



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ



**Pirólise da fibra da casca de coco:
caracterização do bio-óleo antes e após a
aplicação de dois processos de melhoramento**

TIAGO SCHENA

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Janeiro de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TIAGO SCHENA

**Pirólise da fibra da casca de coco:
caracterização do bio-óleo antes e após a
aplicação de dois processos de melhoramento**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Elina Bastos Caramão

Porto Alegre, janeiro de 2015

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

A presente Dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações, às quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de agosto de 2012 a novembro de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Prof^a Dr^a. Elina Bastos Caramão.

Prof^a Dr^a Elina Bastos Caramão
Orientadora

Tiago Schena
Mestrando

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) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elina Bastos Caramão

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Cecília Vaz de Campos
Universidade Tiradentes (SE)

Profa. Dra. Maria Inês Soares Melecchi
Colégio Militar de Porto Alegre - CMPA

Profa. Dra. Maria Elisabete Machado
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Rosângela Assis Jacques
PPGQ- Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider
Coordenador do PPGQ

“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e amigos que sempre estiveram comigo nesta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao final desta caminhada agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente estiveram me apoiando neste período.

Primeiramente agradeço a minha família, pais (Miguel Ângelo Schena e Dari José Vallandro), mães (Adelite Dalla Vecchia Schena e Terezina Oliva Vallandro) e irmão (Lucas Schena) pela força, compreensão e apoio prestados durante essa etapa.

Agradeço a Profa. Dra. Elina Bastos Caramão por me receber em seu grupo de pesquisa aceitando o desafio de compartilhar seu conhecimento ao ser minha orientadora. Agradeço a Profa. Dra. Rosângela Assis Jacques pela co-orientação e a Profa. Dra. Cláudia Alcaraz Zini pelos ensinamentos e atenção.

Sou muito grato a todos os pesquisadores do LAAO, Maria Elisabete Machado, Bruna Onorevoli, Fernando C. Fontanive, Thiago Bjerck, Débora Tomasini, pela troca de conhecimentos e auxílio durante este período. Um agradecimento especial a Carmem Tatiane Primaz e Eliane Lazzari, pelas palavras de conforto, por compartilhar ideias em comum, pela troca de conhecimentos, pelas horas de estudo... enfim, pela enorme amizade que construímos.

A todos IC's do laboratório LAAO, especialmente a Natalia Sperotto, Itallo Nebenzahl, Victória Isoppo pelo auxílio, empenho e comprometimento.

Ao Prof. Dr. Claudio Dariva e Prof. Dr. Elton Franceschi, Profa Dra. Laíza Canielas Krause pela oportunidade de conhecer novas técnicas na Universidade Tiradentes, em Aracaju, e seus ensinamentos.

Ao Mozart Daltro pelo auxílio e amizade e, Anderson Alles de Jesus pelos ensinamentos.

A Profa Dra Maria Cecília Vaz de Campos, pelos ensinamentos e amizade.

Aos meus amigos, que sempre estiveram presentes.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e aos professores do Programa de Pós Graduação em Química pela contribuição à minha formação.

Aos professores membros da Banca de Avaliação deste trabalho por aceitar o convite e suas valiosas contribuições.

À CNPq e a CAPES, pelo financiamento.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O MESTRADO

a) Trabalhos apresentados em congressos internacionais:

1. TIAGO SCHENA; ALLAN DOS S. POLIDORO; CLAUDIO DARIVA, ANDERSON, MOZART DALTRO BISPO; ROSÂNGELA A. JACQUES; LAÍZA C. KRAUSE, ELINA B. CARAMÃO. “Extraction and characterization of coconut shell fiber by GC/qMS”. Apresentação de pôster no 15th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, ExTech-2013, João Pessoa, Brasil.

2. TIAGO SCHENA, ELIANE LAZZARI, CARMEM T. PRIMAZ, MOZART D. BISPO, LAIZA C. KRAUSE, ROSANGELA A. JACQUES, ELINA B. CARAMÃO. “GCxGC -TOFMS in the characterization of bio oil from pyrolysis of agroindustrial residue:

(3) Coconut fibers: influence of triglycerides on the composition of bio oil.” Apresentação de pôster no 11th no GCxGC Symposium em 2014, Riva del Garda, Itália.

3. ELIANE LAZZARI, CLÁUDIA ANDREA L. CARDOSO, TIAGO SCHENA, CARMEM T. PRIMAZ, ELINA B. CARAMÃO. “GCxGC -TOFMS in the characterization of bio oil from pyrolysis of agroindustrial residue: (1) Mango.” Apresentação de pôster no 11th no GCxGC Symposium em 2014, Riva del Garda, Itália.

4. CARMEM T. PRIMAZ, TIAGO SCHENA, ELIANE LAZZARI, MOZART D. BISPO, LAIZA C. KRAUSE, CLAUDIO DARIVA, MARIA CECÍLIA V. de CAMPOS, ELINA B. CARAMÃO. “GCxGC -TOFMS in the characterization of bio oil from pyrolysis of agroindustrial residue: (4) Coffee ground.” Apresentação de pôster no 11th no GCxGC Symposium em 2014, Riva del Garda, Itália.

5. NATHALIA LIMA, TIAGO SCHENA, ELINA CARAMÃO, ISABEL FORTES, VANYA M. PASA. “Study and characterization of the chemical composition of bio oils obtained through catalytic pyrolysis of sugar cane bagasse via GC/MS and GCxGC /TOF–MS”. Apresentação de pôster no 11th no GCxGC Symposium em 2014, Riva del Garda, Itália.

6. EDSON G. ROCHA, TIAGO SCHENA, ELINA CARAMÃO, ISABEL FORTES. “study and characterization of the chemical composition of bio -oils obtained from different soaps from macauba fruit oils via GC/MS and GCxGC /TOF-MS”. Apresentação de pôster no 11th no GCxGC Symposium em 2014, Riva del Garda, Itália.

7. JUCIARA NASCIMENTO, ROBERTA M. SANTOS, TIAGO SCHENA, JORGE HENRIQUE C. REIS, AGLAEVERTON O. SANTOS, ELINA B. CARAMÃO, MARIA CECÍLIA V. DE CAMPOS, LISIANE S. FREITAS. “GCxGC-TOFMS in the characterization of bio-oil from pyrolysis of agroindustrial residues: (2) guava seeds”.

Apresentação de pôster no 11th no GCxGC Symposium em 2014, Riva del Garda, Itália.

8. ELISANGELA B. DA SILVA, DENISSON SANTOS, TIAGO SCHEANA, ELINA B. CARAMÃO, CLÁUDIO DARIVA, MARIA CECILIA V. DE CAMPOS, ALEXANDRE F. SANTOS, MONTSERRAT FORTUNY. “Evaluation of the demulsification of heavy crude oil emulsions by GC/ QMS”. Apresentação de pôster no 11th no GCxGC Symposium em 2014, Riva del Garda, Itália.

9. ELIANE LAZZARI, CLÁUDIA A.L. CARDOSO, TIAGO SCHEANA, CARMEM T. PRIMAZ, GABRIELA P. MACIEL, ELINA B. CARAMAO. “Application of GCxGC /TOFMS in the chemical characterization of bio-oils from fast pyrolysis of mango industrial residues”. Apresentação de poster no XV Congreso Latinoamericano de Cromatografía y Técnicas Afines em 2014, Cartagena de Indias, Colombia

10. CARMEM T. PRIMAZ, ELIANE LAZZARI, TIAGO SCHEANA, ELINA B. CARAMÃO, MARIA INÊS S. MELECCHI, MARIA REGINA A. RODRIGUES. “Pressure fractionation of bio-oil from spent coffee grounds and analysis by GC/qMS”. Apresentação de pôster no 30th International Symposium on Chromatography, 2014, Salzburg , Áustria.

b) artigos submetidos:

1. Tomasini, D.; Bispo, M.D.; Schena, T.; Krause L. C.; Caramão, E.B., “Fractionation of coconut fiber bio-oil using ion exchange resin and characterization by two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry (GCxGC/TOFMS)”. Journal of Chromatography A.

2. Lazzari, E.; Schena, T.; Primaz, C.T.; Machado, M.E.; Cardoso, C A.L.; Caramão, E.B., “Pyrolysis from residues of the mango and characterization of the bio-oil by gas chromatography”. Renewable Energy.

c) artigo publicado:

1. Almeida, T.; Bispo, M. D.; Cardoso, A. R. T.; Migliorini, M. V.; Schena, T.; Campos, M. C. V.; Machado, M. E.; López, J. A.; Krause, L. C.; Caramão, E. B., Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 61, p.6812–6821, 2013;

SUMÁRIO

	Pag.
DECLARAÇÃO DE AUTORIA	iii
DEDICATÓRIA	vi
AGRADECIMENTOS	vii
PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O MESTRADO	viii
SUMÁRIO	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	2
2. OBJETIVOS	6
2.1 Objetivo geral	6
2.2 Objetivos específicos	6
3. REVISÃO DA LITERATURA	8
3.1 Definição e composição da biomassa	8
3.2 Compostos orgânicos extraíveis (extratos)	11
3.3 Pirólise	13
3.3.1 Bio-óleo	14
3.3.2 Técnicas de <i>upgrading</i> aplicadas a bio-óleo	15
3.4 O coqueiro (<i>cocos nucifera Linn</i>) e o fruto do coqueiro	19
3.4.1 Resíduo de coco	21
3.5 Principais técnicas de caracterização de bio-óleos e derivados	23
3.5.1 Análise termogravimétrica	23
3.5.2 Espectroscopia de infravermelho	24
3.5.3 Cromatografia gasosa	25
4. EXPERIMENTAL	29
4.1 Amostras	29
4.2 Materiais e reagentes	29
4.3 Métodos de extração da fibra da casca do coco	30
4.3.1 Soxhlet	30
4.3.2 Ultrassom	31
4.3.3 Cálculo de rendimento dos extratos	31
4.4 Pirólise	32
4.4.1 Separação líquido-líquido do bio-óleo e extração alcalina do bio-óleo bruto	34
4.5 Caracterização da biomassa, bio-óleo e frações da fibra da casca do coco	36
4.5.1 Análise termogravimétrica	36
4.5.2 Espectroscopia no infravermelho	36
4.5.3 Cromatografia gasosa monodimensional	36
4.5.4 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente	38
4.5.5 Processamento de dados e classificação dos compostos	39
5. RESULTADOS	43
5.1 Caracterização prévia da biomassa e resíduos de pirólise	43
5.1.1 Análise termogravimétrica	43
5.1.2 Análise de infravermelho	45
5.2 Extrações das fibras da casca de coco	46
5.2.1 Rendimentos	46
5.2.2 Caracterização dos extratos por cromatografia gasosa monodimensional	47

	Pag.
5.2.3 Caracterização do extrato ultrassônico por cromatografia gasosa bidimensional abrangente	51
5.3 Pirólise da fibra da casca de coco	54
5.3.1 Rendimento em massa	54
5.3.2 Análise dos produtos da fibra de coco não extraída	56
5.3.2.1 Extração alcalina do bio-óleo e extração da fase aquosa	56
5.3.2.2 Análise prévia dos produtos da pirólise por infravermelho	57
5.3.2.3 Análise cromatográfica monodimensional (GC/qMS)	59
5.3.2.4 Análise cromatográfica bidimensional abrangente (GC×GC /TOFMS)	68
5.3.2.4.1 Bio-óleo bruto	68
5.3.2.4.2 Fração orgânica da fase aquosa	72
5.3.2.4.3 Fração ácida	75
5.3.2.4.4 Fração neutra	78
5.3.2.4.5 Distribuição espacial através de Gráficos de Dispersão para os compostos analisados por GC×GC/TOFMS	81
5.3.3 Análise dos produtos da pirólise da fibra extraída (GC×GC /TOFMS)	95
5.4 Resolução da GC×GC/TOFMS	99
6. CONCLUSÕES	106
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
9. ANEXO A	118
10. ANEXO B	124

LISTA DE TABELAS

	Pag.	
Tab. I	Constantes de dissociação ácida (pKa) das principais classes de componentes presentes em bio-óleos	18
Tab. II	Propriedades da fibra de coco	21
Tab. III	Identificação dos compostos presentes na amostra de extratos de fibra da casca de coco utilizando os métodos de ultrassom e Soxhlet, segunda análise cromatográfica monodimensional	49
Tab. IV	Compostos majoritários no extrato ultrassônico analisado por GC×GC/TOFMS	54
Tab. V	Comparação dos produtos da pirólise de coco com diferentes biomassas	56
Tab. VI	Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo bruto da fibra de casca de coco e frações ácida, neutra e orgânica da fase aquosa, analisadas por cromatografia gasosa monodimensional	62
Tab. VII	Relação de área para as diferentes classes de compostos presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco e suas frações	66
Tab. VIII	Relação dos compostos majoritários das amostras do bio-óleo e suas frações.	67
Tab. IX	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes na amostra de bio-óleo bruto analisada por GC×GC/TOFMS.	70
Tab. X	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes na amostra da fração orgânica da fase aquosa analisada por GC×GC/TOFMS	74
Tab. XI	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes na amostra da fração ácida proveniente da extração alcalina do bio-óleo analisada por GC×GC/TOFMS	77
Tab. XII	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes na amostra da fração neutra proveniente da extração alcalina do bio-óleo analisada por GC×GC/TOFMS	80
Tab. XIII	Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos identificadas nas amostras de bio-óleo da fibra sem extair, extraída por ultrassom e por Soxhlet segunda análise por GC×GC/TOFMS	97
Tab. XIV	Número de picos tentativamente identificados por ¹ D-GC e ² D-GC	103
Tab. A1	Identificação dos constituintes do extrato ultrassônico por GC×GC /TOFMS	119
Tab. A2	Rendimentos em massa para o processo de pirólise	123
Tab. B1	Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo da fibra da casca de coco e de suas frações analisados por GC×GC/TOFMS	125
Tab. B2	Identificação dos compostos presentes nas amostra de bio-óleo de fibra de casca de coco sem extrair e bio-óleos da fibra extraída por Soxhlet e ultrassom analisados por GC×GC/TOFMS	145

