

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

**JANAINA AITH BARBARÁ**

**EMPREGO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E DA  
GC×GC PARA O ESTUDO DA FASE AQUOSA GERADA DURANTE A  
PRODUÇÃO DO BIO-ÓLEO DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**Porto Alegre, Novembro de 2012**

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

**JANAINA AITH BARBARÁ**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de mestre em Química

**EMPREGO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E DA  
GC×GC PARA O ESTUDO DA FASE AQUOSA GERADA DURANTE A  
PRODUÇÃO DO BIO-ÓLEO DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Prof.Dr<sup>a</sup>. Elina Bastos Caramão  
orientadora

**Porto Alegre, Novembro de 2012.**

## **DECLARAÇÃO DE AUTORIA**

A presente Dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações às quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de julho de 2010 e novembro de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a orientação da professora doutora Elina Bastos Caramão.

Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>Elina Bastos Caramão

Orientadora

Janaina Aith Barbará

Mestranda

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de mestre em Química e aprovada na sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

Orientadora. Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elina Bastos Caramão

**BANCA EXAMINADORA :**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Laíza Canielas Krause – UNIT

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Márcia Messias da Silva – PPGQ/UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Rosângela Assis Jacques – PPGQ/UFRGS

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Coordenador do PPGQ

***“Quem quer aprender a voar um dia deve primeiro aprender a ficar de pé, a andar, a correr, a saltar, a subir e a dançar: não se aprende a voar de repente”. (Nietzsche)***

## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho à minha mãe amada,  
Vera Barbará, pelo apoio incondicional e toda força  
dada durante esta caminhada.*

## **SINCEROS AGRADECIMENTOS**

À minha mãe sempre presente na minha vida, por todo apoio, dedicação, carinho e confiança, aos quais serei eternamente grata. Mãe querida, este trabalho dedico à senhora.

À professora doutora Elina Bastos Caramão, por toda orientação, compreensão, dedicação, competência e amizade.

À professora Maria Regina Alves Rodrigues, a quem eu chamo de minha eterna orientadora, por ter me mostrado o caminho a seguir, desde os tempos da iniciação científica, na UFPel.

Às demais professoras do nosso grupo de pesquisa, Prof. Dr<sup>a</sup>. Claudia Alcaraz Zini e Prof. Dr<sup>a</sup>. Rosângela Assis Jacques pela colaboração fundamental nos momentos necessários e, também pelas palavras de incentivo.

Aos colegas de trabalho, agradeço por toda colaboração, incentivo, afeto e dedicação, em especial aos queridos amigos Daniela, Isadora, Karine, Anaí, Caroline e Jaderson, que por muitas vezes pararam o seu trabalho e estudo para me auxiliar de alguma forma.

Aos colegas do núcleo GC×GC, em especial a Maria Elisabete Machado que muito me ajudou na etapa final deste trabalho.

À minha amiga e irmã Taiane Basgalupp, por tantos anos de amizade e pela acolhida em Porto Alegre, quando nesta cidade cheguei em 2009 com algumas dúvidas sobre o futuro.

À minha querida amiga e companheira de moradia por três adoráveis anos, Yessenia Ramos, que participou ativamente desta etapa da minha vida.

À minha querida amiga Ana Lucia Azambuja pelas palavras de conforto e incentivo nos momentos mais difíceis.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DESSE TRABALHO**

### **Paper submetido:**

1. D. DAL MOLIN, G. P. S. MACIEL, J. A. BARBARÁ, M. E. MACHADO, R. A. JACQUES, L. R. MONTEIRO, F. L. MENDES, E. B. CARAMÃO, Characterization of the aqueous phase from the pyrolysis of sugar cane straw by GC×GC/TOF-MS” submetido ao periódico J. Chromatography A, outubro de 2012.

### **Trabalhos apresentados em congressos Nacionais e Internacionais**

1. BARBARÁ, J.A.; MACHADO, M. E.; MOLIN D.D.; MACIEL, G.P.S.; DOS SANTOS, G.M.; CARAMÃO, E.B.. Characterization of compounds obtained from aqueous phase generated during the production of sugar cane straw bio-oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography- Apresentação de Pôster no XIV COLACRO - 2012
2. MOLIN, D.D.; GUSMÃO, A.L.; MACIEL, G.P.S.; DOS SANTOS,G.M.; GEHLEN, H.; BARBARÁ, J.A.; DA SILVA, J.M.; GRUBER, L.D.; CARAMÃO, E.B.. Characterization of bio-oil from biomass straw cane sugar after fractionation and using GC×GC/TOFMS - Apresentação de Pôster no XIV COLACRO - 2012
3. MOLIN, D. D. ; BARBARÁ, J. A. ; CUNHA, M. E. ; MACIEL, G. P. ; GRUBER, L. D. ; CARAMAO, E. B. ; SANTOS, A. L. ; GEHLEN, H. ; SANTOS, G. M.. Pyrolysis of sugar cane straw: a complete study of products by GC×GC/TOFMS. 2012 - Apresentação de Pôster no 9th GCXGC Symposium.
4. MACIEL, G. P. ; MOLIN, D. D. ; BARBARÁ, J. A. ; MACHADO, M. E. ; JACQUES, R. A.; CARAMAO, E. B.. Characterization of the aqueous phase from the pyrolysis of sugarcane straw by GC×GC/TOFMS. 2012. Apresentação de Pôster no 9th GCXGC Symposium.

## SUMÁRIO

	Pag.
DECLARAÇÃO DE AUTORIA	iii
COMISSÃO EXAMINADORA	iv
AGRADECIMENTOS	viii
PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DESSE TRABALHO	vii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 BIOMASSA E O MEIO AMBIENTE	6
2.2 A CANA-DE-AÇÚCAR COMO FONTE DE BIOMASSA	7
2.3 PIRÓLISE E SEUS DERIVADOS	8
2.4 BIO-ÓLEO E FRAÇÃO AQUOSA	9
2.5. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DOS CONSTITUINTES ORGÂNICOS DA FRAÇÃO AQUOSA	12
2.5.1 Extração Líquido-Líquido	12
2.5.2 Extração em Fase Sólida	13
2.5.3 Microextração em Fase Sólida	14
2.6 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE (GC×GC)	15
2.7 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE BIOMASSAS, BIO-ÓLEOS E FRAÇÕES AQUOSAS	16
2.8 CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS PRESENTES NA FRAÇÃO AQUOSA: FENÓIS, CETONAS E ALDEÍDOS	18
3. EXPERIMENTAL	20
3.1 OBTENÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA	21
3.2 MATERIAIS E REAGENTES	21
3.3 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DOS CONSTITUINTES ORGÂNICOS DA FRAÇÃO AQUOSA	22
3.3.1 Extração Líquido-Líquido	22
3.3.2 Extração em Fase Sólida	23
3.3.3 Rendimento em Massa para os Extratos obtidos por LLE e SPE	24
3.3.4 Microextração em Fase Sólida	25
3.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	25
3.4.1 Cromatografia Gasosa Monodimensional	25
3.4.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente	26
3.5 PROCESSAMENTO DE DADOS E CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS	27
3.6. RESUMO GERAL DA PARTE EXPERIMENTAL	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 RENDIMENTO OBTIDO NAS EXTRAÇÕES LLE E SPE	31
4.2 ANÁLISES DOS EXTRATOS ORGÂNICOS (SPE E LLE) POR GC/qMS	31
4.3 ANÁLISE DA FRAÇÃO AQUOSA POR SPME	35
4.3.1 Tipo de Fibra	35

4.3.2 Tempo de Extração	38
4.3.3 Temperatura de Extração	39
4.3.4 Análise dos Voláteis da Fase Aquosa Gerada Durante a Pirólise da Palha da Cana-de-Açúcar por <i>HS-SPME-GC/qMS</i>	40
4.4 ANÁLISES DOS EXTRATOS ORGÂNICOS (LLE E SPE) POR <i>GC×GC/TOFMS</i>	44
4.4.1 Análise do Extrato Resultante da LLE	45
4.4.2 Análise do Extrato Resultante da SPE	51
4.4.3 Análise dos Voláteis da Fase Aquosa Gerada Durante a Pirólise da Palha de Cana-de-Açúcar por <i>HS-SPME-GC×GC/TOFMS</i>	59
4.5 RESUMO DOS RESULTADOS	69
5. CONCLUSÕES	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
7. PROPOSTA DE ATIVIDADES FUTURAS	83
8. ANEXO A	85

## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Fig. 1:	Desenho esquemático do procedimento de extração líquido-líquido. 23
Fig. 2:	Desenho esquemático do procedimento de extração em fase sólida. 24
Fig. 3:	Esquema geral do procedimento experimental de extração líquido-líquido, extração em fase sólida e microextração em fase sólida. 29
Fig. 4:	Cromatogramas de corrente iônica total (TIC) obtidos por GC/qMS dos extratos resultantes da LLE (a) e da SPE (b). 32
Fig. 5:	Distribuição do percentual em área para os compostos tentativamente identificados nos extratos LLE e SPE analisados por GC/qMS. 33
Fig. 6:	Estruturas isoméricas do benzenodiol (composto majoritário nos extratos LLE e SPE). 34
Fig. 7:	Número total de picos cromatográficos e área total de compostos voláteis tentativamente identificados, obtido a partir da extração da amostra da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar utilizando duas diferentes fases poliméricas. 36
Fig. 8:	Comparação das áreas cromatográficas obtidas para diferentes classes de compostos tentativamente identificados após extrações realizadas com as fibras dupla (DVB/CAR) e tripla (DVB/CAR/PDMS) do <i>headspace</i> . 36
Fig. 9:	Variação da área total dos picos cromatográficos de acordo como tempo de extração para a análise por <i>HS-SPME</i> . 38
Fig. 10:	Variação da área total dos picos cromatográficos de acordo com a temperatura de extração para a análise por <i>HS-SPME</i> . 40
Fig. 11:	Cromatograma da corrente iônica total obtido via GC/qMS após extração do <i>headspace</i> da amostra da fase aquosa do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar. 41
Fig. 12:	Distribuição dos constituintes majoritários (área % > 1 %) na amostra analisada por <i>HS-SPME-GC/qMS</i> . 44
Fig. 13:	Resultado da análise do extrato orgânico resultante da LLE por GC×GC/TOFMS. (a) Diagrama bidimensional e (b) Diagrama tridimensional. 45
Fig. 14:	Distribuição semi-quantitativa dos 10 compostos majoritários (% em área superior a 1%) no extrato obtido via LLE analisado por GC×GC/TOFMS. 47
Fig. 15:	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos no extrato resultante da LLE analisado por GC×GC/TOFMS. 48
Fig. 16:	Gráficos de dispersão para as classes e sub-classes de compostos no extrato obtido via LLE da fase aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar analisado por GC×GC/TOFMS. (a) todas as classes; (b) cetonas; (c)fenóis; (d) sub-classe de fenóis alquilfenóis. 50
Fig. 17:	Diagramas de cores para a análise do extrato orgânico resultante da SPE por GC×GC/TOFMS. (a) Diagrama bidimensional e (b) Diagrama tridimensional. 52
Fig. 18:	Distribuição semi-quantitativa dos 16 compostos majoritários (% em área superior a 1%) no extrato obtido via SPE analisado por GC×GC/TOFMS. 55
Fig. 19:	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos no extrato resultante da SPE analisado por GC×GC/TOFMS. 55
Fig. 20:	Gráficos de dispersão para as classes e sub-classes de compostos no extrato obtido via SPE da fase aquosa da pirólise da palha da cana-de-

- açúcar analisado por GC×GC/TOFMS. (a) todas as classes; (b) éteres; (c) aldeídos; (d) cetonas; (e) sub-classe de cetonas (C5 cíclicas e C6 cíclicas); (f) fenóis; (g) sub-classe de fenóis (alquilfenóis).
- Fig. 21: Diagramas de cores para a análise dos voláteis da fração aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar por SPME-GC×GC/TOFMS. (a) Diagrama bidimensional e (b) Diagrama tridimensional. 60
- Fig. 22: Distribuição semi-quantitativa dos 15 compostos majoritários (% em área superior a 1,8%) no *headspace* da amostra da fase aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar analisado por HS-SPME-GC×GC/TOFMS. 62
- Fig. 23: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presente no *headspace* da fração aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar analisado por HS-SPME-GC×GC/TOFMS. 62
- Fig. 24: Gráficos de dispersão para as classes e sub-classes de compostos para a análise por dos voláteis da fase aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar analisados por HS-SPME-GC×GC/TOFMS. (a) todas as classes; (b) aldeídos; (c) cetonas; (d) sub-classe de cetonas; (e) éteres; (f) fenóis; (g) hidrocarbonetos. 66
- Fig. 25: Exemplo de deconvolução espectral para dois componentes que co-eluem na 1D ( $^1t_R = 11,55$  min), e também na 2D na amostra da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar (fração volátil analisada por SPME):  $^2t_R$  do C1 furancarboxialdeído (pico A) = 5,46 s;  $^2t_R$  do acetil furano (pico B) = 5,51 s. (a) Ampliação de uma parte do diagrama de cores para melhor visualização dos compostos A e B; (b) cromatograma na 2D reconstruído a partir da corrente iônica total das correntes iônicas deconvoluídas para valores selecionados (traço verde para o íon 95 e traço vermelho para o íon 110); (c1 e c2) espectros de massas dos componentes da amostra. 68
- Fig. 26: Comparação entre as três técnicas de extração considerando o número de picos detectados após análise por GC×GC/TOFMS. 70
- Fig. 27: Comparação entre as três técnicas de extração considerando a área percentual total para cada classe de compostos detectados após análise por GC×GC/TOFMS. 70
- Fig. 28: Distribuição dos compostos pertencentes à classe dos aldeídos encontrados nas três técnicas de extração estudadas (LLE, SPE e SPME) após análise por GC×GC/TOFMS. 71
- Fig. 29: Distribuição dos compostos fenólicos encontrados nas três técnicas de extração estudadas (LLE, SPE e SPME) após análise por GC×GC/TOFMS. 71

## LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tab. I: Distribuição dos compostos tentativamente identificados e suas áreas percentuais encontradas nos extratos LLE e SPE analisados por GC/qMS	32
Tab. II: Compostos tentativamente identificados no <i>headspace</i> da amostras de fase aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar	42
Tab. III: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos no extrato proveniente da LLE da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar	46
Tab. IV: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos no extrato proveniente da SPE da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar	53
Tab. V: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes no <i>headspace</i> da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar analisada por GC×GC/TOFMS	61
Tab. A1: Identificação dos compostos presentes no extrato resultante da LLE analisado por GC×GC/TOFMS	86
Tab. A2: Identificação dos compostos presentes no extrato resultante da SPE analisado por GC×GC/TOFMS	91
Tab. A3: Identificação dos compostos presentes no <i>headspace</i> da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar analisado por GC×GC/TOFMS	98

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

<sup>1</sup>D: primeira dimensão

<sup>2</sup>D segunda dimensão

DIC: correntes iônicas deconvolutivas (do inglês, *Deconvoluted Ion Currents*)

DCM: diclorometano

DLLME: microextração líquido-líquido dispersiva (do inglês, *Dispersive Liquid Liquid Microextraction*)

DVB/CAR/PDMS: divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano

1D-GC: cromatografia gasosa monodimensional (do inglês, *Gas Chromatography*)

2D-GC: cromatografia gasosa bidimensional (do inglês, *Two-Dimensional Gas Chromatography*)

FT-IR: infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform-Infrared*)

GC: Cromatografia em Fase Gasosa (do inglês, *Gas Chromatography*)

GC-FID: Cromatografia Gasosa com detector de Ionização em Chama (do inglês, *Gas Chromatography-Flame Ionization Detector*)

GC/qMS: Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas com analisador quadrupolar (do inglês, *Gas Chromatography – Quadrupole Mass Spectrometry*)

GCxGC: cromatografia gasosa bidimensional abrangente (do inglês, *Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography*)

GCxGC-FID: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector de Ionização em Chama (do inglês, *Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography-Flame Ionization Detector*)

GCxGC/TOFMS: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detector de Espectrometria de Massas por Tempo de Voo (do inglês, *Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography coupled to Time of Flight Mass Spectrometry*)

GPC: cromatografia de permeação em gel (do inglês, *Gel Permeation Chromatography*)

HPLC: cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*)

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LC/ESI-MS (do inglês, *Liquid Chromatography/Electrospray Ionization-Mass Spectrometry*)

LLE: Extração Líquido Líquido (do inglês, *Liquid Liquid Extraction*)

LTPRI: índice de retenção com programação linear de temperatura (do inglês, *Linear Temperature Programmed Retention Indices*)

PDMS/DVB: polidimetilsiloxano-divinilbenzeno

NMR: ressonância magnética nuclear (do inglês, *Nuclear Magnetic Resonance*)

SEM: microscopia eletrônica por varredura (do inglês, *Scanning Electronic Microscopy*)

SIM: (do inglês, *Selective Ion Monitoring*)

SPE: Extração em Fase Sólida (do inglês, *Solid Phase Extraction*)

SPME : Microextração em Fase Sólida (do inglês, *Solid Phase Microextraction*)

TGA: análise termogravimétrica (do inglês, *Thermal Gravimetric Analysis*)

TIC: cromatograma do Íon Total ( do inglês, *Total Ion Current Chromatogram*)

TOF: tempo de voo ( do inglês, *Time of Flight*)

XRD: difração de Raios X (do inglês, *X Ray Diffraction*)

UNICAMP: Universidade Estadual de Campinas

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UFSM: Universidade Federal de Santa Maria

## **RESUMO**

A pirólise da palha da cana-de-açúcar gera uma fração aquosa oriunda da umidade inicial da matéria-prima e das reações de desidratação que ocorrem durante o processo, que é rica em compostos oxigenados de alto valor agregado. O estudo desta fração, necessita de técnicas adequadas para a extração e análise destes constituintes. Neste trabalho, três diferentes técnicas de extração foram empregadas para a separação dos compostos orgânicos da fração aquosa proveniente da pirólise da palha da cana-de-açúcar: extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE) para a análise dos extratos semi-voláteis, e microextração em fase sólida (SPME) para a avaliação dos compostos voláteis. A caracterização dos extratos orgânicos obtidos e da fração volátil foi realizada por GC/qMS e GC×GC/TOFMS. Para a caracterização completa da amostra, mostrou-se necessário o uso da SPME associada a LLE ou a SPE, sendo que estas duas técnicas de extração forneceram resultados equivalentes. Os extratos e a fração volátil apresentaram em sua composição compostos oxigenados, tais como fenóis, aldeídos, cetonas e éteres. A técnica cromatográfica de GC×GC/TOFMS permitiu a identificação de um número maior de compostos em todas as frações estudadas, se comparada com a GC/qMS.

## **ABSTRACT**

Pyrolysis of sugar cane straw generates an aqueous fraction produced from the initial moisture of the raw material or from dehydration reactions occurring during the process. This aqueous phase is composed of a variety of oxygenated compounds of high added value. The study of this fraction requires proper techniques for the extraction and analysis of these constituents. In this work, three different extraction techniques were employed for the separation of organic compounds from aqueous fraction. The liquid-liquid extraction (LLE) and solid phase extraction (SPE) for the analysis of semi-volatile compounds and solid phase microextraction (SPME) for the volatile compounds. The characterization of the organic extracts obtained and the volatile fraction of the sample was performed by GC / qMS and GC × GC / TOFMS. The results showed that, for the complete characterization of the sample, it was necessary the use of SPME associated with SPE or LLE, and these two techniques showed equivalent performance for organic extracts. The extracts and the volatile fraction presented in their composition oxygenated compounds such as phenols, aldehydes, ketones and ethers. The chromatography technique of GC × GC / TOFMS allowed the identification of a higher number of compounds in all fractions studied, if compared with GC/qMS.

# INTRODUÇÃO

## 1. INTRODUÇÃO

A biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica seja de origem animal, vegetal ou microrganismos, suscetível de ser transformada em energia.

A biomassa pode ser considerada um recurso sustentável para o futuro, pois é uma fonte renovável que pode ser utilizada para a produção de biocombustíveis, reduzindo assim, a necessidade do uso do petróleo e, também os problemas ambientais provenientes desta utilização, tais como as emissões de gases causadores do efeito estufa. O interesse no emprego da biomassa como fonte de energia renovável e geração de produtos químicos de alto valor, vem aumentando juntamente com a transição para uma economia de base sustentável. No caso de fontes renováveis residuais, os benefícios são ainda maiores, visto que grande parte desses resíduos gerados nas colheitas e nas indústrias em diversos países, não tem um destino adequado, ficando geralmente expostos no meio ambiente, onde degradam e espalham poluentes.

O Brasil é um país que apresenta uma diversidade de biomassas que podem ser utilizadas como fontes promissoras em processos de pirólise. Um exemplo desta realidade é a do bagaço e da palha da cana-de-açúcar, uma das principais fontes de biomassa para fins energéticos no Brasil.

A pirólise é um dos processos termoquímicos utilizados para converter a biomassa em energia e também em produtos voltados à Química Fina. Ela pode ser definida como um processo físico-químico, onde ocorre a decomposição da matéria orgânica, em ausência de oxigênio, e 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 denominado bio-óleo.

Sabe-se que a fase aquosa gerada no processo da pirólise da biomassa, concentra uma gama de compostos químicos de alto valor. Sendo assim, se faz importante a escolha de uma técnica analítica adequada para a caracterização destes compostos visando a sua posterior recuperação.

Diferentes técnicas de extração podem ser utilizadas para a obtenção do extrato orgânico a partir da amostra da fase aquosa gerada no processo da pirólise da palha da cana-de-açúcar. Dentre as quais, pode-se citar a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*),

a extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*). O estudo dos compostos voláteis, foi realizado utilizando-se a técnica de microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid Phase Microextraction*). Para a caracterização desses extratos e dos voláteis, a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC/qMS, do inglês *Gas Chromatography/Quadrupole Mass spectrometry*) é uma das técnicas mais empregadas. Mais recentemente, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) tem demonstrado grande potencial para analisar este tipo de amostra, visto que é uma técnica com alta sensibilidade e resolução, muito empregada para caracterização de misturas complexas. Um dos detectores mais usados para a GC×GC é a espectrometria de massas com analisador por tempo de voo (TOF, do inglês *Time Of Flight*).

A caracterização química destes extratos e da fração volátil é fundamental para determinar as possibilidades de utilização de seus componentes como substitutos dos derivados petroquímicos, de forma a minimizar, a médio e longo prazo, o impacto ambiental causado pela utilização dos combustíveis fósseis.

A partir destas considerações, o presente trabalho contribui para a extração e identificação tentativa dos compostos presentes na fase aquosa proveniente da pirólise da palha de cana-de-açúcar, empregando as técnicas de LLE, SPE e SPME e analisar os extratos obtidos e a fração volátil pelas técnicas cromatográficas de 1D GC/qMS e GC×GC/TOFMS.

## **1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem por objetivo fazer a completa caracterização da fase aquosa resultante da pirólise da palha da cana-de-açúcar. Para esta finalidade, foram utilizadas técnicas de extração e posterior caracterização dos extratos e da fração volátil por cromatografia gasosa mono e bidimensional abrangente com detectores de espectrometria de massas.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

a. Comparar a eficiência de duas técnicas de extração de compostos orgânicos de amostras aquosas - LLE e SPE - na extração dos compostos orgânicos da fase aquosa resultante da pirólise da palha da cana-de-açúcar;

b. Otimização do método de SPME, a partir de outros referidos na literatura, para a extração dos compostos orgânicos voláteis do *headspace* (HS-SPME) da fase aquosa resultante da pirólise da palha da cana-de-açúcar;

c. Utilizar a 1D GC/qMS (GC/qMS monodimensional) como ferramenta preliminar na caracterização qualitativa da amostra em estudo;

d. Caracterizar qualitativamente os extratos obtidos empregando GC×GC/TOFMS.

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 BIOMASSA E O MEIO AMBIENTE**

Com a crise energética, em meados dos anos 1970, a utilização de energia oriunda de recursos da biomassa recebeu considerável atenção<sup>1</sup> devido, não somente à escassez dos combustíveis fósseis, instabilidade de preços, distribuição desuniforme, mas também devido aos graves problemas ambientais ocasionados pela utilização destes, além do atual contexto de desenvolvimento científico, onde se buscam novas tecnologias para uma economia de base sustentável.<sup>2,3</sup>

A biomassa pode ser definida de diferentes formas, dentre elas: a quantidade total de matéria orgânica viva em nosso sistema ecológico; material das plantas produzido constantemente pela fotossíntese; e ainda, toda a matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou microrganismos, suscetível de ser convertida em energia.<sup>4</sup> Ela é considerada uma fonte recorrente ou renovável de energia que está disponível em todo o mundo de forma abundante, e que apesar de sua complexidade vem sendo bastante utilizada nos últimos anos<sup>5</sup>. Recursos de biomassa incluem diversificados materiais naturais e seus derivados, como os resíduos agrícolas, plantas aquáticas, madeiras e resíduos de madeira, dejetos de animais, resíduos urbanos e outros resíduos usados para a produção industrial de energia e combustíveis.<sup>6</sup>

A biomassa lignocelulósica é constituída de celulose, hemicelulose e lignina, podendo apresentar pequenas quantidades de extrativos e minerais, que variam em função da biomassa, bem como da região de cultivo.<sup>6-10</sup>

A celulose, o principal componente presente na biomassa lignocelulósica (40 a 50%) é um polímero cristalino linear de alta massa molecular. A hemicelulose, é o segundo componente em quantidade (20 a 30%), e é um polímero amorfo, composto de açúcares com 5 e 6 átomos de carbono. Em contrapartida, as ligninas, terceiro componente em maior proporção, é uma substância polifenólica de estrutura tridimensional altamente ramificada, considerada de grande interesse, pois quando degradada pode ser utilizada na fabricação de resinas poliméricas e poliuretanas.<sup>10-13</sup>

Durante muitos séculos a biomassa foi utilizada como fonte de alimentos e energia à população, assim como foi também fonte para a extração de produtos valiosos como

medicamentos. Entretanto, apenas durante a metade do século XIX, passou pela conversão em escala industrial para a obtenção de produtos químicos e material de partida para a síntese de outros produtos de maior valor agregado, como os ésteres de celulose (nitrato e acetato) e óleo de linhaça oxidado (Linóleo).<sup>14</sup>

A demanda por energia está aumentando de modo acelerado nos dias atuais, devido principalmente ao crescimento populacional e à dependência evidenciada em relação aos combustíveis fósseis, o que tem incentivado a busca por fontes de energias renováveis.<sup>7,15</sup> Estudos mostram que nos últimos vinte anos o consumo de energia, oriundo das fontes petroquímicas é de cerca de 80% e apresenta um crescimento anual de 2%. No entanto, nos últimos cinco anos foram observados um aumento de 3,1%.<sup>7,8,15</sup>

Em um contexto energético, ambiental e socioeconômico, a biomassa é um recurso de extrema importância, uma vez que está entre as fontes de energia de menor custo, e que a sua conversão em combustíveis e produtos químicos pode economizar reservas fósseis, incentivar a pesquisa e as atividades sociais e econômicas, principalmente em países onde os recursos fósseis são escassos e as fontes de biomassa abundantes.<sup>8,16</sup>

Atualmente, há um esforço por parte das indústrias químicas em substituir uma porção dessas matérias-primas fósseis por fontes renováveis de carbono, não somente pela escassez desses recursos,<sup>14</sup> ou pela preocupação com o aquecimento global, outros interesses são considerados importantes. Dentre estes, destacam-se o aumento da confiança pública nas indústrias químicas, através da produção sustentável de produtos químicos a partir da biomassa, bem como, o incentivo à utilização de recursos renováveis para fabricar produtos inovadores que possam preservar a competitividade na indústria química em uma economia de mercado global.<sup>14</sup> Além disso, existe a vantagem de que os subsídios para o desenvolvimento de bioprodutos requer menos restrições legislativas.<sup>14</sup>

## **2.2 A CANA-DE-AÇÚCAR COMO FONTE DE BIOMASSA**

O Brasil possui enorme potencial para se tornar um dos principais fornecedores de bioenergia para o mundo, devido, principalmente, a sua grande diversidade de fontes de biomassa.<sup>17</sup>

A biomassa da cana-de-açúcar, está inserida neste contexto como uma promissora fonte alternativa de energia que pode complementar a matriz energética do país. Além disso, essa

matéria-prima pode gerar compostos possíveis de serem empregados na produção de produtos químicos de maior valor agregado.<sup>18</sup>

A cana-de-açúcar é uma das maiores culturas agrícolas em todo o mundo, com produção estimada em 1591 milhões de toneladas em 2007<sup>19</sup>, e vem sendo tradicionalmente cultivada como a principal fonte de açúcar e álcool em várias regiões, sendo o Brasil o maior produtor mundial, com cerca de 400 milhões de toneladas ao ano.<sup>15,19,20</sup>

Nos últimos anos, programas especiais do governo têm conduzido a um aumento significativo das áreas de cultivo da cana, a fim de suprir a demanda da utilização de etanol como combustível. Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), mostram que este aumento da produção gerou cerca de 160 milhões de toneladas de bagaço, em 2008<sup>15</sup>, e que este resíduo se adapta como subproduto agrícola, possível de ser empregado na produção de energia sem prejudicar a cultura alimentar.<sup>15</sup> Cabe ainda ressaltar que, grande quantidade desses dejetos é normalmente estocada, depositada em aterros ou ainda, queimada em campos abertos, constituindo, em alguns casos, um problema ambiental grave<sup>19</sup>. Além disso, esta matéria-prima apresenta considerável conteúdo energético, devido a sua constituição lignocelulósica.<sup>19,21</sup> Pelos motivos citados, a sua conversão em energia renovável torna-se atraente, uma vez que reduziria problemas de poluição, bem como as emissões de gases que ocasionam o efeito estufa, proporcionando um ambiente mais limpo, e produção de combustível com baixo teor de enxofre.<sup>19,22</sup>

A utilização do caldo da cana-de-açúcar como aditivo em alimentos é conhecida desde o século XIX, entretanto hoje em dia, em resposta à queda dos preços do açúcar e ao aumento do preço do petróleo, muitas usinas foram transformadas em bio-refinarias. Essa transformação é feita pela instalação de destilarias anexas às usinas existentes para a produção de etanol a partir do caldo da cana.<sup>23</sup>

## **2.3 PIRÓLISE E SEUS DERIVADOS**

A biomassa precisa ser convertida a combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos que serão utilizados para gerar eletricidade, fornecer calor ou mover automóveis. Essa conversão é feita através de diferentes processos termoquímicos, bioquímicos e mecânicos. Dentre os processos termoquímicos, pode-se citar a combustão, gaseificação, liquefação e pirólise. Exemplos de processos bioquímicos são as fermentações, e de processos mecânicos a compactação dos resíduos, na forma de peletes, moagem ou picagem.<sup>3,24,25</sup>

A pirólise é a decomposição térmica em ausência de oxigênio, e é considerado o processo mais promissor para a obtenção de maiores rendimentos de bio-óleo.<sup>26,27</sup> Consiste em um conjunto de complexas reações químicas acompanhadas de processo de transferência de calor e massa, no qual ocorre a decomposição térmica de determinada matéria-prima, originando produtos sólidos (carvão e cinzas), líquidos (bio-óleo) e gasosos (monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves).<sup>28-30</sup> Os rendimentos e a qualidade dos produtos dependerão das condições operacionais empregadas, como por exemplo: taxas de aquecimento, temperatura de pirólise e tempo de permanência da biomassa no reator.<sup>1,2,31,32</sup> De acordo com estes fatores, a pirólise recebe diferentes denominações, tais como lenta, rápida, ultra rápida, catalítica e a vácuo, podendo ser conduzida em leito fixo ou fluidizado.<sup>21,26</sup>

Durante a degradação térmica a biomassa é aquecida, e por meio da ruptura das ligações C-C dos componentes orgânicos, ocorre a formação de ligações C-O. Reações de oxidação-redução também ocorrem, e nelas, uma parte da biomassa é reduzida a carbono e outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.<sup>33</sup>

## **2.4 BIO-ÓLEO E FRAÇÃO AQUOSA**

O bio-óleo, conhecido também como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, alcatrão pirolítico, alcatrão pirolenhoso, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado de fumaça, destilado de madeira, é um líquido viscoso, parcialmente solúvel em água, que apresenta coloração marrom escuro e odor característico de fumaça com composição elementar próxima a da biomassa. O bio-óleo é uma mistura complexa, constituída de compostos orgânicos oxigenados e uma quantidade significativa de água, derivados principalmente das reações de despolimerização e fragmentação dos três mais importantes constituintes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina.<sup>27,34-37</sup>

A composição química do óleo de pirólise depende dos parâmetros empregados no processo de pirólise (taxa de aquecimento, temperatura e tempo de permanência da biomassa no reator) assim como, da matéria-prima utilizada. De acordo com Meir<sup>34</sup>, o bio-óleo é constituído por cerca de 20% em massa de água, 40% em massa de compostos semi-voláteis detectáveis por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), 15% em massa de compostos não voláteis detectáveis por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

e em torno de 15% em massa de compostos de elevada massa molar que não podem ser detectados por técnicas cromatográficas.

A instabilidade na composição do bio-óleo ocorre, principalmente devido à presença de compostos orgânicos altamente reativos (cetonas, aldeídos e ácidos orgânicos), que podem sofrer reações e formar éteres, acetais ou hemiacetais. Estes tipos de reações podem aumentar efetivamente a massa molecular do óleo, o teor de água e a viscosidade, resultando em um óleo de baixa qualidade e que, quando armazenado, resulta em separação de fases. Devido a esses fatores, o óleo bruto de pirólise, antes de ser utilizado como combustível deve ser modificado quimicamente através de complexos processos como a hidrodessoxigenação, e descarboxilação para reduzir os teores de oxigênio, que é o principal constituinte desfavorável na composição do bio-óleo para fins energéticos.<sup>38</sup>

A fração aquosa do bio-óleo é resultante da umidade da matéria-prima e do produto das reações de desidratação que ocorrem durante o processo de pirólise e não pode ser removida através de métodos convencionais, como a destilação. Neste caso, a separação da fração aquosa só ocorre acima de certos teores de água<sup>39,40</sup> ou por meio de extrações.<sup>41,42</sup> A fração aquosa não pode ser utilizada diretamente como combustível. Alguns trabalhos recentemente publicados mostram novos processos para viabilizar a utilização desta fração aquosa. Este é o caso do trabalho proposto por Hurber e colaboradores, onde um novo processo para a produção de alcanos, a partir de hidratos de carbono derivados da biomassa na reação da reforma catalítica é sugerido. Estes alcanos poderiam ser utilizados como diesel limpo em transporte.<sup>43</sup>

Recentemente, Mullen e colaboradores<sup>37</sup> estudaram o material sólido insolúvel na água do bio-óleo, denominado lignina pirolítica, uma vez que esta, deriva da porção de lignina da biomassa, como uma matéria-prima potencial para a produção de produtos químicos renováveis e componentes à base de bio-materiais, tais como bio-asfaltos e bio-polímeros. Neste trabalho, as técnicas analíticas empregadas para a caracterização da lignina pirolítica incluem análise elementar, pirólise-GC/MS, ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*) e cromatografia por permeação em gel (GPC, do inglês *Gel Permeation Chromatography*). A caracterização mostrou que os componentes, em grande parte, são derivados da fração de lignina, e são principalmente constituídos por anéis aromáticos, substituídos por quantidades variáveis de grupos metóxi e ligados por diferentes ligantes alifáticos. Outro grupo de pesquisadores<sup>44</sup> realizou estudo semelhante. Neste trabalho, a influência da temperatura de pirólise foi estudada no rendimento de celulose pirolítica obtida.

Análise elementar, análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*) pirólise-GC/MS, entre outros, foram realizadas para a caracterização do produto obtido.

Patel e colaboradores<sup>31</sup> estudaram a viabilidade da extração de fenóis dos bio-óleos obtidos da pirólise da casca da castanha-de-caju e bagaço da cana-de-açúcar, por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico. Os fenóis obtidos a partir deste processo de extração podem ser utilizados como matéria-prima para a indústria de laminados e de produtos químicos de alto valor. Diferentes processos de extração de fenóis são reportados, tais como: isomerização, desmetilação e processos de despolimerização. Estes são também extraídos do bio-óleo através de processos de fracionamento, onde há a recuperação de frações valiosas em fenóis e ácidos orgânicos.<sup>31</sup>

Vitasari e colaboradores<sup>45</sup> propuseram uma metodologia para a extração da água do óleo de pirólise, como um primeiro passo para a recuperação de produtos químicos renováveis. O objetivo deste trabalho foi avaliar a taxa de agitação na composição do equilíbrio da mistura óleo-fração aquosa e testar uma técnica de extração onde há a separação de fases pela adição de uma quantidade de água diretamente ao bio-óleo. Esse teor de água adicionado deve exceder o máximo permitido que é de aproximadamente de 30 – 45% em peso do bio-óleo, a fim de que ocorra a separação das fases. A fase aquosa superior é rica em compostos orgânicos polares, enquanto a fase oleosa é rica em compostos de menor polaridade. Assim, este é um importante processo inicial para a recuperação de produtos químicos a partir do óleo de pirólise derivado da biomassa. Mesmo não sendo um processo seletivo, já que extraiu ampla gama de compostos, mostrou-se útil para recuperar cerca de 80 – 90% de compostos polares e reduzir a complexidade do bio-óleo.

Xu e colaboradores realizaram um estudo, cuja finalidade era determinar o rendimento e as propriedades dos produtos a partir da pirólise rápida de três resíduos da cana-de-açúcar (bagaço interno, bagaço externo e planta inteira) sob diferentes condições de operação. Além disso, o estudo investiga o processamento da fração aquosa através de processos como a adsorção e a destilação.<sup>19</sup>

Jazbinšek e colaboradores<sup>46</sup> desenvolveram uma metodologia para o isolamento e fracionamento da fração fenólica em diferentes bio-óleos. O objetivo específico deste trabalho era a produção de frações fenólicas que pudessem ser empregadas como substituto em processos em escala piloto, como por exemplo, para a fabricação de resinas fenol-formaldeído sintéticas, para serem aplicadas na confecção de painéis. O isolamento proposto dos compostos fenólicos do óleo de pirólise, se baseia na extração dos fenóis com água ou solução aquosa levemente

alcalina. Compostos fenólicos são ácidos fracos de Lewis com constantes de dissociação pequenas, cuja hidrofiliabilidade é reforçada em solução alcalina. Eles também possuem uma limitada solubilidade em água, propriedade esta, que pode ser utilizada para fins de isolamento.

