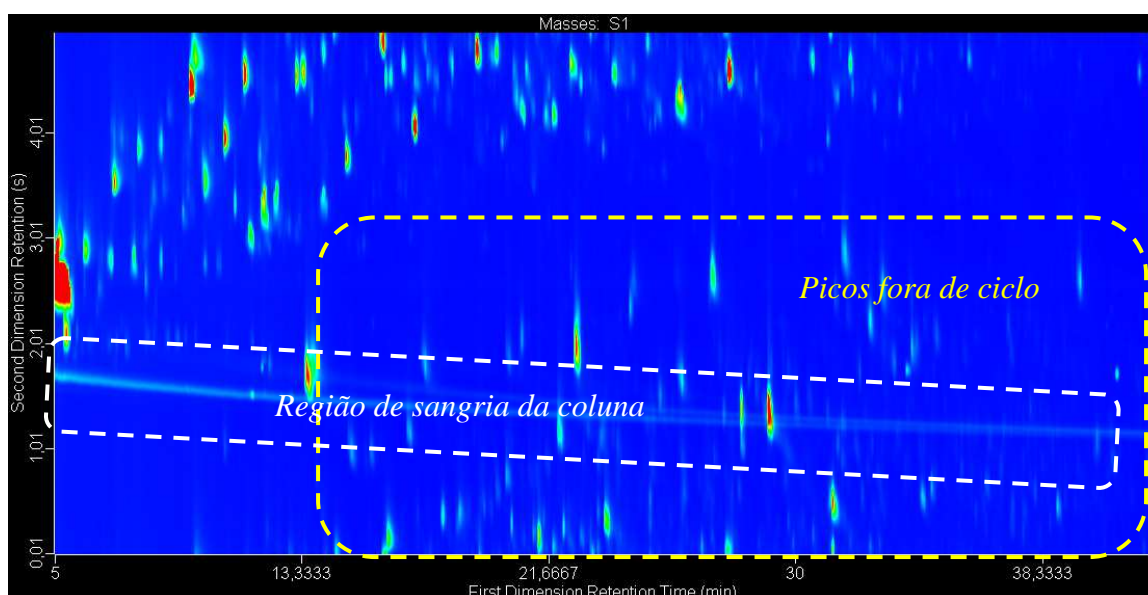


Figura 9: Diagrama de cores obtido para o bio-óleo de bagaço de laranja analisado por GC x GC-FID. Temperatura do modulador = 35 °C; ΔT = 20 °C; P_M = 6 s; duração do pulso quente = 45%.

Os períodos de modulação de 8, 9 e 10 s apresentaram os melhores resultados em termos de estruturação cromatográfica e minimização da ocorrência de picos fora de ciclo. Nestes casos, não ocorreu co-eluição entre os analitos e a sangria da coluna, o que facilita a identificação tentativa dos compostos. Não houve diferença significativa nos resultados, quando os ΔT distintos foram empregados, tendo-se escolhido 20 °C para as demais análises.

A melhor condição de análise, em termos de separação cromatográfica, aproveitamento do espaço de separação e minimização de picos fora de ciclo ocorreu quando o P_M foi de 9 s e o ΔT de 20 °C. Para o P_M de 9 s verificou-se de 3 a 4 modulações por pico, para os 25 compostos majoritários do diagrama, o que confirma as constatações reportadas na literatura para o número mínimo de modulações por pico cromatográfico para análise qualitativa¹⁰³. Entretanto, a **Figura 10** mostra o diagrama de cores do bio-óleo de laranja com ampliações de dois compostos que mostram que em termos de separação, a análise com P_M de 10 s mostrou-se inferior as de P_M de 8 e 9 s.

Pode ser observado no exemplo de separação ampliado de dois compostos com mesmo tempo de retenção na ²D ($t_R = 4,57$ s), o primeiro eluiu com $t_R = 13,2$ min e o segundo com $t_R = 13,5$ min. Os dois analitos foram separados nos dois primeiros períodos de modulação e no terceiro apresentaram-se como um único pico.

O percentual do tempo de duração do jato quente foi de 20, 40, 45, 60 e 80% (esse é o percentual de tempo em que o jato quente fica acionado durante o período de modulação, sendo o restante do tempo utilizado para o jato frio). Os resultados obtidos nas várias condições testadas foram semelhantes, tendo sido definido 60% para a duração do jato quente.

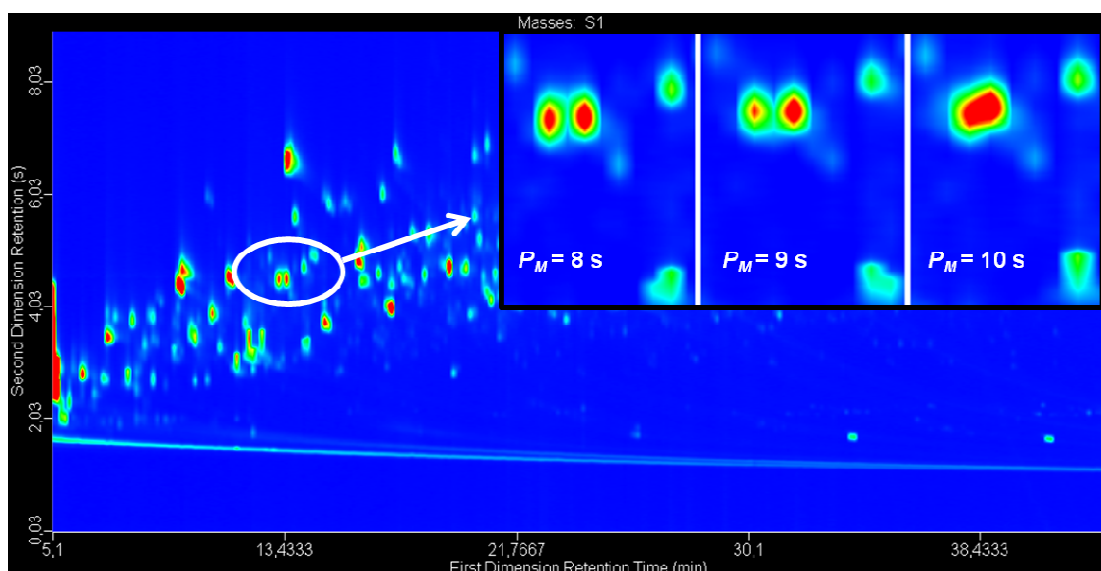


Figura 10: Diagrama de cores obtido para a análise do bio-óleo de bagaço de laranja analisado por GC x GC-FID. Ampliação dos mesmos compostos com $P_M = 8$ s, $P_M = 9$ s e $P_M = 10$ s.

Os diagramas de cores também foram avaliados de acordo com diferentes temperaturas para o modulador (15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50°C acima da temperatura da

coluna da ¹D), porém, não foram observadas diferenças significativas nos resultados. Foi escolhida a temperatura de 15°C, que é um valor usual para operação do modulador. A **Figura 11** mostra o diagrama de cores resultante das melhores condições cromatográficas no GC × GC-FID obtido para análise do bio-óleo de bagaço de laranja.

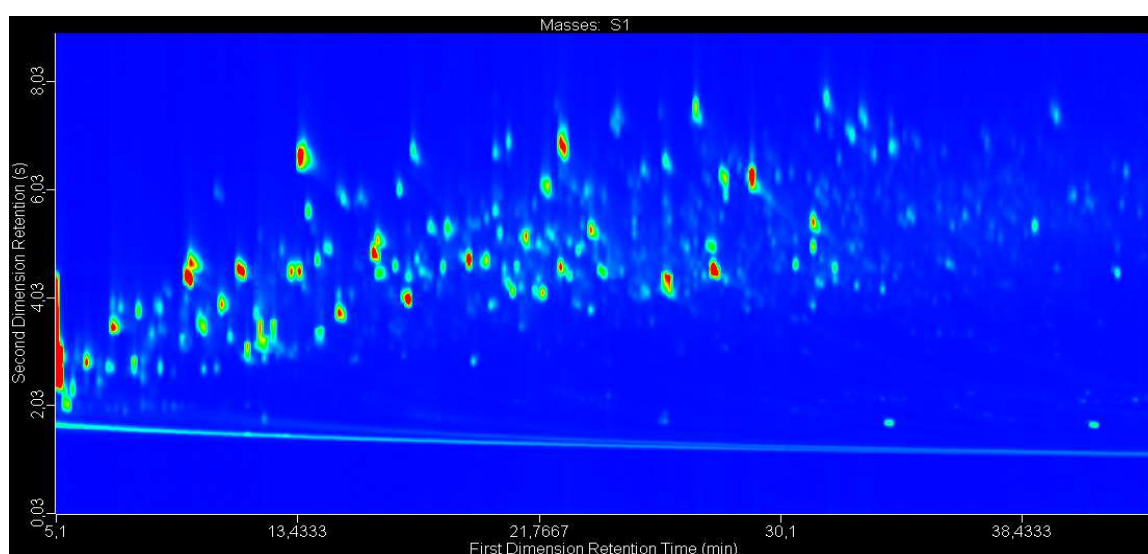


Figura 11: Diagrama de cores **obtido** para a análise do bio-óleo de bagaço de laranja analisado por GC × GC-FID. Condições idênticas às da **Figura 9**, à exceção do P_M que foi de 9 s.

O óleo proveniente da pirólise de capim elefante foi analisado no sistema GC × GC-FID nas condições otimizadas para o bio-óleo de bagaço de laranja, no entanto, necessitou de algumas alterações. O modo de injeção empregado foi sem divisão de fluxo, a temperatura do modulador passou para 25 °C e a programação de temperatura utilizada foi inicialmente 60°C, seguida por uma taxa de aquecimento de 3 °C/min até alcançar 310 °C, onde permaneceu durante 20 minutos. A coluna secundária foi mantida a 10 °C acima da temperatura da primária durante todo o tempo de análise. Essa amostra foi analisada com períodos de modulação de 6 e 10 s. O segundo mostrou-se mais adequado para o óleo de capim elefante.

A **Figura 12.a** apresenta o diagrama de cores obtido pelo sistema GC × GC-FID para o bio-óleo de capim elefante com uma coluna de 30 m na ¹D e $P_M = 6$ s. Nesse diagrama foi observada a presença de vários picos fora de ciclo e com caudas. A mesma análise, porém com $P_M = 10$ s pode ser observada na **Figura 12.b** Esse diagrama de cores mostra que este período de modulação proporcionou um número

menor de picos fora de ciclo, melhorando a distribuição no espaço cromatográfico, bem como uma diminuição das caudas apresentadas pelos mesmos.

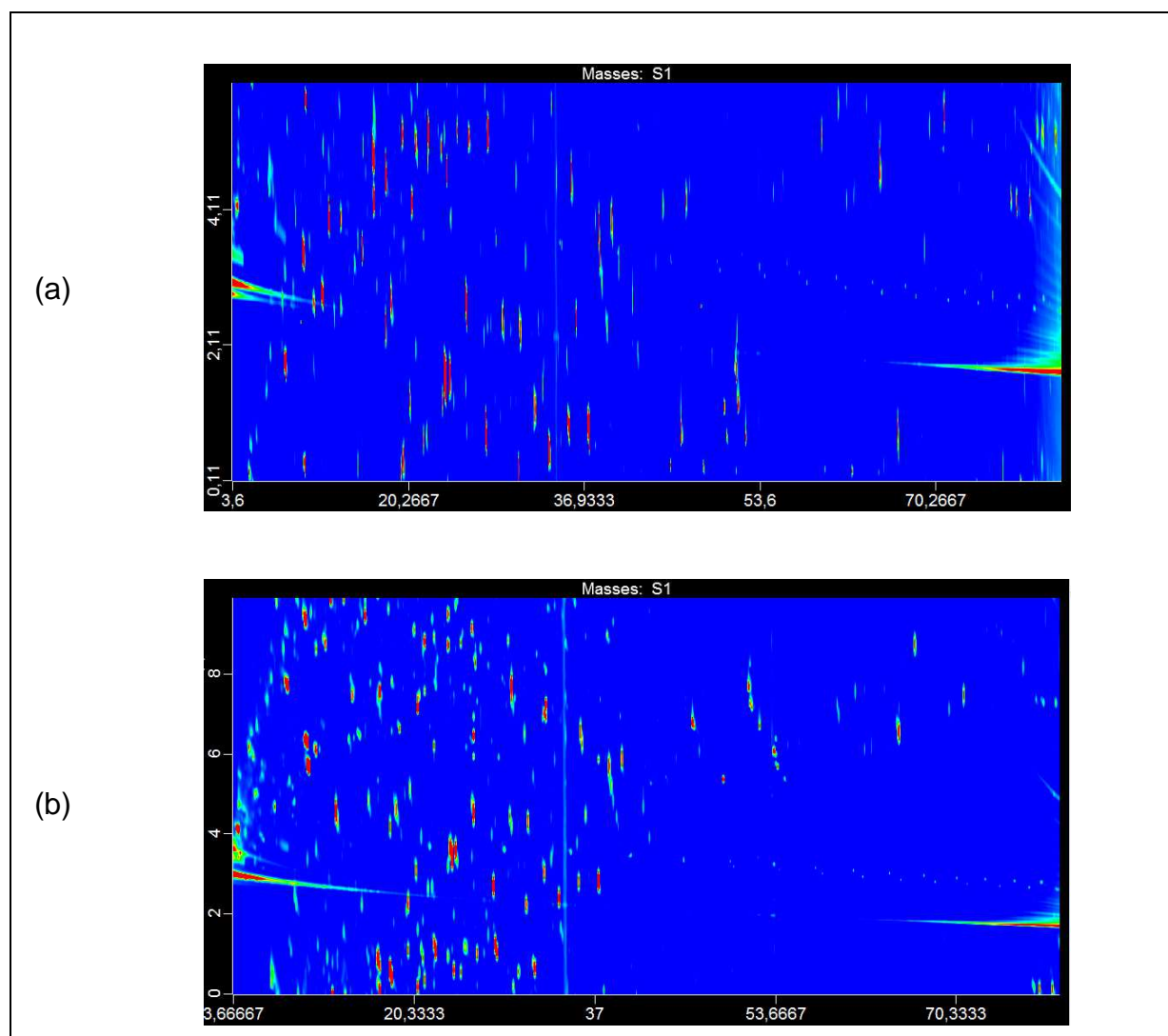


Figura 12: Diagrama de cores obtido via GC \times GC-FID para o bio-óleo de capim elefante com uma coluna da 1D de 30 m **(a)** $P_M=6$ s; **(b)** $P_M=10$ s.

O bio-óleo de capim elefante também foi analisado em um conjunto de colunas inverso, constituído por uma coluna polar DB-17ms (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m) na 1D e uma apolar DB-1 (2,0 m \times 0,10 mm \times 0,10 μ m) na 2D . Os diagramas de cores obtidos com esse conjunto de colunas mostraram resultados não adequados para a amostra de bio-óleo de capim elefante, pois o número de compostos detectados diminuiu e a separação dos picos no espaço cromatográfico foi prejudicada. A **Figura 13** apresenta os diagramas de cores obtidos utilizando conjunto inverso e períodos de modulação distintos.

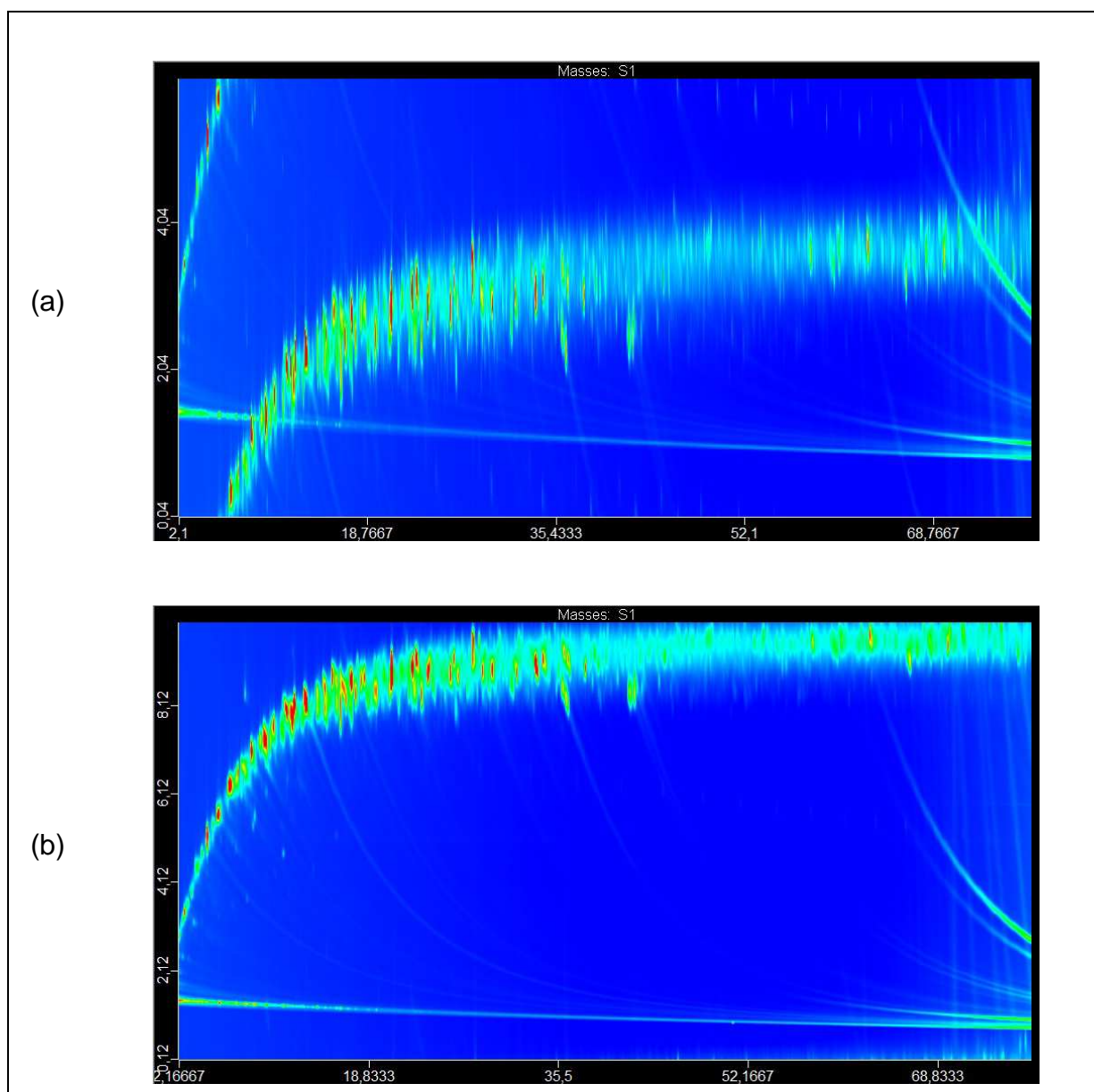


Figura 13: Diagrama de cores obtidos via GC × GC-FID para o bio-óleo de capim elefante com conjunto de colunas inverso: **(a)** $P_M = 6$ s; **(b)** $P_M = 10$ s.

Na sequência do processo de otimização analítica, foi usada uma coluna de 50 metros na 1^{D} (com mesmo diâmetro interno e espessura de filme da coluna de 30 m utilizada até o momento) e a mesma coluna da segunda dimensão utilizada no primeiro conjunto convencional para analisar a amostra de bio-óleo de capim elefante. Foi possível observar um progresso na distribuição dos compostos, quando comparado as análises anteriores. A coluna de maior comprimento também proporcionou um aumento no número de picos detectados neste bio-óleo após o processamento realizado pelo software do equipamento.

A **Figura 14** apresenta o diagrama de cores otimizado no sistema GC x GC-FID para o bio-óleo de capim elefante. O conjunto de colunas OV-5 de (50 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) na ¹D e DB-17ms (2,0 m x 0,18 mm x 0,18 μ m) na ²D também foi escolhido para analisar este bio-óleo no sistema GC x GC/TOF-MS.

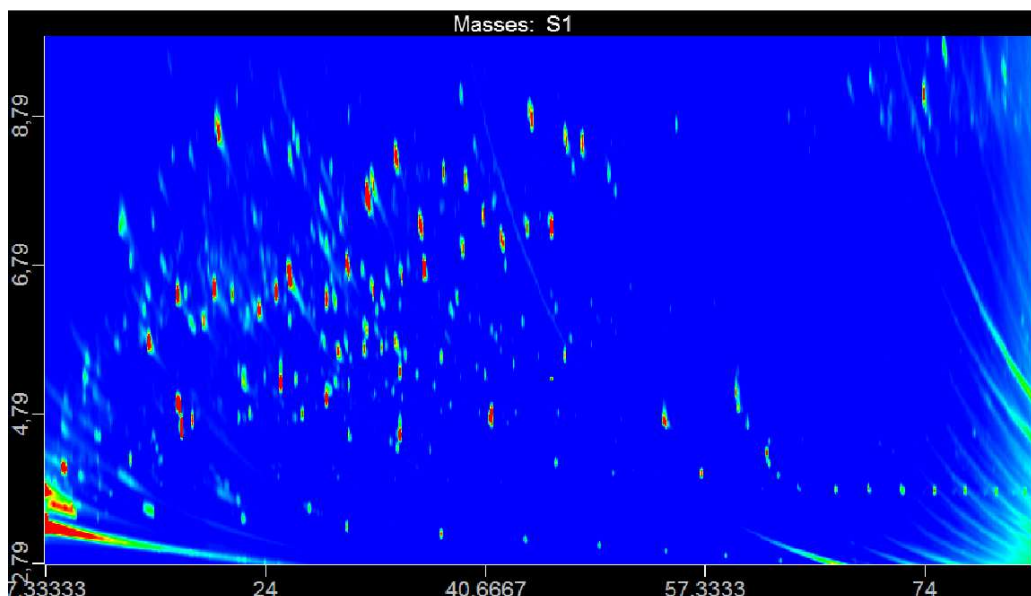


Figura 14: Diagrama de cores otimizado via GC x GC-FID, para o bio-óleo de capim elefante, com o conjunto de colunas ¹D - OV-5 de 50 m e ²D – DB-17ms de 2 m; $P_M = 10$ s; $\Delta T = 10$ °C; $T_{mod} = 25$ °C.

4.2.2 GC x GC/TOF-MS

Algumas condições de operação do GC x GC/TOF-MS que diferem daquelas do GC x GC-FID, como por exemplo, os 21 cm de coluna da segunda dimensão usado na linha de transferência e a presença de alto vácuo no setor do detector, podem necessitar alterações nas condições operacionais para que se tenha eficiência cromatográfica semelhante àquela obtida anteriormente.

4.2.2.1. BIO-ÓLEO DE BAGAÇO DE LARANJA

Para análise dos bio-óleos de laranja e eucalipto foram feitas as seguintes modificações: o comprimento da coluna da ²D passou a ser 1,7 m, período de modulação de 6 s, diferença de temperatura entre os fornos de 15 °C, temperatura do modulador de 30 °C e duração do pulso quente de 40%.

A **Figura 15** apresenta o diagrama de cores e o diagrama tridimensional obtidos para a análise otimizada do bio-óleo de bagaço de laranja usando o sistema GC x GC/TOF-MS.

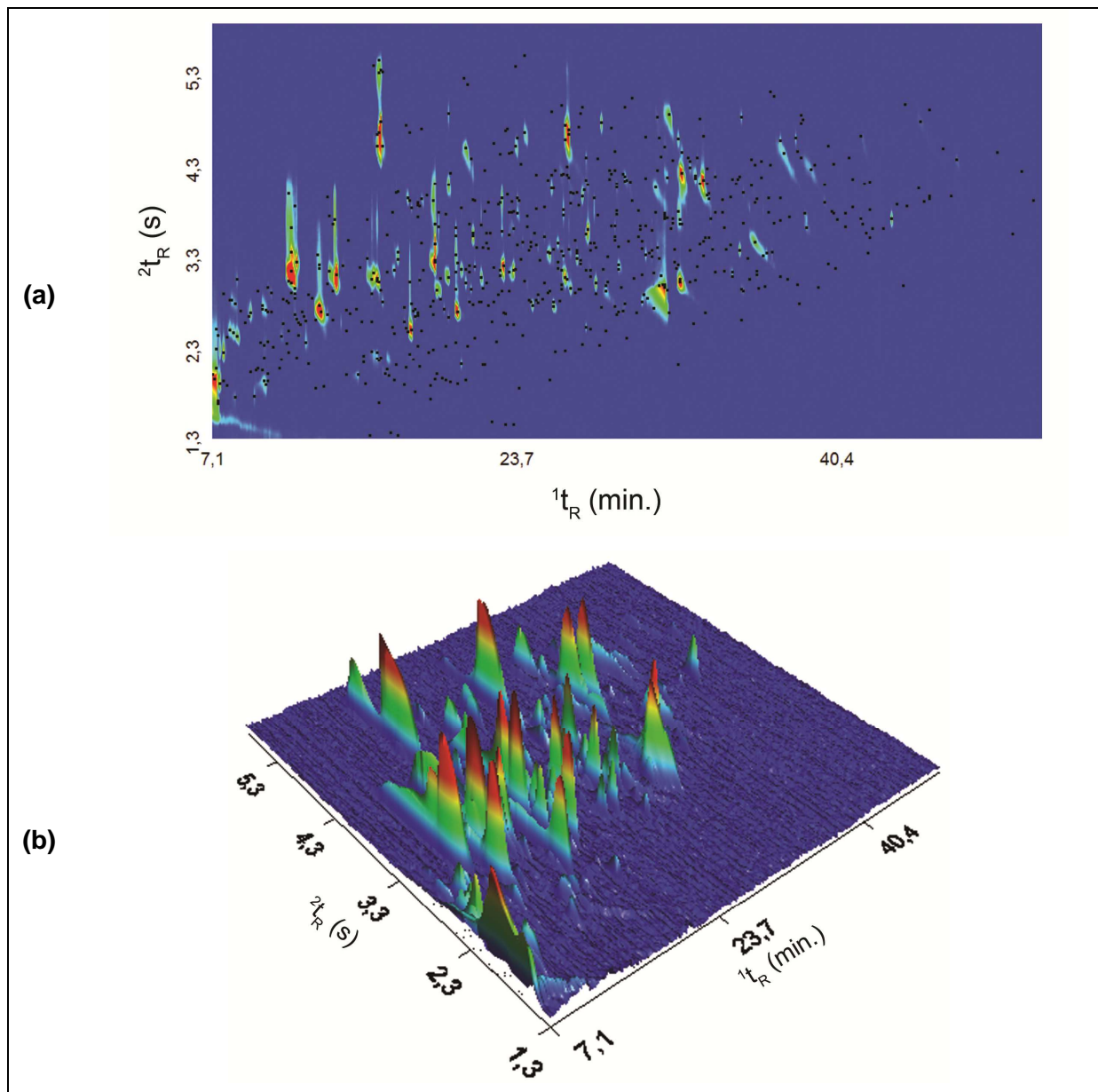


Figura 15: Resultado da análise do bio-óleo de bagaço de laranja por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional. Condições cromatográficas descritas no texto.

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 e processados com o software *ChromaToF*. Após o processamento o software forneceu uma tabela de picos com 1000 componentes, entre os quais se

encontram picos considerados desconhecidos pelo programa, picos devidos ao excesso de solvente, picos 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 e uma inspeção manual da qualidade dos espectros de massas de cada composto comparando com os da biblioteca NIST. Essa similaridade, que é aparentemente baixa, pode ser justificada pelo valor de massa molecular mínima, selecionado no método de processamento das amostras. Normalmente, se utiliza um número inicial que varia entre 35 e 45 Daltons, o que facilita a interpretação dos dados nos espectros de massas, visto que elimina a presença de compostos com massas moleculares menores como, por exemplo, CO₂. No entanto, esse fator impede que se obtenha uma similaridade de 100% porque a biblioteca apresenta espectros de massas com valores a partir de zero. Outro fator para a menor similaridade é o tipo de analisador de massas usado. Normalmente as bibliotecas de espectros são construídas a partir de sistemas usando quadrupolo (qMS) enquanto o detector usado neste caso foi o tempo-de-vôo (TOFMS).

Os dados obtidos nos diagramas de cores TIC (tempos de retenção e áreas dos picos) foram processados no software Microsoft ExcelTM a fim de obter os gráficos de dispersão e a classificação dos compostos tentativamente identificados.

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. Nessa abordagem, a soma de todas as áreas dos picos transferidos para o Excel foi considerada 100% da amostra e para cada pico foi calculado 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.

Os valores de área usados foram os definidos pelo equipamento através do *ChromaTof* que usa o sistema de integração por soma de área dos picos reconstruídos da segunda dimensão, o que na realidade pode ser considerado como volume do pico tridimensional gerado.

No bio-óleo de laranja foram detectados 722 componentes, porém, tentativamente identificados apenas 173 compostos de forma semi-quantitativa. A **Tabela A1** do **Anexo A** apresenta todos os componentes tentativamente identificados,

ressaltando em negrito os 28 compostos majoritários (área acima de 1%) no bio-óleo de bagaço de laranja.

O resumo da análise semi-quantitativa das classes e sub-classes de compostos identificadas nesta amostra está representado na **Tabela X**.

Tabela X: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos tentativamente identificados na amostra de bio-óleo de bagaço de laranja analisada por GC x GC/TOF-MS.

classes e sub-classes de compostos	área %	nº picos	% picos
Σácidos	15,98	16	9,25
Σaçúcares	3,70	5	2,89
Σálcoois	6,86	9	5,20
derivados do furfural	12,51	6	3,47
outros aldeídos	5,18	1	0,58
Σaldeídos	17,69	7	4,05
cetonas cíclicas c5	10,55	19	10,98
derivados da furanona	13,22	18	10,40
cetonas cíclicas c6	0,77	7	4,05
derivados da piranona	1,77	6	3,47
outras cetonas	9,24	26	15,03
Σcetonas	35,55	76	43,93
Σésteres	1,77	8	4,62
Σéteres	0,54	3	1,73
fenóis alquilados	3,53	8	4,62
benzenodióis	5,14	9	5,20
metóxi-fenóis	3,65	5	2,89
Σfenóis	12,32	22	12,72
derivados da piridina	1,51	13	7,51
outros nitrogenados	4,16	14	8,09
Σnitrogenados	5,67	27	15,61

A **Figura 16** apresenta um gráfico com a distribuição das áreas percentuais dos 28 compostos majoritários, também classificados segundo a classe química a que pertencem, enquanto a **Figura 17** apresenta o gráfico com a distribuição semi-quantitativa das classes e sub-classes de compostos na mesma amostra.

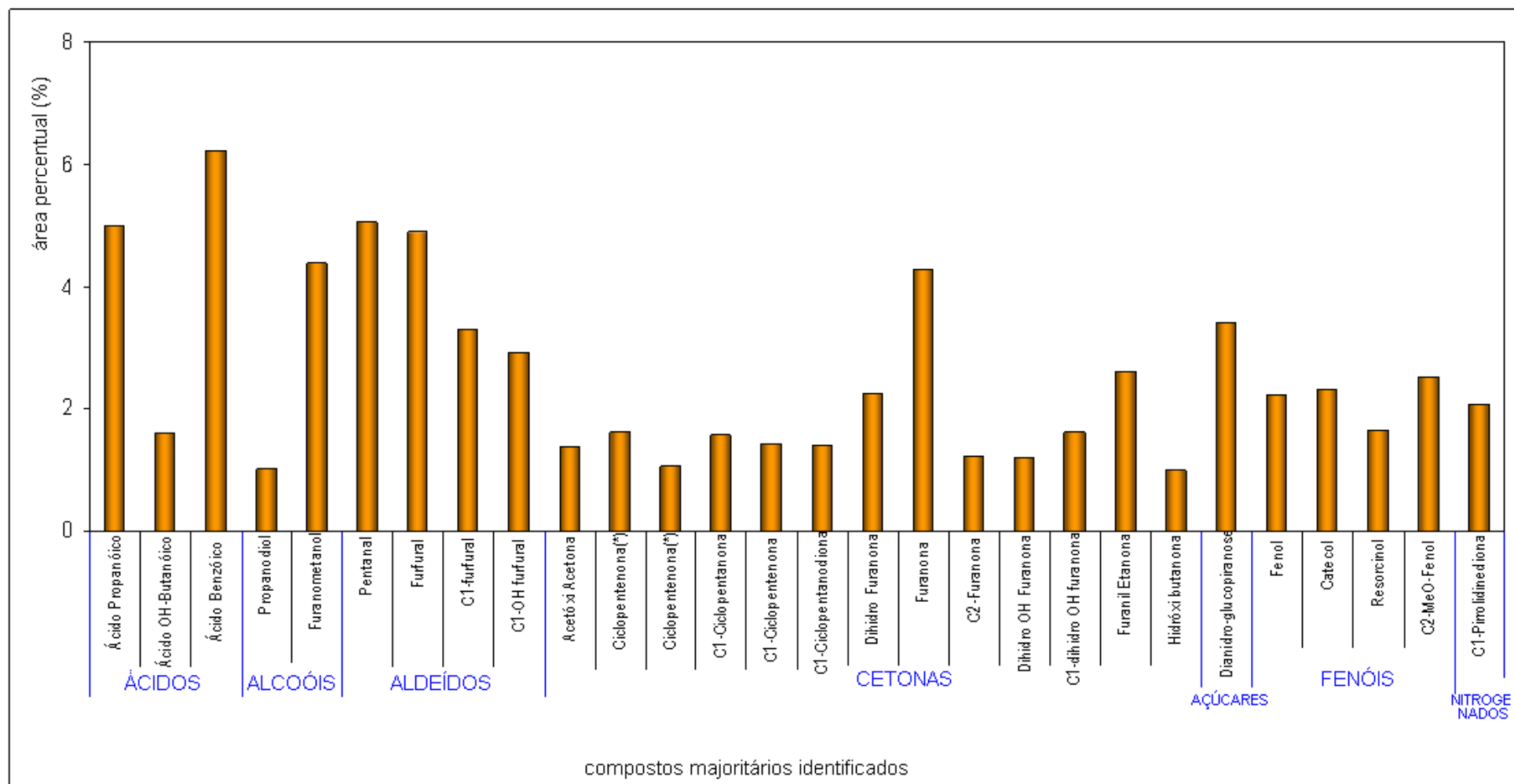


Figura 16: Distribuição semi-quantitativa dos 28 compostos majoritários (> 1 % em área) no bio óleo de bagaço de laranja analisado por GC x GC/TOF-MS

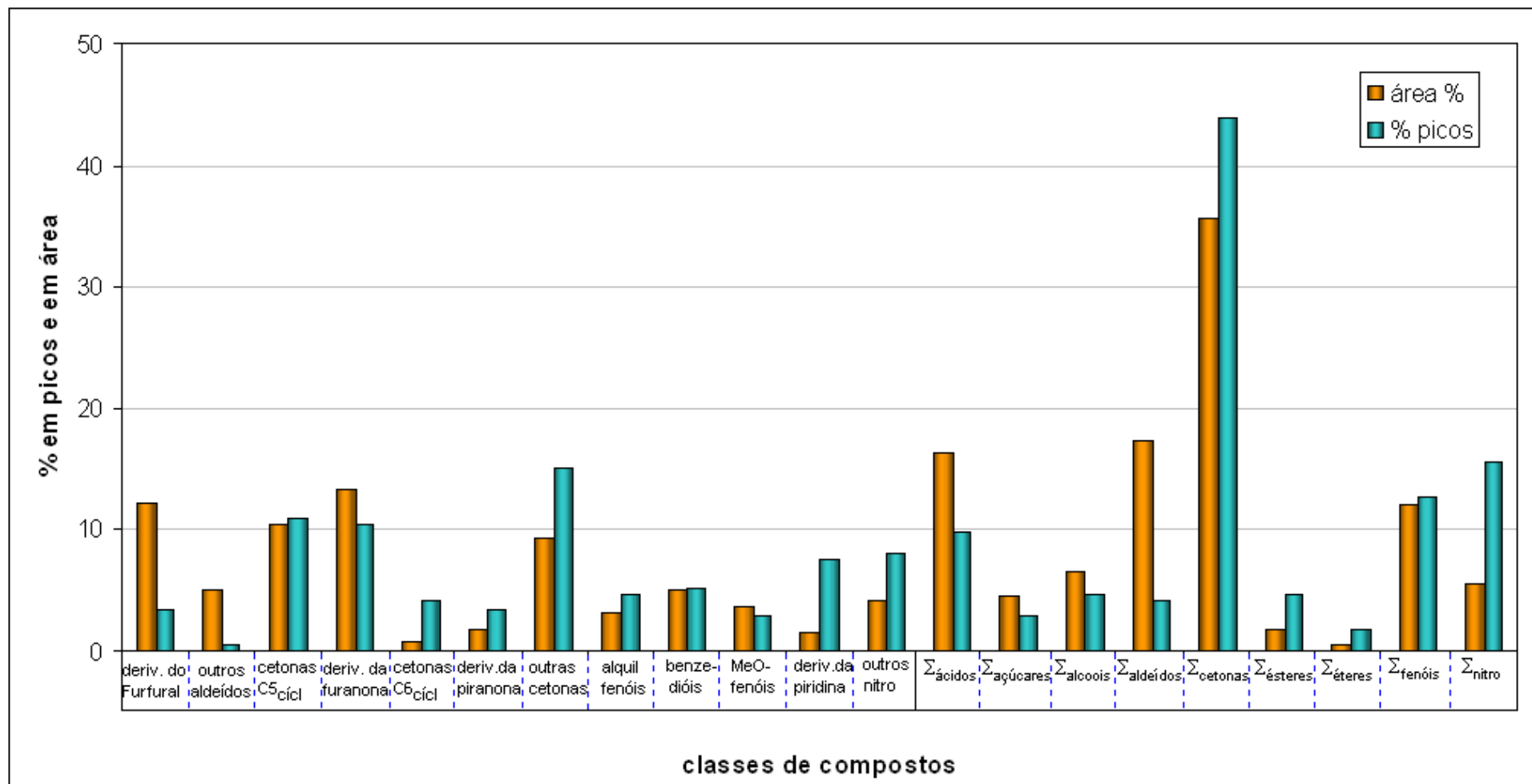
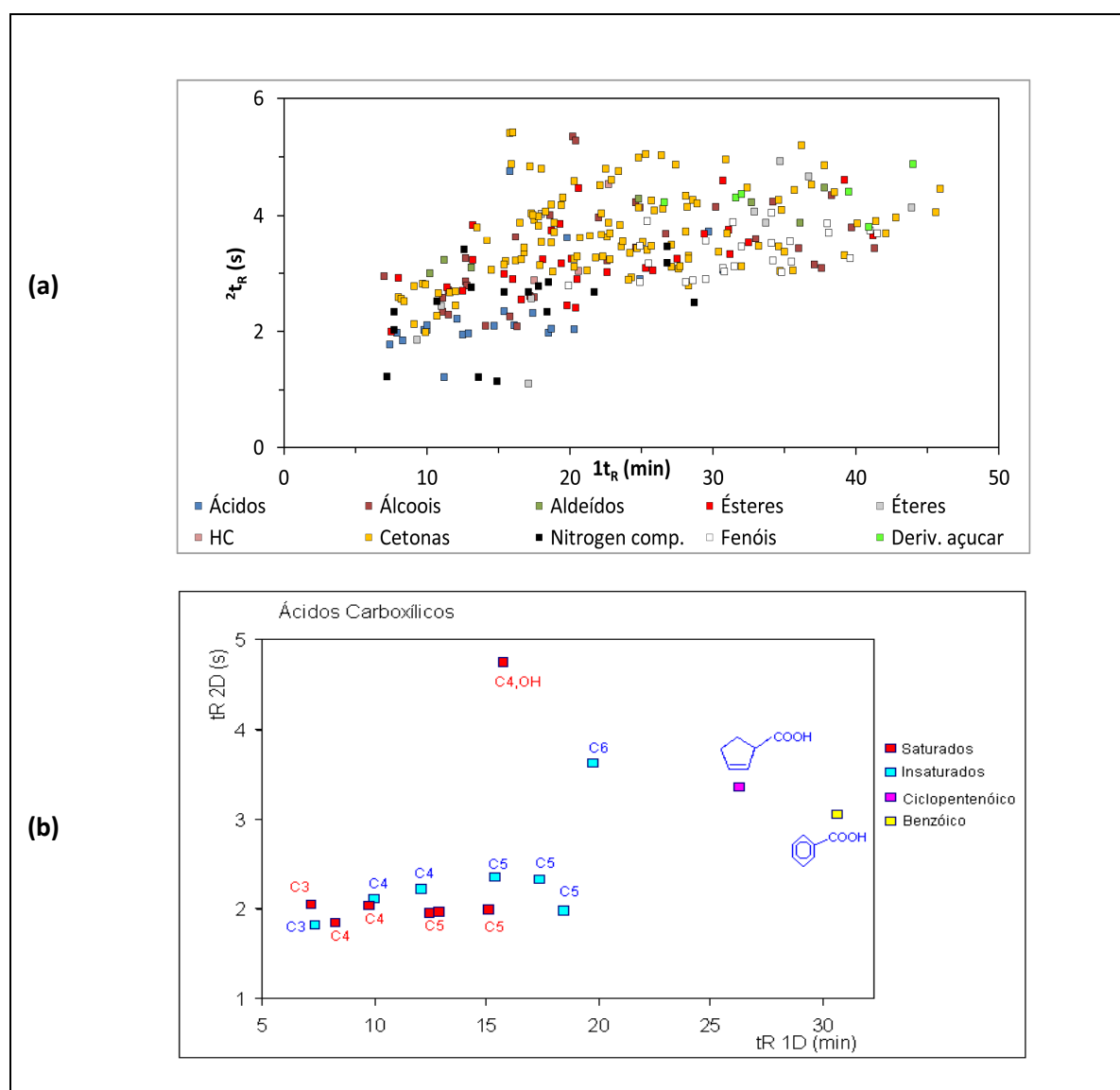


Figura 17: Distribuição semi-quantitativa das classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de bagaço de laranja analisado por GC x GC/TOF-MS.

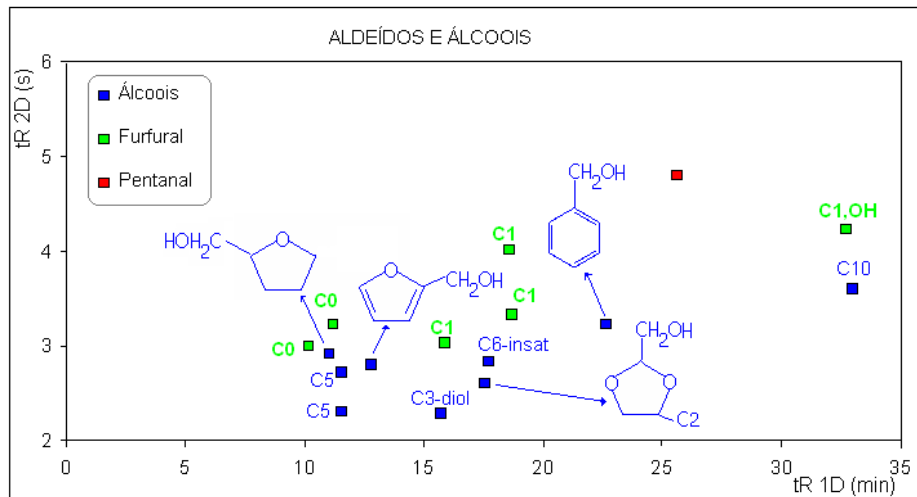
Os nomes dos compostos foram dados seguindo o mesmo critério da identificação tentativa dos analitos detectados pela cromatografia monodimensional no **item 4.1.1**. A identificação detalhada só pode ser realizada com padrões e/ou com o auxílio de índices de retenção, que não foram usados neste trabalho por ser ainda preliminar e ter como objetivo otimizar a análise e indicar as classes químicas predominantes no bio-óleo.