LISTA DE FIGURAS

	Pag.	
Fig. 1	Estrutura da celulose	8
Fig. 2	Monossacarídeos presentes na hemicelulose	9
Fig. 3	Estrutura da lignina	10
Fig. 4	Fluxograma do processo de extrações líquido-líquido empregadas por Dharani D. Das e colaboradores	19
Fig. 5	Corte longitudinal do coco mostrando a sua estrutura	20
Fig. 6	Curvas de TG e DTG dos compostos presentes na biomassa	24
Fig. 7	Sistema de cromatografia gasosa bidimensional abrangente: A – injetor; B – coluna da 1ª dimensão; C – coluna da 2ª dimensão; D – modulador; E – detector	26
Fig. 8	Esquema da produção da fibra da casca de coco	29
Fig. 9	Esquema da extração por ultrassom	31
Fig. 10	Reator de pirólise utilizado neste estudo. a) Partes do reator de quartzo: I) parte externa (entrada do gas inerte), II) compartimento onde fica a amostra, III) compartimento do termopar; b) Reator de quartzo; C) Esquema completo do forno de pirólise rápida e suas conexões	33
Fig. 11	Reação entre cloreto férrico e fenóis	34
Fig. 12	Fluxograma empregado para a separação líquido-líquido dos bio-óleos (a) e para a separação dos compostos hidroxilados do bio-óleo bruto (b)	35
Fig. 13	Fluxograma da parte experimental	41
Fig. 14	Derivadas da análise termogravimétrica (DTG) das amostras de fibra da casca de coco e fibra da casca de coco extraída por Soxhlet e ultrassom	43
Fig. 15	Análise termogravimétrica e derivada da análise termogravimétrica da fibra da casca de coco não extraída	44
Fig. 16	Espectros de Infravermelho (a) da fibra da casca de coco bruta e (b) resíduo da pirólise da fibra da casca de coco bruta	46
Fig. 17	Cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/qMS dos extratos da fibra da casca de coco obtidos pelos métodos de (a) ultrassom e (b) Soxhlet	48
Fig. 18	Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual dos extratos obtidos por ultrassom e Soxhlet por cromatografia gasosa monodimensional acoplada a espectrometria de massas GC/qMS	48
Fig. 19	Diagramas em cores para a análise cromatográfica bidimensional do extrato obtido por ultrassom. (a) Diagrama bidimensional e (b) Diagrama tridimensional da parte contendo os compostos identificados	52
Fig. 20	Análise qualitativa e semiquantitativa do extrato ultrassônico por GC×GC/TOFMS: (a) Gráfico de dispersão com as principais classes de composto identificados e (b) Gráfico semiquantitativo com as áreas percentuais obtidas para cada classe de compostos identificadas	53
Fig. 21	Rendimento dos diferentes produtos da pirólise da fibra de casca de coco: fibra bruta, fibra extraída por ultrassom e fibra extraída por Soxhlet	55
Fig. 22	Espectros de Infravermelho das amostras obtidas via pirólise (a) bio-óleo bruto; (b) fração ácida; (c) fração neutra e (d) fração orgânica de fase aquosa	58
Fig. 23	Cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/qMS (a) do bio-óleo, (b) da fração ácida, (c) da fração neutra e (d) da fração orgânica da fase aquosa obtidos via pirólise	61

	Pag.	
Fig. 24	Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual, no bio-óleo e frações, segundo a análise por GC/qMS	66
Fig. 25	Diagramas de cores para a análise do bio-óleo bruto de fibra de casca de coco utilizando GC×GC/TOFMS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional.	69
Fig. 26	Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de picos do bio-óleo bruto da fibra da casca de coco segundo a análise por GC×GC/TOFMS	70
Fig. 27	Comparação entre a distribuição das classes de compostos em termos de área percentual do bio-óleo da fibra da casca de coco realizado neste trabalho e por Almeida et. al segundo a análise por GC×GC/TOFMS	71
Fig. 28	Resultado da análise da fração orgânica da fase aquosa utilizando GC×GC/TOFMS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional	73
Fig. 29	Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de picos da fração orgânica da fase aquosa segundo a análise por GC×GC/TOFMS	74
Fig. 30	Resultado da análise da fração ácida proveniente da extração alcalina do bio-óleo utilizando GC×GC/TOFMS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional	76
Fig. 31	Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de picos da fração ácida proveniente da extração alcalina do bio-óleo segundo a análise por GC×GC/TOFMS	77
Fig. 32	Mecanismo ceto-enólico	78
Fig. 33	Resultado da análise da fração neutra proveniente da extração alcalina do bio-óleo utilizando GC×GC/TOFMS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional	79
Fig. 34	Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de picos da fração neutra proveniente da extração alcalina do bio-óleo segundo a análise por GC×GC/TOFMS	80
Fig. 35	Distribuição espacial para todos os compostos identificados por classe presentes no bio-óleo de fibra de casca de coco (a) e fração orgânica da fase aquosa (b) analisados por GC×GC/TOFMS	82
Fig. 36	Distribuição espacial para todos os compostos identificados por classe presentes na fração ácida (a) e fração neutra (b) obtidas através da extração alcalina do bio-óleo de fibra de casca de coco (a) analisados por GC×GC/TOFMS	83
Fig. 37	Distribuição espacial para os compostos pertencentes a classe de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a) e fração neutra (b) analisados por GC×GC/TOFMS	85
Fig. 38	Distribuição espacial para a classe de ácidos presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração ácida (b) e fração orgânica da fase aquosa (c) analisados por GC×GC/TOFMS	86
Fig. 39	Distribuição espacial para os compostos pertencentes a classe de cetonas presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a) fração orgânica da fase aquosa (b) fração ácida (c) e fração neutra (d) analisadas por GC×GC/TOFMS	90
Fig. 40	Distribuição espacial para as classes de ésteres e nitrogenados presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração neutra (b) e fração orgânica da fase aquosa (c) analisados por GC×GC/TOFMS	91
Fig. 41	Distribuição espacial para os compostos pertencentes a classe de fenóis presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração ácida (b) e fração orgânica da fase aquosa (c) analisadas por GC×GC/TOFMS	92
Fig. 42	Distribuição espacial para os compostos pertencentes as classes de aldeídos e éteres presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração neutra (b) e fração orgânica da fase aquosa (c) analisadas por GC×GC/TOFMS	93

	Pag.	
Fig. 43	Distribuição espacial para os compostos pertencentes as classes de álcoois, derivados de açúcares, anidridos e sulfurados presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a) e fração orgânica da fase aquosa (b) analisadas por GC×GC/TOFMS	94
Fig. 44	Diagrama tridimensional das análises do bio-óleo da fibra da casca de coco (a), bio-óleo da fibra extraída por ultrassom (b) e Soxhlet (c) utilizando o sistema GC×GC/TOFMS	96
Fig. 45	Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual dos bio-óleos da fibra da casca de coco, da fibra extraída por ultrassom e da fibra extraída por Soxhlet, segunda a análise por GC×GC/TOFMS	97
Fig. 46	Mecanismos de decomposição de glicerídeos em hidrocarbonetos durante o processo pirolítico	98
Fig. 47	Diagramas de cores 2D e 3D da fração neutra originada do processo de extração alcalina, obtidos por GC×GC/TOFMS	100
Fig. 48	Exemplo de resolução na GC×GC: ampliação de região do diagrama 3D obtido pela análise do bio-óleo da fibra da casca de coco através de GC×GC/TOFMS, demonstrando a separação na ² D de compostos que se apresentam coeluídos na ¹ D	101
Fig. 49	Exemplo de deconvolução espectral para três picos coeluídos	102
Fig. 50	Exemplo de resolução na GC×GC: ampliação de região do diagrama 3D obtido pela análise da fração alcalina obtida pelo processo de extração alcalina através de GC×GC/TOFMS, demonstrando a separação na ² D de compostos que se apresentam coeluídos na ¹ D	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

¹D: Primeira dimensão

²D: Segunda dimensão

¹t_R: Tempo de Retenção na Primeira Dimensão

²t_R: Tempo de Retenção na Segunda Dimensão

DTG: Derivada Primeira da Análise de TGA

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FA: Fase aquosa

FTIR: Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform-Infrared*)

FID: Detector de Ionização em Chama (*Flame Ionization Detector*)

GC: Cromatografia em Fase Gasosa (*Gas Chromatography*)

GCxGC: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (*Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography*)

IR: Infravermelho

LLE: Extração Líquido-Líquido

LTPRI: Índice de retenção por programação linear de temperaturas (*Linear temperature programmed retention index*)

LTPRI_{exp}: Índice de retenção obtido experimentalmente

LTPRI_{lit}: Índice de retenção descrito na literatura

pH: potencial hidrogeniônico

pKa: logaritmo inverso da constante de dissociação ácida (K_a)

qMS: Detector de Espectrometria de Massas com analisador Quadrupolar (*quadrupole mass spectrometry*)

SPE: Extração em Fase Sólida

TGA: Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)

TIC: Cromatogramas do Íon Total (*Total Ion Chromatogram*)

TOFMS: Detector de Espectrometria de massas com analisador por Tempo De Voo (*Time-Of-Flight Mass Spectrometry*)

RESUMO

Uma alternativa de aproveitamento da fibra da casca do coco verde (*Cocos nucifera L. var. nana.*) é a geração de bio-óleo através do processo de pirólise, o qual é aplicado neste trabalho. Também foram empregados dois tipos de processos de *upgrading* (melhoramento das qualidades) do bio-óleo produzido. O primeiro processo consiste na extração alcalina, usando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) para gerar uma fração ácida e uma fração neutra. A fração ácida apresenta uma elevada quantidade de compostos fenólicos, podendo ser utilizada na produção de derivados químicos. Em contrapartida, a fração neutra pode ser indicada como aditivo para combustíveis (hidrocarbonetos) ou como fonte de matéria prima para a indústria de cetonas e aldeídos. O outro processo de *upgrading* utilizado foi a extração de alguns compostos da fibra de coco antes do processo de pirólise. Nesta etapa utilizou-se o ultrassom e a extração com Soxhlet tendo o hexano como solvente extrator. O principal objetivo foi a retirada de glicerídeos, ácidos e ésteres que tendem a não se decompor termicamente, produzindo um bio-óleo de menor qualidade. A principal característica dos bio-óleos gerados neste processo foram os baixos teores de hidrocarbonetos, ésteres e ácidos graxos e elevados teores de fenóis, de forma similar à fração ácida, sendo indicado para indústrias de resinas fenol-formaldeído e flavorizantes na indústria alimentícia. Em ambos os processos, a técnica de cromatografia gasosa bidimensional abrangente comprovou a grande eficiência na caracterização das amostras.

ABSTRACT

An alternative utilization to coconut shell fiber (*Cocos nucifera L. var. Nana.*) is the generation of bio-oil by pyrolysis process, which is applied in this work. Were also employed two types of upgrading processes (improvement of quality) of the produced bio-oil. The first process consists in the alkaline extraction, using a sodium hydroxide solution (NaOH) to generate an acidic fraction and a neutral fraction. The acid fraction has a high amount of phenolic compounds, indicating its potential use in the production of chemical derivatives. In contrast, the neutral fraction may be indicated as an additive to fuels (hydrocarbons) or as raw material source to ketone and aldehyde industries. The other upgrading process was the extraction of some compounds presents in coconut fiber before pyrolysis. In this step was used ultrasound and Soxhlet extraction with hexane as solvent extractor. The main objective is the removal of glycerides, acids and esters, which does not tend to suffer a thermal decomposition, producing a lower quality bio-oil. The main characteristic of bio-oil obtained from this process were low levels of hydrocarbons, esters and fatty acids and high levels of phenols, like the acidic fraction, being indicated for phenol-formaldehyde resins industries and flavorings in food industry. In both processes, GCxGC proves to be highly efficient for the total characterization of the samples.

1. Introdução

1. INTRODUÇÃO

A biomassa pode ser definida como todo recurso renovável que provém da matéria orgânica, de origem vegetal ou animal visando principalmente a produção de energia térmica e energia elétrica (para demandas isoladas de rede elétrica) ⁽¹⁾. O aumento de sua utilização tem como principal vantagem a redução no consumo de combustíveis fósseis como, por exemplo, o petróleo.

Existem diversas rotas para a produção de energia através da biomassa, com extensa variedade de culturas plantadas exclusivamente para a obtenção de biomassa ^(2,10). Entre as biomassas de resíduos urbanos, o reaproveitamento da casca de coco pode ser considerado uma das mais importantes no contexto da geração de resíduos nas regiões litorâneas do Brasil, devido, principalmente, ao grande volume gerado.

O Brasil é o 4º maior produtor mundial de coco, com produção aproximada de 2 milhões de toneladas, numa área de 267 mil ha de coqueiros⁽⁴⁾. As maiores plantações e consumo de coco concentram-se no Nordeste, as áreas de cultivo estão localizadas na faixa litorânea. Favorecida pelas condições de tropicalidade climática, a região detém aproximadamente 74 % da produção. Sergipe é o terceiro maior produtor no Brasil e responsável por 243.000 toneladas, estando atrás do Ceará e da Bahia ⁽⁴⁻⁸⁾.

O coqueiro (*Cocos nucifera L.*) possui duas variedades: a gigante e a anã. A variedade gigante é indicada para o segmento de coco seco (coco ralado) e a anã é subdividida em verde, amarelo e vermelho, e é utilizada no mercado de água de coco.

Em ambas as variedades, a casca de coco é obtida como um resíduo, que corresponde a cerca de 80% do seu peso bruto, não sendo aproveitado. Este resíduo é descartado nas praias, ruas ou disposto no solo junto com outros materiais, causando poluição tanto pelo volume gerado, quanto pela lenta degradação e lixiviação para o solo e lençol freático. Devido à alta produção de coco da região Nordeste e à lenta degradação de sua casca (8 anos), é de suma importância a segregação e reaproveitamento deste resíduo⁽⁹⁾.

Algumas iniciativas como a produção de briquetes, peças de artesanato, e substrato para a agricultura ⁽¹⁰⁾ têm sido realizadas na tentativa de reduzir o volume de resíduos e transformá-los em novos produtos. Uma alternativa bastante viável de reaproveitamento deste resíduo consiste na produção de bio-óleo, através da pirólise. Neste processo a matéria se decompõe em atmosfera inerte gerando gases, líquidos e resíduo sólido ⁽¹⁰⁾. Após resfriamento e condensação dos vapores, um líquido castanho escuro é formado, o qual é denominado de bio-óleo. Este por sua vez, é uma mistura

complexa de várias classes de compostos como, por exemplo, cetonas, fenóis, aldeídos, hidrocarbonetos⁽¹⁰⁾.

A alta complexidade do bio-óleo, por vezes, requer a utilização de métodos de fracionamento para auxiliar na caracterização e identificação dos compostos presentes ou mesmo para processos de melhoramento (*upgrading*). Métodos como a extração em fase sólida (SPE)⁽¹¹⁻¹³⁾ e a destilação⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ são alguns exemplos descritos na literatura para diferentes bio-óleos. Entretanto, esses métodos exigem tempo, geram custos e são seletivos para determinadas classes de compostos.

Uma alternativa simples e ainda pouco empregada, consiste na utilização de soluções alcalinas com a finalidade de separar os compostos hidroxilados do restante da matriz^(17,18). A elevação do pH do bio-óleo favorece a migração de compostos hidroxilados para a fase aquosa, sendo separados dos demais compostos presentes no bio-óleo.