## **2.5 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DOS CONSTITUINTES ORGÂNICOS DA FRAÇÃO AQUOSA**

A escolha adequada de uma técnica analítica de preparo de amostra é um fator importante para a obtenção de resultados confiáveis e exatos. Sendo assim, a seleção da técnica e das condições experimentais deve ser conduzida cuidadosamente. Tal escolha depende da natureza da amostra, da matriz e das características do analito. O método ideal de preparo de amostra deve ser simples e rápido, pois um número grande de etapas em um processo aumenta a possibilidade de erros<sup>47,48</sup>. Muitas técnicas vêm sendo utilizadas para a separação e pré-concentração de contaminantes em água. Dentre estas, destaca-se a LLE, a SPE e a SPME.

### **2.5.1 Extração Líquido-Líquido**

Até recentemente, a técnica mais utilizada no preparo de matrizes complexas para análise era a extração líquido-líquido.<sup>49</sup> Embora, seja considerada uma técnica bastante eficiente, vem deixando de ser utilizada em alguns casos, devido aos grandes volumes de solventes orgânicos e elevados tempos de análise necessários, quando comparada a outras técnicas de extração, como a extração em fase sólida, e a microextração em fase sólida, por exemplo.<sup>49-51</sup>

A LLE se baseia na solubilidade relativa dos analitos presentes na amostra em dois solventes parcialmente imiscíveis.<sup>49,52</sup> A técnica tem como objetivo transferir o analito de uma solução líquida, geralmente aquosa, para outra solução, não miscível com a solução aquosa. O analito encontra-se, mais comumente, na fase aquosa e é transferido para a fase orgânica quando o sistema é agitado, formando uma emulsão temporária, enquanto os interferentes permanecem na fase aquosa. A área de contato interfacial entre as duas fases deve ser grande para que se promova uma rápida transferência de massa dos solutos desejados entre as fases<sup>53</sup>. A técnica de extração líquido-líquido é reportada em diversos trabalhos como uma etapa eficiente de pré-concentração de amostras para a determinação de fenóis em água.<sup>49-51</sup>

A LLE foi utilizada por Moraes e colaboradores com a finalidade de promover a separação dos produtos líquidos da pirólise de diferentes biomassas (bio-óleo e fração aquosa), utilizando

diclorometano como solvente. A técnica se mostrou eficiente e o bio-óleo extraído foi analisado por GC/qMS e GC×GC/TOFMS.<sup>54</sup>

Sfetsas e colaboradores estudaram três diferentes bio-óleos utilizando a GC×GC/TOFMS. As amostras foram diluídas em acetona e filtradas através de uma membrana. Na sequência, cada bio-óleo foi extraído com duas vezes o seu volume de água. A fase aquosa obtida nesta etapa, foi submetida a uma extração com diclorometano e também analisada por cromatografia gasosa bidimensional.<sup>55</sup>

## **2.5.2 Extração em Fase Sólida**

A SPE foi introduzida em meados dos anos 1970 e se baseia nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão. A técnica emprega uma pequena coluna aberta (cartucho de extração), no qual está contido o extrator sólido poroso, que têm uma grande área superficial disponível para interação com a solução contendo a amostra.<sup>49,50</sup> As fases sólidas ou sorventes empregados em SPE são similares às aquelas utilizadas em cromatografia líquida em coluna, conseqüentemente os mecanismos de separação são também semelhantes.<sup>49</sup> A técnica tem como princípio a partição dos compostos em duas fases (uma sólida e a outra líquida). Os analitos são retidos por adsorção na fase sólida e, posteriormente, desorvidos com a utilização de solvente ou por aquecimento. No primeiro, caso tem-se a desorção química e no segundo, a desorção térmica.<sup>56,57</sup>

A SPE é usualmente empregada para a remoção de interferentes da matriz, ou para a concentração e isolamento de um ou mais analitos presentes em matrizes complexas para posterior análise instrumental.<sup>48</sup>

O emprego da SPE apresenta algumas vantagens em comparação à LLE, visto que esta é uma técnica facilmente automatizada, possibilita a integração com sistemas on-line de análise, propicia altas percentagens de recuperação do analito, gera volumes reduzidos de resíduos tóxicos e apresenta capacidade de aumentar seletivamente a concentração do analito.<sup>47</sup> A SPE apresenta também algumas desvantagens como a necessidade de pré-condicionamento do cartucho contendo a fase sólida e a exposição do analista ao solvente, mesmo que em menores volumes quando comparada à LLE.<sup>58</sup> Outro fator negativo da SPE, refere-se à etapa de desorção do analito aprisionado no cartucho: enquanto a sorção é um processo bastante seletivo e eficiente, a desorção (seja química ou térmica) nunca é 100 %, tendo-se uma porção dos analitos retidos de forma irreversível no sorvente.<sup>49</sup> No entanto, as vantagens do uso da

técnica se destacam em relação às desvantagens e a mesma têm sido amplamente aplicada em diferentes áreas, tais como: análise ambiental, petroquímica, farmacêutica, cosméticos, biológicas, alimentos, forense, entre outras.<sup>49</sup>

Kovács e colaboradores propuseram uma metodologia para a determinação de fenóis e clorofenóis em amostras de água do ambiente. O procedimento consiste em realizar extração em fase sólida, e posteriormente derivatização com trimetilsilil-N,N-dimetilcarbamato. Para a análise dos extratos obtidos, foi empregada a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas no modo *SIM* (do inglês, *Selective Ion Monitoring*).<sup>59</sup>

Fattahi e colaboradores empregaram a SPE associada à uma variante da LLE, denominada microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês, *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) como método de preparação de amostra para a determinação de clorofenóis em água. Neste trabalho, os extratos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (GC-ECD). Quando comparada às técnicas convencionais de preparo de amostra, a metodologia proposta apresentou algumas vantagens, tais como a simplicidade, facilidade de operação, bons fatores de pré-concentração, baixos limites de detecção e um relativo curto tempo de análise, sendo por isso, uma técnica muito eficiente para a determinação e pré-concentração de clorofenóis em água.<sup>60</sup>

### 2.5.3 Microextração em Fase Sólida

A microextração em fase sólida foi introduzida por Pawliszyn e colaboradores em meados dos anos 1990. Esta é uma técnica simples e rápida, de baixo custo, livre de solvente, de fácil automatização e muito utilizada para a extração de compostos orgânicos a partir de diferentes matrizes em diversos níveis de concentração.<sup>61-64</sup> A SPME se baseia na sorção dos analitos presentes na amostra ou no seu *headspace*, que são absorvidos e/ou adsorvidos em uma fase extratora, que consiste de um filme polimérico líquido, sólido ou misto, suportado sobre uma fibra de sílica fundida.<sup>65</sup>

A técnica pode ser conduzida no modo de extração direto, onde a fibra é imersa diretamente na amostra ou no modo *headspace (HS)*, o qual se baseia na exposição do filme polimérico à fase gasosa acima da amostra. Neste caso, os analitos a serem extraídos, apresentam suficiente volatilidade na temperatura de extração empregada.<sup>66</sup>

Esta é uma técnica relativamente simples do ponto de vista instrumental, que consiste de duas etapas: primeiro, a sorção do analito a partir da matriz aquosa por imersão ou exposição da

fibra no *headspace* (HS) e segundo, a dessorção dos analitos da camada polimérica no injetor aquecido do sistema cromatográfico gasoso. A partição do analito entre a amostra aquosa ou o *headspace* e o filme polimérico sobre a fibra é o princípio essencial da técnica.<sup>67,68</sup> Entre os fatores que influenciam a eficiência do processo extrativo estão a escolha do filme polimérico mais adequado ao analito que se deseja extrair e o tipo de matriz no qual o mesmo está contido.<sup>69</sup> A escolha do filme, bem como sua espessura, é feita, geralmente, em uma etapa de otimização das condições de análise<sup>70</sup>, tendo como base as características físico-químicas dos analitos<sup>71</sup> e as fibras disponíveis para utilização.<sup>70,72</sup>

Conde e colaboradores<sup>73</sup> relataram o uso da técnica de HS-SPME para a análise de 21 compostos fenólicos, oriundos da fumaça da combustão de diversos tipos de biomassas, que são utilizados para a defumação de alimentos. Este é um processo muito tradicional e realizado de modo artesanal na Espanha. O gás de combustão das diferentes biomassas é colocado em contato direto com o alimento. Os compostos investigados exercem uma importante função no perfil organoléptico do alimento, como também nas propriedades bacteriostáticas e antioxidantes.

## 2.6 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE (GC×GC)

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC, do inglês *Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography*) é uma técnica recente, com grande capacidade de separação, que foi apresentada por Liu e Phillips no início da década de noventa.<sup>74</sup> O sistema bidimensional é caracterizado pela utilização sequencial de duas colunas cromatográficas capilares, uma convencional e a outra curta (do tipo de coluna usada para GC rápida), sendo que o efluente proveniente da primeira coluna é direcionado à segunda coluna através de um modulador.<sup>75-77</sup>

As colunas empregadas neste sistema devem ter fases estacionárias diferentes, permitindo que a separação obtida na primeira coluna, seja melhorada na segunda. A forma mais tradicional de separação em GC×GC ortogonal é a utilização de uma coluna apolar na primeira dimensão (<sup>1</sup>D) e uma polar ou de média polaridade na segunda dimensão (<sup>2</sup>D).<sup>76-82</sup>

A ortogonalidade de um sistema multidimensional é verificada quando os mecanismos de separação das duas colunas são completamente independentes, o que teoricamente amplia o potencial de separação do mesmo. No conjunto convencional o processo de separação na <sup>1</sup>D se dá por diferença nos pontos de ebulição dos analitos, enquanto na <sup>2</sup>D, a separação se dá por diferença de polaridade, e ocorre de modo isotérmico, em função do pequeno comprimento da

coluna o que resulta em uma separação extremamente rápida. Contudo, a eficiência de separação é dependente da natureza da amostra e do tipo de coluna empregada na <sup>1</sup>D e <sup>2</sup>D, e não necessariamente, da ortogonalidade do sistema.<sup>83</sup>

O termo “abrangente” é utilizado para designar que todo o efluente da primeira dimensão <sup>1</sup>D, ou parte representativa dele seja introduzido na segunda dimensão <sup>2</sup>D, sem perda das características de separação da <sup>1</sup>D.<sup>77</sup> O modulador, que pode ser considerado a parte mais importante do sistema GC×GC, é posicionado entre as duas colunas e tem como função coletar continuamente as frações do eluato da coluna <sup>1</sup>D, reconcentrá-las e reinjetá-las rapidamente na <sup>2</sup>D.<sup>84–88</sup>

Para se ter uma separação abrangente alguns fatores devem ser verificados, tais como: todos os constituintes da amostra estarão sujeitos a duas separações de mecanismos distintos, os constituintes da amostra separados na <sup>1</sup>D, deverão seguir separados na <sup>2</sup>D, e o perfil de eluição de ambas colunas é mantido.<sup>89</sup>

A técnica bidimensional apresenta muitas vantagens em relação à monodimensional, dentre as quais pode-se destacar o aumento de resolução, aumento de sensibilidade, devido à concentração da banda do soluto na segunda dimensão favorecendo a detecção de analitos em nível traço, a construção de cromatograma bidimensional com estruturação, devido à presença de compostos químicos similares e o aumento da capacidade de pico, uma vez que a retenção nas duas colunas através de diferentes mecanismos de interação analito fase estacionária faz com que a capacidade de pico na GC×GC se aproxime do produto da capacidade de pico das duas dimensões.<sup>90–92</sup>

## **2.7 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE BIOMASSAS, BIO-ÓLEOS E FRAÇÕES AQUOSAS**

Os óleos de pirólise e a fração aquosa apresentam uma composição rica em produtos orgânicos e uma pequena quantidade de cinzas. Realizar uma caracterização completa dessas amostras torna-se uma tarefa complexa uma vez que, são formados por espécies de variado peso molecular, como produtos de degradação de pentoses, hexoses, e lignina.<sup>34,93</sup>

Grande diversidade de técnicas têm sido empregadas para a análise do bio-óleo e da fração aquosa, tais como GC/qMS para compostos voláteis, HPLC e LC/ESI-MS (cromatografia líquida associada a espectrômetro de massas com ionização por eletronebulização, do inglês *Liquid Chromatography/Eletrospray Ionization-Mass Spectrometry*) para compostos não voláteis,

infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *Fourier Transformed Infrared*) para análise de grupos funcionais), cromatografia de permeação em gel (GPC), para distribuições de pesos moleculares, e ressonância magnética nuclear (RMN) para detectar os tipos de hidrogênio ou carbonos em grupos estruturais específicos.<sup>25,34,93,94</sup> Na literatura são também encontrados trabalhos que utilizam a análise termogravimétrica (TGA) para avaliar as perdas de massa por volatilidade e o comportamento térmico de diferentes matérias-primas<sup>1,34</sup>, a microscopia eletrônica por varredura (SEM, do inglês *Scanning Electronic Microscopy*) para observar a morfologia das amostras, difração de Raios X (XRD, do inglês *X Ray Diffraction*) para observar a estrutura cristalográfica da superfície<sup>95,96</sup>, e análise elementar para avaliar o percentual total de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, entre outras.<sup>97</sup>

Atualmente, são encontrados na literatura muitos trabalhos que relatam a utilização da cromatografia gasosa (GC) para a análise do bio-óleo e também, da fração aquosa, devido principalmente à sua capacidade de separação, além de produzir informação quantitativa em análises complexas. No entanto, tem sido observado que esta técnica não possibilita a avaliação completa dos compostos do bio-óleo, uma vez que uma série de co-eluições que prejudicam a identificação dos analitos são observadas. Nesse contexto, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente proporciona um avanço em termos de análise qualitativa e quantitativa de misturas complexas em relação à 1D-GC (cromatografia gasosa monodimensional – do inglês *One Dimensional Gas Chromatography*). Esta técnica vem sendo muito empregada devido à sua alta capacidade de pico, seletividade, sensibilidade e possibilidade de geração de cromatogramas organizados de acordo com as características estruturais dos componentes da amostra.<sup>78,98</sup>

Recentemente, a literatura tem apresentado algumas aplicações da GC×GC para analisar a composição química de bio-óleos. Marsman e colaboradores<sup>99</sup> realizaram um estudo comparando as técnicas de GC/MS e GC×GC-FID para a caracterização do bio-óleo de faia. Em trabalho posterior<sup>100</sup> a técnica de GC×GC/TOFMS foi testada para analisar quimicamente a mesma amostra de bio-óleo de faia. Outro grupo de pesquisadores<sup>55</sup> analisou os constituintes de três bio-óleos utilizando o sistema monodimensional GC-FID e o sistema GC×GC/TOFMS para fornecer informação qualitativa e quantitativa. Trezentos compostos foram detectados e tentativamente identificados, enquanto, 11 compostos selecionados foram quantificados. A fase aquosa do bio-óleo foi extraída e, também analisada. Moraes<sup>54</sup> e colaboradores realizaram uma análise qualitativa de bio-óleos de casca de arroz e caroço de pêssego utilizando a técnica de GC×GC/TOFMS. O mesmo grupo de pesquisadores realizou um estudo detalhado do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar, obtido através do processo de pirólise realizado em forno de quartzo

vertical. A análise por GC×GC/TOFMS permitiu a identificação tentativa de 123 compostos, principalmente oxigenados (ácidos, éteres, fenóis, cetonas, aldeídos) com uma predominância do furfural e do ácido hexanóico<sup>20</sup>. O bio-óleo de bagaço de laranja também foi alvo do estudo deste grupo, ocasião em que os parâmetros principais da GC×GC/FID e da GC×GC/TOFMS foram otimizados.<sup>101</sup> Djokic e colaboradores<sup>102</sup> utilizaram a combinação das técnicas de GC×GC-FID e GC×GC/TOFMS para a identificação tentativa de 150 compostos em amostras de bio-óleo.

## **2.8 CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS PRESENTES NA FRAÇÃO AQUOSA: FENÓIS, CETONAS E ALDEÍDOS**

Dentre as diversas classes de compostos presentes na fração aquosa dos bio-óleos derivados do material lignocelulósico (como é o caso da fração aquosa do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar, em estudo neste trabalho), destacam-se os compostos fenólicos, as cetonas e os aldeídos.

O fenol é um importante produto de partida e subproduto de vários processos industriais. Consequentemente, fenóis são constituintes de águas residuais industriais, e são prejudiciais, por exemplo, para os organismos aquáticos. Essa classe de compostos pode gerar sérios problemas ambientais devido à sua boa solubilidade, alta reatividade e baixa taxa de biodegradabilidade em matrizes aquosas.<sup>103</sup> O fenol é uma substância incolor e cristalina usada como matéria-prima para a fabricação de resinas poliméricas, como por exemplo a baquelite, na fabricação de pesticidas, explosivos, drogas e corantes. É também utilizado no processo de branqueamento na fabricação de papel, além de ser empregado na agricultura como herbicida, inseticida e fungicida.<sup>104</sup>

O principal uso dos cresóis (metil fenóis) está na fabricação de resinas sintéticas, entretanto, são também usados como desinfetantes e na produção de perfumes, corantes e inseticidas.<sup>104</sup>

O guaiacol (metóxi fenol), obtido a partir da pirólise da lignina, é utilizado como indicador em alguns experimentos envolvendo enzimas. Na medicina pode ser empregado como anestésico local, expectorante e antiséptico. É também aplicado na síntese de obtenção do eugenol e da vanilina.<sup>105,106</sup>

O catecol, resorcinol e a hidroquinona são três isômeros de dihidróxibenzenos (ou benzenodióis) e são encontrados em efluentes industriais, tais como refinarias de petróleo, alcatrão de carvão, indústria de plásticos, couro, aço, e na indústria farmacêutica. O isômero orto

(catecol) vem sendo amplamente estudado devido a sua importância biológica como antioxidante e antivírus, uma vez que afeta a atividade de algumas enzimas. Estes compostos são também utilizados como solventes industriais e apresentam alta toxicidade, sendo o catecol mais tóxico que o resorcinol (isômero meta).<sup>107,108</sup> A hidroquinona (isômero para) possui uma variedade de utilizações, tais como matéria-prima para a produção de herbicidas, antioxidantes para borracha e corantes<sup>109</sup>, inibidor de reações de polimerização de monômeros vinílicos<sup>110</sup>, sendo também o componente principal na maioria dos reveladores fotográficos. A hidroquinona também apresenta utilização medicinal em tratamentos para clareamento de pele.<sup>111</sup>

As cetonas apresentam importante função na área de síntese química, uma vez que podem ser usadas em diversas reações químicas, como por exemplo, a utilização da 2-(5H)-furanona, obtida através da extração de algas marinhas.<sup>112</sup> Diversas classes de furanonas vêm sendo estudadas, devido à possibilidade da utilização como compostos antibacterianos para tratar algumas doenças resistentes aos tratamentos convencionais.<sup>113,114</sup> As furanonas têm sido utilizadas, também como agentes inibidores da germinação de novas sementes na área agroquímica<sup>115</sup>. Outra classe que vem recebendo considerável atenção são as ciclohexenonas, integrantes do sub-grupo de cetonas cíclicas C6, que são consideradas compostos chave na síntese de outros compostos biologicamente ativos e de produtos farmacêuticos.<sup>116</sup>

As piranonas, que podem ser consideradas também como uma sub-classe das cetonas, quando dissubstituídas, em alguns casos podem demonstrar um efeito no combate a algumas linhagem de células cancerígenas.<sup>116</sup>

A classe de aldeídos apresenta como importante constituinte o furfural, que é obtido a partir da hidrólise ácida da pentosana encontrada na celulose e na hemicelulose proveniente da biomassa lignocelulósica, e é amplamente utilizado como reagente ou solvente para a produção de lubrificantes, adesivos, plásticos, nylons, resinas, entre outros.<sup>117-119</sup>

O benzaldeído, outro componente importante das frações de aldeídos, é normalmente obtido a partir do óleo de amêndoas, podendo ser utilizado como aromatizante e flavorizante em alimentos, perfumes, corantes e na indústria farmacêutica.<sup>120</sup> Quando sofre oxidação é convertido em ácido benzóico, que é largamente empregado na fabricação de medicamentos, de uso veterinário e humano. É utilizado também como matéria-prima industrial, plastificantes, conservantes de alimentos, cosméticos, fibras sintéticas e na fabricação de resinas.<sup>121</sup>

# **EXPERIMENTAL**

### **3. EXPERIMENTAL**

#### **3.1 OBTENÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA**

A amostra da fase aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar foi obtida da planta de pirólise catalítica da empresa Petrobrás, localizada no CENPES (Centro de Pesquisa) na Ilha do Fundão na cidade do Rio de Janeiro. O processo consiste em pirólise em leito fixo e alimentação contínua, usando catalisadores tipo zeólitas. A palha da cana empregada no processo de pirólise foi coletada no estado de São Paulo. A amostra da fase aquosa foi mantida congelada, em frasco escuro, até a data das análises, por um período não superior a 30 dias.

A amostra se apresentou como uma solução de coloração marrom escuro e pH ácido, em torno de 2. Desta forma, não foi necessário acidificá-la antes da armazenagem, sendo esta a condição adequada para a extração com solventes orgânicos.

#### **3.2 MATERIAIS E REAGENTES**

Os solventes empregados (hexano, diclorometano e clorofórmio) foram grau analítico (Merck, Darmstadt, Alemanha) e o sulfato de sódio anidro, também grau analítico, (Cetus, Santo Amaro, SP, Brasil) foi previamente ativado em forno a 200°C por 12 h. O cartucho de extração utilizado foi o cartucho comercial C<sub>18</sub>, (sílica modificada com grupos octadecil) de 500 mg e capacidade de 3 mL da Agilent (Palo Alto, CA, USA).

As fibras utilizadas para realizar as extrações por SPME foram de dois tipos: polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS/DVB) e divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) Stable Flex, ambas fornecidas pela Supelco (Bellefonte, PA, USA). As principais características das duas fibras testadas são: PDMS/DVB: espessura de filme polimérico: 65 µm, faixa de pH: 2-11, temperatura máxima: 270°C, temperatura recomendada de operação: 200-270°C, temperatura de condicionamento: 250°C, tempo de condicionamento: 30 minutos e DVB/CAR/PDMS: espessura do filme 50/30 µm, faixa de pH: 2-11, temperatura máxima: 270°C, temperatura recomendada de operação: 230-270°C, temperatura de condicionamento: 270°C, tempo de condicionamento: 1 hora.

Os gases utilizados para as análises cromatográficas foram hélio, hidrogênio e ar sintético e para a secagem das amostras foi empregado o nitrogênio. A pureza dos gases foi superior a 99,999% e todos foram adquiridos da empresa Linde Gases (Canoas, RS, Brasil).

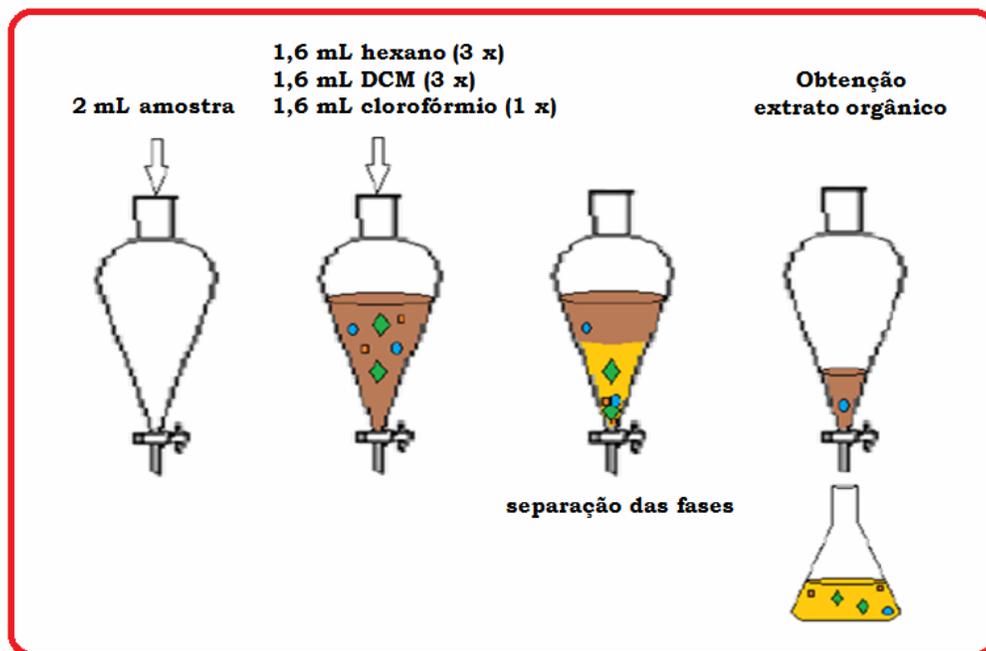
### **3.3 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DOS CONSTITUINTES ORGÂNICOS DA FRAÇÃO AQUOSA**

As técnicas de extração (LLE e SPE) empregadas neste trabalho, foram baseadas na pesquisa desenvolvida por Maciel e colaboradores<sup>122</sup>. Entretanto, foram realizadas algumas modificações, tais como: redução dos volumes de amostra e solventes empregados, e extração realizada de modo sequencial, onde ao final do procedimento, todos os extratos foram unidos em uma única fração orgânica.

#### **3.3.1 Extração Líquido-Líquido**

Em funil de separação de 10 mL, adicionou-se 2 mL da fração aquosa proveniente da pirólise da palha da cana-de-açúcar e 1,6 mL do solvente hexano. A mistura foi agitada, e a seguir, separou-se a fase aquosa e a orgânica. A fração aquosa foi, então, extraída mais duas vezes com o solvente hexano. O mesmo procedimento de extração da fase aquosa foi repetido utilizando-se o diclorometano como solvente ( três extrações, cada uma com o volume de 1,6 mL do solvente). Por fim, empregou-se o clorofórmio, entretanto, com este solvente, realizou-se apenas uma extração (1,6 mL).

Os extratos obtidos (hexano, diclorometano e clorofórmio) foram misturados em uma única fração orgânica, na qual foram adicionados 2 g do sulfato de sódio anidro, a fim de retirar a umidade excessiva presente na amostra. Por fim, realizou-se uma filtragem do extrato, com a finalidade de retirar o sulfato de sódio presente. Os extratos foram armazenados sob refrigeração até a data das análises cromatográficas. Um esquema do procedimento experimental para a LLE está representado na **Figura 1**.



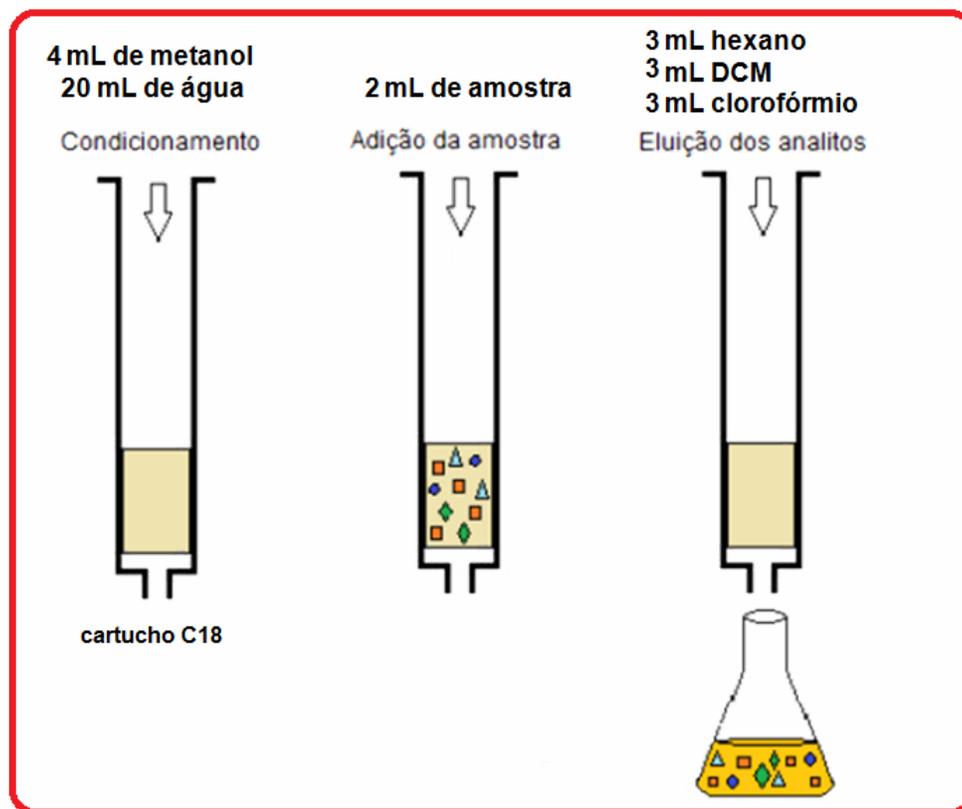
**Figura 1:** Desenho esquemático do procedimento de extração líquido-líquido.<sup>122</sup>

### 3.3.2 Extração em Fase Sólida

Para a realização da extração em fase sólida os mesmos solventes empregados na LLE foram utilizados: hexano, diclorometano, e clorofórmio.

A SPE foi realizada utilizando-se o cartucho comercial C<sub>18</sub>. Inicialmente, realizou-se o condicionamento do cartucho empregando-se 4 mL de metanol em kitassato sob vácuo. Na etapa seguinte, lavou-se o cartucho com 20 mL de água Milli-Q.

Para a extração, empregou-se 2 mL da amostra e os analitos foram eluídos com 3 mL de hexano, 3 mL de DCM e 3 mL de clorofórmio, em sequência. Os três extratos obtidos foram misturados em uma única fração orgânica e armazenados sob refrigeração até serem analisados pelas técnicas de GC/qMS e GC×GC/TOFMS. Um desenho esquemático deste procedimento é mostrado na **Figura 2**.



**Figura 2:** Desenho esquemático do procedimento de extração em fase sólida.<sup>122</sup>

### 3.3.3 Rendimento em Massa para os Extratos obtidos por LLE e SPE

Os solventes foram evaporados com o auxílio de uma corrente de N<sub>2</sub> gasoso. Após evaporação, os extratos foram pesados a fim de se obter o rendimento em massa, o qual foi calculado através da fórmula a seguir descrita.

$$\text{Rendimento de extrato orgânico da fase aquosa (\%)} = \frac{\text{massa do extrato}}{\text{massa da amostra aquosa}} \times 100$$

Os extratos foram, então, armazenados em freezer até serem analisados pelas técnicas cromatográficas empregadas neste trabalho.

Para as análises cromatográficas, foram preparadas soluções a 5000 mg/L de cada extrato (LLE e SPE) em diclorometano. Foram realizadas análises em branco na coluna cromatográfica, com a finalidade de verificar a ausência de compostos interferentes, ou seja,

aqueles compostos que poderiam eluir em mesmo tempo de retenção de outros compostos presentes na amostra, prejudicando assim a sua identificação.

### **3.3.4 Microextração em Fase Sólida**

Durante a etapa de desenvolvimento do método de *HS-SPME* pra análise dos voláteis da amostra, 5 mL da amostra da fase aquosa da palha da cana-de-açúcar foi transferida para um frasco de vidro de 10 mL, com tampas vazadas, contendo um septo revestido por teflon (Supelco, Bellefonte, PA, USA). Os frascos fechados, contendo as amostras, ficaram por 30 minutos em um bloco de aquecimento (fabricado no Instituto de Física da UFRGS) na temperatura em que seria realizada a extração, antes do início da mesma. As fibras utilizadas para realizar as extrações foram previamente condicionadas, de acordo com as orientações do fabricante. Análises em branco da coluna cromatográfica e das fibras de SPME foram feitas para verificar a ausência de compostos interferentes.

Após a fibra ser inserida no *headspace* da amostra, por um determinado período de tempo, a mesma foi levada ao pósito do injetor do cromatógrafo para realizar a dessorção térmica. A temperatura utilizada para a dessorção térmica da fibra foi aquela recomendada pelo fabricante, de acordo com a fase polimérica. O tempo de dessorção térmica da fibra foi de 5 minutos, ocorrendo, na sequência, a separação cromatográfica, bem como a identificação tentativa dos compostos por GC/qMS e GC×GC/TOFMS.

Para a otimização das condições de extração, um parâmetro foi alterado de cada vez, escolhendo-se a melhor condição para cada um e adotando esta melhor condição para os experimentos seguintes. Os parâmetros foram avaliados na seguinte ordem: tipo de filme polimérico (PDMS/DVB) 65 µm e (DVB/CAR/PDMS) 50/30 µm Stable Flex, tempo de extração (10, 20, 30, 40 e 50 minutos) e temperatura de extração (30°C, 35°C, 40°C, 45°C e 50°C).

## **3.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA**

### **3.4.1 Cromatografia Gasosa Monodimensional**

Os extratos obtidos e os voláteis da amostra da fase aquosa da palha da cana-de-açúcar, foram analisados empregando-se um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/qMS), modelo QP 5050A, Shimadzu (Kioto, Japão). A coluna capilar utilizada foi uma DB-5 (polidimetilsiloxano com 5 % de grupos fenila) (J&W Scientific, Folsom, USA) de 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 o hélio ultra puro com um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>. As temperaturas do injetor e interface foram mantidas a 280°C e a energia de ionização por impacto eletrônico empregada foi de 70eV. O modo de análise adotado foi a varredura de espectro total para cada pico (scan de *m/z* 45 a 450 Daltons). O volume de extrato injetado foi de 1 µL no modo de injeção *splitless* (sem divisão de fluxo). A programação de temperatura do forno foi de 40°C por 1 min, seguida de aquecimento a 3°C min<sup>-1</sup> até 220°C, onde permaneceu por 5 min, para os extratos obtidos por LLE e SPE. Para os voláteis extraídos por SPME, a programação de temperatura foi a seguinte: 40°C por 5 min, seguida de aquecimento de 3°C/min até 120°C, onde permaneceu por 0 min, a seguir de aquecimento de 20°C/min até 280°C, onde permaneceu por 2 min.

### 3.4.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente

Na análise por GC×GC/TOFMS foi utilizado um cromatógrafo Agilent 6890N, (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) equipado com um amostrador automático CombiPAL (CTC Analytics, Zwingen, Suíça), portador de uma estação de condicionamento de fibras SPME, e detector de espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS). O cromatógrafo possui forno secundário e modulador térmico de dois estágios com quatro jatos de nitrogênio, dois jatos quentes e dois frios (LECO, St. Joseph, MI, USA). O conjunto de colunas capilares empregado foi constituído por uma coluna DB-5 (5% fenil 95% polidimetilsiloxano) com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária, na primeira dimensão (<sup>1</sup>D) e uma DB-17MS (50% fenil 50% metilpolisiloxano) com 2,17 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,18 µm de espessura de fase estacionária, na segunda dimensão (<sup>2</sup>D), ambas adquiridas da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, USA).

Após etapa de otimização, as condições empregadas para as três técnicas de extração foram: injeção no modo *splitless* (sem divisão de fluxo), temperatura do injetor de 280°C, temperatura da linha de transferência em 290 °C e fluxo de gás de arraste (hélio) de 0,8 mL min<sup>-1</sup>. O intervalo de massas de íons adquiridos foi de 35 a 450 Daltons. O período de modulação foi de 9 s. A programação de temperatura empregada foi de 40°C por 5 min, após aquecimento a 3°C min<sup>-1</sup> até 270°C, onde permaneceu por 2 min e a diferença de temperatura entre os fornos foi mantida a 15°C durante toda a análise. Essa programação de temperatura foi empregada para a análise dos extratos obtidos por LLE e SPE, assim como, para os voláteis extraídos por SPME.

### 3.5 PROCESSAMENTO DE DADOS E CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

Para o processamento dos dados obtidos a partir das injeções realizadas no GC×GC/TOFMS, empregou-se o software ChromaTOF, versão 3.32, o qual inclui ferramentas como a deconvolução espectral. Foram testados diferentes métodos de processamento, variando-se as larguras de pico na primeira e segunda dimensão. A escolha do melhor método de processamento foi baseada no menor número de picos desconhecidos, obtido através da análise empregando a técnica GC×GC/TOFMS.

Na sequência, o software fornece uma tabela de picos com 1000 componentes, onde uma análise detalhada de cada um é realizada. A tabela gerada apresentou 1000 compostos, sendo neste caso o suficiente, tendo em vista a complexidade da amostra. Cabe ressaltar, que este valor não é fixo, sendo assim, pode ser alterado, de acordo com as características da amostra. A identificação tentativa dos compostos foi realizada avaliando-se sua fórmula, peso molecular, similaridade, área e comparação dos espectros de massas experimentais com os do banco de dados da biblioteca do equipamento (NIST, versão 107). A similaridade mínima considerada foi de 80%. Nesta avaliação foram desconsiderados picos desconhecidos pelo processamento do programa, picos de solvente, picos de sangria da coluna e picos de intensidade muito baixa que apresentaram áreas e similaridades pouco significativas. Os dados foram transferidos para o programa Microsoft Excel<sup>TM</sup>, a fim de se obter uma classificação dos compostos tentativamente identificados e os respectivos gráficos de dispersão, que apresentam sua localização no espaço bidimensional, na forma de diagrama de ápices. Foi também calculada a área percentual de cada composto presente na amostra em relação à área total dos compostos considerados na mesma. Este parâmetro foi considerado para fins de análise semi-quantitativa, através da comparação entre as diferentes áreas percentuais e considerando a proporcionalidade com a concentração.

Além disso, os índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês, *Linear Temperature Programmed Retention Indices*) foram obtidos experimentalmente e comparados com àqueles reportados na literatura<sup>123</sup>, para uma coluna DB-5. Tempos de retenção de uma série de *n*-alcanos (C9-C24), sob as mesmas condições experimentais utilizadas para as análises cromatográficas dos extratos e dos voláteis da amostra da fase aquosa da palha da cana-de-açúcar, foram utilizados para o cálculo LTPRI experimental. Este procedimento foi realizado apenas para as amostras submetidas à análise por GC×GC/TOFMS. Utilizou-se a soma dos tempos de retenção da 1D e 2D<sup>124</sup> e a diferença máxima considerada entre os valores de LTPRI experimental e da literatura foi de 20 unidades, para fins de identificação tentativa de um dado composto.

A equação seguinte apresenta a fórmula utilizada para os cálculos dos índices de retenção.

$$LTPRI = 100n + 100 \left( \frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right)$$

Onde:

$n$  = nº de carbonos do alcano linear que elui imediatamente antes do composto considerado

$i$  = refere-se ao pico em análise na amostra

$t_{R}$  = tempo de retenção.

Os compostos foram classificados genericamente como: ácidos, álcoois, aldeídos, anidridos, cetonas, derivados de açúcares, ésteres, éteres, fenóis, hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) e compostos nitrogenados. As lactonas foram classificadas no grupo das cetonas devido à presença do grupo C=O e, também à localização espacial no espaço de separação bidimensional. As funções mistas foram consideradas uma vez, levando em consideração o nome oficial do composto. Exemplos desta classificação são os seguintes compostos: hidróxi benzaldeído, classificado com aldeído; hidróxi hexanona, classificada como cetona, metóxi furano, classificado com éter.