As sub-classes e classes de compostos e sua distribuição espacial no bio-óleo de bagaço de laranja estão representadas nos gráficos de dispersão apresentados na **Figura 18**.

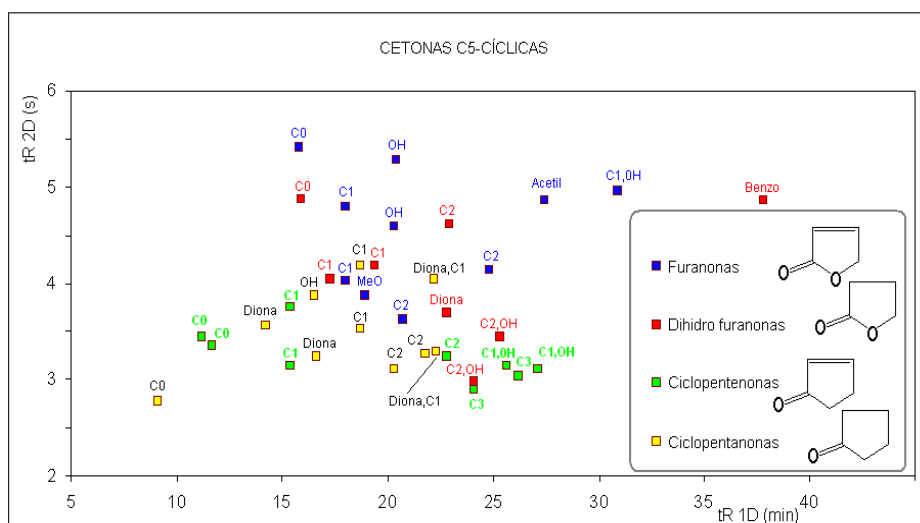


Continua

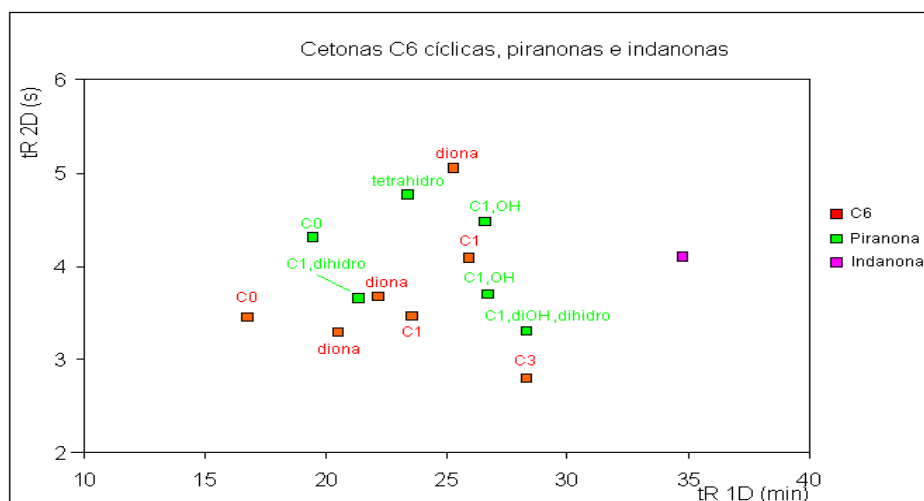
(c)



(d)

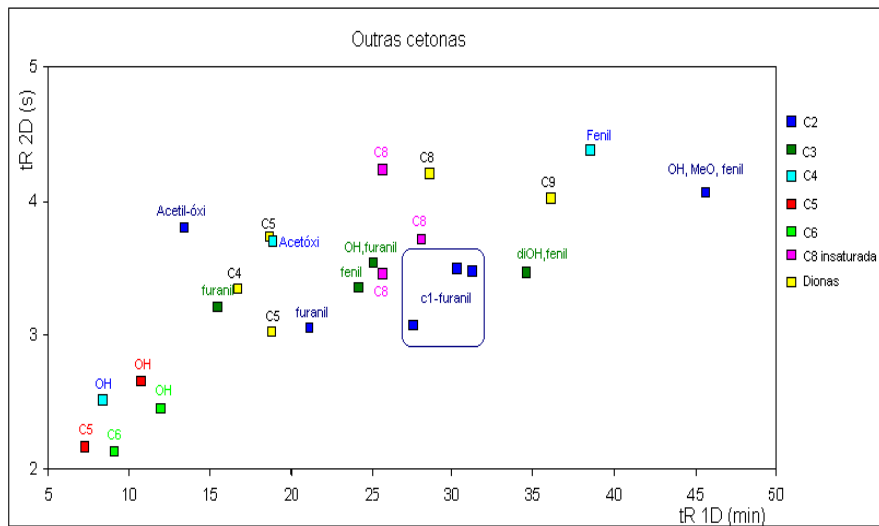


(e)

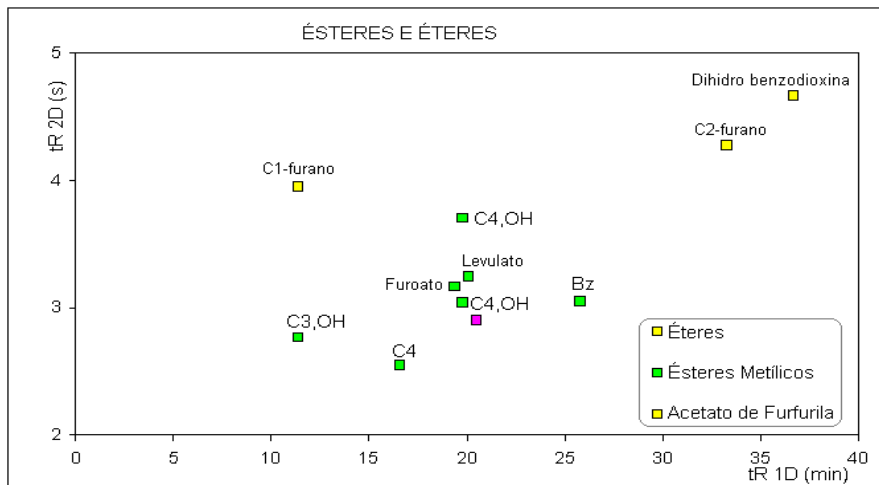


Continua

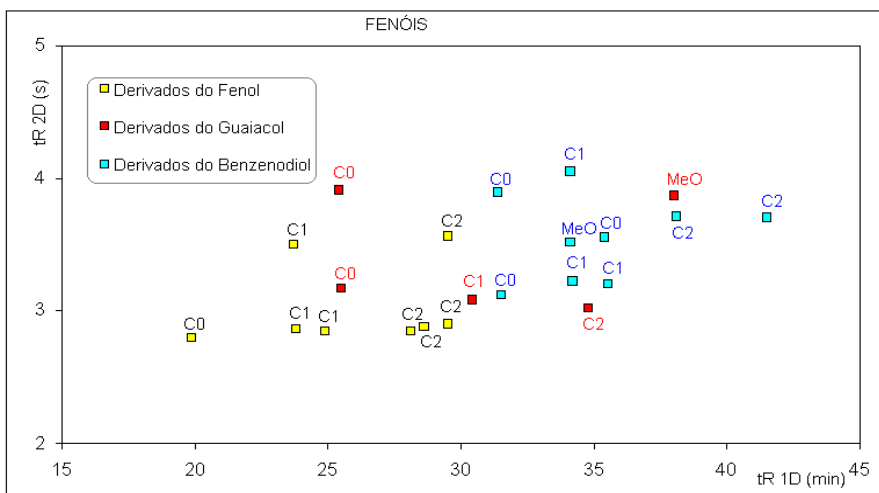
(f)



(g)



(h)



Continua

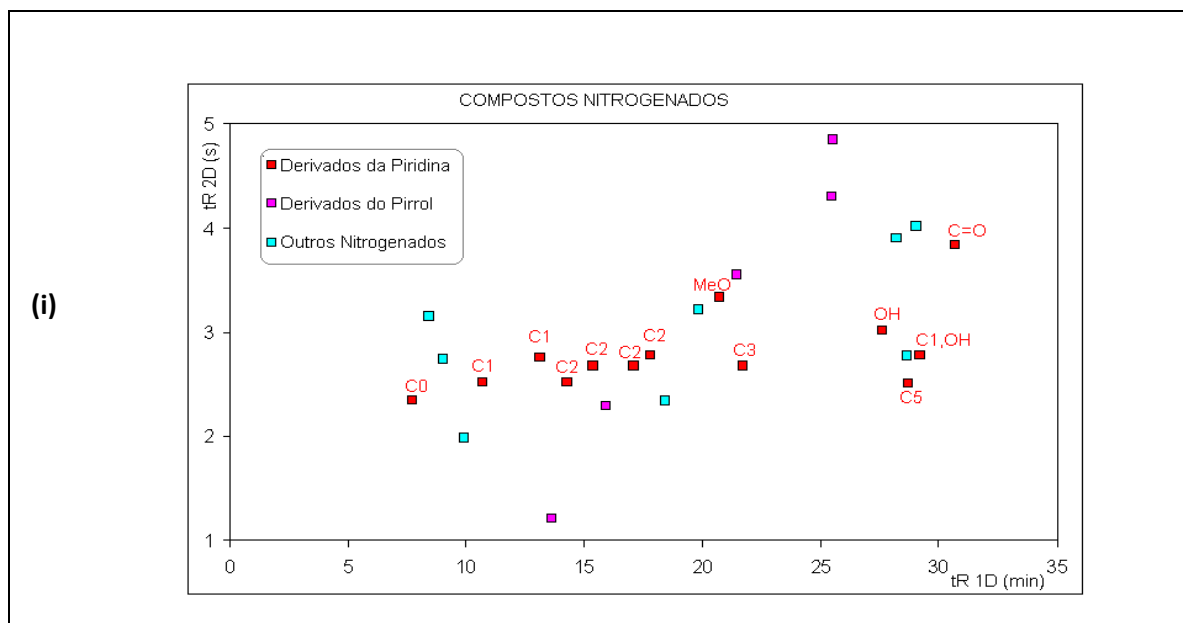


Figura 18: Gráficos de Dispersão para as classes e sub-classes de compostos presentes no bio-óleo de bagaço de laranja analisado por GC x GC/TOF-MS. (a) todas as classes; (b) ácidos carboxílicos; (c) aldeídos e álcoois; (d) cetonas C5 cíclicas; (e) cetonas C6 cíclicas, piranonas e indanonas; (f) outras cetonas; (g) ésteres e éteres; (h) fenóis e (i) compostos nitrogenados.

Os compostos que foram detectados no bio-óleo de bagaço de laranja pertencem a nove classes distintas: ácidos, derivados de açúcares, aldeídos, álcoois, ésteres, éteres, cetonas, fenóis e compostos nitrogenados. Percebe-se que ocorre uma boa separação, indicando inclusive a possibilidade de classificação dos compostos no espaço bidimensional. Os seis compostos majoritários são dois ácidos carboxílicos (ácido benzóico – 6,38% - e ácido propanóico – 5,11%) seguidos de dois aldeídos (furfural – 5,00% - e pentanal – 5,18%), um álcool (furanometanol – 4,48%) e um composto classificado como cetona, apesar de ser uma lactona (furanona – 4,37%). Essa é uma forma usual de classificação destes compostos pela literatura.

As cetonas (considerando também as lactonas) são a classe predominante (76 compostos e 35,55% da área) no bio-óleo de bagaço de laranja, com destaque para as cetonas cíclicas incluindo as derivadas da ciclopentenona (10,55 %) e da furanona (13,22 %). Na sequência, aparecem os aldeídos (7 compostos e 17,69% da área) e os ácidos (16 compostos e 15,98% de área). Os compostos nitrogenados, por sua vez, apesar de apresentarem um número expressivo de compostos (27 compostos, correspondendo a 15,61% dos picos identificados) apresentam-se em concentrações baixas, representando apenas 5,67% da área total identificada.

A distribuição (classificação) espacial apresentada na **Figura 18** facilita bastante a identificação, uma vez que apresenta uma distribuição regular no espaço bidimensional que é impossível de visualizar no diagrama original de cores (**Figura 15**). Observa-se no gráfico dos fenóis (**Figura 18.h**) e também dos nitrogenados (**Figura 18.i**) uma clara distribuição de acordo como peso molecular e com o número de carbonos na cadeia lateral. Para as cetonas e aldeídos verifica-se que a similaridade entre as estruturas é a principal responsável pela posição muito próxima no espaço de separação, uma vez que o peso molecular é similar (muitos são isômeros) e a polaridade também não é muito diversa.

Uma das grandes vantagens analíticas da GC x GC é sua maior capacidade de pico, bem como o aumento de seletividade, devido à presença de uma segunda dimensão (²D), cujo mecanismo de separação difere daquele da primeira dimensão (¹D). No bio-óleo de bagaço de laranja, foi possível verificar a presença de vários analitos, cujos ¹t_R são semelhantes e poderiam resultar em co-eluições na 1D-GC. Através do emprego da GC x GC, o número de co-eluições diminuiu consideravelmente, visto que vários componentes são resolvidos cromatograficamente na ²D.

A **Figura 19** ilustra uma separação na ²D observada, para a amostra de bio-óleo de bagaço de laranja. Neste exemplo ocorre a separação da cetona hidróxi butanona (²t_R=2,52 s) e do composto nitrogenado C1-tetrazol (²t_R= 3,15 s) na ²D, cujo tempo de retenção na ¹D é de 8,40 min para ambos os compostos. Os espectros de massas destes componentes também são apresentados na **Figura 19**, onde se verifica a fragmentação distinta para as duas estruturas, o que permite identificá-las de forma inequívoca.

Em alguns casos, a maior seletividade da GC x 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. Nessas situações, o emprego do TOF-MS permite o uso do software de deconvolução, o qual consiste basicamente na resolução de dois ou mais compostos minimamente separados, através das diferenças existentes em seus espectros de massas. O TOF-MS apresenta a vantagem de produzir espectros onde a totalidade dos íons é coletada ao mesmo tempo, garantindo que todas as razões dos íons sejam semelhantes ao longo do pico cromatográfico. Essa continuidade espectral assegura um processo de deconvolução bem sucedido, onde um espectro de massas de

qualidade é obtido, mesmo quando a separação cromatográfica não é eficiente. Os requisitos para uma deconvolução espectral apropriada são: uma pequena diferença entre os ápices dos picos co-eluídos e diferença suficiente entre os espectros de massas dos compostos mal separados¹⁰⁴.

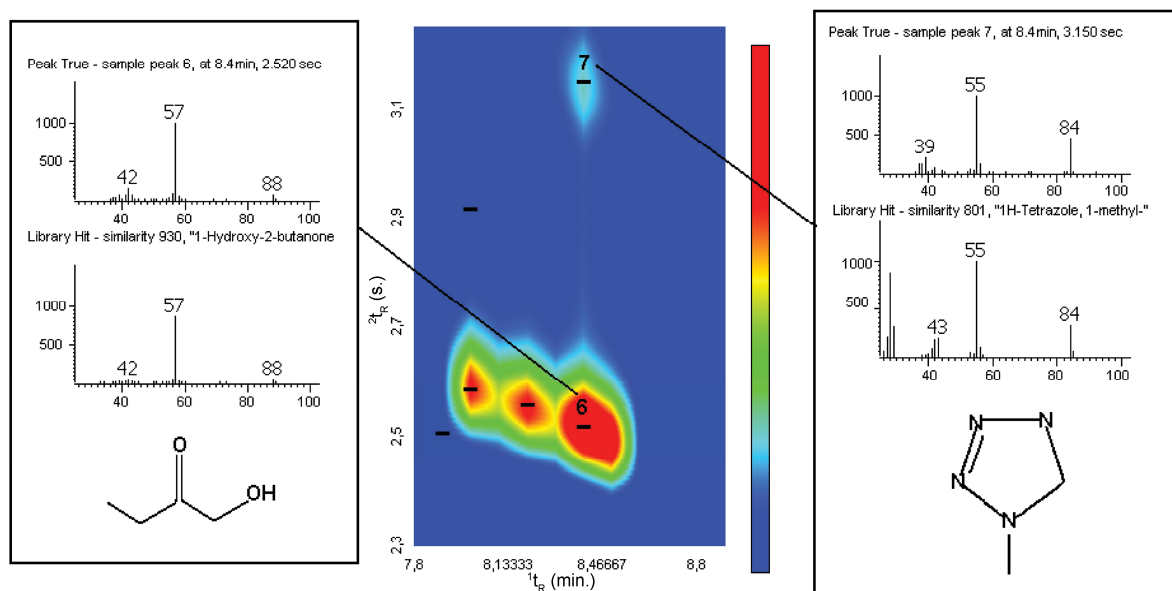


Figura 19: Exemplo de separação na segunda dimensão para dois compostos que apresentam o mesmo tempo de retenção na ¹D e tempos de retenção distintos na ²D, na amostra de bio-óleo de bagaço de laranja: ¹t_R= 8,40 min; ²t_R= 2,52 s para a hidróxi butanona e ²t_R= 3,15 s para o metil tetrazol.

A **Figura 20** mostra um exemplo típico de deconvolução para dois compostos do bio-óleo de laranja: 2,3-butanediona (pico 51) (²t_R= 3,36 s) e 2-ciclohexen-1-ona (pico 52) (²t_R= 3,44 s), ambos eluindo em 16,80 min na primeira dimensão e com diferença muito pequena na segunda dimensão (0,08 s). A fragmentação (c1 e c2) que se observa no espectro de massas dos dois compostos é bastante diferente e, portanto, a reconstrução do cromatograma na segunda dimensão através das correntes iônicas deconvoluídas (DIC, do inglês, *deconvoluted ion currents*) pode ser empregada para resolver problemas de separação cromatográfica no âmbito da espectrometria de massas. Na **Figura 20.c (1 e 2)**, pode se observar a escolha de íon característico para a 2,3-butanediona (*m/z* 43) e para 2-ciclohexen-1-ona (*m/z* 68), gerando o cromatograma reconstruído da **Figura 20.b** e os diagramas de íons selecionados nas **Figuras 20.d (1 e 2)**. A similaridade espectral observada entre os espectros dos compostos do bio-óleo e aqueles da biblioteca NIST (751 para 2,3-

butanediona e 903 para 2-ciclohexen-1-ona) é um fator importante para o sucesso da deconvolução espectral.

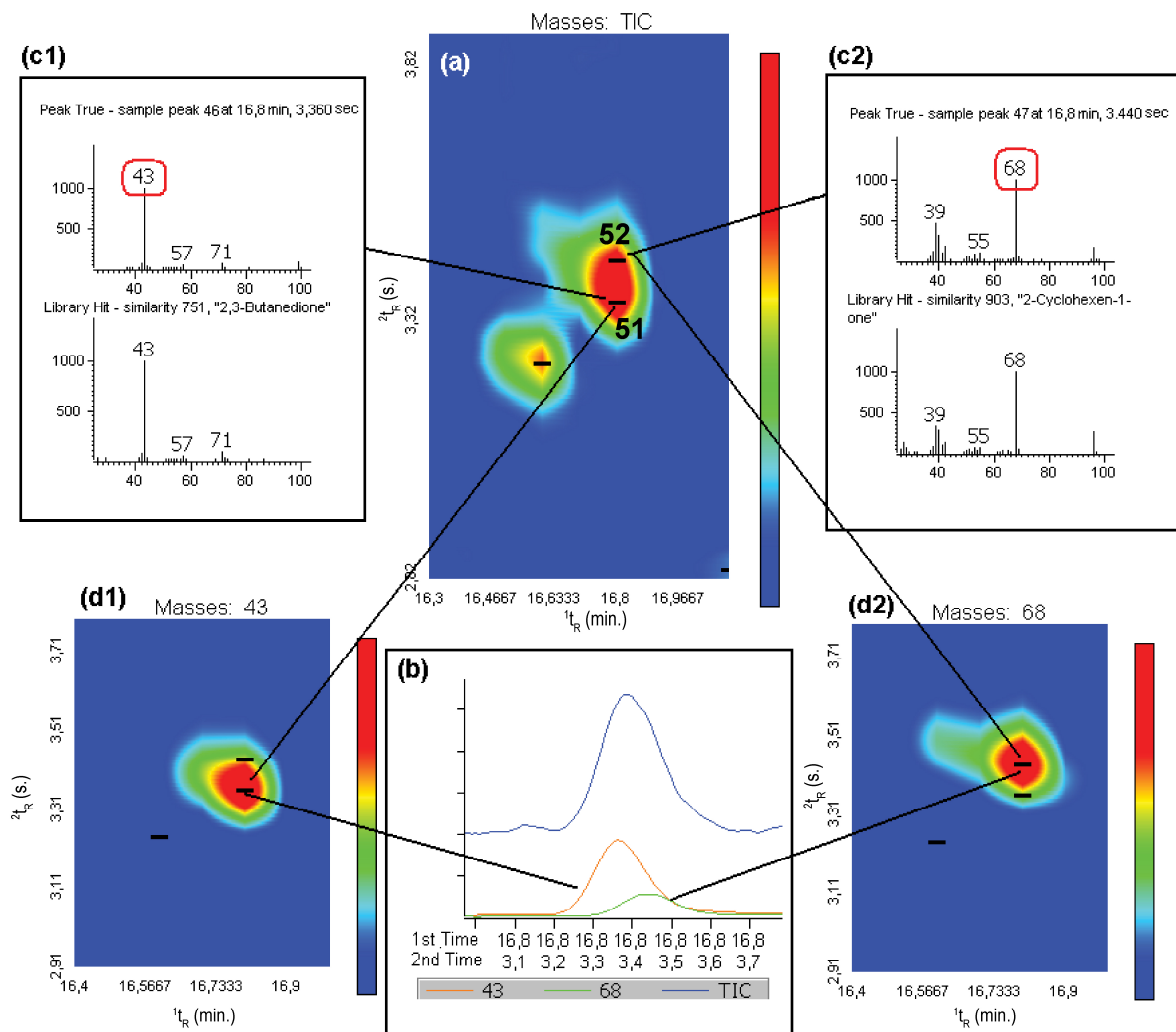


Figura 20: Exemplo de deconvolução espectral para dois componentes que co-eluem na ¹D ($t_R = 16,80$ min), e também na ²D na amostra de bio-óleo de bagaço de laranja: t_R da 2,3-butanediona (pico 51) = 3,36 s; t_R da 2-ciclohexen-1-ona (pico 52) = 3,44 s. **(a)** Ampliação de uma parte do diagrama de cores para melhor visualização dos compostos 51 e 52; **(b)** cromatograma na ²D reconstruído a partir da corrente iônica total (linha azul) das correntes iônicas deconvoluídas para valores selecionados (traço verde para o íon 68 e traço laranja para o íon 43); **(c1 e c2)** espectros de massas dos componentes da amostra e os respectivos espectros de massas encontrados na biblioteca NIST para cada composto; **(d1 e d2)** Diagramas de cores com íons selecionados mostrando a deconvolução dos picos.

O uso da técnica GC x GC aliada à espectrometria de massas com tempo de voo (TOF-MS) proporcionou um grande avanço na identificação tentativa dos constituintes do bio-óleo. Utilizando a 2D-GC o número de analitos tentativamente

identificados aumentou consideravelmente, de 18 para 173 compostos. Esse fato demonstra a capacidade da técnica para analisar amostras complexas como bio-óleos.

Além disso, há uma diferença considerável nos teores semi-quantitativos encontrados para cada composto, apesar de haver uma concordância com a identificação dos constituintes majoritários. A **Figura 21** apresenta uma das principais diferenças que está na elevada concentração de C1-furfural na 1D-GC (16,03 %) comparada com o valor encontrado na 2D-GC (3,38 %). Observando a separação deste composto no espaço bidimensional (pico 64) pode-se verificar que pelo menos 4 outros compostos co-eluem com o mesmo t_R na 1D e diferentes t_R na 2D o que explicaria a alta concentração pela impossibilidade de separação na 1D-GC, resultando em uma determinação quantitativa errônea para o furfural. Os compostos que co-eluem com o C1-furfural são a ciclopentanodiona (pico 66) e dois isômeros da C1 ciclopentenona (picos 65 e 67).

Os bio-óleos provenientes da pirólise de serragem de eucalipto, casca de arroz, palha de cana, caroço de pêssego e capim elefante foram analisados com pequenas diferenças nos métodos cromatográficos e classificados empregando-se os mesmos critérios utilizados no bio-óleo de bagaço de laranja.

4.2.2.2. BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

O bio-óleo de serragem de eucalipto foi analisado nas mesmas condições otimizadas para o bio-óleo do bagaço de laranja. Entretanto, foi observado que esta amostra apresentava alguns compostos que eluíam com tempos de retenção maiores que os do óleo de pirólise de bagaço de laranja. Então, fez-se necessária uma pequena alteração na programação de temperatura do forno, adicionando em 180°C uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 280 °C.

A **Figura 22** apresenta os diagramas de cores (bidimensional e tridimensional) obtidos pela análise por GCxGC/TOF-MS da amostra de bio-óleo de serragem de eucalipto. Nesse bio-óleo foram detectados 815 compostos, no entanto, apenas 173 foram tentativamente identificados.

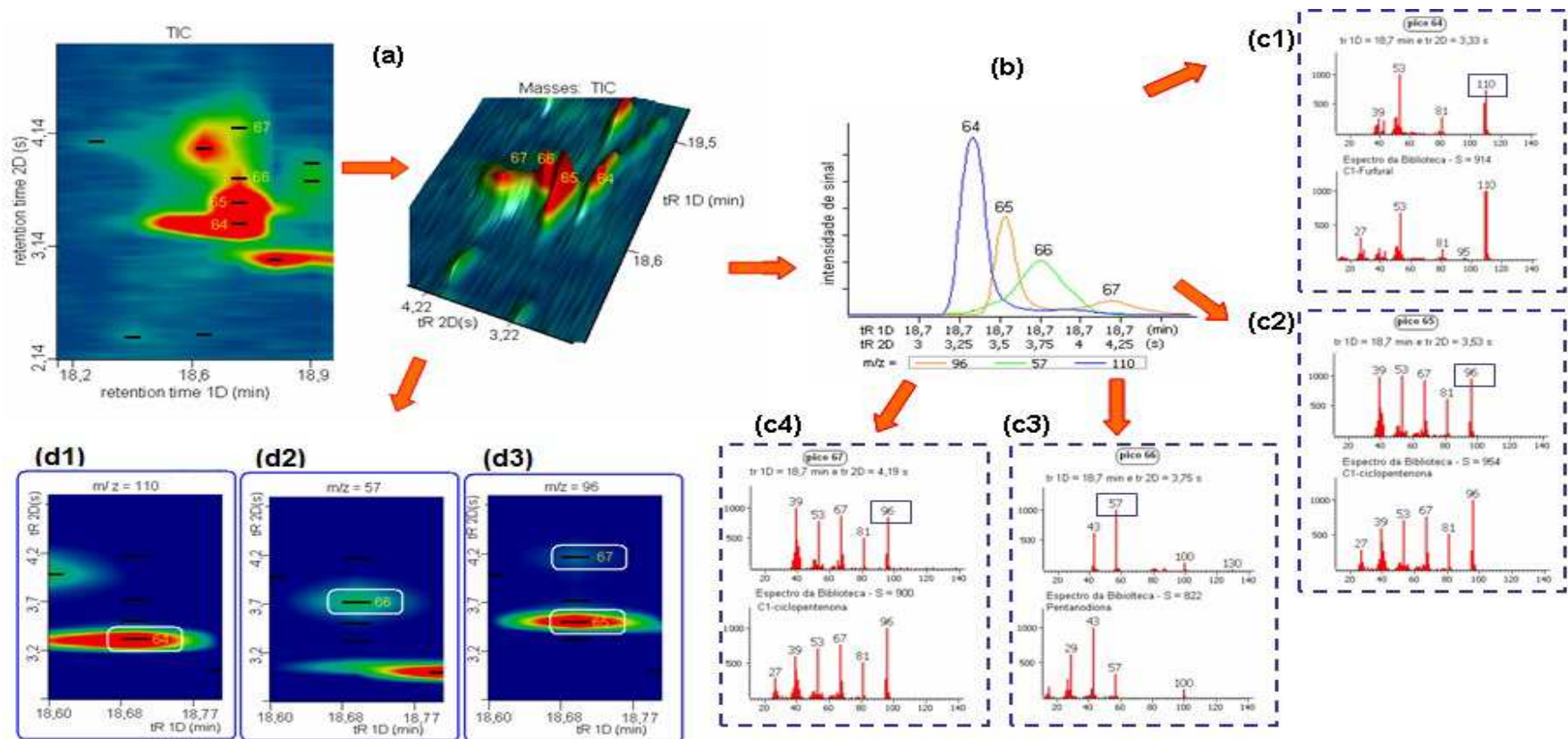


Figura 21: Exemplo de deconvolução espectral para 4 componentes que co-eluem na 1^{D} ($t_R = 18,70$ min), e se separam na 2^{D} na amostra de bio-óleo de bagaço de laranja. **(a)** Ampliação de uma parte do diagrama de cores (2D e 3D) para melhor visualização dos compostos 64, 65, 66 e 67; **(b)** cromatograma na 2^{D} reconstruído das correntes iônicas deconvoluídas para valores selecionados (traço laranja para o íon 96, e traço verde para o íon 57 e traço azul para o íon 110); **(c1, c2, c3 e c4)** espectros de massas dos componentes da amostra e os respectivos espectros de massas encontrados na biblioteca NIST para cada composto; **(d1, d2 e d3)** Diagramas de cores com íons selecionados mostrando a deconvolução dos picos.

A **Tabela A2** do **Anexo A** apresenta os 173 componentes tentativamente identificados no bio-óleo de serragem de eucalipto, bem como a sua classificação de acordo com a função química e o percentual em área de cada composto na amostra. Os compostos destacados com negrito nesta **Tabela** são os 24 majoritários (com área acima de 1%) na amostra.

O número significativo de compostos tentativamente identificados via GC × GC/TOF-MS neste bio-óleo demonstra a grande capacidade da técnica para analisar amostras complexas, visto que a cromatografia gasosa monodimensional possibilitou a identificação tentativa de apenas 23 compostos no bio-óleo de serragem de eucalipto.

Na composição do óleo obtido pela pirólise de serragem de eucalipto, foi observado um perfil semelhante ao do bio-óleo de bagaço de laranja, visto que as classes encontradas foram praticamente as mesmas e o grupo das cetonas (85 compostos e 37,82% em área) também é a classe predominante. Entretanto, essa amostra apresentou o mesmo número de compostos e percentuais de área, distintos do óleo de pirólise de bagaço de laranja.

Entre as classes de compostos encontradas na amostra do óleo da pirólise da serragem de eucalipto aparecem também os derivados de açúcar (8 compostos e 23,46% em área) e os fenóis (24 compostos e 17,82% em área). A presença de nitrogenados mostrou-se mínima nesta amostra com apenas um composto e área percentual menor que 1%. Nesse bio-óleo os seis compostos majoritários são um derivado de açúcar (levoglucosano – 17,74%), um aldeído (furfural – 5,12%), um fenol (benzenodiol – 3,74%) e três cetonas (hidróxi ciclopentenona – 3,12%, furanona – 2,79% e ciclopentenona – 2,45%). Foi observado que o furfural e a furanona são analitos majoritários nos bio-óleos de laranja e de eucalipto. A presença do levoglucosano nessa amostra indica que o processo de pirólise não foi completo uma vez que este composto é um indicador de queima parcial de material ligno-celulósico.

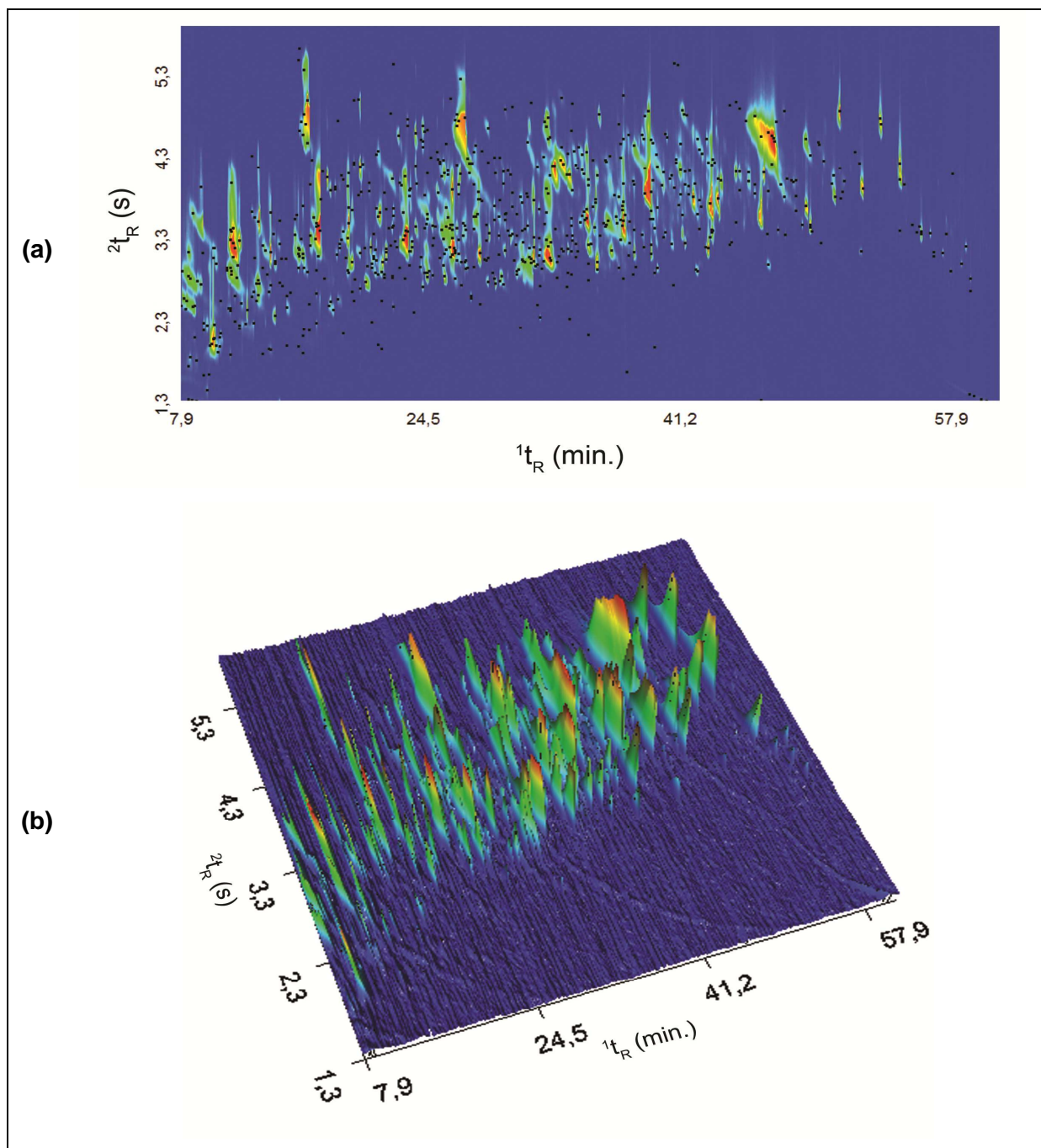


Figura 22: Resultado da análise do bio-óleo de serragem de eucalipto por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.

A **Tabela XI** apresenta o resumo da análise semi-quantitativa das classes e sub-classes de compostos tentativamente identificados nessa amostra. Foi feita uma comparação da composição dos bio-óleos de serragem de eucalipto e bagaço de laranja, onde foi observado que as classes de ácidos (15,98 e 3,47%) e álcoois (6,86 e 2,83%) apresentaram um número semelhante de compostos nos dois bio-óleos, porém os percentuais em área encontrados foram inferiores para ambas as classes no bio-óleo de serragem de eucalipto. Os compostos pentanol, furanometanol, tetrahydro furanometanol e C2 dioxolano metanol; bem como os ácidos benzóico, butanóico, butenóico, pentanóico e pentenóico, foram tentativamente identificados no grupo de alcoóis e ácidos nos dois bio-óleos, respectivamente.

Tabela XI: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos na amostra de bio-óleo de serragem de eucalipto analisada por GC x GC/TOF-MS.

classes e sub-classes de compostos	área %	nº picos	% picos
Σ ácidos	3,47	11	6,36
Σ açúcares	23,46	8	4,62
Σ álcoois	2,83	8	4,62
derivados do furfural	7,33	6	3,47
derivados do benzaldeído	1,45	3	1,73
outros aldeídos	0,85	5	2,89
Σ aldeídos	9,63	14	8,09
cetonas cíclicas c5	11,40	17	9,83
derivados da furanona	11,78	21	12,14
cetonas cíclicas c6	2,65	11	6,36
derivados da piranona	2,75	10	5,78
acetofenonas	2,75	6	3,47
outras cetonas	6,49	20	11,56
Σ cetonas	37,82	85	49,13
Σ ésteres	0,94	7	4,05
Σ éteres	2,72	14	8,09
fenóis alquilados	2,19	9	5,20
benzenodióis	11,22	10	5,78
metóxi-fenóis	4,41	5	2,89
Σ fenóis	17,82	24	13,87
Σ nitrogenados	0,61	1	0,58
Σ hidrocarbonetos	0,71	1	0,58

Na amostra de bio-óleo de serragem de eucalipto foi encontrado o dobro do número de compostos no grupo dos aldeídos, porém a área percentual apresentada pelos mesmos foi bem menor em relação à amostra de bio-óleo de bagaço de laranja. O furfural, C1-furfural e o hidróxi C1-furfural foram detectados nas duas amostras.

Os éteres presentes no bio-óleo de serragem de eucalipto apresentaram número de compostos e áreas percentuais maiores do que no bio-óleo de bagaço de laranja, enquanto a classe dos ésteres mostrou-se semelhante nos dois óleos. Os ésteres levulato de metila, benzoato de metila, furoato de metila e acetato de furfurila foram encontrados em ambos bio-óleos.

A classe de hidrocarbonetos que não faz parte da composição do bio-óleo de bagaço de laranja, avaliado neste trabalho, é representada por um componente (C3-ciclohexano) no bio-óleo de serragem de eucalipto.

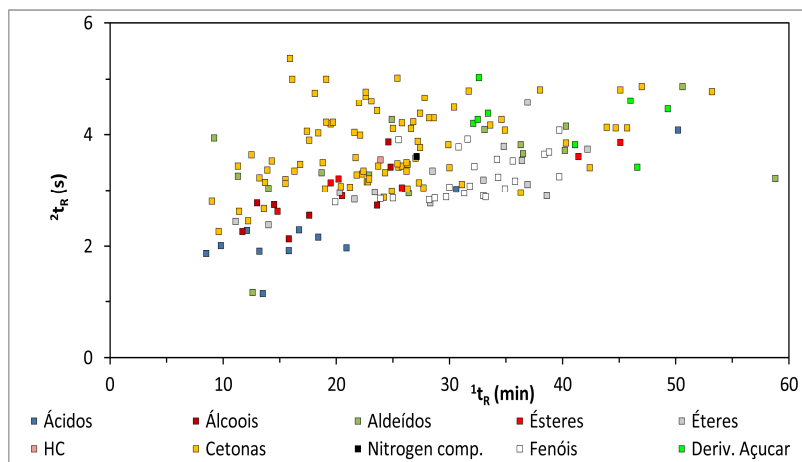
Algumas classes mostram subdivisões bem claras no óleo proveniente da pirólise de serragem de eucalipto. A **Figura 23** apresenta os componentes dessa amostra divididos em classes e sub-classes de acordo com a função química de cada composto. No gráfico de dispersão com todos os componentes encontrados no bio-óleo de serragem de eucalipto (**Figura 23.a**) pode se observar as diferentes classes de compostos, de acordo com a cor que representa cada um dos grupos funcionais, presentes nessa amostra.

No grupo dos ácidos (**Figura 23.b**) aparecem sub-divisões para derivados do ácido benzoico, ácidos saturados e insaturados com quatro, cinco e seis carbonos na cadeia (C4, C5 e C6). Analisando a distribuição dos compostos ácidos no gráfico de dispersão, foi observada uma tendência de estruturação, na qual compostos saturados apresentam menores tempos de retenção na 2D em relação aos compostos insaturados e de maior polaridade. Essa característica de distribuição espacial se deve a separação de componentes por polaridade proporcionada pela coluna da segunda dimensão que é polar.

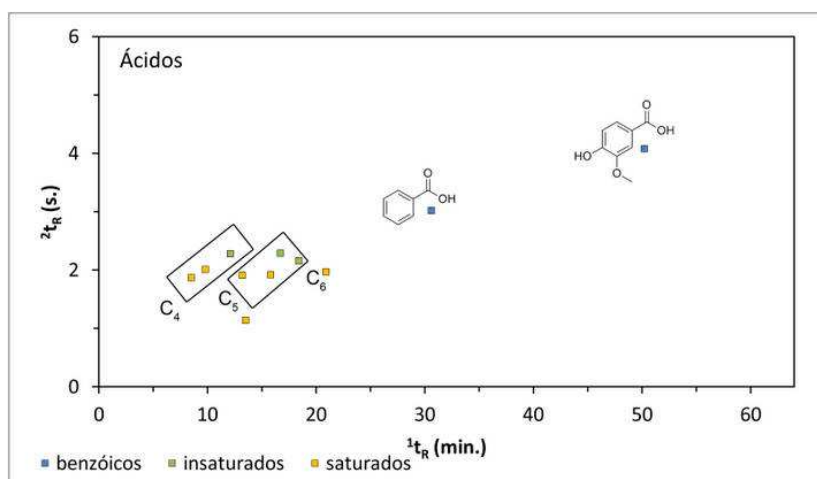
A classe de aldeídos (**Figura 23.c**) é composta por sub-classes como a de alifáticos, derivados do furfural, derivados do benzaldeído e aldeídos cinâmicos (fenil propenal). Foi possível observar, uma certa divisão do espaço cromatográfico pelas sub-classes de aldeídos, pois os alifáticos aparecem em uma região com 1t_R e 2t_R menores, justificados por sua menor polaridade e peso molecular. Os derivados do furfural mostram uma tendência à estruturação, eluindo com tempos de retenção um

pouco maiores nas duas dimensões e os derivados do benzaldeído e do aldeído cinâmico apresentam-se em uma região de 1t_R e 2t_R elevados.