Outra maneira de melhoramento de bio-óleo consiste na realização de uma etapa de extração da biomassa, empregando solventes seletivos a determinadas classes de compostos. Assim, a posterior pirólise da biomassa residual, irá gerar um bio-óleo livre de compostos previamente extraídos. O presente trabalho consiste na primeira aplicação deste procedimento de *upgrading* ao bio-óleo da fibra casca de coco.

A Cromatografia Gasosa monodimensional (¹D-GC) é uma das técnicas mais empregadas para a caracterização de compostos orgânicos presentes em determinadas amostras complexas, como os bio-óleos⁽³⁾. A principal limitação desta técnica está na dificuldade de identificar compostos coeluídos, sendo necessárias, etapas de fracionamento a fim de possibilitar a identificação correta dos compostos.

Para solucionar os problemas enfrentados pela ¹D-GC, em 1991 Liu e Phillips⁽¹⁹⁾ desenvolveram a Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GCxGC), que apresenta maior poder de separação. Esta faz uso de duas colunas cromatográficas conectadas em série, possuindo diferentes mecanismos de separação (ortogonais) e todo efluente da primeira coluna é introduzido na segunda coluna, preservando as características de separação obtidas na ¹D-GC.

Entre as vantagens da GCxGC estão o maior número de compostos que podem ser separados em uma mesma análise e a forma de representação gráfica dos cromatogramas (diagramas bidimensionais).

Tendo em vista o grande volume de resíduos de casca de coco gerado e os poucos estudos de reaproveitamento existentes, este trabalho tem por objetivo realizar a pirólise da fibra da casca de coco. Com a intenção de melhor caracterizar os

compostos de interesse do bio-óleo, também foram estudadas duas técnicas de melhoramento para este material, uma aplicada ao bio-óleo gerado e a outra, na biomassa original, antes do processo de pirólise, analisando os bio-óleos produzidos por ¹D-GC e GC×GC com detectores de espectrometria de massas com analisador quadrupolar e por tempo de voo respectivamente.

2. Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar o bio-óleo a partir da pirólise rápida da fibra da casca de coco e aplicar dois processos de melhoramento (*upgrading*): um anterior ao processo de pirólise (extração da fibra de coco) e outro posterior (*clean up* do bio-óleo produzido).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Empregar os métodos de ultrassom e Soxhlet para extração de compostos da fibra da casca de coco;
- b) Realizar a pirólise das fibras de casca de coco após os processos de extração supracitados e também das fibras da casca de coco sem processo prévio de extração;
- c) Para o bio-óleo obtido, empregar a extração líquido-líquido (LLE) a fim de isolar compostos de maior polaridade e com maior interesse econômico;
- d) Caracterizar os bio-óleos e frações orgânicas obtidas em (a), (b) e (c) por GC/qMS e GC×GC/TOFMS e comparar os resultados;
- e) Comparar os resultados dos bio-óleos obtidos da fibra extraída (ultrassom e Soxhlet) com o bio-óleo da fibra sem extrair bem como comparar os resultados obtidos pelos dois diferentes métodos de *upgrading* empregados neste trabalho.

3. Revisão da Literatura

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 DEFINIÇÃO E COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA

O termo biomassa é aplicado a toda matéria orgânica de origem animal ou vegetal que pode ser utilizada na produção de energia. Ela é uma forma indireta de aproveitamento da energia solar absorvida pelas plantas, já que resulta da conversão da luz do sol em energia química ⁽²⁰⁻²²⁾. Pode-se classificar a biomassa quanto a sua origem em: biomassa de origem vegetal, de origem animal e urbana. A primeira é oriunda de resíduos agroindustriais, tais como cascas de arroz ^(23,24), planta e sabugo de milho ^(25,26), caroço de pêssgo ^(27,28), etc. A biomassa de origem animal é aquele resíduo gerado pela criação de animais, tais como suínos, aves e bovinos ^(29,30). E por último tem-se a biomassa de origem urbana como, por exemplo, o lodo de esgoto ^(31,32).

Existem no Brasil 481 usinas de geração de energia a partir de resíduos como bagaço de cana de açúcar, capim elefante, casca de arroz, resíduos de madeira, etc, estas produzem cerca de 12.000 kW ⁽³³⁾. Este segmento pode ainda ser expandido através do emprego de outras fontes de biomassa, necessitando, para tanto, de estudos de caracterização.

De maneira geral, a biomassa de origem vegetal, é formada por três classes de compostos: a celulose, a hemicelulose e a lignina ^(10,34). A celulose é o material orgânico mais abundante produzido na biosfera, encontrada na matéria vegetal, em vários animais marinhos, e em algumas espécies de algas, fungos, bactérias e invertebrados ^(35,36). A celulose consiste em um polissacarídeo, de elevada massa molecular, constituído de D-glicose conectada através de ligações de β -1,4-glicosídicas (**Figura 1**). Os substituintes presentes na região equatorial garantem estabilidade da conformação cadeira, o que diminui a sua flexibilidade, e a torna insolúvel em água ^(10,34,36).

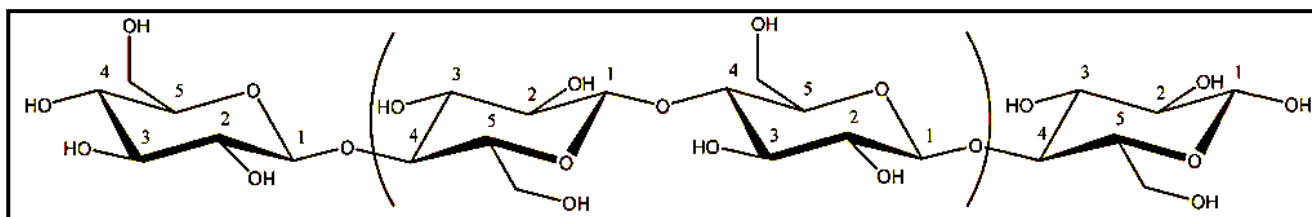


Figura 1: Estrutura da celulose ⁽³⁵⁾

As fibras de celulose proporcionam força à estrutura das plantas e correspondem a cerca de 40 a 50% do seu peso seco. Estudos recentes utilizam este material para a produção de hidrocarbonetos através de reações químicas sequenciais ⁽³⁷⁾, produtos químicos e materiais de partida para a produção de polímeros submetendo a celulose à pirólise. ^(38,39).

A pirólise das cadeias de celulose gera principalmente aldeídos e cetonas de baixo peso molecular tais como, 5-hidroximetil-2-furaldeído e 1-hidroxiopropan-2-ona respectivamente ⁽⁴⁰⁾. Outros compostos que também são gerados através de sua despolimerização são levoglucosano, levoglucosenona, furanos e furfurais.

A hemicelulose é um polissacarídeo amorfo, heterogêneo e ramificado, que é cercado pela lignina, esta por sua vez, fornece uma capa protetora para as cadeias de hemicelulose e celulose. Em geral, as hemiceluloses são compostas por vários tipos de açúcares, tais como glucose, manose, galactose, xilose, arabinose, ácido 4-*o*-metilglucurônico e de resíduos de ácido galacturônico ⁽¹⁰⁾ (**Figura 2**). Todos os açúcares formadores da hemicelulose podem apresentar variações estruturais que geralmente ocorrem em sua cadeia lateral. A hemicelulose é responsável por aproximadamente 25 a 35% da composição da biomassa ^(10,34,41).

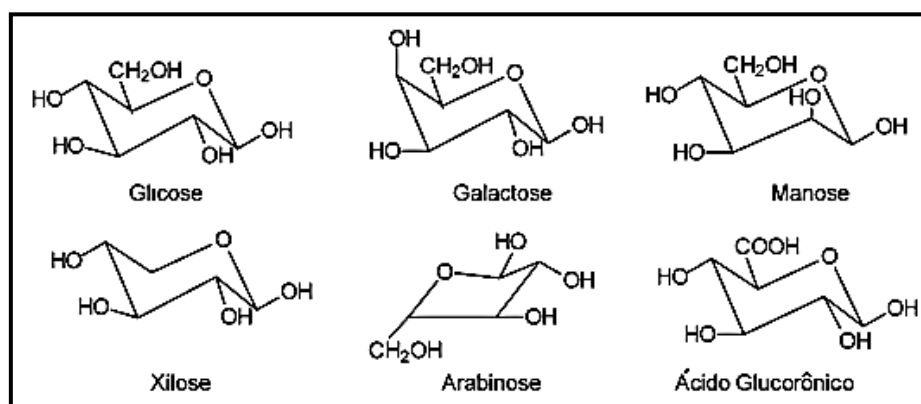


Figura 2: Monossacarídeos presentes na hemicelulose (adaptada de Mohan, T. et al., 2006) ⁽¹⁰⁾

As hemiceluloses têm inúmeras aplicações, tais como geração de bio-materiais (filmes, fibras, biocompósitos), produtos químicos especiais (aditivo alimentar, regulador de crescimento) e produtos farmacêuticos (tratamento de feridas), etc ⁽⁴¹⁾. Para a sua aplicação, elas devem ser primeiramente isoladas por métodos de fracionamento. Um tratamento utilizado é o tratamento hidrotérmico. Neste método, a biomassa passa por sucessivas extrações ácidas e básicas sob altas temperaturas (150 - 200 °C), para a separação do material hemicelulósico.

Os compostos oriundos da fragmentação da hemicelulose são muito parecidos com aqueles da fragmentação da celulose. Pode-se citar ácidos, cetonas e aldeídos de baixo massa molecular tais como, ácido acético, 1-hidroxiopropan-2-ona e acetaldeído, respectivamente. Outras classes de compostos encontrados são piranonas, furanos e derivado de açúcares⁽⁴⁰⁾.

A lignina é uma resina reticulada, amorfa e sem estrutura exata (**Figura 3**). É composta por um conjunto irregular de diversos grupos polifenólicos ligados entre si de forma ramificada, apresentando assim, uma estrutura tridimensional complexa. Estes estão ligados predominantemente por ligações do tipo éter e carbono-carbono, ao contrário das ligações tipo acetal encontradas na celulose e hemicelulose. Também pode-se encontrar ligações covalentes entre a lignina e polissacáridos, o que aumenta fortemente a união adesiva entre fibras de celulose e hemicelulose com a lignina. A principal função da lignina é atuar como ligante na aglomeração dos componentes celulósicos e fibrosos. Também serve como um escudo contra a destruição das fibras celulósicas pela ação microbiana ou fúngica^(10,34).

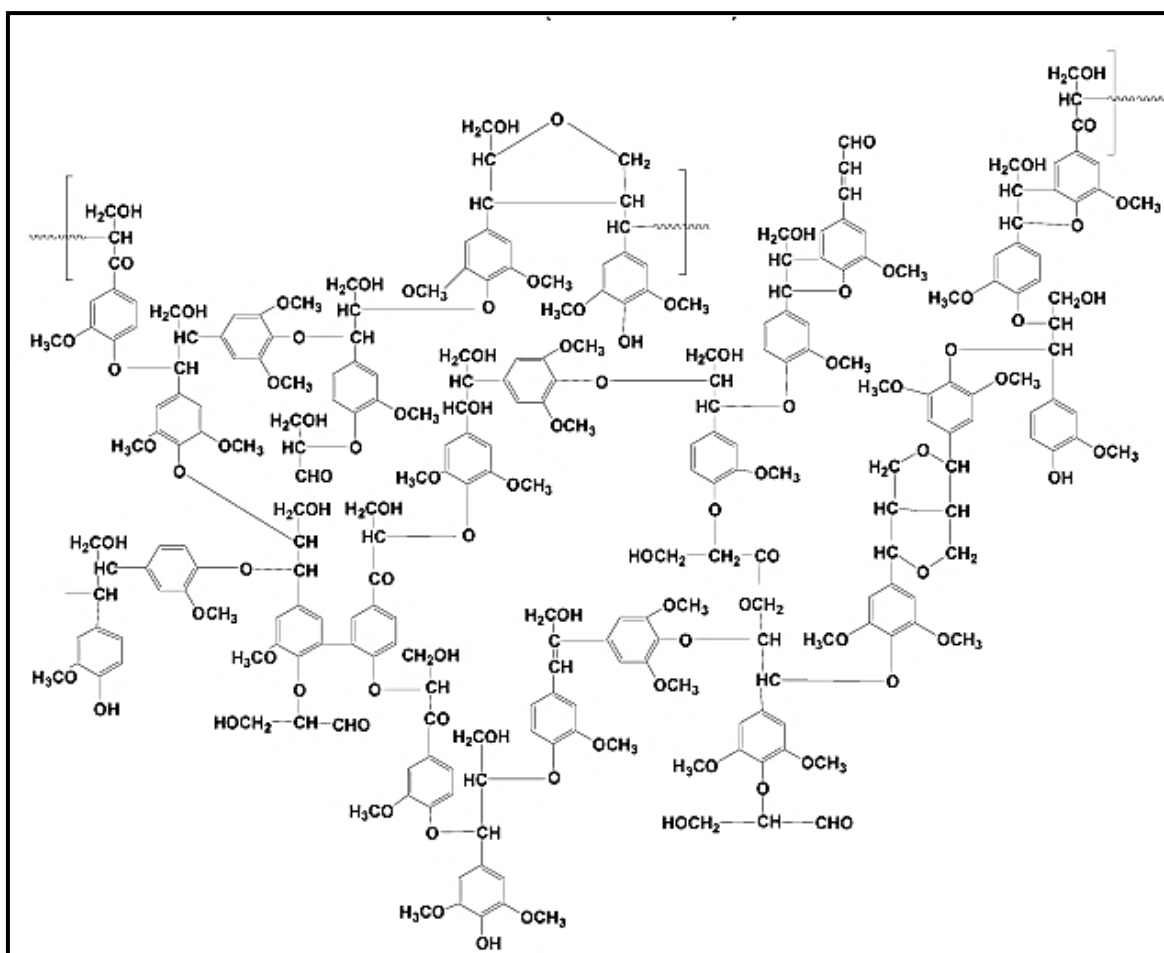


Figura 3: Estrutura da lignina (adaptada de Mohan, T. et al., 2006)⁽¹⁰⁾

Na matéria vegetal, a lignina está presente tanto em biomassas resinosas, que são compostas por cerca de 23 a 33% de sua massa seca, quanto em biomassas folhosas onde representam de 16 a 25% de sua massa^(8,11). Estudos comprovam que a pirólise da lignina é uma fonte renovável de hidrocarbonetos aromáticos e de compostos fenólicos, sendo estes de alta importância para indústria química^(42,43).