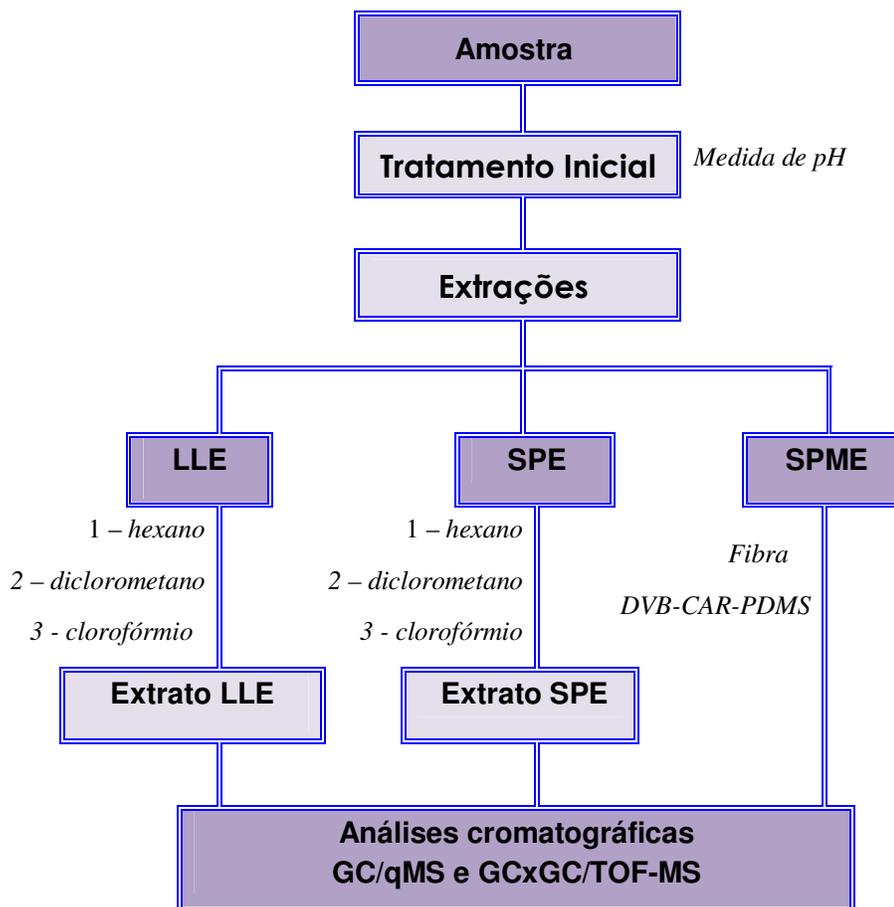
Dada a dificuldade em definir exatamente a localização das ramificações dos compostos cíclicos, sua identificação foi simplificada da seguinte forma:

- ramificações em cadeias longas foram desconsideradas, considerando-se apenas o número total de carbonos e hidrogênios. Exemplo: 2,3-dimetil hexanona: chamado simplesmente octanona, 3-etil 2-pentanona: denominado heptanona.

- as cadeias alquílicas em compostos cíclicos também foram simplificadaamente representadas por um C seguido de um índice numérico indicando o número de carbonos na cadeia lateral. Exemplo: 2-metil, 3-etil fenol. Denominado C3 fenol e 1,2,3 trimetil fenol: também denominado C3 fenol.

### 3.6 RESUMO GERAL DA PARTE EXPERIMENTAL

Um esquema geral para o procedimento experimental adotado neste trabalho está apresentado na **Figura 3**.



**Figura 3:** Esquema geral do procedimento experimental de extração líquido-líquido, extração em fase sólida e microextração em fase sólida.

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 RENDIMENTO OBTIDO NAS EXTRAÇÕES LLE E SPE

O rendimento em massa obtido para a extração líquido-líquido foi de  $2,25 \pm 0,08$  %, enquanto para a extração em fase sólida foi de  $4,17 \pm 0,12$  %. Foram realizadas extrações em triplicata para cada processo.<sup>125</sup>

Com a análise dos resultados, observa-se um rendimento superior para a SPE, entretanto, esta diferença pode ser considerada pouco significativa. Cabe considerar que como o processo de pirólise foi desenvolvido no CENPES/Petrobras, na temos o balanço de massas do mesmo, ou seja, não se tem conhecimento do teor de água produzido. Seria necessário compreender as etapas envolvidas em todo o processo, para fazer a relação correta entre as concentrações dos analitos na amostra inicial de bio-óleo e no extrato orgânico.<sup>122</sup>

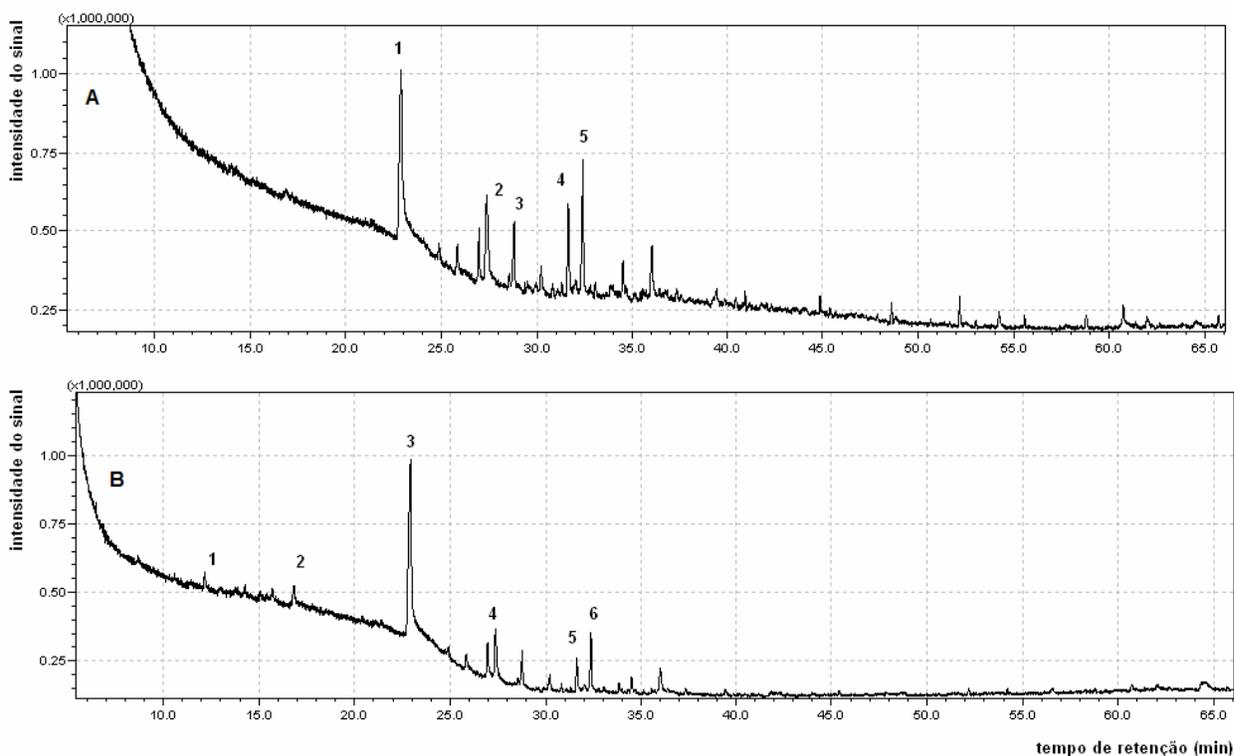
Em estudo recente, realizado por Maciel e colaboradores<sup>122</sup>, no qual uma amostra da fase aquosa do bio-óleo da palha da cana foi analisada, rendimentos superiores foram também observados para a SPE (5% para LLE e 6% para SPE). No entanto, é importante ressaltar que, a amostra estudada por estes pesquisadores, sofreu diferenciado processo de *up-grade*, em relação à amostra utilizada neste trabalho, ou seja, diferentes processos para a redução dos teores de compostos oxigenados foram empregados. Além disso, a amostra usada neste trabalho, sofreu extração sequencial, com a junção de todos os extratos em um único, ao final do processo. De qualquer forma, tem-se uma tendência de maiores rendimentos para a SPE neste tipo de amostra.

### 4.2 ANÁLISES DOS EXTRATOS ORGÂNICOS (LLE E SPE) POR GC/qMS

Os extratos obtidos por LLE e SPE foram avaliados de modo preliminar pela técnica de GC/qMS, a fim de verificar a eficiência do processo de extração e identificação preliminar tentativa dos compostos orgânicos presentes na fase aquosa proveniente da pirólise da palha da cana-de-açúcar em estudo. A **Figura 4** apresenta os cromatogramas de corrente iônica total (TIC, do inglês *Total Ion Chromatogram*) para os extratos orgânicos obtidos através da extração da fase aquosa pelas técnicas de LLE e SPE.

A identificação tentativa e semi-quantificação (feitas pela comparação entre as áreas relativas - % - dos compostos) em cada amostra estão apresentados na **Tabela I**. Os compostos

foram tentativamente identificados com base nas bibliotecas Wiley NBS e NIST de espectros de massas do equipamento e estão listados nas referidas **Tabelas**, sendo considerados tentativamente identificados apenas quando as probabilidades de semelhança entre os espectros de massa (comparando com o banco de espectros da biblioteca do equipamento) foram superiores a 80% e após detalhada análise de cada espectro da amostra.



**Figura 4:** Cromatogramas de corrente iônica total (TIC) obtidos por GC/qMS dos extratos resultantes da LLE (A) e da SPE (B).

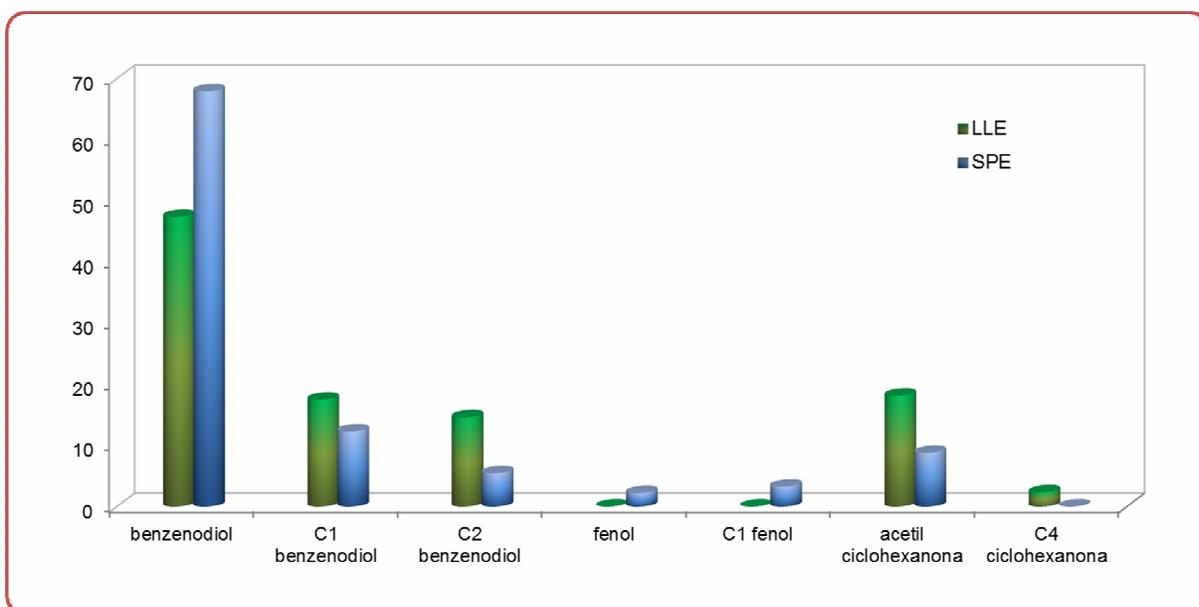
**Tabela I:** Distribuição dos compostos tentativamente identificados e suas áreas percentuais encontradas nos extratos LLE e SPE analisados por GC/qMS

Classe	Identificação	Fórmula	%Área	
			LLE	SPE
Fenóis	Benzenodiol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	47,41	67,93
	C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	17,50	12,31
	C2 Benzenodiol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	14,60	5,46
	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	n.i	2,23
	C1 Fenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	n.i	3,28
Cetonas	Acetil ciclohexanona	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	18,14	8,79
	C4 Ciclohexanona	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	2,35	n.i

*n.i : composto não identificado*

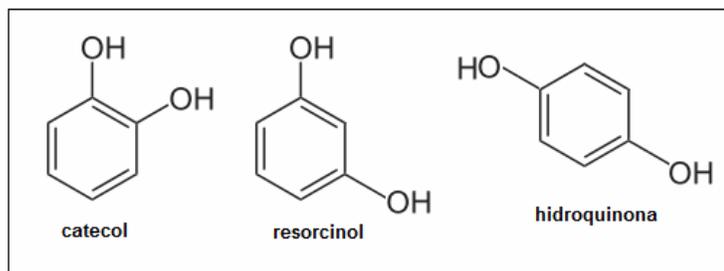
Em ambos os extratos, verificou-se a identificação tentativa de um baixo número de compostos, o que demonstra que o emprego da GC/qMS não foi eficiente para a identificação completa dos extratos. Esta fração de compostos identificados pode ser devida à baixa sensibilidade do equipamento, baixa capacidade de pico da técnica monodimensional ou ainda, pela simplicidade da amostra.

Os compostos majoritários observados nos extratos obtidos por LLE e SPE são praticamente os mesmos e pertencem à classe de fenóis (benzenodiol, C1 benzenodiol, C2 benzenodiol, fenol, C1 fenol), e à classe de cetonas (acetil ciclohexanona e C4 ciclohexanona) e a sua distribuição semi-quantitativa pode ser visualizada na **Figura 5**.



**Figura 5:** Distribuição do percentual em área para os compostos tentativamente identificados nos extratos LLE e SPE analisados por GC/qMS.

O benzenodiol apresenta três estruturas isoméricas que podem ser observadas na **Figura 6** (orto, meta e para). Dados referidos na literatura indicam que o mais provável destes isômeros em bio-óleos de pirólise é o catecol (isômero orto).<sup>32,126</sup>



**Figura 6:** Estruturas isoméricas do benzenodiol (composto majoritário nos extratos LLE e SPE).

A identificação foi considerada apenas tentativa, uma vez que nesta etapa do trabalho não foram calculados os índices de retenção e nem utilizado padrões para a identificação inequívoca dos isômeros. Cabe ressaltar, que apenas com os dados da biblioteca do equipamento não é possível fazer a completa distinção entre os isômeros.

Em trabalho realizado por Martins e colaboradores<sup>127</sup>, amostras de serragem de eucalipto foram submetidas à pirólise em reator de leito fixo em atmosfera inerte. As quatro frações obtidas (uma gasosa, duas líquidas, fração aquosa e bio-óleo, e uma sólida, carvão) foram analisadas. A identificação dos constituintes da fração aquosa por cromatografia gasosa revelou a presença de substâncias de estruturas complexas, derivadas da degradação química dos constituintes lignocelulósicos da serragem de eucalipto. Dentre estes, estão produtos originados da lignina, como o seringol (2,6-dimetóxi-fenol), o eugenol (2-metóxi-4-(2-propenil)fenol) além de, alguns compostos aromáticos (2-metóxi-4-propil-fenol, vanilina, 4-metil-2-metóxi-fenol). Observou-se também, a presença de compostos complexos altamente oxigenados, derivados de prováveis reações radicalares secundárias, como as hidróxi-metóxi-cetonas. Alguns compostos derivados do furano e das cetonas cíclicas com 5 átomos de carbono, também foram encontrados, uma vez que são derivados da degradação térmica da celulose e da hemicelulose.

Com a análise dos resultados discutidos até esta etapa, nota-se que a técnica de GC/qMS se mostrou pouco eficiente para a caracterização completa dos extratos orgânicos obtidos, a partir da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar. Apenas os compostos majoritários puderam ser tentativamente identificados. Por este motivo, e também pelo já conhecido potencial da técnica de GC×GC/TOFMS, a mesma foi empregada com a finalidade de verificar a sua eficiência para a completa caracterização dos extratos em estudo.

Além disso, empregou-se a técnica de SPME como alternativa para a extração de compostos mais voláteis que poderiam ter sido perdidos por evaporação no processo de eliminação do solvente nos extratos obtidos pelas técnicas de LLE e SPE.

### **4.3 ANÁLISE DA FRAÇÃO AQUOSA POR SPME**

A técnica de SPME foi empregada neste trabalho com a finalidade de extrair os constituintes voláteis da amostra da fase aquosa da palha da cana-de-açúcar. Em virtude da ausência de referências na literatura, para amostras semelhantes a que foi utilizada neste trabalho, a técnica foi otimizada a partir dos dados referidos para outros tipos de amostras de fase aquosa<sup>131,132</sup>.

#### **4.3.1 Tipo de Fibra**

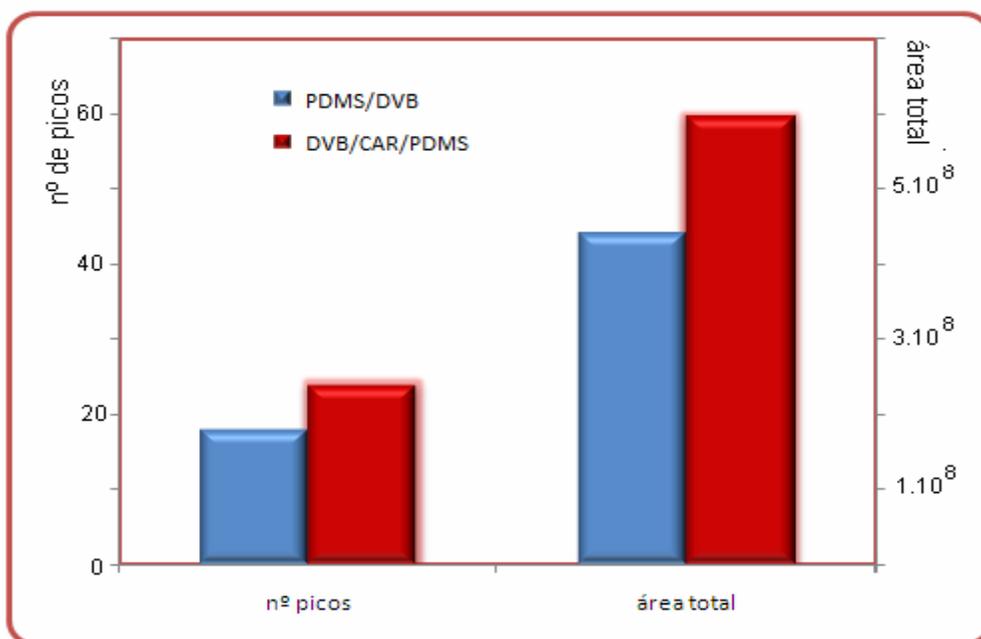
A eficiência da técnica de SPME está diretamente relacionada à afinidade existente entre a matriz e o material de revestimento da fibra<sup>128</sup>. As fibras PDMS/DVB 65 µm e DVB/CAR/PDMS 50/30 µm Stable Flex foram testadas para verificar qual delas apresentaria melhor desempenho na extração dos compostos voláteis da fase aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar. Os parâmetros considerados nesta avaliação foram número de picos extraídos e área cromatográfica obtida para os compostos majoritários.

Para o teste do tipo de fibra a ser utilizado, foram fixadas algumas condições experimentais, tais como: volume da amostra (5 mL), diluição em água (1:1000), temperatura de extração no bloco de aquecimento (35 °C) e tempo de extração da fibra (20 minutos).

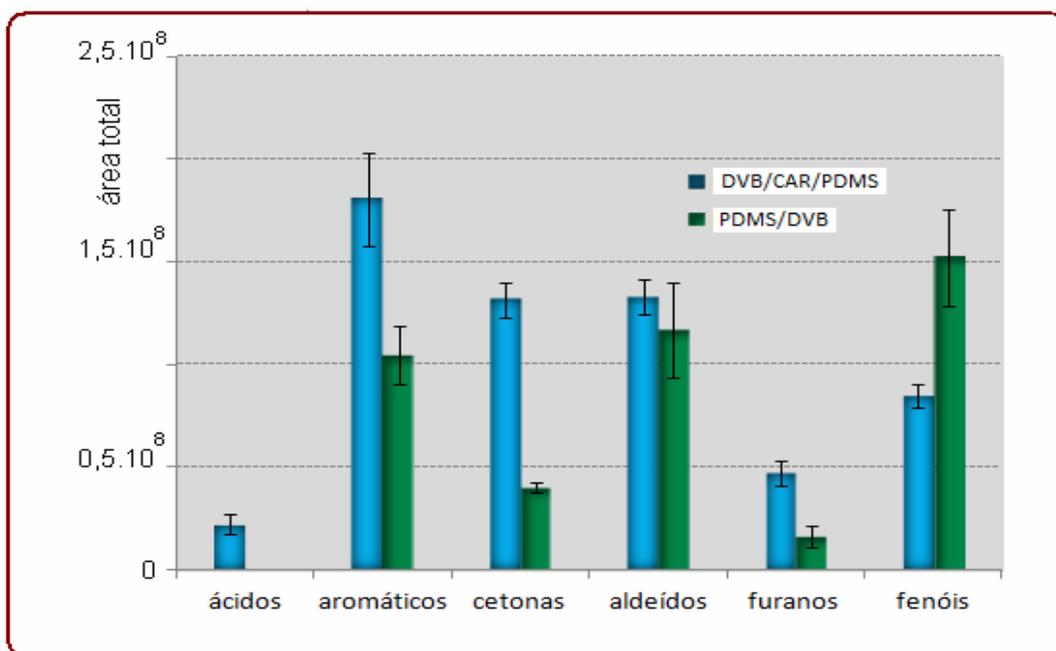
O número de picos extraídos com a fibra DVB/CAR/PDMS foi de 23, superior ao observado com o filme polimérico duplo PDMS/DVB (18 picos). O mesmo desempenho foi obtido quando considerado o somatório das áreas totais, como pode ser visualizado na **Figura 7**.

Entretanto, quando se analisa as classes de compostos extraídas pelas duas fibras, notam-se algumas modificações interessantes, como pode ser visualizado na **Figura 8**.

Observou-se que, apesar da eficiência inferior na extração dos compostos fenólicos, o filme triplo obteve melhor desempenho, quando consideradas as outras classes de compostos monitoradas (ácidos, hidrocarbonetos aromáticos, cetonas, aldeídos e furanos). Por este motivo, a fibra mista tripla, DVB/CAR/PDMS, foi escolhida para dar continuidade a este trabalho, uma vez que se mostrou mais eficiente para a extração de um número maior de compostos. Este tipo de revestimento é eficiente devido à presença de três camadas de diferentes filmes poliméricos, cuja porosidade determina o tamanho dos analitos retidos, sendo indicada para a análise onde os compostos de interesse apresentam entre 2 e 12 átomos.<sup>129</sup>



**Figura 7.** Número total de picos cromatográficos e área total de compostos voláteis tentativamente identificados, obtido a partir da extração da amostra da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar utilizando duas diferentes fases poliméricas.



**Figura 8:** Comparação das áreas cromatográficas obtidas para diferentes classes de compostos tentativamente identificados após extrações realizadas com as fibras dupla (PDMS/DVB) e tripla (DVB/CAR/PDMS) do *headspace*.

Alguns trabalhos utilizando a técnica de *HS-SPME* para a análise de voláteis de amostras aquosas são referidos na literatura. Como exemplo, pode-se citar o desenvolvido por De Moraes<sup>130</sup> e colaboradores que otimizaram um método para a determinação de sete clorofenóis em diferentes níveis de cloração em amostras de água, utilizando a técnica de microextração em fase sólida e posterior identificação por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (*HS-SPME-GC-ECD*). Diversos parâmetros foram otimizados, dentre eles, a escolha do melhor filme polimérico para a extração dos compostos clorados. Quatro diferentes fibras foram testadas, dentre elas: *CAR/PDMS*, *PDMS/DVB*, *PDMS* e *PEG*. Para os monoclorofenóis os melhores resultados em termos de intensidade do sinal analítico foram obtidos usando o filme polimérico *CAR/PDMS*. Este é um tipo de fibra adequado para a extração de compostos com menor tamanho molecular, e portanto não muito eficiente na extração de compostos que apresentam aumento em relação ao seu grau de cloração. A fibra apolar *PDMS*, a intermediária *PDMS/DVB* e a polar *PEG* obtiveram melhores performances na extração dos compostos fenólicos policlorados, entretanto um estudo anterior mostrou que a mais eficiente fibra para a extração de compostos orgânicos clorados em diversos níveis de cloração é a *PDMS/DVB*, sendo portanto esta a escolhida pelos autores para dar continuidade ao trabalho.

Bernardo<sup>131</sup> e colaboradores propuseram uma metodologia para a determinação de 15 hidrocarbonetos aromáticos em eluatos, obtidos a partir de resíduos sólidos produzidos durante o processo de pirólise de plásticos e biomassa de pinho. Estes eluatos foram produzidos através de um teste de lixiviação, que tem por objetivo reproduzir em laboratório os fenômenos de arraste, diluição, e dessorção que ocorrem pela passagem de água através de um resíduo, quando disposto ao meio ambiente. Neste estudo, dois diferentes filmes poliméricos foram testados e os melhores resultados foram alcançados empregando-se o filme polimérico *PDMS*, uma vez que os menores limites de detecção (*LOD*) foram alcançados com o emprego desta fase, exceto para o benzeno e tolueno, que foram melhor extraídos pela fibra *CAR/PDMS*.

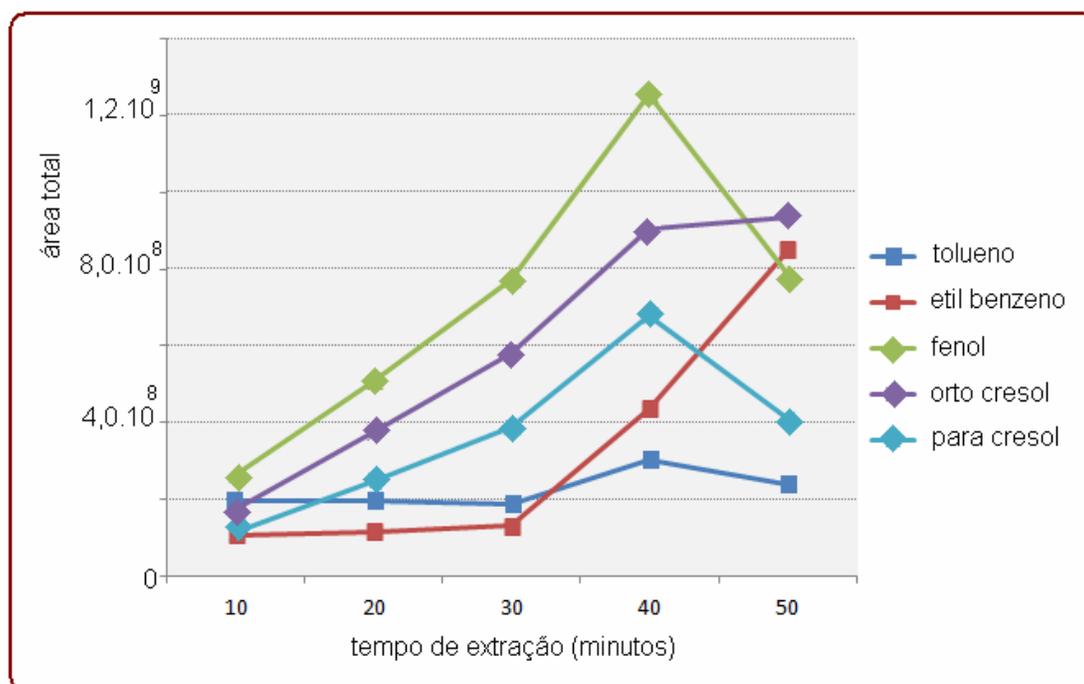
Fabrizi<sup>132</sup> e colaboradores desenvolveram uma metodologia para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*HPA*) em bio-óleo de madeira de álamo. A fibra *CAR/PDMS* foi acoplada na saída da câmara de pirólise, onde a amostra, previamente pesada, era pirolisada a uma temperatura de 700°C e após, analisada por *GC/qMS*. A metodologia se mostrou eficiente para a determinação de compostos voláteis, como por exemplo, *BTEX* (benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno).

Outro grupo de pesquisadores<sup>128</sup> reportou a utilização da técnica de *HS-SPME* e análise por cromatografia gasosa utilizando o analisador de massas com *trap* criogênico, para a extração de *BTEX* em amostras de água. Seis diferentes filmes poliméricos foram testados neste trabalho,

entretanto o que se mostrou mais eficiente para a extração simultânea de BTEX foi a fase CAR/PDMS. Outros parâmetros foram também otimizados neste estudo, dentre eles o tempo e a temperatura de extração e o volume de solução no frasco de extração.

#### 4.3.2 Tempo de Extração

O tempo de extração é o tempo em que o filme extrator da fibra de SPME fica exposto ao *headspace* da amostra. Idealmente, este tempo deve ser suficiente para que o analito atinja o equilíbrio entre o filme extrator e o *headspace* da amostra. Testou-se então, o comportamento da fibra escolhida, mantendo-se as demais condições e variando o tempo de extração. Para isso, foram selecionados 5 compostos presentes na amostra para serem monitorados: tolueno, etil benzeno, fenol, e orto e para cresol. A **Figura 9** apresenta a variação da área total dos picos cromatográficos para estes cinco compostos presentes no *headspace* da amostra, de acordo como tempo de extração para a análise por *HS-SPME*.



**Figura 9.** Variação da área total dos picos cromatográficos de acordo como tempo de extração para a análise por *HS-SPME*.

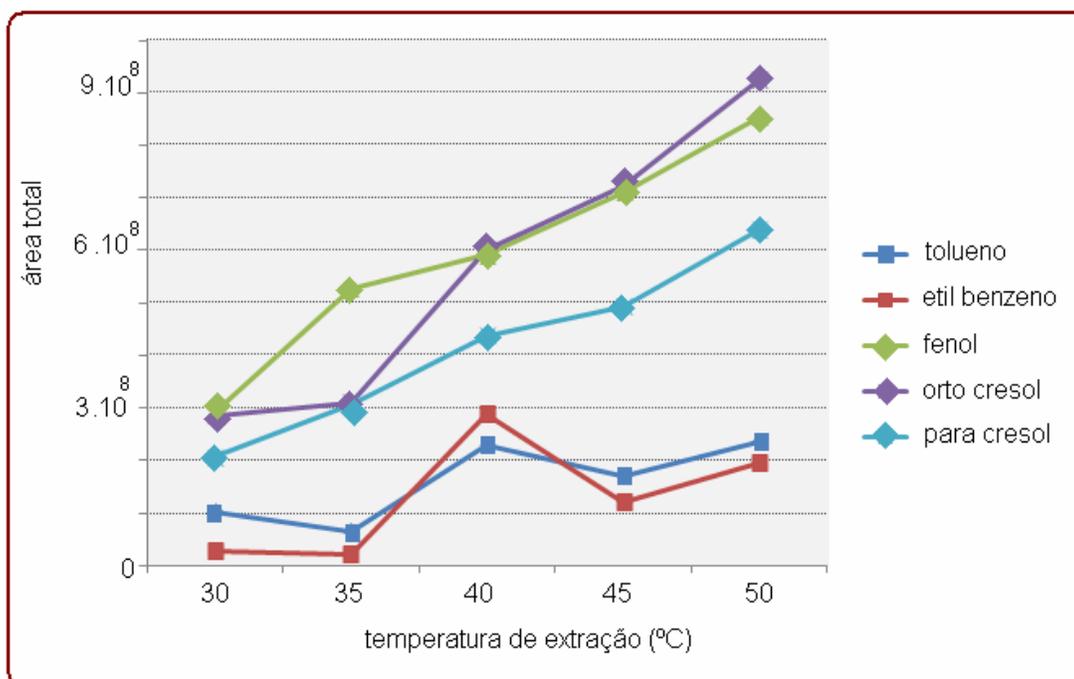
Nesta **Figura** observa-se que para quatro, dos cinco compostos monitorados, a eficiência máxima de extração foi atingida no tempo de 40 minutos. Entretanto, tem-se um decréscimo para

três destes compostos (fenol, tolueno e para cresol), na eficiência de extração, quando o tempo passa de 40 para 50 minutos. Nota-se ainda que, para o composto etil-benzeno, há um aumento de área bastante significativo, com a variação do tempo de 40 para 50 minutos de extração. Fato este, que demonstra que o tempo de extração de 40 minutos não é o suficiente para este analito atingir o equilíbrio entre o filme extrator e o *headspace* da amostra. Tendo em vista que, o tempo de extração da fibra de 40 minutos foi o suficiente para a maior parte dos compostos estudados, este foi empregado para dar continuidade a esta etapa do trabalho.

#### **4.3.3 Temperatura de Extração**

A temperatura de extração em SPME tem importante influência sobre a vaporização das moléculas, assim como na velocidade de transferência dos compostos da região próxima à fase líquida até àquela próxima à fibra e, também no equilíbrio de sorção dos analitos no revestimento da fibra. Altas temperaturas favorecem a liberação dos analitos no *headspace*, bem como, sua transferência até a fibra, favorecendo o processo de extração. No entanto, altas temperaturas podem afetar adversamente a sorção dos analitos pelo revestimento polimérico devido à diminuição dos coeficientes de partição analito/filme polimérico, na medida em que a temperatura aumenta<sup>129</sup>. Nesta etapa do trabalho, testou-se então, o comportamento da fibra escolhida, nas etapas anteriores, mantendo-se as demais condições e variando-se a temperatura de extração. Os mesmos cinco compostos monitorados anteriormente, foram utilizados para a otimização deste parâmetro.

A **Figura 10** mostra que a temperatura de extração de 50°C foi a que obteve maior eficiência de extração para o maior número de compostos voláteis na amostra, quando comparada com as demais temperaturas testadas. Porém, observa-se que na temperatura de extração de 50°C, ainda se observa uma tendência ao aumento da área cromatográfica extraída para os compostos monitorados. Sendo que, temperaturas maiores poderiam ter sido testadas. No entanto, optou-se por não trabalhar com temperaturas muito elevadas, devido à possibilidade de degradação da amostra, bem como a possibilidade da redução dos coeficientes de partição analito/filme polimérico. Por estes motivos, a temperatura escolhida para realizar as extrações foi a de 50°C.



**Figura 10.** Variação da área total dos picos cromatográficos de acordo com a temperatura de extração para a análise por *HS-SPME*.

De Moraes<sup>130</sup> e colaboradores estudaram a influência da temperatura de extração no sinal analítico obtido para clorofenóis estudados em matriz aquosa. Temperaturas entre 50°C e 90°C foram testadas. A faixa de temperatura foi escolhida com base em considerações de equilíbrio onde temperaturas mais baixas favorecem a sorção pela fibra e temperaturas mais elevadas são necessárias para a transferência dos analitos em direção ao *headspace* da amostra.

Considerando os resultados obtidos durante o processo de otimização do método de *HS-SPME* para a extração dos voláteis da fase aquosa proveniente da pirólise da palha de cana-de-açúcar, os seguintes parâmetros foram definidos para as análises: filme polimérico: DVB/CAR/PDMS, volume de amostra de 5 mL, diluição 1:1000, tempo de extração de 40 minutos e temperatura de extração de 50°C.

#### 4.3.4 Análise dos Voláteis da Fase Aquosa Gerada Durante a Pirólise da Palha da Cana-de-Açúcar por *HS-SPME-GC/qMS*

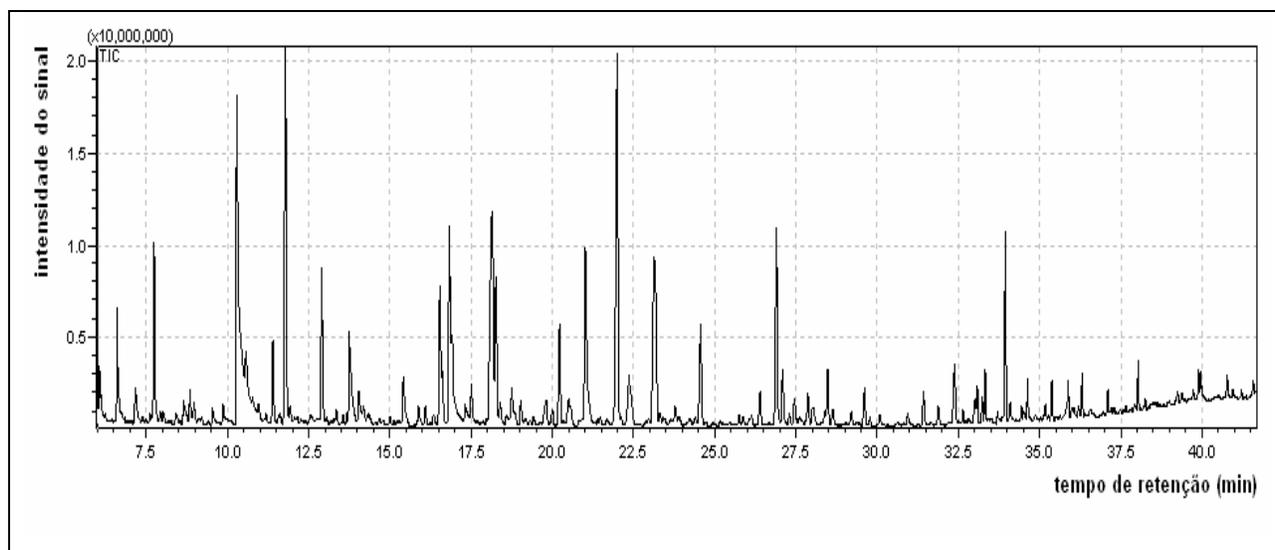
Após a otimização dos parâmetros da técnica de *HS-SPME*, a amostra de fase aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar foi analisada pela técnica de *HS-SPME-GC/qMS*, onde foi possível detectar um total de 80 compostos, distribuídos em hidrocarbonetos aromáticos (22

compostos), cetonas (20), fenóis (15), aldeídos (10), éteres (10), ésteres (2) e hidrocarbonetos olefínicos (1).

A **Figura 11** e a **Tabela II** apresentam o cromatograma de corrente iônica total e a identificação tentativa dos compostos presentes no *headspace* da amostra da fase aquosa em estudo. Os compostos majoritários observados pertencem às classes de hidrocarbonetos aromáticos (C1 benzeno, C2 benzeno, C3 benzeno) cetonas (C1 ciclopentenona), aldeídos (furfural), fenóis (fenol, C1 fenol, C2 fenol) e furanos (dihidro benzofurano).