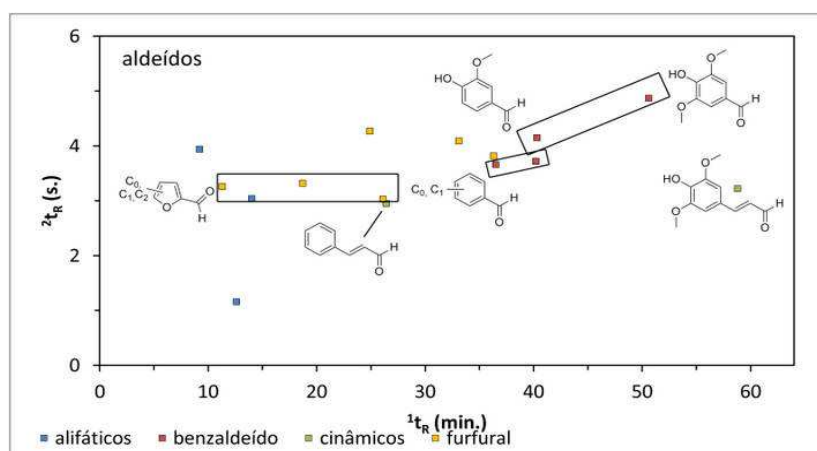
(a)



(b)

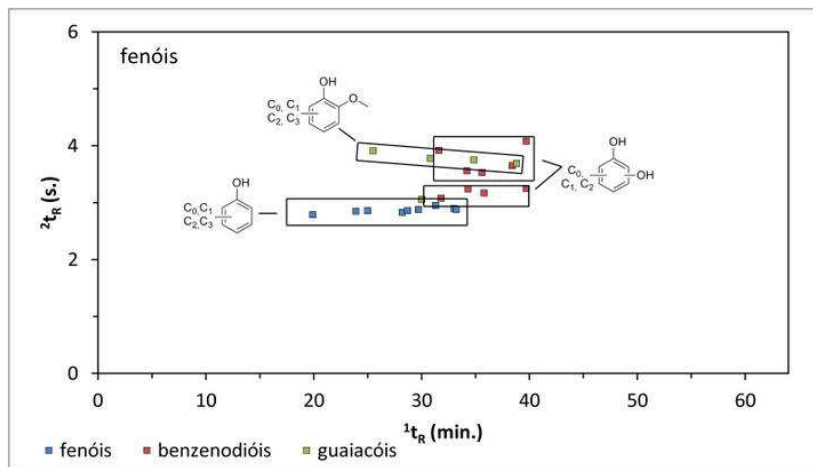


(c)

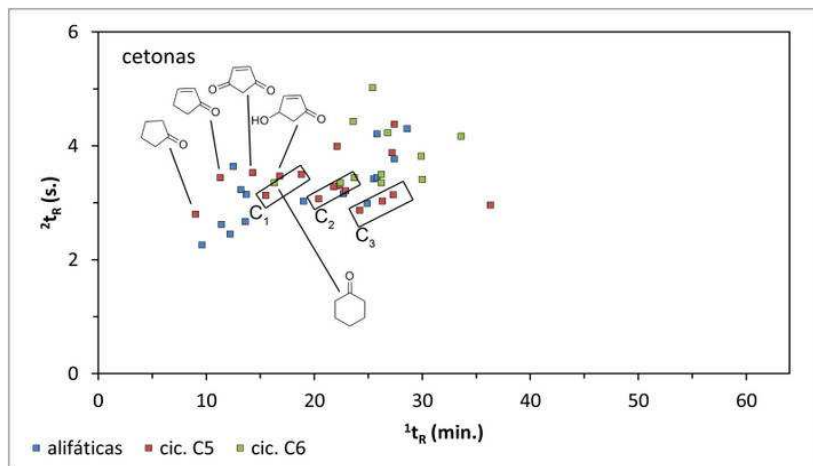


Continua ...

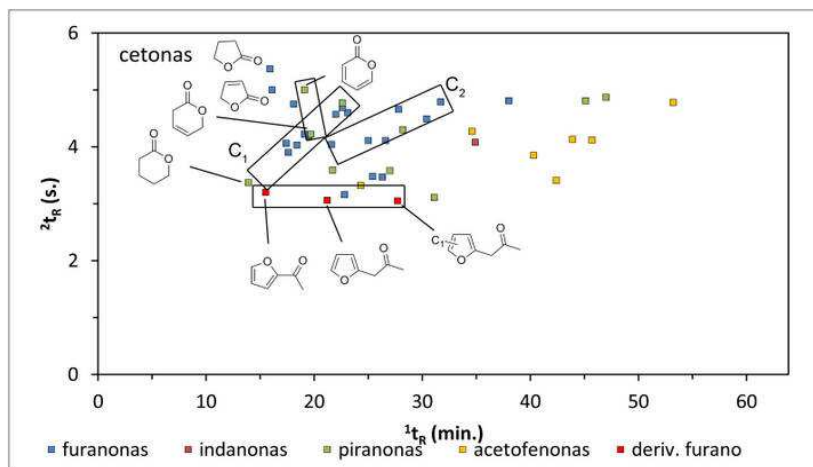
(d)



(e)



(f)



Continua ...

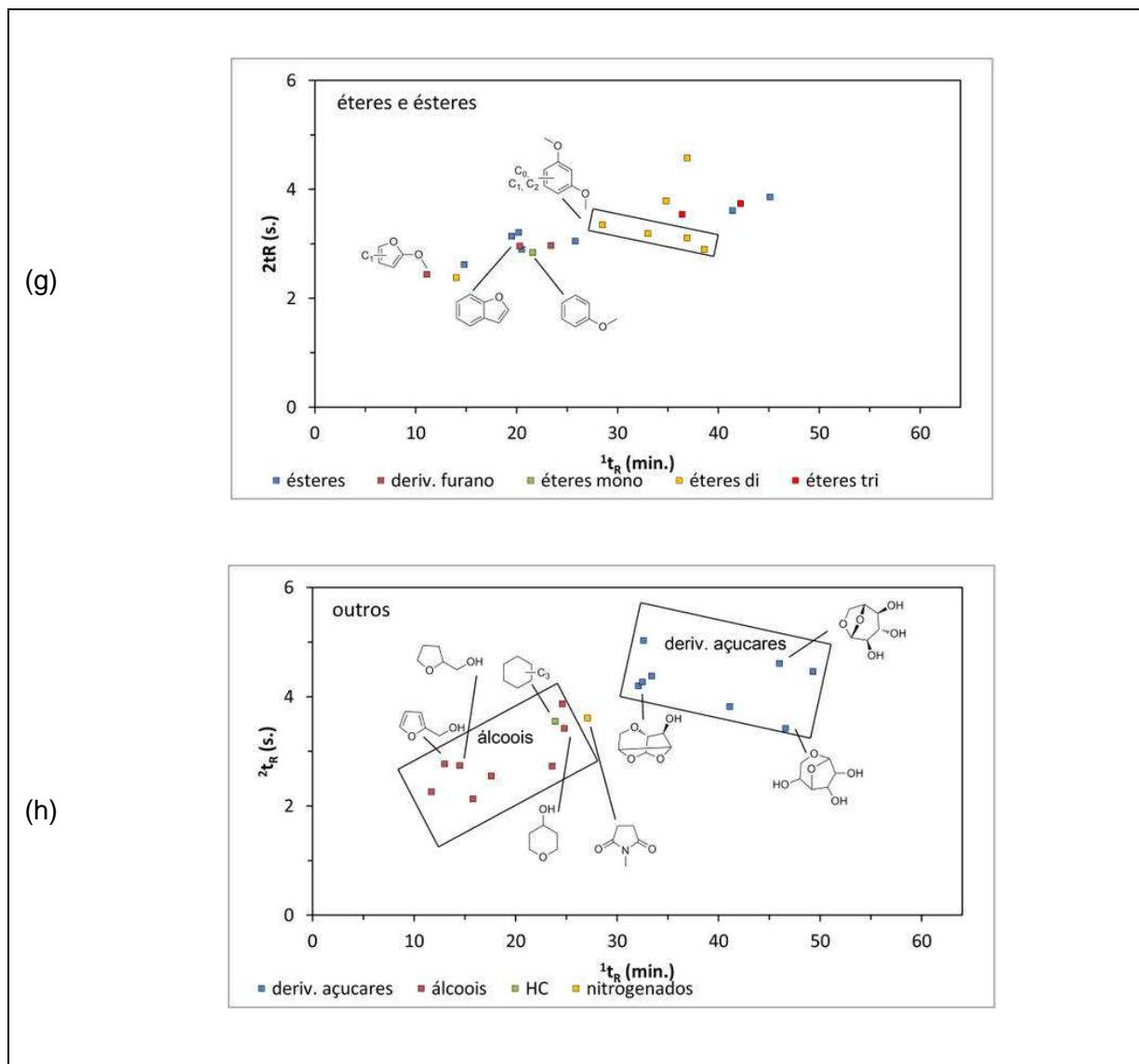


Figura 23: Gráficos de Dispersão para as classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de serragem de eucalipto analisado por GC x GC/TOF-MS. (a) todas as classes; (b) ácidos carboxílicos; (c) aldeídos; (d) fenóis; (e) cetonas (alifáticas, cíclicas C5 e cíclicas C6); (f) cetonas (furanonas, indanonas, piranonas e acetofenonas); (g) ésteres e éteres; (h) outros (álcoois, derivados de açúcares, nitrogenados e hidrocarbonetos).

A classe dos compostos fenólicos (**Figura 23.d**) foi composta por derivados do fenol, do benzenodiol e do metóxi fenol (guaiacol), onde foi possível observar, também, a estruturação de cada uma das três sub-classes, de acordo com a polaridade apresentada pelas mesmas. Cada subgrupo encontra-se em uma região com tempos de retenção da segunda dimensão muito próximos. Os fenóis alquilados e os benzenodióis estão representados por C0 a C3 dependendo de quantos carbonos

contêm os radicais alquila ligados ao anel e, de forma semelhante, os metóxi fenóis encontrados neste bio-óleo estão representados por compostos de C0 a C2. Cabe ressaltar que não é possível diferenciar claramente se um substituinte C3 corresponde a três metilas ou a uma etila e uma metila ou ainda a um radical propila.

O grupo das cetonas foi dividido em dois gráficos de dispersão para uma melhor visualização. No primeiro (**Figura 23.e**), aparecem sub-classes como cetonas cíclicas C5, cíclicas C6 e algumas alifáticas, enquanto no segundo gráfico (**Figura 23.f**), estão as cetonas subdivididas em derivados da furanona, da piranona, as indanonas e as acetofenonas. Também aqui cabe lembrar que furanonas e piranonas, classificadas aqui como *cetonas*, são, na realidade, *lactonas*, e que essa classificação aqui adotada facilita a estruturação espacial e a caracterização final das mesmas. Foi observada uma pequena estruturação que divide as cetonas cíclicas C5 em C0, C1, C2 e C3 (ciclopentanonas e ciclopentenonas).

Os ésteres e éteres estão no mesmo gráfico (**Figura 23.g**). Os sete ésteres encontrados nessa amostra são representados por seis metílicos, onde um destes é derivado de furano, e um propílico. No entanto, os éteres estão representados pelas sub-classes de derivados de furano, metóxi benzeno, dimetóxi benzeno e trimetóxi benzeno que apresentam uma pequena estruturação na mesma ordem que foram citados, devido às suas características como polaridade e peso molecular.

As classes de hidrocarbonetos, nitrogenados, derivados de açúcares e alcoóis são formadas por um número menor de componentes nesta amostra, então as mesmas, estão apresentadas no mesmo gráfico de dispersão (**Figura 23.h**) que foi designado com o nome "outros". Esse gráfico mostra a clara separação entre a classe de álcoois, que são compostos com peso molecular relativamente baixo e média polaridade, e a classe de derivados de açúcares, que apresenta compostos com alto peso molecular e polaridade acentuada. O hidrocarboneto e o composto nitrogenado apresentam pesos moleculares e polaridades aproximados, logo foram eluídos em tempos de retenção relativamente próximos, na primeira e na segunda dimensão.

4.2.2.3 BIO-ÓLEOS DE CASCA DE ARROZ E PALHA DE CANA DE AÇÚCAR

As **Figuras 24** e **25** apresentam os diagramas de cores bidimensionais e tridimensionais obtidos por GC × GC/TOF-MS das amostras de bio-óleo de casca de arroz e palha de cana de açúcar, onde foram detectados 503 e 561 compostos, respectivamente. Esses bio-óleos foram analisados por GC × GC/TOF-MS nas mesmas condições, porém estas apresentam pequenas diferenças em relação ao método otimizado para os bio-óleos de bagaço de laranja e serragem de eucalipto nesse sistema. As principais alterações foram a temperatura da linha de transferência que foi de 280 °C, o P_M foi de 10 s, e a programação de temperatura que atinge 315 °C. Todas as modificações estão descritas no item 3.5.2.

Conforme citado na parte experimental, os bio-óleos de casca de arroz e de palha de cana de açúcar também foram derivatizados antes da análise por GC × GC. Entretanto, pode-se observar maior dificuldade na identificação e classificação dos mesmos após o processo de derivatização, pois, não há correlação significativa entre os espectros de massas dos compostos derivatizados e aqueles da biblioteca de espectros do equipamento, resultando em similaridades muito baixas. Além disso, a geração de fragmentos de massa oriundos do derivatizante (íons contendo silício) dificulta a separação e gera picos residuais semelhantes aos da sangria de coluna. Como o detector (TOF-MS) é muito sensível, esses picos geram um sinal que atrapalha a análise visual dos diagramas de cores.

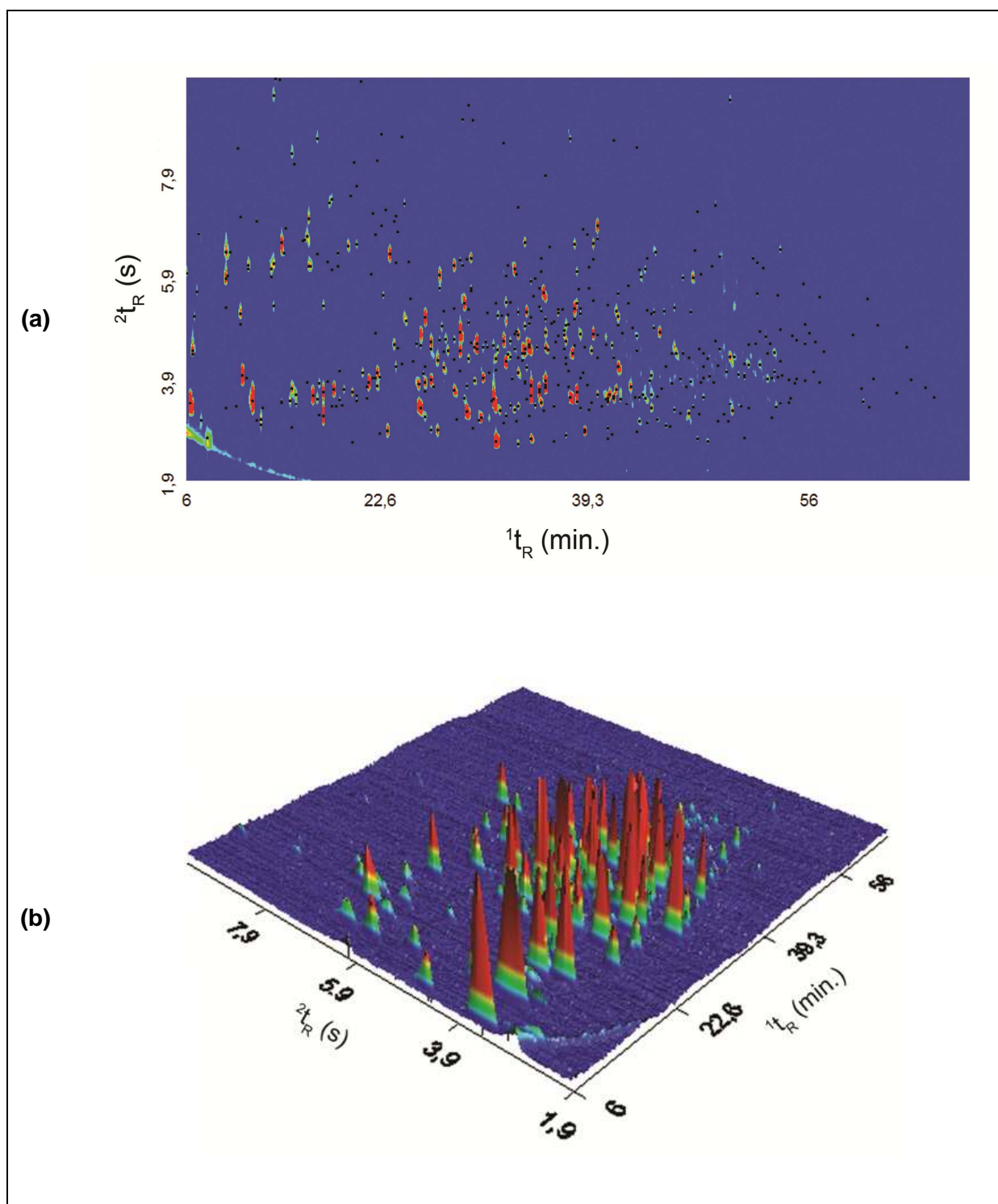


Figura 24: Resultado da análise do bio-óleo de casca de arroz por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.

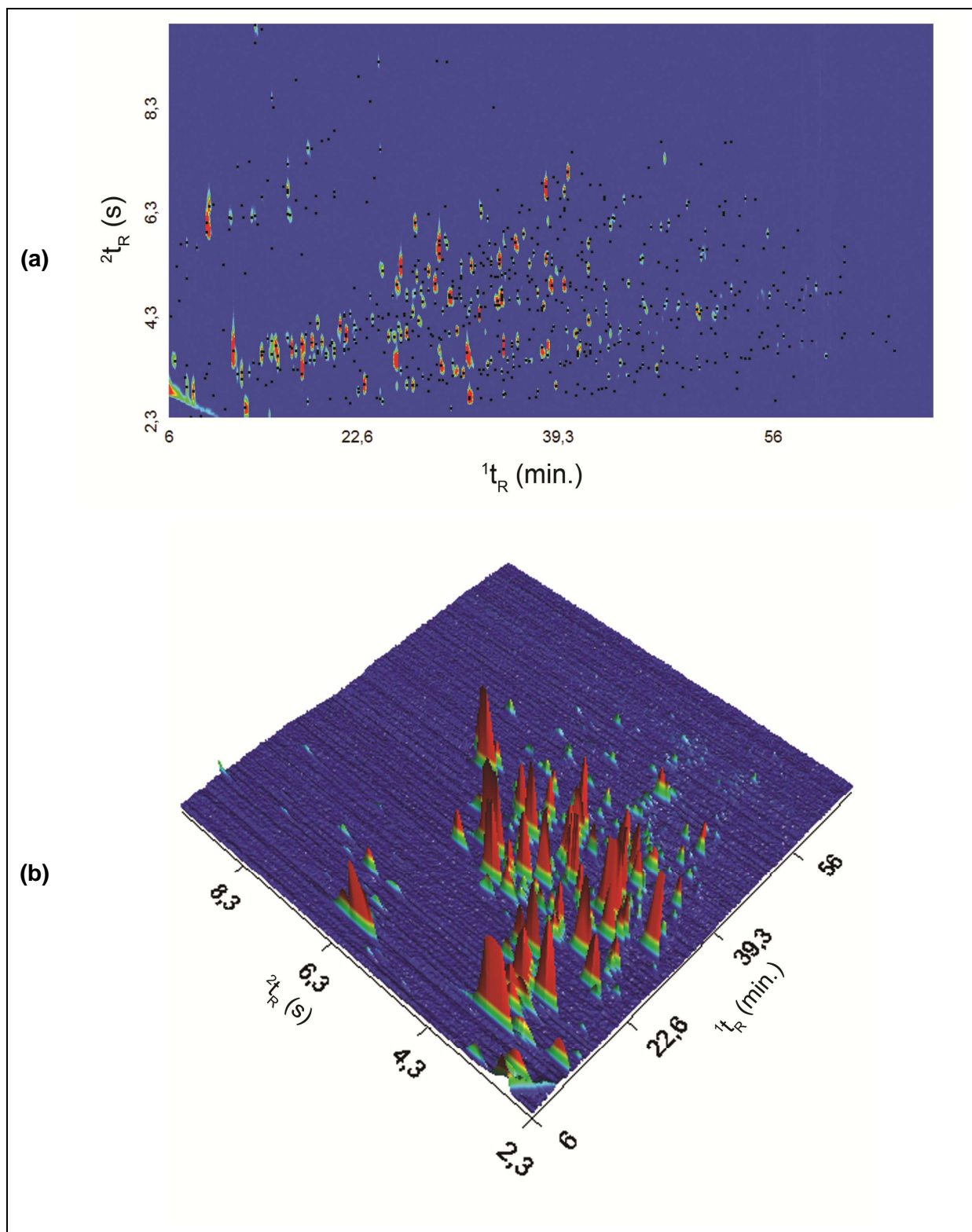


Figura 25: Resultado da análise do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.

Outro fator desfavorável à derivatização nesse caso foi o aparecimento de picos derivatizados e não derivatizados de um mesmo analito (por exemplo, no caso do fenol) o que dificulta a identificação e a quantificação do mesmo. Esse fato indica que o processo de derivatização não foi eficiente.

Os óleos da pirólise de casca de arroz e palha de cana-de-açúcar apresentaram classes de compostos semelhantes e foi possível identificar tentativamente 106 e 110 compostos para arroz e cana, respectivamente. O bio-óleo de casca de arroz é constituído por compostos que pertencem a classes como ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, derivados de açúcares, ésteres, éteres, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos. O bio-óleo de palha de cana de açúcar mostrou os mesmos grupos com exceção da classe de ésteres. De acordo com as áreas percentuais observadas, as classes predominantes no bio-óleo de arroz são fenóis (21 compostos e 41,38% em área), hidrocarbonetos (3 compostos e 17,99% em área) e cetonas (40 compostos e 15,57% em área), enquanto que no bio-óleo de palha de cana as classes majoritárias são ácidos (29 compostos e 29,66% em área), aldeídos (10 compostos e 24,72% em área), e cetonas (31 compostos e 13,65% em área).

Metóxi fenol TMS (14,21% em área), C1 benzeno (10,90% em área), benzenodiol di TMS (10,52% em área), C2 benzeno (6,96% em área), fenol TMS (4,78% em área) e ácido hexenóico TMS (3,20% em área) são os componentes majoritários no bio-óleo proveniente da pirólise de casca de arroz. Entretanto, no óleo obtido na pirólise da palha de cana os constituintes predominantes são furfural (19,41% em área), ácido hexenóico TMS (10,36% em área), ácido propanóico TMS (4,72% em área), furanometanol (4,57% em área), ácido hexadienóico TMS (3,82% em área) e furanona (3,09% em área).

As **Tabelas A3 e A4 do Anexo A** apresentam os 106 e 110 componentes tentativamente identificados nos bio-óleos de casca de arroz e palha de cana de açúcar, respectivamente. Todos os compostos encontrados nas Tabelas foram classificados de acordo com sua função química. No bio-óleo de casca de arroz foram destacados em negrito os 20 componentes majoritários, bem como, também foram destacados os 23 compostos majoritários no bio-óleo de palha de cana de açúcar. Em ambas amostras os compostos ressaltados apresentam área percentual acima de 1%.

A classe de compostos ácidos mostrou-se bastante distinta para os dois bio-óleos em relação, ao número de compostos detectados e as suas áreas percentuais

observadas. O bio-óleo de palha de cana apresenta uma área percentual significativa composta por ácidos, o que não ocorre com o óleo pirolisado de casca de arroz. As classes de alcoóis, derivados de açúcares e éteres apresentaram número de componentes bastante semelhantes e percentuais em área aproximados, em ambas amostras. Os fenóis e hidrocarbonetos são grupos que apresentaram número de compostos semelhantes nos dois bio-óleos e uma área percentual consideravelmente maior no bio-óleo de casca de arroz. A maior área percentual de aldeídos está presente na amostra de bio-óleo de cana de açúcar, porém, o número de componentes é semelhante nos dois bio-óleos comparados. O contrário aconteceu com a classe das cetonas que é representada por um maior número de compostos no bio-óleo de casca de arroz e, no entanto, é constituída por percentuais de áreas aproximados em ambos bio-óleos.

A **Tabelas XII** apresenta o resumo das análises semi-quantitativas das classes e sub-classes de compostos encontradas nos bio-óleos de casca de arroz e palha de cana de açúcar. As **Figuras 26 e 27** mostram os gráficos de dispersão, para uma melhor visualização da distribuição dos compostos presentes em cada classe, assim como, também facilitam a visualização de sub-classes encontradas em alguns grupos constituintes das amostras de arroz e cana respectivamente. As **Figuras 26.a e 27.a** representam os gráficos de dispersão com todos os componentes encontrados nessas amostras.

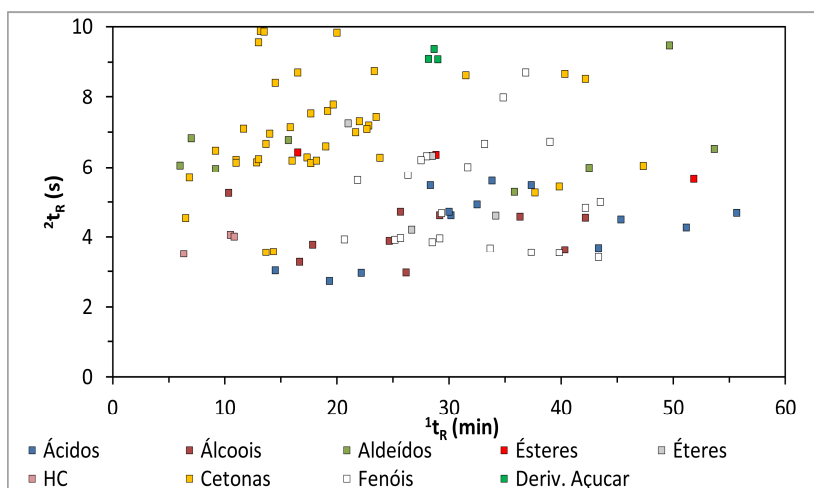
Os gráficos de dispersão mostram que os ácidos encontrados nos bio-óleos de arroz (**Figura 26.b**) e cana (**Figura 27.b**) apresentam as sub-classes de saturados, derivados de furano e benzóicos, porém no óleo de pirólise da palha de cana, também foram observados alguns ácidos insaturados e um cinâmico. Na **Figura 26.b** pode ser observado que os ácidos saturados presentes no bio-óleo de arroz apresentam uma tendência à estruturação. Na amostra de cana também foi encontrada uma pequena estruturação para a sub-classe de saturados e para o grupo de ácidos benzoicos (**27.b**).

A classe de álcoois apresenta-se dividida em alifáticos, derivados furano e benzílicos na amostra de arroz (**26.c**). Os álcoois derivados de furano, também estão presentes na cana (**27.c**), juntamente com alguns alifáticos e um cíclico. As sub-classes de aldeídos benzaldeídos e furfural foram encontradas nos dois bio-óleos, porém a amostra de arroz (**26.d**) apresenta também alguns aldeídos alifáticos.

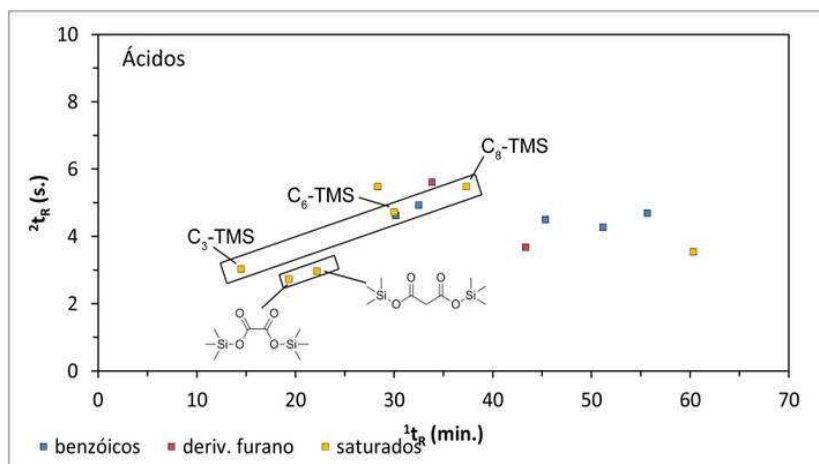
Tabela XII: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos nas amostras de bio-óleo de casca de arroz e de palha de cana de açúcar, analisadas por GC x GC/TOF-MS.

classes e sub-classes de compostos	Bio-óleo de casca de arroz			Bio-óleo de palha de cana de açúcar		
	área %	nº picos	% picos	área %	nº picos	% picos
insaturados	5,21	7	6,60	19,64	10	9,09
saturados	1,83	5	4,72	5,96	10	9,09
derivados de furano	0,49	2	1,89	3,40	4	3,64
Σácidos	7,53	14	13,21	29,66	29	26,36
Σaçúcares	0,52	3	2,83	0,88	2	1,82
Σalcoois	10,23	10	9,43	11,13	10	9,09
derivados do furfural	2,54	2	1,89	21,69	5	4,55
derivados do benzaldeído	0,94	2	1,89	3,03	5	4,55
alifáticos	1,13	4	3,77	---	---	---
Σaldeídos	4,61	8	7,55	24,72	10	9,09
cetonas cíclicas C5	7,50	12	11,32	3,14	10	9,09
derivados da furanona	2,69	10	9,43	5,17	6	5,45
alifáticas	3,46	6	5,66	3,02	3	2,73
outras cetonas	1,92	12	11,32	2,32	12	10,91
Σcetonas	15,57	40	37,74	13,65	31	28,18
Σésteres	0,88	3	2,83	---	---	---
Σéteres	1,30	4	3,77	4,58	4	3,64
fenóis alquilados	9,31	7	6,60	5,64	7	6,36
benzenodióis	14,37	5	4,72	2,90	7	6,36
Metóxi fenóis	17,70	9	8,49	4,29	6	5,45
Σfenóis	41,38	21	19,81	12,82	20	18,18
Σhidrocarbonetos	17,99	3	2,83	2,55	4	3,64

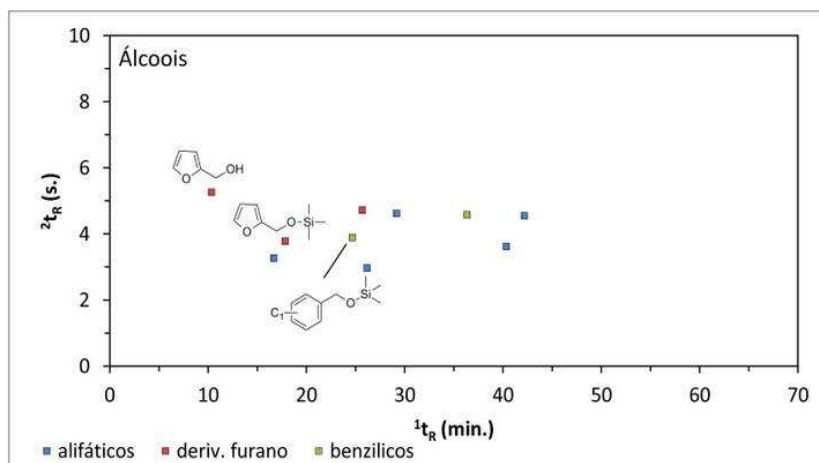
(a)



(b)

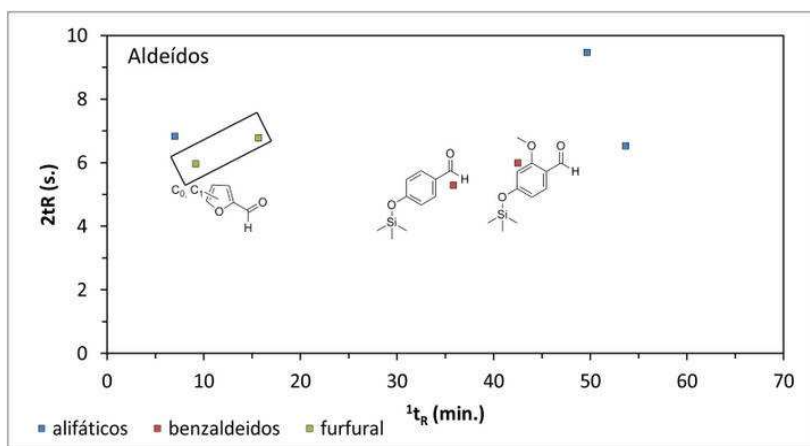


(c)

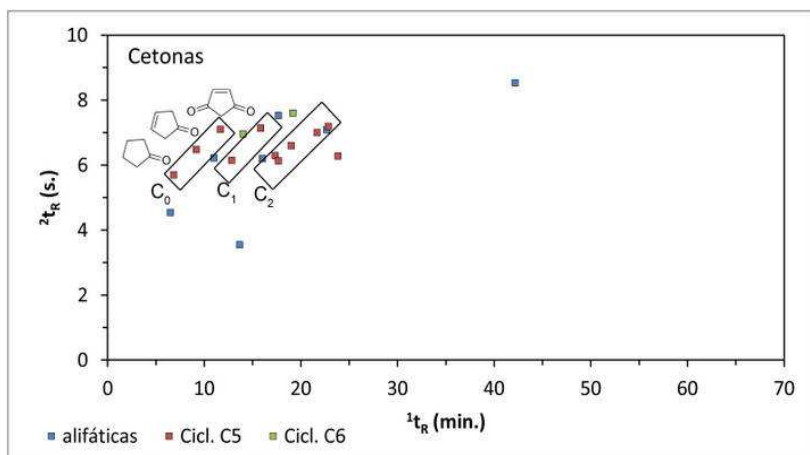


Continua ...

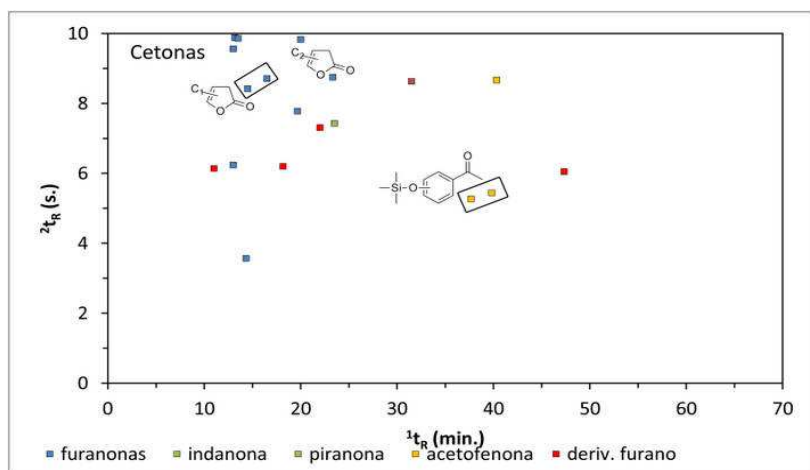
(d)



(e)



(f)



Continua...

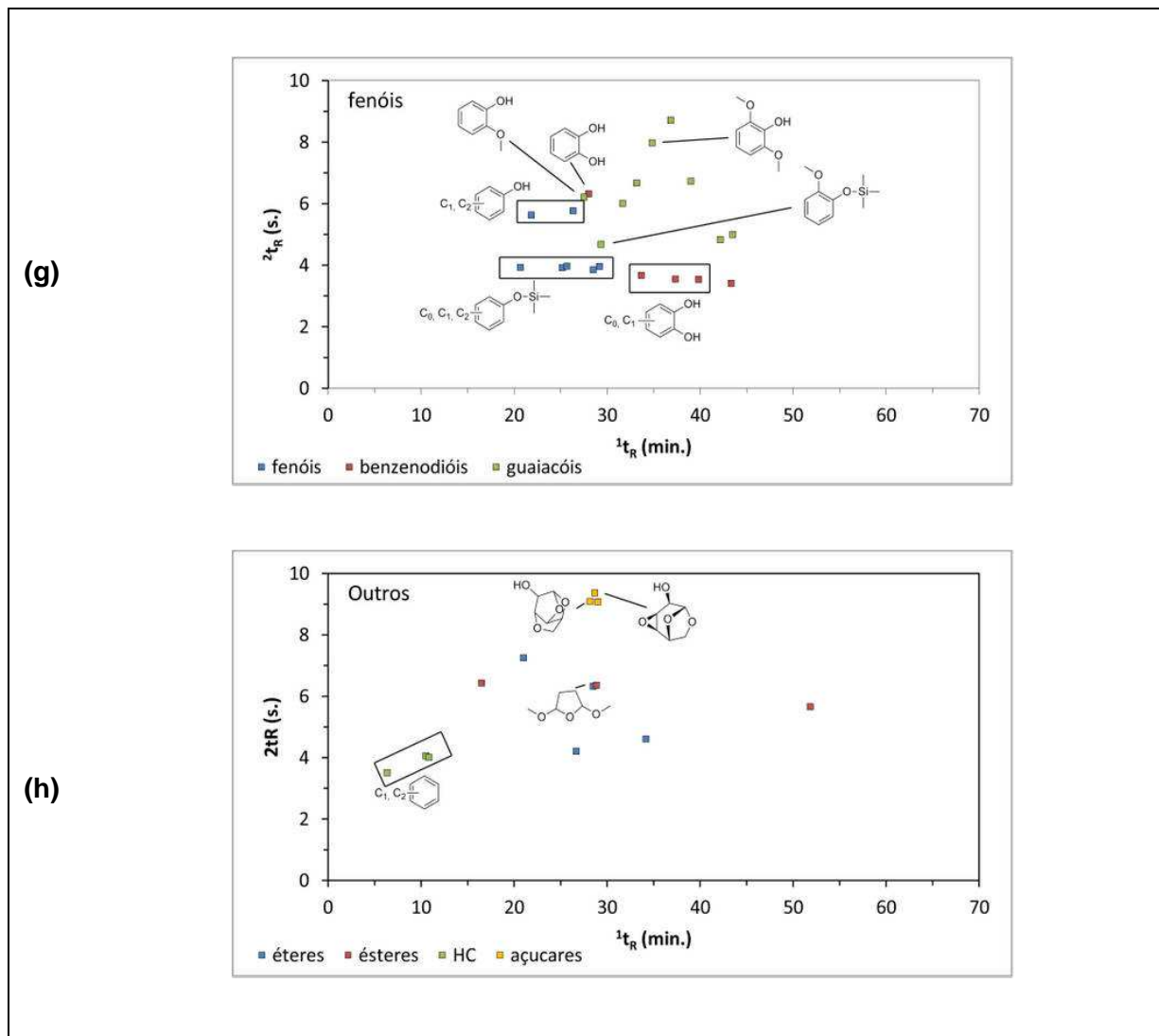
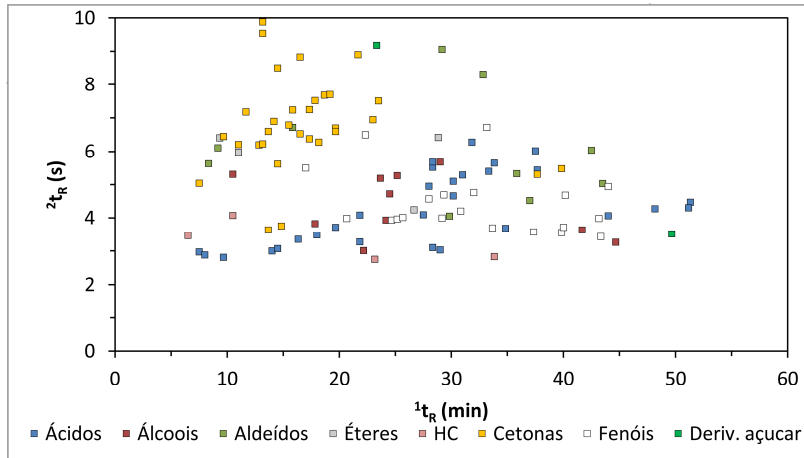
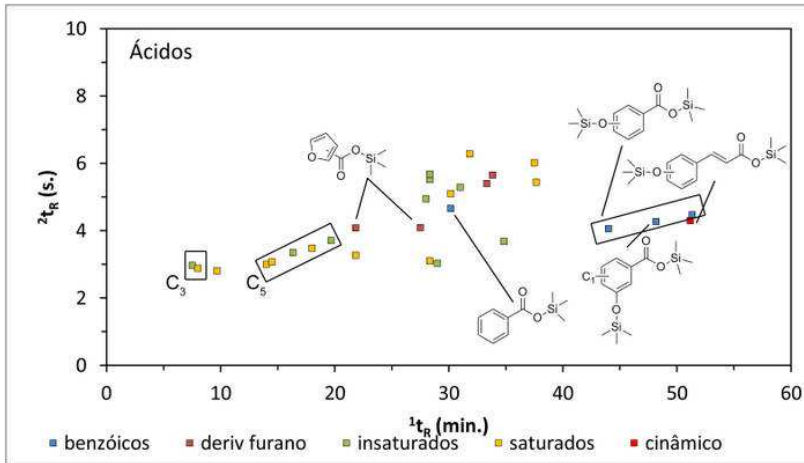


Figura 26: Gráficos de dispersão para as classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de casca de arroz analisado por GC x GC/TOF-MS. (a) todas as classes; (b) ácidos carboxílicos; (c) álcoois; (d) aldeídos; (e) cetonas (alifáticas, cíclicas C5 e cíclicas C6; (f) cetonas (furanonas, indanonas, piranonas, acetofenonas e derivadas de furano); (g) fenóis; (h) outros (éteres, ésteres, hidrocarbonetos e derivados de açúcares,).