A pirólise da lignina produz uma elevada quantidade de fenóis. Dentre a grande diversidade de compostos fenólicos encontrados no bio-óleo pode-se citar os metóxifenóis, benzenodióis, alquilfenóis, metóxibenzenos, etc⁽⁴⁰⁾.

3.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS EXTRAÍVEIS (EXTRATOS)

Um extrato de planta pode ser definido como uma solução líquida, sólida ou intermediária, obtida a partir de matéria-prima de origem vegetal, empregando um solvente. Os extratos podem ser preparados por lixiviação, maceração ou outro método adequado e validado, utilizando um solvente adequado⁽⁴⁴⁾.

As classes de compostos que podem ser extraídos das biomassas incluem: gorduras, ceras, alcalóides, proteínas, compostos fenólicos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais^(9,45).

Dois métodos que são frequentemente empregados na extração de compostos da matéria vegetal são o Soxhlet⁽⁴⁶⁾ e ultrassom⁽⁴⁷⁾.

A extração com Soxhlet é um método contínuo, pois o solvente extrator é regenerado após o contato com a amostra, podendo ser considerado um caso particular da lixiviação. Ainda que seja um método muito utilizado na extração de compostos orgânicos, ele apresenta restrições ligadas ao elevado tempo de extração, que pode variar de 1 a 72 horas⁽⁴⁸⁾. Neste método o solvente é aquecido em balão de fundo redondo, originando vapor que passa através da amostra contida em um cartucho, e ao longo do tempo, o solvente vai arrastando compostos solúveis presentes na amostra. Após muitos ciclos de extração, os compostos desejados concentram-se dissolvidos no balão de destilação. O material extraído permanece em contato com o solvente em ebulição durante todo o procedimento, isto pode provocar transformações químicas nos componentes extraídos. Na maioria dos casos, o processo de extração não é seletivo e, basicamente, a temperatura de extração e a natureza do solvente determinam o poder de dissolução^(48,49).

De acordo com Wu et al. ⁽⁵⁰⁾ a extração Soxhlet é em geral, um método bem estabelecido que claramente supera em desempenho outros métodos convencionais de extração. Entre as principais vantagens deste método estão: (a) a amostra está sempre em contato com o solvente, havendo sua constante renovação; (b) a temperatura do sistema mantém-se relativamente alta (dependendo da temperatura de ebulição do solvente utilizado), visto que o calor aplicado para o processo de evaporação é constante; (c) é uma metodologia muito simples que não requer treinamento especializado e que possibilita a extração de uma quantidade maior de óleo em relação a outros métodos, sem a necessidade de filtração após o término da extração, pois a amostra esteve envolta no cartucho durante o processo ⁽⁵¹⁾. Alguns exemplos de utilização do Soxhlet listados na literatura estão na extração de lipídeos presentes em biomassa de algas⁽¹⁴⁸⁾ e extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e pesticidas organoclorados presentes em solos⁽¹⁴⁹⁾.

O método de extração por ultrassom é um processo que utiliza a energia das ondas sonoras que são transmitidas em frequência superior à da capacidade auditiva humana. Estas frequências estão localizadas em regiões acima de 20,0 kHz. Devido à variação de pressão no líquido que é gerada por estas ondas sonoras, têm-se o fenômeno de cavitação^(52,53). A cavitação consiste na formação espontânea de bolhas em um líquido abaixo de seu ponto de ebulição. Além da cavitação, outros fenômenos podem ocorrer durante o processo de ultrassom tais como, microfluxos em líquidos, aquecimento e ruptura em sólidos e instabilidade na interface de sistemas líquido – líquido e líquido – gás⁽⁵³⁾.

O banho de ultrassom é a mais ampla fonte laboratorial disponível de irradiação ultrassônica. Neste aparelho o transdutor (componente que gera as ondas ultrassônicas) é diretamente preso no fundo da cuba do aparelho e a energia ultrassônica é transmitida através de um líquido, geralmente água. A energia é irradiada verticalmente pelas ondas sonoras geradas na base do banho e transmitidas através das paredes do vaso para o frasco contendo a mistura extratora ⁽⁵⁴⁾.

O método de extração por ultrassom também atua na dilatação e hidratação da biomassa causando alargamento dos poros da parede celular. Outro fator importante é que este método melhora a razão de transferência de massa e, ocasionalmente, quebra a parede celular, resultando no aumento da eficiência de extração e/ou redução do tempo de extração⁽⁵³⁾.

3.3 PIRÓLISE

De maneira geral, pirólise é a decomposição térmica de materiais na ausência de oxigênio ou em uma atmosfera com tal concentração deste gás que não ocorra combustão ^(10,55). Os produtos gerados no processo pirolítico são gases, líquidos (bio-óleo) e resíduos sólidos. Os produtos gasosos e líquidos são provenientes da decomposição dos principais componentes da biomassa. Já os resíduos sólidos originam-se dos minerais presentes na biomassa. Os principais componentes minerais encontrados nos resíduos sólidos pirolisados são: potássio - 0,1%, sódio - 0,015%, fósforo - 0,02%, cálcio - 0,2% e magnésio - 0,04% (valores expressos em porcentagem em massa seca) ^(10,34). As reações de decomposição da biomassa ocorrem em função do tempo de residência do processo, temperatura e pressão.

O processo pirolítico pode ser classificado em convencional ou rápido, dependendo das condições de operação. O primeiro, também chamado de pirólise lenta, tem sido empregado há muitos séculos na produção de carvão vegetal. Esta técnica é caracterizada por utilizar taxas de aquecimento lentas (inferiores a $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$) ^(56,57), longos tempos de residência que podem variar de 30 minutos a 3 horas e baixas temperaturas durante o processo, geralmente de 300 a 500 $^{\circ}\text{C}$ ⁽⁵⁸⁾. Neste processo pirolítico, aproximadamente 35% da biomassa é convertida em resíduo sólido, 35% são produtos gasosos e gera 30% de bio-óleo ⁽⁵⁸⁾.

Na pirólise lenta, o foco do produto obtido é o resíduo sólido (*bio-char*). Lee e colaboradores ⁽⁵⁶⁾, empregaram a pirólise lenta afim de comparar o rendimento de biochar em diferentes tipos de biomassas, dentre elas, a turfa de coco (utilizada para cultivo de plantas) a qual gerou 45,9 % de resíduo sólido, 24,3% de bio-óleo e 29,8% de gás, utilizando as seguintes condições de pirólise: temperatura de 500 $^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e tempo de residência de 1 hora. Os autores concluíram que o processo é viável e que o resíduo pode ser empregado como corretivo do solo.

No processo de pirólise rápida, a biomassa é aquecida rapidamente a altas temperaturas. As taxas de aquecimento utilizadas podem chegar a $500^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e as temperaturas finais de pirólise, geralmente utilizadas, são superiores a 500 $^{\circ}\text{C}$ ⁽⁵⁸⁾. Os vapores gerados são removidos do contato com o material sólido sendo rapidamente condensados, favorecendo a produção de bio-óleo. A pirólise rápida gera em torno de 60-75% em peso de bio-óleo líquido, 15-25% em peso de sólidos (cinza e carvão residual), e 10-20% em peso de gases não condensáveis, dependendo da matéria-prima utilizada. O rápido aquecimento gera compostos intermediários que condensam

antes que outras reações de quebra possam acontecer, diminuindo a quantidade de produtos gasosos^(10,55). Neste processo o bio-óleo e o resíduo sólido podem ser utilizados como combustível, resinas e material adsorvente desde que passem por um processo de *upgrading*. Enquanto o gás pode ser reciclado, voltando ao processo para seu aquecimento^(10,55).

Alguns parâmetros podem ser otimizados dentro da pirólise com a finalidade de se obter uma maior quantidade de um de seus produtos. Os principais deles são:

a) Temperatura final de pirólise: quanto maiores as temperaturas utilizadas na pirólise, maiores as quantidades de produto gasoso formado, devido uma maior quantidade de energia fornecida para o craqueamento da matéria orgânica⁽⁵⁵⁾. As reações de fragmentação das cadeias poliméricas presentes na biomassa geralmente ocorrem em temperaturas entre 200 °C e 500 °C. Com o aumento da temperatura de pirólise, as reações de fragmentação aumentarão, gerando compostos de baixo peso molecular, alguns dos quais são incondensáveis (H₂, CO₂)⁽⁵⁹⁾.

b) Fluxo de gás inerte: este influencia no tempo em que os vapores ficarão em contato com o condensador. Quanto maior o fluxo utilizado, maior será a quantidade de gases como principal produto da pirólise⁽⁶⁰⁾. Ajustes cuidadosos devem ser realizados a fim de evitar um fluxo muito alto e a consequente perda de compostos e/ou carreamento de partículas de material sólido pelo gás de arraste. O controle do fluxo consiste em uma etapa importante do processo e varia de acordo com o tipo e dimensões do reator.

c) Taxa de aquecimento: em baixas taxas de aquecimento (inferiores a 10 °C min⁻¹), ocorre apenas à quebra das ligações químicas mais fracas, enquanto muitas outras permanecem estáveis, a estrutura do polímero é pouco afetada, o que favorece as reações de rearranjo, inibindo a formação de compostos voláteis. O emprego de altas taxas de aquecimento (superior a 100 °C min⁻¹), favorece a quebra simultânea de muitos tipos de ligações químicas, o que leva à liberação de muitos compostos voláteis⁽⁵⁹⁾.

3.3.1 Bio-óleo

O bio-óleo é o produto líquido derivado do processamento de biomassa através da pirólise e é uma mistura complexa de compostos orgânicos, composta predominantemente por fenóis, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos entre outros⁽⁶¹⁾. Apresenta baixa estabilidade, devido à reatividade dos compostos

presentes no óleo ⁽⁶²⁾, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas pelo aumento de temperatura e na presença de ar e luz, resultando em um aumento de viscosidade e separação de fases ^(64,65). Apresenta características distintas ao óleo combustível, possuindo alto teor de oxigênio (35-40%) e de água (15-30%), acidez e densidade elevada ^(64,65). Outro fator importante do bio-óleo é ele possuir baixo poder calorífico (17 MJ/kg), representando cerca de 40% do óleo combustível (43 MJ/kg).

Devido às características supracitadas, para ser utilizado, por exemplo, como combustível, insumo químico em resinas, fungicidas, aditivos para combustíveis necessita passar por alguns processos de *upgrading* (melhoramento de um determinado produto) ⁽⁶³⁾.

Experiências relevantes no uso de bio-óleo de madeira compensada como combustível foram recentemente relatadas por Hou e colaboradores ⁽⁴⁵⁾. Estes obtiveram bons resultados com misturas de bio-óleo e diesel aplicadas num aparato utilizado para analisar a ignição e micro-explosão das misturas preparadas. Em baixas percentagens de bio-óleo, o diesel dominou as propriedades combustíveis da mistura, não sendo possível observar a ignição e micro-explosão da mistura. Para misturas com maior teor de bio-óleo a micro-explosão ocorreu mais facilmente e pode-se observar a sua ignição e explosão, aprimorando as características do diesel ^(45,66).

Além da fase orgânica, que apresenta maior valor econômico, o bio-óleo possui a fase aquosa. A composição da fase aquosa é semelhante àquela encontrada no bio-óleo, geralmente contendo compostos de baixo peso molecular e pertencentes às classes de: ácidos, cetonas, aldeídos, fenóis e derivados de açúcares ^(132,133,150). Uma maneira de aproveitamento da fase aquosa do bio-óleo é efetuar a sua recirculação no processo pirolítico, ou seja, esta fase aquosa irá passar novamente pelo processo de pirólise, removendo assim os compostos de alto valor agregado presente na mesma, tais como fenóis ⁽¹⁵⁰⁾. O estudo da recirculação da fase aquosa do bio-óleo da palha da cevada foi estudado por Zhu et al. ⁽¹⁵⁰⁾ Os resultados indicaram que efetuando-se a recirculação da fase aquosa o rendimento de bio-óleo gerado aumentou em 4%.

3.3.2 Técnicas de *upgrading* aplicadas a bio-óleos

O bio-óleo, o produto líquido da pirólise da biomassa, é uma mistura complexa contendo um elevado número de compostos químicos ^(80,81). Para a sua utilização como combustível para veículos são necessárias algumas tecnologias de melhoramento

(*upgrading*) que atuam no aumento da qualidade do bio-óleo produzido. As principais técnicas descritas na literatura com essa finalidade são ⁽⁸²⁾:

a) desoxigenação catalítica: consiste na utilização de um catalisador metálico que é responsável pela redução do teor de oxigênio presente no bio-óleo⁽⁸⁴⁾ Know e colaboradores⁽⁸³⁾ utilizaram um catalisador de Pt/Al₂O₃ para aumentar a qualidade do bio-óleo de leucena (*Leucaena leucocephala*). Eles constataram que o catalisador de Pt/Al₂O₃ é capaz de reduzir com sucesso a quantidade de compostos oxigenados presentes no bio-óleo em estudo, havendo uma grande redução ou até desaparecimento de compostos fenólicos e um aumento do teor de hidrocarbonetos saturados.

b) craqueamento catalítico: este processo está baseado nas reações de quebra de moléculas de alta massa molecular com auxílio de um catalisador. Wang e colaboradores^(85,86) utilizam esta técnica para a produção de bio-gasolina. Esta é produzida a partir da adição de etanol aos compostos majoritários presentes no bio-óleo, tais como ácido acético e hidroxipropanona. Estes compostos reagem entre si gerando moléculas de alta massa molecular. O catalisador utilizado em ambas pesquisas foi a zeolita HZSM-5. A bio-gasolina produzida possui elevado teor de hidrocarbonetos, tendo como compostos majoritários os aromáticos (p-xileno, tolueno), entretanto, pequenas quantidades de cetonas e fenóis foram observadas no produto final.

c) reforma a vapor: é o processo no qual compostos orgânicos, sob ação de altas temperaturas e pressão, são convertidos a CO e H₂. A mistura destes dois gases é chamada de gás de síntese ^(87,88). Wang et al ⁽⁸⁹⁾ estudaram a produção de hidrogênio obtida pela reforma catalítica de compostos comumente encontrados em bio-óleos, como por exemplo ácido acético e fenol, utilizando um catalisador de Níquel. A utilização deste catalisador proporcionou uma conversão de 98,4% do ácido acético e 83,5% do fenol.

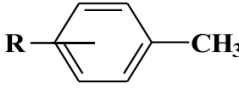
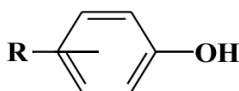
d) esterificação catalítica: tem por finalidade tornar os compostos reativos presentes no bio-óleo mais estáveis, por meio de reações de esterificação para ácidos e fenóis, e acetilação para aldeídos ⁽⁹⁰⁾. Li e colaboradores⁽⁹¹⁾ investigaram as reações entre bio-óleo de eucalipto E. (*loxopheba ssp. Lissophloia*) e metanol catalisada pela Amberlyst-70, variando a concentração de catalisador. A esterificação dos ácidos e a acetilação de aldeídos no bio-óleo ocorreu simultaneamente e ambos foram fortemente afetados pela temperatura e carga de catalisador. Maiores taxas de reação de esterificação/acetilação foram encontradas com a utilização de maiores concentrações de catalisador.