Na **Figura 12** tem-se a distribuição dos compostos cujas áreas percentuais foram superiores a 1%, considerados os componentes majoritários na fração aquosa do bio-óleo da palha da cana. Destaca-se o furfural (9,74%), um dos isômeros do C2 Benzeno (6,73%), o fenol (7,08%) e dois isômeros do cresol (8,13% e 5,74%).

Comparando-se os resultados apresentados na **Figura 4** e **Tabela I** com os aqui apresentados, percebe-se uma grande diferença nos perfis cromatográficos, com um número muito maior de compostos identificados por SPME. Também percebe-se que os compostos identificados nos extratos (LLE e SPE) foram diferentes dos identificados por SPME. Predominaram benzenodióis nos extratos orgânicos e alquilfenóis e aldeídos na fração volátil.



**Figura 11:** Cromatograma da corrente iônica total obtido via GC/qMS após extração do *headspace* da amostra da fase aquosa do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar. Condições cromatográficas descritas no item 3.4.1.

**Tabela II:** Compostos tentativamente identificados no *headspace* da amostras da fase aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar

Pico	tR (min)	Identificação	%area	Classe
1	6,05	pentanodiona	1,18	Cetona
2	7,16	pentenona	0,80	Cetona
3	7,47	hexanona	0,10	Cetona
4	7,74	tolueno	2,96	HC-aromático
5	8,41	heptanona	0,27	Cetona
6	8,65	ciclopentanona	0,64	Cetona
7	8,96	hexanal	0,48	Aldeído
8	9,21	octadieno	0,15	HC-olefínico
9	9,53	furfural (isômero 1)	0,39	Aldeído
10	9,98	pentanoato de metila	0,14	Éster
11	10,28	furfural (isômero 2)	9,74	Aldeído
12	10,56	C1 furanona (isômero 1)	2,64	Cetona
13	10,77	hexenona	0,93	Cetona
14	10,95	C1 ciclopentanona	0,60	Cetona
15	11,39	C2 benzeno (isômero 1)	1,38	HC-aromático
16	11,78	C2 benzeno (isômero 2)	6,73	HC-aromático
17	12,05	C1 ciclopentenona (isômero 1)	0,17	Cetona
18	12,8	estireno	0,12	HC-aromático
19	12,9	C2 benzeno (isômero 3)	2,84	HC-aromático
20	13,66	acetil furano	0,21	éter-furano
21	13,74	C1 ciclopentenona (isômero 2)	2,52	Cetona
22	14,03	acetil furano	0,83	éter-furano
23	14,18	metóxi benzeno	0,43	éter-metóxi
24	14,29	C1 furfural	0,17	Aldeído
25	14,78	hexanoato de metila	0,13	Éster
26	15,27	ciclohexenona	0,11	Cetona
27	15,88	C2 ciclopentenona (isômero 1)	0,44	Cetona
28	16,09	C3 benzeno (isômero 1)	0,38	HC-aromático
29	16,54	C3 benzeno (isômero 2)	2,58	HC-aromático
30	16,6	C3 benzeno (isômero 3)	0,78	HC-aromático
31	16,82	C1 furfural	3,86	Aldeído
32	16,91	C3 benzeno (isômero 4)	2,51	HC-aromático
33	17,31	C2 furano	0,69	éter-furano
34	17,5	C3 benzeno (isômero 5)	0,89	HC-aromático
35	17,68	propenil furano	0,12	éter-furano
36	17,96	C1 furanona (isômero 2)	0,11	Cetona
37	18,14	fenol	7,08	Fenol
38	18,26	C3 benzeno (isômero 6)	2,50	HC-aromático
39	18,39	benzofurano	0,54	éter-furano

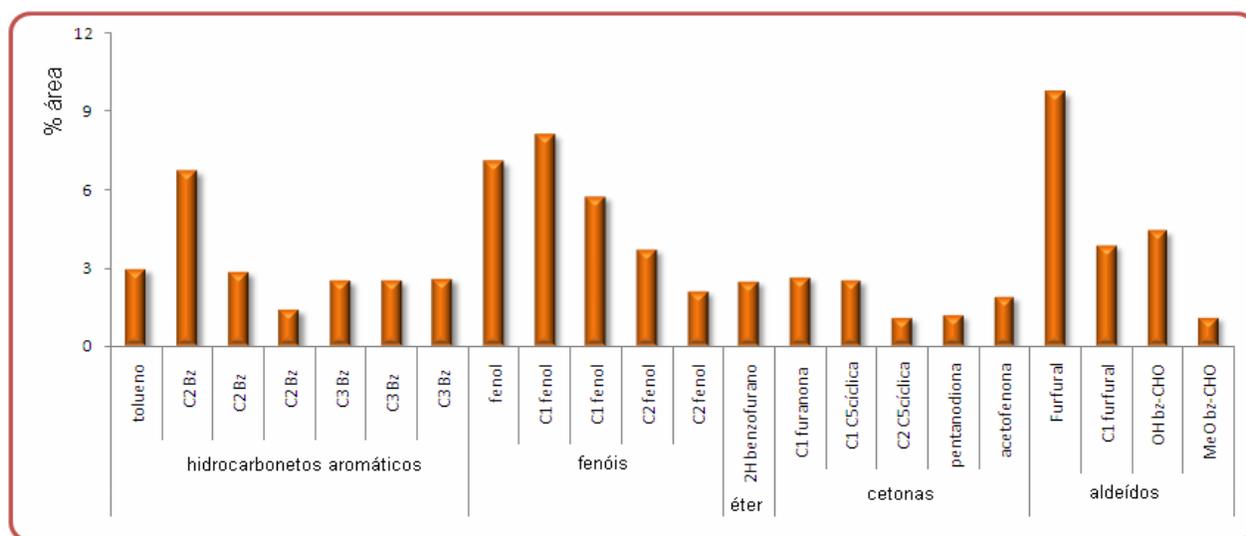
Continuação ...

<b>40</b>	<b>18,74</b>	<b>C2 ciclopentenona (isômero 2)</b>	<b>1,08</b>	<b>Cetona</b>
41	19,81	C3 benzeno (isômero 7)	0,74	HC-aromático
42	20	C4 benzeno (isômero 1)	0,33	HC-aromático
43	20,5	indano	0,65	HC-aromático
44	20,56	C2 piranona	0,36	Cetona
45	20,92	C1 acetil furano	0,14	éter-furano
<b>46</b>	<b>21,01</b>	<b>hidróxi benzaldeído</b>	<b>4,43</b>	<b>Aldeído</b>
47	21,47	C4 benzeno (isômero 2)	0,11	HC-aromático
<b>48</b>	<b>21,99</b>	<b>C1 fenol</b>	<b>8,13</b>	<b>Fenol</b>
<b>49</b>	<b>22,35</b>	<b>Acetofenona</b>	<b>1,89</b>	<b>Cetona</b>
50	22,88	C4 benzeno (isômero 3)	0,11	HC-aromático
51	22,96	C1 benzaldeído	0,15	Aldeído
<b>52</b>	<b>23,14</b>	<b>C1 fenol</b>	<b>5,74</b>	<b>Fenol</b>
53	23,31	C4 benzeno (isômero 4)	0,28	HC-aromático
54	23,41	C2 ciclopentenona (isômero 3)	0,24	Cetona
55	23,89	C3 ciclopentenona (isômero 1)	0,25	Cetona
<b>56</b>	<b>24,56</b>	<b>C2 fenol</b>	<b>2,11</b>	<b>Fenol</b>
57	25,16	C4 benzeno (isômero 5)	0,10	HC-aromático
58	25,74	Fenil acetona	0,19	Cetona
59	25,87	metóxi benzaldeído	0,18	Aldeído
60	26,05	C3 ciclopentenona (isômero 2)	0,11	Cetona
61	26,39	C2 fenol	0,64	Fenol
62	26,67	C1 estireno	0,09	HC-aromático
<b>63</b>	<b>26,89</b>	<b>C2 fenol</b>	<b>3,70</b>	<b>Fenol</b>
<b>64</b>	<b>27,08</b>	<b>metóxi benzaldeído</b>	<b>1,10</b>	<b>Aldeído</b>
65	27,87	C2 fenol	0,65	Fenol
66	28,01	C2 fenol	0,62	Fenol
67	28,38	naftaleno	0,35	HC-aromático
68	28,63	C3 fenol	0,46	Fenol
69	29,2	C2 fenol	0,28	Fenol
70	29,6	C3 fenol	0,66	Fenol
71	29,77	decanal	0,15	Aldeído
72	30,63	C3 fenol	0,12	Fenol
73	30,94	C3 fenol	0,30	Fenol
74	31,43	C2 metóxi benzeno	0,64	éter-metóxi
75	31,88	C4 fenol	0,35	Fenol
76	32,64	C3 fenol	0,24	Fenol
77	33,41	C1 naftaleno	0,10	HC-aromático
<b>78</b>	<b>33,94</b>	<b>dihidro benzofurano</b>	<b>2,48</b>	<b>éter-furano</b>
79	34,09	C1 dihidro benzofurano	0,33	éter-furano
80	34,51	C4 benzeno (isômero 6)	0,20	HC-aromático

Continuação ...

aldeídos totais	20,66	10 picos
benzaldeídos	5,86	4 picos
derivados do furfural	14,17	4 picos
outros aldeídos	0,63	2 picos
cetonas	14,65	20 picos
éteres totais	6,42	10 picos
éteres-furano	5,35	8 picos
éteres-metóxi	1,07	2 picos
ésteres metílicos	0,27	2 picos
fenóis	31,10	15 picos
hidrocarbonetos totais	26,90	23 picos
HC aromáticos	26,75	22 picos
HC olefínicos	0,15	1 pico

(\*) em negrito os compostos acima de 2 % em área



**Figura 12:** Distribuição dos constituintes majoritários (área % > 1 %) na amostra analisada por HS-SPME-GC/qMS.

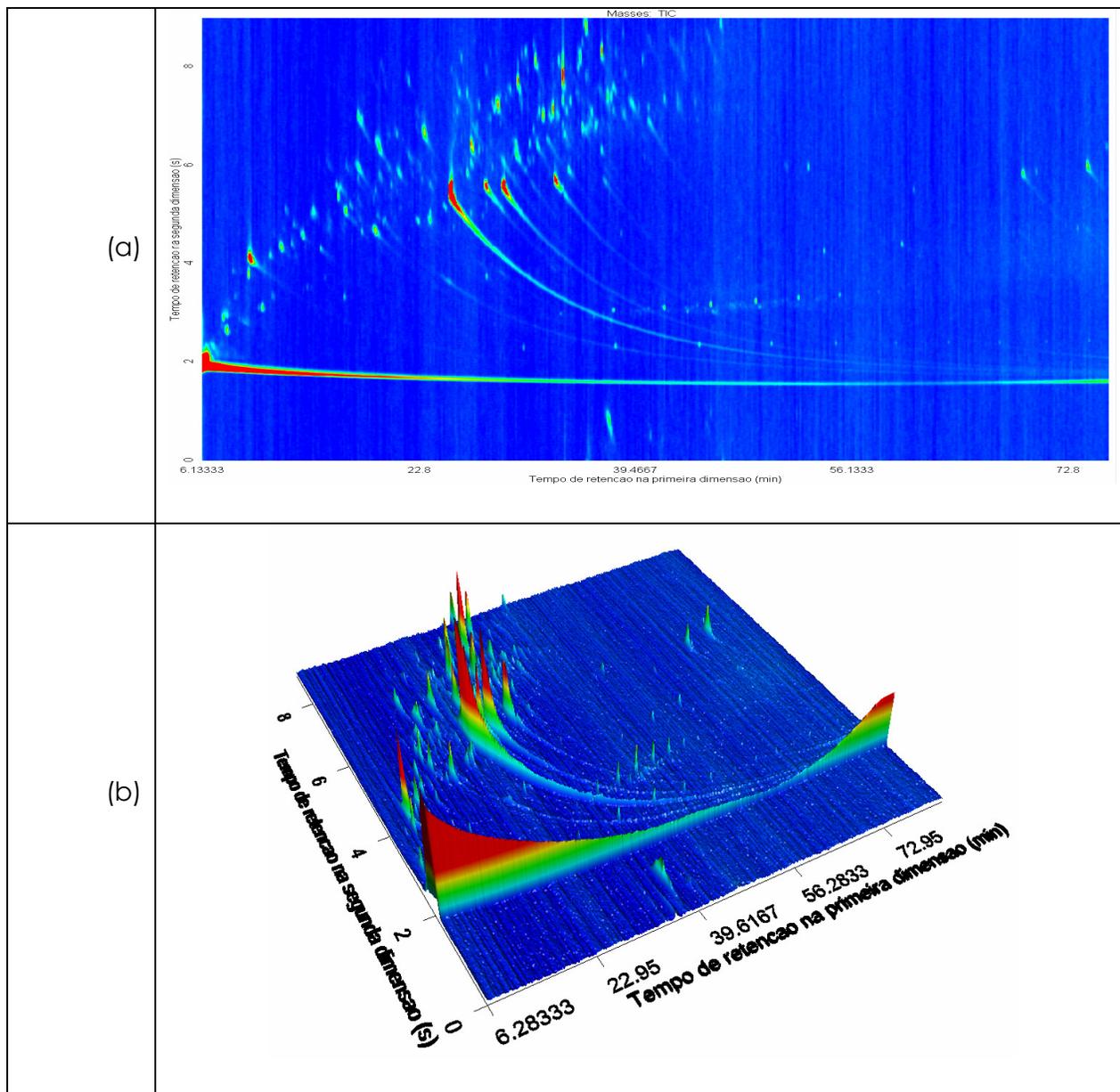
#### 4.4 ANÁLISES DOS EXTRATOS ORGÂNICOS (LLE E SPE) POR GC×GC/TOFMS

As condições empregadas nas análises cromatográficas monodimensional e bidimensional usadas neste trabalho, por razões de ordem técnica, foram distintas, o que impede comparações diretas para a amostra da fase aquosa da pirólise da palha de cana-de-açúcar. No entanto, baseado em resultados anteriores<sup>122,133</sup> e na literatura, sabe-se que o emprego da GC×GC/TOFMS apresenta grande potencial para a total caracterização tanto dos extratos

orgânicos como da fração mais volátil (SPME) das amostras a partir da fração aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar.

#### 4.4.1 Análise do Extrato Resultante da LLE

A **Figura 13** apresenta os diagramas de cores (a) bidimensional e (b) tridimensional para a análise do extrato orgânico resultante da LLE usando o sistema GC×GC/TOFMS.



**Figura 13:** Resultado da análise do extrato orgânico resultante da LLE por GC×GC/TOFMS. (a) Diagrama bidimensional e (b) Diagrama tridimensional.

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

No extrato obtido via LLE foram tentativamente identificados **130** compostos de forma semi-quantitativa. Alguns destes compostos foram também identificados através do uso de índices de retenção. A **Tabela A1** do **Anexo A** apresenta todos os compostos tentativamente identificados, ressaltando em negrito os **10** compostos considerados majoritários com área percentual acima de 1%, para o extrato orgânico resultante da LLE. São mostrados também nesta **Tabela**, os **44** compostos tentativamente identificados através dos cálculos dos índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI). Tempos de retenção de uma série de *n*- alcanos (C9-C24), sob as mesmas condições experimentais utilizadas para as análises cromatográficas foram utilizadas para o cálculo dos LTPRI. Além disso, **4** hidrocarbonetos alifáticos puderam ser positivamente identificados. São eles o nonano (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>), pentadecano (C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>), hexadecano (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) e o eicosano (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>).

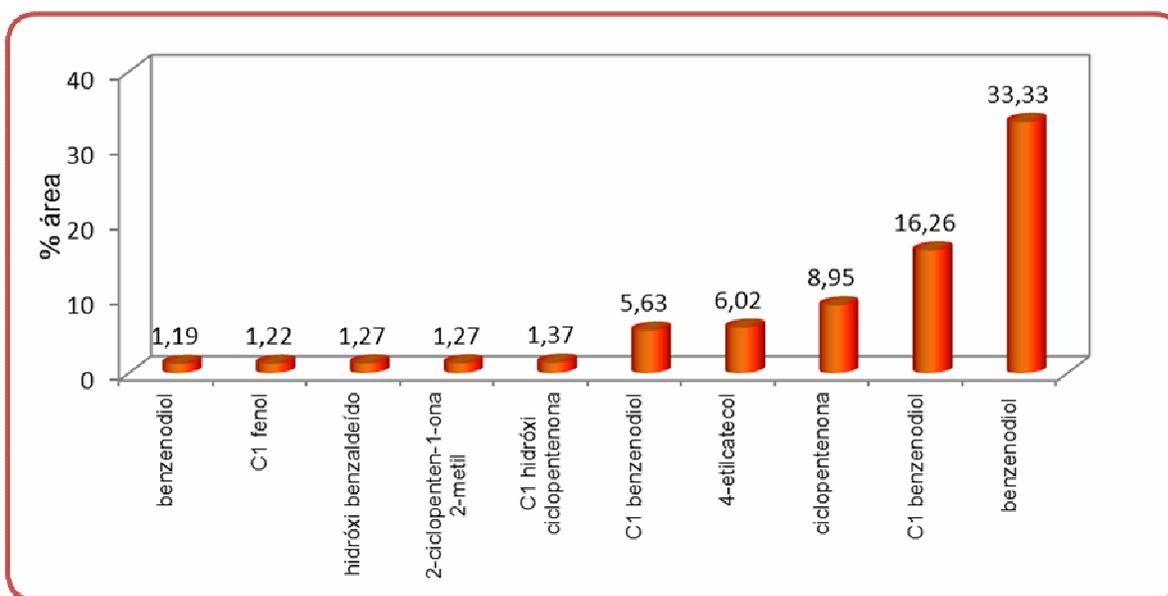
O resumo da análise semi-quantitativa das classes e sub-classes de compostos identificados neste extrato orgânico está representado da **Tabela III**.

A **Figura 14** apresenta um gráfico com a distribuição das áreas percentuais dos **10** compostos majoritários com área percentual superior a 1% analisado por GC×GC/TOFMS, enquanto a **Figura 15** apresenta o gráfico com a distribuição semi-quantitativa em termos de percentual de área e de picos para as classes de compostos da mesma amostra.

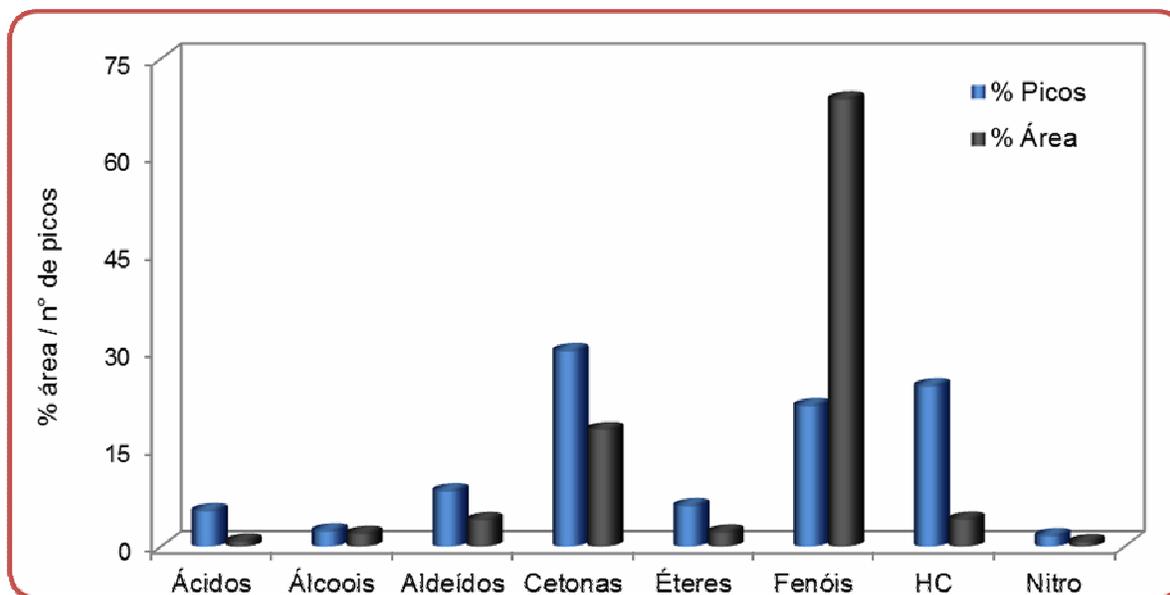
Os nomes dos compostos foram dados seguindo o mesmo critério da identificação tentativa dos analitos detectados pela cromatografia monodimensional no **item 4.5**.

**Tabela III:** Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos no extrato proveniente da LLE da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar

Classe e sub-classe de compostos	% Área	nº Picos	% Picos
Σ ácidos	0,70	7	5,38
Σ álcoois	1,88	3	2,31
Σ aldeídos	4,00	11	8,46
Σ cetonas	17,89	39	30,00
Σ éteres	2,10	8	6,15
Σ fenóis	68,74	28	21,54
Σ hidrocarbonetos	4,07	32	24,62
Σ nitrogenados	0,61	2	1,54



**Figura 14:** Distribuição semi-quantitativa dos 10 compostos majoritários (% em área superior a 1%) no extrato obtido via LLE analisado por GCxGC/TOFMS.



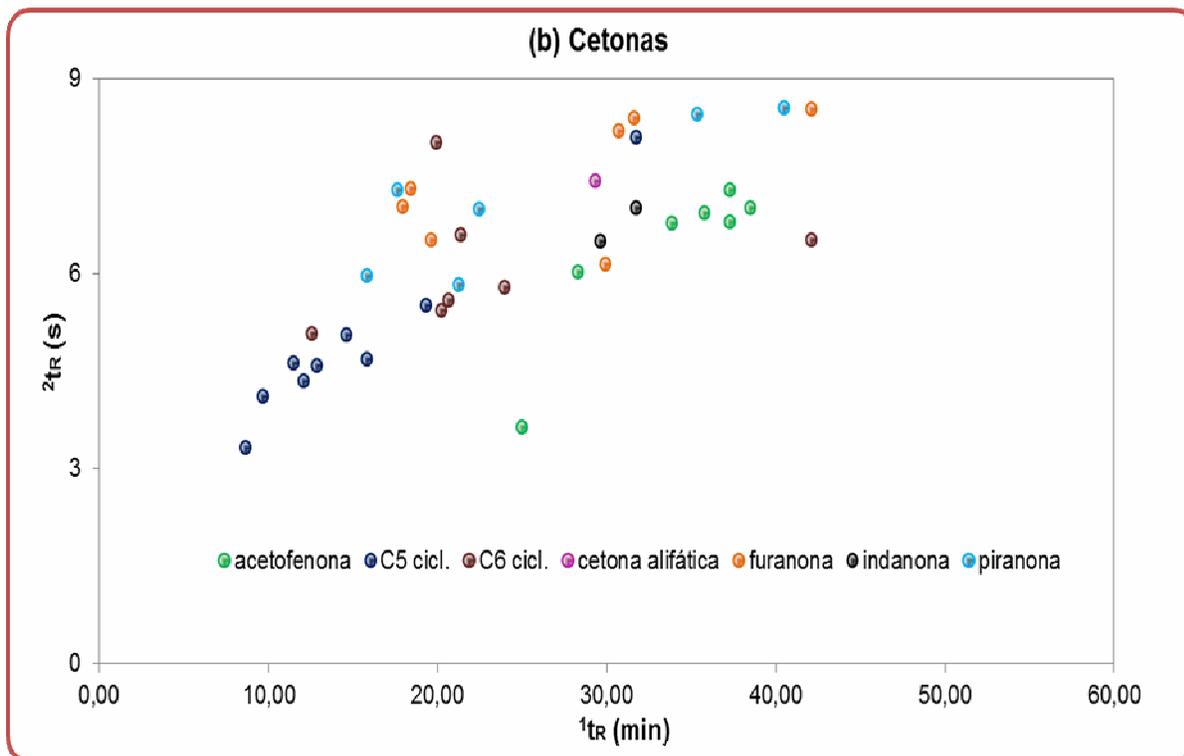
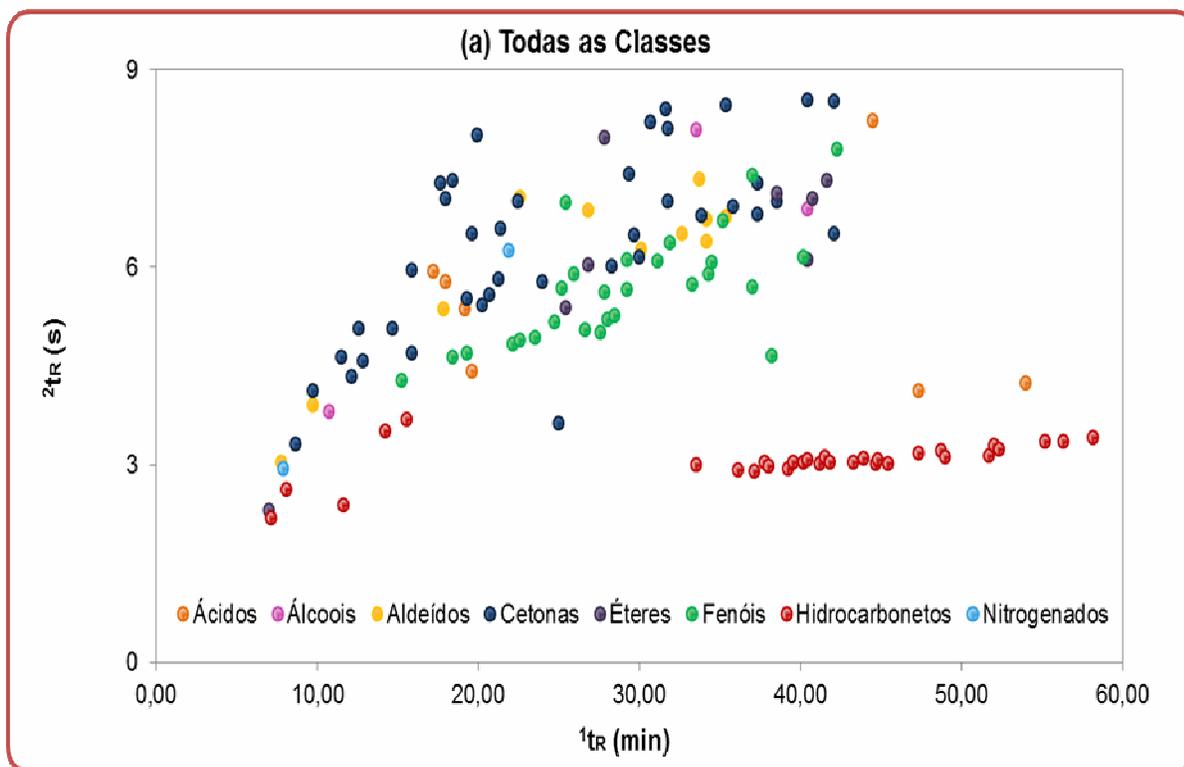
**Figura 15:** Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos no extrato resultante da LLE analisado por GC×GC/TOFMS.

As classes e sub-classes de compostos e sua distribuição espacial do extrato orgânico obtido por LLE da fração aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar são apresentados nos gráficos de dispersão da **Figura 16**.

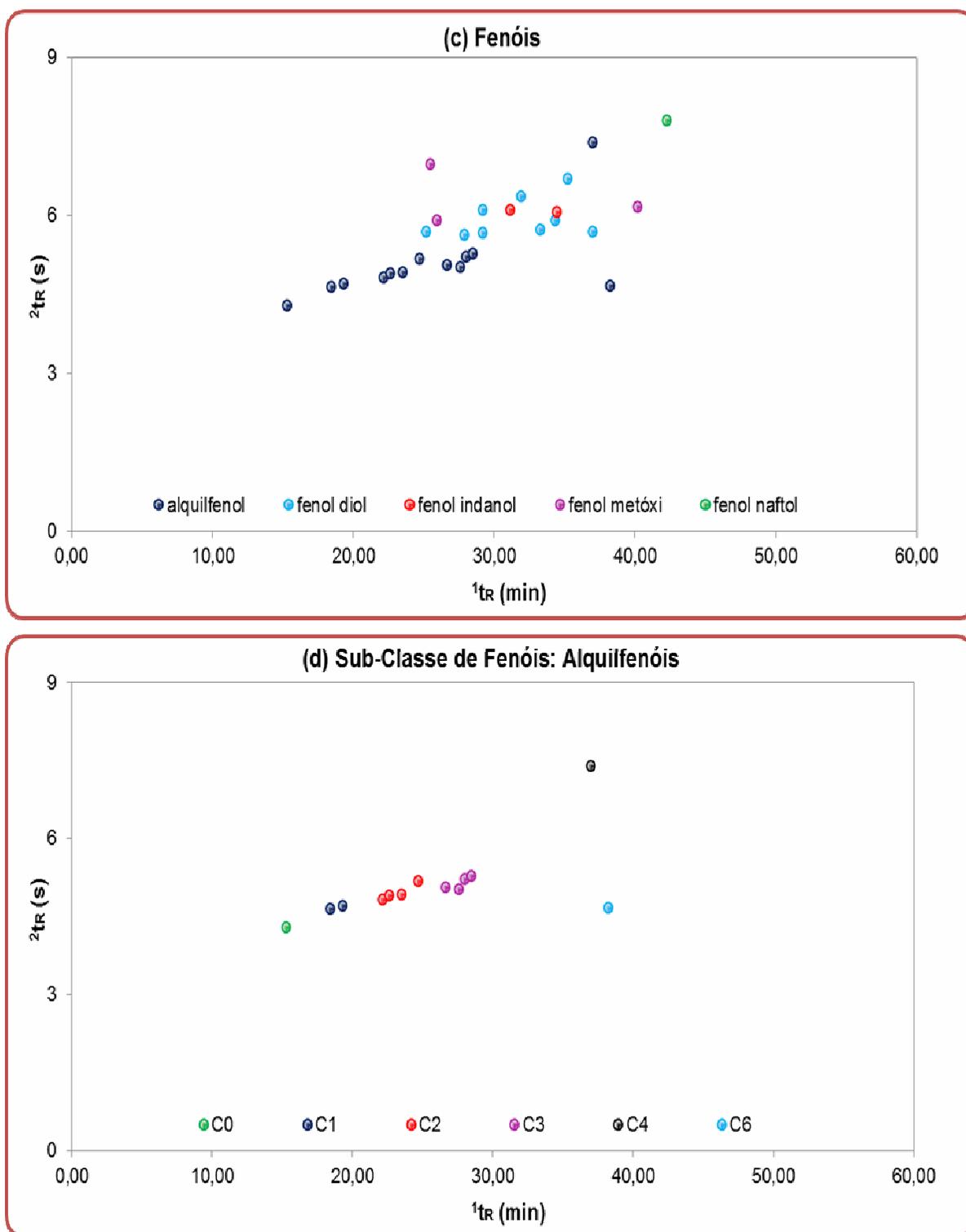
Estes gráficos foram construídos a partir dos tempos de retenção na primeira e na segunda dimensão para compostos tentativamente identificado e permitem a visualização mais clara da distribuição espacial dos diferentes compostos, acentuando o “efeito telhado”<sup>77</sup> com a distribuição ordenada de acordo com peso molecular, número de substituinte e número de ramificações.

Este procedimento é mais uma ferramenta para a identificação dos compostos em uma amostra complexa.

Os compostos que foram detectados do extrato resultante da LLE pertencem a oito distintas classes: ácidos, alcoóis, aldeídos, cetonas, éteres, fenóis, hidrocarbonetos e compostos nitrogenados. Os cinco compostos majoritários são uma cetona (ciclopentenona – 8,95%) e quatro fenóis, todos derivados do benzenodiol (C1 benzenodiol – 5,63%, 4-etilcatecol – 6,02%, C1 benzenodiol – 16,26% e benzenodiol – 33,33%). Não foi possível confirmar a identificação, mas segundo a literatura<sup>32,126</sup> há grande possibilidade de estes compostos serem todos derivados do catecol (isômero orto), por ser o mais comumente encontrado em bio-óleos de pirólise de material lignocelulósico. Apenas o 4-etilcatecol pôde ser confirmado por LTPRI.



Continuação ...



**Figura 16:** Gráficos de dispersão para as classes e sub-classes de compostos no extrato obtido via LLE da fase aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar analisado por GC×GC/TOFMS. (a) todas as classes; (b) cetonas; (c)fenóis; (d) sub-classe de fenóis-alkilfenóis.

A classe de fenóis é predominante neste extrato (28 compostos e 68,74% da área), com destaque para benzenodiol que apresentou 33,33% da área total dos picos identificados. Na sequência aparecem as cetonas (39 compostos e 17,89% da área), com destaque para a 2-ciclopenten-1-ona, 2 metil (1,27%) e para a C1 hidróxi ciclopentenona (1,37%) e os aldeídos (11 compostos e 4,00% da área).

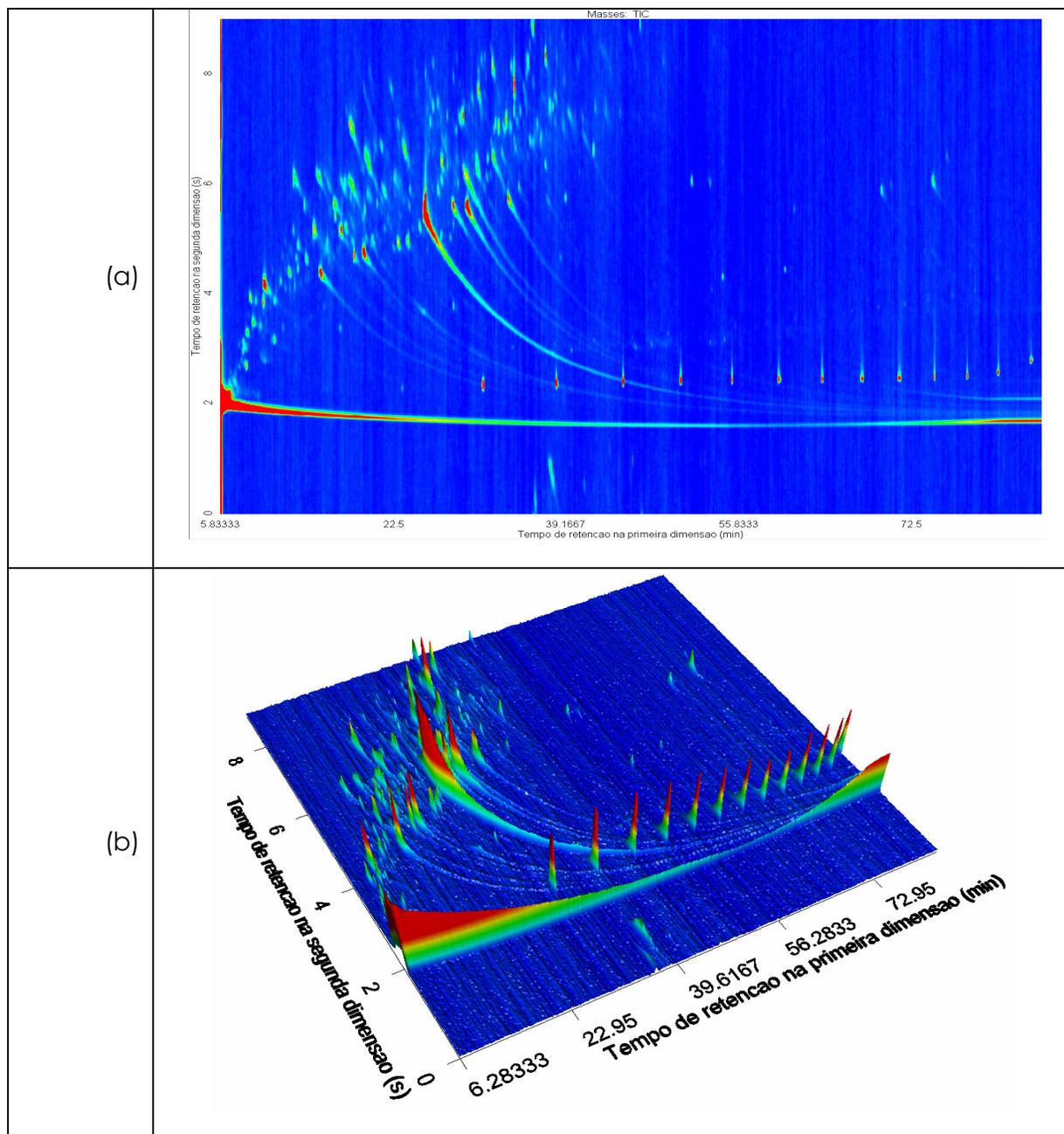
A classe dos compostos nitrogenados mostrou-se presente na análise deste extrato com um percentual em área muito pequeno (0,61%) num total de apenas 2 compostos.

A distribuição espacial apresentada na **Figura 16** facilita muito a identificação, uma vez que permite uma melhor visualização da distribuição dos compostos no espaço bidimensional, o que é impossível no diagrama original de cores. (**Figuras 13 a e 13 b**). Observa-se ainda, no gráfico dos fenóis e alquilfenóis (**Figura 16 c e 16 d**) uma clara distribuição de acordo com o peso molecular e com o número de carbonos na cadeia lateral.

As cetonas (**Figura 16 b**) foram subdivididas em acetofenonas, C5 cíclicas, C6 cíclicas, cetonas alifáticas, furanonas, indanonas e piranonas. As majoritárias são as C5 cíclicas com 10 componentes e área percentual de 12,80%, seguida das acetofenonas (7 compostos e área de 2,51%) e das furanonas (6 componentes e área de 1,02%). As demais subclasses (C6 cíclicas, indanona, cetonas alifáticas e piranonas) tiveram suas áreas somadas em 1,56% num total de 16 compostos.

#### **4.4.2 Análise do Extrato Resultante da SPE**

O extrato resultante da SPE foi analisado nas mesmas condições utilizadas para o extrato obtido via LLE. A **Figura 17** apresenta os diagramas de cores (a) bidimensional e (b) tridimensional obtidos pela análise por GC×GC/TOFMS do extrato orgânico da fração aquosa de bio-óleo da palha da cana-de-açúcar. Neste extrato foram tentativamente identificados **173** compostos. A **Tabela A2** do **Anexo A** apresenta todos os componentes tentativamente identificados do extrato SPE, bem como a sua classificação de acordo com a função química e o percentual em área de cada composto na amostra. Nesta **Tabela**, os **16** compostos majoritários estão destacados em negrito (com área percentual superior a 1% na amostra), bem como os **55** compostos tentativamente identificados através dos cálculos dos índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI).



**Figura 17:** Diagramas de cores para a análise do extrato orgânico resultante da SPE por GC×GC/TOFMS. (a) Diagrama bidimensional e (b) Diagrama tridimensional.