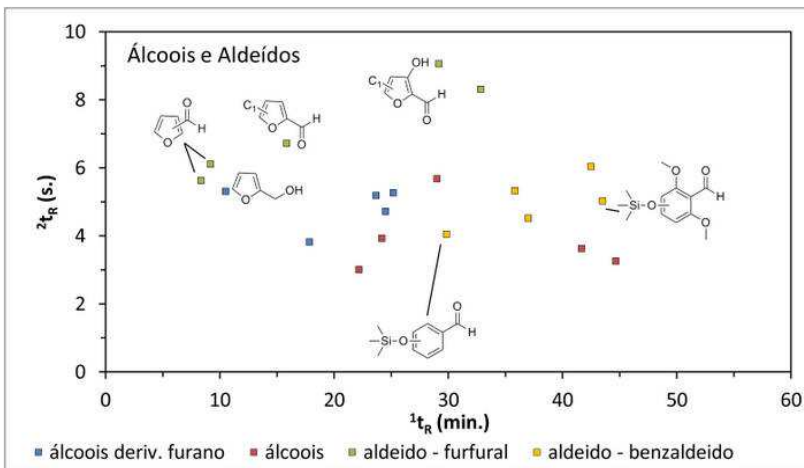
(a)



(b)

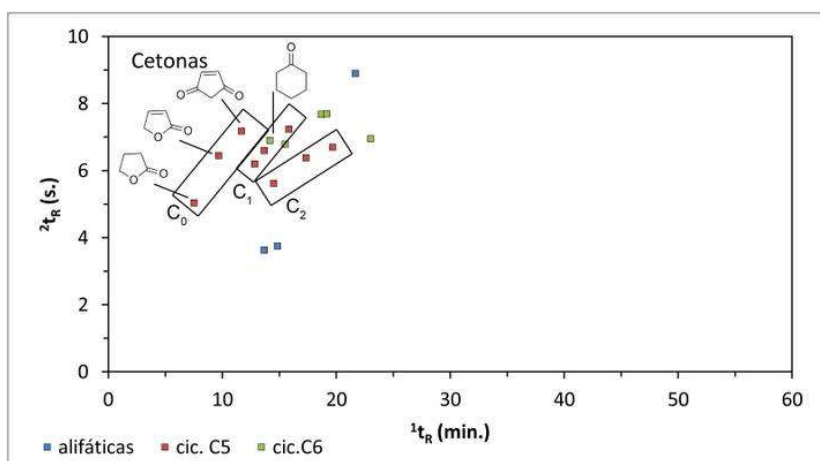


(c)

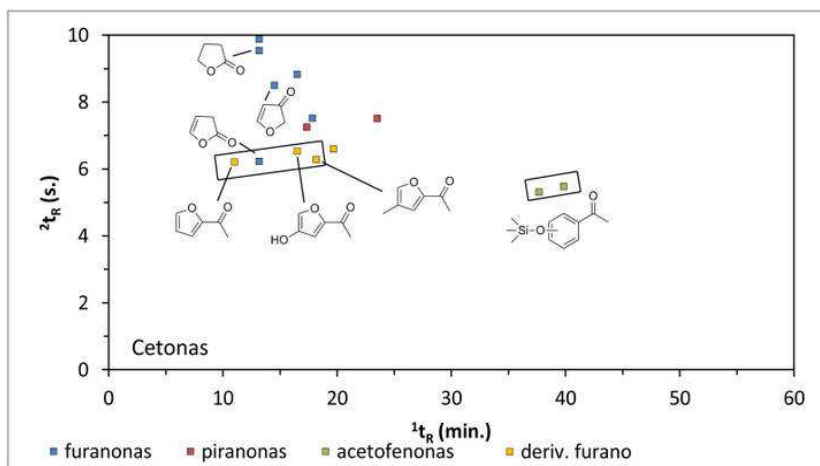


Continua ...

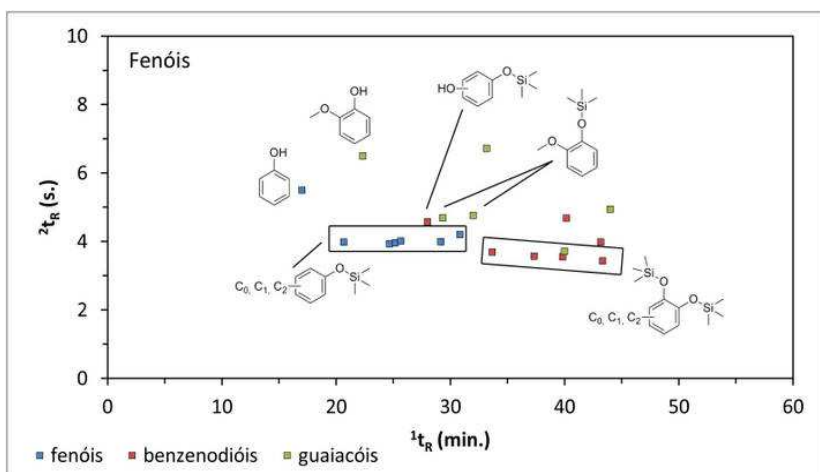
(d)



(e)



(f)



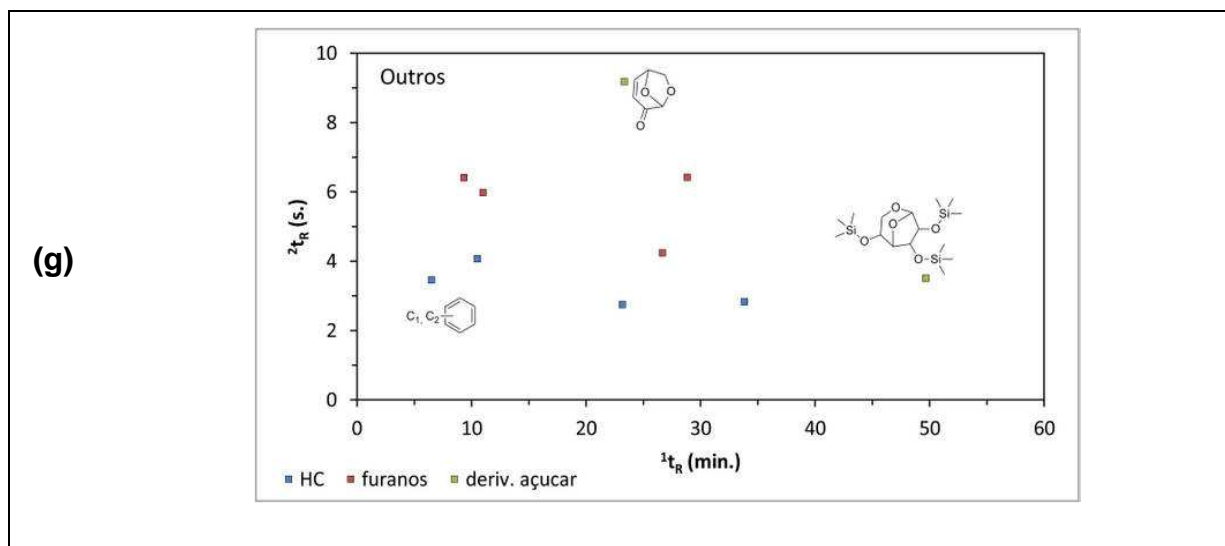


Figura 27: Gráficos de dispersão para as classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de palha de cana de açúcar analisado por GC x GC/TOF-MS. (a) todas as classes; (b) ácidos carboxílicos; (c) álcoois e aldeídos; (d) cetonas (alifáticas, cíclicas C5 e cíclicas C6); (e) cetonas (furanonas, piranonas, acetofenonas e derivadas de furano); (f) fenóis; (g) outros (hidrocarbonetos, éter furanos e derivados de açúcar).

Os compostos fenólicos estão representados em ambas amostras de bio-óleo por fenóis alquilados benzenodióis e metóxi fenóis (**26.g** e **27.f**). Foi observada uma estruturação, de acordo com peso molecular e polaridade, para os fenóis alquilados C0, C1 e C2 (fenol, C1-fenol e C2-fenol) e para os benzenodióis (C0, C1 e C2) nos bio-óleos de casca de arroz e palha de cana.

A derivatização das amostras de bio-óleo de casca de arroz e palha de cana de açúcar mostrou-se insuficiente, visto que, após a avaliação dos compostos tentativamente identificados, foi observado que todos os ácidos foram derivatizados nos dois bio-óleos, porém, as classes de álcoois, aldeídos e fenóis apresentaram compostos com e sem derivatização. Compostos como furanometanol, fenol, C1-fenol e metóxi fenol são exemplos de alguns dos compostos que foram detectados derivatizados e não derivatizados em ambas amostras. A derivatização incompleta é um fator prejudicial à estruturação dos compostos no espaço cromatográfico, pois um composto derivatizado apresenta tempos de retenção bem distintos do mesmo, sem derivatização.

O grupo das cetonas, constituído por sub-classes de alifáticas, cíclicas C5 e cíclicas C6, apresentadas nas **Figuras 26.e** e **26.f**, mostra uma tendência a estruturação das ciclopentanonas C0, C1 e C2 (ciclopentanona, C1-ciclopentanona e C2-ciclopentanona) nos bio-óleos de casca de arroz e palha de cana de açúcar,

respectivamente. Da forma semelhante, observou-se tendência de estruturação no espaço bidimensional para cetonas derivadas de furano (**Figuras 26.f e 27.e**) nas duas amostras de óleo de pirólise.

O gráfico de dispersão denominado como “outros” é composto por classes que são formadas por poucos compostos. No caso da amostra de arroz (**Figura 26.h**) esse grupo é constituído por classes de éteres (furanos), ésteres, derivados de açúcar e hidrocarbonetos aromáticos. A distribuição no espaço bidimensional mostra que os derivados de açúcar estão agrupados em uma região onde os tempos da 1D e 2D são elevados; os éteres e ésteres, por apresentarem polaridades semelhantes estão em uma região que pode ser considerada meio termo em relação a 1t_R e 2t_R , enquanto os hidrocarbonetos aromáticos, que apresentam pesos moleculares menores e são mais apolares, eluíram em tempos de retenção menores na primeira e segunda dimensão.

No bio-óleo de palha de cana de açúcar o grupo “outros” é constituído por hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos), éteres furanos e derivados de açúcar. Os éteres eluíram em uma região intermediária, de forma semelhante a distribuição observada no bio-óleo de arroz. No entanto, os derivados de açúcar encontrados na amostra de palha de cana eluíram em regiões distintas, visto que, são a levoglucosanona e o levoglucosano, que neste caso, apresentam pesos moleculares bem diferentes devido ao levoglucosano estar derivatizado. Os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos eluíram em 2t_R próximos devido a sua polaridade semelhante, porém os alifáticos foram detectados com maior 1t_R justificado pelo seu peso molecular mais elevado.

4.2.2.4 BIO-ÓLEO DE CAROÇO DE PÊSSEGO

O bio-óleo obtido pela pirólise de caroços de pêssigo foi analisado no sistema GC x GC/TOF-MS em condições semelhantes às empregadas para analisar os bio-óleos avaliados neste trabalho até o momento. Foram necessárias pequenas alterações na programação de temperatura, ΔT (diferença de temperatura entre os fornos primário e secundário) e temperatura do modulador. A pequena diferença no comprimento da coluna da 2D , foi apenas pelo fato, da análise não ter sido realizada no mesmo momento que as outras amostras, visto que o procedimento de troca de

colunas, na segunda dimensão deste equipamento, é uma tarefa demorada e minuciosa.

Nessa amostra foram detectados 705 compostos e tentativamente identificados 219 compostos que pertencem a 10 classes químicas distintas: ácidos, aldeídos, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, alcoóis, derivados de açúcares, hidrocarbonetos e anidrido. A **Figura 28** apresenta os diagramas de cores bidimensional (a) e tridimensional (b) do bio-óleo de caroço de pêssigo. A **Tabela A5** do **Anexo A** mostra os 219 compostos tentativamente identificados no bi-óleo de caroço de pêssigo, juntamente com a classificação dos mesmos de acordo com a função química. Os 25 compostos ressaltados em negrito representam os majoritários (área maior que 1%) desta amostra. De forma semelhante, aos demais bio-óleos, a técnica GC × GC proporcionou uma identificação tentativa de um número significativamente maior, de compostos quando comparada a cromatografia gasosa monodimensional, na qual foram encontrados apenas 51 componentes no óleo proveniente da pirólise de caroço de pêssigo.

O bio-óleo de caroço de pêssigo é constituído por compostos de grupos químicos semelhantes aos outros quatro bio-óleos analisados. Essa amostra não apresentou compostos nitrogenados, assim como os bio-óleos de casca de arroz e palha de cana, porém foi encontrado um componente do grupo dos anidridos que não foi observado nas amostras anteriores. As classes majoritárias encontradas no bio-óleo de caroço de pêssigo foram os fenóis (58 compostos e 38,81% da área) com destaque para os guaiacóis, as cetonas (73 compostos e 26,68% da área) e os aldeídos (26 compostos e 16,82% da área). Os seis compostos majoritários nesta amostra são um aldeído (furfural - 8,87%), e quatro fenóis (C1-metóxi fenol - 5,28%, metóxi fenol - 4,96%, C2-metóxi fenol - 3,56% e dimetóxi fenol - 3,14%) e um anidrido (anidrido acético - 4,93%). O furfural também foi um dos componentes de maior concentração, apresentado na composição dos bio-óleos de bagaço de laranja, serragem de eucalipto e palha de cana de açúcar, assim como, o metóxi fenol também aparece como majoritário no óleo proveniente da pirólise de casca de arroz.

O bio-óleo de caroço de pêssigo é a amostra que apresenta o maior número de componentes na classe dos fenóis. A **Tabela XIII** apresenta o resumo da análise semi-quantitativa das classes e algumas sub-classes de compostos tentativamente identificados nesse óleo de pirólise.

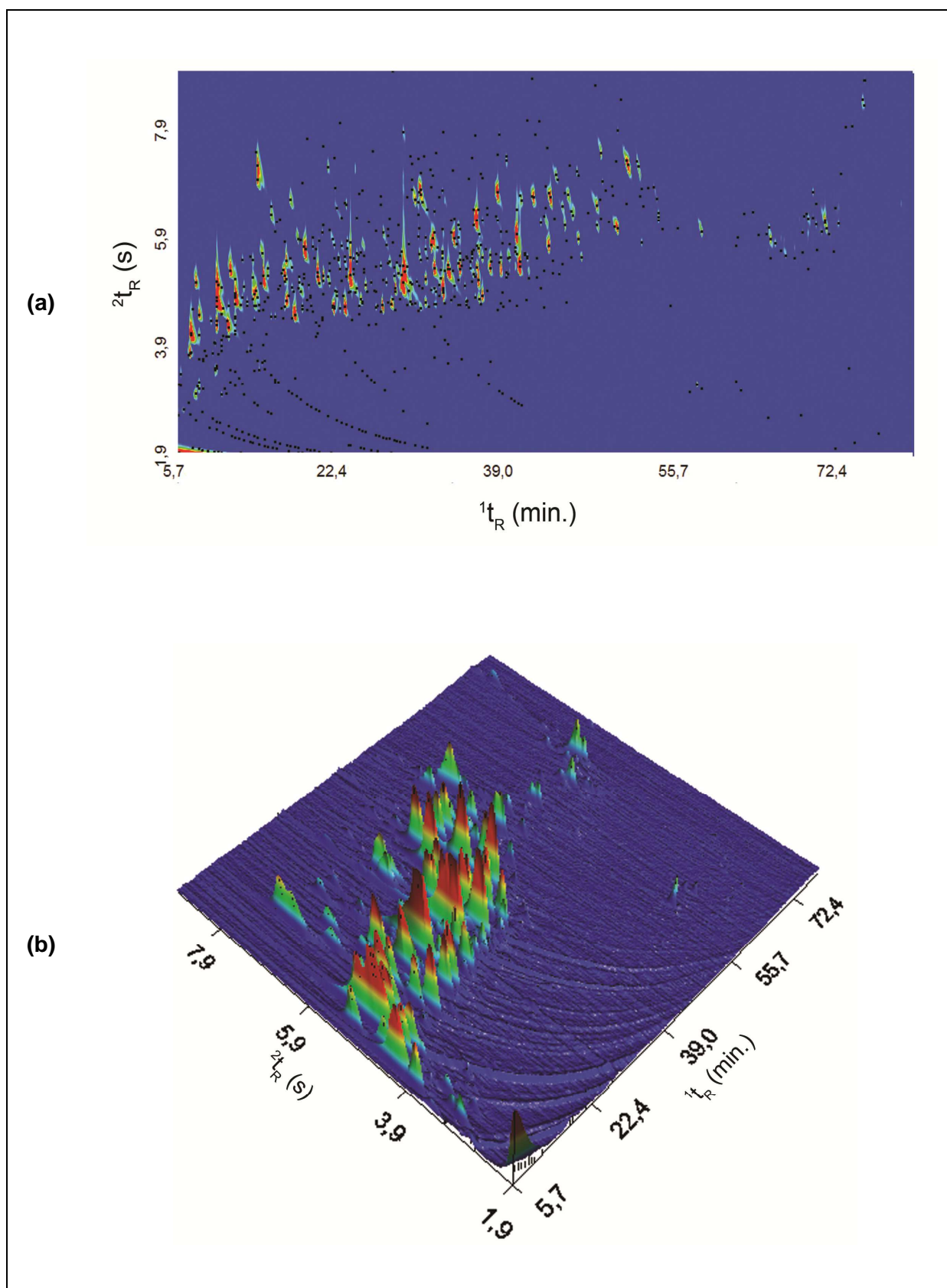


Figura 28: Resultado da análise do bio-óleo de caroço de pêssigo por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.

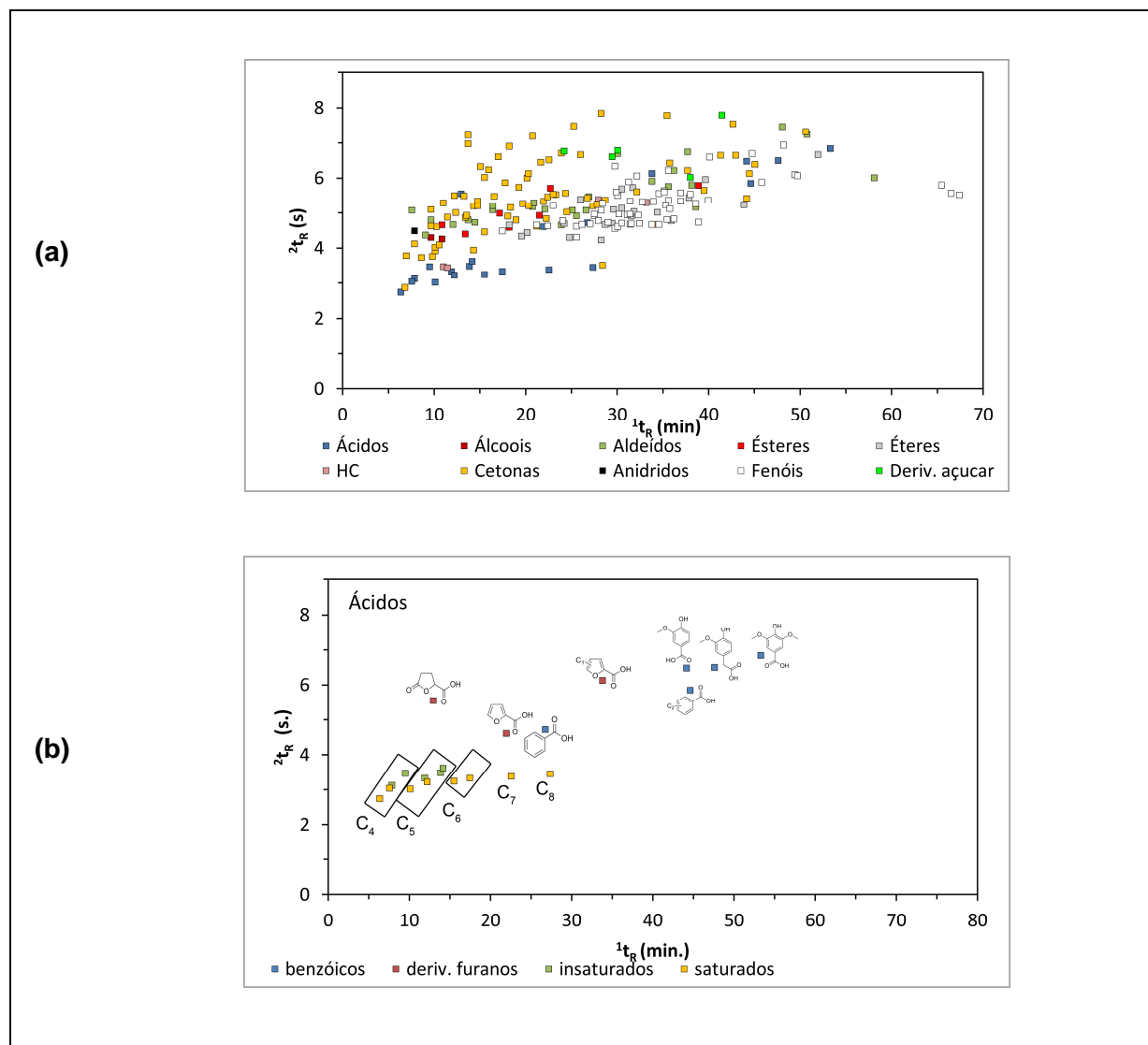
Tabela XIII: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos na amostra de bio-óleo de caroço de pêssigo analisada por GC x GC/TOF-MS.

classes e sub-classes de compostos	área %	nº picos	% picos
Σácidos	3,18	21	9,59
Σaçúcares	1,66	5	2,28
Σalcoois	2,05	2	0,91
derivados do furfural	11,04	6	2,74
derivados do benzaldeído	2,74	13	5,94
cinâmicos	1,69	3	1,37
outros aldeídos	1,35	4	1,83
Σaldeídos	16,82	26	11,87
cetonas cíclicas C5	10,03	16	7,31
derivados da furanona	7,59	20	9,13
acetofenonas	2,24	11	5,02
outras cetonas	3,82	26	11,87
Σcetonas	23,68	73	33,33
Σésteres	1,03	7	3,20
Σéteres	4,80	22	10,05
fenóis alquilados	6,94	20	9,13
benzenodióis	6,47	9	4,11
metóxi-fenóis	21,94	22	10,05
indanóis	3,14	3	1,37
outros fenóis	0,31	4	1,83
Σfenóis	38,81	58	26,48
Σanidridos	4,93	1	0,46
Σhidrocarbonetos	0,13	4	1,83

A distribuição de todas as classes e sub-classes presentes no bio-óleo de caroço de pêssigo podem ser melhor visualizadas nos gráficos de dispersão apresentados na **Figura 29**.

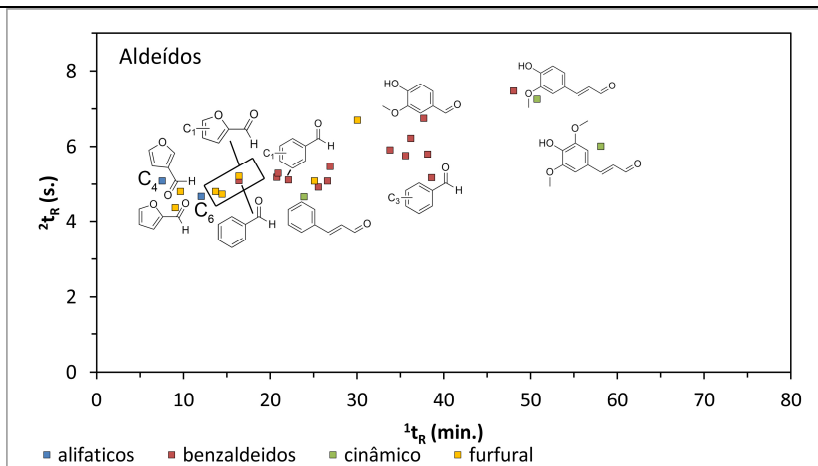
A **Figura 29.a** apresenta o gráfico de dispersão com todas as classes presentes na amostra, enquanto que a **Figura 29.b** apresenta a classe de ácidos encontrada nesse bio-óleo. Esta é constituída por sub-classes de ácidos saturados, insaturados, benzóicos e derivados de furano. Nesse gráfico foi possível observar uma tendência à estruturação de acordo com a polaridade e o peso molecular de cada sub grupo. Os saturados e insaturados estão em uma região de menores 1t_R e 2t_R , distribuídos de acordo com o número de carbonos na cadeia (C4 a C8), logo após, estão os ácidos

derivados de furano, considerados de polaridade intermediária neste caso e, por último, os benzóicos com maiores tempos de retenção nas duas dimensões devido às suas estruturas.

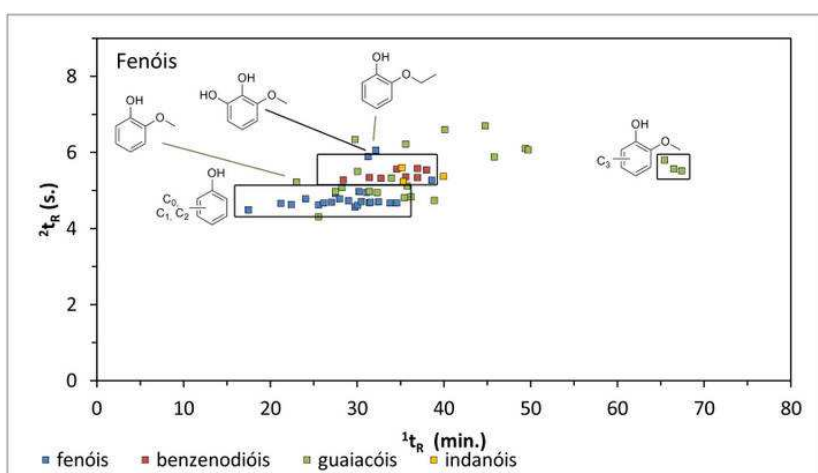


Continua

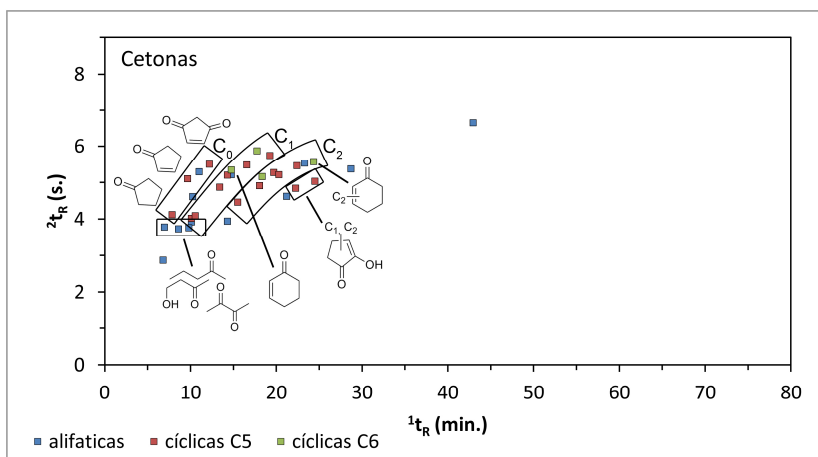
(c)



(d)



(e)



Continua ...

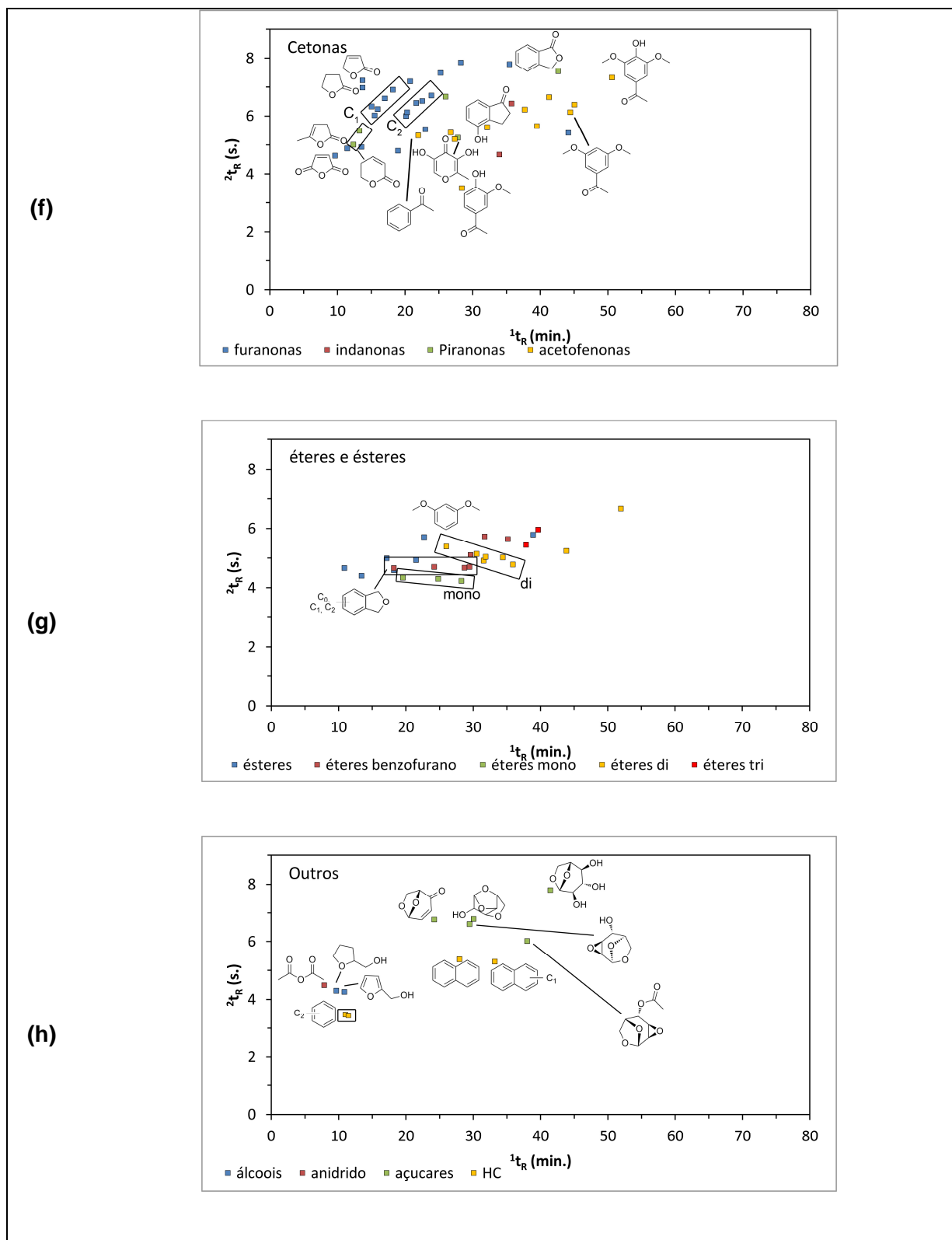


Figura 29: Gráficos de Dispersão para as classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de caroço de pêsego analisado por GC x GC/TOF-MS. (a) todas as classes; (b) ácidos carboxílicos; (c) aldeídos; (d) fenóis; (e) cetonas alifáticas, cíclicas C5 e cíclicas C6; (f) cetonas (furanonas, indanonas, piranonas e acetofenonas); (g) ésteres e éteres; (h) outros (álcoois, anidrido, açúcares e hidrocarbonetos).

Os grupos dos ácidos, alcoóis, ésteres e hidrocarbonetos encontrados neste bio-óleo, apresentam percentuais de área muito próximos aos encontrados para as mesmas classes no bio-óleo de serragem de eucalipto. As duas amostras apresentam o mesmo número de ésteres em suas composições, sendo que, os compostos acetato de furfurila, furoato de metila e hidróxi benzoato de metila foram encontrados em ambos bio-óleos. Nesta amostra foram tentativamente identificados dez ácidos, que também estão presentes no bio-óleo de eucalipto.

As classes de cetonas, fenóis e aldeídos deste bio-óleo, apresentaram subclasses em comum, com os bio-óleos de serragem de eucalipto e bagaço de laranja. Estas divisões nos grupos são furanonas, piranonas, cetonas cíclicas C5 e C6, alifáticas e indanonas, para cetonas nos três bio-óleos e acetofenonas foram observadas nos bio-óleos de caroço de pêssego e de serragem de eucalipto. Fenóis alquilados, benzenodióis e guaiacóis estão presentes na composição da classe de compostos fenólicos dos cinco bio-óleos estudados até o momento. Aldeídos alifáticos, cinâmicos, derivados do benzaldeído e do furfural foram encontrados nas amostras de bio-óleos de serragem eucalipto e de caroço pêssego, enquanto que no bio-óleo de bagaço de laranja foram observados apenas os derivados do furfural e um aldeído alifático. Na **Figura 29.c** pode ser visualizada a distribuição dos aldeídos no bio-óleo de caroço de pêssego. A classe de compostos fenólicos está representada na **Figura 29.d**, onde foi possível observar uma tendência à estruturação dos fenóis alquilados (C0 a C2) e dos guaiacóis e benzenodióis com estruturas e polaridades semelhantes na região logo acima no gráfico de dispersão. O grupo das cetonas presentes no bio-óleo de pêssego foi dividido em dois gráficos de dispersão (**Figuras 29.e e 29.f**). No primeiro, foi observada uma pequena estruturação de C0 a C2 (de acordo com o número de carbonos que contém os radicais alquila ligados ao anel) das cetonas cíclicas saturadas e insaturadas, com cinco e seis átomos de carbono no ciclo. No segundo foi visualizada uma região de furanonas e piranonas e uma região distinta para acetofenonas, onde também aparecem duas indanonas.

A **Figura 29.g** mostra a distribuição dos ésteres e éteres, na qual foi observada uma distribuição muito próxima dos compostos devido à semelhança das estruturas e da polaridade dos mesmos. Entretanto, foi destacada uma pequena divisão entre ésteres e os éteres benzofuranos, metóxi benzenos e dimetóxi benzenos.

O gráfico “outros” apresentado na **Figura 29.h** foi composto pelas classes de álcoois, que são dois derivados de furano, derivados de açúcares, hidrocarbonetos aromáticos e um anidrido. Foi observada uma separação clara entre as classes dos compostos derivados de açúcar das demais no espaço cromatográfico, devido a uma elevada polaridade, dos mesmos em relação às classes de hidrocarbonetos e álcoois presentes no gráfico.

4.2.2.5 BIO-ÓLEO DE CAPIM ELEFANTE

O bio-óleo obtido a partir da pirólise de capim elefante foi analisado no sistema GC x GC/TOF-MS, em condições muito semelhantes às empregadas para análise dos bio-óleos de casca de arroz e palha de cana, porém, a coluna utilizada na ¹D para analisar esse óleo de pirólise foi com comprimento de 50 m e, a programação de temperatura utilizada começou com 20 °C acima da temperatura inicial utilizada para o arroz e a cana, enquanto que a temperatura final foi 5 °C abaixo da empregada para avaliar os dois bio-óleos anteriores.

A **Figura 30** apresenta os diagramas de cores (a) bidimensional e (b) tridimensional do bio-óleo de capim elefante. Nessa amostra de bio-óleo o uso da técnica GC x GC/TOF-MS possibilitou a identificação tentativa de 249 compostos, que pertencem às classes de ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, derivados de açúcares, hidrocarbonetos e nitrogenados.

A **Tabela A6** do **Anexo A** apresenta todos os compostos tentativamente identificados no bio-óleo de capim elefante, assim como seus percentuais de área e a classificação de acordo com a função química de cada componente. Nessa Tabela estão destacados 27 compostos em negrito, que foram considerados majoritários por apresentarem área acima de 1% na amostra.

As classes com maiores percentuais em área, chamadas majoritárias, neste bio-óleo foram fenóis (50,79% em área e 48 compostos), cetonas (15,44% em área e 65 compostos) e aldeídos (11,44% em área e 26 compostos). Os oito componentes deste bio-óleo que apresentaram maiores áreas percentuais foram seis fenóis (fenol – 4,33%, metóxi fenol – 6,95%, C1 metóxi fenol – 3,39%, dimetóxi fenol – 4,65%, metóxi propenil fenol – 5,82%, metóxi vinil fenol – 4,65%), um aldeído (vanilina 3,54%) e um éter (dihidro benzofurano – 8,32%). O fenol e o metóxi fenol também estão entre os

compostos que apresentaram maiores áreas percentuais no bio-óleo de caroço de pêsego, bem como, as classes majoritárias de compostos encontradas foram as mesmas apresentadas pela amostra de bio-óleo de caroço de pêsego.

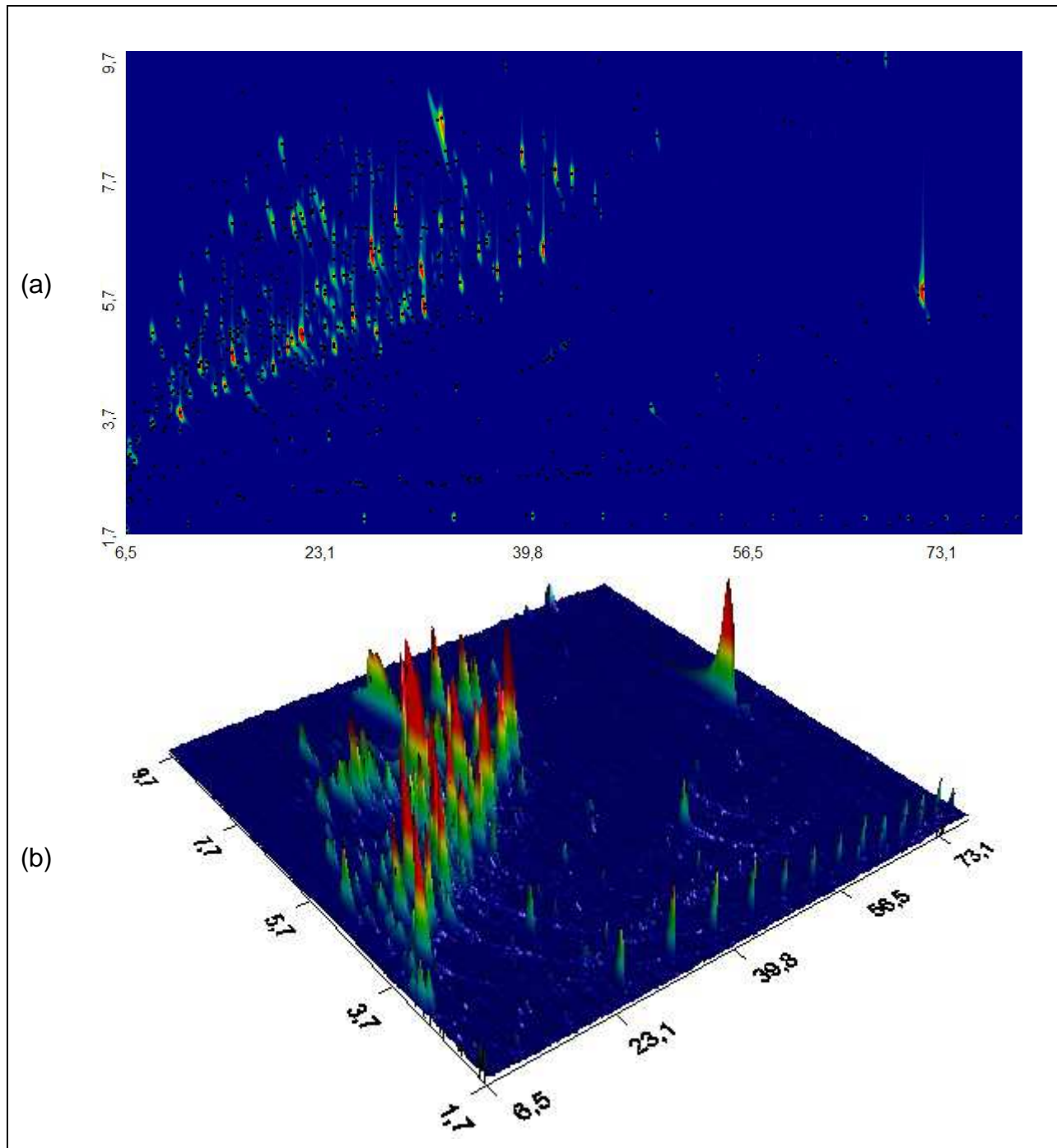


Figura 30: Resultado da análise do bio-óleo de capim elefante por GC x GC/TOF-MS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.

A análise do número de compostos e do percentual apresentado por cada classe, no óleo obtido através da pirólise de capim elefante, mostrou um perfil diferenciado entre as amostras de bio-óleo avaliadas. O mesmo é constituído por classes comuns a maioria dos outros bio-óleos, porém, a classe de hidrocarbonetos, mesmo tendo apresentado uma área de apenas 1,76%, é formada por 37 compostos. De forma semelhante, apresentam-se os nitrogenados, com 9 componentes e um percentual de área bem menor do que havia sido observado no bio-óleo de bagaço de laranja. O grupo de ácidos carboxílicos também pode ser destacado nessa amostra, pelo fato de apresentar um percentual muito baixo em relação aos outros bio-óleos avaliados neste trabalho.

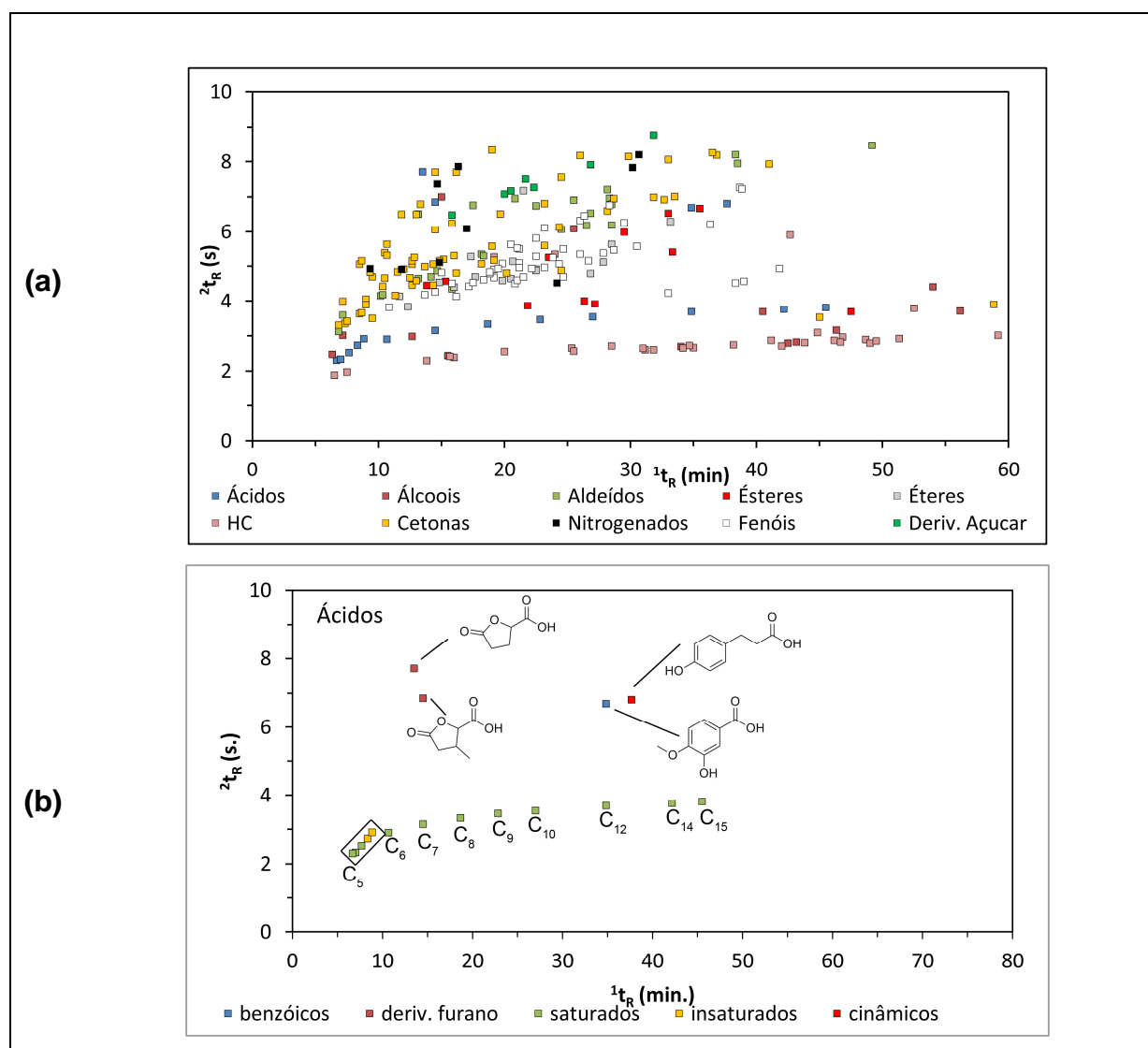
O resumo da análise semi-quantitativa das classes e algumas sub-classes de compostos tentativamente identificados neste bio-óleo está apresentado na **Tabela XIV**.