A extração alcalina é um método que aplica os conhecimentos básicos do logaritmo inverso da constante de dissociação ácida (pKa) dos diferentes compostos presentes em uma mistura ^(92,93). A extração origina frações de compostos com características ácidas/básicas semelhantes. Para realizar a extração alcalina de matrizes complexas é fundamental conhecer o pKa das diferentes classes de compostos presentes na amostra, a fim de se obter uma melhor separação dos analitos de interesse. As classes de compostos encontradas em bio-óleos de diferentes origens e seus respectivos pKa, podem ser visualizadas na **Tabela I**.

O pKa de uma substância mostra a capacidade desta em sofrer desprotonação, logo, quanto maior for este valor, menor é a chance de remover um próton desta molécula.

Conforme dados da literatura ⁽⁹⁴⁾, para amostras complexas, como é o caso do bio-óleo, apenas a extração alcalina pode não ser eficiente, sendo necessário o emprego complementar de técnicas de fracionamento. Por exemplo, Jinhua Li e colaboradores ⁽⁹⁴⁾ removeram os compostos fenólicos de uma amostra de bio-petróleo obtida do talo do algodão utilizando a combinação de duas técnicas: a destilação seguida da extração alcalina. Em uma primeira etapa, os pesquisadores empregaram a destilação e obtiveram uma fração com elevada quantidade de grupos fenólicos e outros compostos. A esta fração destilada foram aplicadas sucessivas extrações líquido-líquido com NaOH (0,5 mol/L), gerando uma fração aquosa alcalina. Nesta fração, os fenóis foram convertidos a fenolatos de sódio, que após uma etapa de acidificação e extração líquido-líquido com diclorometano formaram uma solução orgânica rica em fenóis. A fração gerada apresentou um conteúdo fenólico de 93,89 %, mostrando que o procedimento empregado foi eficiente para extrair os fenóis presentes no bio-petróleo.

Tabela I: Constantes de dissociação ácida (pKa) das principais classes de componentes presentes em bio-óleos^(92,93)

Classe de compostos	pKa	Estrutura
Hidrocarbonetos Lineares	45	$\text{R}-\text{CH}_3$
Hidrocarbonetos Aromáticos	30	
Aminas	28	$\text{R}-\text{NH}_2$
Ésteres	25	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{R}$
Nitrilas	25	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CN}$
Cetonas	20	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
Álcoois	18	$\text{R}-\text{OH}$
Fenóis	10	
Ácidos Carboxílicos	5	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

No que se refere ao bio-óleo gerado no processo de pirólise, Dharani D. Das e colaboradores⁽⁹⁵⁾ demonstram que apenas o processo de extração ácida e alcalina foi suficiente para separar os compostos fenólicos presentes na matriz. Foram realizadas duas extrações alcalinas sucessivas e uma extração ácida, utilizando soluções de bicarbonato de sódio, hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Destas extrações, foram geradas quatro frações distintas, conforme fluxograma apresentado na **Figura 4**. Os pesquisadores identificaram compostos pertencentes a sete diferentes classes: ácidos graxos, compostos nitrogenados alifáticos e heterocíclicos, fenóis, benzenodióis e esteróis.

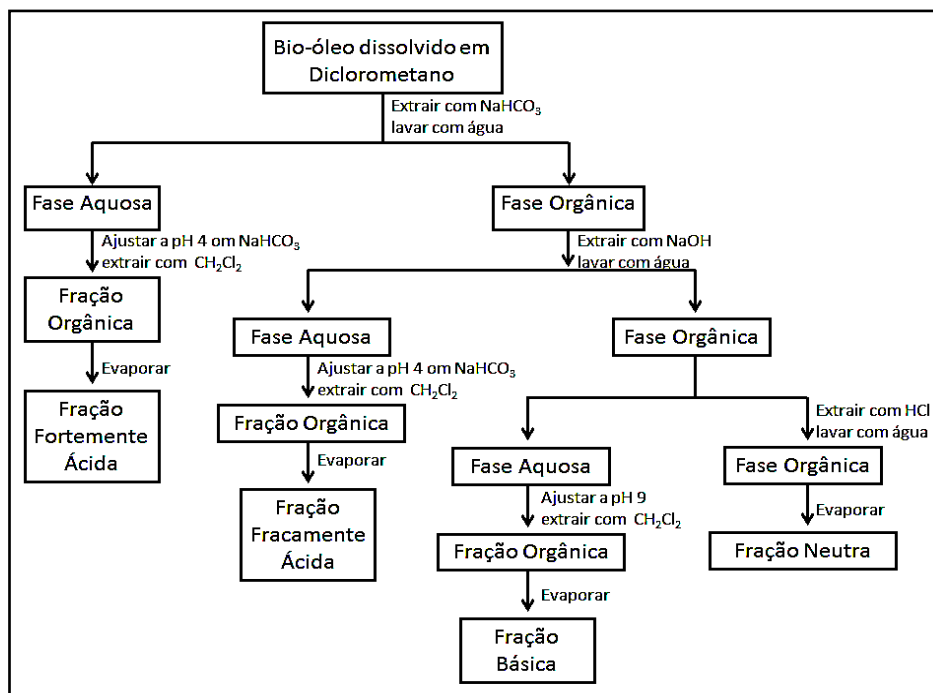


Figura 4: Fluxograma do processo de extrações líquido-líquido empregadas por Dharani D. Das e colaboradores⁽⁹⁵⁾

A fração fortemente ácida possui uma elevada quantidade de fenóis e ácidos graxos saturados de baixo peso molecular (cadeia carbônica com até 12 carbonos). As classes de compostos presentes na fração fracamente ácida foram os ácidos graxos de cadeia carbônica com mais de 12 carbonos e esteróis. A fração básica é composta principalmente por nitrogenados heterocíclicos e uma pequena quantidade de fenóis. Na fração neutra ácidos graxos de cadeia longa (acima de 20 carbonos) e com insaturações foram obtidos⁽⁹⁵⁾.

O emprego de soluções alcalinas para o *upgrading* do bio-óleo utilizadas por Das⁽⁹⁵⁾ e Jinhua Li⁽⁹⁴⁾ consistem em metodologias simples e de baixo custo de melhoramento do bio-óleo através da redução de compostos oxigenados presentes no mesmo. Ambos os trabalhos foram aplicados em bio-óleo de talo de algodão e de esterco de aviário e por esse motivo, pode-se considerar que a aplicação da técnica a diferentes bio-óleos, ricos em compostos oxigenados, pode ser promissora.

3.4 O COQUEIRO (*COCOS NUCIFERA LINN*) E O FRUTO DO COQUEIRO

O coqueiro é uma cultura tropical, disseminada ao longo da faixa costeira entre os trópicos de Câncer e Capricórnio, largamente distribuída na Ásia, África, América Latina e região do Pacífico. É cultivado em aproximadamente 11,6 milhões de hectares

em 86 países. No Brasil, o Gênero *Cocos* é constituído apenas pela espécie *Cocos nucifera* L. que é composta por algumas variedades, sendo as mais importantes, do ponto de vista agrônomo, socioeconômico e agroindustrial as espécies *Typicar* (variedade gigante) e *Nana* (variedade anã)⁽⁶⁾. A a exploração ocorre principalmente na Região Nordeste^(5,6,68).

A variedade *Nana*, também conhecida como coqueiro anão, é a mais recomendada para exploração comercial da água de coco. Nessa variedade estão presentes as cultivares amarela, verde e vermelha^(69,70). O coqueiro anão apresenta porte baixo (10 a 12 metros de altura), ciclo precoce, iniciando a produção, em média, após três anos de plantio, apresentando produção entre 120 a 150 frutos/planta/ano e com uma vida útil em torno de 35 a 40 anos.

A variedade do coqueiro gigante (*Typicar*), é mais empregada, in natura para uso culinário e agroindustrial. De crescimento rápido e fase vegetativa longa, esta espécie inicia o florescimento entre 5 a 7 anos após o plantio e atinge 20 a 30 m de altura, podendo produzir até 80 frutos/planta/ano, de tamanho variando de médio a grande e com vida produtiva de 60 a 70 anos.

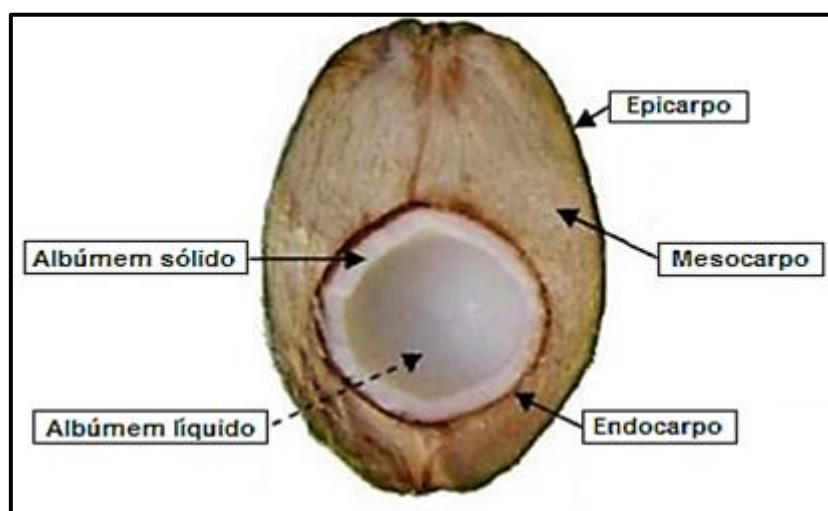


Figura 5: Corte longitudinal do coco mostrando a sua estrutura (adaptada de Almeida T., 2013)⁽⁷³⁾

Segundo Ferri e Vasconcelos Sobrinho^(71,72) o fruto do coqueiro pode ser estruturado nas seguintes partes: pericarpo, epicarpo, mesocarpo, endocarpo e albúmem (**Figura 5**).

a) Pericarpo – é a parte do fruto que envolve a semente (epicarpo + mesocarpo + endocarpo);

b) Epicarpo (epiderme lisa) – é a camada externa do pericarpo, chamada de “casca” do fruto;

c) Mesocarpo – é a camada que fica entre o epicarpo e o endocarpo (não considera a semente), em geral é a parte mais desenvolvida do fruto. No caso do coco se constitui de fibras;

d) Endocarpo (camada pétrea que envolve a parte comestível) – é a camada mais interna do pericarpo. No caso do coco o endocarpo forma a casca dura em torno da semente, possui três depressões circulares na base (buracos fechados, chamados carpelos) formando um triângulo, por onde sai o embrião;

e) Albúmen (endosperma) – é um tecido contendo substâncias nutritivas na semente.

O Brasil é um dos poucos países do mundo onde o coco é utilizado como fruta, sendo a polpa (albumem sólido) empregada na produção de balas, doces, sorvetes, coco-ralado e leite-de-coco, e o líquido (albumem líquido) usado como bebida. Nos demais países produtores, como a China, apenas o albumem sólido do coco é utilizado para obtenção do óleo.

O epicarpo, mesocarpo e endocarpo são considerados resíduos da fruta e, geralmente, são dispostos em aterros sanitários e/ou lixões a céu aberto^(6,8).

3.4.1 Resíduo de coco

A **Tabela II** mostra as principais propriedades físico-químicas da fibra do coco.

Tabela II: Propriedades da fibra de coco

Propriedades	Valores
pH	5,4
Condutividade	1,8 dS/m
Densidade	70 g/L
Porosidade total	95,6%
Retenção de água	538 mL/L
Lignina	35 a 45%
Celulose	23 a 43%
Hemicelulose	3 a 12%

Fonte: Adaptado de ARAGÃO et al., 2005⁽⁷⁴⁾

No Brasil, são produzidos aproximadamente 2 milhões de toneladas de coco ao ano, gerando cerca de 1,6 milhões de toneladas de resíduo. Este material é de difícil

decomposição e provoca um significativo aumento, especialmente em cidades litorâneas no nordeste, nos depósitos de resíduos sólidos urbanos (RSU) em virtude do grande volume que representa ⁽⁷³⁾.

Assim, novas pesquisas sobre uma melhor alternativa para o reaproveitamento dessa biomassa surgiram, incluindo aplicações tecnológicas para as fibras da casca de coco. O conhecimento das características físico-químicas da fibra de coco é importante para propor uma aplicação viável para este resíduo. Alguns exemplos de usos já desenvolvidos para a fibra da casca de coco são:

a) Construção civil: elas podem ser incorporadas ao concreto, proporcionando uma melhora de algumas características ao produto final. Ramli e colaboradores ⁽⁷⁵⁾ observaram que a resistência à compressão e à flexão das estruturas aumentaram 13% e 9%, respectivamente, com a incorporação de fibras de coco. Outra importante característica do concreto com adição de fibra da casca de coco foi também pesquisada por Gunasekaran e colaboradores ⁽⁷⁶⁾. Eles estudaram o encolhimento plástico que ocorre no concreto. Este, ocorre devido à perda de água a partir da superfície do concreto ser mais rápida do que a migração da água do interior para a superfície. Isso cria regiões com níveis de umidade diferentes resultando em rachaduras na superfície do concreto. Os resultados obtidos com a adição de 18% da fibra de casca de coco ao concreto foram satisfatórios, pois houve uma diminuição significativa desse efeito comparado ao concreto normal. Estes estudos comprovam que a fibra da casca de coco incorporada ao concreto gera um produto com características físicas ampliadas.

b) Artesanato: as principais atividades econômicas associadas à fibra de coco são o artesanato e a produção de alimentos através da utilização da sua polpa e água. Estas atividades estão principalmente localizadas na região nordeste. A confecção destes produtos atua como incremento da renda familiar e estimula o turismo.

c) Agropecuária: os resíduos da produção de coco são muito utilizados no fornecimento de nutrientes para o solo ^(72,74). Para tal finalidade o resíduo do coco deve ser picado, desfibrado, triturado, limpo e seco ⁽⁷⁷⁾. O estudo de Carrijo e colaboradores ⁽⁷⁷⁾ mostrou que o uso da fibra de coco verde na adubação para a produção de tomate, alcançou 13,2 kg m⁻² de frutos, cerca de 7,3% a mais que o substrato de resíduos de madeira (12,3 kg m⁻²). As propriedades físicas da fibra de coco, tais como longa durabilidade, abundância da matéria prima e o baixo custo para o produtor faz da fibra de coco verde um importante substrato para o cultivo de hortaliças e flores.

d) Pirólise: Alguns estudos sobre pirólise da fibra da casca de coco já foram publicados. Sundaram et. al⁽⁷⁸⁾ estudaram os efeitos causados no rendimento de bio-óleo ao alterar alguns parâmetros da pirólise, tais como: temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, tempo de residência e tamanho de partícula. Os resultados indicam que a temperatura de pirólise e o tamanho de partícula possuem maior influência no rendimento da pirólise do que a taxa de aquecimento e o tempo de residência. Tsai et. al⁽⁷⁹⁾ também estudaram efeito dos parâmetros do processo pirolítico (temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência) bem como a composição química do bio-óleo de fibra de casca de coco. As melhores condições encontradas pelos pesquisadores para gerar um maior rendimento de bio-óleo da fibra da casca de coco são: temperatura de pirólise (800°C), taxa de aquecimento (100°C min⁻¹) e tempo de residência (8 min). Os compostos majoritários encontrados neste bio-óleo são: 1,2-benzenodiol (8,6%), fenol (7,8%), ácido acético (3,6%), 2,6-dimetóxi-fenol (2,8%) e 3-metil-1,2-benzenodiol (2,7%).