Foi observado um perfil muito semelhante ao obtido para o extrato proveniente da LLE, visto que as classes encontradas foram praticamente as mesmas e o grupo dos compostos fenólicos (34 compostos e 57,99% da área total) é também a classe predominante. Entretanto, este extrato obteve maior número de picos tentativamente identificados, e algumas classes

químicas diferentes, que não haviam sido detectadas na extração por LLE, além de áreas percentuais distintas.

Entre as classes de compostos encontrados, estão os derivados de açúcares (1 composto e área 0,18%), anidridos (2 compostos e área 0,82%) e ésteres (5 compostos e área 2,94%) não presentes no extrato resultante da LLE. A presença dos compostos nitrogenados mostrou-se em maior número de picos e área percentual em relação ao extrato obtido via LLE (7 compostos e área 5,16%).

Neste extrato, os cinco compostos majoritários são uma cetona (metóxi hidróxi acetofenona - 4,77%), e quatro compostos fenólicos (4-metil fenol – 4,52%, fenol – 4,84%, C1 benzenodiol – 8,99%, benzenodiol – 27,21%). A **Tabela IV** apresenta o resumo da análise semi-quantitativa das classes e sub-classes de compostos tentativamente identificados para o extrato orgânico proveniente da SPE.

**Tabela IV:** Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos no extrato proveniente da SPE da fração aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar.

<b>Classe e sub-classe de compostos</b>	<b>% Área</b>	<b>nº Picos</b>	<b>% Picos</b>
<b>Σ ácidos</b>	<b>0,26</b>	<b>4</b>	<b>2,31</b>
<b>Σ álcoois</b>	<b>1,19</b>	<b>3</b>	<b>1,73</b>
<b>Σ aldeídos</b>	<b>2,91</b>	<b>13</b>	<b>7,51</b>
<b>Σ cetonas</b>	<b>23,44</b>	<b>56</b>	<b>32,37</b>
<b>Σ éteres</b>	<b>0,78</b>	<b>9</b>	<b>5,20</b>
<b>Σ fenóis</b>	<b>57,99</b>	<b>34</b>	<b>19,65</b>
<b>Σ hidrocarbonetos</b>	<b>4,33</b>	<b>39</b>	<b>22,54</b>
<b>Σ nitrogenados</b>	<b>5,16</b>	<b>7</b>	<b>4,05</b>
<b>Σ anidridos</b>	<b>0,82</b>	<b>2</b>	<b>1,16</b>
<b>Σ ésteres</b>	<b>2,94</b>	<b>5</b>	<b>2,89</b>
<b>Σ derivados de açúcares</b>	<b>0,18</b>	<b>1</b>	<b>0,58</b>

Neste extrato foi encontrado um número superior de componentes pertencentes à classe dos aldeídos, com área percentual apresentada por estes compostos de 2,91%. O furfural, a vanilina e o benzenoacetaldéido foram detectados nos dois extratos orgânicos estudados.

Os éteres presentes no extrato decorrente da SPE apresentaram menor área percentual, porém maior número de compostos tentativamente identificados (9 compostos e área de 0,78%). Enquanto que, a classe das cetonas mostrou-se com área percentual e número de picos superior quando comparados ao extrato referente à LLE (56 compostos e área de 23,44%),

A classe de hidrocarbonetos faz parte da composição química deste extrato sendo representados por 39 compostos e área percentual de 4,33%. Alguns hidrocarbonetos alifáticos foram identificados positivamente. São eles o tridecano ( $C_{13}H_{28}$ ), hexadecano ( $C_{16}H_{34}$ ) e o heptacosano ( $C_{17}H_{36}$ ).

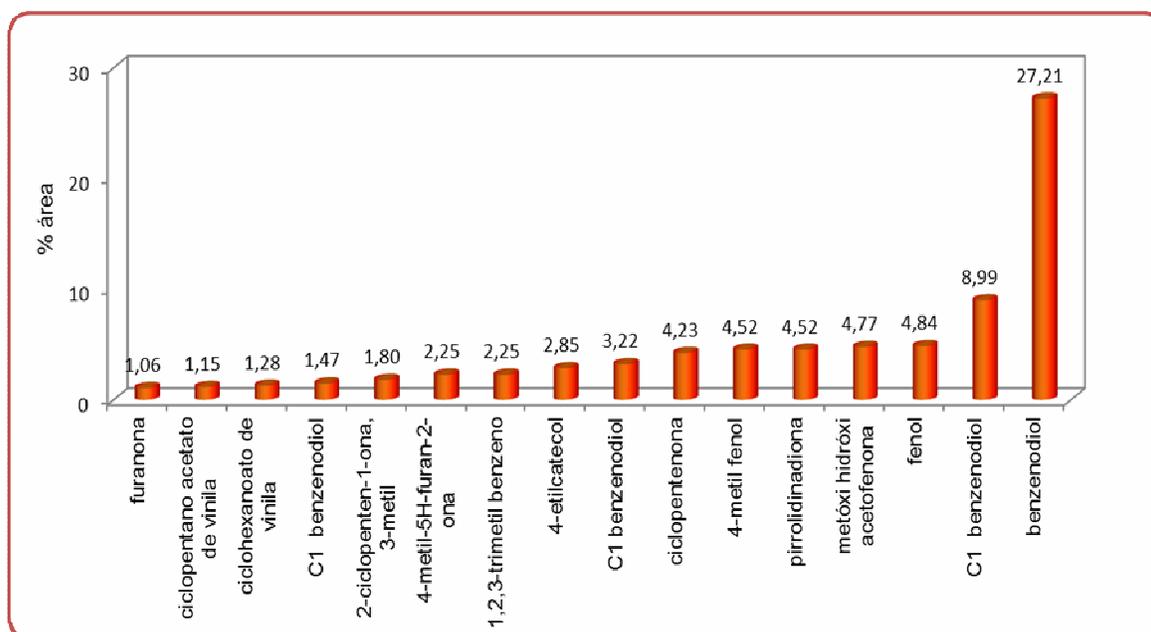
A **Figura 18** apresenta um gráfico com a distribuição das áreas percentuais dos 16 compostos majoritários com área percentual superior a 1% analisado por GC×GC/TOFMS, enquanto a **Figura 19** apresenta o gráfico com a distribuição semi-quantitativa em termos de percentual de área e de picos para as classes de compostos da mesma amostra.

As classes e sub-classes de compostos e sua distribuição espacial do extrato orgânico obtido por SPE são apresentados nos gráficos de dispersão da **Figura 20**.

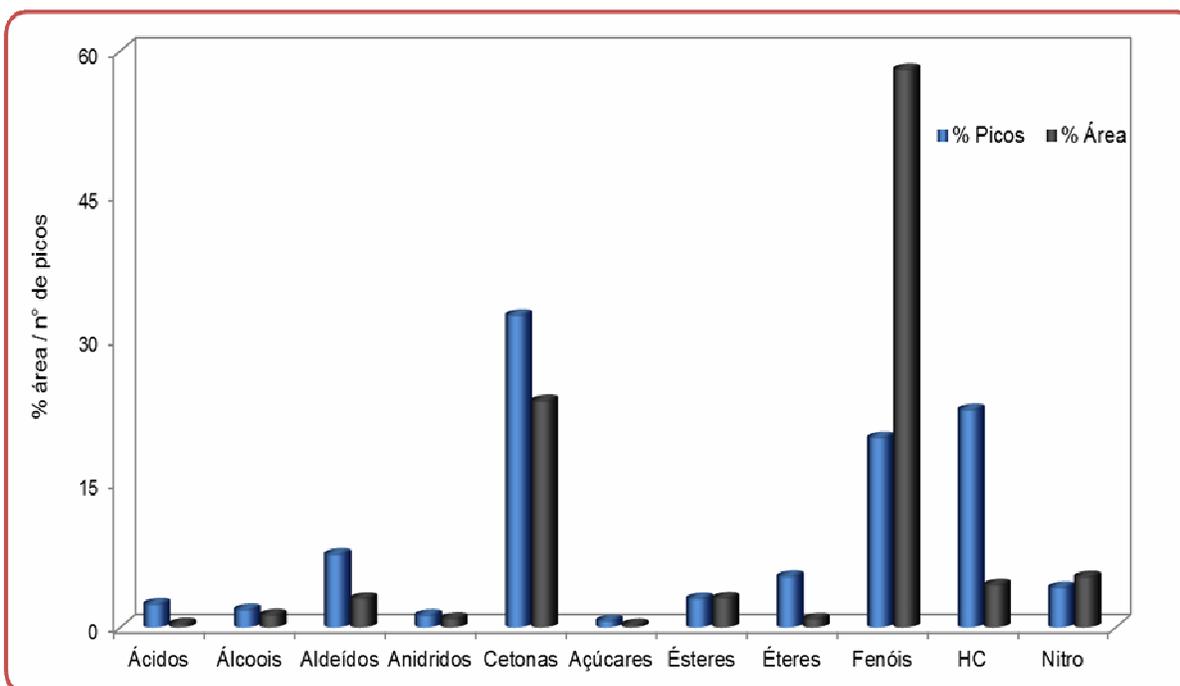
Os éteres presentes neste extrato (**Figura 20 b**) foram subdivididos em alifáticos, aromáticos, derivados do benzofurano e do furano. Foi possível observar, certa tendência à estruturação dos compostos no gráfico de dispersão) principalmente para a sub-classe dos éteres aromáticos, que estão presentes em maior número.

A classe de aldeídos (**Figura 20 c**) é composta por sub-classes como a de derivados do benzaldeído e do furfural e, também outros aldeídos. Nota-se uma estruturação no espaço bidimensional, principalmente para os derivados do benzaldeído, que são os compostos em maior número nesta classe.

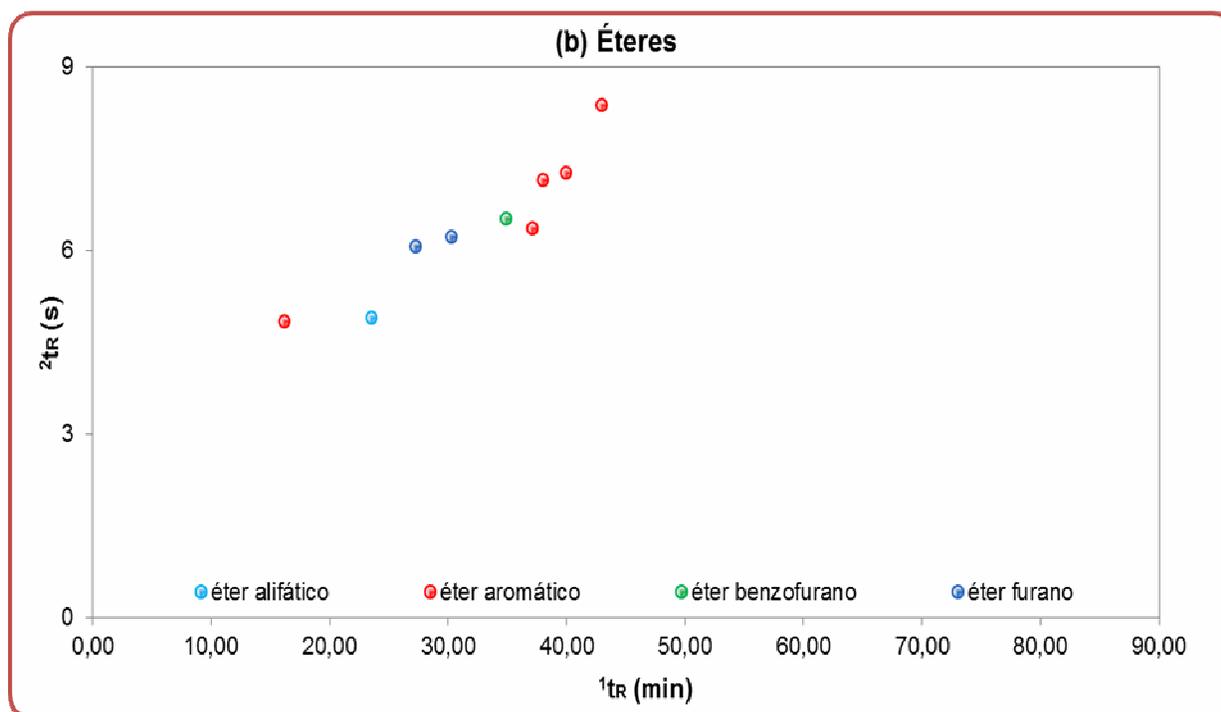
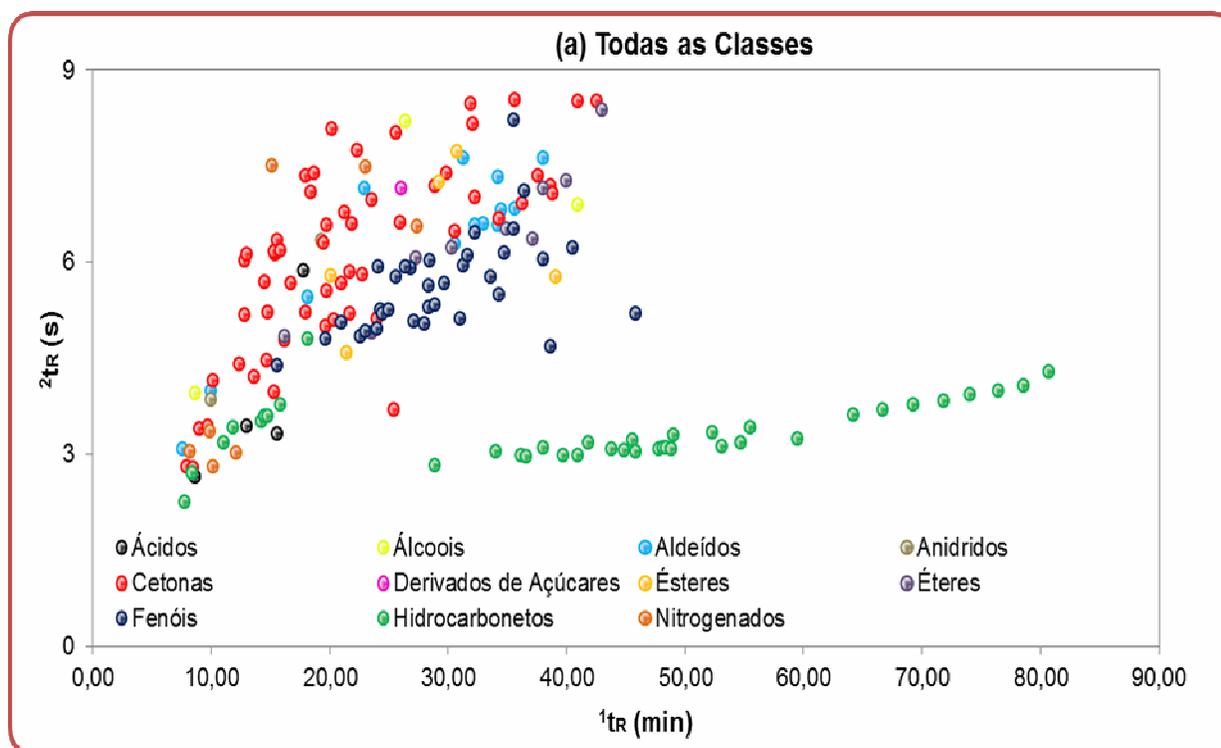
O grupo das cetonas foi dividido em dois gráficos de dispersão para facilitar a visualização. No primeiro (**Figura 20 d**), aparecem todas as sub-classes (acetofenonas, C5 e C6 cíclicas, alifáticas, furanonas, indanonas e piranonas) consideradas na classificação apresentada neste trabalho. Cabe ressaltar que, as furanonas e as piranonas são na realidade lactonas e, que neste caso, foram classificadas como cetonas para facilitar a estruturação espacial e a caracterização das mesmas no grupo. No segundo gráfico (**Figura 20 e**), são mostradas as cetonas cíclicas C5 e cíclicas C6. Observa-se neste gráfico também, uma estruturação espacial quanto à polaridade dos compostos.



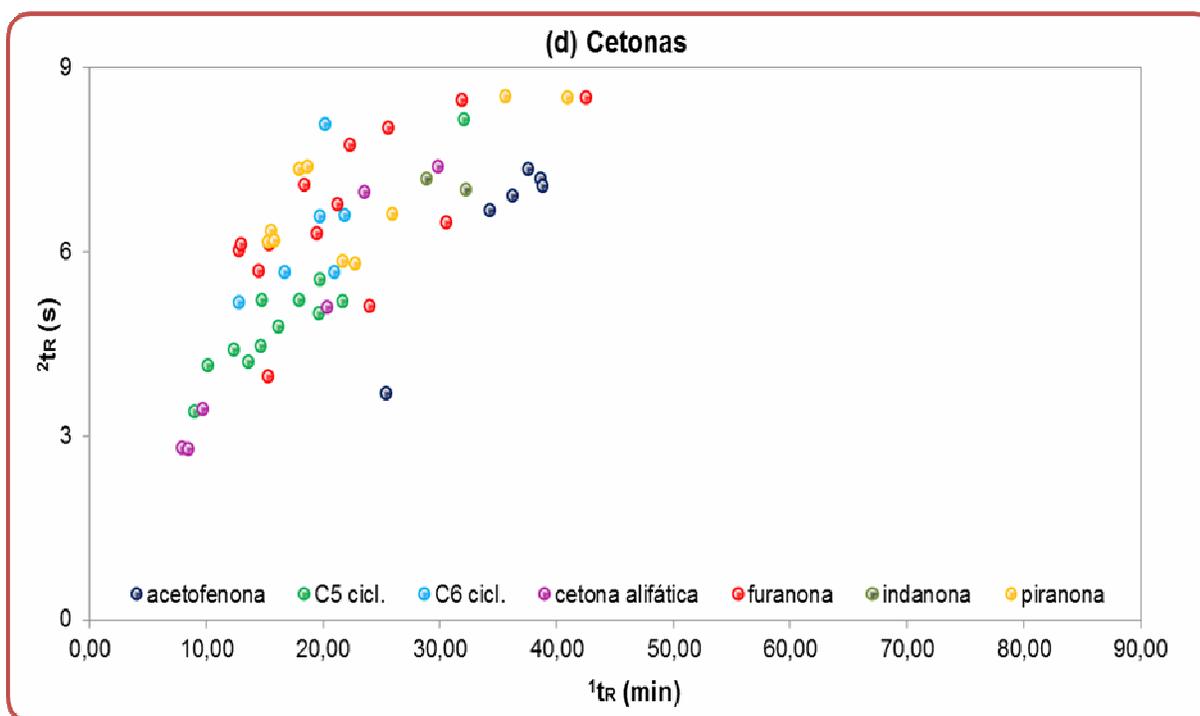
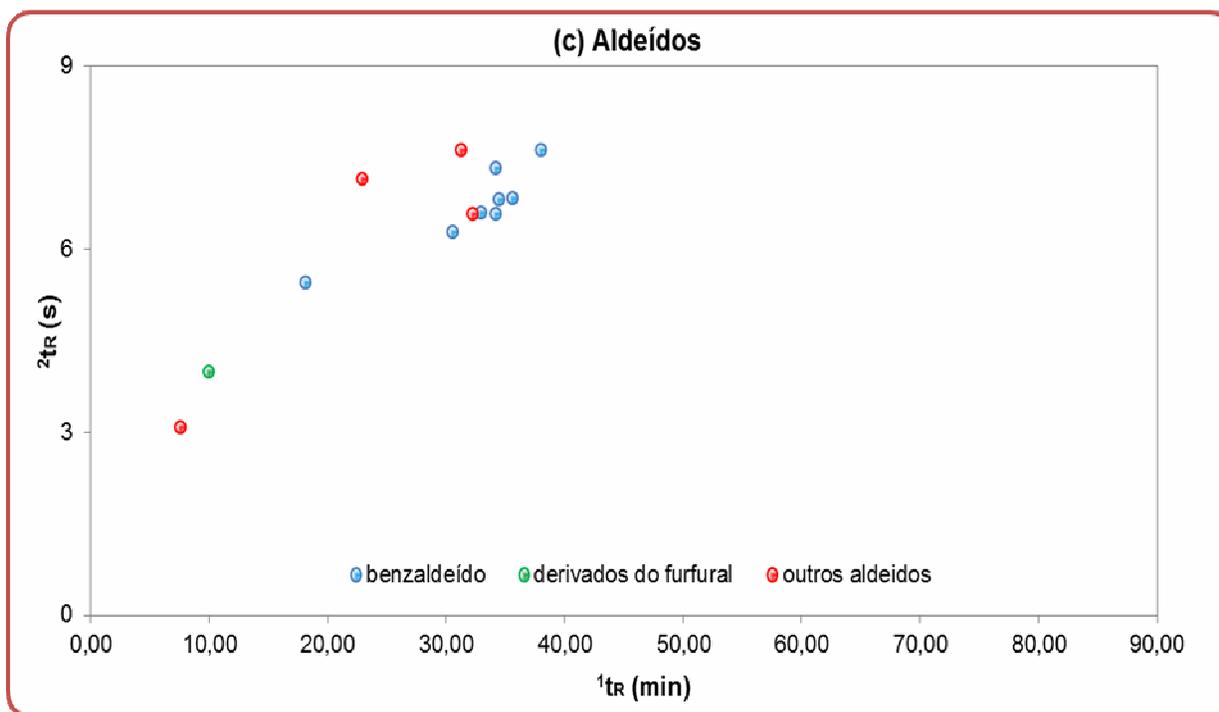
**Figura 18:** Distribuição semi-quantitativa dos 16 compostos majoritários (% em área superior a 1%) no extrato obtido via SPE analisado por GC×GC/TOFMS.



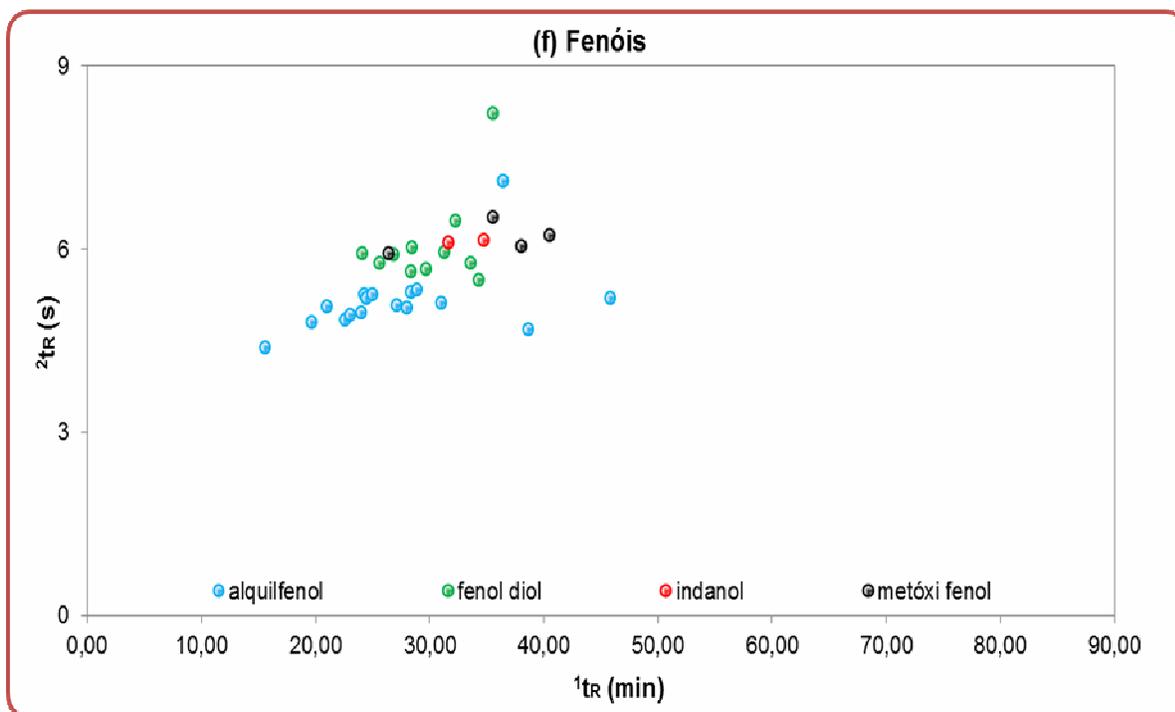
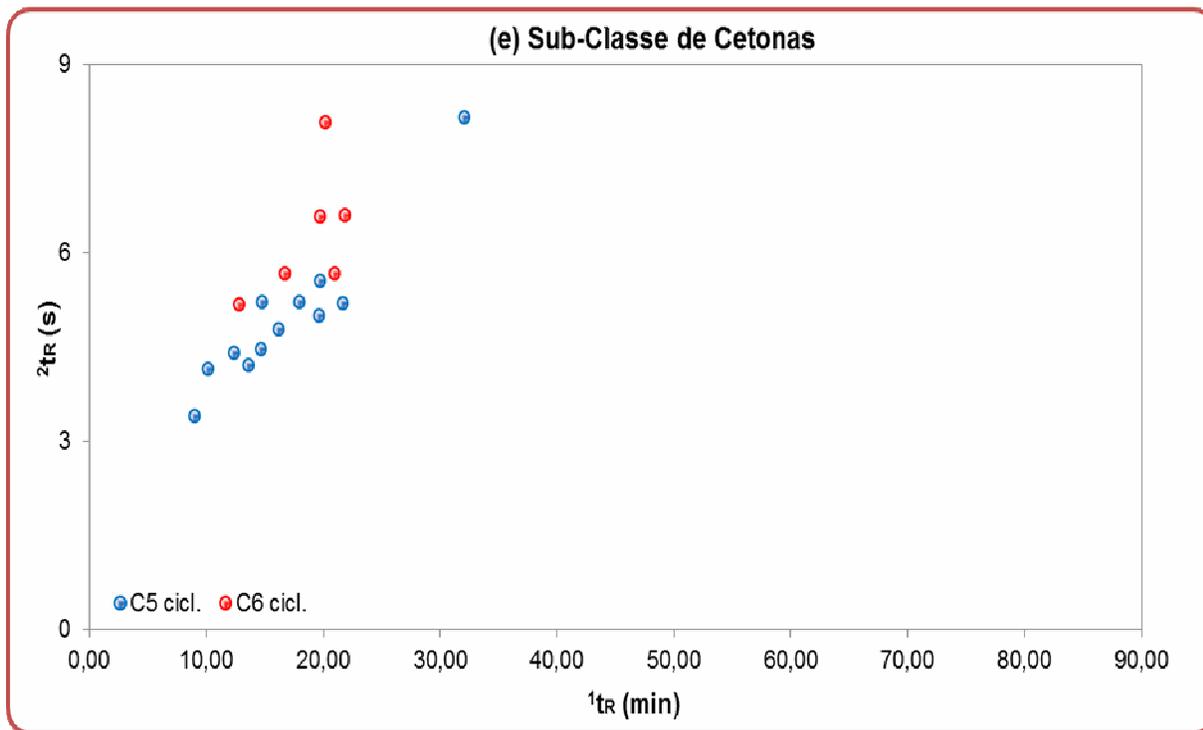
**Figura 19:** Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos no extrato resultante da SPE analisado por GC×GC/TOFMS.



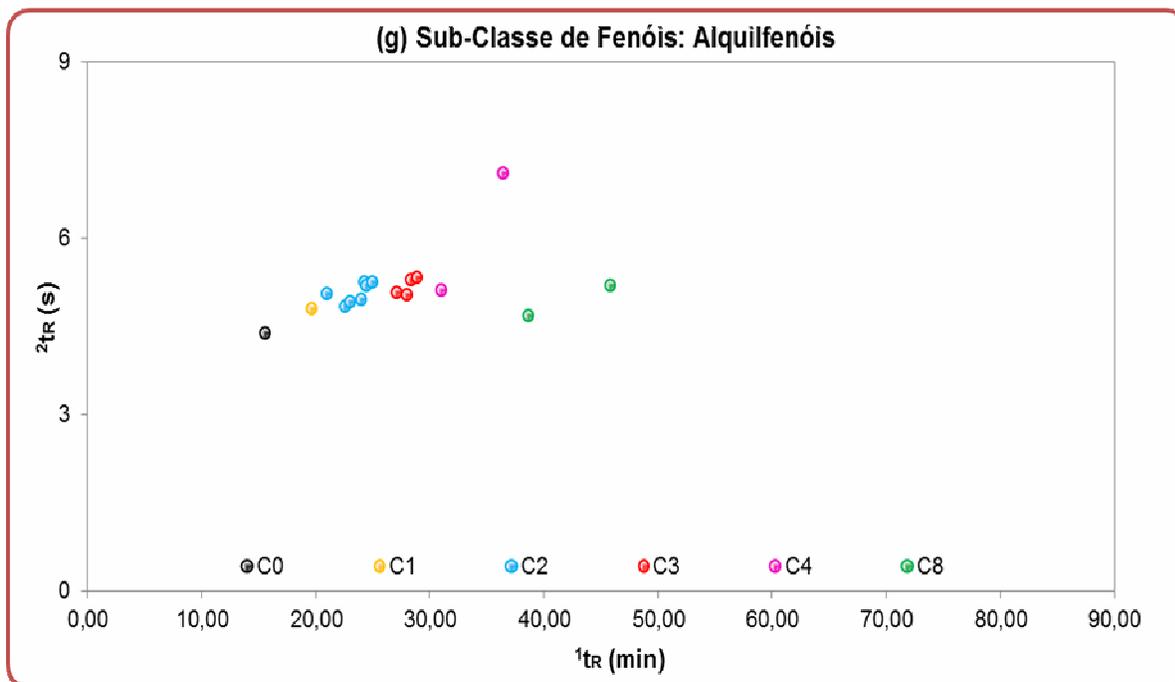
Continuação ...



Continuação ...



Continuação ...

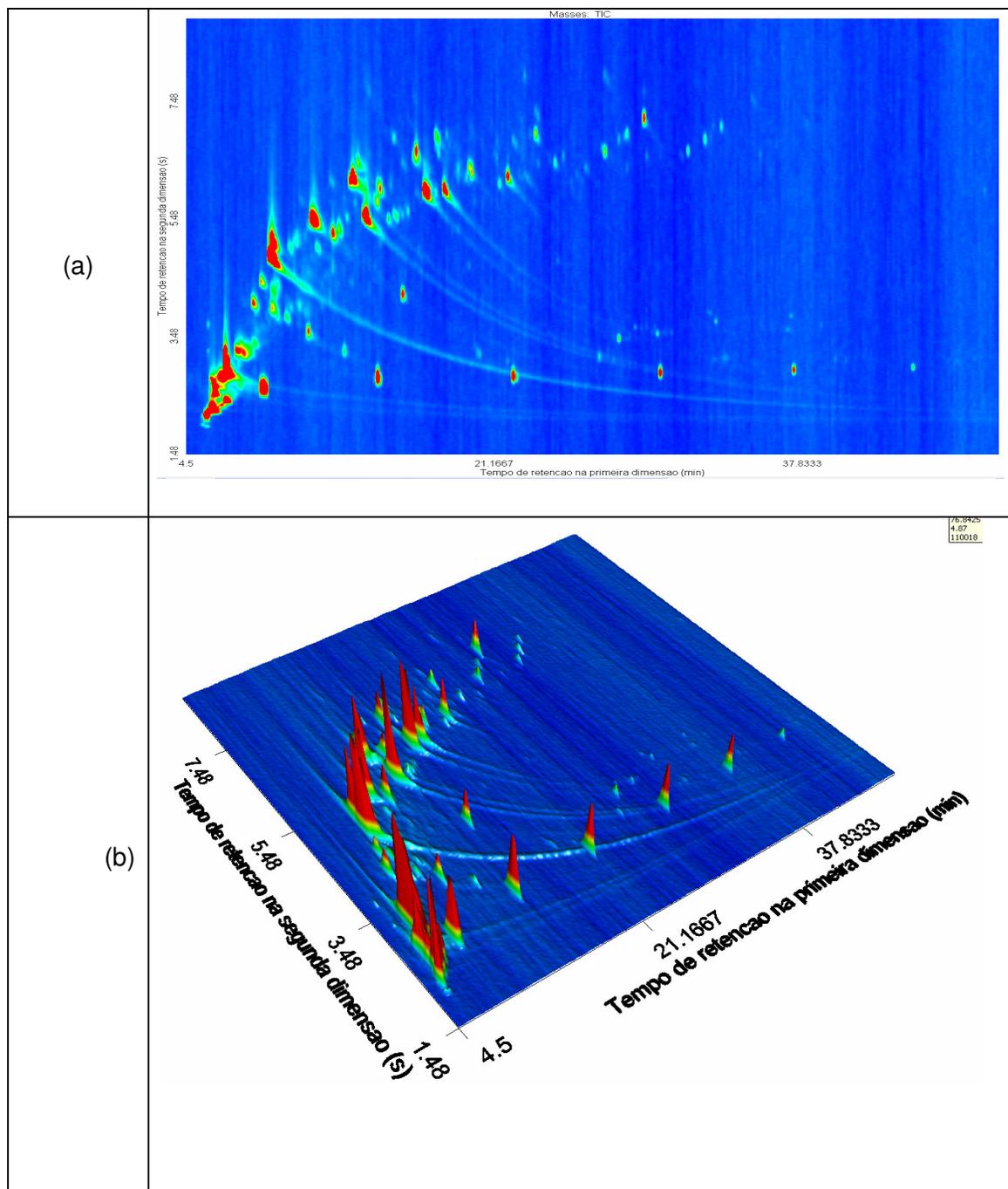


**Figura 20:** Gráficos de dispersão para as classes e sub-classes de compostos no extrato obtido via SPE da fase aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar analisado por GC×GC/TOFMS. (a) todas as classes; (b) éteres; (c) aldeídos; (d) cetonas; (e) sub-classe de cetonas (C5 cíclicas e C6 cíclicas); (f) fenóis; (g) sub-classe de fenóis (alquilfenóis).

A classe dos compostos fenólicos (**Figura 20 f**) foi composta por alquilfenóis, fenóis dióis, indanóis e metóxi fenóis (guaiacóis), onde foi possível observar a estruturação das sub-classes, de acordo com a polaridade apresentada pelos compostos integrantes de cada uma. Os fenóis alquilados (**Figura 20 g**) e os benzenodióis estão representados por C0, C1, C2, C3, C4, C8 e C0, C1, C2, respectivamente. Esta classificação depende de quantos carbonos contêm os radicais alquila ligados ao anel, e de forma semelhante é válida também para a sub-classe dos metóxi fenóis. Cabe ressaltar que, não é possível diferenciar claramente se um substituinte C2 refere-se a duas metilas ou uma etila.

#### 4.4.3 Análise dos Voláteis da Fase Aquosa Gerada Durante a Pirólise da Palha de Cana-de-Açúcar por HS-SPME-GC×GC/TOFMS

A **Figura 21** apresenta o diagrama de cores bidimensional (a) e tridimensional (b) dos voláteis da fase aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar. A **Tabela A3** do **Anexo A** mostra os **179** compostos tentativamente identificados, bem como a classificação dos mesmos de acordo com a função química.



**Figura 21:** Diagramas de cores para a análise dos voláteis da fração aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar por HS-SPME-GC×GC/TOFMS. (a) Diagrama bidimensional e (b) Diagrama tridimensional

Diferentes condições foram empregadas nas análises cromatográficas monodimensional e bidimensional dos voláteis da fração aquosa do bio-óleo de palha de cana, por isso, comparações diretas não poderão ser realizadas. A finalidade da utilização da técnica de

GC×GC/TOFMS é de mostrar o seu grande potencial frente à análise dos compostos voláteis em estudo.

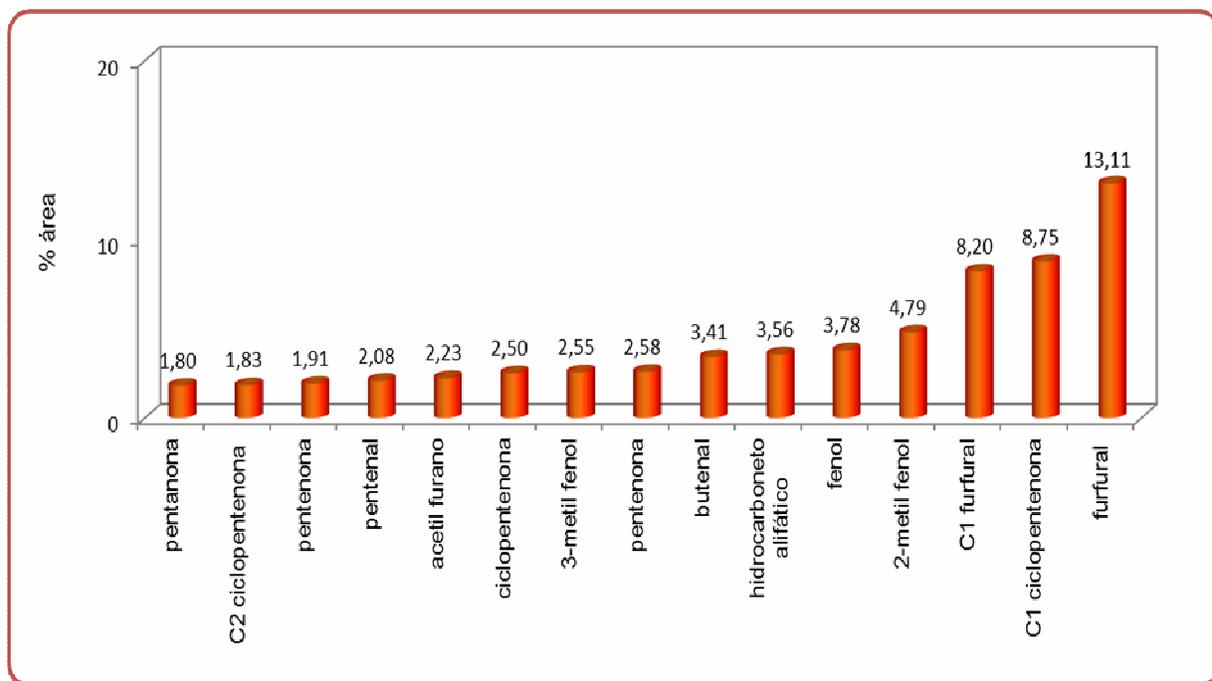
Foram tentativamente identificados **179** compostos pertencentes a **10** classes distintas: ácidos, álcoois, aldeídos, anidridos, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) e nitrogenados. Os **24** compostos destacados em negrito na **Tabela A3** do **Anexo A**, representam os majoritários (área percentual superior a 1%) desta amostra. Os **36** compostos tentativamente identificados através dos cálculos dos índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI), são também mostrados na referida tabela.

O resumo da análise semi-quantitativa das classes de compostos tentativamente identificados no *headspace* da fração aquosa está apresentado na **Tabela V**.