Tabela XIV: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos na amostra de bio-óleo de capim elefante analisada por GC x GC/TOF-MS.

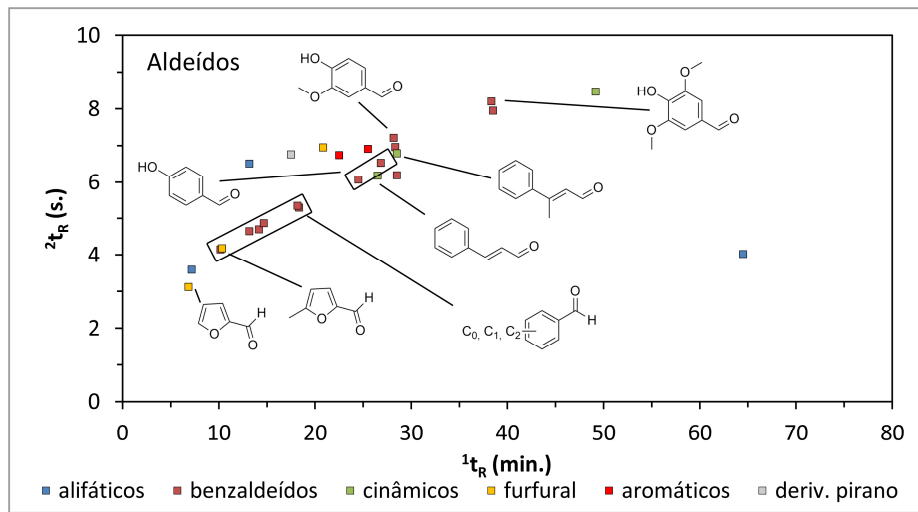
classes e sub-classes de compostos	área %	nº picos	% picos
Σácidos	0,95	17	6,83
Σaçúcares	6,89	7	2,81
Σalcoois	1,70	13	5,22
derivados do benzaldeído	8,81	13	5,22
outros aldeídos	2,63	13	5,22
Σaldeídos	11,44	26	10,44
cetonas cíclicas C5	4,57	14	5,62
derivados da furanona	3,96	19	7,63
acetofenonas	3,59	6	2,41
outras cetonas	3,31	26	10,44
Σcetonas	15,43	65	26,10
Σésteres	1,11	11	4,42
Σéteres	9,49	16	6,43
fenóis alquilados	11,57	22	8,84
benzenodióis	7,23	10	4,02
metóxi-fenóis	31,56	15	6,02
indanóis	0,43	1	0,40
Σfenóis	50,79	48	50,79
Σnitrogenados	0,44	9	3,61
Σhidrocarbonetos	1,76	37	14,86

A **Figura 31** apresenta os gráficos de dispersão com a distribuição das classes e sub-classes apresentadas pelo bio-óleo de capim elefante. Na **Figura 31.a** estão apresentados todos os compostos encontrados nessa amostra de capim elefante. Os mesmos estão separados por cor de acordo com a sua respectiva função química.

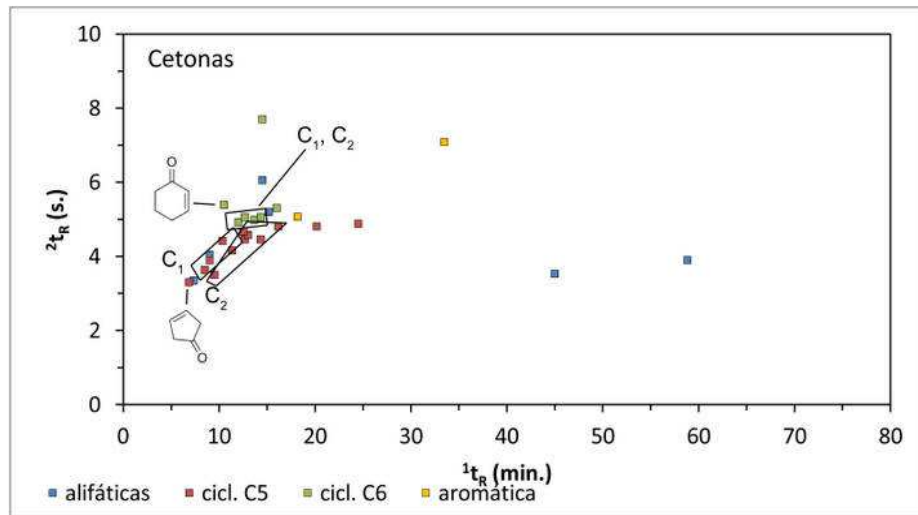
O grupo dos ácidos (**Figura 31.b**) encontrados na amostra foi dividido em derivados de furano, um ácido benzóico, um cinâmico, dois insaturados com cinco carbonos (C5), que apresentam uma estruturação com alguns saturados também C5 e, um grupo de ácidos saturados que mostram uma estruturação clara de C5 a C15, sem a presença do C11 e do C13. Esta lista de ácidos saturados foi designada, apenas com base nos dados de espectros de massas da biblioteca do equipamento e pela sequência de eluição dos compostos. Devido a isto, é possível dizer que este bio-óleo apresenta uma sub-classe de ácidos saturados, sem afirmar a estrutura de cada um.



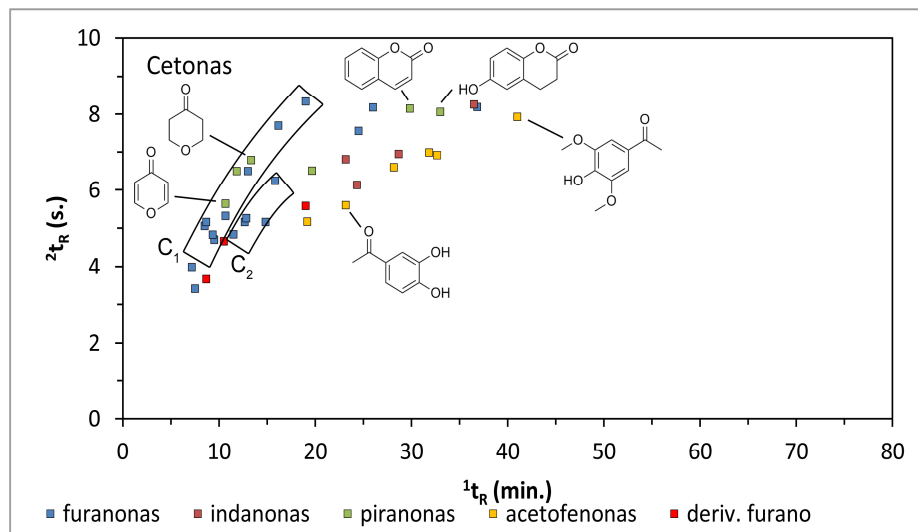
(c)



(d)

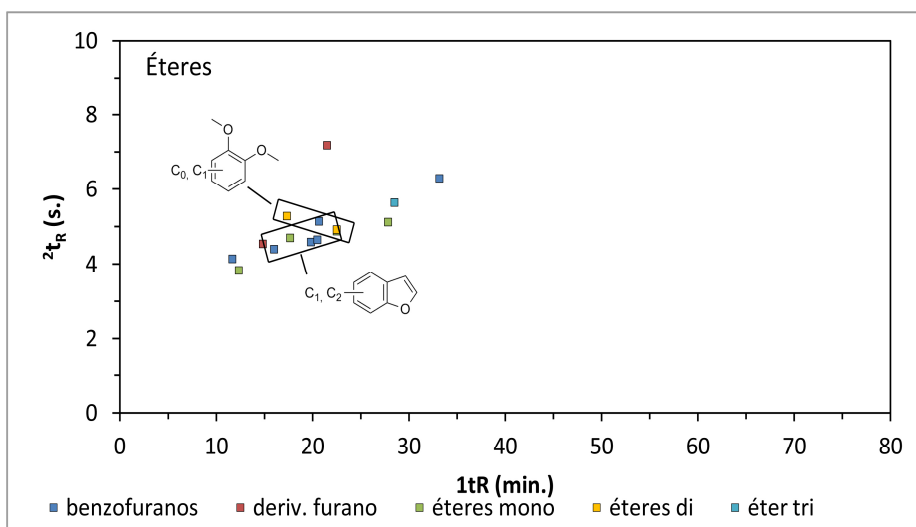


(e)

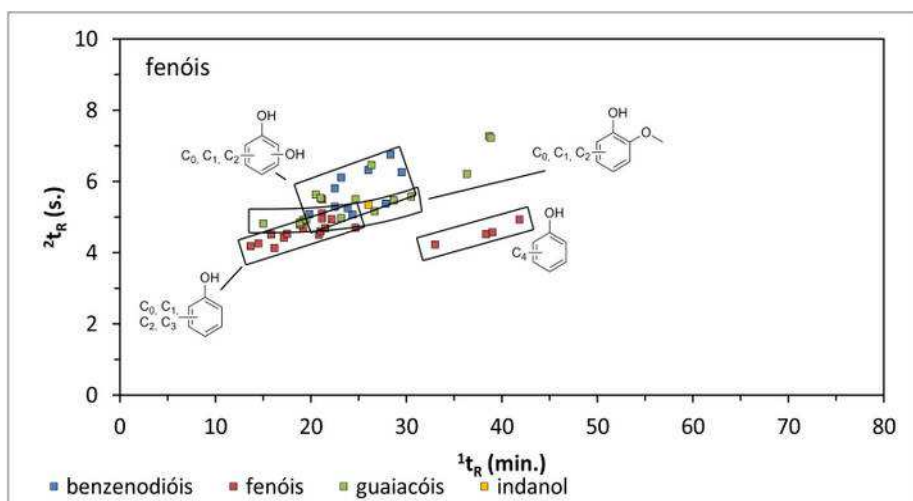


Continua ...

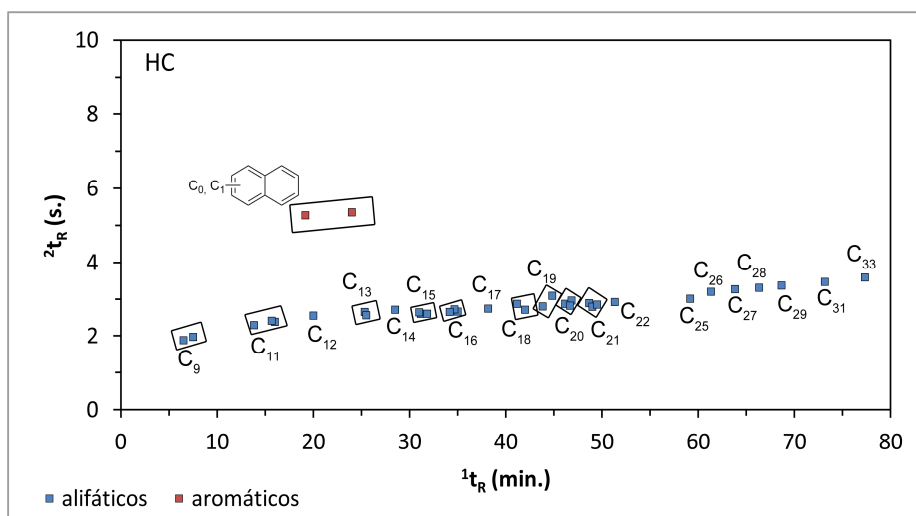
(f)



(g)



(h)



Continua ...

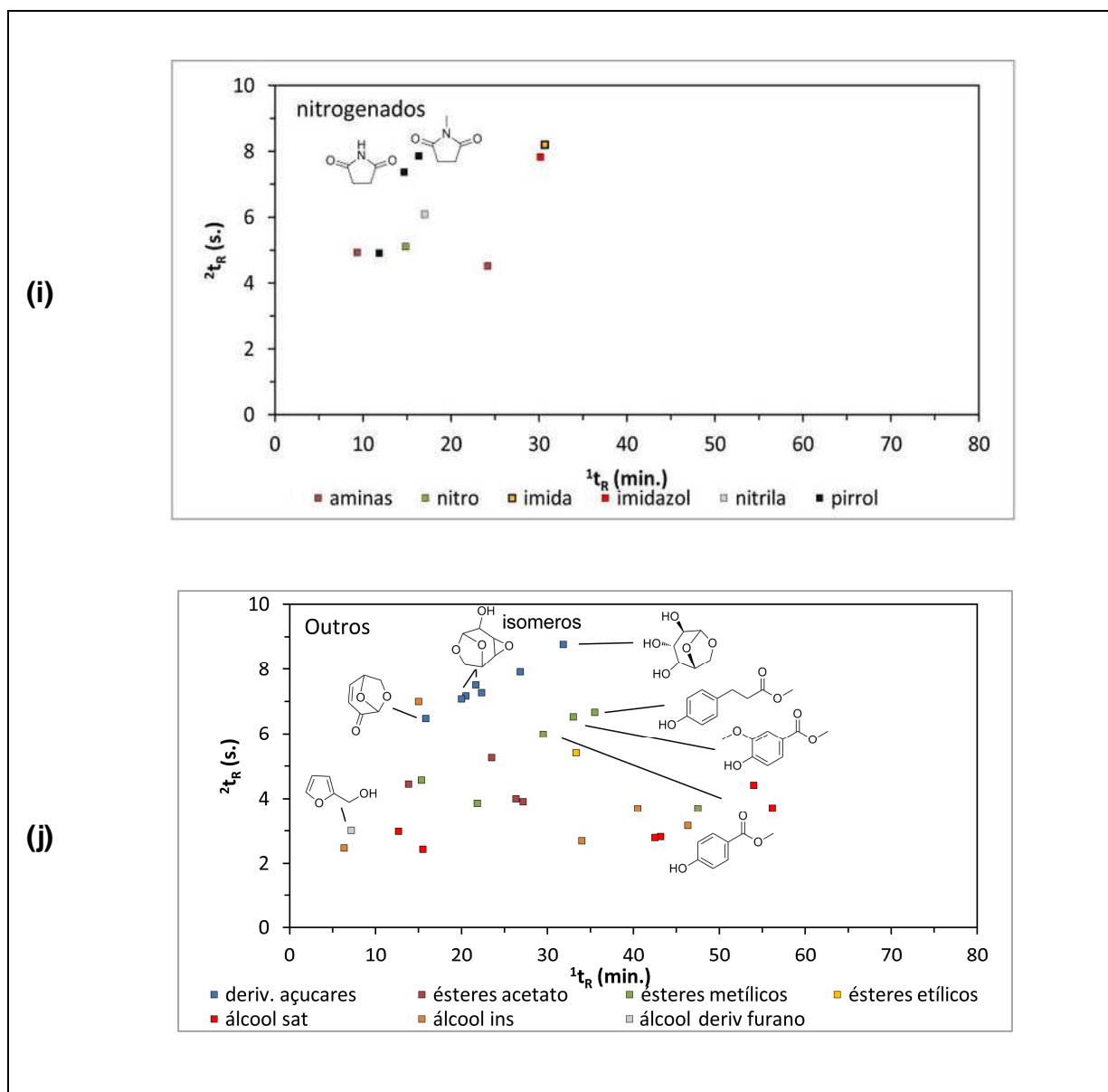


Figura 31: Gráficos de Dispersão para as classes e sub-classes de compostos no bio-óleo de capim elefante analisado por GC x GC/TOF-MS. (a) todas as classes (b) ácidos carboxílicos; (c) aldeídos; (d) cetonas alifáticas, cíclicas C5, cíclicas C6 e aromáticas; (e) cetonas (furanonas, indanonas, piranonas, acetofenonas e derivadas de furano); (f) éteres; (g) fenóis; (h) hidrocarbonetos; (i) nitrogenados; (j) outros (álcoois, açúcares e ésteres).

A classe de aldeídos está representada na **Figura 31.c** por alifáticos, derivados do furfural, cinâmicos, aromáticos, um derivado de pirano e os benzaldeídos que mostram uma pequena estruturação de acordo com o aumento de polaridade.

O primeiro gráfico de cetonas (**Figura 31.d**) mostra a distribuição das alifáticas, cíclicas C5 e C6 e uma aromática. Devido à semelhança de estrutura e polaridade as

cetonas cíclicas com cinco e seis carbonos no ciclo, saturadas e insaturadas, ficaram agrupadas em uma determinada região no início do diagrama. O segundo grupo de cetonas, distribuído no gráfico de dispersão apresentado na **Figura 31.e**, mostra as sub-classes de furanonas, piranonas, indanonas, acetofenonas e derivadas de furano. Foram observadas duas regiões distintas, uma de furanonas e piranonas e outra de acetofenonas.

O grupo dos éteres (**Figura 31.f**) está representado por benzofuranos, derivados de furano, metóxi benzenos, dimetóxi benzenos e um trimetóxi benzeno, onde foi observada uma tendência de estruturação dos benzofuranos.

A **Figura 31.g** apresenta a distribuição dos compostos fenólicos no gráfico de dispersão, onde foram encontrados os sub-grupos de metóxi fenóis (guaiacóis), benzenodióis, um indanol e os fenóis alquilados, que apresentam uma estruturação de C0 a C4 de acordo com o número de carbonos que contém os radicais alquila ligados ao anel. As sub-classes de benzenodióis e guaiacóis também apresentam compostos que variam de C0 a C2 e, a maioria eluiu em uma região muito próxima a dos fenóis alquilados.

A classe de hidrocarbonetos (**Figura 31.h**) encontrada nesse bio-óleo está representada por alguns aromáticos e um número considerável de alifáticos, que mostrou uma forte tendência de estruturação de C9 a C33. De forma semelhante aos ácidos, não é possível afirmar a estrutura dos compostos encontrados, mas é possível dizer, que o bio-óleo de capim elefante apresenta uma região maior de hidrocarbonetos saturados em relação aos demais bio-óleos avaliados neste estudo.

A **Figura 31.i** mostra os compostos nitrogenados presentes na amostra de bio-óleo. Esta classe está representada pelas sub-classes de aminas, derivados do pirrol e outros nitrogenados.

O gráfico “outros” está presente na **Figura 31.j** mostrando as classes de álcoois, derivados de açúcares e ésteres que foram encontrados nesse bio-óleo em menor número e pequenas áreas percentuais. Os açúcares e os ésteres metílicos apresentaram uma pequena tendência de estruturação neste gráfico.

Zhang e colaboradores¹⁰⁵ realizaram um estudo para testar os efeitos da atmosfera gasosa no rendimento e na composição dos produtos líquidos obtidos na pirólise. De acordo com este estudo os principais componentes encontrados nos bio-óleos obtidos em atmosferas de N₂, CO₂, CO, CH₄ e H₂ são compostos contendo anel

de furano (furfural, 2-furano metanol, 1,2- ciclopentanodiona, 2,3-dihidro benzofurano, 5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldeído, etc...), compostos contendo cadeia linear e grupo funcional C=O (1-hidroxi-2-butanona, propanal, ácido propanóico propil éster, 2,3-dihidroxi-ácido propanóico, ácido acético, etc...), açúcares (principalmente 1,6-anidro-beta-D-glicopiranoose) e fenóis incluindo compostos contendo metoxi (2,6-dimetoxi fenol, 2-metoxi-4-vinil fenol, 4-metoxibenzeno-1,2-diol, 2-metoxi fenol, etc...), bem como os monofenóis (fenol, 4-metil-fenol, 4-etil fenol, 1,2-benzenodiol, etc...). Os compostos contendo anel de furano, de cadeia linear, com grupo C=O e compostos contendo açúcares são originados principalmente de celulose e hemi-celulose, enquanto fenóis são gerados a partir de lignina.

Guedes e colaboradores² avaliaram o processo de obtenção de bio-óleos de bagaço e palha de cana-de-açúcar e a composição média observada para o bagaço e para palha de cana foi de aproximadamente 40% de celulose, 23 a 32% de hemicelulose; e 23% de lignina, respectivamente. O alto percentual de hemicelulose na palha de cana é a principal causa do alto rendimento de ácidos carboxílicos.

De acordo com Martins e colaboradores²⁰, entre os compostos detectados na fração aquosa e no bio-óleo de serragem de eucalipto destacam-se produtos originados da lignina como siringol (2,6-dimetoxi-fenol), eugenol (2-metóxi-4-(2-propenil) fenol) e constituintes fenólicos metóxi-substituídos (1,4-metóxi-fenol) além de outros compostos aromáticos substituídos, como 2-metóxi-4-propil-fenol, vanilina, 4-metil-2-metoxi-fenol entre outros. Observa-se também a presença de compostos complexos altamente oxigenados, derivados de prováveis reações radicalares secundárias, como 1-(2,6-di-hidroxi-4-metóxi-fenil)-etanona e 1-(2,4,6-tri-hidroxi-3-(metilfenil)-1-butanona. A detecção de acetatos de dimetil hexanal são provenientes da pirólise de terpenos como citronelal, presentes entre os extrativos do eucalipto. Alguns compostos como 2,5-dimetóxitetra-hidrofurano, metil-2-furoato, tetra-hidro-2-furanometanol e compostos cíclicos identificados como etil ciclopentenolona, 3-metil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona também podem ser encontrados, pois são derivados da degradação térmica da celulose e hemicelulose. No entanto, deve ser considerada a presença de compostos como a 5-metil-3-metoxi-2-hexanona que é provavelmente obtido da degradação secundária do levoglucosano que vem a ser o primeiro produto originado da degradação da celulose.

Na literatura ainda não foram encontradas referências relatando a caracterização de compostos dos bio-óleos de bagaço de laranja, serragem de eucalipto, casca de arroz, palha de cana de açúcar, caroço de pêssego e capim elefante utilizando a GC x GC, no entanto, Marsman e colaboradores^{91,92,98} utilizaram os sistemas GC x GC-FID e GC x GC/TOF-MS para identificação tentativa de aproximadamente 248 e 368 compostos com área > 0,3% no bio-óleo de faia (*Fagus sylvatica*), que é uma planta da família Fagaceae, e bio-óleo de faia hidrodessoxigenado (HDO) utilizando Rutênio como catalisador, respectivamente.

No trabalho de Marsman e colaboradores^{91,92,98} foi efetuada uma classificação para estes compostos, de acordo com sua função química, em nove grupos (ácidos, aldeídos e cetona, furanos, guaiacóis e siringois, açúcares, fenóis, alquil benzenos, hidrocarbonetos e não classificados). Os compostos majoritários encontrados no bio-óleo de faia foram: levoglucosano (23,9%); 2-furanocarboxaldeído, 5-hidróximetil (3.5%); 2(5H)-furanona (3.2%); 3-furaldeído (2.9%); 4-metóxi fenol (Mequinol) (1.8%) e Butanodial (1.7%); De forma semelhante, Sfetsas e colaboradores⁹³, utilizaram a técnica GC x GC para analisar três óleos de pirólise, onde foram tentativamente identificados em cada amostra, aproximadamente 96 compostos com área > 0,3% que também foram classificados, porém os grupos foram designados como: ácidos e ésteres, aldeídos e cetonas, hidrocarbonetos, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, açúcares e outros compostos não classificados. Os majoritários encontrados foram: ácido acético (5,9%); levoglucosano (4,1%) e hidróxipropanona (2,1%).

4.2.3 RESUMO DA AVALIAÇÃO DOS SEIS BIO-ÓLEOS POR GC x GC/TOF-MS

As análises via GC/MS mostraram-se satisfatórias, porém ainda apresentam uma série de co-eluições e falsos positivos tanto na identificação quanto na semi-quantificação de amostras complexas como bio-óleos. Entretanto, a GC x GC apresentou resultados mais satisfatórios e concludentes sobre cada amostra. O processo bidimensional é mais longo e exige maior envolvimento do analista, porém apresenta resultados inequívocos para a identificação dos compostos.

A separação estruturada dos constituintes das amostras no espaço bidimensional, que é proporcionada pela técnica GC x GC, facilita a identificação e até

permite extinguir dúvidas evitando identificações errôneas, em função da posição do pico cromatográfico.

As análises realizadas por GC × GC/TOF-MS mostraram que o processo de derivatização dos bio-óleos não foi satisfatório, pois foi observado que as amostras bio-óleo de palha de cana e casca de arroz apresentaram compostos derivatizados e não derivatizados para o mesmo composto nos cromatogramas. Este fato dificulta a observação de correlações, entre os compostos de cada classe encontrada, nos bio-óleos avaliados. Devido a este fator, para analisar os demais bio-óleos não foi efetuado o processo de derivatização, uma vez que as colunas empregadas mostraram-se adequadas para a análise dos compostos não derivatizados. Isso reduz o número de etapas experimentais e a possibilidade de contaminação.

O uso da 2D-GC nesse trabalho possibilitou a identificação tentativa de um número significativamente maior de compostos em relação a 1D-GC. Foi possível identificar tentativamente 173 compostos nos bio-óleos de bagaço de laranja e de serragem de eucalipto, coincidentemente; nos bio-óleos de casca de arroz e de palha de cana de açúcar foram observados 106 e 110 componentes e nos bio-óleos de caroço de pêssigo e capim elefante foram tentativamente identificados 219 e 249 compostos, respectivamente. Os constituintes encontrados nos seis bio-óleos foram classificados de acordo com os seus grupos funcionais. Foi observada a presença de 11 classes nas amostras e podem ser destacadas como majoritárias as cetonas nos bio-óleos de bagaço de laranja e serragem de eucalipto, os fenóis no de casca de arroz, caroço de pêssigo e capim elefante e os ácidos carboxílicos no bio-óleo de palha de cana de açúcar.

A **Tabela XV** mostra a presença de classes químicas muito semelhantes para os seis bio-óleos analisados. No entanto, foi possível perceber diferenças significativas no número de compostos e na área percentual de cada classe determinada em diferentes amostras de bio-óleo. Alguns exemplos que podem ser citados em relação a esse fato são os conteúdos: de cetonas encontrados nos bio-óleos de bagaço de laranja (NC (número de compostos) = 76; A (somatório de área percentual) = 35,55%) e palha de cana-de-açúcar (NC=31; A=13,65%); de fenóis observados nos bio-óleos de capim elefante (NC=48; A=50,79%) e serragem de eucalipto (NC=24; A=17,82%); hidrocarbonetos nas amostras de capim elefante (NC=37; A=1,76%), bagaço de laranja (nenhum) e serragem de eucalipto (NC=1; A=0,71%).

A diferença nas condições do processo de pirólise podem influenciar na constituição dos bio-óleos obtidos^{30,49}. Entretanto, neste estudo foram observadas diferenças na constituição de óleos obtidos nas mesmas condições de conversão, como pode ser exemplificado pelo conteúdo de ácidos encontrado nos bio-óleos de casca de arroz (NC=14; A=7,53%) e palha de cana (NC=29; A=29,66%). Estas características distintas são provavelmente devidas à composição química das biomassas utilizadas, tendo em vista, que os compostos formados na termo-conversão dessas matérias-primas por pirólise são provenientes das quebras que ocorrem na celulose, hemicelulose e lignina, ou seja, os principais constituintes moleculares que compõem as biomassas e que podem variar seu teor de uma biomassa para outra¹³.

A celulose é um polímero linear constituído por unidades de glicose e a sua degradação térmica produz principalmente levoglucosano, glicolaldeído, 5-hidroxi metil furfural, hidroxi acetaldeído, ácido acético, ácido fórmico e carvão. Entretanto, a hemicelulose é menos resistente termicamente e a sua degradação gera os ácidos carboxílicos. Por sua vez a lignina que é um polímero aromático formado por guaiacila, siringila e p-hidróxi fenila origina os fenóis no bio-óleo e o carvão na pirólise².

A presença de cetonas como classe majoritária de compostos nas amostras de bio-óleos de laranja e eucalipto confere a esse tipo de material uma grande importância na área de síntese química, uma vez que estes apresentam um grande leque de aplicações em reações químicas, como se pode destacar a utilização da 2-(5H)-furanona, que foi um dos seis compostos majoritários nos bio-óleos de serragem de eucalipto e palha de cana, e que é obtida atualmente através de extração de algas marinhas¹⁰⁶. Como precursor na síntese de inibidores de germinação, é relatada também a utilização de derivados bromados da 2-(5H)-furanona em revestimentos fungicidas^{107,108}. A γ -butirolactona (Dihidro furan-2(3H)-ona) é outra cetona encontrada nos bio-óleos, que apresenta grande interesse na indústria química, pois esse componente é o principal material de partida para a obtenção do anidrido maleico, composto que apresenta diversas reações possíveis de utilização em química fina¹⁰⁹. Uma possibilidade de uso de furanonas como antibacteriano no combate de algumas doenças provocadas por microorganismos resistentes aos tratamentos convencionais vem incentivando a pesquisa sobre várias classes de furanonas^{110,111}. Outra utilização de algumas furanonas tem sido na área agroquímica, como agente inibidor da germinação de novas sementes¹¹².

Tabela XV: Comparação entre as classes químicas com diferentes percentuais encontrados nos seis bio-óleos avaliados.

Classes	Bio-óleos Analisados											
	Laranja		Eucalipto		Arroz		Cana		Pêssego		Capim Elefante	
	área %	nº picos	área %	nº picos	área %	nº picos	área %	nº picos	área %	nº picos	área %	nº picos
Ácidos	15,58	16	3,47	11	7,53	14	29,66	29	3,18	21	0,95	17
Álcoois	6,69	9	2,83	8	10,23	10	11,13	10	2,05	2	1,70	13
Açúcares	3,61	5	23,46	8	0,52	3	0,88	2	1,66	5	6,89	7
Aldeídos	17,27	7	9,63	14	4,61	8	24,72	10	16,83	26	11,44	26
Cetonas	35,55	76	37,82	85	15,57	40	13,65	31	26,68	73	15,44	65
Ésteres	1,73	8	0,94	7	0,88	3	---	---	1,03	7	1,11	11
Éteres	0,53	3	2,72	14	1,30	4	4,58	4	4,80	22	9,49	16
Fenóis	12,02	22	17,82	24	41,38	21	12,82	20	38,81	58	50,79	48
Hidrocarbonetos	---	---	0,71	1	17,99	3	2,55	4	0,13	4	1,76	37
Nitrogenados	5,53	27	0,61	1	---	---	---	---	---	---	0,44	9
Anidridos	---	---	---	---	---	---	---	---	4,93	1	---	---
Total	100	173	100	173	100	106	100	110	100	219	100	249

As benzoquinonas, também encontradas na classe das cetonas neste trabalho, são obtidas pela oxidação do benzenodiol e tem aplicação como um antimicrobiano natural utilizado na prevenção da infecção de plantas (especialmente em seus frutos) provocada por microorganismos¹¹³. A benzoquinona vem sendo utilizada, há certo tempo, como receptor seletivo de estrogênio. Quando utilizado na reposição hormonal proporciona a eliminação de reações indesejáveis e preserva os efeitos farmacológicos¹¹².

Algumas piranonas, uma das sub-classes das cetonas na maioria dos bio-óleos avaliados neste trabalho, quando dissubstituídas, em alguns casos podem demonstrar um efeito no combate a algumas linhagens de células, como por exemplo as cancerígenas¹¹⁴. As acetofenonas formaram uma sub-classe que foi encontrada em todos os bio-óleos estudados aqui. A conversão de acetofenonas substituídas, em seus álcoois opticamente ativos correspondentes, possibilita uma série de aplicações, pois estes álcoois são largamente utilizados na síntese de produtos naturais, de compostos bioativos farmacêuticos e agroquímicos¹¹⁵. Além disso, a acetofenona com a introdução de um halogênio é empregada para a obtenção de halodrinas quirais, as quais são intermediários sintéticos na produção de fungicidas¹¹⁶. As ciclohexenonas, compostos integrantes do sub-grupo de cetonas cíclicas C6, são empregadas como componentes chave em sínteses de produtos farmacêuticos e compostos biologicamente ativos¹¹⁷.

Os compostos fenólicos apresentaram-se em abundância nos óleos provenientes de pirólise deste estudo. O próprio fenol, que foi encontrado como um dos seis componentes majoritários do bio-óleo de capim elefante apresenta aplicações como desinfetante, na produção de resinas poliméricas, como por exemplo, a baquelite, na fabricação de pesticidas, explosivos, drogas e corantes, na agricultura como herbicida, inseticida e fungicida. Além disso, é empregado no processo de branqueamento da fabricação de papel. Os cresóis (C1-fenol) são empregados preferencialmente na produção de resinas sintéticas, porém, também são utilizados como desinfetantes, desodorantes, corantes e inseticidas e na fabricação de perfumes¹¹⁸.

O guaiacol (metóxi fenol), que foi um dos 6 compostos majoritários nos bio-óleos de casca de arroz, caroço de pêssigo e capim elefante, é um composto orgânico de ocorrência natural que é obtido da pirólise da lignina¹¹⁹. Ele provoca o escurecimento de amostras quando expostas ao ar e a luz, devido à sua característica natural em

mudar de cor. Em alguns casos é empregado como indicador em vários experimentos envolvendo enzimas. Na medicina pode ser utilizado como expectorante, antiséptico e anestésico local. O guaiacol também é aplicado na obtenção do eugenol e da vanilina^{120,121}. O catecol (benzenodiol - isômero orto) vem sendo bastante estudado devido à sua excelente atividade eletroquímica e sua importância biológica, quando empregado como antioxidante e antivírus, afetando a atividade de algumas enzimas¹²². A oxidação do catecol tem utilidade laboratorial para estudos de oncologia. Algumas pesquisas comprovaram a eficiência de diversas espécies químicas de quinonas no combate a células cancerígenas no cérebro¹¹³. O catecol também apresenta aplicações como, intermediário da via metabólica durante o processo de biodegradação de vários compostos aromáticos e como solvente industrial¹²³. A hidroquinona (benzenodiol - isômero para) é amplamente utilizada devido à sua ação como um agente redutor solúvel em água. É bastante empregada como inibidor de reações de polimerização de monômeros vinílicos e como antioxidante na produção de borrachas. É o componente principal na maioria dos reveladores fotográficos¹²⁴. A hidroquinona também apresenta utilização medicinal como uma aplicação tópica em clareamento da pele¹²⁵.

A classe dos aldeídos, observada em todas as amostras de bio-óleo avaliadas, apresenta como constituinte, o furfural que é um dos majoritários nos bio-óleos de bagaço de laranja, serragem de eucalipto, cana de açúcar e caroço pêssego. Esse composto pode ser obtido pela hidrólise ácida da pentosana, encontrada na celulose que faz parte da composição das biomassas de resíduos agrícolas^{126,127}. A hidrogenação deste composto gera álcool furfurílico, que é um produto de alto valor agregado. Além disso, o furfural também apresenta aplicações como a produção de lubrificantes, adesivos, plásticos e nylons entre outras^{126,128}. O benzaldeído é outro componente importante na composição dos bio-óleos, ele é o principal componente do óleo de amêndoas. Apresenta aplicação como, aromatizante e flavorizante em alimentos, em perfumes, corantes e na indústria farmacêutica¹²⁹. Quando oxidado é transformado em ácido benzóico, que é largamente utilizado em medicamentos, de uso humano e veterinário. É utilizado como matéria-prima industrial, conservantes de alimentos, cosméticos, plastificantes, fibras sintéticas e em fabricação de resinas¹³⁰.

5 CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi propor uma técnica de caracterização dos bio-óleos, oriundos de diferentes biomassas e de diferentes processos pirolíticos, de tal forma que os mesmos pudessem ser comparados e a partir daí ter-se uma escolha mais adequada da matéria prima e do processo para cada finalidade.

Diversas fontes de biomassa podem ser pirolisadas para a obtenção de bio-óleos, os quais podem ser utilizados para diferentes finalidades. Os bio-óleos são misturas complexas que apresentam um elevado número de compostos que pertencem a classes químicas distintas, o que dificulta sua caracterização. Nesse contexto a GCxGC apresentou grande eficiência na caracterização destas amostras complexas, visto que, possibilitou a separação dos compostos em classes químicas distintas devido a distribuição ordenada no espaço bidimensional e a separação dos analitos na segunda dimensão. Devido a sua alta sensibilidade e resolução a 2D-GC provocou um aumento significativo no número de analitos tentativamente identificados em relação a 1D-GC.

Com base nos dados obtidos é possível dizer que a técnica GC x GC vem proporcionando um grande avanço na caracterização cromatográfica de misturas complexas como bio-óleos e possibilitou a otimização de método para análise dos mesmos, pois foram avaliadas amostras de biomassas e processos pirolíticos distintos com alterações mínimas entre os métodos de análise empregados.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Gallezot ,P.; *Chem. Soc. Rev.* 2012, no prelo.
- [2]. Guedes, C.L.B.; Adão, D.C.; Quessada, T.P.; Borsato, D.; Galão, O.F.; Mauro, E.D.; Pérez, J.M.M.; Rocha, J.D.; *Quim. Nova* 2010, 33, 781.
- [3]. Akhtar, J.; Amin, N.A.S.; *Renew. Sust. Energy Rev.* 2011, 15, 1615.
- [4]. Cunha, J. A.; Pereira, M. M.; Valente, L.M.M.; de la Piscina, P.R.; Homs, N.; Santos, M.R.L.; *Biom. Bioenergy* 2012, no prelo.
- [5]. Ogeda, T. L.; Petri, D.F.S.; *Quim. Nova* 2010, 33, 1549.
- [6]. Galembeck, F.; Barbosa, C.A.S.; de Sousa, R.A.; *Quim. Nova* 2009, 32, 571.
- [7]. Lora, E.S.; Andrade, R.V.; *Renew. Sust. Energy Rev.* 2009, 13, 777.
- [8]. Jiang, X.; Ellis, N.; Zhong Z.; *Chin. J. of Chem Eng.* 2010, 18, 1018.
- [9]. Tsai, W.T.; Lee, M.K.; Chang, Y.M.; *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 22.
- [10]. Bae, Y.J.; Ryu, C.; Jeon, J.K.; Park, J.; Suh, D.J.; Suh, Y.W.; Chang, D.; Park, Y.K.; *Bioresour. Technol.* 2011,102, 3512.
- [11]. Mourant, D.; Wang, Z.; He, M.; Wang, X.S.; Garcia-Perez, M.; Ling, K.; Li, C-Z; *Fuel* 2011, no prelo.
- [12]. Ji-lu, Z.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2007, 80, 30.
- [13]. Özbay, N.; Apaydin-Varol, E.; Uzun, E.B.; Pütün, A.E.; *Energy* 2008, 33, 1233.
- [14]. 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.
- [15]. Strezov, V.; Evans, T.J.; Hayman, C.; *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 8394.
- [16]. Xie, X.-M.; Xiang-Qian Zhang, X.-Q.; Dong, Z.-X.; Guo, H.-R.; *Biom. Bioenergy* 2011, 35, 1732.
- [17]. Martins, A.F.; Cardoso, A.L.; Stahl, J.A.; Diniz, J.; *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 1095.
- [18]. http://www.radiobras.gov.br/ct/1997/materia_090597_12.htm, acessada em Maio 2004.
- [19]. Budziak, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S.; *Quím. Nova* 2004, 27, 399.
- [20]. Martins, A.F.; Diniz, J.; Stahl, J.A.; Cardoso, A.L.; *Quím. Nova* 2007, 30, 873.

- [21]. Pereira, J.C.D.; Sturion, J.A.; Higa, A.R.; Higa, R.C.V.; Shimizu, J.Y.; Características da Madeira de Algumas Espécies de Eucalipto Plantadas no Brasil. Embrapa Floresta, Colombo. V. 38, p. 1–113, 2000.
- [22]. <http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/series.aspx?vcodigo=PA3&sv=83&t=lavoura-temporaria-quantidade-produzida> (acessado em 25/06/2011);
- [23]. <http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/series.aspx?vcodigo=PA9&sv=83&t=lavoura-permanente-quantidade-produzida> (acessado em 25/06/2011)
- [24]. Ingram, L.; Mohan, D.; Bricka, M.; Steele, P.; Strobel, D.; Crocker, D.; Mitchell, B.; Mohammad, J.; Cantrell, K.; Pittman Jr, C.U.; *Energy Fuels* 2008, 22, 614.
- [25]. <http://rotaenergia.wordpress.com/2011/04/29/bio-oleo-e-biocarvao-produzidos-a-partir-do-bagaco-de-laranja-e-madeira-de-eucalipto/> acessado em 24 de agosto de 2011.
- [26]. Bedmutha, R.; Booker, C.J.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F.; Yeung, K.K.-C.; Scott, I.; Conn K.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2011, 90, 224.
- [27]. Xu, R.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2010, no prelo.
- [28]. Sobeih, K.L.; Baron, M.; Gonzalez-Rodriguez, J.; *J. Chromatogr. A* 2008, 1186, 51.
- [29]. Bridgwater, A.V.; *Biom. Bioenergy* 2011, no prelo.
- [30]. Mohan, D.; Pittman Jr., C.U.; Steele, P.H.; *Energy Fuels* 2006, 20, 848.
- [31]. Silvério, F.O.; Barbosa, L.C.A.; Piló-Veloso, D.; *Quím. Nova* 2008, 31, 1543.
- [32]. Diniz, J.; Tese de Doutorado. UFSM. Brasil. 2005.
- [33]. Barbosa, L.C.A.; Maltha, C.R.A.; Silva, V.L.; Colodette, J.L.; *Quim. Nova* 2008, 31, 2035.
- [34]. Suarez, P.A.; Moser, B.R.; Sharma, B.K.; Erhan, S.Z.; *Fuel* 2008, 88, 1143.
- [35]. Wiggers, V.R.; Wisniewski Jr., A.; Madureira, L.A.S.; Barros, A.A. C.; Meier, H.F.; *Fuel* 2009, 88, 2135.
- [36]. Figueiredo, M. K. -K.; Romeiro, G.A.; Ďavila, L.A.; Damasceno, R.N.; Franco, A.P.; *Fuel* 2009, 88, 2193.
- [37]. Czernik, S.; Bridgwater, A.V.; *Energy Fuels* 2004, 18, 590.