3.5 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSA E DERIVADOS

3.5.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (“*Thermogravimetric Analysis*”, TGA) é uma técnica destrutiva na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo em um ambiente com atmosfera controlada a fim de determinar a perda ou degradação de massa dos constituintes de uma amostra. No caso da biomassa, pode-se citar: água, cinzas, hemicelulose, celulose e lignina⁽⁶⁰⁾. A análise das características da combustão permite obter um “perfil de queima” do material, definido como a representação da perda de peso em função da temperatura, em atmosfera oxidante⁽⁹⁶⁾.

Para uma melhor visualização dos dados obtidos pela análise termogravimétrica (TG) é feita a sua derivada, (“*derivative thermogravimetry*”, DTG). Na DTG a perda de peso em função da temperatura é registrada através de picos, assim, cada pico corresponde a uma determinada classe de substâncias⁽⁶⁰⁾.

Estudos realizados com diferentes biomassas⁽⁶⁰⁾ demonstram que a decomposição térmica da hemicelulose ocorre em baixas temperaturas 200°C a 350°C, já para a celulose, os valores são entre 260°C a 430°C, para a lignina ocorre

em uma faixa maior que compreende as temperaturas de 200°C a 500°C (**Figura 6**). Já a perda de água ocorre na temperatura de 100°C ⁽⁵⁵⁾.

Yiliang Xu e colaboradores ⁽⁹⁷⁾ estudaram o comportamento térmico de quatro diferentes biomassas: farelo e palha de arroz e esterco bovino e de aviário, conforme pode ser visualizado na **Figura 6**. Foram observados através das curvas de DTG a presença de hemicelulose, celulose e lignina. As temperaturas registradas de perda de massa para as biomassas do estudo foram: hemicelulose e celulose na faixa de 250 - 475 °C e lignina 350 - 500 °C, confirmando os valores encontrados por Wang e colaboradores. ⁽⁶⁰⁾

Do ponto de vista da caracterização da biomassa, a análise TGA é fundamental para estimar as temperaturas utilizadas no processo de pirólise ^(98,99), quando ainda não existem publicações referentes à matriz em estudo.

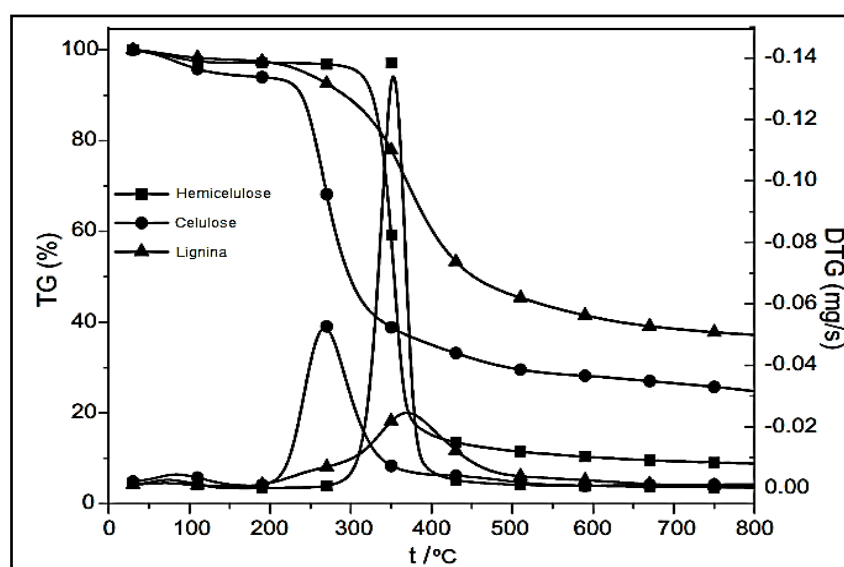


Figura 6: Curvas de TG e DTG dos compostos presentes na biomassa ⁽⁶⁰⁾.

3.5.2 Espectroscopia de Infravermelho

A Espectroscopia de Infravermelho (*"Infrared spectroscopy"*, IR) está baseada na energia absorvida por uma ou mais moléculas orgânicas, que é convertida em vibrações moleculares. Este processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas separadas. No espectro de infravermelho cada mudança de nível de energia vibracional corresponde

a uma série de mudanças de nível de energia rotacional, gerando assim as bandas características dos grupos funcionais presentes na amostra ⁽¹⁰⁰⁾.

A faixa do espectro eletromagnético de maior importância para a caracterização de materiais orgânicos está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ⁽¹⁰⁰⁾.

A espectroscopia de IR é uma técnica de caracterização dos grupos funcionais de materiais líquidos ou sólidos. Inúmeros trabalhos são descritos na literatura empregando a IR como uma importante ferramenta para a identificação dos grupos funcionais de diferentes bio-óleos ⁽¹⁰¹⁻¹⁰³⁾ e biomassas ⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁶⁾.

3.5.3 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa (“*Gas Chromatography*”, GC) é uma técnica de separação de misturas por interação diferencial entre uma fase estacionária (líquido ou sólido) e uma fase móvel (gás) ⁽¹⁰⁷⁾. A separação dos componentes se dá pela interação com a fase estacionária. Se ela for apolar, a separação ocorre de acordo com a temperatura de ebulição dos constituintes da amostra. Se a fase estacionária for polar, a separação ocorre devido às diferentes polaridades dos componentes presentes na amostra ⁽¹⁰⁷⁾.

Quando acoplada à espectrometria de massas (MS do inglês “*Mass Spectroscopy*”), no detector, os analitos são bombardeados por uma fonte ionizante, o que causa a quebra das moléculas em diversos fragmentos iônicos. Os íons são separados no analisador gerando o espectro de massas do composto eluído ⁽¹⁰⁸⁾.

A Cromatografia Gasosa com detector de Espectrometria de Massas (GC/qMS) é uma das mais importantes técnicas de caracterização e identificação de compostos presentes em diferentes matrizes. As limitações dessa técnica dependem de algumas características físico-químicas das amostras, tais como: a amostra deve ser volatilizável, termicamente estável e necessita de etapas prévias de fracionamento caso a amostra seja de natureza complexa ⁽¹⁰⁷⁾.

A possibilidade de viabilizar a separação, identificação e quantificação rápidas de um maior número de constituintes em misturas complexas, foi desenvolvida, em 1991, por Liu e Phillips ⁽¹⁹⁾ que introduziram o sistema bidimensional abrangente (GC×GC), consistindo de duas colunas capilares conectadas em série, como pode ser visto na **Figura 7**.

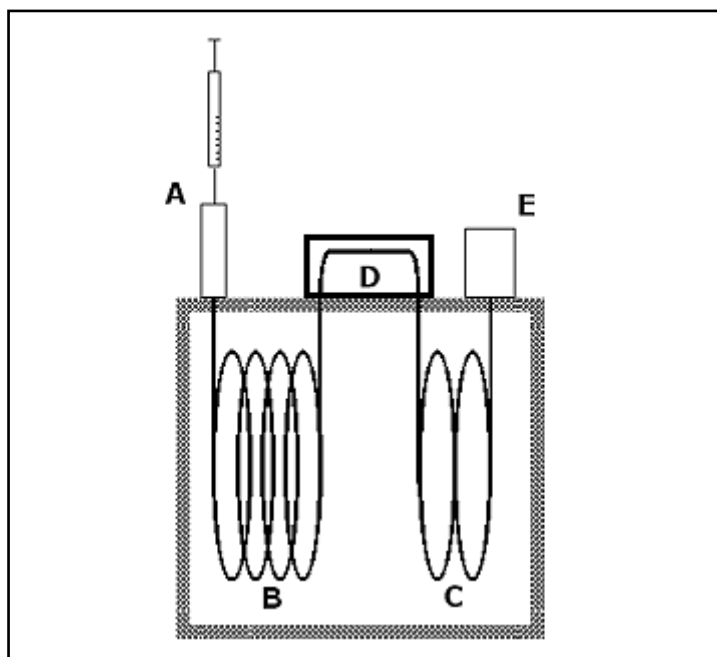


Figura 7: Sistema de cromatografia gasosa bidimensional abrangente: A – injetor; B – coluna da 1ª dimensão; C – coluna da 2ª dimensão; D – modulador; E – detector. ⁽¹⁹⁾

O termo “abrangente” é utilizado para designar que todo o efluente da primeira dimensão, ou uma parte representativa do mesmo, seja introduzido na segunda dimensão (²D), sem perda das características da separação na primeira dimensão (¹D). No conjunto convencional de colunas cromatográficas, o processo de separação na ¹D se dá por diferença nos pontos de ebulição dos analitos, enquanto na ²D, 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 ^(19,109,110).

Na GCxGC duas colunas cromatográficas de diferentes mecanismos de separação são acopladas em série. Num conjunto convencional, a primeira coluna, de dimensões convencionais (30 a 60 m), possui fase estacionária apolar, ou de baixa polaridade, onde o processo de separação ocorre por diferenças no ponto de ebulição dos analitos. A segunda coluna, mais curta (do tipo *fast-GC*), possui comprimento variável de 1 a 3 m e sua fase estacionária é polar ou de média polaridade, sendo os analitos separados pela sua polaridade. O tamanho da segunda coluna é menor, pois ela deve receber os cortes primários da ¹D de um modo contínuo e sequencial, mantendo assim, a separação obtida pela primeira coluna. A diferença dos mecanismos de retenção de cada uma das duas colunas define a chamada ortogonalidade da técnica. O modulador é considerado o “coração” da técnica e é

acoplado entre as duas colunas, tendo a função de amostrar e focalizar as estreitas frações eluídas da primeira coluna e, em seguida, liberar estas porções rapidamente para a segunda coluna. Os períodos de modulação devem ser ajustados a fim de que sejam compatíveis com o tempo de separação na segunda coluna, minimizando o alargamento da banda comprimida⁽¹¹⁰⁾.

Os detectores empregados na GCxGC devem possuir algumas características importantes para que possam ser utilizados nesta análise. A principal delas é a velocidade de aquisição, que está relacionada com a capacidade de um detector rastrear uma rápida mudança de um perfil cromatográfico⁽¹¹¹⁾. O detector que melhor atende essas características é o de espectrometria de massas por tempo de voo (TOFMS, do inglês “*time-of-flight mass spectroscopy*”), permite a coleta de até 500 espectros de massa por segundo, a identificação analitos através da análise de seus espectros de massa. Os analisadores do tipo TOFMS são baseados no fato de que após aceleração uniforme na fonte iônica, os íons chegam ao detector numa razão inversamente proporcional à sua massa, podendo-se medir a intensidade de todos os picos de razão massa/carga (m/z) (na faixa de massas previamente selecionadas)⁽¹⁰⁹⁾.

As técnicas cromatográficas são ferramentas importantes empregadas na caracterização e identificação dos compostos orgânicos presentes nos bio-óleos.

A GCxGC vem sendo amplamente empregada em uma grande variedade de biomassas e bio-óleos, estudos mostrando o poder da técnica⁽¹¹²⁻¹¹⁵⁾, variando condições cromatográficas⁽¹¹²⁻¹¹⁵⁾ e caracterização de amostras tem sido alguns dos tópicos mais empregados, dentre alguns estudos encontrados na literatura que empregam a GC mono e bidimensional com esta finalidade, pode-se citar: bio-óleo de *eucalyptus sp.*⁽¹¹²⁾, casca de arroz⁽¹¹³⁾, lodo de esgoto⁽¹¹⁴⁾, fruta de palma e madeira de pinho⁽¹¹⁵⁾, etc.

4. *Experimental*

4. EXPERIMENTAL

4.1 AMOSTRAS

As cascas de coco verde (*Cocos nucifera L. var. nana*) foram recebidas do Banco Ativo de Germoplasma da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), da região dos Tabuleiros Costeiros, cidade de Aracaju, Sergipe. As etapas de preparação destas fibras para posterior pirólise podem ser visualizadas na **Figura 8**. A primeira delas foi a trituração, onde a casca foi cortada e triturada em um moinho de facas (Fortalmag, modelo TCVS-R, Brasil). O material obtido foi então prensado com auxílio de uma prensa rotativa horizontal (Fortalmag, modelo PRH, Brasil), a fim de eliminar o excesso de umidade e, conseqüentemente, o alto teor de sais presente. O produto obtido nesta fase foi a fibra mais pó. Em uma terceira etapa, as fibras e o pó passam pelo processo de tamisação (Fortalmag, modelo CFP, Brasil) a fim de se obter uma granulometria da fibra da casca de coco de 16 mesh. Por fim, a fibra da casca de coco foi submetida ao processo de secagem por liofilização (Labconco Freezone, 4.5 mod. 117, Inglaterra), e o material foi armazenado em recipientes secos e fechados até ser submetido ao processo de pirólise.