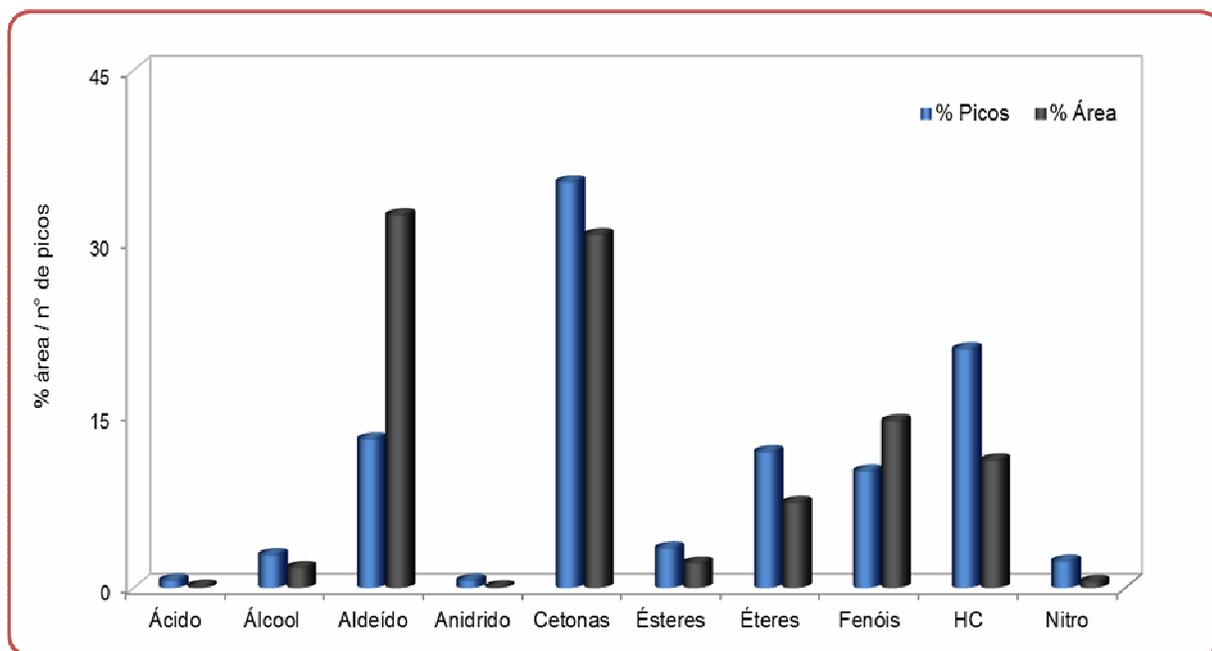
**Tabela V:** Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes no *headspace* da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar analisada por GC×GC/TOFMS.

Classe e sub-classe de compostos	% Área	nº Picos	% Picos
<b>Σ ácidos</b>	<b>0,05</b>	<b>1</b>	<b>0,56</b>
<b>Σ álcoois</b>	<b>1,68</b>	<b>5</b>	<b>2,79</b>
<b>Σ aldeídos</b>	<b>32,33</b>	<b>23</b>	<b>12,85</b>
<b>Σ cetonas</b>	<b>30,62</b>	<b>63</b>	<b>35,20</b>
<b>Σ éteres</b>	<b>7,33</b>	<b>21</b>	<b>11,73</b>
<b>Σ fenóis</b>	<b>14,43</b>	<b>18</b>	<b>10,06</b>
<b>Σ hidrocarbonetos</b>	<b>11,02</b>	<b>37</b>	<b>20,67</b>
<b>Σ nitrogenados</b>	<b>0,46</b>	<b>4</b>	<b>2,23</b>
<b>Σ anidridos</b>	<b>0,01</b>	<b>1</b>	<b>0,56</b>
<b>Σ ésteres</b>	<b>2,07</b>	<b>6</b>	<b>3,35</b>

A **Figura 22** apresenta um gráfico com a distribuição das áreas percentuais dos 15 compostos majoritários com área percentual superior a 1,8%, analisado por GC×GC/TOFMS, enquanto a **Figura 23** apresenta o gráfico com a distribuição semi-quantitativa em termos de percentual de área e de picos para as classes decompostos da mesma amostra.



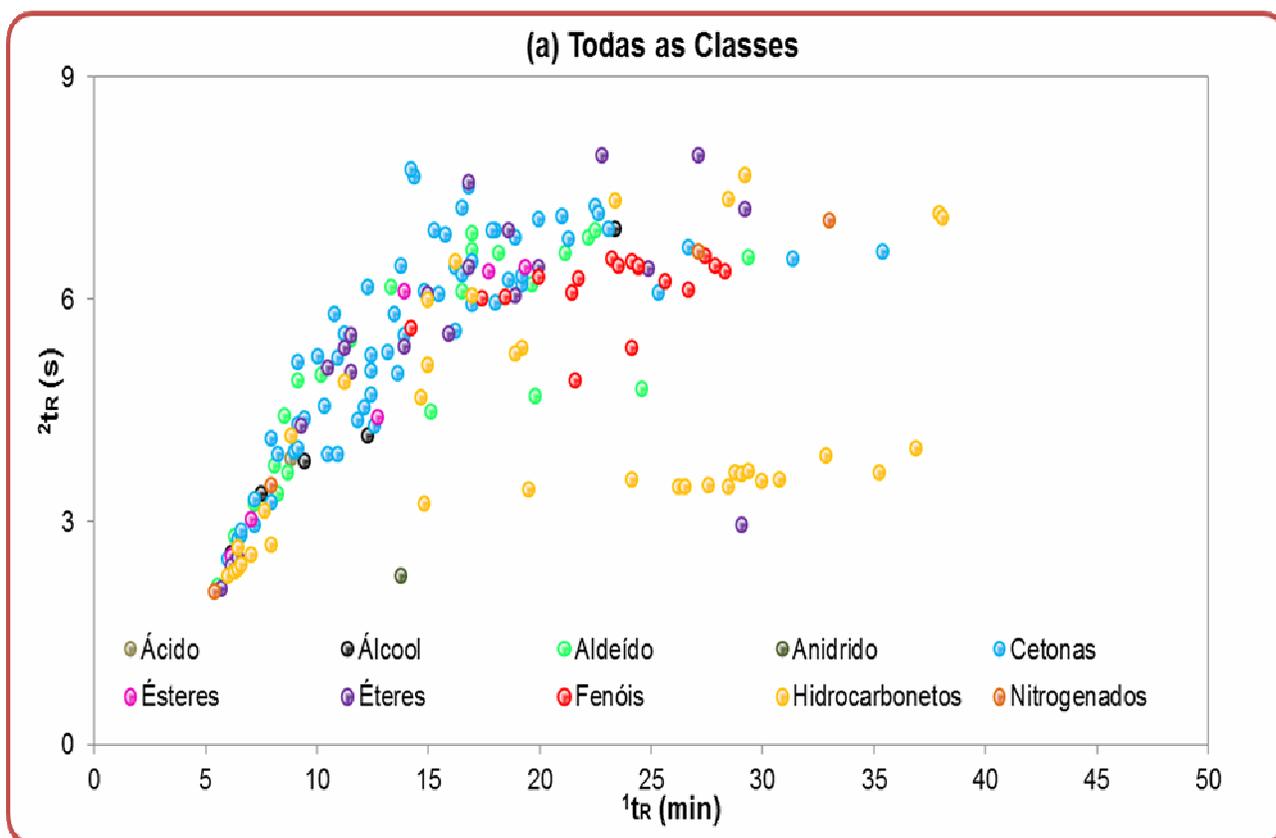
**Figura 22:** Distribuição semi-quantitativa dos 15 compostos majoritários (% em área superior a 1,8%) no *headspace* da amostra da fase aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar analisado por *HS-SPME-GC×GC/TOFMS*.



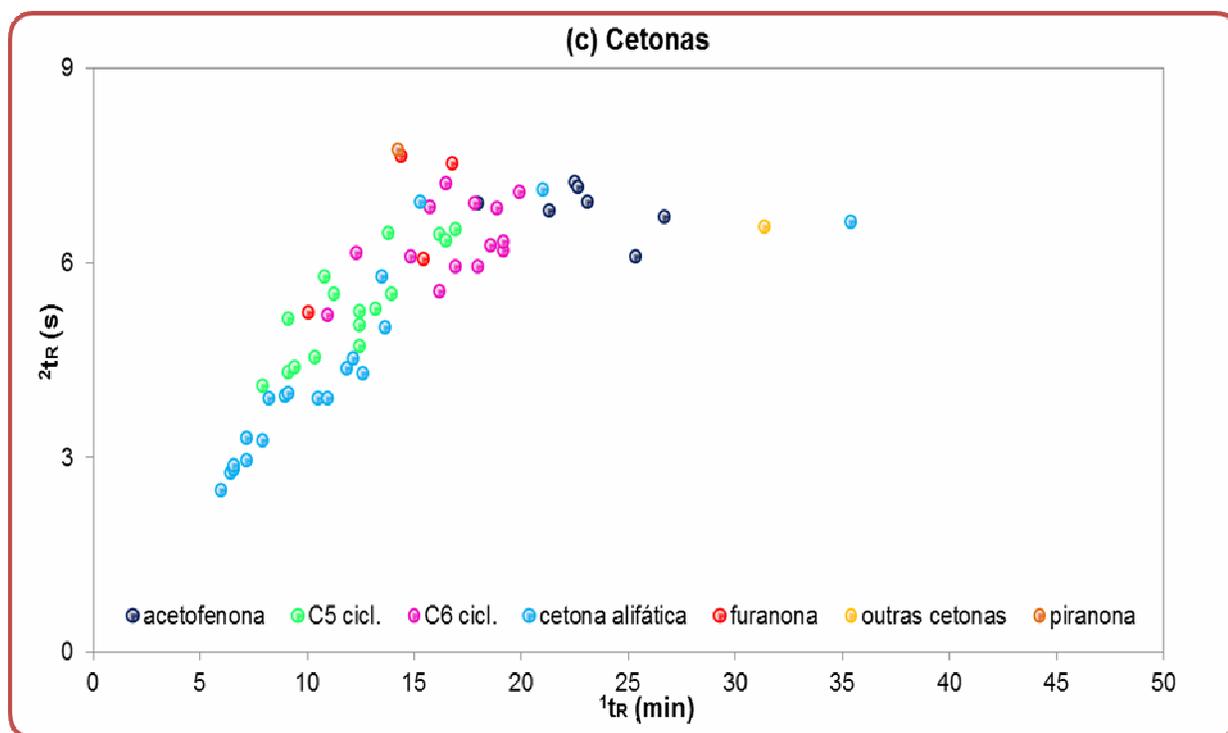
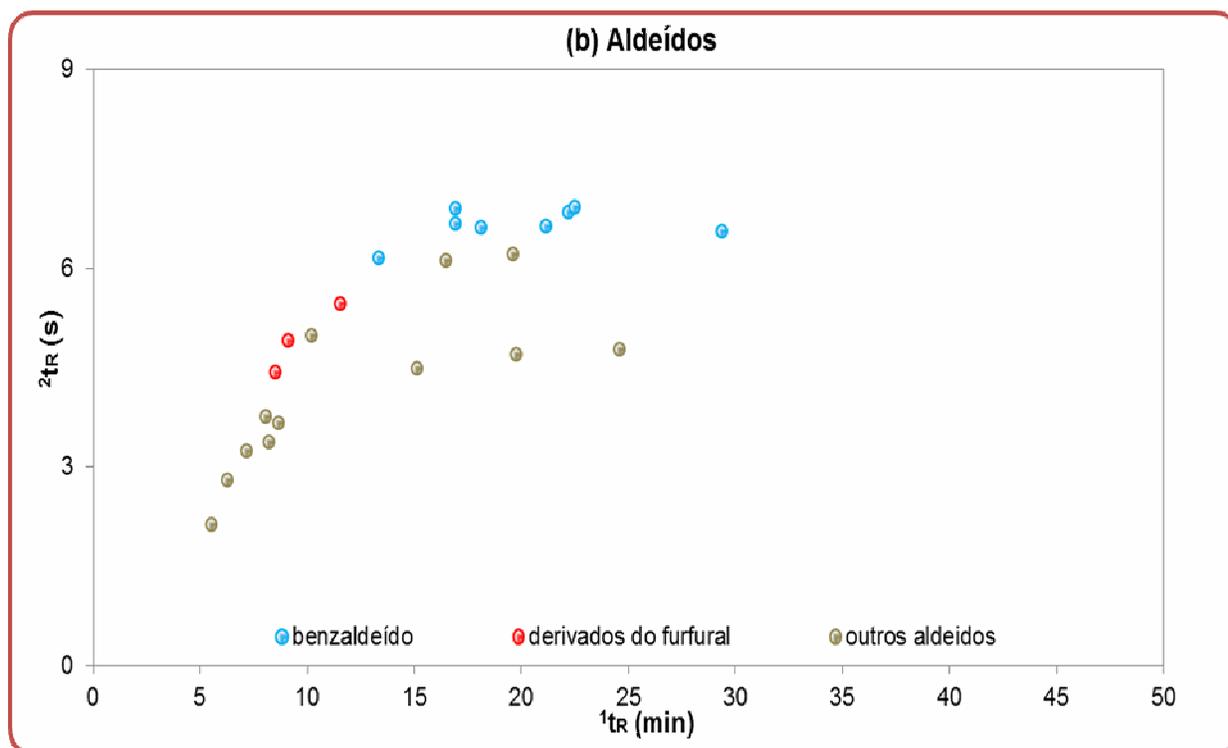
**Figura 23:** Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presente no *headspace* da fração aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar analisado por *HS-SPME-GC×GC/TOFMS*.

A análise do *headspace* da fração aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar mostrou que as classes majoritárias encontradas foram os aldeídos (23 compostos e 32,33% da área) e as cetonas (63 compostos e 30,62% da área). Os cinco compostos majoritários são dois fenóis (fenol – 3,78% - 2-metil fenol – 4,79%), dois aldeídos (C1 furfural – 8,20% e furfural – 13,11%) e uma cetona (C1 ciclopentenona – 8,75%).

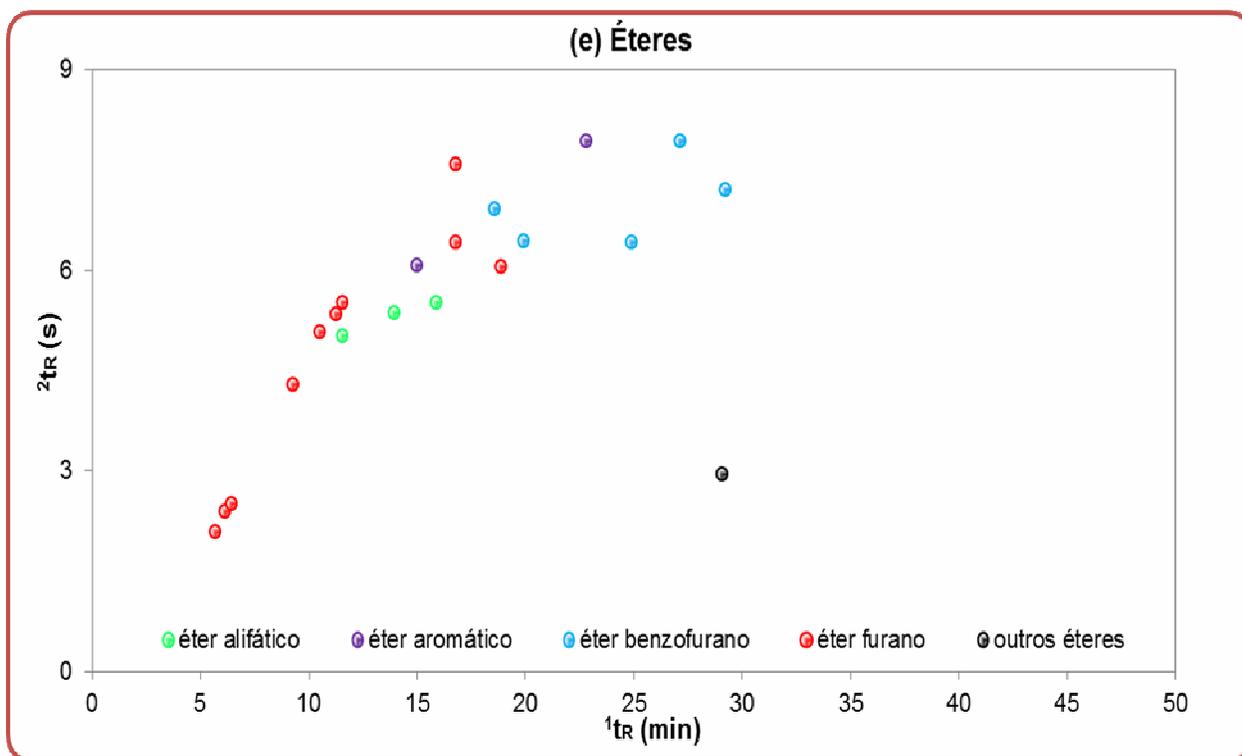
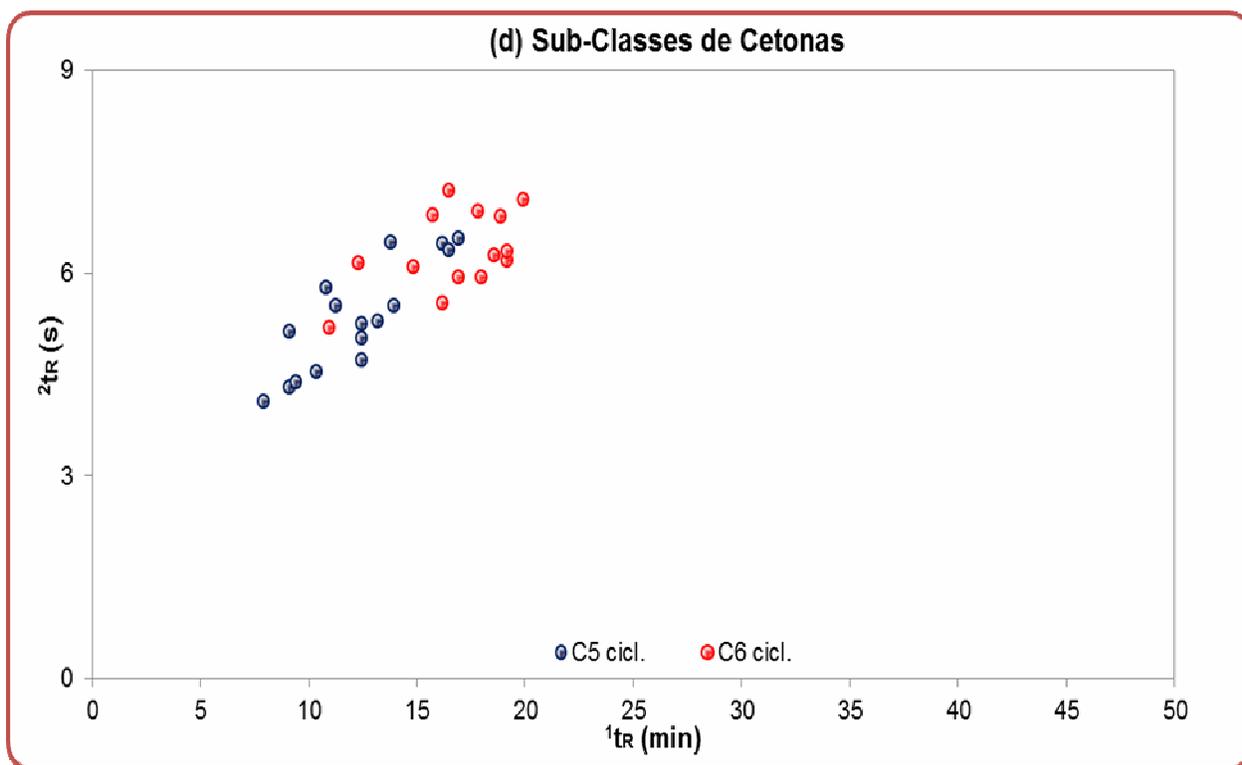
A distribuição das classes mais representativas presentes no *headspace* da fração aquosa proveniente da pirólise da palha de cana-de-açúcar pode ser visualizada nos Gráficos de Dispersão da **Figura 24**.



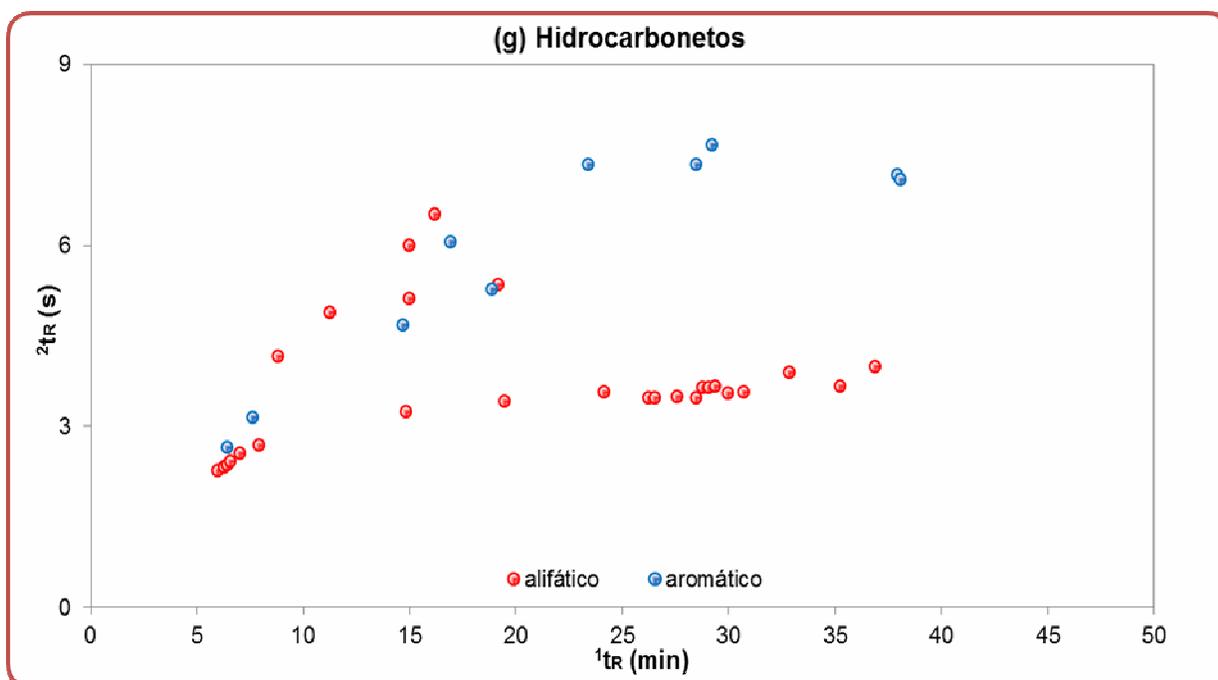
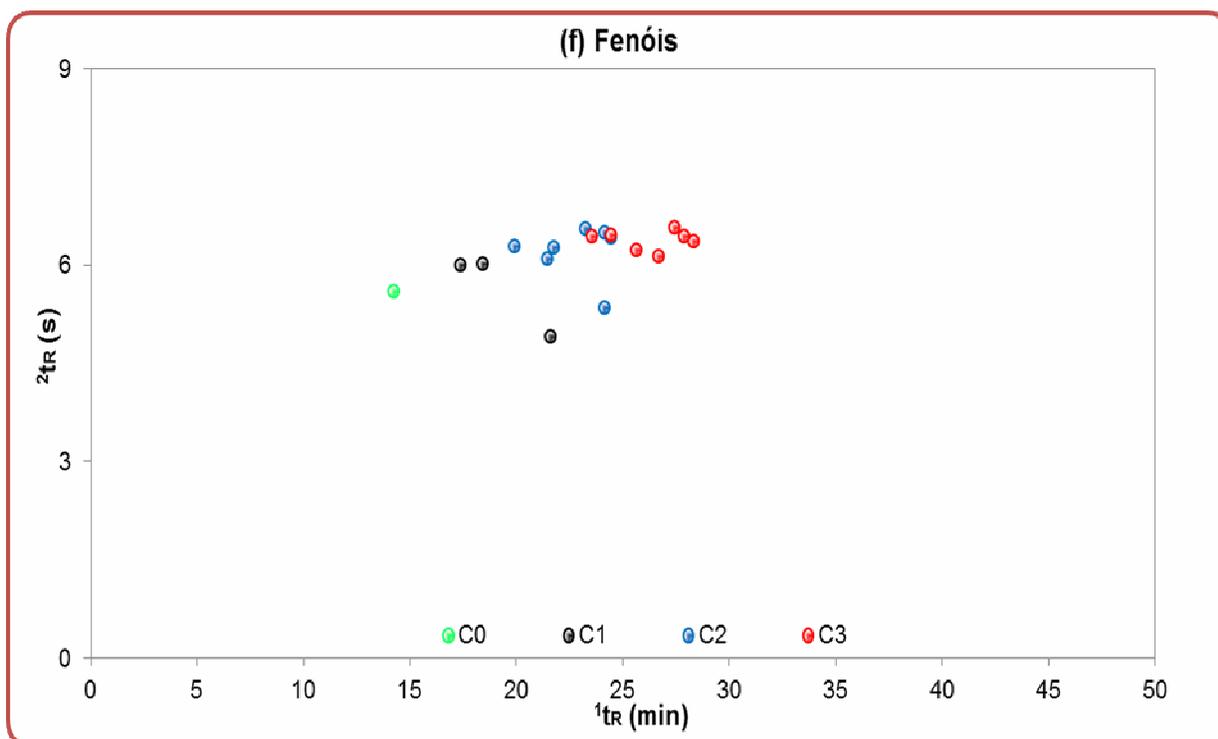
Continuação ...



Continuação ...



Continuação ...



**Figura 24:** Gráficos de dispersão para as classes e sub-classes de compostos para a análise por dos voláteis da fase aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar analisados por *HS-SPME-GC×GC/TOFMS*. (a) todas as classes; (b) aldeídos; (c) cetonas; (d) sub-classe de cetonas; (e) éteres; (f) fenóis; (g) hidrocarbonetos

O grupo dos aldeídos (**Figura 24 b**) encontrados na amostra foi dividido em derivados do benzaldeído, derivados do furfural e outros aldeídos. Neste caso, cabe ressaltar que devido à dificuldade em definir exatamente a posição das ramificações dos compostos cíclicos, sua identificação foi representada por um C seguido do índice numérico, indicando o número de carbonos da cadeia lateral, não sendo possível distinguir claramente se um radical C2 refere-se a uma etila ou duas metilas. Observa-se uma estruturação clara dos compostos de acordo com a polaridade apresentada pelos mesmos.

O primeiro gráfico de dispersão das cetonas (**Figura 24 c**) mostra todas as sub-classes desse grupo (acetofenonas, C5 cíclicas, C6 cíclicas, cetonas alifáticas, furanona, outras cetonas e piranonas). As cetonas cíclicas com 5 e 6 átomos de carbono no ciclo, devido a semelhança em relação à polaridade e também à estrutura, ficaram agrupadas em determinada região do diagrama, enquanto as alifáticas ficaram distribuídas por maior parte do espaço bidimensional do gráfico de dispersão. Uma subdivisão das cetonas cíclicas com 5 e 6 carbonos é apresentada na **Figura 24 d**, onde é possível observar com maior clareza a estruturação dessas classes, de acordo com a polaridade. Foram observadas regiões distintas para as acetofenonas e furanonas.

O grupo dos éteres (**Figura 24 e**) está representado por éteres alifáticos, aromáticos, derivados do benzofurano, do furano e outros éteres, onde observa-se uma tendência à estruturação para todos estes compostos.

A **Figura 24 f** apresenta a distribuição dos compostos fenólicos no gráfico de dispersão, onde observa-se que foram encontrados apenas fenóis alquilados, que apresentaram clara tendência à estruturação de C0 a C3 de acordo com o número de carbonos que contém o radical alquila ligado ao anel.

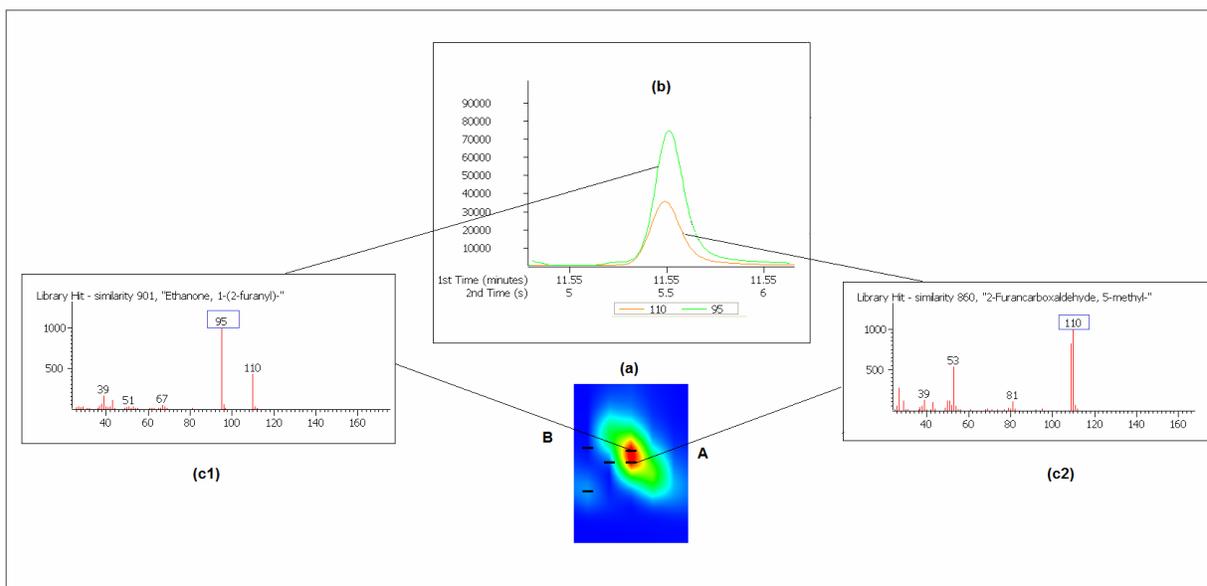
A classe dos hidrocarbonetos (**Figura 24 g**) está representada por 37 compostos e 11,02% de área. Desse total, 26 são hidrocarbonetos alifáticos, que apresentaram forte tendência à estruturação e, 11 aromáticos. Dois, dos 26 hidrocarbonetos alifáticos puderam ser identificados positivamente, são eles o dodecano ( $C_{12}H_{26}$ ) e o undecano ( $C_{11}H_{24}$ ).

A técnica de GC×GC/TOFMS apresenta como uma de suas vantagens, a superior capacidade de pico, bem como o aumento de seletividade, devido à presença de uma segunda dimensão ( $^2D$ ), cujo mecanismo de separação difere daquele que ocorre na ( $^1D$ ). Na fração volátil da fase aquosa do bio-óleo da palha da cana, analisado por SPME, é possível observar a presença de vários analitos, cujos  $^1t_R$  são semelhantes e poderiam resultar em coeluições na 1D-GC, e que através do emprego da GC×GC, pôde ser resolvido cromatograficamente da  $^2D$ .

A **Figura 25** mostra um exemplo típico de deconvolução espectral propiciada pelo software do equipamento GC×GC/TOFMS, para dois compostos encontrados na fração volátil da

fase aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar: Esta ferramenta é usada automaticamente pelo software e é responsável por vários pares de picos identificados, apresentando mesmo tempo de retenção na primeira dimensão.

No caso apresentado, o C1 furancarboxialdeído (pico A) ( $^2t_R=5,46s$ ) e o acetil furano (ou furanil etanona) (pico B) ( $^2t_R$  5,51s), ambos eluindo em 11,55 minutos na primeira dimensão e com pequena diferença na segunda dimensão (0,05 s). As fragmentações (c1 e c2) observadas nos espectros de massas dos dois compostos são bastante diferentes 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 25 (c1 e c2)** pode se observar a escolha de íon característico para C1 furancarboxialdeído ( $m/z$  110) e para o acetil furano ( $m/z$  95). Além disso, a similaridade espectral observada entre os espectros dos compostos da fração volátil em estudo e aqueles da biblioteca NIST (860 para o C1 furancarboxialdeído e 901 para o acetil furano) é um importante fator para o sucesso da deconvolução espectral.



**Figura 25:** Exemplo de deconvolução espectral para dois componentes que co-eluem na 1D ( $^1t_R = 11,55$  min), e também na  $^2D$  na amostra da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar (fração volátil analisada por SPME):  $^2t_R$  do C1 furancarboxialdeído (pico A) = 5,46 s;  $^2t_R$  do acetil furano (pico B) = 5,51 s. **(a)** Ampliação de uma parte do diagrama de cores para melhor visualização dos compostos A e B; **(b)** cromatograma na 2D reconstruído a partir da corrente iônica total das correntes iônicas deconvoluídas para valores selecionados (traço verde para o íon 95 e traço vermelho para o íon 110); **(c1 e c2)** espectros de massas dos componentes da amostra.

#### **4.5. RESUMO DOS RESULTADOS**

Considerando a proposta inicial deste trabalho, e após a obtenção dos resultados relatados e discutidos acima, pode-se fazer um rápido resumo dos mesmos:

Foram utilizadas 3 técnicas de extração e duas técnicas cromatográficas de análise para os compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis na amostra de fração aquosa proveniente de um processo de pirólise aplicado à palha da cana-de-açúcar, com a intenção de definir qual a melhor estratégia analítica para este tipo de amostra.

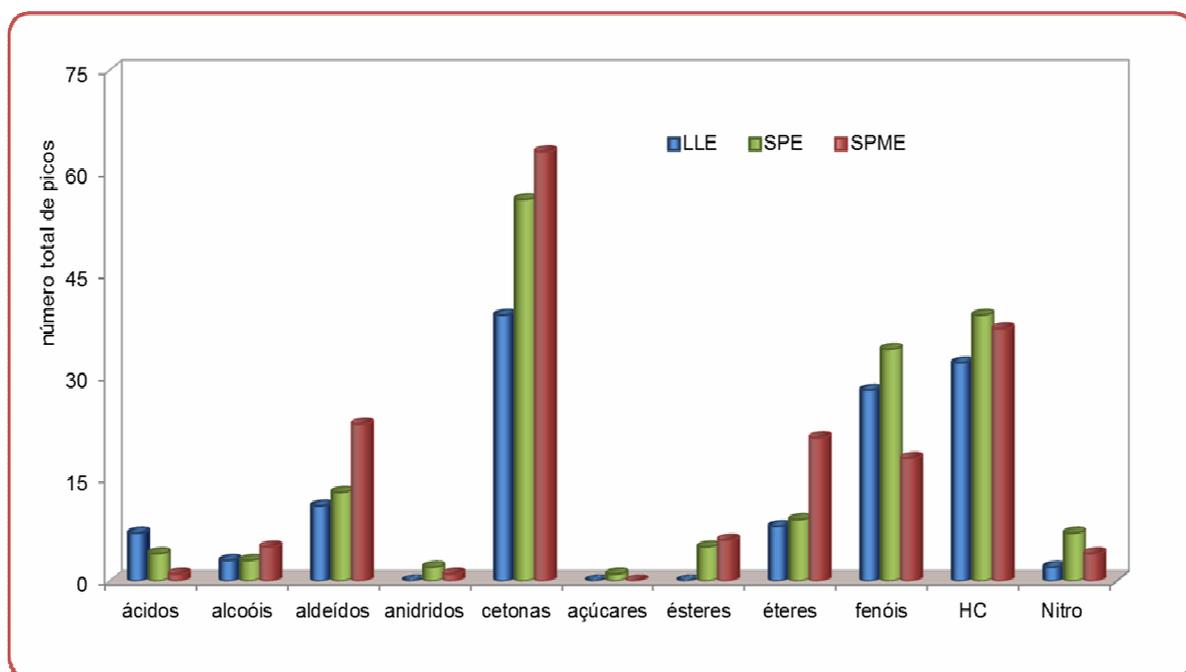
Sem dúvida a técnica de GC×GC/TOFMS apresentou melhores resultados em relação à técnica de GC/qMS, com um número maior de picos identificados, e possibilidade de classificação espacial que permite maior confiança na análise qualitativa dos diferentes compostos em suas respectivas classes.

Entretanto, a escolha por uma técnica de extração não é tão óbvia. Cada técnica tem suas vantagens e desvantagens, claramente demonstrada na apresentação dos resultados. Utilizando-se apenas os resultados obtidos por GC×GC/TOFMS, pode-se traçar os gráficos comparativos apresentados nas **Figuras 26 e 27**.

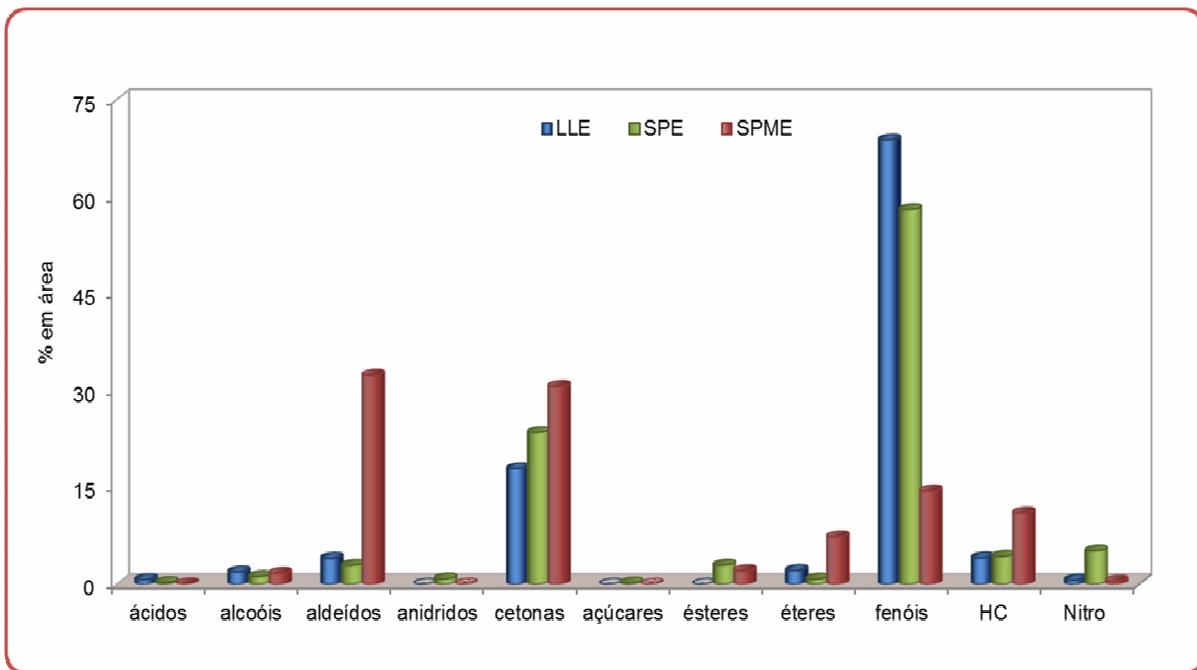
Apesar de algumas diferenças qualitativas, a partir destes gráficos percebe-se que a mais significativa diferença ocorre nos aldeídos e nos fenóis. Analisando-se mais detalhadamente as diferenças nestas duas classes, percebe-se que no caso dos aldeídos esta diferença se dá na fração mais volátil (**Figura 28**) uma vez que, estes aldeídos podem ter sido perdidos por evaporação nas técnicas de LLE e SPE, aparecendo em maior concentração no caso da SPME. O aldeído que aparece em maior concentração é o furfural.