- [38]. Busetto, L.; Fabbri, D.; Mazzoni, R.; Salmi, M.; Torri, C.; Zanotti, V.; *Fuel* 2011, 90, 1197.
- [39]. Thangalazhy-Gopakumar, S.; Adhikari, S.; Gupta, R.B.; Fernando, S.D.; *Energy Fuels* 2011, 25, 1191.
- [40]. Uçar, S.; Karagöz, S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2009, 84, 151.
- [41]. Vassilev, S.V.; Baxter, D.; Andersen, L.K.; Vassilev, C.G.; *Fuel* 2010, 89, 913.
- [42]. Şensöz, S.; Angın, D.; *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 5492.
- [43]. Wannapeera, J.; Fungtammasan, B.; Worasuwannarak, N.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2011, no prelo.
- [44]. Das, P.; Sreelatha, T.; Ganesh, A.; *Biom. Bioenergy* 2004, 27, 265.
- [45]. Jung, S.-H.; Kang, B.-S.; Kim, J.-S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2008, 82, 240.
- [46]. Gerdes, C.; Simon, C.M.; Ollesch, T.; Meier; Kaminsky, W.; *Eng. Life Sci.* 2002, 2, 167.
- [47]. Garcia-Perez, M.; Chala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy C.; *Biom. Bioenergy* 2007, 31, 222.
- [48]. Mullen, C.A.; Boateng, A.A.; *Energy Fuels* 2008, 22, 2104.
- [49]. Salehi, E.; Abedi, J.; Harding, T.; *Energy Fuels* 2009, 23, 3767.
- [50]. Cortes, H.J.; Winniford, B.; Luong, J.; Pursch, M.; *J. Sep. Sci.* 2009, 32, 883
- [51]. Liu, Z.; Phillips, J.B.; *J. of Chromatogr. Sci.* 1991, 29, 227.
- [52]. Luz, L. P.; Tese Doutorado. UFRGS. Brasil. 2010.
- [53]. Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R.J.J.; Brinkman; *Trends Anal. Chem.* 2006, 25, 821.
- [54]. Moraes, M.S.A.; Zini, C.A.; Gomes, C.B.; Bortoluzzi, J.H.; von Mühlen, C.; Caramão, E.B.; *Quím. Nova* 2011, 34, 1188.
- [55]. Adam, F.; Bertoncini, F.; Coupard, V.; Charon, N.; Thiébaud, D.; Espinat, D.; Hennion, M.-C.; *J. Chromatogr. A* 2008, 1186, 236.
- [56]. Hua, R.; Li, Y.; Liu, W.; Zheng, J.; Wei, H.; Wang, J.; Lu, X.; Kong, H.; Xu, G.; *J. Chromatogr. A* 2003, 1019, 101.

- [57]. Flego, C.; Gigantiello, N.; Parker Jr.; W.O.; Calemma, V.; *J. Chromatogr. A* 2009, 1216, 2891.
- [58]. von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *Quím. Nova* 2007, 30, 682.
- [59]. da Silva, J.M.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Canizares, E.M.P.N.; Leal, K.A.; *Quím. Nova* 2010, 33, 591.
- [60]. von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *J. Chromatogr. A* 2006, 1105, 39.
- [61]. Wang, F. C. Y.; Robbins, W. K.; Di Sanzo, F. P.; McElroy, F. C.; *J. Chromatogr. Sci.* 2003, 10, 519.
- [62]. Ma, Y.; Hays, M.D.; *J. Chromatogr. A* 2008, 1200, 228.
- [63]. von Mühlen, C.; Khummueng, W.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *J. Sep. Sci.* 2006, 29, 1909.
- [64]. Pedroso, M.P.; de Godoy, L.A.F.; Fidélis, C.H.V.; Ferreira, E.C.; Poppi, R.J. e Fabio Augusto; *Quím. Nova* 2009, 32, 421.
- [65]. Hoh, E.; Matovska, K.; Lehotay, S.J.; *J. Chromatogr. A* 2007, 1145, 210.
- [66]. Silva, J. M.; Dissertação de Mestrado. UFRGS. Brasil. 2009.
- [67]. Wang, Y.; Chen, Q.; Norwood, D.L.; McCaffrey, J.; *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2010, 33, 1082.
- [68]. Dallüge, J.; Beens, J.; Brinkman, U.A.T.; *J. Chromatogr. A* 2003, 1000, 69.
- [69]. Instruction Manual Pegasus and ChromaTOF Software. Version 3.3x. September 2007. LECO Corporation. St. Joseph.
- [70]. Striebich, R.C.; Contreras, J.; Balster, L.M.; West, Z.; Shafer, L.M.; Zabarnick, S.; *Energy Fuels* 2009, 23, 5474.
- [71]. Adahchour, M.; Beens, J.; Brinkman, U.A.T.; *J. Chromatogr. A* 2008, 1186, 67.
- [72]. Vendeuvre, C.; Ruiz-Guerrero, R.; Bertoncini, F.; Duval, L.; Thiebaut, D.; *Oil Gas Sci. Technol.* 2007, 62, 43.
- [73]. von Muhlen, C.; de Oliveira, E.C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *Energy Fuels* 2010, 24, 3572.

- [74]. Godoy, L.A.F.; Hantao, L.W.; Pedroso, M.P.; Poppi, R.J.; Augusto, F.; *Anal. Chim. Acta* 2011, 699, 120.
- [75]. Barceló, D.; *Comprehensive Analytical Chemistry – Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography*. 2009. Elsevier. Amsterdam.
- [76]. Bertsch, W.; *J. High Resol. Chromatogr.* 2000, 23, 167.
- [77]. Mondello, L.; Tranchida, P.Q.; Dugo, P.; Dugo, G. *Mass Spectrom. Rev.* 2008, 27, 101.
- [78]. Johanningsmeier, S. D.; McFeeters, R.F.; *J. Food Sci.* 2011, 76, 168.
- [79]. Mondello, L.; Casilli, A.; Tranchida, P.Q.; Dugo, G.; Dugo, P.; *J. Chromatogr. A* 2005, 1067, 235.
- [80]. Schmarr, H.-G.; Bernhardt, J.; Fischer, U.; Stephan, A.; Müller, P.; Durner, D.; *Anal. Chim. Acta* 2010, 672, 114.
- [81]. Song, S.M.; Marriott, P.; Wynne, P.; *J. Chromatogr. A* 2004, 1058, 223.
- [82]. van Stee, L.L.P.; Beens, J.; Vreuls, R.J.J.; Brinkman, U.A.Th.; *J. Chromatogr. A* 2003, 1019, 89.
- [83]. Ozel, M.Z.; Hamilton, J.F.; Lewis, A.C.; *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 1497.
- [84]. Muscalu, A.M.; Reiner, E.J.; Liss, S.N.; Chen, T.; Ladwig, G.; Morse, D.; *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, 401, 2403.
- [85]. Sathish Kumar, K.; Santhosh Kumar, N.; Vijay, K.; *Int. J. Pharm. Technol.* 2011, 3, 1318.
- [86]. Mahéa, L.; Dutriez, T.; Courtiade, M.; Thiébaud, D.; Dulota, H.; Bertoncini, F.; *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, 534.
- [87]. von Mühlen, C.; de Oliveira, E.C.; Morrison, P.D.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *J. Sep. Sci.* 2007, 30, 3223.
- [88]. Von Mühlen, C.; Tese Doutorado. UFRGS. Brasil. 2007.
- [89]. Machado, M. E.; Tese Doutorado. UFRGS. Brasil. 2011.
- [90]. Damasceno, F. C.; Tese de Doutorado. UFRGS. Brasil. 2012.
- [91]. Marsman, J.H.; Wildschut, J.; Evers, P.; de Koning, S.; Heeres, H.J.; *J. Chromatogr. A* 2008, 1188, 17.
- [92]. Windt, M.; Meier, D.; Marsman, J.H.; Heeres, H.J.; de Koning, S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2009, 85, 38.

- [93]. Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q.; Kneale, B.; *J. Chromatogr. A* 2008, 1188, 17.
- [94]. Cardoso, A.L.; Tese de Doutorado. UFSM. Brasil. 2009.
- [95]. Qiang, L.; Xu-lai, Y.; Xi-feng Z.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2008, 82, 191.
- [96]. Almeida, S.R.; Dissertação de Mestrado. UFRGS. Brasil. 2011.
- [97]. Georges, F.; Dissertação de Mestrado. UFRGS. Brasil. 2011.
- [98]. Marsman, J.H.; Wildschut, J.; Mahfud, F.; Heeres, H.J.; *J. Chromatogr. A* 2007, 1150, 21.
- [99]. Meesuk, S.; Cao, J.P.; Sato, K.; Ogawa, Y.; Takarada, T. *Energy Fuels* 2011, 25, 4113.
- [100]. Ba, T.; Chaala, A.; Garcia-Perez, M.; Rodrigue, D.; Roy, C.; *Energy Fuels* 2004, 18, 704.
- [101]. González-Vila, F.J.; Tinoco, P.; Almendros, G.; Martin, F.; *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49, 1128.
- [102]. Ates, F.; Isikdag, M.A.; *Energy Fuels* 2008, 22, 1936.
- [103]. L. Ramos, *Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography*, 55 Elsevier. Amsterdam 2009.
- [104]. 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.
- [105]. Zhang, H.; Xiao, R.; Wang, D.; He, G.; Shao, S.; Zhang, J.; Zhong, Z.; *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 4258.
- [106]. Romero, D.; Traxler, M.F.; López, D.; Kolter, R.; *Chem. Rev.* 2011, 111, 5492.
- [107]. Surmont, R.; Verniest, G.; De Kimpe, N.; *J. Org. Chem.* 2010, 75, 5750.
- [108]. Al-Bataineh, S.A.; Britcher, L.G.; Griesser, H.J.; *Surf. Sci.* 2006, 600, 952.
- [109]. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A.; *Chem. Rev.* 2007, 107, 2411.
- [110]. McKie, J.A.; Bhagwat, S.S.; Brady, H.; Doubleday, M.; Gayo, L.; Hickman, M.; Jalluri, R.K.; Khammungkhune, S.; Kois, A.; Mortensen, D.; Richard, N.; Sapienza, J.; Shevlin, G.; Steinb, B.; Sutherland, M.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 2004, 14, 3407.

- [111]. Schiller, R.; Tichotova, L.; Pavlik, J.; Buchta, V.; Melichar, B.; Votruba, I.; Kuneš, J.; Špulak, M.; Pour, M.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2010, 20, 7358.
- [112]. Aydogan, Ö.; Bayraktar, E.; Mehmetoglu, Ü.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 2011, 72, 46.
- [113]. Gomes, M.; Gandini, A.; Silvestre, A.J.D.; *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.* 2011, 49, 3759.
- [114]. Diao, T.; Stahl, S.S.; *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 14566.
- [115]. Craveiro, A.A.; de Queiroz, D.C.; *Quim. Nova* 1993, 16, 224.
- [116]. Win, D.T.; *AU J.T.* 2005, 8, 185.
- [117]. Lanzafamea, P.; Temi, D.M.; Perathoner, S.; Centi, G.; Macario, A.; Aloise, A.; Giordano, G.; *Catal. Today* 2011, 175, 435.
- [118]. J. MC Murry; *Química Orgânica*, Vol.2, Tradução da 6ª ed. Norte-americana, Ed. Pioneira Thomson Learning (2005) São Paulo.
- [119]. Surmont, R.; Verniest, G.; Kimpe, N.D.; *J. Org. Chem.* 2010, 75, 5750.
- [120]. Hebeda, C.B.; Macedo, S.M.D.; Cavalcanti, D.M.H.; Ferreira Jr., J.M.C.; Souza, G.T.; Almeida, S.R.; Farsky, S.; *Toxicol. Lett.* 2009, 189, 257.
- [121]. Jianhan, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 121, 3717.
- [122]. Kong, Y.; Chen, X.; Wang, W.; Chen, Z.; *Anal. Chim. Acta* 2011, 688, 203.
- [123]. Bridgwater, A.V.; *Therm. Sci.* 2004, 8, 21.
- [124]. Barbosa, L.C.A.; Maltha, C.R.A.; Demuner, A.J.; Pinheiro, P.F.; Varejão, J.O.S.; Montanari, R.M.; Andrade, N.J.; *Quim. Nova* 2010, 33, 2020.
- [125]. Allen, C.F.H.; Gates Jr., J.W.; *o-Eugenol*, Organic Syntheses Collected, Vol. 3 (1955).
- [126]. Li, Q.; Lam, L.K.M.; Xun, L.; *Biodegradation* 2011, 22, 1215.
- [127]. Shirasu, N.; Onoder, T.; Nagatomo, K.; Shimohigashi, Y.; Toko, K.; Matsumoto, K.; *Anal. Sci.* 2009, 25, 1095.
- [128]. Yuan, Z.; Chen, B.; Zhao, J.; *Chem. Eng. Sci.* 2011, 66, 5137.
- [129]. Montagnon, T.; Tofi, M.; Vassilikogiannakis, G.; *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 1001.
- [130]. Gandini, A.; Silvestre, A.J.D.; Neto, C.P.; Sousa, A.F.; Gomes, M.J.; *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009, 47, 295.

7 ANEXO A

Tabela A1: Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo de bagaço de laranja analisada por GC x GC/TOF-MS.

Pico	tR1	tR2	Identificação	Fórmula	S	Area %	Classe
1	7,2	2,05	Ácido Propanóico	C₃H₆O₂	832	5,11	ácido
2	7,3	2,17	Pentanona	C ₅ H ₈ O	825	0,64	cetona
3	7,4	1,81	Ácido Propenóico	C ₃ H ₄ O ₂	904	0,27	ácido
4	7,7	2,34	Piridina	C ₅ H ₅ N	949	0,09	nitrogenado
5	8,3	1,85	Ácido Butanóico - isômero 1	C ₄ H ₈ O ₂	876	0,15	ácido
6	8,4	2,52	Hidróxi Butanona	C₄H₈O₂	930	1,02	cetona
7	8,6	3,15	C1 Tetrazol	C ₂ H ₄ N ₄	801	0,11	nitrogenado
8	9	2,74	Ciclobutil Amina	C ₄ H ₉ N	651	0,08	nitrogenado
9	9,1	2,13	Hexanona	C ₆ H ₁₂ O	810	0,01	cetona
10	9,1	2,78	Ciclopentanona- isômero 1	C ₅ H ₈ O	901	0,44	cetona
11	9,8	2,03	Ácido Butanóico - isômero 2	C ₄ H ₈ O ₂	754	0,81	ácido
12	9,9	1,99	Ciclobutil Amina	C ₄ H ₉ N	711	0,56	nitrogenado
13	10	2,03	Ácido Butenóico - isômero 1	C ₄ H ₆ O ₂	805	0,09	ácido
14	10,2	3,00	Furfural - isômero 1	C ₅ H ₄ O ₂	853	0,14	aldeído
15	10,7	2,52	C1-Piridina - isômero 1	C ₆ H ₇ N	890	0,22	nitrogenado
16	10,8	2,66	Hidroxi pentanona	C ₅ H ₁₀ O ₂	826	0,05	cetona
17	11	2,91	Tetrahydro Furanometanol	C ₅ H ₁₀ O ₂	778	0,03	álcool
18	11,2	3,23	Furfural - isômero 2	C₅H₄O₂	921	5,00	aldeído
19	11,2	3,44	Ciclopentenona - isômero 1	C₅H₆O	914	1,66	cetona
20	11,4	2,76	Hidróxi Propanoato de Metila	C ₄ H ₈ O ₃	744	0,14	éster
21	11,4	3,95	C1-Furano	C ₅ H ₆ O	784	0,10	éter
22	11,5	2,29	Pentanol - isômero 1	C ₅ H ₁₂ O	741	0,04	álcool
23	11,5	2,71	Pentanol - isômero 2	C ₅ H ₁₂ O	755	0,02	álcool
24	11,5	3,33	Ciclopentenona - isômero 2	C₅H₆O	920	1,09	cetona
25	12	2,45	Hidróxi Hexanona	C ₆ H ₁₂ O ₂	880	0,19	cetona
26	12,1	2,22	Ácido Butenóico - isômero 2	C ₄ H ₆ O ₂	840	0,04	ácido
27	12,5	1,95	Ácido Pentanóico - isômero 1	C ₅ H ₁₀ O ₂	837	0,07	ácido
28	12,8	2,79	Furanometanol	C₅H₆O₂	952	4,48	álcool
29	12,9	1,97	Ácido Pentanóico - isômero 2	C ₅ H ₁₀ O ₂	845	0,02	ácido
30	13,1	2,76	C1-Piridina - isômero 2	C ₆ H ₇ N	862	0,32	nitrogenado
31	13,5	3,80	Acetóxi Acetona	C₅H₈O₃	950	1,43	cetona
32	13,6	1,22	C1-Pirrolidina - isômero 1	C ₅ H ₁₁ N	808	0,08	nitrogenado
33	14,2	3,57	Ciclopentanodiona - isômero 1	C ₅ H ₄ O ₂	735	0,04	cetona
34	14,3	2,51	C2-Piridina - isômero 1	C ₇ H ₉ N	794	0,02	nitrogenado
35	15,1	2,00	Ácido Pentanóico - isômero 3	C ₅ H ₁₀ O ₂	703	0,02	ácido
36	15,4	2,35	Ácido Pentenóico - isômero 1	C ₅ H ₈ O ₂	804	0,87	ácido
37	15,4	2,68	C2-Piridina - isômero 2	C ₇ H ₉ N	677	0,01	nitrogenado
38	15,4	3,15	C1-Ciclopentenona - isômero 1	C₆H₈O	927	1,47	cetona
39	15,4	3,75	C1-Ciclopentenona - isômero 2	C ₆ H ₈ O	788	0,14	cetona
40	15,5	3,21	Furanil Etanona	C₆H₆O₂	916	2,67	cetona
41	15,7	2,28	Propanodiol	C₃H₈O₂	899	1,01	álcool

42	15,8	4,76	Ácido Hidróxi Butanóico	$C_4H_8O_3$	939	1,61	ácido
43	15,8	5,41	Dihidro Furanona	$C_4H_6O_2$	905	2,30	cetona
44	15,9	2,29	C1-Pirrolidina - isômero 2	$C_5H_{11}N$	672	0,08	nitrogenado
45	15,9	3,03	C1-Furfural - isômero 1	$C_6H_6O_2$	640	0,06	aldeído
46	15,9	4,88	Furanona	$C_4H_4O_2$	946	4,37	cetona
47	15,9	5,44	Ácido Piperidino Carboxílico	$C_6H_{11}NO_2$	535	0,54	nitrogenado
48	16,5	3,88	Ciclopentanodiona - isômero 2	$C_5H_6O_2$	746	0,04	cetona
49	16,6	2,55	Butanoato de Metila	$C_5H_{10}O_2$	726	0,02	éster
50	16,6	3,24	Hidróxi Ciclopentanona	$C_5H_6O_2$	838	0,26	cetona
51	16,8	3,36	Butanodiona	$C_4H_6O_2$	881	0,43	cetona
52	16,8	3,44	Ciclohexenona	C_6H_8O	904	0,43	cetona
53	17,1	2,68	C2-Piridina - isômero 3	C_7H_9N	824	0,07	nitrogenado
54	17,3	4,04	C1-Furanona - isômero 1	$C_5H_6O_2$	907	0,31	cetona
55	17,4	2,32	Ácido Pentenóico - isômero 2	$C_5H_8O_2$	837	0,27	ácido
56	17,5	2,59	C2 Dioxolano Metanol	$C_6H_{12}O_3$	853	0,87	álcool
57	17,7	2,82	Hexenol	$C_6H_{12}O$	710	0,18	álcool
58	17,8	2,78	C2-Piridina - isômero 4	C_7H_9N	759	0,02	nitrogenado
59	18	4,03	C1-Dihidro Furanona - isômero 1	$C_5H_8O_2$	882	0,29	cetona
60	18	4,80	C1-Dihidro Furanona - isômero 2	$C_5H_8O_2$	811	0,06	cetona
61	18,4	2,34	Butanodiamina	$C_4H_{12}N_2$	697	0,02	nitrogenado
62	18,5	1,98	Ácido Pentenóico - isômero 3	$C_5H_{10}O_2$	679	0,02	ácido
63	18,6	4,01	C1-Furfural - isômero 2	$C_6H_6O_2$	916	0,95	aldeído
64	18,7	3,33	C1-Furfural - isômero 3	$C_6H_6O_2$	914	3,38	aldeído
65	18,7	3,53	C1-Ciclopentanona - isômero 2	C_6H_8O	954	1,61	cetona
66	18,7	3,75	Pentanodiona - isômero 1	$C_5H_8O_2$	822	0,35	cetona
67	18,7	4,19	C1-Ciclopentanona - isômero 3	C_6H_8O	900	0,35	cetona
68	18,8	3,03	Pentanodiona - isômero 2	$C_5H_8O_2$	851	0,86	cetona
69	18,9	3,72	Acetóxi Butanona	$C_6H_{10}O_3$	772	0,20	cetona
70	18,9	3,88	Dihidro Metóxi Furanona	$C_5H_6O_3$	855	0,04	cetona
71	19,4	3,17	Furoato de Metila	$C_6H_6O_3$	924	0,67	éster
72	19,4	4,18	C1-Furanona - isômero 2	$C_5H_6O_2$	855	0,48	cetona
73	19,5	4,31	Piranona	$C_5H_4O_2$	804	0,06	cetona
74	19,8	3,04	Hidróxi Butanoato de Metila - isômero 1	$C_5H_{10}O_3$	776	0,25	éster
75	19,8	3,22	Pirazol	$C_3H_4N_2$	770	0,07	nitrogenado
76	19,8	3,62	Ácido Hexenóico	$C_6H_{10}O_2$	772	0,17	ácido
77	19,8	3,71	Hidróxi Butanoato de Metila - isômero 2	$C_5H_{10}O_3$	648	0,10	éster
78	19,9	2,79	Fenol	C_6H_6O	943	2,26	fenol
79	20,1	3,25	Levulato de Metila	$C_6H_{10}O_3$	868	0,25	éster
80	20,3	3,11	C2-Ciclopentanona - isômero 1	$C_7H_{10}O$	814	0,33	cetona
81	20,3	4,59	Hidróxi Dihidro Furanona - isômero 1	$C_4H_6O_3$	835	1,22	cetona
82	20,4	5,28	Hidróxi Dihidro Furanona - isômero 2	$C_4H_6O_3$	811	0,02	cetona
83	20,5	2,90	Acetato de Furfurila	$C_7H_8O_3$	819	0,07	éster
84	20,5	3,29	Ciclohexanodiona - isômero 1	$C_6H_8O_2$	787	0,06	cetona
85	20,7	3,34	Metóxi Piridina	C_6H_7NO	643	0,01	nitrogenado

86	20,7	3,62	C2-Dihidro Furanona	C ₆ H ₈ O ₂	842	0,47	cetona
87	21,2	3,05	Furanil Propanona	C ₇ H ₈ O ₂	831	0,15	cetona
88	21,4	3,54	Pirrol Carboxaldeído	C ₅ H ₅ NO	874	0,04	nitrogenado
89	21,4	3,65	C1-Dihidro Piranona	C ₆ H ₈ O ₂	730	0,04	cetona
90	21,7	2,68	C3-Piridina	C ₈ H ₁₁ N	603	0,03	nitrogenado
91	21,8	3,27	C2-Ciclopentanona - isômero 2	C ₇ H ₁₀ O	799	0,05	cetona
92	22,2	3,67	Ciclohexanodiona - isômero 2	C ₆ H ₆ O ₂	797	0,14	cetona
93	22,2	4,04	C1-Ciclopentanodiona - isômero 1	C ₆ H ₈ O ₂	867	0,55	cetona
94	22,3	3,29	C1-Ciclopentanodiona - isômero 2	C₆H₈O₂	937	1,45	cetona
95	22,6	3,22	Álcool Benzílico	C ₇ H ₈ O	835	0,68	álcool
96	22,8	3,24	C2-Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O	851	0,64	cetona
97	22,8	3,70	C2-Furanodiona	C ₆ H ₆ O ₃	891	0,24	cetona
98	22,9	4,61	C2-Furanona	C₆H₈O₂	892	1,22	cetona
99	23,4	4,76	Tetrahidro Piranona	C ₅ H ₈ O ₂	930	0,40	cetona
100	23,6	3,46	C1-Ciclohexanona - isômero 1	C ₇ H ₁₀ O	881	0,06	cetona
101	23,7	3,50	C1-Fenol - isômero 1	C ₇ H ₈ O	718	0,05	fenol
102	23,8	2,86	C1-Fenol - isômero 2	C ₇ H ₈ O	691	0,23	fenol
103	24,1	2,89	C3-Ciclopentenona - isômero 1	C ₈ H ₁₂ O	795	0,08	cetona
104	24,1	2,98	C2-Hidróxi Furanona - isômero 1	C ₆ H ₈ O ₃	893	0,14	cetona
105	24,2	3,35	Acetofenona	C ₈ H ₈ O	864	0,02	cetona
106	24,8	4,14	C2-Dihidro Furanona	C ₆ H ₈ O ₂	797	0,26	cetona
107	24,9	2,85	C1-Fenol - isômero 3	C ₇ H ₈ O	914	0,40	fenol
108	25,1	3,54	Hidróxi Furanil Etanona	C ₆ H ₆ O ₃	741	0,23	cetona
109	25,3	3,45	C2-Hidróxi Furanona - isômero 2	C ₆ H ₈ O ₃	714	0,08	cetona
110	25,3	5,05	Ciclohexanediona - isômero 3	C ₆ H ₈ O ₂	805	0,03	cetona
111	25,4	3,91	Metóxi Fenol - isômero 1 (guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	876	0,23	fenol
112	25,4	4,30	Pirroledinona	C ₄ H ₇ NO	882	0,27	nitrogenado
113	25,5	3,17	Metóxi Fenol - isômero 2 (mequinol)	C ₇ H ₈ O ₂	935	0,81	fenol
114	25,5	4,84	C1-Pirroledinediona	C₅H₇NO₂	956	2,12	nitrogenado
115	25,6	3,15	C1-Hidróxi Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O ₂	764	0,17	cetona
116	25,6	4,80	Pentanal	C₅H₁₀O	778	5,18	aldeído
117	25,7	3,47	Octenona - isômero 1	C ₈ H ₁₄ O	827	0,05	cetona
118	25,7	4,26	Octenona - isômero 2	C ₈ H ₁₄ O	742	0,09	cetona
119	25,8	3,05	Benzoato de Metila	C ₈ H ₈ O ₂	888	0,28	éster
120	25,9	4,09	C1-Ciclohexanona - isômero 2	C ₇ H ₁₂ O	762	0,04	cetona
121	26,2	3,04	C3-Ciclopentenona - isômero 2	C ₈ H ₁₂ O	718	0,03	cetona
122	26,3	3,35	Ácido Ciclopentenóico	C ₆ H ₈ O ₂	734	0,07	ácido
123	26,6	4,23	Levoglucofenona	C ₆ H ₆ O ₃	678	0,07	derivado de açúcar
124	26,6	4,48	C1-Hidróxi Piranona - isômero 1	C ₆ H ₆ O ₃	871	0,15	cetona
125	26,7	3,69	C1-Hidróxi Piranona - isômero 2	C ₆ H ₆ O ₃	915	0,84	cetona
126	27,1	3,11	C1-Hidróxi Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O ₂	883	0,37	cetona
127	27,4	4,87	Acetil Dihidro Furanona	C ₆ H ₈ O ₃	905	0,42	cetona
128	27,6	3,02	Piridinol	C ₅ H ₅ NO	860	0,64	nitrogenado
129	27,6	3,08	C1-Furanil Propanona - isômero 1	C ₈ H ₁₀ O ₂	845	0,12	cetona

130	28,1	2,85	C2-Fenol - isômero 1	$C_8H_{10}O$	787	0,05	fenol
131	28,1	3,73	Octenona - isômero 3	$C_8H_{14}O$	759	0,09	cetona
132	28,2	3,90	Pentanamina	$C_5H_{13}N$	730	0,05	nitrogenado
133	28,3	2,79	C3-Ciclohexenona	$C_9H_{16}O$	669	0,04	cetona
134	28,3	3,30	C1-Dihidrôxi Dihidro Piranona	$C_6H_8O_4$	794	0,27	cetona
135	28,6	2,77	Ácido Pirazóico	$C_4H_4N_2O_2$	805	0,07	nitrogenado
136	28,6	2,88	C2-Fenol - isômero 2	$C_8H_{10}O$	823	0,09	fenol
137	28,6	4,22	Octanediona	$C_8H_{14}O_2$	868	0,32	cetona
138	28,7	2,50	C5-Piridina	$C_{10}H_{15}N$	848	0,01	nitrogenado
139	29	4,01	C1-Piperidinona	$C_6H_{11}NO$	706	0,06	nitrogenado
140	29,2	2,78	C1-Piridinol	C_6H_7NO	667	0,05	nitrogenado
141	29,5	2,90	C2-Fenol - isômero 3	$C_8H_{10}O$	884	0,20	fenol
142	29,5	3,56	C2-Fenol - isômero 4	$C_8H_{10}O$	617	0,01	fenol
143	30,3	3,49	C1- Furanil Propanona - isômero 2	$C_8H_{10}O_2$	701	0,05	cetona
144	30,4	3,08	C1-Metóxi Fenol	$C_8H_{10}O_2$	854	0,06	fenol
145	30,7	3,06	Ácido Benzóico	$C_7H_6O_2$	919	6,38	ácido
146	30,7	3,84	Piridinona	C_5H_5NO	688	0,01	nitrogenado
147	30,9	4,96	C1-Hidrôxi Dihidro Furanona	$C_5H_8O_3$	945	1,65	cetona
148	31,1	3,76	Deoxi Galactose	$C_6H_{12}O_5$	729	0,12	derivado de açúcar
149	31,2	3,47	C1-Furanil Propanona - isômero 3	$C_8H_{10}O_2$	597	0,01	cetona
150	31,4	3,89	Benzenodiol - isômero 1	$C_6H_6O_2$	899	0,51	fenol
151	31,5	3,12	Benzenodiol - isômero 2	$C_6H_6O_2$	908	2,36	fenol
152	31,6	4,31	Dianidro-glucopiranosose	$C_6H_8O_4$	904	2,79	derivado de açúcar
153	32,7	4,23	C1-Hidrôxi Furfural	$C_6H_6O_3$	860	2,98	aldeido
154	33	3,60	Decanol	$C_{10}H_{22}O$	672	0,03	álcool
155	33,3	4,27	C2-Furano	C_6H_8O	731	0,08	éter
156	34,1	3,52	Metóxi Benzenodiol	$C_7H_8O_3$	678	0,03	fenol
157	34,1	4,05	C1-Benzenodiol - isômero 1	$C_7H_8O_2$	767	0,04	fenol
158	34,2	3,22	C1-Benzenodiol - isômero 2	$C_7H_8O_2$	871	0,12	fenol
159	34,6	3,46	Dihidrôxi Acetofenona	$C_8H_8O_3$	846	0,32	cetona
160	34,8	3,02	C2-Metóxi Fenol	$C_8H_{10}O_2$	761	2,52	fenol
161	34,8	4,10	Indanona	C_9H_8O	844	0,06	cetona
162	35,4	3,55	Benzenodiol - isômero 3	$C_6H_6O_2$	858	1,67	fenol
163	35,5	3,20	C1-Benzenodiol - isômero 3	$C_7H_8O_2$	837	0,15	fenol
164	36,7	4,67	Dihidro Benzodioxina	$C_8H_8O_2$	671	0,36	éter
165	36,1	4,04	Nonanediona	$C_9H_{16}O_2$	760	0,04	cetona
166	37,8	4,86	Benzofuranona	$C_8H_6O_2$	836	0,04	cetona
167	38	3,87	Dimetóxi Fenol	$C_8H_{10}O_3$	869	0,17	fenol
168	38,1	3,71	C2-Benzenodiol - isômero 1	$C_7H_8O_2$	870	0,28	fenol
169	38,5	4,40	Fenil Butanona	$C_{10}H_{12}O$	740	0,02	cetona
170	41,5	3,70	C2-Benzenodiol - isômero 2	$C_8H_{10}O_2$	758	0,02	fenol
171	42,5	3,81	Anidro-Galactosano	$C_6H_8O_4$	680	0,30	derivado de açúcar
172	44	4,88	Anidro-Glucopiranosose (Levoglucoano)	$C_6H_{10}O_5$	875	0,41	derivado de açúcar
173	45,6	4,06	Hidrôxi-Metóxi-Fenil-Propanona	$C_{10}H_{12}O_3$	673	0,02	cetona

Tabela A2: Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo de serragem de eucalipto analisada por GC x GC/TOF-MS.

Pico	¹ t _R	² t _R	Identificação	Fórmula	S	Area %	Classe
1	8,5	1,87	Ácido Butanóico - isômero 1	C ₄ H ₈ O ₂	811	0,12	ácido
2	9	2,8	Ciclopentanona	C ₅ H ₈ O	908	0,37	cetona
3	9,2	3,94	Butanodial	C ₄ H ₆ O ₂	891	0,48	aldeído
4	9,6	2,26	Hexenona - isômero 1	C ₆ H ₁₀ O	921	0,22	cetona
5	9,8	2,01	Ácido Butanóico - isômero 2	C ₄ H ₈ O ₂	831	0,57	ácido
6	11,1	2,44	Metóxi Metil Furano	C ₆ H ₈ O ₂	773	0,04	éter
7	11,3	3,26	Furfural	C₅H₄O₂	920	5,12	aldeído
8	11,3	3,44	Ciclopentenona	C₅H₆O	890	2,45	cetona
9	11,4	2,62	Hidróxi Propanona	C ₃ H ₆ O ₂	709	0,01	cetona
10	11,7	2,26	Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	829	0,02	álcool
11	12,1	2,28	Ácido Butenóico	C ₄ H ₆ O ₂	746	0,25	ácido
12	12,2	2,45	Hidróxi Hexanona	C ₆ H ₁₂ O ₂	904	0,44	cetona
13	12,5	3,64	Butanona	C ₄ H ₈ O	892	0,22	cetona
14	12,6	1,16	Metóxi Propanal	C ₄ H ₈ O ₂	730	0,01	aldeído
15	13	2,77	Furano Metanol	C₅H₆O₂	920	1,51	álcool
16	13,2	1,91	Ácido Pentanóico - isômero 1	C ₅ H ₁₀ O ₂	755	0,03	ácido
17	13,2	3,23	Hexenona - isômero 2	C ₆ H ₁₀ O	767	0,07	cetona
18	13,5	1,14	Ácido Metóxi Acético	C ₃ H ₆ O ₃	856	0,15	ácido
19	13,6	2,67	Metóxi Propanona	C ₄ H ₈ O ₂	736	0,04	cetona
20	13,7	3,15	Acetóxi Propanona	C₅H₈O₃	767	1,84	cetona
21	13,9	3,37	Dihidro Piranona - isômero 1	C ₅ H ₈ O ₂	918	0,15	cetona
22	14	3,04	Hexadienal	C ₆ H ₈ O	786	0,20	aldeído
23	14	2,38	Dimetóxi Tetrahydro Furano	C ₆ H ₁₂ O ₃	829	0,33	éter
24	14,3	3,53	Ciclopentenodiona	C ₅ H ₄ O ₂	815	0,05	cetona
25	14,5	2,74	Tetrahydro Furanometanol	C ₅ H ₁₀ O ₂	861	0,03	álcool
26	14,8	2,62	Acetato de Propila	C ₅ H ₁₀ O ₂	711	0,01	éster
27	15,5	3,2	Furanil Etanona	C₆H₆O₂	864	1,80	cetona
28	15,5	3,13	C1-Ciclopentenona - isômero 1	C ₆ H ₈ O	915	0,78	cetona
29	15,8	1,92	Ácido Pentanóico - isômero 2	C ₅ H ₁₀ O ₂	774	0,06	ácido
30	15,8	2,13	Metóxi Butanol	C ₅ H ₁₂ O ₂	756	0,01	álcool
31	15,9	5,37	Dihidro Furanona (Butirolactona)	C ₄ H ₆ O ₂	927	0,71	cetona
32	16,1	5	Furanona	C ₄ H ₄ O ₂	921	2,79	cetona
33	16,3	3,35	Ciclohexanona	C ₆ H ₁₀ O	851	0,19	cetona
34	16,7	2,29	Ácido Pentenóico - isômero 1	C ₅ H ₈ O ₂	848	0,06	ácido
35	16,8	3,47	Hidróxi Ciclopentenona	C ₅ H ₆ O ₂	877	3,12	cetona
36	17,4	4,06	C1-Furanona - isômero 1	C ₅ H ₆ O ₂	907	0,63	cetona
37	17,6	2,55	C2-Dioxolano Metanol	C ₆ H ₁₂ O ₃	918	0,16	álcool
38	17,6	3,9	C1-Furanodiona	C ₅ H ₄ O ₃	904	0,32	cetona
39	18,1	4,75	C1-Dihidro Furanona - isômero 1	C ₅ H ₈ O ₂	881	0,02	cetona
40	18,4	2,16	Ácido Pentenóico - isômero 2	C ₅ H ₈ O ₂	876	0,07	ácido
41	18,4	4,03	C1-Dihidro Furanona - isômero 2	C ₅ H ₈ O ₂	862	0,06	cetona
42	18,7	3,32	C1-Furfural	C ₆ H ₆ O ₂	888	0,91	aldeído
43	18,8	3,5	C1-Ciclopentenona - isômero 2	C₆H₈O	787	1,22	cetona
44	19	3,03	Ácetóxi Butanona	C ₆ H ₁₀ O ₃	914	0,41	cetona
45	19,1	5	Piranona - isômero 1	C ₅ H ₄ O ₂	851	0,02	cetona
46	19,1	4,22	Acetil Tetrahydro Furanona	C ₇ H ₁₂ O ₂	749	0,09	cetona
47	19,5	4,19	C1-Furanona - isômero 2	C ₅ H ₆ O ₂	886	0,64	cetona
48	19,5	3,14	Furoato de Metila	C ₆ H ₆ O ₃	923	0,20	éster
49	19,7	4,22	Piranona - isômero 2	C ₅ H ₄ O ₂	786	0,16	cetona
50	19,9	2,79	Fenol	C ₆ H ₆ O	940	0,64	fenol
51	20,2	3,21	Oxopentanoato de Metila (Levulato Metila)	C ₆ H ₁₀ O ₃	908	0,31	éster
52	20,3	2,96	Benzofurano	C ₈ H ₆ O	796	0,10	éter
53	20,4	3,07	C2-Ciclopentenona - isômero 1	C ₇ H ₁₀ O	859	0,49	cetona
54	20,5	2,9	Acetato de Furfurila	C ₇ H ₈ O ₃	910	0,14	éster
55	20,9	1,97	Ácido Hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	828	0,02	ácido

56	21,2	3,06	Furanil Propanona	$C_7H_8O_2$	802	0,13	cetona
57	21,6	4,04	Dihidro Hidróxi Furanona - isômero 1	$C_4H_6O_3$	829	1,20	cetona
58	21,6	2,84	Metóxi Penteno	$C_6H_{12}O$	753	0,06	éter
59	21,7	3,59	C1-Dihidro Piranona - isômero 1	$C_6H_8O_2$	691	0,15	cetona
60	21,8	3,28	C2-Ciclopentenona - isômero 2	$C_7H_{10}O$	817	0,07	cetona
61	22	4,57	C1-Dihidro Furanodiona	$C_5H_6O_3$	936	0,20	cetona
62	22,1	3,99	C1-Hidroxi Ciclopentenona	$C_6H_8O_2$	741	0,12	cetona
63	22,3	3,3	C1-Ciclopentanodiona	$C_6H_8O_2$	936	0,72	cetona
64	22,4	3,35	Ciclohexanodiona - isômero 1	$C_6H_8O_2$	810	1,70	cetona
65	22,6	4,69	C2-Furanona - isômero 1	$C_6H_8O_2$	783	0,05	cetona
66	22,6	4,77	Dihidro Piranona - isômero 2	$C_5H_6O_2$	893	0,08	cetona
67	22,7	3,16	Hexenona - isômero 3	$C_6H_{10}O$	813	0,07	cetona
68	22,8	3,16	C1-Acetil Furano	$C_7H_8O_2$	917	0,19	cetona
69	22,9	3,21	C2-Ciclopentenona - isômero 1	$C_7H_{10}O$	853	0,39	cetona
70	23,1	4,6	C1-Furanona - isômero 3	$C_5H_6O_2$	936	0,64	cetona
71	23,4	2,97	C4-Tetrahidro Furano	$C_8H_{16}O$	759	0,14	éter
72	23,6	2,73	C2-Dioxanil Etanol	$C_8H_{16}O_3$	701	0,09	álcool
73	23,6	4,43	Hidróxi Ciclohexenona	$C_6H_8O_2$	741	0,15	cetona
74	23,7	3,44	C1 Ciclohexenona	$C_7H_{10}O$	886	0,03	cetona
75	23,9	2,85	C1-Fenol - isômero 1	C_7H_8O	934	0,48	fenol
76	23,9	3,55	C3-Ciclohexano	C_9H_{18}	687	0,71	hidrocarboneto
77	24,2	2,87	C3-Ciclopentenona - isômero 1	$C_8H_{12}O$	793	0,04	cetona
78	24,3	3,32	Fenil Etanona (Acetofenona)	C_8H_8O	823	0,03	cetona
79	24,6	3,87	Tetrahidro Pirano Metanol	$C_6H_{12}O_2$	735	0,69	álcool
80	24,8	3,42	Octenol	$C_8H_{16}O$	742	0,31	álcool
81	24,9	4,27	Furano Dicarboxaldeído	$C_6H_4O_3$	762	0,02	aldeído
82	24,9	2,99	Octenona - isômero 1	$C_8H_{14}O$	783	0,14	cetona
83	25	4,11	C2-Dihidro Furanona	$C_6H_8O_2$	831	0,91	cetona
84	25	2,86	C1-Fenol - isômero 2	C_7H_8O	894	0,42	fenol
85	25,4	3,48	C2-Hidróxi Furanona	$C_6H_8O_3$	707	0,64	cetona
86	25,4	5,02	Ciclohexanodiona - isômero 2	$C_6H_8O_2$	864	0,06	cetona
87	25,5	3,42	Octenona - isômero 2	$C_8H_{14}O$	720	0,08	cetona
88	25,5	3,91	Metóxi Fenol - isômero 1	$C_7H_8O_2$	939	1,73	fenol
89	25,8	3,05	Benzoato de metila	$C_8H_8O_2$	830	0,09	éster
90	25,8	3,44	Octenona - isômero 3	$C_8H_{14}O$	795	0,15	cetona
91	25,8	4,21	Octenona - isômero 4	$C_8H_{14}O$	720	0,01	cetona
92	26,1	3,03	C2-Furfural	$C_7H_8O_2$	738	0,06	aldeído
93	26,2	3,5	C1-Ciclohexanodiona	$C_7H_{10}O_2$	710	0,12	cetona
94	26,2	3,35	C2-Ciclohexenona - isômero 1	$C_8H_{12}O$	713	0,13	cetona
95	26,3	3,47	C1-Furanona - isômero 4	$C_5H_6O_2$	734	0,30	cetona
96	26,3	3,03	C3-Ciclopentenona - isômero 2	$C_8H_{12}O$	761	0,08	cetona
97	26,4	2,95	Fenil Propenal	C_9H_8O	776	0,09	aldeído
98	26,6	4,11	C2-Furanona - isômero 2	$C_6H_8O_2$	800	0,10	cetona
99	26,8	4,23	C2-Ciclohexenona - isômero 2	$C_8H_{12}O$	700	0,13	cetona
100	27	3,58	C1-Hidróxi Piranona (Maltol)	$C_6H_6O_3$	899	0,90	cetona
101	27,1	3,61	C1-Pirroledinodiona	$C_5H_7NO_2$	752	0,61	nitrogenado
102	27,2	3,88	C2-Hidróxi Ciclopentenona - isômero 1	$C_7H_{10}O_2$	761	0,44	cetona
103	27,3	3,14	C2-Hidróxi Ciclopentenona - isômero 2	$C_7H_{10}O_2$	931	0,99	cetona
104	27,4	3,77	Octanodiona	$C_8H_{14}O_2$	766	0,12	cetona
105	27,4	4,38	C2-Ciclopentanodiona	$C_7H_{10}O_2$	733	0,03	cetona
106	27,7	3,05	C1-Furanil Propanona	$C_8H_{10}O_2$	711	0,03	cetona
107	27,8	4,66	Acetil Dihidro Furanona	$C_6H_8O_3$	875	0,64	cetona
108	28,2	4,3	C1-Dihidro Piranona - isômero 2	$C_6H_8O_2$	707	0,04	cetona
109	28,2	2,83	C2-Fenol - isômero 1	$C_8H_{10}O$	783	0,05	fenol
110	28,3	2,77	C3-Dioxolano	$C_6H_{12}O_2$	708	0,16	éter
111	28,5	3,35	Dimetóxi Benzeno	$C_8H_{10}O_2$	730	0,05	éter
112	28,6	4,3	Heptenona	$C_7H_{12}O$	768	0,04	cetona
113	28,7	2,86	C2-Fenol - isômero 2	$C_8H_{10}O$	866	0,33	fenol
114	29,7	2,88	C2-Fenol - isômero 3	$C_8H_{10}O$	829	0,21	fenol
115	29,9	3,82	C2-Ciclohexenona - isômero 3	$C_8H_{12}O$	720	0,07	cetona