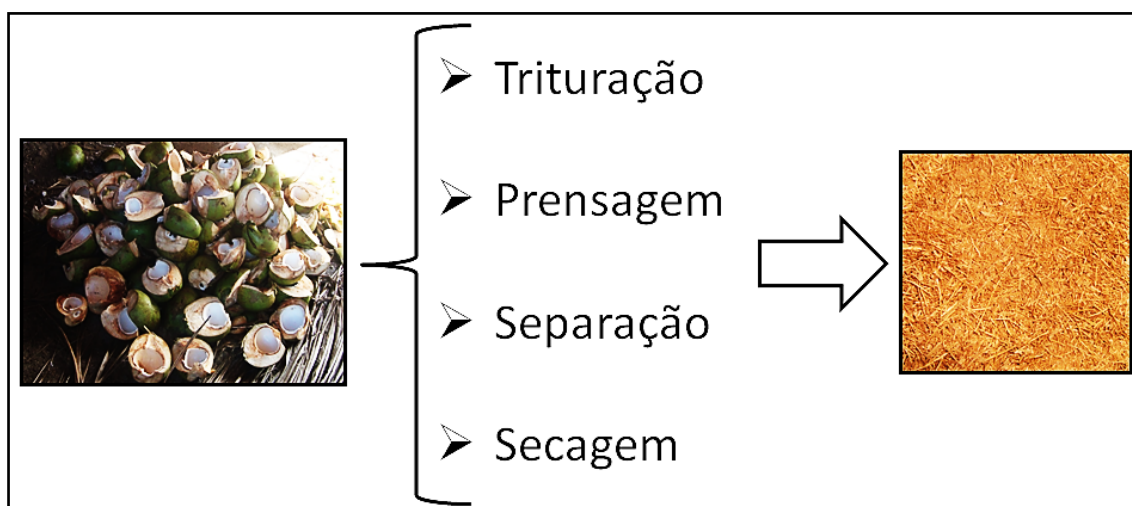


Figura 8: Esquema representativo da produção da fibra da casca de coco.

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes utilizados para o preparo das soluções empregadas neste trabalho foram hidróxido de sódio (99%), ácido clorídrico (37%), cloreto férrico

hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de sódio anidro (99,99%), todos grau analítico ou equivalente (Merck, Darmstadt, Alemanha). Os solventes empregados para o preparo das soluções e para a extração das fibras foram diclorometano e hexano (Merck, Darmstadt, Alemanha), respectivamente. Os gases utilizados para as análises cromatográficas foram hélio, com pureza superior a 99,999%. O gás nitrogênio utilizado no processo de pirólise possui pureza de 99,99%. Todos os gases incluindo o nitrogênio líquido foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil).

4.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DA FIBRA DA CASCA DE COCO

4.3.1. Soxhlet

Para a extração, 7 g de amostra foram colocadas em cartuchos de papel filtro, previamente extraídos com hexano por ultrassom num período de 30 min. e secos à temperatura ambiente para evitar possíveis contaminantes. A extração foi realizada de forma exaustiva utilizando-se hexano por ser o solvente mais indicado para a extração de triglicerídeos, ácidos graxos e ésteres graxos. A extração (realizada em triplicata) teve duração de 8 horas sendo empregados 150 mL de solvente. A escolha do tempo de extração foi baseada no estudo de Zhao e colaboradores ⁽¹⁴⁶⁾, os quais comprovaram que um período de 8 horas consecutivas de extração com hexano foi suficiente para produzir extratos das folhas de eucalipto. Estes mesmos pesquisadores também realizaram a extração com etanol, não usada neste trabalho. Não se utilizou etanol para extração pois desejava-se remover os compostos que não agregam valor ao bio-óleo, tais como ácidos e ésteres graxos e hidrocarbonetos, os quais são solúveis em hexano. O etanol retiraria mais compostos além destes, prejudicando a qualidade do bio-óleo a ser produzido. A extração foi repetida até que o solvente utilizado na extração não apresentasse nenhum composto em uma análise rápida realizada por GC/FID. Após a extração, evaporou-se o solvente a temperatura ambiente, sendo o extrato mantido em frasco âmbar para posteriores análises. A fibra foi reservada para posterior processo de pirólise.

4.3.2 Ultrassom

Utilizou-se um aparelho modelo Ultra cleaner 1400 A, com potência de 135 W, frequência de 40Hz. As dimensões do banho utilizado foram de 24 cm x 13,7 cm x 10 cm.

Foram utilizados erlenmeyers de 125 mL com boca esmerilhada, conectados a um condensador de ar de 30 cm de altura (**Figura 9**). Foram utilizados 7 g de amostra, 50 mL de hexano e 30 minutos de extração. Para realizar uma extração exaustiva, dos compostos da fibra foi necessário realizar a sextuplicata para garantir a completa extração dos óleos. O processo exaustivo foi controlado através do monitoramento dos extratos por GC-FID. Após a extração, evaporou-se o solvente a temperatura ambiente, sendo o extrato mantido em frasco âmbar para análise. A fibra foi reservada para posterior processo de pirólise.

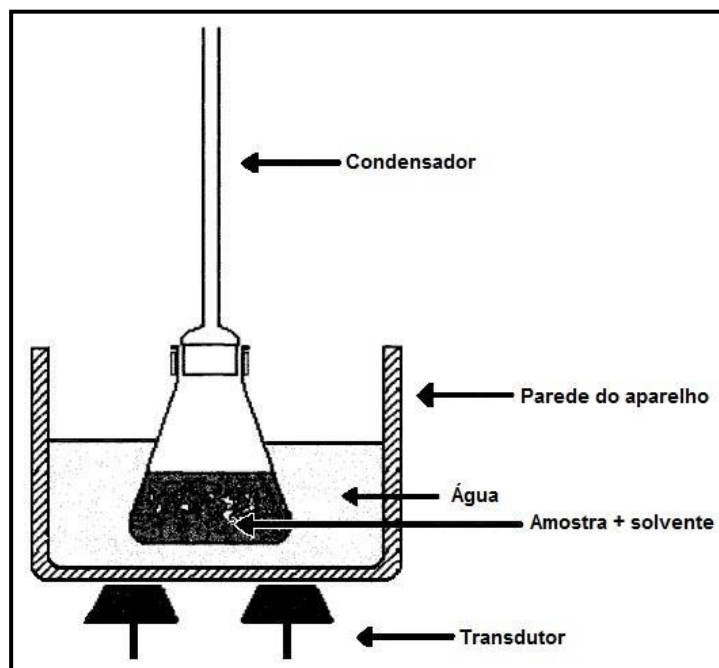


Figura 9: Esquema da extração por ultrassom.

4.3.3 Cálculo de rendimento dos extratos

Os procedimentos de extração foram realizados em triplicata, sendo que a equação (Eq. 1) apresenta a fórmula utilizada para o cálculo de rendimento dos extratos.

$$\% \text{ de extrato} = \frac{me}{mf} \times 100$$

Eq1

Onde:

me = massa do extrato obtido; e

mf = massa de fibra utilizada.

4.4 PIRÓLISE

O processo de pirólise foi conduzido em escala de bancada conforme **Figura 10**. O forno é um modelo tubular, construído no Instituto de Física da UFRGS, com dimensões de 40 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, com um controlador de temperatura do tipo N-480 Novus com termopar tipo-K, potência de 1,7 KW, voltagem de 220 V, temperatura máxima do forno de 1050°C. As paredes do forno são de ferro, com pintura epóxi, revestimento térmico de massa refratária e possui uma resistência do tipo Kanthal. O equipamento tem opções para trabalhar com dois controladores de temperatura, um localizado no forno e outro na parte interna do reator (termopar). O reator usado é de leito fixo, construído nas oficinas de vidro do Instituto de Física da UFRGS, em quartzo com alimentação em batelada. Esse reator foi utilizado em estudos anteriores^(116,117) tendo suas características e funcionamento detalhadamente descritas nessas referências.

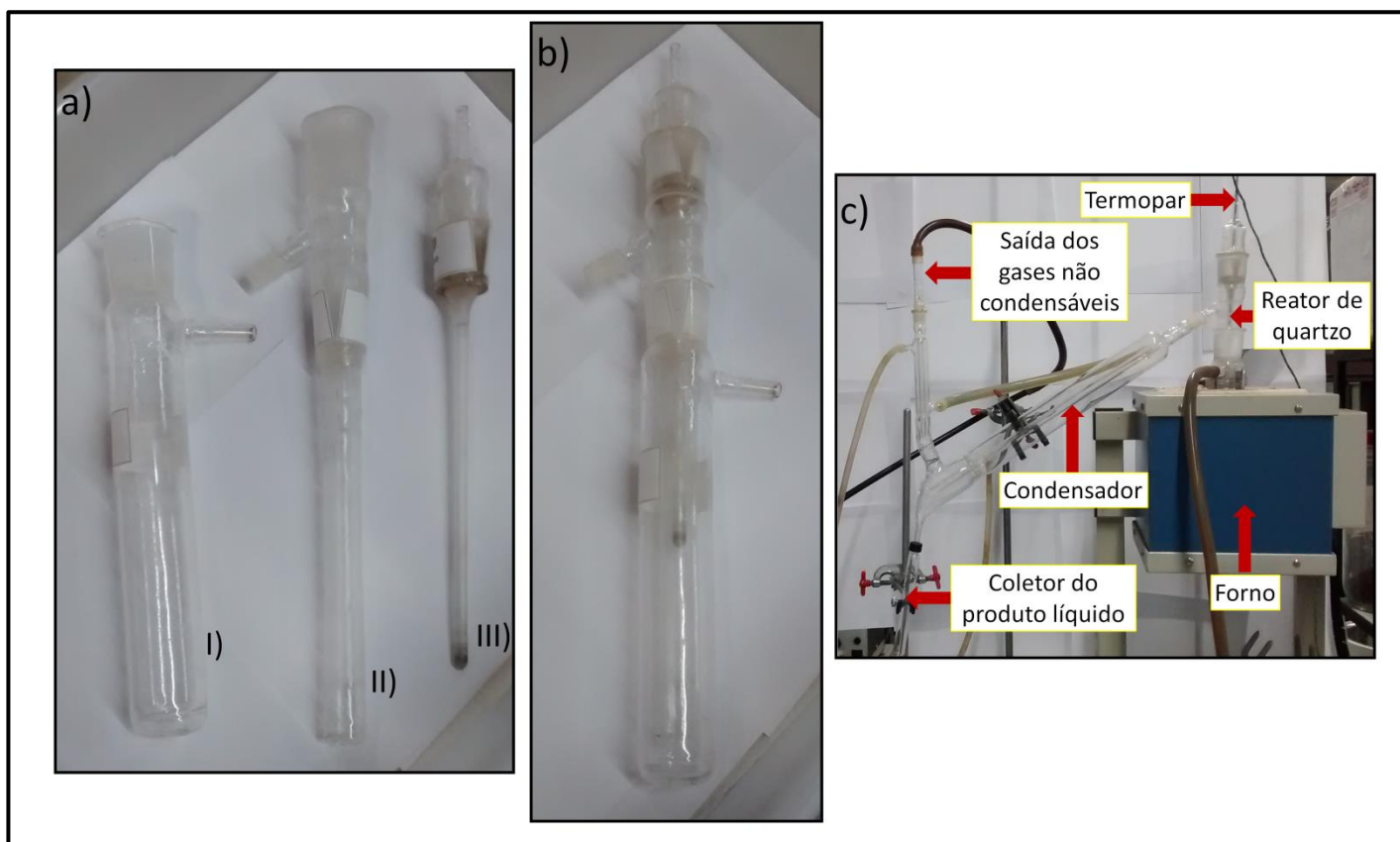


Figura 10: Reator de pirólise utilizado neste estudo. a) Partes do reator de quartzo: I) parte externa (entrada do gás inerte), II) compartimento onde fica a amostra, III) compartimento do termopar; b) Reator de quartzo; c) Esquema completo do forno de pirólise rápida e suas conexões.

O reator foi conectado a um condensador de vidro para resfriamento e condensação dos produtos formados, cuja água foi resfriada usando um circulador (construído no Instituto de Física da UFRGS) mantendo a temperatura abaixo de 10°C. Os experimentos de pirólise foram realizados para a fibra de casca de coco bruta e também para fibra da casca de coco após processo de extração por Soxhlet e ultrassom. Em todos os experimentos, pesou-se 5g de amostra, as quais foram colocadas no reator e aquecidas a uma taxa de 100°C/min até a temperatura final de pirólise de 700 °C, permanecendo nesta temperatura por 15 minutos, utilizando-se uma vazão de nitrogênio de 1mL/min. As condições empregadas na pirólise foram baseadas por Almeida et. al⁽¹¹⁸⁾, a exceção da temperatura máxima de aquecimento do forno que foi de acordo com análise de TGA realizada antes do processo. Calculou-se o rendimento dos produtos bio-óleo (fração orgânica e aquosa) e do resíduo sólido, sendo o rendimento dos gases calculado por diferença conforme Equação 2.

$$mg = mf - (mbo + mrs) \quad \text{Eq2}$$

Onde:

mg = massa do produto gasoso gás;

mf = massa de fibra utilizada;

mbo = massa de produto líquido (fase orgânica e aquosa do bio-óleo);

mrs = massa de resíduo sólido;

Os procedimentos de pirólise foram realizados em triplicata. Os cálculos de rendimento foram realizados empregando a Equação (1), descrita anteriormente.

4.4.1 Separação líquido-líquido do bio-óleo e extração alcalina do bio-óleo bruto

As duas fases presentes no bio-óleo (orgânica e aquosa) foram separadas por decantação. À fase orgânica foi adicionada 5 mL de diclorometano, filtrada utilizando sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e seca. Após a evaporação do solvente obteve-se o bio-óleo bruto; este foi pesado para posterior cálculo de rendimento utilizando-se a Eq 1. A fase aquosa gerada pela pirólise foi submetida a 8 extrações consecutivas. Realizou-se desta forma, a extração exaustiva desta fase utilizando-se 1 mL de diclorometano para cada extração realizada. De acordo com Das⁽⁹⁵⁾ e Jinhua Li⁽⁹⁴⁾, os principais compostos presentes na fase aquosa são fenóis e ácidos, então o final da extração aquosa foi determinado pela reação com solução de FeCl_3 ⁽¹¹⁹⁾ que forma uma intensa coloração azul em presença de fenóis e outros compostos hidroxilados (**Figura 11**).

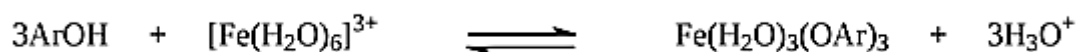


Figura 11: Reação entre cloreto férrico e fenóis (adaptada de Galvão et. al)⁽¹¹⁹⁾.

O processo de extração foi concluído quando a coloração azul não foi mais visualizada. O extrato orgânico obtido foi seco com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e, após a evaporação do solvente obteve-se a fração orgânica da fase aquosa, esta foi pesada para cálculos de rendimento nos mesmos moldes da Eq 1.

Para os bio-óleos da fibra da casca de coco extraída por ultrassom e Soxhlet a fração orgânica da fase aquosa foi adicionada ao bio-óleo anidro, pois as análises cromatográficas realizadas neste trabalho evidenciaram que suas composições são semelhantes. O fluxograma detalhado do processo de separação líquido-líquido do bio-óleo da fibra da casca de coco pode ser observado na **Figura 12(a)**. A **Figura 12(b)** apresenta o fluxograma para a extração dos compostos hidroxilados presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco.