Situação semelhante ocorre com os fenóis, conforme pode ser visualizado na **Figura 29**. Neste caso, os alquilfenóis são majoritários na extração com SPME enquanto os alquil benzenodióis aparecem em maior concentração nas demais técnicas empregadas. Além disso, os benzenodióis, uma importante classe de compostos derivados da pirólise da biomassa, sequer são detectados na SPME, sendo esta a principal razão para que esta técnica não seja empregada de forma isolada para a análise deste tipo de amostra.

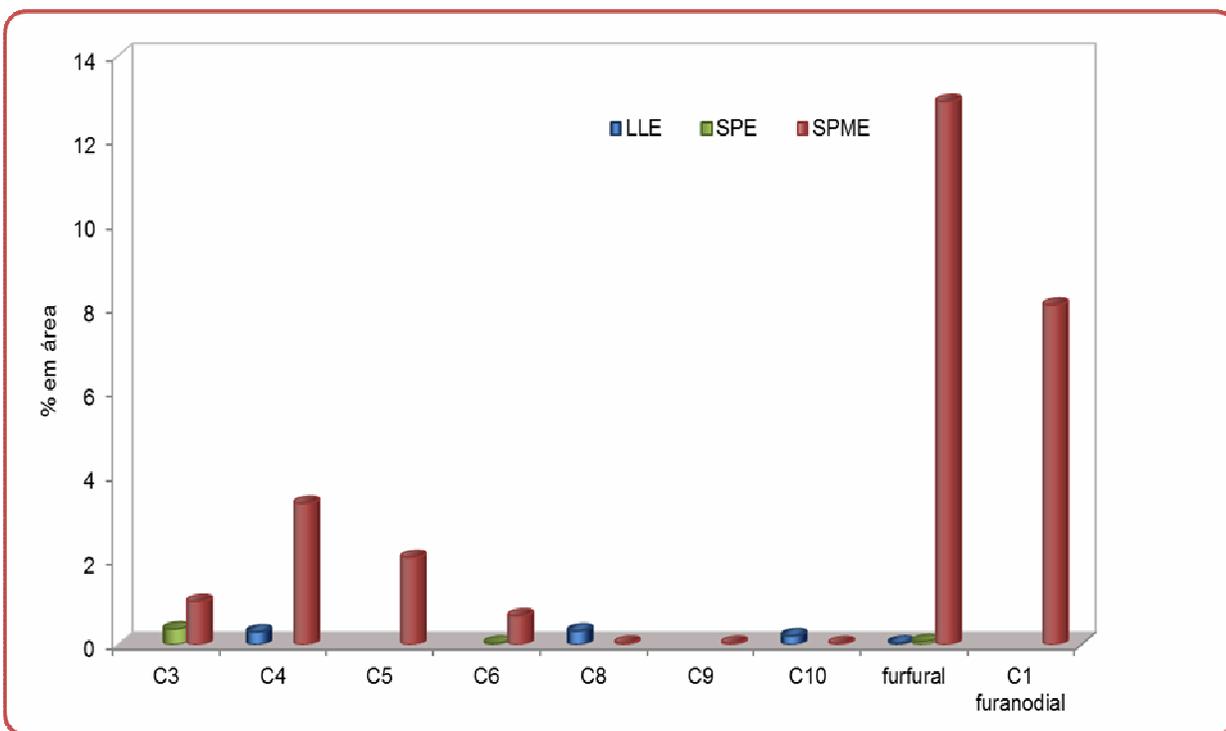
Desta forma, como não há uma clara vantagem de nenhuma das duas técnicas (LLE e SPE), qualquer delas poderia ser usada para a análise destes compostos. Prefere-se a SPE por sua maior flexibilidade, menor contato com solventes, possibilidade de automação, entre outros. Estas vantagens já são amplamente discutidas na literatura e foram confirmadas neste trabalho. Considerando, então, principalmente a análise de aldeídos como furfural, sugere-se o uso da técnica de SPME para os compostos mais voláteis e SPE para a análise dos semi-voláteis.



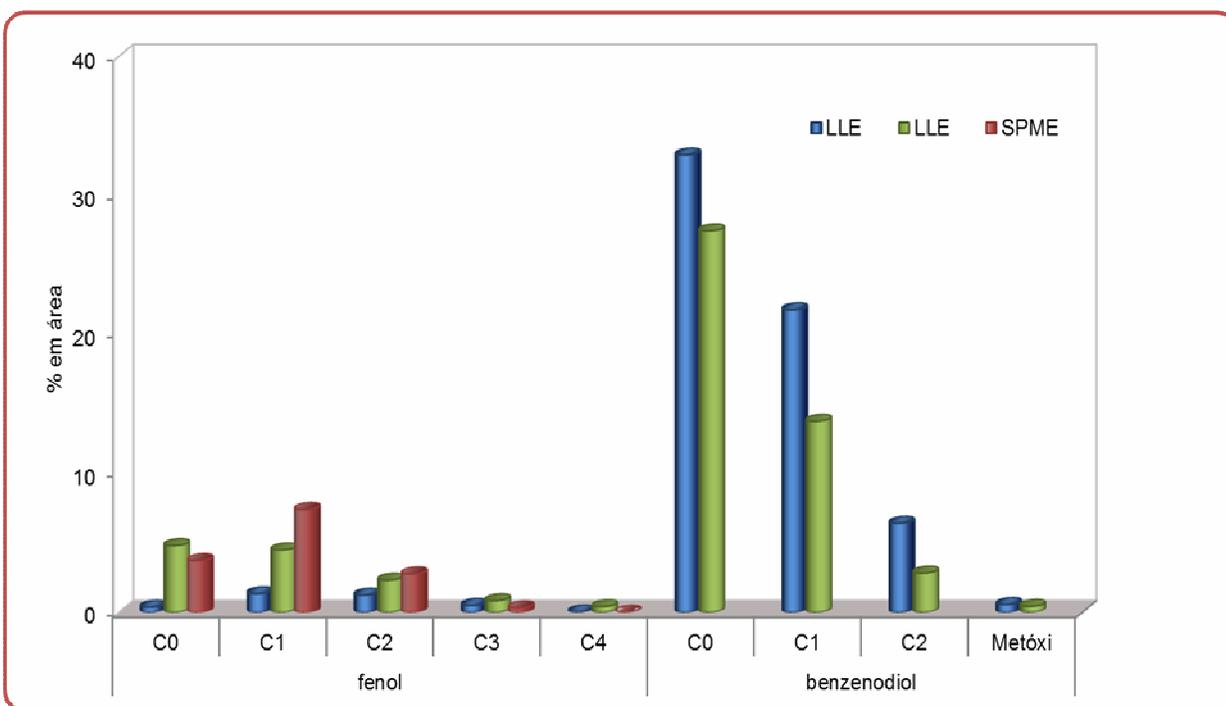
**Figura 26:** Comparação entre as três técnicas de extração considerando o número de picos detectados após análise por GC×GC/TOFMS.



**Figura 27:** Comparação entre as três técnicas de extração considerando a área percentual total para cada classe de compostos detectados após análise por GC×GC/TOFMS.



**Figura 28:** Distribuição dos compostos pertencentes à classe dos aldeídos encontrados nas três técnicas de extração estudadas (LLE, SPE e SPME) após análise por GC×GC/TOFMS.



**Figura 29:** Distribuição dos compostos fenólicos encontrados nas três técnicas de extração estudadas (LLE, SPE e SPME) após análise por GC×GC/TOFMS.

Analisando-se também os componentes encontrados na amostra, verifica-se a presença marcante dos fenóis, aldeídos e cetonas.

O fenol é um importante produto de partida e subproduto de vários processos industriais, também podendo gerar sérios problemas ambientais devido à sua boa solubilidade, alta reatividade e baixa taxa de biodegradabilidade em matrizes aquosas<sup>103</sup>. O fenol é usado como matéria-prima para a fabricação de resinas poliméricas, como por exemplo a baquelite, na fabricação de pesticidas, explosivos, drogas, corantes, na agricultura como herbicida, inseticida e fungicida<sup>104</sup>. Alquilfenóis são também usados na fabricação de resinas sintéticas, desinfetantes, perfumes, corantes e inseticidas<sup>104</sup>.

Os benzenodióis, em especial o catecol, isômero orto, são usados como antioxidante e antivírus, além de solventes industriais. São compostos que apresentam alta toxicidade, sendo o catecol mais tóxico que o resorcinol (isômero meta)<sup>107,108</sup>. Podem também ser utilizados para a produção de herbicidas, antioxidantes para borracha e corantes<sup>109</sup>, além de inibidores de reações de polimerização de monômeros vinílicos<sup>110</sup>.

Entre os aldeídos pode-se destacar os benzaldeídos e o furfural. Os primeiros são utilizados como aromatizante e flavorizante em alimentos, perfumes, corantes e na indústria farmacêutica<sup>120</sup>. Podem ser aplicados na síntese do ácido benzóico, que é largamente empregado na fabricação de medicamentos, de uso veterinário e humano. É utilizado também como matéria-prima industrial, plastificantes, conservantes de alimentos, cosméticos, fibras sintéticas e na fabricação de resinas<sup>121</sup>. O furfural e seus derivados são obtidos a partir da hidrólise ácida da pentosana encontrada na celulose e na hemicelulose proveniente de biomassa lignocelulósica, e é amplamente utilizado como reagente ou solvente para a produção de lubrificantes, adesivos, plásticos, nylons, resinas, entre outros<sup>117-119</sup>.

Na classe das cetonas, destacaram-se furanonas. Diversas classes de furanonas vêm sendo estudadas, devido à possibilidade de utilização como compostos antibacterianos em algumas doenças resistentes aos tratamentos convencionais<sup>113,114</sup>. As furanonas têm sido utilizadas, também como agentes inibidores da germinação de novas sementes na área agroquímica<sup>115</sup>.

# CONCLUSÕES

## **5. CONCLUSÕES**

O principal objetivo deste trabalho foi realizar a completa caracterização da fase aquosa resultante da pirólise da palha da cana-de-açúcar, utilizando três técnicas de extração, assim como caracterizar os extratos e a fração volátil por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente, com detectores de espectrometria de massas.

Conforme demonstrado nos resultados, concluiu-se que a análise da fração aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar deve ser realizada usando duas técnicas de extração, sendo uma para a fração menos volátil e a outra para a fração mais volátil da amostra. Tendo em vista que, a LLE e a SPE apresentaram resultados semelhantes, qualquer das duas técnicas podem ser utilizadas para a extração dos constituintes menos voláteis da amostra em estudo, associada ao emprego da SPME.

As análises empregando a cromatografia gasosa monodimensional não se mostraram eficientes para a completa caracterização dos extratos e da fração volátil da amostra da fase aquosa da pirólise da palha da cana, entretanto, esta técnica mostrou-se adequada para a identificação tentativa dos compostos majoritários.

O processo bidimensional, apesar de ser mais demorado e exigir maior envolvimento do analista, sobretudo, possibilitou a identificação inequívoca dos compostos através da separação estruturada dos constituintes, na forma de gráficos de dispersão, onde foi possível prever e deduzir estruturas e o número de substituintes nas cadeias hidrocarbônicas, devido à ordenação desse compostos no espaço bidimensional.

O emprego da GC×GC/TOFMS neste trabalho possibilitou a identificação tentativa de um número significativamente maior de compostos em relação à GC/qMS. Na LLE, 130 compostos foram tentativamente identificados, na SPE 173, e na SPME, 179 componentes. Além disso, o uso de LPTRIs, obtidos experimentalmente e comparados com aqueles reportados na literatura, para uma coluna DB-5, auxiliaram na identificação de muitos desses compostos. Os constituintes encontrados nos extratos e na fração volátil foram classificados de acordo com seus grupos funcionais, observando-se a presença de 11 classes na amostra, sendo destacadas como majoritárias as classes dos fenóis e das cetonas para os extratos obtidos por LLE e SPE e dos aldeídos para a fração volátil, extraída por SPME.

A partir da análise da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana, é possível indicar potenciais utilizações para os constituintes da mesma, como, por exemplo: o furfural, catecol, fenol e guaiacóis, que encontram aplicações como reagentes e solventes na produção de lubrificantes, adesivos, plásticos, nylons, resinas.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tsai, W.T., Lee, M.K.; Chang, Y.M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *76*, 230.
2. Qiang, L., Wen-Zhi, L.; Xi-Feng, Z.; *Energy Conversion and Management* **2009**, *50*, 1376.
3. Galembeck, F.; Barbosa, C.A.S.; Sousa, R.A.; *Quim Nova* **2009**, *32*, 571.
4. Goldemberg., J.; *Quim Nova* **2009**, *32*, 582.
5. Venderbosch, R.; Prins, W.; *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2010**, *4*, 178.
6. Lu, J.; Wei-Ming, W.; Na-na, W.; *Energy Conversion Management* **2008**, *49*, 1724.
7. 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.
8. Akhtar, J.; Amin, N.A.S.; *Renew. Sust. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1615.
9. 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.
10. Ozçimen, D.; Ersoy-Meriçboyu, A.; *Renew. Energy* **2010**, *35*, 1319.
11. Ogeda, T. L.; Petri, D.F.S.; *Quim Nova* **2010**, *33*, 1549.
12. Rabelo, S.C.; Dissertação de Mestrado. UNICAMP. BRASIL. 2007.
13. Rodrigues, F.A.; Dissertação de Mestrado. UNICAMP. BRASIL. 2007.
14. Gallezot, P.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538.
15. Cunha, J.A. *et al*; *Biom. Bioenergy* **2011**, *35*, 2106.
16. Ji-lu, Z.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *80*, 30.
17. Noronha, S.; Rodrigues, D.; Laschefski, K.; Ortiz, L.; Schlesinger, S.; Assis, W.F.T.; *Revista Agronegócio e Biocombustíveis* **2006**, *9*, 1.
18. Arbex, M.A.; *et al*.; *J. Bras. Pneumol.* **2004**, *30*, 158.
19. Xu, R., Ferrante, L., Briens, C.; Berruti, F.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *91*, 263.
20. Moraes, M.S.A; *et al*.; *Fuel Processing Technology* **2012**, *101*, 35.
21. Georges, F.; Dissertação de Mestrado. UFRGS. BRASIL. 2011.

22. Sinağ, A.; Uskan, B.; Gülbay, S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *90*, 48.
23. Nguyen, T.L.T.; Hermansen, J.E.; Sagisaka, M.; *Applied Energy* **2009**, *86*, S132.
24. Mourant, D.; Wang, Z.; He, M.; Wang, X.S.; Garcia-Perez, M.; Ling, K.; Li, C.-Z.; *Fuel* **2011**, no prelo.
25. Cao, J.P. *et al.*; *Biores. Technol.* **2011**, *102*, 2009.
26. Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M. & Yüksel, M.; *Fuel Processing Technology* **2007**, *88*, 942.
27. Torri, C.; Fabbri, D.; *Microchemical Journal* **2009**, *93*, 133.
28. Cortez, L.A.B.; Lora, E.S.; *Biomassa para Energia*, Ed. da Unicamp (2006) Campinas, São Paulo, Brasil.
29. Barbosa, L.C.A.; Silvério, F.O.; Veloso, D.P.; *Quim Nova* **2008**, *31*, 1543.
30. Cardoso, A.L.; Tese de Doutorado. UFSM. BRASIL. 2009.
31. Patel, R.N.; Bandyopadhyay, S.; Ganesh, A.; *Energy* **2011**, *36*, 1535.
32. Ingram, L. *et al.*; *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 614.
33. Samaniedo, M.R.P.; Dissertação de Mestrado. UNICAMP. BRASIL. 2007.
34. Garcia-Perez, M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D.; Roy, C.; *Biom. Bioenergy* **2007**, *31*, 222
35. Czernik, S.; Bridgwater, A.V.; *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 590.
36. Ba, T., Chaala, A., Garcia-Perez, M., Rodrigue, D.; Roy, C.; *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 704.
37. Mullen, C.A.; Boateng, A.A.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *90*, 197
38. Mortensen, P.M.; Grunwaldt, J.D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K.G.; Jensen, A. D.; *Applied Catalysis A: General* **2011**, *407*, 1.
39. Demirbas, A.; *Applied Energy* **2011**, *88*, 17.
40. Bridgwater, A.V.; *Therm. Schi.* **2004**, *8*, 21.
41. Das, D.D.; Schnitzer, M.I.; Monreal, C.M.; Mayer, P.; *Biores. Technol.* **2009**, *100*, 6524.
42. Li, H.; Xu, Q.; Xue, H.; Yan, Y.; *Renew. Energy* **2009**, *34*, 2872.
43. Hurber, G.W.; Dumesic, T.A.; *Catal. Today* **2006**, *111*, 119.

44. Wei, X.; Lu, Q.; Sui, X.; Wang, Z.; Zhang, Y.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *97*, 49.
45. Vitasari, C.R.; Meindersma, G.W.; de Haan, A.B.; *Biores. Technol.* **2011**, *102*, 7204. (2011).
46. Jazbinšek, A.; *Separation and Purification Technology* **2012**, *86*, 157.
47. Hernández-Borges, J.; Borges-Miquel, T.M.; Rodríguez-Delgado, M.A.; Cifuentes, A.; *J. Chromatogr. A* **2007**, *1153*, 214.
48. Jardim, I.C.S.; *Scientia Chromatographica* **2010**, *2*, 13.
49. Lanças, F.M.; *Extração em Fase Sólida (SPE)*, Ed. RiMa (2004), São Carlos, São Paulo, Brasil.
50. Rodríguez, I.; Llompарт, M.P.; Cela, R.; *J Chromatogr. A* **2000**, *885*, 291.
51. Demeestere, K.; Dewulf, J.; De Witte, B.; Van Langenhove, H.; *J. Chromatogr. A* **2007**, *1153*, 130.
52. Fritz, J.S.; Dumont, P.J.; Schmidt, L.W.; *J. Chromatogr. A* **1995**, *691*, 133.
53. Fritz, J.S.; *Analytical Solid-Phase Extraction*. Ed. WILEY-VCH (1999), New York, NY, United States of America.
54. Moraes, M.S.A. *et al.*; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *98*, 51.
55. Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q.; Kneale, B.; *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 3317.
56. Santana, C.M.; Ferrera, Z.S.; Padron, E.T.; Rodrigues, J.J.; *Molecules* **2009**, *14*, 298.
57. Oliveira, E.C.; Peralba, M.C.R.; Caramão, E.B.; *J. Sep. Sci.* **2002**, *25*, 356.
58. Nováková, L.; Vlcková, H.; *Anal. Chim. Acta* **2009**, *656*, 8-35.
59. Kovács, A.; Mörtl, M.; Kende, A.; *Microchemical Journal* **2011**, *99*, 125.
60. Fattahi, N.; Samadi, S.; Assadi, Y.; Hosseini, M.R.M.; *J. Chromatogr. A* **2007**, *1169*, 63.
61. Llompарт, M.; Lourido, M.; Landin, P.; García-Jares, C.; Cela, R.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *963*, 137.
62. Buchholz, K.D.; Pawllszyn, J.; *Anal Chem.* **1994**, *66*, 160.
63. Mousavi, M.; Noroozian, E.; Jalali-Heravi, M.; Mollahosseini, A.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *581*, 71.
64. Zhou, F.; Li, X.; Zeng, Z.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *538*, 63.

65. Zini, C.A.; Tese de Doutorado. UFRGS. BRASIL. 2002.
66. Pawliszyn, J.; *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. Ed.WILEY-WCH, (1997) New York, NY, United States of America.
67. Eisert, R.; Levsen, K.; *J. Chromatogr. A* **1996**, 733, 143.
68. Lambropoulou, D.A.; Konstantinou, I.K.; Albanis, T.A.; *J.Chromatogr. A* **2007**, 1152, 70.
69. Norin, T.; Smedman, L.A.; *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 2010.
70. Adam, M.; Juklová, M.; Bajer. T.; Einer. A.; Ventura, K.; *J. Chromatogr. A* **2005**, 1084, 2.
71. Demyttenaere, J.C.R.; Vanoverschelde, J.; Kimpe, N.D.; *J. Chromatogr. A* **2004**, 1027, 137.
72. Bicchi. C.; Drigo, S.; Rubiolo, P.; *J. Chromatogr. A* **2000**, 892, 469 .
73. Conde, F.J., Afonso, A.M., González, V.; Ayala, J.H.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 385, 1162.
74. Liu, Z.; Phillips, J.B.; *J. Chromatogr. Sci.* **1991**, 29, 227 .
75. Luz, L.P.; Tese de Doutorado. UFRGS. BRASIL .2010.
76. Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R.J.J.B.; *Trends Anal. Chem.* **2006**, 25, 821.
77. von Muhlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 765.
78. Cortes, H.J.; Winniford, B., Luong, J.; Pursch, M.; *J. Sep. Sci.* **2009**, 32, 883.
79. Adam, F.; Bertocini, F.; Coupard, V.; Charon, N.; Thiébaud, D.; Espinat, D.; Hennion, M.C.; *J. Chromatogr. A* **2008**, 1186, 236.
80. Hua, R.; Li, Y.; Liu, W.; Zheng, J.; Wei, H.; Wang, J.; Lu, X.; Kong, H.; Xu, G.; *J. Chromatogr. A* **2003**, 1019, 101.
81. Flego, C.; Gigantiello, N.; Parker Jr.; W.O.; Calemma, V.; *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216, 2891.
82. Mondello, L., Tranchida, P., Dugo, P., Dugo, G.; *Mass Spectrometry Reviews.* **2008**, 27, 101 .
83. von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 682.
84. Górecki, T.; Harynuk, J.; Panić, O.; *J.Sep. Sci.* **2004**, 27, 359.
85. von Mühlen, C.; Tese de Doutorado. UFRGS. BRASIL. 2007.

86. von Mühlen, C.; Khummueng, W.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 1909.
87. Pedroso, M.P.; de Godoy, L.A.F.; Fidélis, C.H.V.; Ferreira, E.C.; Poppi, R.J. e F.A.; *Quim Nova* **2009**, *32*, 421.
88. Hoh, E.; Matovska, K.; Lehotay, S.J.; *J. Chromatogr. A* **2007**, *1145*, 210.
89. Machado, M.E.; Tese de Doutorado. UFRGS. BRASIL. 2011.
90. Phillips, J.B.; Beens, J.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *856*, 331.
91. Wang, Y.; Chen, Q.; Norwood, D.L.; McCaffrey, J.; *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2010**, *33*, 1082.
92. Dallüge, J.; Beens, J.; Brinkman, U.A.T.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *1000*, 69.
93. Gerdes, C.; Simon, C.M.; Ollesch, T.; Meier; Kaminsky, W.; *Eng. Life Sci.* **2002**, *2*, 167.
94. Busetto, L.; Fabbri, D.; Mazzoni, R.; Salmi, M.; Torri, C.; Zanotti, V.; *Fuel* **2011**, *90*, 1197.
95. Jiang, X.; Ellis, N.; Zhong, Z.; *Chin. J. Chem. Eng.* **2010**, *18*, 1018.
96. Strezov, V.; Evans, T.J.; Hayman, C.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 8394.
97. Özbay, N.; Apaydin-Varol, E.; Uzun, E.B.; Pütün, A.E.; *Energy* **2008**, *33*, 1233.
98. Zini, C.A.; *Scientia Chromatographica* **2009**, *1*, 31.
99. Marsman, J.H., Wildschut, J., Mahfud, F. & Heeres, H.J.; *J. Chromatogr. A* **2007**, *1150*, 21.
100. Marsman, J.H.; Wildschut, J.; Evers, P.; de Koning, S.; Heeres, H.J.; *J. Chromatogr. A* **2008**, *1188*, 17.
101. Moraes, M.S.A.; Bortoluzzi, J.H.; Migliorini, M.V.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; *Scientia Chromatographica* **2011**, *3*, 1.
102. Djokic, M.R.; Dijkmans, T.; Yildiz, G.; Prins, W.; Van Geem, K.M.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1257*, 131.
103. Bielicka-Daszkiwicz, K.; Dębicka, M.; Voelkel, A.; *J. Chromatogr. A* **2004**, *1052*, 233.
104. Britto, J.M.; Rangel, M.C.; *Quim Nova* **2008**, *31*, 114.
105. Surmont, R.; Verniest, G.; Kimpe, N.D.; *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5750.
106. Huang, J.; *J. Applied Polymer Science* **2011**, *121*, 3717.

107. Kong, Y.; Cheng, X.; Wang, W.; Chen, Z.; *Anal. Chim. Acta* **2011**, *688*, 203.
108. Subramanyam, R.; Mishra, I.M.; *Biores. Technol.* **2009**, *99*, 4147.
109. Gomes, M.; Gandini, A.; Silvestre, A.J.D.; *Journal of Polim. Sci.; Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3759.
110. 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.
111. Allen, C.F.H.; Gates Jr.; J.W.; *o-Eugenol*, Organic Syntheses Collected, Vol. 3 (1955).
112. Romero, D.; Traxler, M.F.; López, D.; Kolter, R.; *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5492.
113. Emmett, C.J.; McNeely, P.A.; Johnson, R.M.; *Neurochem. Int* **1997**, *30*, 465.
114. Al-Bataineh, S.A.; Britcher, L.G.; Griesser, H.J.; *Surface Science* **2006**, *600*, 952.
115. Aydogan, Ö.; Bayraktar, E.; Mehmetoglu, Ü.; *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2011**, *72*, 46.
116. Diao, T.; Stahl, S.S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14566.
117. Craveiro, A.A.; de Queiros, D.C.; *Quim Nova* **1993**, *16*, 224.
118. Lamzafamea, P.; *et al.*; *Catal. Today* **2011**, *175*, 435.
119. Jung, S.H.; Kim, S.J.; Kim, J.S.; *Biores. Technol.* **2012**, *114*, 670.
120. Li, Q.; Lam, L.K.M.; Xum, L.; *Biodegradation* **2011**, *22*, 1215.
121. Gandini, A.; Silvestre, A.J.D.; Neto, C.P.; Sousa, A.F.; Gomes, M.J.; *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 295..
122. Maciel, G.P.S.; Dissertação de Mestrado. UFRGS. BRASIL. 2012.
123. Library, NIST/EPA/NIH Mass Spectral. Software NIST MS Search 2.0. 2005.
124. von Muhlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.; Marriot, P.J.; *J. Chromatogr. A* **2008**, *1200*, 34.
125. de Almeida A.D., Lacorte, S.; Vinhas, T.; Viana, P.; Barceló, D.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *879*, 13.
126. Mohan, D., Pittman, C.U.; Steele, P.H.; *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 848.
127. Martins, A.F.; Diniz, J.; Stahl, J.A.; Cardoso, A.L.; *Quím. Nova* **2007**, *30*, 873.
128. Lee, M.R.; Chang, C.M.; Dou, J.; *Chemosphere* **2007**, *69*, 1381.

129. Soares, R.D.; Dissertação de Mestrado. UFRGS. BRASIL. 2012.
130. de Moraes, P.; Stoichev, T.; Basto, M.C.P.; Carvalho, P.N.; Vasconcelos, M.T.S.D.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, 399, 2531.
131. Bernardo, M.S. *et al.*; *Talanta* **2009**, 80, 104.
132. Fabbri, D.; Adamiano, A.; Torri, C.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, 397, 309.
133. Moraes, M.S.A.; Tese de Doutorado. UFRGS. BRASIL. 2012.

# PROPOSTA DE ATIVIDADES FUTURAS

## **7. PROPOSTA DE ATIVIDADES FUTURAS**

A partir dos resultados apresentados e discutidos neste trabalho, pode-se propor as seguintes atividades para a continuidade deste trabalho:

1. Realização de pirólise em reator de bancada e coleta dos voláteis usando a SPME para reduzir ainda mais as perdas;
2. Uso de fibras mais polares para a coleta mais eficiente dos constituintes;
3. Uso da SPME diretamente na matriz aquosa, usando para isso um sistema de proteção da fibra contra a ação da água;
4. Uso de um sistema 'purge and trap' (ou SPE ) para coleta dos voláteis após a passagem de um fluxo de gás inerte e coleta dos orgânicos em um cartucho tradicional.

# ANEXO A

Tabela A1: Identificação dos compostos presentes no extrato resultante da LLE analisado por GC×GC/TOFMS.

Composto	Fórmula	tR1	tR2	Similaridade	% Área	LTPRI calc	LTPRI lit
ácido pentenóico	C5H8O2	17,23	5,94	739	0,21	1040	
ácido hexenóico	C6H10O2	17,98	5,77	777	0,15	1058	
3-ácido heptenóico	C7H12O2	19,18	5,35	638	0,12	1085	1081
ácido furanóico	C5H4O3	19,63	4,41	898	0,05	1095	
ácido cinâmico	C9H8O2	44,53	8,22	628	0,04	1694	
ácido tetradecanóico	C14H28O2	47,38	4,11	769	0,02	1770	1769
ácido hexadecanóico	C16H32O2	53,98	4,23	836	0,11	1971	1970
<b>Ácidos</b>	<b>7 compostos</b>				<b>0,70</b>		
hexadienol	C6H10O	10,78	3,80	776	0,42	871	
2,4-pentadien-1-ol, 3 etil	C7H12O	33,58	8,08	619	0,65	1129	1139
dihidro benzopiranol	C9H10O2	40,48	6,88	721	0,82	1586	
<b>Álcoois</b>	<b>3 compostos</b>				<b>1,88</b>		
butenal	C4H6O	7,78	3,03	794	0,31	780	
furfural	C5H4O2	9,73	3,90	940	0,04	848	850
benzenoacetaldéido	C8H8O	17,83	5,36	907	0,05	1053	1045
furanil propenal	C7H6O2	22,63	7,06	785	0,10	1158	
2-furancarboxaldéio, 5-(hidróxi-metil)	C6H6O3	26,83	6,85	741	0,27	1252	1256
<b>hidróxi benzaldéido</b>	<b>C7H6O2</b>	<b>30,13</b>	<b>6,26</b>	<b>936</b>	<b>1,27</b>	<b>1327</b>	
hidróxi benzaldéido	C7H6O2	32,68	6,51	911	0,59	1386	
vanilina (4-hidróxi-2-metóxi-benzaldéido)	C8H8O3	33,73	7,32	925	0,46	1413	1412
C2 hidróxi benzaldéido	C8H8O2	34,18	6,38	722	0,09	1421	
dihidróxi benzaldéido	C7H6O3	34,18	6,72	847	0,02	1421	
C1 hidróxi benzaldéido	C8H8O2	35,38	6,75	805	0,80	1450	
<b>Aldeídos</b>	<b>11 compostos</b>				<b>4,00</b>		
ciclopentanona	C5H8O	8,68	3,31	945	0,08	810	811

<b>ciclopentenona</b>	<b>C5H6O</b>	<b>9,73</b>	<b>4,11</b>	<b>900</b>	<b>8,95</b>	<b>845</b>	<b>846</b>
2-ciclopenteno-1,4 diona	C5H4O2	11,53	4,62	805	0,10	906	911
<b>2-ciclopenten-1-ona 2-metil</b>	<b>C6H8O</b>	<b>12,13</b>	<b>4,34</b>	<b>923</b>	<b>1,27</b>	<b>920</b>	<b>922</b>
2-ciclohexeno-1,4-diona	C6H6O2	12,58	5,07	847	0,22	930	925
2-ciclopenten-1-ona, 2-hidróxi	C5H6O2	12,88	4,58	913	0,03	939	942
2-ciclopenten-1-ona, 3-metil	C6H8O	14,68	5,06	924	0,59	981	976
C2 ciclopentenona	C7H10O	15,88	4,68	844	0,12	1010	
piranona	C5H4O2	15,88	5,95	864	0,16	1010	
dihidro piranona	C5H6O2	17,68	7,28	949	0,02	1052	
5H-furan-2-ona, 4-metil	C5H6O2	17,98	7,03	935	0,19	1058	1054
tetrahidro, 2H-piran-2-ona	C5H8O2	18,43	7,30	876	0,03	1067	1071
2-ciclopenten 1-ona, 3-etil	C7H10O	19,33	5,51	860	0,11	1088	1081
C2 dihidro furanona	C6H8O2	19,63	6,51	811	0,29	1095	
ciclohexanodiona	C6H8O2	19,93	8,00	875	0,10	1100	
ciclohexenona	C6H8O	20,23	5,42	625	0,05	1106	
2,5-ciclohexadieno-1,4-diona, 2,6-dimetil	C8H8O2	20,68	5,58	794	0,15	1116	1129
C1 hidróxi piranona	C6H6O3	21,28	5,82	921	0,19	1129	
hidróxi ciclohexenona	C6H8O	21,43	6,59	684	0,05	1134	
C2 piranona	C7H8O2	22,48	6,99	711	0,01	1155	
C2 ciclohexadienona	C8H10O	23,98	5,78	715	0,03	1189	
hidróxi metóxi acetofenona	C9H10O3	25,03	3,63	757	0,54	1212	
dihidróxi acetofenona	C8H8O3	28,33	6,01	819	0,15	1285	
C1 indanona	C10H10O	29,68	6,49	728	0,03	1316	
octenona	C8H14O	29,38	7,41	717	0,14	1309	
benzofuranona	C8H6O2	29,98	6,14	776	0,06	1321	
C1 dihidro furanona	C5H8O	30,73	8,19	649	0,17	1339	
benzofuranona	C8H6O2	31,63	8,39	904	0,16	1361	
hidróxi indanona	C9H8O2	31,78	7,00	828	0,10	1364	
<b>C1 hidróxi ciclopentenona</b>	<b>C6H8O2</b>	<b>31,78</b>	<b>8,09</b>	<b>788</b>	<b>1,37</b>	<b>1366</b>	
hidróxi acetofenona	C8H8O2	33,88	6,77	897	0,59	1416	

2H-1-benzopiran-2-ona	C9H6O2	35,38	8,45	912	0,16	1450	1465
hidróxi acetofenona	C8H8O2	35,83	6,92	821	0,42	1464	
hidróxi metil acetofenona	C9H10O2	37,33	6,79	822	0,06	1502	
4-hidróxi-3-metóxi-acetofenona	C9H10O3	37,33	7,27	877	0,31	1496	1499
C1 hidróxi acetofenona	C9H10O2	38,53	7,00	862	0,45	1528	
2H-1-benzopiran-2-ona, 8-hidróxi	C9H6O3	40,48	8,54	886	0,24	1580	1595
C4 ciclohexadienona	C10H14O	42,13	6,50	734	0,03	1626	
C1 benzofuranona	C9H8O2	42,13	8,52	843	0,16	1624	
<b>Cetonas</b>	<b>39 compostos</b>				<b>17,89</b>		
C2 furano	C6H8O	7,03	2,30	878	0,65	755	
dihidro benzofurano	C8H8O	25,48	5,37	570	0,27	1612	
2,2'-bifurano	C8H6O2	26,83	6,03	828	0,24	1250	1250
2,3-dihidro-4-metil furano	C5H8O	27,88	7,96	660	0,14	1275	1293
C3 metóxi benzeno	C10H14O	38,53	7,11	799	0,30	1486	
C1 etóxi benzeno	C9H12O	40,48	6,11	767	0,40	1530	
C1 etóxi benzeno	C9H12O	40,78	7,03	794	0,05	1580	
C1 etóxi benzeno	C9H12O	41,68	7,31	772	0,05	1590	
<b>Éteres</b>	<b>8 compostos</b>				<b>2,10</b>		
fenol	C6H6O	15,28	4,28	954	0,39	996	980
C1 fenol	C7H8O	18,43	4,63	891	0,19	1068	
<b>C1 fenol</b>	<b>C7H8O</b>	<b>19,33</b>	<b>4,69</b>	<b>882</b>	<b>1,22</b>	<b>1088</b>	
2-etil fenol	C8H10O	22,18	4,82	722	0,03	1150	1148
C2 fenol	C8H10O	22,63	4,89	921	0,38	1158	
4-etil fenol	C8H10O	23,53	4,92	845	0,57	1179	1178
3,4-dimetil fenol	C8H10O	24,73	5,17	925	0,31	1203	1193
<b>benzenodiol</b>	<b>C6H6O2</b>	<b>25,18</b>	<b>5,68</b>	<b>946</b>	<b>33,33</b>	<b>1213</b>	
C1 metóxi fenol	C8H10O2	25,48	6,97	766	0,08	1222	
mequinol (4-metóxi fenol)	C7H8O2	25,93	5,90	847	0,09	1232	1235
2-etil, 6-metil fenol	C9H12O	26,68	5,05	877	0,13	1248	1236
4-propil fenol	C9H12O	27,58	5,01	928	0,05	1268	1262