116	30	3,41	C2-Ciclohexadienona	C ₈ H ₁₀ O	753	0,04	cetona
117	30	3,06	C1-Metóxi Fenol - isômero 1	C ₈ H ₁₀ O ₂	883	0,17	fenol
118	30,4	4,49	Dihidro Hidróxi Furanona - isômero 2	C ₄ H ₆ O ₃	904	0,40	cetona
119	30,6	3,02	Ácido Benzóico	C₇H₆O₂	936	2,03	ácido
120	30,8	3,78	C1-Metóxi Fenol - isômero 2	C₈H₁₀O₂	875	1,48	fenol
121	31,1	3,11	C1-Dihidróxi Piranona	C ₆ H ₆ O ₄	810	0,16	cetona
122	31,3	2,95	C3-Fenol - isômero 1	C ₉ H ₁₂ O	861	0,03	fenol
123	31,6	3,92	Benzenodiol - isômero 1	C₆H₆O₂	925	1,98	fenol
124	31,7	4,79	Hidróxi Metil Dihidro Furanona	C₅H₈O₃	938	1,03	cetona
125	31,8	3,08	Benzenodiol - isômero 2	C₆H₆O₂	748	3,74	fenol
126	32,1	4,2	Dianidro Glucopiranosose	C₆H₈O₄	923	1,70	Der. de açúcar
127	32,5	4,27	Anidro Galactosano - isômero 1	C₆H₈O₄	865	2,03	Der. de açúcar
128	32,6	5,03	Anidro Galactosano - isômero 2	C ₆ H ₈ O ₄	817	0,18	Der. de açúcar
129	33	3,19	C1-Dimetóxi Benzeno	C ₉ H ₁₂ O ₂	885	0,11	éter
130	33	2,9	C3-Fenol - isômero 2	C ₉ H ₁₂ O	836	0,02	fenol
131	33,1	4,09	Hidróxi Metil Furfural	C₆H₆O₃	873	1,05	aldeído
132	33,2	2,88	C3-Fenol - isômero 3	C ₉ H ₁₂ O	768	0,01	fenol
133	33,4	4,38	Anidro Galactosano - isômero 3	C ₆ H ₈ O ₄	769	0,41	Der. de açúcar
134	33,6	4,17	C3-Ciclohexenona	C ₉ H ₁₄ O	743	0,03	cetona
135	34,2	3,56	Metóxi Benzenodiol	C₇H₈O₃	939	1,14	fenol
136	34,3	3,24	C1-Benzenodiol - isômero 1	C₇H₈O₂	923	1,23	fenol
137	34,6	4,27	Dihidróxi Fenil Etanona	C ₈ H ₈ O ₃	726	0,04	cetona
138	34,8	3,79	C1-Dimetóxi Benzeno	C ₉ H ₁₂ O ₂	781	0,38	éter
139	34,9	4,08	Dihidro Indenona	C ₉ H ₈ O	912	0,19	cetona
140	34,8	3,79	C2-Metóxi Fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	938	0,72	fenol
141	35,6	3,53	Benzenodiol - isômero 3	C₆H₆O₂	914	1,54	fenol
142	35,8	3,17	C1-Benzenodiol - isômero 2	C ₇ H ₈ O ₂	928	0,63	fenol
143	36,3	3,82	Acetóximetil Furaldeído	C ₈ H ₈ O ₄	914	0,18	aldeído
144	36,3	2,96	C4-Hidróxi ciclopentenona	C ₉ H ₁₄ O ₂	794	0,03	cetona
145	36,4	3,54	Trimetóxi Benzeno - isômero 1	C ₉ H ₁₂ O ₃	812	0,26	éter
146	36,5	3,66	Hidróxi Benzaldeído	C ₇ H ₆ O ₂	858	0,57	aldeído
147	36,9	3,11	C2-Dimetóxi Benzeno - isômero 1	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	783	0,01	éter
148	36,9	4,58	Dihidro Benzodioxina	C ₈ H ₈ O ₂	712	0,09	éter
149	38	4,81	Benzofuranona	C ₈ H ₆ O ₂	842	0,23	cetona
150	38,4	3,65	C1-Benzenodiol - isômero 3	C ₇ H ₈ O ₂	907	0,20	fenol
151	38,6	2,9	C2-Dimetóxi Benzeno - isômero 2	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	750	0,02	éter
152	38,8	3,69	C3-Metóxi Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	799	0,31	fenol
153	39,7	4,08	C2-Benzenodiol - isômero 2	C ₈ H ₁₀ O ₂	748	0,10	fenol
154	39,7	3,25	C2-Benzenodiol - isômero 1	C ₈ H ₁₀ O ₂	863	0,17	fenol
155	40,2	3,72	C1-Hidróxi Benzaldeído	C ₈ H ₈ O ₂	758	0,08	aldeído
156	40,3	3,85	Hidróxi Fenil Etanona	C ₈ H ₈ O ₂	832	0,08	cetona
157	40,3	4,15	Hidróxi Metóxi Benzaldeído	C ₈ H ₈ O ₃	903	0,50	fenol
158	41,1	3,82	Acetomanosano	C₉H₁₄O₅	869	1,23	Der. de açúcar
159	41,4	3,61	Hidróxi Benzoato de Metila	C ₈ H ₈ O ₃	878	0,10	éster
160	42,2	3,74	Trimetóxi Benzeno - isômero 2	C ₉ H ₁₂ O ₃	778	0,97	éter
161	42,4	3,41	Trihidróxi Fenil Etanona	C ₈ H ₈ O ₄	720	0,16	cetona
162	43,9	4,13	Hidróxi Metóxi Fenil Etanona	C ₉ H ₁₀ O ₃	905	0,54	cetona
163	45,1	4,81	Dihidro Hidróxi Benzopiranona	C₉H₈O₃	711	1,03	cetona
164	45,1	3,86	Hidróxi Metóxi Benzoato de Metila	C ₉ H ₁₀ O ₄	864	0,09	éster
165	45,7	4,12	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	831	0,49	cetona
166	46	4,61	Levoglucosano	C₆H₁₀O₅	904	17,74	Der. de açúcar
167	46,6	3,42	Acetil Acetomanosano	C ₁₁ H ₁₆ O ₆	757	0,05	Der. de açúcar
168	47	4,87	Hidróxi Benzopiranona	C ₉ H ₆ O ₃	841	0,07	cetona
169	49,3	4,46	Anidro glucofuranose	C ₆ H ₁₀ O ₅	770	0,11	Der. de açúcar
170	50,2	4,08	Ácido Hidróxi Metóxi Acético	C ₉ H ₁₀ O ₄	762	0,11	ácido
171	50,6	4,87	Dimetóxi Hidróxi Benzaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	781	0,80	aldeído
172	53,2	4,78	Dimetóxi Hidróxi Fenil Etanona	C₁₀H₁₂O₄	847	1,90	cetona
173	58,8	3,22	Dimetóxi Hidróxi Fenil Propenal	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	793	0,06	aldeído

Tabela A3: Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo de casca de arroz analisada por GC x GC/TOF-MS.

Pico	1 ^t _R	2 ^t _R	Identificação	Fórmula	S	Area %	Classe
1	6,0	6,06	Pental	C ₅ H ₈ O	844	0,52	aldeído
2	6,3	3,51	C1-Benzeno (Tolueno)	C₇H₈	949	10,91	hidrocarboneto
3	6,5	4,54	Hidróxi Butanona	C₄H₈O₂	965	1,59	cetona
4	6,8	5,7	Ciclopentanona	C ₅ H ₈ O	852	0,19	cetona
5	7,0	6,83	Butanodial	C ₄ H ₆ O ₂	947	0,11	aldeído
6	9,2	6,48	Ciclopentenona	C₅H₆O	908	1,48	cetona
7	9,2	5,96	Furfural	C₅H₄O₂	944	1,56	aldeído
8	10,3	5,26	Furanometanol	C₅H₆O₂	904	1,01	álcool
9	10,5	4,06	C2 Benzeno (Etilbenzeno)	C₈H₁₀	952	6,96	hidrocarboneto
10	10,8	4,01	C2 Benzeno (Xileno)	C ₈ H ₁₀	912	0,12	hidrocarboneto
11	11,0	6,22	Acetoxi propanona	C ₅ H ₈ O ₃	890	0,58	cetona
12	11,0	6,14	C1 Furanona (isômero 1)	C ₅ H ₆ O ₂	787	0,58	cetona
13	11,7	7,1	Ciclopentenodiona	C ₅ H ₄ O ₂	841	0,14	cetona
14	12,8	6,15	C1 Ciclopentenona (isômero 1)	C ₆ H ₆ O	947	0,69	cetona
15	13,0	9,56	Dihidro furanona (Butirolactona)	C ₄ H ₆ O ₂	959	0,45	cetona
16	13,0	6,24	Furanil Etanona	C ₆ H ₆ O ₂	919	0,60	cetona
17	13,2	9,88	Furanona (isômero 1)	C ₄ H ₄ O ₂	957	0,27	cetona
18	13,5	9,86	Furanona (isômero 2)	C ₄ H ₄ O ₂	749	0,01	cetona
19	13,7	3,55	Hidróxi Butenona TMS	C ₇ H ₁₄ O ₂ Si	797	0,21	cetona
20	13,7	6,67	Ciclopentanodiona	C₅H₆O₂	869	3,07	cetona
21	14,0	6,96	Ciclohexenona	C ₆ H ₈ O	893	0,07	cetona
22	14,3	3,57	C2 Hidróxi Dihidro Furanona TMS	C ₉ H ₁₈ O ₃ Si	684	0,44	cetona
23	14,5	3,03	Ácido Pentanóico TMS	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	752	0,04	ácido
24	14,5	8,42	C1 Furanona (isômero 2)	C ₅ H ₆ O ₂	882	0,41	cetona
25	15,7	6,78	C1 Furfural	C ₆ H ₆ O ₂	881	0,97	aldeído
26	15,8	7,14	C1 Ciclopentenona (isômero 2)	C ₆ H ₈ O	933	0,74	cetona
27	16,0	6,2	Hidróxi Acetato Butanona	C ₆ H ₁₀ O ₃	856	0,55	cetona
28	16,5	6,43	Furoato de Metila	C ₆ H ₆ O ₃	890	0,05	éster
29	16,5	8,71	C1 Furanona (isômero 3)	C ₅ H ₆ O ₂	862	0,34	cetona
30	16,7	3,27	Iso- Propanol TMS	C ₉ H ₂₂ O ₂ Si	779	0,08	álcool
31	17,3	6,29	C2 Ciclopentenona (isômero 1)	C ₇ H ₁₀ O	847	0,15	cetona
32	17,7	6,13	C2 Ciclopentenona (isômero 2)	C ₇ H ₁₀ O	864	0,07	cetona
33	17,7	7,53	Heptenona	C ₇ H ₁₂ O	893	0,39	cetona
34	17,8	3,78	Furanometanol TMS	C₈H₁₄O₂Si	919	2,33	álcool
35	18,2	6,2	Furanil Propanona	C ₇ H ₈ O ₂	706	0,01	cetona
36	19,0	6,6	C1 Ciclopentanodiona	C ₆ H ₈ O ₂	897	0,73	cetona
37	19,2	7,6	Ciclohexenodiona	C ₆ H ₆ O ₂	829	0,20	cetona
38	19,3	2,73	Ácido Etanodióico di TMS	C ₈ H ₁₈ O ₄ Si ₂	693	0,05	ácido
39	19,7	7,78	C2 Furanodiona	C ₆ H ₆ O ₃	870	0,04	cetona
40	20,0	9,83	C1 Furanona (isômero 4)	C ₅ H ₆ O ₂	922	0,10	cetona
41	20,7	3,93	Fenol TMS	C₉H₁₄O₂Si	876	4,78	fenol
42	21,0	7,25	C3 Furano	C ₇ H ₁₀ O	728	0,01	éter
43	21,7	7	C2 Ciclopentenona (isômero 3)	C ₇ H ₁₀ O	817	0,08	cetona
44	21,8	5,63	C1 Fenol (cresol)	C ₇ H ₈ O	914	0,30	fenol
45	22,0	7,31	Hidróxi Furanil Etanona	C ₆ H ₆ O ₃	887	0,06	cetona
46	22,2	2,96	Ácido Propanodióico di TMS	C₉H₂₀O₄Si₂	736	1,30	ácido
47	22,7	7,09	Octenona	C ₈ H ₁₄ O	822	0,14	cetona
48	22,8	7,19	C1 Ciclopentanodiona	C ₇ H ₁₀ O ₂	700	0,05	cetona
49	23,3	8,75	C2 furanone	C ₆ H ₈ O ₂	808	0,04	cetona
50	23,5	7,43	Maltol (C1 Hidróxi piranona)	C ₆ H ₆ O ₃	873	0,25	cetona
51	23,8	6,28	C2 Hidróxi Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O ₂	791	0,10	cetona
52	24,7	3,89	Fenil Metoxi TMS	C₁₀H₁₆O₂Si	826	1,28	álcool
53	25,2	3,92	C1 Fenol TMS (isômero 1)	C₁₀H₁₆O₂Si	894	1,19	fenol
54	25,7	4,72	Tetrahidro furanil metóxi, TMS	C₈H₁₈O₂Si	738	1,38	álcool
55	25,7	3,97	C1 Fenol TMS (isômero 2)	C₁₀H₁₆O₂Si	866	1,90	fenol
56	26,2	2,97	Etanodiol di TMS	C ₈ H ₂₂ O ₂ Si ₂	819	0,88	álcool

57	26,3	5,77	C2 Fenol	C ₈ H ₁₀ O	881	0,20	fenol
58	26,7	4,21	C3 Furano	C ₇ H ₁₀ O	701	0,93	éter
59	27,5	6,21	C1 Metóxi Fenol (creosol)	C₈H₁₀O₂	906	1,16	fenol
60	28,0	6,32	Benzenodiol	C ₆ H ₆ O ₂	866	0,11	fenol
61	28,2	9,09	Dianidro glicopiranosose	C ₆ H ₈ O ₄	832	0,14	Der. de açúcar
62	28,3	5,48	Ácido Hexenóico TMS	C₉H₁₈O₂Si	718	3,20	ácido
63	28,5	6,33	Dimetóxi Tetrahidro Furano	C ₆ H ₁₂ O ₃	690	0,15	éter
64	28,5	3,85	C2 Fenol TMS (isômero 1)	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ Si	657	0,28	fenol
65	28,7	9,37	Anidro manosan	C ₆ H ₈ O ₄	689	0,09	Der. de açúcar
66	28,8	6,36	Acetato Fenil Vinil	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	876	0,74	éster
67	29,0	9,08	Anidro manosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	787	0,29	Der. de açúcar
68	29,2	3,96	C2 Fenol TMS(isômero 2)	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ Si	714	0,67	fenol
69	29,2	4,62	Octanol TMS	C ₁₁ H ₂₆ O ₂ Si	734	0,91	álcool
70	29,3	4,68	Metóxi Fenol TMS (guaiacol)	C₁₀H₁₆O₂Si	911	14,21	fenol
71	30,0	4,72	Ácido Hexanóico, TMS	C ₉ H ₁₈ O ₃ Si	760	0,20	ácido
72	30,2	4,62	Acido Benzóico TMS	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Si	825	0,12	ácido
73	31,5	8,63	Dihidro Indenona (Indanona)	C ₉ H ₈ O	786	0,12	cetona
74	31,7	6,01	C2 Metóxi Fenol (etil guaiacol)	C ₉ H ₁₂ O ₂	808	0,28	fenol
75	32,5	4,93	Ácido Benzenoacético TMS	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si	792	0,04	ácido
76	33,2	6,67	Metóxi vinil Fenol (vinil guaiacol)	C ₉ H ₁₀ O ₂	890	0,67	fenol
77	33,7	3,67	Benzenodiol di TMS (isômero 1)	C₁₂H₂₂O₂Si₂	865	10,52	fenol
78	33,8	5,61	Ácido Furano Acético TMS	C ₉ H ₁₄ O ₃ Si	684	0,15	ácido
79	34,2	4,61	Dietóxi Hexano	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	692	0,22	éter
80	34,8	7,98	Dimetóxi Fenol (Siringol)	C ₆ H ₁₀ O ₃	823	0,23	fenol
81	35,8	5,29	Hidróxi Benzaldeído TMS	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Si	832	0,58	aldeído
82	36,3	4,58	Fenil Etóxi TMS	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ Si	757	0,10	álcool
83	36,8	8,71	Etóxi Propenil Fenol	C ₈ H ₈ O ₃	838	0,61	fenol
84	37,3	5,48	Ácido Octenóico TMS	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ Si	668	0,41	ácido
85	37,3	3,55	Benzenodiol di TMS (isômero 2)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	800	0,83	fenol
86	37,7	5,27	Hidróxi Acetofenona TMS (isômero 1)	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si	801	0,24	cetona
87	39,0	6,73	Metóxi Propenil Fenol (isoeugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	845	0,22	fenol
88	39,8	5,44	Hidróxi Acetofenona TMS (isômero 2)	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si	799	0,12	cetona
89	39,8	3,54	C1 Benzenodiol di TMS	C₁₃H₂₄O₂Si₂	749	2,42	fenol
90	40,3	8,67	Hidróxi Metóxi Acetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₃	802	0,11	cetona
91	40,3	3,62	C4 Ciclohexenol TMS	C₁₃H₂₆O₂Si	702	2,18	álcool
92	42,2	4,55	Pentanodiol di TMS	C ₁₁ H ₂₈ O ₂ Si ₂	737	0,08	álcool
93	42,2	8,53	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	769	0,08	cetona
94	42,2	4,83	Metóxi Propenil Fenol TMS	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si	813	0,23	fenol
95	42,5	5,99	Hidróxi Metóxi Benzaldeído TMS (vanilina TMS)	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ Si	859	0,36	aldeído
96	43,3	3,68	Ácido Hidróxi Furano Acético di TMS	C ₁₂ H ₂₂ O ₄ Si ₂	634	0,34	ácido
97	43,3	3,41	Benzenotriol TMS	C ₁₅ H ₃₀ O ₃ Si ₃	758	0,49	fenol
98	43,5	5	C2 Metóxi Fenol TMS	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ Si	721	0,09	fenol
99	45,3	4,5	Ácido Hidróxi Benzóico di TMS	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ Si ₂	715	0,88	ácido
100	47,3	6,05	C1 Furanil Propanona	C ₈ H ₁₀ O ₂	731	0,05	cetona
101	49,7	9,47	Hidróxi metóxi Fenil Propenal	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	768	0,23	aldeído
102	51,2	4,27	Ácido Hidróxi Hidrocinâmico di TMS	C ₁₅ H ₂₆ O ₃ Si ₂	801	0,35	ácido
103	51,8	5,66	Hidróxi Fenil Propenoato de metila TMS	C ₁₃ H ₁₈ O ₃ Si	782	0,08	éster
104	53,7	6,53	Hidróxi Metóxi Fenil Propenal TMS	C ₁₃ H ₁₈ O ₃ Si	786	0,28	aldeído
105	55,7	4,69	Ácido Hidróxi Metóxi Benzenopropanóico di TMS	C ₁₆ H ₂₈ O ₄ Si ₂	749	0,20	ácido
106	60,3	3,54	Ácido Hexadecanóico TMS	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	839	0,24	ácido

Tabela A4: Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo de palha de cana de açúcar analisada por GC × GC/TOF-MS.

Pico	¹ t _R	² t _R	Identificação	Fórmula	S	Area %	Classe
1	6,5	3,46	Tolueno	C₇H₈	926	2,18	hidrocarboneto
2	7,5	5,04	Ciclopentanona	C ₅ H ₈ O	926	0,58	cetona
3	7,5	2,97	Ácido Propenóico TMS	C₆H₁₂O₂Si	927	1,12	ácido
4	8,0	2,88	Ácido Propanóico TMS	C₆H₁₄O₂Si	916	4,72	ácido
5	8,3	5,63	Furfural - isômero 1	C ₅ H ₄ O ₂	911	0,75	aldeído
6	9,2	6,11	Furfural - isômero 2	C₅H₄O₂	950	19,41	aldeído
7	9,3	6,41	C1-Furano	C₅H₆O	815	2,55	éter
8	9,7	6,45	Ciclopentenona	C ₅ H ₈ O	740	0,07	cetona
9	9,7	2,81	Ácido Butanóico TMS	C ₇ H ₁₆ O ₂ Si	836	0,13	ácido
10	10,5	5,31	Furano Metanol	C ₅ H ₆ O	863	0,09	álcool
11	10,5	4,07	C2-Benzeno	C ₈ H ₁₀	871	0,27	hidrocarboneto
12	11,0	5,98	C2-Furano	C ₆ H ₈ O	748	0,07	éter
13	11,0	6,21	C1-Furanona - isômero 1	C ₅ H ₆ O ₂	928	0,40	cetona
14	11,7	7,18	Ciclopentenodiona	C ₅ H ₄ O ₂	824	0,33	cetona
15	12,8	6,20	C1-Ciclopentenona - isômero 1	C ₆ H ₈ O	954	0,87	cetona
16	13,2	9,54	Dihidro Furanona (Butirolactona)	C ₄ H ₆ O ₂	874	0,15	cetona
17	13,2	6,23	Furanil Etanona	C₆H₆O₂	923	1,01	cetona
18	13,2	9,88	Furanona	C₄H₄O₂	960	3,09	cetona
19	13,7	6,60	Hidróxi Ciclopentenona	C ₂ H ₆ O ₂	884	0,36	cetona
20	13,7	3,63	Hidróxi Butenona TMS - isômero 1	C ₇ H ₁₄ O ₂ Si	887	0,63	cetona
21	14,0	3,00	Ácido Pentanóico TMS - isômero 1	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	756	0,06	ácido
22	14,2	6,90	Ciclohexenona	C ₆ H ₈ O ₂	889	0,27	cetona
23	14,5	5,62	C2-Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O	820	0,08	cetona
24	14,5	3,07	Ácido Pentanóico TMS - isômero 2	C ₈ H ₁₈ O ₂ Si	802	0,11	ácido
25	14,5	8,50	C1-Furanona - isômero 2	C ₅ H ₆ O ₂	903	0,81	cetona
26	14,8	3,75	Hidróxi Butenona TMS - isômero 2	C₇H₁₄O₂Si	764	2,19	cetona
27	15,5	6,79	Ciclohexenodiona - isômero 1	C ₆ H ₆ O ₂	754	0,05	cetona
28	15,8	7,24	C1-Ciclopentenona - isômero 2	C ₆ H ₈ O	927	0,31	cetona
29	15,8	6,72	C1- Furfural	C₆H₆O₂	937	1,29	aldeído
30	16,3	3,35	Ácido Pentenóico TMS - isômero 1	C ₈ H ₁₆ O ₂ Si	806	0,37	ácido
31	16,5	6,53	Furanil Hidróxi Etanona	C ₆ H ₆ O ₃	782	0,08	cetona
32	16,5	8,83	C1-Furanona - isômero 3	C ₅ H ₆ O ₂	841	0,41	cetona
33	17,0	5,50	Fenol	C ₆ H ₆ O	773	0,08	fenol
34	17,3	6,38	C2-Ciclopentenona - isômero 2	C ₇ H ₁₀ O	836	0,05	cetona
35	17,3	7,25	Piranodiona	C ₅ H ₄ O ₃	811	0,20	cetona
36	17,8	7,52	C2-Dihidro Furanona	C ₆ H ₈ O ₂	813	0,31	cetona
37	17,8	3,82	Furano Metanol TMS - isômero 1	C₈H₁₄O₂Si	925	4,57	álcool
38	18,0	3,48	Ácido Pentenóico TMS - isômero 3	C ₈ H ₁₆ O ₂ Si	773	0,79	ácido
39	18,2	6,28	Furanil Propanona	C ₇ H ₈ O ₂	733	0,10	cetona
40	18,7	7,68	Ciclohexenodiona - isômero 2	C ₆ H ₆ O ₂	713	0,06	cetona
41	19,2	7,70	C1-Ciclohexenona	C ₇ H ₁₀ O	721	0,18	cetona
42	19,7	6,60	C1-Furanil Etanona	C ₇ H ₈ O ₂	759	0,08	cetona
43	19,7	6,70	C2-Ciclopentenona - isômero 3	C ₇ H ₁₀ O	847	0,29	cetona
44	19,7	3,71	Ácido Pentenóico TMS - isômero 2	C ₈ H ₁₆ O ₂ Si	768	0,57	ácido
45	20,7	3,98	Fenol TMS	C₉H₁₄OSi	855	1,93	fenol
46	21,7	8,90	Hexenona	C ₇ H ₁₂ O	813	0,20	cetona
47	21,8	4,08	Ácido Furano Carboxílico TMS - isômero 1	C ₈ H ₁₂ O ₃ Si	812	0,08	ácido
48	21,8	3,27	Ácido Hexanóico TMS - isômero 1	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	815	0,10	ácido
49	22,2	3,01	Etileno Glicol di TMS	C₈H₂₂O₂Si₂	852	3,07	álcool
50	22,3	6,50	Metóxi Fenol (Guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	837	0,06	fenol
51	23,0	6,95	C2-Ciclohexenona	C ₈ H ₁₂ O	686	0,05	cetona
52	23,2	2,75	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	830	0,06	hidrocarboneto
53	23,3	9,18	Levoglucofenona	C ₆ H ₆ O ₃	824	0,37	Der. de açúcar
54	23,5	7,51	C1-Hidróxi Piranona (Maltol)	C ₆ H ₆ O ₃	886	0,27	cetona
55	23,7	5,19	Furano Metanol TMS - isômero 2	C ₈ H ₁₄ O ₂ Si ₂	727	0,93	álcool
56	24,2	3,93	Metóxi Etóxi TMS	C₆H₁₆O₂Si	752	1,29	álcool

57	24,5	4,72	Furano Metanol TMS - isômero 3	C ₈ H ₁₄ O ₂ Si	787	0,10	álcool
58	24,7	3,93	C1-Fenol TMS - isômero 1	C ₁₀ H ₁₆ OSi	888	0,76	fenol
59	25,2	5,27	Furano Metanol TMS - isômero 4	C ₈ H ₁₄ O ₂ Si	761	0,09	álcool
60	25,2	3,96	C1-Fenol TMS - isômero 2	C ₁₀ H ₁₆ OSi	910	0,67	fenol
61	25,7	4,01	C1-Fenol TMS - isômero 3	C₁₀H₁₆OSi	885	1,89	fenol
62	26,7	4,24	C3-Furano	C₇H₁₀O	698	1,81	éter
63	27,5	4,09	Ácido Furano Carboxílico TMS - isômero 2	C ₉ H ₁₄ O ₃ Si	690	0,10	ácido
64	28,0	4,57	Benzenodiol mono TMS	C₉H₁₄O₂Si	860	0,12	fenol
65	28,0	4,95	Ácido Hexadienóico TMS	C₉H₁₆O₂Si	794	3,82	ácido
66	28,3	3,10	Ácido Propanodióico di TMS	C ₉ H ₂₀ O ₄ Si ₂	784	0,11	ácido
67	28,3	5,52	Ácido Hexenóico TMS - isômero 1	C ₉ H ₁₈ O ₂ Si	736	0,12	ácido
68	28,3	5,68	Ácido Hexenóico TMS - isômero 2	C₉H₁₈O₂Si	760	10,36	ácido
69	28,8	6,42	Dihidro Benzofurano	C ₈ H ₈ O	816	0,15	éter
70	29,0	3,03	Ácido Hexenodióico di TMS	C ₁₂ H ₂₄ O ₄ Si ₂	764	0,16	ácido
71	29,0	5,68	C1-Ciclohexenol TMS	C ₁₀ H ₂₀ OSi	704	0,94	álcool
72	29,2	9,06	C1-Hidróxi Furfural	C ₆ H ₆ O ₃	781	0,18	aldeído
73	29,2	3,99	C2-Fenol TMS - isômero 1	C ₁₁ H ₁₈ OSi	709	0,25	fenol
74	29,3	4,69	Metóxi Fenol TMS - isômero 1	C₁₀H₁₆O₂Si	898	1,92	fenol
75	29,8	4,05	Hidróxi Benzaldeído TMS - isômero 1	C₁₀H₁₄O₂Si	752	1,41	aldeído
76	30,2	5,10	Ácido Ciclohexano Carboxílico TMS	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ Si	678	0,12	ácido
77	30,2	4,66	Ácido Benzóico TMS	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Si	892	0,30	ácido
78	30,8	4,20	C2-Fenol TMS - isômero 2	C ₁₁ H ₁₈ OSi	748	0,06	fenol
79	31,0	5,29	Ácido Heptenóico TMS	C₁₀H₂₀O₂Si	735	2,26	ácido
80	31,8	6,28	Ácido Hexanóico TMS - isômero 2	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	698	0,45	ácido
81	32,0	4,76	Metóxi Fenol TMS - isômero 2	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Si	747	0,04	fenol
82	32,8	8,31	C1-Acetóxi Furfural	C ₈ H ₈ O ₄	750	0,08	aldeído
83	33,2	6,72	Metóxi Vinil Fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	874	0,08	fenol
84	33,3	5,40	C1-Ácido Furano Carboxílico TMS - isômero 1	C₉H₁₄O₃Si	750	2,89	ácido
85	33,7	3,69	Benzenodiol di TMS - isômero 1	C₁₂H₂₂O₂Si₂	890	1,39	fenol
86	33,8	2,83	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	839	0,05	hidrocarboneto
87	33,8	5,65	C1-Ácido Furano Carboxílico TMS - isômero 2	C ₉ H ₁₄ O ₃ Si	697	0,32	ácido
88	34,8	3,68	Ácido Butenodióico di TMS	C₁₀H₂₀O₄Si₂	759	0,08	ácido
89	35,8	5,33	Hidróxi Benzaldeído TMS - isômero 2	C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Si	830	0,31	aldeído
90	37,0	4,52	Hidróxi Metóxi Benzaldeído TMS - isômero 1	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ Si	735	0,74	aldeído
91	37,3	3,57	Benzenodiol di TMS - isômero 2	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	836	0,22	fenol
92	37,5	6,02	Ácido Ciclopentano Carboxílico TMS	C ₉ H ₁₈ O ₂ Si ₂	688	0,14	ácido
93	37,7	5,44	Ácido Cetoisocapróico TMS	C ₉ H ₁₈ O ₃ Si	653	0,04	ácido
94	37,7	5,31	Hidróxi Acetofenona TMS - isômero 1	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si	776	0,06	cetona
95	39,8	3,55	C1-Benzenodiol di TMS	C ₁₃ H ₂₄ O ₃₂ Si ₂	734	0,07	fenol
96	39,8	5,48	Hidróxi Acetofenona TMS - isômero 2	C ₁₁ H ₁₆ O ₁₁ Si	838	0,11	cetona
97	40,0	3,71	Etóxi Fenol TMS (guaetol)	C₁₄H₂₆O₂Si₂	707	1,71	fenol
98	40,2	4,68	C3-Benzenodiol mono TMS	C ₁₃ H ₂₀ OSi ₂	784	0,09	fenol
99	41,7	3,63	Nonanol TMS	C ₁₂ H ₂₈ OSi	695	0,03	álcool
100	42,5	6,04	Hidróxi Metóxi Benzaldeído TMS - isômero 2	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ Si	893	0,49	aldeído
101	43,2	3,98	C2-Benzenodiol di TMS	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ Si ₂	662	0,06	fenol
102	43,3	3,43	Benzenotriol tri TMS	C ₁₅ H ₃₀ O ₃ Si ₃	803	0,94	fenol
103	43,5	5,03	Dimetóxi Hidróxi Benzaldeído TMS	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ Si	706	0,08	aldeído
104	44,0	4,06	Ácido Hidróxi Benzóico di TMS	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ Si ₂	853	0,06	ácido
105	44,0	4,94	C3-Metóxi Fenol TMS	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si	836	0,48	fenol
106	44,7	3,26	Dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	805	0,03	álcool
107	48,2	4,27	Ácido C1-Hidróxi Benzóico di TMS	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ Si ₂	708	0,02	ácido
108	49,7	3,51	Levoglucosano tri TMS	C ₁₅ H ₃₄ O ₅ Si ₃	733	0,51	Der. de açúcar
109	51,2	4,30	Ácido Hidróxi Cinâmico di TMS	C ₁₅ H ₂₆ O ₃ Si ₂	830	0,23	ácido
110	51,3	4,47	Ácido Hidróxi Metóxi Benzóico di TMS	C ₁₄ H ₂₄ O ₄ Si ₂	825	0,04	ácido

Tabela A5: Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo de caroço de pêsego analisada por GC x GC/TOF-MS.

Pico	¹ t _R	² t _R	Identificação	Fórmula	S	Área %	Classe
1	6,35	2,74	Ácido Butanóico	C ₄ H ₈ O ₂	797	0,12	ácido
2	6,8	2,87	Hidróxi Propanona	C ₃ H ₆ O ₂	857	0,78	cetona
3	6,95	3,78	Hidróxi Butanona	C ₄ H ₈ O ₂	890	0,71	cetona
4	7,55	3,04	Ácido Butanóico	C ₄ H ₆ O ₃	850	0,30	ácido
5	7,55	5,08	Butanodial	C ₄ H ₆ O ₂	881	0,82	aldeído
6	7,85	3,12	Ácido Butenóico - isômero 1	C ₄ H ₆ O ₂	891	0,16	ácido
7	7,85	4,12	Ciclopentanona	C ₅ H ₈ O	920	0,16	cetona
8	7,85	4,49	Anidrido Acético	C₄H₆O₃	879	4,93	anidrido
9	8,6	3,73	Hidróxi Pentanona	C ₅ H ₁₀ O ₂	783	0,05	cetona
10	9,05	4,37	Furfural - isômero 1	C ₅ H ₄ O ₂	868	0,17	aldeído
11	9,5	3,47	Ácido Butenóico - isômero 2	C ₄ H ₆ O ₂	903	0,25	ácido
12	9,65	4,63	Furanodiona	C ₄ H ₂ O ₃	702	0,10	cetona
13	9,65	4,3	Tetrahydro Furanometanol	C ₅ H ₁₀ O ₂	816	0,64	álcool
14	9,65	5,1	Ciclopentenona	C₅H₆O	923	2,83	cetona
15	9,65	4,8	Furfural - isômero 2	C₅H₄O₂	951	8,87	aldeído
16	9,8	3,76	Hexenona	C ₆ H ₁₀ O	784	0,02	cetona
17	10,1	3,02	Ácido Pentanóico	C ₅ H ₁₀ O ₂	876	0,09	ácido
18	10,1	3,92	Pentanodiona	C ₅ H ₈ O ₂	889	0,09	cetona
19	10,1	4,02	C1-Ciclopentanona - isômero 1	C ₆ H ₁₀ O	764	0,09	cetona
20	10,25	4,61	Butanodiona - isômero 1	C ₄ H ₆ O ₂	864	0,25	cetona
21	10,55	4,09	C1-Ciclopentanona - isômero 2	C ₆ H ₁₀ O	860	0,01	cetona
22	10,85	4,66	Propanoato de Metila	C ₄ H ₆ O ₂	891	0,11	éster
23	10,85	4,26	Furanometanol	C₅H₆O₂	946	1,41	álcool
24	11	3,47	C2-Benzeno - isômero 1	C ₈ H ₁₀	901	0,02	hidrocarboneto
25	11	5,29	Butanona	C₄H₈O	879	1,33	cetona
26	11,45	3,44	C2-Benzeno - isômero 2	C ₈ H ₁₀	883	0,02	hidrocarboneto
27	11,45	4,88	C1-Furanona - isômero 1	C₅H₆O₂	805	2,55	cetona
28	11,9	3,33	Ácido Pentenóico - isômero 1	C ₅ H ₈ O ₂	891	0,03	ácido
29	12,05	4,67	Hexadienal	C ₆ H ₈ O	835	0,31	aldeído
30	12,2	3,22	Ácido Pentanóico	C ₅ H ₁₀ O ₂	871	0,04	ácido
31	12,2	5,5	Ciclopentenodiona	C ₅ H ₄ O ₂	843	0,12	cetona
32	12,35	5,01	Dihidro Piranona - isômero 1	C ₅ H ₈ O ₂	871	0,13	cetona
33	12,95	5,55	Ácido Oxi Tetrahydro Furano Carboxílico	C ₅ H ₆ O ₄	768	0,15	ácido
34	13,25	5,49	Dihidro Piranona - isômero 2	C ₅ H ₆ O ₂	863	0,11	cetona
35	13,4	4,4	Formiato de Furfurila	C ₆ H ₆ O ₃	863	0,03	éster
36	13,4	4,87	C1-Ciclopentenona - isômero 3	C ₆ H ₈ O	932	0,94	cetona
37	13,55	4,93	Furanil Etanona	C ₆ H ₆ O ₂	909	0,59	cetona
38	13,7	4,8	C1-Furfural - isômero 1	C ₆ H ₆ O ₂	772	0,21	aldeído
39	13,7	6,98	Dihidrofuranona	C ₄ H ₆ O ₂	948	0,47	cetona
40	13,7	7,23	Furanona	C₄H₄O₂	957	1,75	cetona
41	13,85	3,48	Ácido Pentenóico - isômero 2	C ₅ H ₈ O ₂	779	0,06	ácido
42	14,15	3,62	Ácido Pentenóico - isômero 3	C ₅ H ₈ O ₂	860	0,07	ácido
43	14,3	3,94	Butanodiona - isômero 2	C ₄ H ₆ O ₂	881	0,02	cetona
44	14,3	5,2	Ciclopentanodiona	C₅H₆O₂	872	1,95	cetona
45	14,45	4,73	C1-Furfural - isômero 2	C ₆ H ₆ O ₂	844	0,01	aldeído
46	14,75	5,34	Ciclohexenona	C ₆ H ₈ O	939	0,22	cetona
47	14,75	5,21	Hexanodiona	C ₆ H ₁₀ O ₂	865	0,23	cetona
48	15,05	6,33	C1-Furanona - isômero 2	C ₅ H ₆ O ₂	905	0,49	cetona
49	15,5	3,24	Ácido Hexanóico - isômero 1	C ₆ H ₁₂ O ₂	764	0,05	ácido
50	15,5	4,46	C2-Ciclopentenona - isômero 1	C ₇ H ₁₀ O	810	0,06	cetona
51	15,5	6,02	C1-Furanodiona	C ₅ H ₄ O ₃	880	0,08	cetona
52	15,95	6,24	C1-Dihidrofuranona	C ₅ H ₈ O ₂	813	0,02	cetona
53	16,4	5,09	Benzaldeído	C ₇ H ₆ O	929	0,04	aldeído
54	16,4	5,21	C1-Furfural - isômero 3	C ₆ H ₆ O ₂	932	0,86	aldeído
55	16,55	5,48	C1-Ciclopentenona - isômero 4	C ₆ H ₈ O	917	0,84	cetona
56	17	6,61	C1-Furanona - isômero 3	C ₅ H ₆ O ₂	797	0,47	cetona