<b>C1 benzenodiol</b>	<b>C7H8O2</b>	<b>27,88</b>	<b>5,62</b>	<b>960</b>	<b>5,63</b>	<b>1275</b>	
C3 fenol	C9H12O	28,03	5,20	889	0,05	1278	
C3 fenol	C9H12O	28,48	5,27	770	0,23	1288	
<b>benzenodiol</b>	<b>C6H6O2</b>	<b>29,23</b>	<b>6,10</b>	<b>818</b>	<b>1,19</b>	<b>1304</b>	
<b>C1 benzenodiol</b>	<b>C7H8O2</b>	<b>29,23</b>	<b>5,66</b>	<b>963</b>	<b>16,26</b>	<b>1304</b>	
indan- 5-ol	C9H10O	31,18	6,09	913	0,15	1352	1335
C1 benzenodiol	C7H8O2	31,93	6,36	935	0,94	1368	
<b>4-etilcatecol</b>	<b>C8H10O2</b>	<b>33,28</b>	<b>5,73</b>	<b>935</b>	<b>6,02</b>	<b>1400</b>	<b>1392</b>
C2 benzenodiol	C8H10O2	34,33	5,90	836	0,71	1425	
C1 indanol	C10H12O	34,48	6,06	790	0,02	1429	
C3 benzenodiol	C9H12O2	35,23	6,70	742	0,09	1448	
C4 fenol	C10H14O	37,03	7,38	705	0,03	1491	
C3 benzenodiol	C9H12O2	37,03	5,69	804	0,50	1491	
C6 fenol	C14H22O	38,23	4,65	916	0,07	1516	
metóxi vinil fenol	C9H10O2	40,18	6,15	758	0,04	1572	
C1 naftalenol	C11H10O	42,28	7,79	762	0,02	1628	
<b>Fenóis</b>	<b>28 compostos</b>				<b>68,74</b>		
hidrocarboneto alifático		7,18	2,19	779	0,01	760	
hidrocarboneto aromático		8,08	2,61	944	0,07	790	
nonano	C9H20	11,68	2,38	643	0,17	909	900
1 etil, 2 metil, benzeno	C9H12	14,23	3,50	902	0,05	970	973
1,2,3 trimetil benzeno	C9H12	15,58	3,68	913	0,16	1003	1007
hidrocarboneto alifático		33,58	2,99	906	0,03	1407	
hidrocarboneto alifático		36,13	2,92	853	0,03	1470	
hidrocarboneto alifático		37,18	2,90	725	0,10	1495	
pentadecano	C15H32	37,78	3,04	910	0,12	1508	1500
hidrocarboneto alifático		38,08	2,97	763	0,05	1522	
hidrocarboneto alifático		39,28	2,93	727	0,07	1550	
hidrocarboneto alifático		39,58	3,03	861	0,28	1558	
hidrocarboneto alifático		40,18	3,04	889	0,05	1572	

hidrocarboneto alifático		40,48	3,07	820	0,15	1580	
hidrocarboneto alifático		41,23	3,02	778	0,06	1602	
hexadecano	C16H34	41,53	3,11	929	0,03	1610	1600
hidrocarboneto alifático		41,83	3,04	859	0,04	1618	
hidrocarboneto alifático		43,33	3,03	876	0,16	1656	
hidrocarboneto alifático		43,93	3,10	864	0,14	1672	
hidrocarboneto alifático		44,68	3,01	872	0,36	1690	
hidrocarboneto alifático		44,83	3,08	673	0,12		
hidrocarboneto alifático		45,43	3,02	877	0,06	1713	
2-metil heptadecano	C18H38	47,38	3,18	812	0,17	1772	1765
4,13 dimetil heptadecano	C19H40	48,73	3,22	905	0,02	1809	1812
5,6 dimetil heptadecano	C19H40	49,03	3,11	883	0,08	1823	1822
eicosano	C20H42	51,73	3,14	842	0,00	1900	1900
3,4,14 trimetil heptadecano	C20H42	52,03	3,28	903	0,03	1910	1909
3,4,15 trimetil heptadecano	C20H42	52,33	3,23	668	0,01	1919	1922
hidrocarboneto alifático		55,18	3,34	903	0,92	2010	
hidrocarboneto alifático		56,38	3,34	809	0,10	2050	
hidrocarboneto alifático		58,18	3,41	897	0,11	2111	
hidrocarboneto alifático		61,03	3,48	745	0,33	2211	
<b>Hidrocarbonetos</b>		<b>32 compostos</b>			<b>4,07</b>		
piridina	C5H5N	7,93	2,93	955	0,40	785	
C1 pirimidinona	C5H6N2O	21,88	6,24	717	0,21	1144	
<b>Nitrogenados</b>		<b>2 compotos</b>			<b>0,61</b>		
					<b>100,00</b>		

NC: índice de retenção não calculado

**Tabela A2:** Identificação dos compostos presentes no extrato resultante da SPE analisado por GC×GC/TOFMS

Composto	Fórmula	tR1	tR2	Similaridade	% Área	LTPRI calc	LTPRI lit
ácido butanóico	C5H10O2	8,68	2,63	762	0,01	810	821
ácido pentenóico	C5H8O2	13,03	3,43	819	0,04	941	
ácido 4-pentenóico	C5H10O2	15,58	3,31	899	0,02	1003	1000
ácido pentenóico	C5H8O2	17,83	5,87	764	0,20	1053	
<b>Ácidos</b>	<b>4 compostos</b>				<b>0,26</b>		
propanodiol	C3H8O2	8,68	3,94	886	0,94	810	
1-decanol	C10H22O	26,38	8,19	748	0,12	1240	1224
dihidro benzopiranol	C9H10O2	40,93	6,88	688	0,12	1592	
<b>Álcoois</b>	<b>3 compostos</b>				<b>1,19</b>		
propenal	C3H4O	7,63	3,07	936	0,37	NC	
furfural	C5H4O2	10,03	3,98	919	0,07	855	850
benzenoacetaldéido	C8H8O	18,13	5,44	824	0,03	1060	1045
furnil propenal	C7H6O	22,93	7,14	821	0,14	1165	
hidróxi benzaldeído	C7H6O2	30,58	6,28	928	0,96	1336	
piperonal (benzodioxolano carboxialdéido)	C8H6O3	31,33	7,62	873	0,05	1354	1347
fenil propenal	C9H8O	32,23	6,58	866	0,10	1375	
hidróxi benzaldeído	C7H6O2	32,98	6,59	915	0,31	1393	
C1 hidróxi benzaldeído	C8H8O2	34,18	6,58	746	0,04	1421	
vanilina (4-hidróxi-2-metóxi-benzaldeído)	C8H8O3	34,18	7,33	911	0,20	1421	1412
dihidróxi benzaldeído	C7H6O3	34,48	6,80	808	0,05	1429	
C1 hidróxi benzaldeído	C8H8O2	35,68	6,83	832	0,44	1457	
C1 hidróxi benzenodialdéido	C9H8O3	38,08	7,62	794	0,15	1516	
<b>Aldeídos</b>	<b>13 compostos</b>				<b>2,91</b>		
anidrido maléico	C4H2O3	10,03	3,85	753	0,77	855	
anidrido pentanóico	C10H18O3	19,33	6,34	882	0,04	1087	

Anidridos	2 compostos				0,82		
pentenona	C5H8O	7,93	2,80	938	0,10	NC	
3-penten-2-ona, 4-metil	C6H10O	8,53	2,78	902	0,01	805	804
ciclopentanona	C5H8O	8,98	3,39	912	0,05	820	811
2-pentanona, 4-hidróxi	C5H10O2	9,73	3,44	808	0,19	845	850
<b>ciclopentenona</b>	<b>C5H6O</b>	<b>10,18</b>	<b>4,15</b>	<b>910</b>	<b>4,23</b>	<b>860</b>	<b>846</b>
2-ciclopenten-1-ona, 2-metil	C6H8O	12,43	4,39	905	0,35	926	922
ciclohexenodiona	C6H6O2	12,88	5,17	826	0,16	937	
butirolactona	C4H6O2	12,88	6,01	913	0,14	937	938
<b>furanona</b>	<b>C4H4O2</b>	<b>13,03</b>	<b>6,12</b>	<b>951</b>	<b>1,06</b>	<b>941</b>	
C2 ciclopentenona	C7H10O	13,63	4,20	783	0,04	956	
2(3H)-furanona, dihidro-5-metil	C4H4O2	14,53	5,69	873	0,04	978	978
2-ciclopenten-1-ona, 2-hidróxi-3-metil	C6H8O2	14,68	4,46	644	0,01	981	997
<b>2-ciclopenten-1-ona, 3-metil</b>	<b>C6H8O</b>	<b>14,83</b>	<b>5,20</b>	<b>917</b>	<b>1,80</b>	<b>985</b>	<b>976</b>
2,4-dihidróxi-2,5-dimetil-3(2H)-furan-3-ona	C6H8O4	15,28	3,97	829	0,02	996	989
2H-piran-2-ona	C5H4O2	15,28	6,15	902	0,45	996	983
2(5H)-furanona, 3-metil	C5H6O2	15,43	6,12	805	0,60	1000	989
dihidro piranona	C5H6O2	15,58	6,33	818	0,02	1003	
piranona	C5H4O2	15,88	6,18	874	0,11	1010	
C2 ciclopentenona	C7H10O	16,18	4,77	803	0,07	1017	
C1 benzoquinona	C7H6O2	16,78	5,67	939	0,89	1030	
2-ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil	C7H10O	17,98	5,20	819	0,28	1057	1052
dihidro piranona	C5H6O2	17,98	7,34	931	0,07	1057	
<b>4-metil-5H-furan-2-ona</b>	<b>C5H6O2</b>	<b>18,43</b>	<b>7,09</b>	<b>948</b>	<b>2,26</b>	<b>1067</b>	<b>1054</b>
tetrahidro, 2H-Piran-2-ona	C5H8O2	18,73	7,39	905	0,06	1073	1071
C2 furanona	C6H8O2	19,48	6,30	778	0,12	1090	
C2 hidróxi ciclopentenona	C7H10O2	19,63	4,99	849	0,04	1093	
C2 ciclopentenona	C7H10O	19,78	5,55	872	0,30	1097	
C1 ciclohexenona	C7H10O	19,78	6,57	703	0,65	1097	

ciclohexanodiona	C6H8O2	20,23	8,08	883	0,10	1106	
heptenona	C7H12O	20,38	5,09	780	0,01	1110	
C2 ciclohexenediona	C8H8O2	20,98	5,66	817	0,15	1123	
C2 furanona	C6H8O2	21,28	6,76	876	0,09	1129	
2-ciclopenten-1-ona, 3-etil-2-hidróxi-	C7H10O2	21,73	5,19	895	0,05	1139	1140
C1 hidróxi piranona	C6H6O3	21,73	5,85	921	0,51	1139	
hidróxi ciclohexanona	C6H8O	21,88	6,59	724	0,03	1142	
acetil dihidro furanona	C6H8O3	22,33	7,73	918	0,17	1152	
C1 hidróxi piranona	C6H6O3	22,78	5,81	805	0,06	1161	
heptenona	C7H12O	23,53	6,96	835	0,08	1177	
C1 furanil butanona	C9H12O2	23,98	5,10	905	0,06	1187	
<b>metóxi hidróxi acetofenona</b>	<b>C9H10O3</b>	<b>25,48</b>	<b>3,68</b>	<b>754</b>	<b>4,78</b>	<b>1220</b>	
hidróxi metil dihidro furanona	C5H8O3	25,63	8,01	941	0,15	1223	
C2 piranona	C7H8O2	25,93	6,62	860	0,05	1230	
indanona	C9H8O	28,93	7,19	864	0,30	1297	1292
octenona	C8H14O	29,83	7,39	748	0,05	1318	
benzofuranona	C8H6O2	30,58	6,48	751	0,37	1336	
isobenzofuranona	C8H6O2	31,93	8,46	882	0,09	1368	
C1 hidróxi ciclopentenona	C6H8O2	32,08	8,15	785	0,87	1371	
hidróxi indanona	C9H8O2	32,23	7,01	877	0,10	1375	
4'-hidroxi acetofenona	C8H8O2	34,33	6,67	883	0,25	1425	1442
2H-1-benzopiran-2-ona	C9H6O2	35,68	8,53	852	0,09	1457	1465
hidróxi acetofenona	C8H8O2	36,28	6,90	883	0,14	1471	
4-hidróxi-3-metóxi acetofenona	C9H10O3	37,63	7,35	854	0,29	1504	1499
dihidróxi acetofenona	C8H8O3	38,68	7,19	776	0,10	1532	
C1 hidróxi acetofenona	C9H10O2	38,83	7,06	893	0,22	1536	
2H-1-benzopiran-2-ona, 8-hidróxi	C9H6O3	40,93	8,51	815	0,07	1592	1595
C1 benzofuranona	C9H8O2	42,58	8,50	832	0,10	1636	
<b>Cetonas</b>	<b>56 compostos</b>				<b>23,44</b>		
dianidro glucopiranose	C6H8O4	26,08	7,14	896	0,18	1233	

<b>Derivados de Açúcares</b>	<b>1 composto</b>				<b>0,18</b>		
furanoato de metila	C6H6O3	20,08	5,78	868	0,29	1103	
éster monomefílico do ácido butanodióico	C5H8O4	21,43	4,58	853	0,07	1132	1141
<b>ciclohexanoato de vinila</b>	<b>C9H14O2</b>	<b>29,23</b>	<b>7,25</b>	<b>706</b>	<b>1,28</b>	<b>1304</b>	
<b>ciclopentano acetato de vinila</b>	<b>C9H14O2</b>	<b>30,73</b>	<b>7,72</b>	<b>716</b>	<b>1,15</b>	<b>1339</b>	
etóxi benzoato de etila	C11H14O3	39,13	5,76	867	0,15	1544	1537
<b>Ésteres</b>	<b>5 compostos</b>				<b>2,94</b>		
1,3-benzodioxolano	C7H6O2	16,18	4,84	882	0,12	1017	1025
C1 etóxi pentano	C7H16O	23,53	4,89	818	0,02	1177	
bifurano	C8H6O2	27,28	6,05	835	0,23	1260	1250
bifurano	C8H6O2	30,28	6,22	761	0,04	1329	
C1 hidróxi benzofurano	C9H8O2	34,93	6,52	672	0,02	1439	
C1 etóxi benzeno	C9H12O	37,18	6,36	812	0,20	1493	
etóxi benzeno	C8H10O	38,08	7,14	760	0,08	1516	
C3 metóxi benzeno	C10H14O	40,03	7,27	691	0,04	1568	
etóxi estireno	C10H12O	43,03	8,36	788	0,05	1648	
<b>Éteres</b>	<b>9 compostos</b>				<b>0,78</b>		
<b>fenol</b>	<b>C6H6O</b>	<b>15,58</b>	<b>4,38</b>	<b>975</b>	<b>4,85</b>	<b>1003</b>	
<b>4-metil fenol</b>	<b>C7H8O</b>	<b>19,63</b>	<b>4,79</b>	<b>958</b>	<b>4,53</b>	<b>1093</b>	<b>1093</b>
2-etil fenol	C8H10O	20,98	5,06	801	0,04	1123	1137
C2 fenol	C8H10O	22,63	4,84	897	0,09	1158	
2,4-dimetil fenol	C8H10O	23,08	4,92	928	0,96	1168	1179
C2 fenol	C8H10O	23,98	4,96	875	0,81	1187	
benzenodiol	C6H6O2	24,13	5,91	906	0,18	1190	
3-etil fenol	C8H10O	24,28	5,24	728	0,01	1194	1184
2,3-dimetil fenol	C8H10O	24,43	5,18	855	0,04	1197	1190
3,4-dimetil fenol	C8H10O	25,03	5,25	925	0,38	1210	1199
<b>benzenodiol</b>	<b>C6H6O2</b>	<b>25,63</b>	<b>5,77</b>	<b>906</b>	<b>27,22</b>	<b>1223</b>	
mequinol (4-metóxi fenol)	C7H8O2	26,38	5,91	821	0,06	1240	1235

benzenodiol	C6H6O2	26,83	5,90	873	0,31	1250	
4-etil, 3-metil fenol	C9H12O	27,13	5,08	899	0,19	1257	1239
C3 fenol	C9H12O	28,03	5,03	879	0,07	1277	
<b>C1 benzenodiol</b>	<b>C7H8O2</b>	<b>28,33</b>	<b>5,63</b>	<b>935</b>	<b>3,22</b>	<b>1283</b>	
2,3,5-trimetil fenol	C9H12O	28,33	5,28	908	0,07	1283	1280
1,2-benzenodiol, 4-metil	C7H8O2	28,48	6,01	761	0,04	1287	1294
C3 fenol	C9H12O	28,93	5,32	723	0,30	1297	
<b>C1 benzenodiol</b>	<b>C7H8O2</b>	<b>29,68</b>	<b>5,66</b>	<b>961</b>	<b>8,99</b>	<b>1314</b>	
C4 fenol	C10H14O	31,03	5,10	836	0,11	1346	
C1 benzenodiol	C7H8O2	31,33	5,94	739	0,07	1354	
indanol	C9H10O	31,63	6,10	878	0,11	1361	
<b>C1 benzenodiol</b>	<b>C7H8O2</b>	<b>32,23</b>	<b>6,45</b>	<b>916</b>	<b>1,47</b>	<b>1375</b>	
<b>4-etilcatecol</b>	<b>C8H10O2</b>	<b>33,58</b>	<b>5,77</b>	<b>923</b>	<b>2,85</b>	<b>1407</b>	<b>1392</b>
C1 benzenodiol	C7H8O2	34,33	5,49	754	0,08	1425	
C1 indanol	C10H12O	34,78	6,14	816	0,01	1436	
metóxi benzenodiol	C7H8O3	35,53	8,22	681	0,43	1454	
C1 metóxi fenol	C8H10O2	35,53	6,51	777	0,05	1454	
C4 fenol	C10H14O	36,43	7,10	827	0,29	1475	
C2 metóxi fenol	C9H12O2	38,08	6,03	676	0,02	1516	
fenol, 2,4-bis (1,1-dimetil etil)	C14H22O	38,68	4,68	900	0,06	1532	1519
metóxi vinil fenol	C9H10O2	40,48	6,21	762	0,02	1580	
C8 fenol	C14H22O	45,88	5,18	692	0,01	1726	
<b>Fenóis</b>	<b>34 compostos</b>				<b>57,99</b>		
hidrocarboneto alifático		7,78	2,24	653	0,09		
hidrocarboneto aromático		8,38	2,69	953	0,58	800	
1,2 dimetil benzeno	C8H10	11,08	3,17	957	0,34	890	893
hidrocarboneto aromático		11,83	3,41	918	0,07	911	
propil-benzeno	C9H12	14,23	3,51	520	0,02	970	962
1-etil, 2-metil benzeno	C9H12	14,53	3,58	908	0,03	978	977
1,2,4-trimetil benzeno	C9H12	14,83	3,58	733	0,01	985	989

<b>1,2,3-trimetil benzeno</b>	<b>C9H12</b>	<b>15,88</b>	<b>3,76</b>	<b>948</b>	<b>2,26</b>	<b>1010</b>	<b>1012</b>
indeno	C9H8	18,13	4,80	817	0,01	1060	1060
tridecano	C13H28	28,93	2,81	805	0,01	1297	1300
hidrocarboneto alifático		34,03	3,04	939	0,02	1418	
hidrocarboneto alifático		36,13	2,97	793	0,04	1468	
hidrocarboneto alifático		36,58	2,96	865	0,16	1479	
hidrocarboneto alifático		38,08	3,10	873	0,02	1516	
hidrocarboneto alifático		39,73	2,98	854	0,04	1560	
hexadecano	C16H34	40,93	2,98	802	0,02	1592	1600
hidrocarboneto alifático		41,83	3,17	909	0,04	1616	
hidrocarboneto alifático		43,78	3,08	906	0,02	1668	
hidrocarboneto alifático		44,83	3,05	721	0,02	1696	
hidrocarboneto alifático		45,58	3,22	910	0,04	1717	
hidrocarboneto alifático		45,88	3,03	868	0,07	1726	
hidrocarboneto alifático		47,83	3,07	852	0,01	1783	
hidrocarboneto alifático		48,13	3,09	805	0,03	1791	
hidrocarboneto alifático		48,43	3,09	831	0,04	1800	
hidrocarboneto alifático		48,88	3,08	676	0,01	1814	
hidrocarboneto alifático		49,03	3,29	886	0,04	1818	
hidrocarboneto alifático		52,33	3,34	871	0,01	1919	
hidrocarboneto alifático		53,08	3,12	837	0,06	1943	
hidrocarboneto alifático		54,73	3,17	799	0,02	1995	
hidrocarboneto alifático		55,48	3,41	905	0,02	2020	
hidrocarboneto alifático		59,53	3,23	822	0,02	2158	
hidrocarboneto alifático		64,18	3,61	864	0,01	2328	
hidrocarboneto alifático		66,73	3,69	918	0,02	2424	
hidrocarboneto alifático		69,28	3,76	914	0,02	2525	
hidrocarboneto alifático		71,83	3,82	906	0,02	2616	
hidrocarboneto alifático		74,08	3,92	887	0,02	2665	
heptacosano	C17H36	76,48	3,98	906	0,03	2717	2700

hidrocarboneto alifático		78,58	4,07	893	0,02	2766	
hidrocarboneto alifático		80,68	4,28	866	0,02	2814	
<b>Hidrocarbonetos</b>	<b>39 compostos</b>				<b>4,33</b>		
piridina	C5H5N	8,23	3,03	910	0,26	805	
4-metil piridina	C6H7N	9,88	3,35	844	0,04	850	864
piridina carboxialdeído	C6H5NO	10,18	2,79	956	0,28	860	
C1 piridina	C6H7N	12,13	3,01	882	0,03	919	
C5 amina	C5H13N	15,13	7,50	784	0,01	993	
<b>pirrolidinadiona</b>	<b>C4H5NO2</b>	<b>23,08</b>	<b>7,48</b>	<b>958</b>	<b>4,53</b>	<b>1168</b>	
isoquinolina	C9H7N	27,43	6,56	776	0,01	1263	1261
<b>Nitrogenados</b>	<b>7 compostos</b>				<b>5,16</b>		
					<b>99,99</b>		

**NC:** índice de retenção não calculado

**Tabela A3:** Identificação dos compostos presentes no *headspace* da fração aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar analisado por GC×GC/TOFMS.

Composto	Formula	tR1	tR2	Similaridade	% Área	LTPRI calc	LTPRI lit
ácido oxálico	C2H2O4	8,85	3,84	637	0,05	NC	
<b>Ácido</b>	<b>1 composto</b>				<b>0,05</b>		
pentenol	C5H10O	6,15	2,56	683	0,54	NC	
pentinol	C5H8O	7,50	3,37	841	0,40	NC	
C1 etóxi propanol	C6H14O2	9,45	3,82	703	0,16	NC	
heptenol	C7H16O	12,30	4,15	681	0,12	NC	
álcool salicílico	C7H8O2	23,40	6,94	799	0,45	1183	
<b>Álcool</b>	<b>5 compostos</b>				<b>1,68</b>		
<b>propanal</b>	<b>C3H6O</b>	<b>5,55</b>	<b>2,13</b>	<b>810</b>	<b>1,04</b>	<b>NC</b>	
<b>butenal</b>	<b>C4H6O</b>	<b>6,30</b>	<b>2,80</b>	<b>932</b>	<b>3,41</b>	<b>NC</b>	
<b>pentenal</b>	<b>C5H8O</b>	<b>7,20</b>	<b>3,23</b>	<b>940</b>	<b>2,08</b>	<b>NC</b>	
pentenal	C5H8O	8,10	3,76	922	0,02	NC	
hexanal	C6H12O	8,25	3,37	751	0,30	NC	
furfural (isômero 1)	C5H4O2	8,55	4,43	927	0,78	NC	
hexenal	C6H10O	8,70	3,66	656	0,03	NC	
<b>furfural (isômero 2)</b>	<b>C5H4O2</b>	<b>9,15</b>	<b>4,90</b>	<b>934</b>	<b>13,11</b>	<b>NC</b>	
hexadienal	C6H8O	10,20	4,98	840	0,36	NC	
<b>C1 furfural</b>	<b>C6H6O2</b>	<b>11,55</b>	<b>5,46</b>	<b>860</b>	<b>8,20</b>	<b>NC</b>	
benzaldeído	C7H6O	13,35	6,15	955	0,72	NC	
octanal	C8H16O	15,15	4,48	663	0,03	1006	1010
furanodial	C6H4O3	16,50	6,11	726	0,01	1035	
<b>2-hidróxi benzaldeído</b>	<b>C7H6O2</b>	<b>16,95</b>	<b>6,66</b>	<b>935</b>	<b>1,12</b>	<b>1044</b>	<b>1049</b>
benzenoacetaldéido	C8H8O	16,95	6,89	896	0,04	1044	1040
C1 benzaldeído	C8H8O	18,15	6,61	897	0,17	1070	

cinamaldeído	C9H8O	19,65	6,20	879	0,65	1099	
nonanal	C9H18O	19,80	4,69	863	0,03	1106	1108
C1 hidróxi benzaldeído	C8H8O2	21,15	6,62	780	0,08	1135	
C1 hidróxi benzaldeído	C8H8O2	22,20	6,83	854	0,06	1157	
C1 hidróxi benzaldeído	C8H8O2	22,50	6,92	773	0,00	1161	
decanal	C10H20O	24,60	4,78	861	0,02	1209	1203
C2 benzaldeído	C9H10O	29,40	6,56	772	0,06	1313	
<b>Aldeído</b>	<b>23 compostos</b>				<b>32,33</b>		
anidrido acético	C4H6O3	13,80	2,26	785	0,01	NC	
<b>Anidrido</b>	<b>1 composto</b>				<b>0,01</b>		
<b>butanona</b>	<b>C4H8O</b>	<b>6,00</b>	<b>2,50</b>	<b>804</b>	<b>1,23</b>	<b>NC</b>	
<b>pentenona</b>	<b>C5H8O</b>	<b>6,45</b>	<b>2,76</b>	<b>899</b>	<b>1,91</b>	<b>NC</b>	
<b>pentanona</b>	<b>C5H10O</b>	<b>6,60</b>	<b>2,81</b>	<b>796</b>	<b>1,80</b>	<b>NC</b>	
<b>pentanona</b>	<b>C5H10O</b>	<b>6,60</b>	<b>2,88</b>	<b>770</b>	<b>1,18</b>	<b>NC</b>	
pentanona	C5H10O	7,20	2,96	710	0,21	NC	
<b>pentenona</b>	<b>C5H8O</b>	<b>7,20</b>	<b>3,29</b>	<b>982</b>	<b>2,58</b>	<b>NC</b>	
hexanona	C6H12O	7,95	3,26	781	0,60	NC	
ciclopentanona	C5H8O	7,95	4,11	907	0,02	NC	
metóxi butanona	C5H10O2	8,25	3,90	750	0,06	NC	
hexenona	C6H10O	9,00	3,95	917	0,54	NC	
hexanona	C6H10O	9,15	3,99	912	0,93	NC	
C1 ciclopentanona	C6H10O	9,15	4,31	756	0,48	NC	
<b>ciclopentenona</b>	<b>C5H6O</b>	<b>9,15</b>	<b>5,14</b>	<b>906</b>	<b>2,50</b>	<b>NC</b>	
C1 ciclopentenona	C6H10O	9,45	4,38	883	0,10	NC	
C1 furanona	C5H6O2	10,05	5,23	813	0,03	NC	
C2 ciclopentenona	C7H10O	10,35	4,55	810	0,17	NC	
heptanona	C7H14O	10,50	3,91	789	0,03	NC	
ciclopentenodiona	C5H4O2	10,80	5,79	854	0,06	NC	
metoxi pentanona	C6H12O2	10,95	3,90	617	0,13	NC	
ciclohexanona	C6H10O	10,95	5,20	924	0,06	NC	

<b>C1 ciclopentenona</b>	<b>C6H8O</b>	<b>11,25</b>	<b>5,52</b>	<b>957</b>	<b>8,75</b>	<b>NC</b>	
heptenona	C7H12O	11,85	4,36	810	0,05	NC	
heptenona	C7H12O	12,15	4,53	817	0,03	NC	
ciclohexenona	C6H8O	12,30	6,15	915	0,12	NC	
C1 ciclopentenil etanona	C8H12O	12,45	4,71	861	0,07	NC	
C2 ciclopentanona	C7H12O	12,45	5,03	826	0,03	NC	
<b>C2 ciclopentenona</b>	<b>C7H10O</b>	<b>12,45</b>	<b>5,25</b>	<b>842</b>	<b>1,83</b>	<b>NC</b>	
hidróxi hexanona	C6H12O2	12,60	4,29	814	0,01	NC	
C2 ciclopentanona	C7H12O	13,20	5,28	854	0,03	NC	
heptadienona	C7H10O	13,50	5,79	838	0,01	NC	
heptadienona	C7H10O	13,65	5,00	779	0,04	NC	
C1 ciclopentenona	C6H8O	13,80	6,45	947	0,75	NC	
C3 ciclopentenona	C8H12O	13,95	5,51	883	0,89	NC	
piranona	C5H4O2	14,25	7,74	689	0,02	NC	
C1 furanona	C5H6O2	14,40	7,65	759	0,08	NC	
C1 ciclohexenona	C7H10O	14,85	6,10	818	0,23	NC	
Octenona	C8H14O	15,30	6,93	851	0,03	1009	
1-propanona 1-(2-furanil)	C7H8O2	15,45	6,06	866	0,12	1012	1008
C2 ciclohexenona	C8H12O	15,75	6,86	774	0,17	1019	
1-(1-ciclohexenil) etanona	C8H12O	16,20	5,56	793	0,24	1028	1023
C2 ciclopentenona	C7H10O	16,20	6,43	845	0,09	1028	
1,2-ciclopentanodiona, 3-metil	C6H8O2	16,50	6,34	656	0,05	1035	1043
2-ciclohexeno- 1,4-diona	C6H6O2	16,50	7,23	809	0,04	1035	1032
C2 furanodiona	C6H6O3	16,80	7,52	703	0,02	1041	
ciclohexenil etanona	C8H12O	16,95	5,93	805	0,09	1044	
2-ciclopenten-1-ona - 2,3-dimetil	C7H10O	16,95	6,51	856	0,60	1044	1043
C1 ciclohexenona	C7H10O	17,85	6,92	843	0,01	1064	
ciclohexenil etanona	C8H12O	18,00	5,94	837	0,23	1067	
acetofenona	C8H8O	18,00	6,92	948	0,92	1067	1063

C2 ciclohexenona	C8H12O	18,60	6,26	617	0,03	1080	
C2 ciclohexenona	C7H10O	18,90	6,83	823	0,02	1086	
C2 ciclohexenona	C8H12O	19,20	6,19	700	0,04	1093	
ciclohexenil etanona	C8H12O	19,20	6,32	696	0,14	1093	
C2 ciclohexadienona	C8H8O2	19,95	7,08	723	0,02	1109	
fenil 2-propanona	C9H10O	21,00	7,12	844	0,02	1132	1124
C1 acetofenona	C9H10O	21,30	6,80	789	0,04	1138	
hidróxi acetofenona	C8H8O2	22,50	7,24	850	0,00	1164	
hidróxi acetofenona	C8H8O2	22,65	7,16	844	0,02	1167	
4-metil-acetofenona	C9H10O	23,10	6,94	810	0,05	1177	1183
C1 acetofenona	C9H10O	25,35	6,09	622	0,01	1225	
2- hidróxi- 2-metil acetofenona	C9H10O2	26,70	6,70	683	0,01	1254	1254
dihidro pentanolona	C8H8O	31,35	6,55	808	0,04	1358	
fenil butanona	C10H12O	35,40	6,63	702	0,01	1455	
<b>Cetonas</b>	<b>63 compostos</b>				<b>30,62</b>		
butanoato de metila	C5H8O2	7,05	3,02	848	0,10	NC	
hidróxi propanoato de etila	C5H10O3	12,75	4,40	697	0,02	NC	
furoato de metila	C6H6O3	13,95	6,11	881	0,65	NC	
acetato de fenila	C8H8O2	17,70	6,36	797	0,05	1061	1068
benzoato de metila	C8H8O2	19,35	6,42	857	0,04	1096	1092
propanoato de metila	C4H8O2	6,15	2,54	913	1,21	NC	
<b>Ésteres</b>	<b>6 compostos</b>				<b>2,07</b>		
isobutil éter	C8H18O	13,95	5,36	752	0,01	NC	
<b>furano</b>	<b>C4H4O</b>	<b>5,70</b>	<b>2,09</b>	<b>758</b>	<b>1,57</b>	<b>NC</b>	
C1 furano	C5H6O	6,15	2,39	900	0,27	NC	
tetrahydro furano	C4H8O	6,45	2,52	871	0,02	NC	
C2 furano	C6H8O	9,30	4,29	793	0,22	NC	
C2 furano	C6H8O	10,50	5,08	803	0,38	NC	
C3 furano	C7H10O	11,25	5,34	803	0,12	NC	
<b>acetil furano</b>	<b>C6H6O2</b>	<b>11,55</b>	<b>5,51</b>	<b>901</b>	<b>2,23</b>	<b>NC</b>	

2-acetil-5-metil furano	C7H8O2	16,80	6,42	869	0,03	1038	1039
propil furano	C7H10O	16,80	7,58	647	0,03	1041	
dihidro benzofurano	C8H8	18,60	6,92	853	0,10	1080	
3-acetil-2,5-dimetil furano	C8H10O2	18,90	6,05	763	0,02	1086	1103
C1 dihidro benzofurano	C9H10O	19,95	6,43	700	0,05	1109	
4,7-dimetil benzofurano	C10H10O	24,90	6,41	737	0,01	1215	1220
metóxi benzofurano	C9H8O2	27,15	7,93	845	0,12	1264	
dihidro benzodioxin	C8H8O2	22,80	7,93	864	0,05	1170	
dioxolano	C3H6O2	29,10	2,96	665	0,00	1306	
benzodioxole	C7H6O2	15,00	6,07	848	0,71	1003	
1-metóxi, 3-metil benzeno	C8H10O	15,90	5,52	879	0,30	1022	1028
metóxi benzeno	C7H8O	11,55	5,02	925	0,24	NC	
dihidro benzofurano	C8H8O	29,25	7,21	810	0,85	1310	
<b>Éteres</b>	<b>21 compostos</b>				<b>7,33</b>		
<b>fenol</b>	<b>C6H6O</b>	<b>14,25</b>	<b>5,60</b>	<b>942</b>	<b>3,78</b>	<b>NC</b>	
<b>2-metil fenol</b>	<b>C7H8O</b>	<b>17,40</b>	<b>6,00</b>	<b>940</b>	<b>4,79</b>	<b>1054</b>	<b>1054</b>
<b>3-metil fenol</b>	<b>C7H8O</b>	<b>18,45</b>	<b>6,02</b>	<b>937</b>	<b>2,55</b>	<b>1077</b>	<b>1077</b>
2,6-dimetil fenol	C8H10O	19,95	6,29	928	0,96	1109	1116
C2 fenol	C8H10O	21,45	6,09	890	0,33	1141	
C1 fenol	C7H8O	21,60	4,90	747	0,17	1144	
<b>2,4-dimetil fenol</b>	<b>C8H10O</b>	<b>21,75</b>	<b>6,27</b>	<b>868</b>	<b>1,31</b>	<b>1148</b>	<b>1149</b>
3,5-dimetil fenol	C8H10O	23,25	6,55	723	0,02	1180	1171
C3 fenol	C9H12O	23,55	6,44	851	0,04	1186	
3,4-dimetil fenol	C8H10O	24,15	5,34	727	0,01	1199	1193
2,3-dimetil fenol	C8H10O	24,15	6,50	821	0,04	1199	1181
C2 fenol	C8H10O	24,45	6,42	613	0,14	1206	
2,4,6-trimetil fenol	C9H12O	24,45	6,45	901	0,18	1206	1204
C3 fenol	C9H12O	25,65	6,23	882	0,03	1232	
2-etil-6-metil fenol	C9H12O	26,70	6,13	601	0,01	1254	1236
C3 fenol	C9H12O	27,45	6,57	844	0,03	1270	

C4 fenol	C10H14O	27,90	6,44	732	0,00	1280	
alilfenol	C9H10O	28,35	6,36	809	0,03	1290	
<b>Fenóis</b>	<b>18 compostos</b>				<b>14,43</b>		
<b>hidrocarboneto alifático</b>		<b>6,00</b>	<b>2,26</b>	<b>915</b>	<b>3,56</b>	<b>NC</b>	
hidrocarboneto alifático		6,30	2,32	804	0,50	NC	
hidrocarboneto alifático		6,45	2,35	904	0,29	NC	
hidrocarboneto aromático		6,45	2,64	780	0,84	NC	
<b>hidrocarboneto alifático</b>		<b>6,60</b>	<b>2,42</b>	<b>913</b>	<b>1,44</b>	<b>NC</b>	
hidrocarboneto alifático		7,05	2,55	844	0,28	NC	
<b>hidrocarboneto aromático</b>		<b>7,65</b>	<b>3,15</b>	<b>895</b>	<b>1,66</b>	<b>NC</b>	
hidrocarboneto alifático		7,95	2,69	798	0,38	NC	
hidrocarboneto alifático		8,85	4,16	753	0,02	NC	
hidrocarboneto alifático		11,25	4,88	839	0,04	NC	
hidrocarboneto aromático		14,70	4,67	764	0,02	NC	
hidrocarboneto alifático		14,85	3,23	660	0,00	NC	
hidrocarboneto alifático		15,00	5,11	662	0,03	1003	
<b>hidrocarboneto alifático</b>		<b>15,00</b>	<b>5,99</b>	<b>895</b>	<b>1,00</b>	<b>1003</b>	
hidrocarboneto alifático		16,20	6,51	821	0,05	1028	
1-propenil benzeno	C9H8	16,95	6,05	629	0,01	1044	1058
1-metil indano	C10H12	18,90	5,27	748	0,01	1086	1085
hidrocarboneto aromático		19,20	5,34	813	0,03	1093	
undecano	C11H24	19,50	3,42	779	0,01	1099	1100
naftaleno	C10H8	23,40	7,33	914	0,12	1183	1173
dodecano	C12H26	24,15	3,56	882	0,03	1199	1200
hidrocarboneto alifático		26,25	3,47	608	0,01	1244	
hidrocarboneto alifático		26,55	3,47	706	0,02	1251	
hidrocarboneto alifático		27,60	3,49	853	0,36	1273	
hidrocarboneto alifático		28,50	3,47	823	0,04	1293	
1-metil naftaleno	C11H10	28,50	7,34	823	0,00	1293	1307
hidrocarboneto alifático		28,80	3,65	895	0,03	1299	

hidrocarboneto alifático		29,10	3,64	645	0,01	1306	
2-metil naftaleno	C11H10	29,25	7,67	855	0,05	1310	1313
hidrocarboneto alifático		29,40	3,67	639	0,02	1313	
hidrocarboneto alifático		30,00	3,54	867	0,08	1327	
hidrocarboneto alifático		30,75	3,56	870	0,02	1344	
hidrocarboneto alifático		32,85	3,89	919	0,03	1392	
hidrocarboneto alifático		35,25	3,66	601	0,01	1451	
hidrocarboneto alifático		36,90	3,99	696	0,00	1492	
hidrocarboneto aromático		37,95	7,16	630	0,01	1518	
hidrocarboneto aromático		38,10	7,09	726	0,02	1522	
<b>Hidrocarbonetos</b>	<b>37 compostos</b>				<b>11,02</b>		
C4 amina	C2H7N	5,40	2,05	922	0,06	NC	
C2 isoxazole	C5H7NO	7,95	3,49	771	0,02	NC	
C1 nitro benzeno	C7H7NO2	27,15	6,64	800	0,37	1264	
isopropil benzil amina	C10H15N	33,00	7,06	774	0,02	1396	
<b>Nitrogenados</b>	<b>4 compostos</b>				<b>0,46</b>		
					<b>100,00</b>		

**NC:** índice de retenção não calculado