57	17,15	4,99	Furoato de Metila - isômero 1	C ₆ H ₆ O ₃	879	0,10	éster
58	17,45	3,33	Ácido Hexanóico - isômero 2	C ₆ H ₁₂ O ₂	856	0,01	ácido
59	17,45	4,49	Fenol	C₆H₆O	955	1,67	fenol
60	17,75	5,87	Ciclohexenodiona - isômero 1	C ₆ H ₆ O ₂	676	0,04	cetona
61	18,05	4,91	C2-Ciclopentenona - isômero 2	C ₇ H ₁₀ O	836	0,25	cetona
62	18,2	6,91	Hidróxi Dihidro Furanona - isômero 1	C ₄ H ₆ O ₃	775	0,07	cetona
63	18,2	4,66	Benzofurano	C ₈ H ₆ O	823	0,08	éter
64	18,2	4,59	Acetato de Furfurila	C ₇ H ₈ O ₃	889	0,09	éster
65	18,35	5,16	Ciclohexanodiona - isômero 2	C ₆ H ₈ O ₂	773	0,03	cetona
66	18,95	4,8	Furanil Propanona	C ₇ H ₈ O ₂	657	0,20	cetona
67	19,25	5,74	Ciclopentanotriona	C ₅ H ₄ O ₃	693	0,13	cetona
68	19,55	4,34	C2-Metóxi Benzeno - isômero 1	C ₈ H ₁₀ O	853	0,03	éter
69	19,7	5,27	C1-Ciclopentanodiona	C₆H₈O₂	923	1,85	cetona
70	20,15	4,44	C2-Furano	C ₆ H ₈ O	687	0,03	éter
71	20,15	6	C2-Furanodiona	C ₆ H ₆ O ₃	873	0,06	cetona
72	20,3	6,13	C2-Furanona - isômero 1	C ₆ H ₈ O ₂	837	0,03	cetona
73	20,3	5,21	C2-Ciclopentenona - isômero 1	C ₇ H ₁₀ O	829	0,35	cetona
74	20,75	5,18	Hidróxi Benzaldeído - isômero 1	C ₇ H ₆ O ₂	894	0,25	aldeído
75	20,75	7,2	C1-Furanona - isômero 4	C ₅ H ₆ O ₂	900	0,31	cetona
76	20,9	5,29	Benzeno Acetaldeído	C ₈ H ₈ O	906	0,06	aldeído
77	21,2	4,62	Hexanodiona	C ₆ H ₁₀ O ₂	783	0,26	cetona
78	21,2	4,66	C1-Fenol - isômero 1	C₇H₈O	835	1,02	fenol
79	21,5	4,93	Acetato de Fenila	C ₈ H ₈ O ₂	739	0,18	éster
80	21,65	6,45	Metanol Dihidro Furanona	C ₅ H ₈ O ₃	848	0,29	cetona
81	21,95	5,33	Fenil Etanona (Acetofenona)	C ₈ H ₈ O	926	0,03	cetona
82	21,95	4,61	Acido Furano Carboxílico	C ₅ H ₄ O ₃	891	0,13	ácido
83	22,1	5,11	C1-Benzaldeído	C ₈ H ₈ O	815	0,02	aldeído
84	22,25	4,84	C2-Hidróxi Ciclopentenona - isômero 1	C ₇ H ₁₀ O ₂	789	0,12	cetona
85	22,4	5,46	C2-Ciclopentenona - isômero 2	C ₇ H ₁₀ O	837	0,12	cetona
86	22,4	4,63	C1-Fenol - isômero 2	C₇H₈O	940	1,55	fenol
87	22,55	3,38	Ácido Heptanóico	C ₇ H ₁₄ O ₂	825	0,01	ácido
88	22,55	6,52	C2-Dihidro Furanona	C ₆ H ₈ O ₂	833	0,12	cetona
89	22,7	5,71	Furoato de Metila - isômero 2	C ₆ H ₆ O ₃	844	0,50	éster
90	23	5,54	C2-Hidróxi Furanona	C ₆ H ₈ O ₃	760	0,48	cetona
91	23	5,22	Metóxi Fenol - isômero 1	C₇H₈O₂	918	4,96	fenol
92	23,3	5,53	Octenona	C ₈ H ₁₄ O	820	0,07	cetona
93	23,9	6,71	C2-Furanona- isômero 2	C ₆ H ₈ O ₂	889	0,04	cetona
94	23,9	4,66	Fenil Propenal (Cinamaldeído)	C ₉ H ₈ O	847	0,08	aldeído
95	24,05	4,78	C2-Fenol - isômero 1	C ₈ H ₁₀ O	886	0,22	fenol
96	24,2	6,77	Levoglucozanona	C ₆ H ₆ O ₃	818	0,01	Der. de açúcar
97	24,2	4,7	C1-Benzofurano	C ₉ H ₈ O	695	0,29	éter
98	24,35	5,57	C2-Ciclohexenona	C ₈ H ₁₂ O	701	0,01	cetona
99	24,5	5,03	C2-Hidróxi Ciclopentenona - isômero 2	C ₇ H ₁₀ O ₂	884	0,20	cetona
100	24,8	4,3	C2-Metóxi Benzeno - isômero 2	C ₉ H ₁₂ O	840	0,01	éter
101	25,1	5,08	C2-Furfural	C ₇ H ₈ O ₂	827	0,05	aldeído
102	25,25	7,49	Acetil Dihidro Furanona	C ₆ H ₈ O ₃	845	0,05	cetona
103	25,55	4,31	Metóxi Fenol - isômero 2	C ₇ H ₈ O ₂	756	0,02	fenol
104	25,55	4,92	C1-Hidróxi Benzaldeído - isômero 1	C ₈ H ₈ O ₂	804	0,03	aldeído
105	25,55	4,62	C2-Fenol - isômero 2	C ₈ H ₁₀ O	855	0,08	fenol
106	26	6,67	C2-Piranona	C ₇ H ₈ O ₂	727	0,02	cetona
107	26	5,39	Dimetóxi Benzeno	C ₈ H ₁₀ O ₂	834	0,07	éter
108	26,15	4,67	C2-Fenol - isômero 3	C ₈ H ₁₀ O	934	0,66	fenol
109	26,6	5,08	C1-Hidróxi Benzaldeído - isômero 2	C ₈ H ₈ O ₂	876	0,07	aldeído
110	26,75	5,43	Hidróxi Acetofenona - isômero 1	C ₈ H ₈ O ₂	834	0,02	cetona
111	26,75	4,72	Ácido Benzóico	C ₇ H ₆ O ₂	908	0,46	ácido
112	26,9	5,47	Dihidróxi Benzaldeído	C ₇ H ₆ O ₃	847	0,20	aldeído
113	27,05	4,69	C2-Fenol - isômero 4	C ₈ H ₁₀ O	940	0,21	fenol
114	27,35	3,45	Ácido Octanóico	C ₈ H ₁₆ O ₂	767	0,01	ácido
115	27,35	5,2	C1-Acetofenona	C ₉ H ₁₀ O	771	0,12	cetona
116	27,5	4,92	C2-Fenol - isômero 5	C ₈ H ₁₀ O	851	0,50	fenol

117	27,5	4,97	C1-Metóxi Fenol - isômero 1	C ₈ H ₁₀ O ₂	932	0,50	fenol
118	27,8	5,25	C1-Dihidróxi Piranona	C ₆ H ₆ O ₄	839	0,27	cetona
119	27,95	4,78	C3-Fenol - isômero 1	C ₉ H ₁₂ O	849	0,02	fenol
120	27,95	5,38	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	900	0,06	hidrocarboneto
121	28,25	4,23	C3-Metóxi Benzeno	C ₁₀ H ₁₄ O	799	0,01	éter
122	28,25	7,85	Hidróxi Dihidro Furanona - isômero 2	C ₅ H ₈ O ₃	846	0,16	cetona
123	28,25	5,08	C1-Metóxi Fenol - isômero 2	C₈H₁₀O₂	896	5,28	fenol
124	28,4	3,51	Hidróxi Metóxi Acetofenona - isômero 1	C ₉ H ₁₀ O ₃	745	0,05	cetona
125	28,4	5,28	Benzenodiol	C ₆ H ₆ O ₂	910	0,79	fenol
126	28,7	4,67	C2-Benzofurano - isômero 1	C ₁₀ H ₁₀ O	753	0,01	éter
127	28,7	5,37	Octanona	C ₈ H ₁₆ O	620	0,15	cetona
128	29	4,73	C3-Fenol - isômero 2	C ₉ H ₁₂ O	777	0,16	fenol
129	29,45	4,7	C2-Benzofurano - isômero 2	C ₁₀ H ₁₀ O	869	0,06	éter
130	29,45	6,61	Dianidro Glucopiranosose	C ₆ H ₈ O ₄	889	0,47	Der. de açúcar
131	29,6	5,1	Dihidro Benzofurano	C ₈ H ₈ O	824	0,08	éter
132	29,75	6,34	C1-Metóxi Fenol - isômero 3	C ₈ H ₁₀ O ₂	740	0,01	fenol
133	29,75	4,56	C3-Fenol - isômero 3	C ₉ H ₁₂ O	750	0,03	fenol
134	29,9	5,6	Propóxi Fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	831	0,16	fenol
135	30,05	4,61	C3-Fenol - isômero 4	C ₉ H ₁₂ O	844	0,14	fenol
136	30,05	5,5	Metóxi Fenol	C ₇ H ₈ O ₂	824	0,16	fenol
137	30,05	6,79	Anidro Manosano	C ₆ H ₈ O ₄	841	0,98	Der. de açúcar
138	30,05	6,7	Hidróxi Metil Furfural	C₆H₆O₃	805	1,03	aldeído
139	30,2	4,97	C3-Fenol - isômero 5	C ₉ H ₁₂ O	791	0,02	fenol
140	30,5	5,69	Bifurano	C ₈ H ₆ O ₂	752	0,11	éter
141	30,5	4,71	C3 Fenol - isômero 6	C ₉ H ₁₂ O	886	0,18	fenol
142	30,5	5,14	C1-Dimetóxi Benzeno - isômero 1	C ₉ H ₁₂ O ₂	913	0,24	éter
143	31,1	4,95	C4-Fenol - isômero 1	C ₁₀ H ₁₄ O	753	0,14	fenol
144	31,25	5,89	Metóxi Benzenodiol	C₇H₈O₃	912	1,03	fenol
145	31,4	4,97	C2-Metóxi Fenol - isômero 1	C ₉ H ₁₂ O ₂	801	0,03	fenol
146	31,4	4,68	C3-Fenol - isômero 7	C ₉ H ₁₂ O	861	0,08	fenol
147	31,4	5,34	C1-Benzenodiol - isômero 1	C ₇ H ₈ O ₂	954	0,89	fenol
148	31,55	4,69	C3-Fenol - isômero 8	C ₉ H ₁₂ O	758	0,04	fenol
149	31,55	4,91	C1-Dimetóxi Benzeno - isômero 2	C ₉ H ₁₂ O ₂	783	0,08	éter
150	31,7	5,73	Metóxi Benzofurano	C ₉ H ₈ O ₂	825	0,17	éter
151	31,85	5,04	C1-Dimetóxi Benzeno - isômero 3	C ₉ H ₁₂ O ₂	765	0,04	éter
152	32,15	6,06	Etóxi Fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	715	0,02	fenol
153	32,15	5,61	Dihidróxi Acetofenona	C ₈ H ₈ O ₃	824	0,25	cetona
154	32,3	4,94	C2-Metóxi Fenol - isômero 2	C₉H₁₂O₂	889	3,56	fenol
155	32,45	4,7	C4-Fenol - isômero 2	C ₁₀ H ₁₄ O	805	0,01	fenol
156	32,75	5,32	C1-Benzenodiol - isômero 2	C₇H₈O₂	955	2,29	fenol
157	33,2	5,3	C1-Naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	843	0,03	hidrocarboneto
158	33,8	4,67	C4-Fenol - isômero 3	C ₁₀ H ₁₄ O	805	0,04	fenol
159	33,8	5,91	Hidróxi Benzaldeído - isômero 2	C ₇ H ₆ O ₂	795	0,04	aldeído
160	33,8	6,13	C1-Ácido Furano Carboxílico	C ₆ H ₆ O ₃	873	0,09	ácido
161	33,95	4,67	C2-Dihidro Indanona	C ₁₁ H ₁₂ O	773	0,04	cetona
162	33,95	5,33	Metóxi Vinil Fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	904	0,87	fenol
163	34,4	5,02	C2-Dimetóxi Benzeno - isômero 1	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	812	0,05	éter
164	34,55	5,56	C1-Benzenodiol - isômero 3	C ₇ H ₈ O ₂	727	0,04	fenol
165	34,55	4,67	C4-Fenol - isômero 4	C ₁₀ H ₁₄ O	742	0,16	fenol
166	35,15	5,64	C1-Hidróxi Benzofurano	C ₉ H ₈ O ₂	759	0,05	éter
167	35,15	5,6	Indanol - isômero 1	C ₉ H ₁₀ O	731	0,09	fenol
168	35,3	5,23	Indanol - isômero 2	C ₉ H ₁₀ O	868	0,11	fenol
169	35,45	7,79	Benzofuranona	C ₈ H ₆ O ₂	768	0,02	cetona
170	35,45	4,81	C3-Metóxi Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	735	0,05	fenol
171	35,6	5,76	C1-Benzeno Dicarboxialdeído	C ₉ H ₈ O ₂	775	0,03	aldeído
172	35,6	5,36	C2-Benzenodiol - isômero 1	C ₈ H ₁₀ O ₂	839	0,36	fenol
173	35,6	6,22	Dimetóxi Fenol	C₈H₁₀O₃	951	3,14	fenol
174	35,75	6,43	Hidróxi Indanona	C ₉ H ₈ O ₂	762	0,04	cetona
175	35,75	5,12	Metóxi Propenil Fenol	C₁₀H₁₂O₂	919	1,07	fenol
176	35,9	4,78	C2-Dimetóxi Benzeno - isômero 2	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	791	0,21	éter

177	36,2	6,22	Hidróxi Benzaldeído - isômero 3	C ₇ H ₆ O ₂	833	0,11	aldeído
178	36,2	4,83	C3-Metóxi Fenol - isômero 1	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	940	0,57	fenol
179	36,95	5,58	C2-Benzenodiol - isômero 2	C ₈ H ₁₀ O ₂	792	0,22	fenol
180	36,95	5,34	C2-Benzenodiol - isômero 3	C ₈ H ₁₀ O ₂	901	0,70	fenol
181	37,7	6,22	Hidróxi Acetofenona - isômero 2	C ₈ H ₈ O ₂	765	0,13	cetona
182	37,7	6,75	Hidróxi Metóxi Benzaldeído (Vanilina)	C₈H₈O₃	938	1,43	aldeído
183	37,85	5,44	C1-Trimetóxi Benzeno	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	793	0,04	éter
184	38	6,02	Acetil Dianidro Talopiranosose	C ₈ H ₁₀ O ₅	752	0,12	Der. de açúcar
185	38	5,54	C2-Benzenodiol - isômero 4	C ₈ H ₁₀ O ₂	801	0,13	fenol
186	38,15	5,8	C1-Benzeno Dicarboxialdeído	C ₉ H ₈ O ₂	757	0,04	aldeído
187	38,6	5,17	C3-Benzaldeído	C ₁₀ H ₁₂ O	827	0,05	aldeído
188	38,6	5,27	C2-Dihidro Benzofuranol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	655	0,06	fenol
189	38,9	5,79	Hidróxi Benzoato de Metila	C ₈ H ₈ O ₃	803	0,02	éster
190	38,9	4,74	C4-Metóxi Fenol	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	748	0,03	fenol
191	39,5	5,65	Trihidróxi Acetofenona	C ₈ H ₈ O ₄	719	0,12	cetona
192	39,65	5,96	Trimetóxi Benzeno	C₉H₁₂O₃	792	3,07	éter
193	39,95	5,37	Metóxi Propenil Fenol	C₁₀H₁₂O₂	933	2,93	fenol
194	40,1	6,6	C3-Metóxi Fenol - isômero 2	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	852	0,20	fenol
195	41,3	6,65	Hidróxi Metóxi Acetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₃	919	0,86	cetona
196	41,45	7,8	Levoglucosano	C ₆ H ₁₀ O ₅	840	0,07	Der. de açúcar
197	42,65	7,55	Dihidro Hidróxi Benzopiranona	C ₉ H ₈ O ₃	701	0,04	cetona
198	42,95	6,65	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	C₁₀H₁₂O₃	853	1,13	cetona
198	42,95	6,65	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	C₁₀H₁₂O₃	853	1,13	cetona
199	43,85	5,24	C3-Dimetóxi Propenil Benzeno	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	710	0,04	éter
200	44,15	5,42	C4-Benzofuranona	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	782	0,02	cetona
201	44,15	6,48	Ácido Hidróxi Metóxi Benzóico	C ₈ H ₈ O ₄	898	0,43	ácido
202	44,45	6,13	Dimetóxi Acetofenona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	739	0,25	cetona
203	44,6	5,85	C2-Ácido Benzóico	C ₉ H ₁₀ O ₂	677	0,07	ácido
204	44,75	6,7	Hidróxi Metóxi Propenil Fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	807	0,23	fenol
205	45,05	6,39	Hidróxi Metóxi Acetofenona - isômero 2	C ₉ H ₁₀ O ₄	736	0,14	cetona
206	45,8	5,88	Dimetóxi Propenil Fenol - isômero 1	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	886	0,28	fenol
207	47,6	6,5	Ácido Hidróxi Metóxi Benzenoacético	C ₉ H ₁₀ O ₄	763	0,60	ácido
208	48,05	7,47	Hidróxi Dimetóxi Benzaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	841	0,41	aldeído
209	48,2	6,94	Metóxi Naftalenol	C ₁₁ H ₁₀ O ₂	803	0,07	fenol
210	49,4	6,1	C3-Metóxi Fenol - isômero 1	C ₁₀ H ₁₀ O ₅	689	0,10	fenol
211	49,7	6,07	Dimetóxi Propenil Fenol - isômero 2	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	855	0,74	fenol
212	50,6	7,33	Hidróxi Dimetóxi Acetofenona	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	727	0,27	cetona
213	50,75	7,25	Hidróxi Metóxi Cinamaldeído	C₁₀H₁₀O₃	807	1,33	aldeído
214	51,95	6,67	Dimetóxi Naftaleno	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	733	0,02	éter
215	53,3	6,84	Ácido Hidróxi Dimetóxi Benzóico	C ₉ H ₁₀ O ₅	693	0,08	ácido
216	58,1	6,01	Hidróxi Dimetóxi Cinamaldeído	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	832	0,27	aldeído
217	65,45	5,8	C3-Metóxi Fenol - isômero 1	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	731	0,10	fenol
218	66,5	5,57	C3-Metóxi Fenol - isômero 2	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	720	0,02	fenol
219	67,4	5,52	C3-Metóxi Fenol - isômero 3	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	736	0,03	fenol

Tabela A6: Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo de capim elefante analisada por GC x GC/TOF-MS.

Pico	1 ^{tr}	2 ^{tr}	Identificação	Fórmula	S	Área %	Classe
1	6,3	2,47	Pentenol	C ₅ H ₁₀ O	829	0,04	álcool
2	6,5	1,88	hidrocarboneto saturado	-	919	0,39	hidrocarboneto
3	6,7	2,3	Ácido Pentanóico	C ₅ H ₁₀ O ₂	924	0,10	ácido
4	6,8	3,12	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	956	0,94	aldeído
5	6,8	3,3	Ciclopentenona	C ₅ H ₆ O	916	0,30	cetona
6	7	2,33	Ácido Pentanóico	C ₅ H ₁₀ O ₂	870	0,10	ácido
7	7,2	3,01	Furanometanol	C ₅ H ₆ O ₂	934	0,53	álcool
8	7,2	3,59	octenal	C ₈ H ₁₆ O	799	0,06	aldeído
9	7,2	3,99	Furanodiona	C ₄ H ₂ O ₃	916	0,01	cetona
10	7,3	3,35	Acetóxi Acetona	C ₅ H ₈ O ₃	871	0,10	cetona
11	7,5	3,41	C1-Furanona	C ₅ H ₆ O ₂	909	0,12	cetona
12	7,5	1,97	hidrocarboneto saturado	-	885	0,03	hidrocarboneto
13	7,7	2,52	Ácido propil malônico	C ₆ H ₁₀ O ₄	785	0,04	ácido
14	8,3	2,73	Ácido pentenóico	C ₅ H ₈ O ₂	803	0,01	ácido
15	8,5	3,63	C1-Ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	911	0,30	cetona
16	8,5	5,06	Dihidro Furanona (Butirolactona)	C ₄ H ₆ O ₂	902	0,10	cetona
17	8,7	3,66	Furanil Etanona	C ₆ H ₆ O ₂	926	0,37	cetona
18	8,7	5,16	Furanona	C₄H₄O₂	906	1,10	cetona
19	8,8	2,91	Ácido pentenóico	C ₅ H ₈ O ₂	906	0,03	ácido
20	9	4,05	Hexanodiona	C ₆ H ₁₀ O ₂	846	0,01	cetona
21	9	3,89	Hidróxi Ciclopentenona	C ₅ H ₆ O ₂	834	0,13	cetona
22	9,3	4,83	C1-Furanona	C ₅ H ₆ O ₂	910	0,29	cetona
23	9,3	4,93	Butil Metil Pirrolidina	C ₉ H ₁₉ N	880	0,03	nitrogenado
24	9,5	3,5	C2 Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O	805	0,03	cetona
25	9,5	4,7	C1-Furanodiona	C ₅ H ₄ O ₃	876	0,23	cetona
26	10,2	4,15	Benzaldeído	C ₇ H ₆ O	850	0,28	aldeído
27	10,3	4,18	C1-Furfural	C ₆ H ₆ O ₂	857	0,42	aldeído
28	10,3	4,42	C1-Ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	943	0,32	cetona
29	10,5	5,39	Ciclohexenoa	C ₆ H ₈ O	832	0,02	cetona
30	10,5	4,66	Furanil Propanona	C ₇ H ₈ O ₂	769	0,01	cetona
31	10,7	2,9	Ácido hexanóico	C ₅ H ₁₀ O ₂	872	0,03	ácido
32	10,7	5,32	C1-Furanona	C ₅ H ₆ O ₂	851	0,19	cetona
33	10,7	5,64	Piranona	C ₅ H ₄ O ₂	922	0,02	cetona
34	10,8	3,82	Fenol	C₆H₆O	975	4,33	fenol
35	11,3	4,16	C2-Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O	855	0,32	cetona
36	11,5	4,84	C2 Dihidro Furanona	C ₆ H ₈ O ₂	879	0,42	cetona
37	11,7	4,14	Benzodioxol	C ₇ H ₆ O ₂	943	0,32	éter
38	11,8	6,5	Dihidro piranodiona	C ₅ H ₆ O ₃	829	0,01	cetona
39	11,8	4,91	Pirrol Carboxialdeído	C ₅ H ₅ NO	882	0,10	nitrogenado
40	12	4,92	C1 Benzoquinona	C ₇ H ₆ O ₂	842	0,10	cetona
41	12,3	3,83	C1-Metóxi Benzeno	C ₈ H ₁₀ O	855	0,04	éter
42	12,5	4,67	C1-Ciclopentadiona	C₆H₈O₂	942	1,64	cetona

43	12,7	2,98	Octanol isômero 1	$C_8H_{18}O$	899	0,02	álcool
44	12,7	4,46	C1-Hidróxi Ciclopentenona	$C_6H_8O_2$	888	0,10	cetona
45	12,7	5,06	Ciclohexanodiona	$C_6H_6O_2$	884	0,09	cetona
46	12,7	5,16	C2-Dihidro Hidróxi Furanona	$C_6H_{10}O_3$	919	0,02	cetona
47	12,8	5,26	C2-Furanodiona	$C_6H_6O_3$	923	0,08	cetona
48	13	4,58	C2-Ciclopentenona	$C_7H_{10}O$	838	0,29	cetona
49	13	6,5	C1-Furanona	$C_5H_6O_2$	931	0,26	cetona
50	13,2	4,65	Hidróxi Benzaldeído	$C_7H_6O_2$	823	0,05	aldeído
51	13,2	6,51	Pental	C_5H_8O	808	0,14	aldeído
52	13,3	6,79	Tetrahydro Piranona	$C_5H_8O_2$	877	0,01	cetona
53	13,5	7,71	Ácido oxotetrahidrofuranó carboxílico	$C_5H_6O_4$	870	0,03	ácido
54	13,7	4,99	C1 Ciclohexenona	$C_7H_{10}O$	897	0,01	cetona
55	13,7	4,18	C1-Fenol	C_7H_8O	820	0,71	fenol
56	13,8	4,45	Acetato de Fenila	$C_8H_8O_2$	802	0,03	éster
57	13,8	2,29	hidrocarboneto saturado	-	868	0,04	hidrocarboneto
58	14,2	4,7	C1-Benzaldeído	C_8H_8O	837	0,03	aldeído
59	14,3	4,46	C2-Hidróxi Ciclopentenona	$C_7H_{10}O_2$	817	0,11	cetona
60	14,3	5,06	C2-Ciclopentenona	$C_7H_{10}O$	849	0,11	cetona
61	14,5	6,85	Ácido C1- tetrahidrofuranona carboxílico	$C_6H_8O_4$	887	0,02	ácido
62	14,5	3,15	Ácido Heptanóico	$C_7H_{14}O_2$	905	0,01	ácido
63	14,5	6,06	Heptenona	$C_7H_{12}O$	860	0,11	cetona
64	14,5	7,7	Ciclohexanodiona	$C_6H_8O_2$	905	0,03	cetona
65	14,5	4,26	C1-Fenol	C_7H_8O	945	1,78	fenol
66	14,7	4,87	C1-Benzaldeído	C_8H_8O	873	0,04	aldeído
67	14,7	7,37	Metil Pirrolidinediona	$C_5H_7NO_2$	902	0,01	nitrogenado
68	14,8	5,16	C2-Hidróxi Furanona	$C_6H_8O_3$	809	0,13	cetona
69	14,8	4,54	C2-Furano	C_6H_8O	707	0,01	éter
70	14,8	5,11	Nitrociclohexano	$C_6H_{11}NO_2$	779	0,12	nitrogenado
71	15	7	Butenol	C_4H_8O	834	0,72	álcool
72	15	4,82	Metóxi Fenol	$C_7H_8O_2$	961	6,95	fenol
73	15,2	5,2	Octenona	$C_8H_{14}O$	782	0,06	cetona
74	15,3	4,57	Benzoato de Metila	$C_8H_8O_2$	883	0,13	éster
75	15,5	2,43	Octanol isômero 2	$C_8H_{18}O$	796	0,01	álcool
76	15,7	2,41	hidrocarboneto saturado	-	899	0,05	hidrocarboneto
77	15,8	4,35	Fenil propenal (Cinamalaldeído)	C_9H_8O	866	0,03	aldeído
78	15,8	6,24	C2-Furanona	$C_6H_8O_2$	921	0,08	cetona
79	15,8	6,48	Levogluosenona	$C_6H_6O_3$	804	0,02	Der. de açúcar
80	15,8	4,51	C2-Fenol	$C_8H_{10}O$	825	0,17	fenol
81	16	5,31	C2 Ciclohexenona	$C_8H_{12}O$	815	0,04	cetona
82	16	4,4	C1-Benzofurano	C_9H_8O	822	0,04	éter
83	16	2,38	hidrocarboneto saturado	-	873	0,02	hidrocarboneto
84	16,2	4,81	C2-Hidróxi Ciclopentenona	$C_7H_{10}O_2$	896	0,41	cetona
85	16,2	7,7	Acetil Dihidro Furanona	$C_6H_8O_3$	908	0,15	cetona
86	16,2	4,13	C3-Fenol	$C_9H_{12}O$	834	0,11	fenol
87	16,3	7,86	Pirrolidinediona	$C_4H_5NO_2$	879	0,02	nitrogenado
88	17	6,09	Benzonitrila	C_8H_7N	887	0,05	nitrogenado

89	17,2	4,42	C2-Fenol	C ₈ H ₁₀ O	791	0,19	fenol
90	17,3	5,28	Dimetóxi Benzeno	C ₈ H ₁₀ O ₂	852	0,03	éter
91	17,5	6,76	Dihidro Pirano Carboxaldeído	C ₆ H ₈ O ₂	800	0,06	aldeído
92	17,5	4,53	C2-Fenol	C ₈ H ₁₀ O	914	0,31	fenol
93	17,7	4,7	Etenil Metóxi Benzeno	C ₉ H ₁₀ O	812	0,03	éter
94	18,2	5,35	Dihidróxi Benzaldeído	C ₇ H ₆ O ₃	848	0,41	aldeído
95	18,2	5,07	Fenil Propanona	C ₉ H ₁₀ O	873	0,03	cetona
96	18,3	5,3	Dihidróxi Benzaldeído	C ₇ H ₆ O ₃	904	0,17	aldeído
97	18,3	4,61	C2-Fenol	C₈H₁₀O	955	2,76	fenol
98	18,7	3,33	Ácido Octanóico	C ₈ H ₁₆ O ₂	868	0,01	ácido
99	18,8	4,79	C2-Fenol	C ₈ H ₁₀ O	847	0,19	fenol
100	18,8	4,84	C1-Metóxi Fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	924	0,22	fenol
101	19	5,58	C1-Furanil Propanona	C ₈ H ₁₀ O ₂	751	0,01	cetona
102	19	8,34	Hidróxi Metil Dihidro Furanona	C ₅ H ₈ O ₃	948	0,46	cetona
103	19,2	5,17	C1 Fenil Etanona (Acetofenona)	C ₉ H ₁₀ O	779	0,11	cetona
104	19,2	4,68	C3-Fenol	C ₉ H ₁₂ O	777	0,01	fenol
105	19,2	4,91	C1-Metóxi Fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	874	0,12	fenol
106	19,2	5,27	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	881	0,04	hidrocarboneto
107	19,5	4,93	C1 Metóxi Fenol	C₈H₁₀O₂	963	3,39	fenol
108	19,7	6,51	C2 Piranona	C ₇ H ₈ O ₂	801	0,04	cetona
109	19,8	4,59	C2-Benzofurano	C ₁₀ H ₁₀ O	843	0,01	éter
110	19,8	5,08	Benzenodiol	C₆H₆O₂	951	2,96	fenol
111	20	7,08	Anidro glucopiranonse	C₆H₈O₄	913	2,34	Der. de açúcar
112	20	2,55	hidrocarboneto saturado	-	882	0,05	hidrocarboneto
113	20,2	4,81	C3-Hidróxi Ciclopentenona	C ₈ H ₁₂ O ₂	812	0,51	cetona
114	20,5	7,17	Anidro d-galactosan	C ₆ H ₈ O ₄	867	0,62	Der. de açúcar
115	20,5	4,65	C2 Benzofurano	C ₁₀ H ₁₀ O	850	0,04	éter
116	20,5	5,63	Metóxi Fenol (Guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	838	0,02	fenol
117	20,7	5,14	Dihidro Benzofurano	C₈H₈O	881	8,32	éter
118	20,8	6,95	Hidroxil Metil Furanocarboxaldeído	C ₆ H ₆ O ₃	752	0,50	aldeído
119	20,8	4,5	C3-Fenol	C ₉ H ₁₂ O	855	0,02	fenol
120	21	4,6	C3-Fenol	C ₉ H ₁₂ O	871	0,11	fenol
121	21	5,53	Metóxi Fenol (Guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	877	0,23	fenol
122	21,2	5,1	Naftol	C ₁₀ H ₈ O	808	0,04	fenol
123	21,2	5,5	Propóxi Fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	830	0,08	fenol
124	21,2	4,96	C3-Fenol	C ₉ H ₁₂ O	814	0,10	fenol
125	21,5	7,18	C2 Furano	C ₆ H ₈ O	775	0,22	éter
126	21,5	4,69	C3-Fenol	C ₉ H ₁₂ O	914	0,25	fenol
127	21,7	7,51	Anidro-d-galactosano	C ₆ H ₈ O ₄	779	0,50	Der. de açúcar
128	21,8	3,86	Hidroxil Fenil Valerato de Metila	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	740	0,03	éster
129	22,2	4,94	Propenil Fenol	C ₉ H ₁₀ O	896	0,13	fenol
130	22,3	7,27	Metil ribofuranosideo	C₆H₁₂O₅	716	1,42	Der. de açúcar
131	22,5	6,74	Fenil acetaldeído	C ₈ H ₈ O	829	0,02	aldeído
132	22,5	4,92	C1-Dimetóxi Benzeno	C ₉ H ₁₂ O ₂	803	0,06	éter
133	22,5	4,88	C1-Metóxi Benzeno	C ₈ H ₁₀ O	722	0,06	éter
134	22,5	5,29	C1-Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₂	947	0,67	fenol

135	22,5	5,81	Metóxi Benzenodiol	C₇H₈O₃	943	1,14	fenol
136	22,8	3,46	Ácido nonanóico	C ₉ H ₁₈ O ₂	793	0,27	ácido
137	23,2	5,6	Dihidróxi Acetofenona	C ₈ H ₈ O ₃	830	0,42	cetona
138	23,2	6,81	Dihidro Indenona	C ₉ H ₈ O	859	0,41	cetona
139	23,2	6,11	Benzenodiol	C₆H₆O₂	930	1,15	fenol
140	23,2	4,97	C2-Metóxi Fenol	C₉H₁₂O₂	946	1,26	fenol
141	23,5	5,26	Acetato de Fenil Vinila	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	867	0,25	éster
142	23,8	5,25	C1-Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₂	936	0,66	fenol
143	24	5,35	C1-Naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	820	0,01	hidrocarboneto
144	24,2	4,52	Nonanamina	C ₉ H ₂₁ N	754	0,01	nitrogenado
145	24,3	6,13	C1 Dihidro Indanona	C ₁₀ H ₁₀ O	850	0,03	cetona
146	24,3	5,07	C1-Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₂	757	0,10	fenol
147	24,5	6,07	Hidróxi Benzaldeído	C ₇ H ₆ O ₂	881	0,18	aldeído
148	24,5	4,88	C4 Hidroxi Ciclopentenona	C ₉ H ₁₄ O ₂	759	0,01	cetona
149	24,5	7,56	Benzofuranodiona	C ₈ H ₄ O ₃	889	0,10	cetona
150	24,7	4,7	C4-Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O	794	0,04	fenol
151	24,7	5,5	Metóxi Vinil Fenol	C₉H₁₀O₂	941	3,54	fenol
152	25,3	2,65	hidrocarboneto saturado	-	813	0,05	hidrocarboneto
153	25,5	6,09	Indenol	C ₉ H ₈ O	843	0,05	álcool
154	25,5	6,91	Piperonaldeído	C ₈ H ₆ O ₃	800	0,08	aldeído
155	25,5	2,56	hidrocarboneto saturado	-	848	0,08	hidrocarboneto
156	26	8,18	Isobenzofuranona	C ₈ H ₆ O ₂	898	0,10	cetona
157	26	6,32	C1-Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₂	924	0,18	fenol
158	26	5,35	Indanol	C ₉ H ₁₀ O	841	0,43	fenol
159	26,3	4	Acetato deTerpinila	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	845	0,06	éster
160	26,3	6,46	Dimetóxi Fenol (Siringol)	C₈H₁₀O₃	938	4,65	fenol
161	26,5	6,18	Fenil propenal (Cinamaldeído)	C ₉ H ₈ O	819	0,05	aldeído
162	26,7	5,16	Metóxi Propenil Fenol (Isoeugenol)	C₁₀H₁₂O₂	946	2,02	fenol
163	26,8	6,53	Hidróxi Benzaldeído	C₇H₆O₂	959	1,58	aldeído
164	26,8	7,91	Hexose	C ₆ H ₁₂ O ₆	860	0,14	Der. de açúcar
165	26,8	4,79	C2-Dimetóxi Benzeno	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	785	0,09	éter
166	27	3,54	Ácido decanóico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	855	0,01	ácido
167	27,2	3,91	C4-Acetato de Ciclohexila	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	881	0,04	éster
168	27,8	5,12	Fenóxi Etileno	C ₈ H ₈ O	712	0,01	éter
169	27,8	5,38	C2-Benzenodiol	C ₈ H ₁₀ O ₂	907	0,22	fenol
170	28,2	7,21	Hidróxi Metóxi Benzaldeído (Vanilina)	C₈H₈O₃	957	3,54	aldeído
171	28,2	6,6	Hidróxi Acetofenona	C ₈ H ₈ O ₂	910	0,12	cetona
172	28,3	6,96	Hidróxi Metóxi Benzaldeído	C ₈ H ₈ O ₃	917	0,43	aldeído
173	28,3	6,76	Metoxi Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₃	812	0,02	fenol
174	28,5	6,19	C1-Hidróxi Benzaldeído	C ₈ H ₈ O ₂	824	0,08	aldeído
175	28,5	6,79	Fenil butenal	C ₁₀ H ₁₀ O	808	0,11	aldeído
176	28,5	5,64	C1-Trimetóxi Benzeno	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	817	0,16	éter
177	28,5	2,71	hidrocarboneto saturado	-	898	0,06	hidrocarboneto
178	28,7	6,95	C1 Indanona	C ₁₀ H ₁₀ O	819	0,06	cetona
179	28,7	5,47	Metóxi Propenil Fenol – isômero 1	C₁₀H₁₂O₂	937	1,01	fenol
180	29,5	5,99	Hidróxi Benzoato de Metila	C ₈ H ₈ O ₃	873	0,08	éster

181	29,5	6,26	C2-Benzenodiol	$C_8H_{10}O_2$	814	0,13	fenol
182	29,8	8,15	Benzopirana	$C_9H_6O_2$	874	0,02	cetona
183	30,2	7,83	Isopropil Imidazolediona	$C_6H_{10}N_2O_2$	866	0,04	nitrogenado
184	30,5	5,58	Metóxi Propenil Fenol – isômero 2	$C_{10}H_{12}O_2$	959	5,82	fenol
185	30,7	8,2	Benzoimida	$C_8H_5NO_2$	889	0,05	nitrogenado
186	31	2,64	hidrocarboneto saturado	-	901	0,04	hidrocarboneto
187	31,2	2,6	hidrocarboneto saturado	-	877	0,03	hidrocarboneto
188	31,8	6,99	Hidróxi Metóxi Acetofenona	$C_9H_{10}O_3$	916	1,23	cetona
189	31,8	8,77	Levoglicosano	$C_6H_{10}O_5$	908	1,85	Der. de açúcar
190	31,8	2,6	hidrocarboneto saturado	-	895	0,03	hidrocarboneto
191	32,7	6,92	Dihidróxi Acetofenona	$C_8H_8O_3$	829	0,06	cetona
192	33	8,06	Dihidro Hidróxi Benzopirana	$C_9H_8O_3$	752	0,25	cetona
193	33	6,53	Hidróxi Metóxi Benzoato de Metila	$C_9H_{10}O_4$	857	0,16	éster
194	33	4,23	C5- Fenol	$C_{15}H_{24}O$	862	0,12	fenol
195	33,2	6,29	Dibenzofurano	$C_{12}H_8O$	869	0,03	éter
196	33,3	5,41	Etóxi Benzoato de Etila	$C_{11}H_{14}O_3$	912	0,06	éster
197	33,5	7,01	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	$C_{10}H_{12}O_3$	872	1,42	cetona
198	34	2,69	Dodecenol	$C_{12}H_{24}$	840	0,03	álcool
199	34,2	2,65	hidrocarboneto saturado	-	871	0,05	hidrocarboneto
200	34,7	2,72	hidrocarboneto saturado	-	830	0,04	hidrocarboneto
201	34,8	6,69	Ácido hidróxi metóxi benzóico	$C_8H_8O_4$	840	0,11	ácido
202	34,8	3,69	Ácido Dodecanóico	$C_{11}H_{22}O_2$	846	0,05	ácido
203	35	2,66	hidrocarboneto saturado	-	839	0,02	hidrocarboneto
204	35,5	6,67	Hidroxi Benzopropanoato de Metila	$C_{10}H_{12}O_3$	860	0,24	éster
205	36,3	6,21	Dimetóxi Propenil Fenol	$C_{11}H_{14}O_3$	926	1,88	fenol
206	36,5	8,26	Hidróxi Indanona	$C_9H_8O_2$	823	0,08	cetona
207	36,8	8,19	C1-Benzofuranona	$C_9H_8O_2$	834	0,05	cetona
208	37,7	6,81	Ácido Hidróxi Benzopropanóico	$C_9H_{10}O_3$	805	0,05	ácido
209	38,2	2,74	hidrocarboneto saturado	-	893	0,02	hidrocarboneto
210	38,3	8,2	Hidróxi Dimetóxi Benzaldeído	$C_9H_{10}O_4$	906	1,88	aldeído
211	38,3	4,52	C4 Fenol	$C_{10}H_{14}O$	757	0,01	fenol
212	38,5	7,95	Dimetóxi Hidróxi Benzaldeído (Siringaldeído)	$C_9H_{10}O_4$	826	0,12	aldeído
213	38,7	7,27	Metóxi Naftol	$C_{11}H_{10}O_2$	825	0,05	fenol
214	38,8	7,23	Hidróxi Propenil Metóxi Fenol	$C_{10}H_{12}O_3$	844	0,39	fenol
215	39	4,57	C4-Fenol	$C_{10}H_{14}O$	811	0,02	fenol
216	40,5	3,69	Tridecenol	$C_{13}H_{26}O$	909	0,03	álcool
217	41	7,93	Hidróxi Dimetóxi Acetofenona	$C_{10}H_{12}O_4$	918	1,65	cetona
218	41,2	2,87	hidrocarboneto olefínico	-	860	0,03	hidrocarboneto
219	41,8	4,93	Amil Fenol	$C_{11}H_{16}O$	880	0,09	fenol
220	42	2,71	hidrocarboneto saturado	-	872	0,06	hidrocarboneto
221	42,2	3,76	Ácido dodecanóico	$C_{12}H_{24}O_2$	781	0,04	ácido
222	42,5	2,79	Tetradecanol	$C_{14}H_{30}O$	811	0,05	álcool
223	43,2	2,82	Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	852	0,02	álcool
224	43,8	2,8	hidrocarboneto saturado	-	882	0,03	hidrocarboneto
225	44,8	3,09	hidrocarboneto saturado	-	847	0,06	hidrocarboneto
226	45	3,53	Octadecanona	$C_{18}H_{36}O$	859	0,02	cetona

227	45,5	3,81	Ácido Pentadecanóico	$C_{14}H_{28}O_2$	832	0,02	ácido
228	46,2	2,87	hidrocarboneto saturado	-	819	0,02	hidrocarboneto
229	46,3	3,16	Tetrametil Hexadecenol	$C_{20}H_{40}O$	825	0,03	álcool
230	46,7	2,82	hidrocarboneto saturado	-	891	0,03	hidrocarboneto
231	46,8	2,96	hidrocarboneto saturado	-	906	0,02	hidrocarboneto
232	47,5	3,69	Hexadecanoato de Metila	$C_{17}H_{34}O_2$	855	0,02	éster
233	48,7	2,89	hidrocarboneto saturado	-	845	0,03	hidrocarboneto
234	49	2,79	hidrocarboneto saturado	-	832	0,03	hidrocarboneto
235	49,2	8,47	Dimetóxi Hidróxi Cinamaldeído	$C_{11}H_{12}O_4$	857	0,19	aldeído
236	49,5	2,85	hidrocarboneto saturado	-	829	0,05	hidrocarboneto
237	51,3	2,92	hidrocarboneto saturado	-	873	0,04	hidrocarboneto
238	52,5	3,79	hidrocarboneto olefínico	-	904	0,04	hidrocarboneto
239	54	4,41	Octadecadienol	$C_{18}H_{34}O$	849	0,09	álcool
240	56,2	3,71	Hexadecanol	$C_{16}H_{34}O$	878	0,06	álcool
241	58,8	3,9	Nonadecanona	$C_{19}H_{38}O$	870	0,02	cetona
242	59,2	3,01	hidrocarboneto saturado	-	889	0,09	hidrocarboneto
243	61,3	3,2	hidrocarboneto saturado	-	905	0,04	hidrocarboneto
244	63,8	3,27	hidrocarboneto saturado	-	867	0,02	hidrocarboneto
245	64,5	4,02	Pentadecanal	$C_{15}H_{30}O$	892	0,02	aldeído
246	66,3	3,31	hidrocarboneto saturado	-	871	0,01	hidrocarboneto
247	68,7	3,37	hidrocarboneto saturado	-	868	0,01	hidrocarboneto
248	73,2	3,47	hidrocarboneto saturado	-	872	0,01	hidrocarboneto
249	77,3	3,59	hidrocarboneto saturado	-	883	0,01	hidrocarboneto