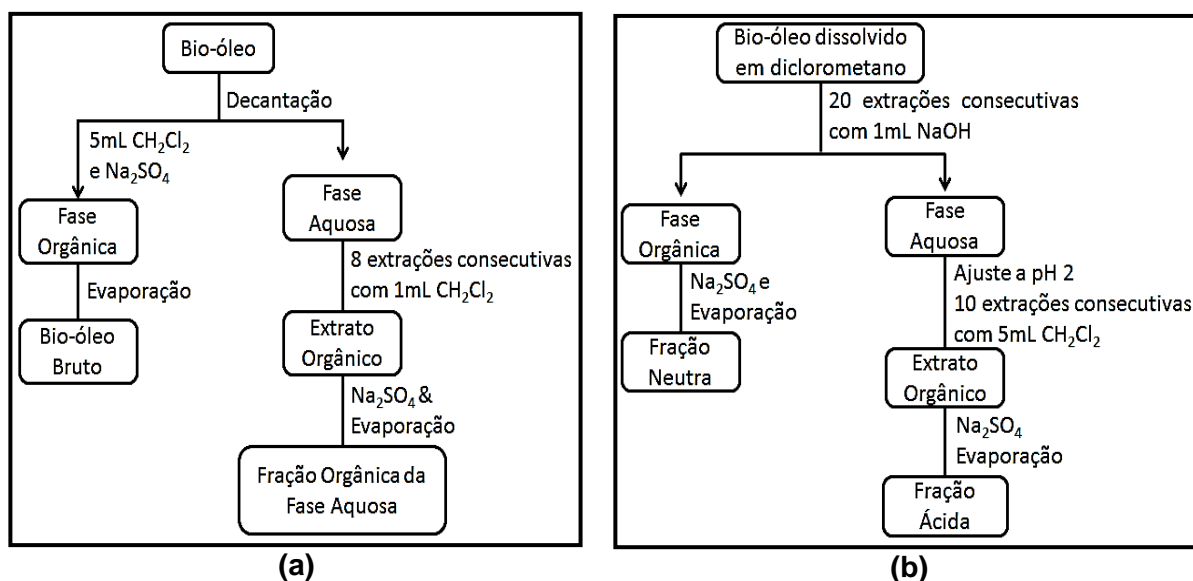


Figura 12: Fluxograma empregado para separação líquido-líquido dos bio-óleos **(a)** e para separação dos compostos hidroxilados do bio-óleo bruto **(b)**.

Para este último procedimento foram utilizados 0,20 g de bio-óleo, obtido da fibra bruta, dissolvidos em 2 mL de diclorometano. Esta solução foi submetida a 20 extrações sucessivas de 1 mL de $\text{NaOH} \sim 1 \text{ mol.L}^{-1}$ para garantir a extração dos compostos hidroxilados presentes na amostra ⁽⁹⁵⁾, sendo geradas duas frações, uma orgânica e outra aquosa. Da mesma forma, o final da extração foi acompanhado com o auxílio de uma solução de FeCl_3 a 10%, garantindo assim, que os compostos hidroxilados fossem separados dos demais compostos presentes no bio-óleo.

A fração orgânica foi lavada com 2 mL de água para remoção da base residual, seca com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e pesada para cálculos de rendimento, originando a fração neutra. A fração aquosa foi acidificada novamente a $\text{pH} \sim 2$, com 15 mL de HCl (1 mol.L^{-1}), protonando as espécies hidroxiladas presentes, regenerando assim os fenóis e as demais espécies hidroxiladas. Os compostos hidroxilados desta fração aquosa, foram extraídos em 10 extrações sucessivas com 5 mL de diclorometano, gerando a fração ácida. A fração ácida também foi seca com sulfato de

sódio anidro (Na_2SO_4) e, após a evaporação do solvente, foi pesada para cálculos de rendimento. A remoção dos compostos orgânicos da fração aquosa acidificada foi também acompanhada pela reação com FeCl_3 , sendo o final da extração observado pela ausência da coloração azul (Figura 11). Todo o procedimento foi realizado em triplicata e o cálculo de rendimento utilizado para a fração orgânica da fase aquosa e para as frações ácida e neutra foi realizado de acordo com a Eq 1.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA, BIO-ÓLEO E FRAÇÕES DA FIBRA DA CASCA DE COCO

4.5.1 Análise termogravimétrica

As análises de TGA foram realizadas na biomassa bruta, na biomassa residual do processo de extração (ultrassom e Soxhlet) e também no resíduo sólido obtido na pirólise. Empregou-se o aparelho TGA-Q5000-IR (TA Instruments) acoplado ao espectrometro de infravermelho Nicolet 6700 THERMO, instalado na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. Empregou-se uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a partir de uma temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $950\text{ }^\circ\text{C}$, sob um fluxo de N_2 de 25 mL min^{-1} , em cadinho de platina.

4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho

As análises de infravermelho foram realizadas na biomassa bruta, na biomassa residual do processo de extração (ultrassom e Soxhlet), no resíduo sólido obtido na pirólise e também nas amostras líquidas de bio-óleo, fração orgânica da fase aquosa, fração neutra, fração ácida. Estas amostras foram submetidas ao espectrômetro de infravermelho modelo da Bruker, modelo ALPHA FT-IR-VARIAN 640-IR na faixa espectral de 4000 a 375 cm^{-1} , com a resolução de 4 cm^{-1} .

4.5.3 Cromatografia gasosa monodimensional

As análises cromatográficas monodimensionais foram empregadas a fim de realizar a análise prévia dos compostos presentes nos extratos obtidos por Soxhlet e ultrassom, no bio-óleo obtido da biomassa bruta, bio-óleo da biomassa residual do

processo de extração e frações orgânica da fase aquosa, neutra e ácida obtidas após etapa de isolamento. Empregou-se um cromatógrafo GC/qMS QP 2010 Plus (Shimadzu, Japão), com injetor automático. A separação foi realizada em coluna capilar 5% fenil - 95% dimetilpolisiloxano, ZB5-MS (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) (ZebronTM/Estados Unidos), utilizando Hélio como gás de arraste com fluxo de 1 mL/min.

Para as amostras de bio-óleo, foi utilizada uma programação de temperatura do forno iniciando em 45 °C (por 2 min) com taxa de aquecimento de 5°C/min até 280°C e permanecendo nesta temperatura por 2 min. As temperaturas do injetor e interface foram de 280°C e 200°C para a fonte de íons. O modo de injeção foi *splitless* com volume de 1 µL das soluções de concentrações aproximadas de 5000 µg mL⁻¹ em diclorometano. Utilizou-se modo varredura de íons com intervalo de massas de 45-550 Daltons. Para os extratos orgânicos (obtidos por Soxhlet e ultrassom), a programação de temperatura do forno iniciou em 50 °C (por 0,2 min) com taxa de aquecimento de 5°C/min até 290°C e permanecendo nesta temperatura por 20 min. As temperaturas do injetor e interface foram de 290°C e 200°C para a fonte de íons. Para as injeções utilizaram-se razão de *split* de 1:20 com volume de 1 µL das soluções de concentrações aproximadas de 6100 µg mL⁻¹ em diclorometano. Utilizou-se modo varredura de íons com intervalo de massas de 45-550 Daltons.

Para o acompanhamento da extração exaustiva da fibra de casca de coco pelos métodos de ultrassom e Soxhlet, foi utilizado o GC-FID 2010 Plus (Shimadzu, Japão). Nesta etapa, o processo de separação não era primordial, pois o que se esperava observar era a exaustão da extração, ou seja, obter um extrato em que nenhum composto fosse detectado, indicando assim o final do processo. Por esta razão, optou-se por uma corrida cromatográfica mais curta, com elevada taxa de aquecimento. A separação foi realizada em coluna capilar 5 % fenil - 95% dimetilpolisiloxano, ZB5-MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) (ZebronTM/Estados Unidos), utilizando hidrogênio como gás de arraste com fluxo de 8,1 mL/min. Para a alimentação da chama utilizou-se ar sintético e hidrogênio com fluxos de 400 e 40 mL/min, respectivamente. Foi utilizada uma rampa de aquecimento do forno iniciando em 70°C (por 1 min) com taxa de aquecimento de 20°C/min até 280°C permanecendo nesta temperatura por 5 min. As temperaturas do injetor e detector foram de 300°C. O modo de injeção foi *splitless* com volume de 1 µL das soluções a serem analisadas.

4.5.4 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente

As amostras de bio-óleos analisadas por ¹D-GC também foram analisadas por GCxCG/TOFMS-Pegasus-IV (LECO, Estados Unidos) equipado com modulador criogênico de quatro jatos usando nitrogênio líquido (LECO, St. Joseph, MI, EUA) e injetor automático Combi PAL - GC Autosampler (CTC Analytics GmbH, Suíça). As amostras foram injetadas utilizando um *split* de 1:15, com volume de injeção de 1 µL das soluções de concentração de aproximadamente 5000 µg mL⁻¹ em diclorometano. A separação ocorreu com He como gás de arraste com fluxo de 1 mL min⁻¹ e um conjunto convencional de colunas: ¹D coluna DB-5 (5% fenil - 95% dimetilpolisiloxano) com dimensões de 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm e ²D coluna DB-17MS (50 % fenil, 50% dimetilpolisiloxano) de dimensões 1,2 m x 0,18 mm x 0,18 µm, ambas colunas adquiridas da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA). A programação de temperatura do forno da primeira dimensão iniciou em 45°C (por 2 minutos) até 280 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min e permanecendo na temperatura final por 2 minutos. O forno secundário foi mantido 10 °C acima do forno primário. O período de modulação foi de 5 segundos com pulso do jato quente de 2,0 s e frio de 0,5 s. As temperaturas do injetor e interface permaneceram em 280°C e a fonte de íons foi 250°C.

A amostra de extrato analisada por GCxGC foi a de extrato hexânico de ultrassom. Utilizou-se o mesmo sistema GCxCG/TOFMS-Pegasus-IV ao empregado para as análises de bio-óleos. As amostras foram injetadas utilizando modo *splitless*, com volume de injeção de 1 µL das soluções de concentração de aproximadamente 5000 µg mL⁻¹ em diclorometano. A separação ocorreu com He como gás de arraste com fluxo de 1 mL min⁻¹ e um conjunto convencional de colunas: ¹D coluna DB-5 (5% fenil - 95% dimetilpolisiloxano) com dimensões de 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm e ²D coluna DB-17MS (50 % fenil, 50% dimetilpolisiloxano) de dimensões 1,2 m x 0,18 mm x 0,18 µm, ambas colunas adquiridas da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA). A programação de temperatura do forno da primeira dimensão iniciou em 50°C (por 0,2 minutos) até 290 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min e permanecendo na temperatura final por 20 minutos. O forno secundário foi mantido 10 °C acima do forno primário. O período de modulação foi de 7 segundos com pulso do jato quente de 0,7 s e frio de 2,8 s. As temperaturas do injetor e interface permaneceram em 300°C e a fonte de íons foi 250°C.

4.5.5 Processamento de dados e classificação dos compostos

Para o processamento dos dados obtidos a partir das injeções no GC/qMS, foi empregado o software GCMS Solution (Shimadzu, Japão). A integração foi otimizada variando-se os parâmetros qualitativos presentes no software, tais como número de picos a serem integrados, largura dos picos e intervalo de tempo para integração de um pico.

Para o processamento dos dados obtidos a partir das análises cromatográficas realizadas no GCxGC/TOFMS, foi empregado o software ChromaTOF versão 3.32 (Leco, Estados Unidos), o qual inclui ferramentas como a deconvolução espectral. A escolha do melhor método de processamento foi baseada no menor número de picos desconhecidos, para tal finalidade, foram testados diferentes métodos de processamento, variando-se as larguras de pico na primeira e segunda dimensão.

A identificação tentativa dos compostos foi realizada com base em Van Den Dool Kratz ⁽¹²⁰⁾, conforme Equação 2, usando índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI, do inglês, *Linear Temperature Programmed Retention Indices*). Os índices foram obtidos experimentalmente e comparados com àqueles reportados na literatura (*National Institute of Standards and Technology -NIST- MS Search 2.0*), para uma coluna DB-5 (5% fenil - 95%metilpolisiloxano). Tempos de retenção de uma série de *n*-alcanos (de 7 a 25 átomos de carbono), sob as mesmas condições experimentais utilizadas para as análises cromatográficas dos bio-óleos e suas frações, foram utilizados para o cálculo LTPRI experimental.

Este procedimento foi realizado para as amostras submetidas a ambos os processos de análise, GCxGC/TOFMS e GC/qMS. Para os dados do GCxGC/TOFMS, utilizou-se a soma dos tempos de retenção da ¹D e ²D e a diferença máxima considerada entre os valores de LTPRI experimental e da literatura foi de 20 unidades⁽¹²⁰⁾, para fins de identificação de um dado composto.

$$LTPRI = 100n + 100 \left(\frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right) \quad \text{Eq3}$$

Onde: *n* = nº de carbonos do alcano linear que elui imediatamente antes do composto considerado; *t_{R(i)}* = tempo de retenção do pico em análise na amostra; *t_{R(n)}* = tempo de retenção do alcano linear que elui imediatamente antes do composto considerado, e *t_{R(n+1)}* = tempo de retenção do alcano linear que elui imediatamente depois do composto considerado.

Nesta caracterização, os compostos não identificados foram retirados da área total do cromatograma. O grupo de compostos não identificados está representado pelos picos desconhecidos após o processamento dos dados, picos de solvente, picos de sangria da coluna, picos de intensidade e áreas muito baixas (inferiores a 0,02%), compostos com similaridades pouco significativas (abaixo de 50%).

Alguns compostos para os quais não foram encontrados os seus respectivos índices de retenção, foram considerados tentativamente identificados desde que a correlação entre o espectro de massas dos compostos desconhecidos e a biblioteca do equipamento apresentasse um valor superior a 65% e que houvesse coerência entre a posição relativa nos gráficos de dispersão deste composto com a posição de outros compostos similares a ele. Neste caso, a identificação apenas aponta a fórmula geral e o nome genérico, desconsiderando-se as posições das cadeias laterais. Como exemplo pode-se citar a identificação tentativa de um fenol com cadeia lateral de 5 átomos de carbono, que fica representado como C5-fenol, sem a definição da posição relativa dos 5 átomos de carbono laterais.

Os dados mono e bidimensionais foram transferidos para o programa Microsoft Excel™. Para os dados obtidos via GC×GC foram construídos os gráficos de dispersão, os quais apresentam a localização no espaço bidimensional dos compostos tentativamente identificados. Foi também calculada a área percentual de cada composto presente na amostra em relação à área total dos compostos considerados. A **Figura 13** apresenta um fluxograma resumido de toda a parte experimental realizada neste trabalho

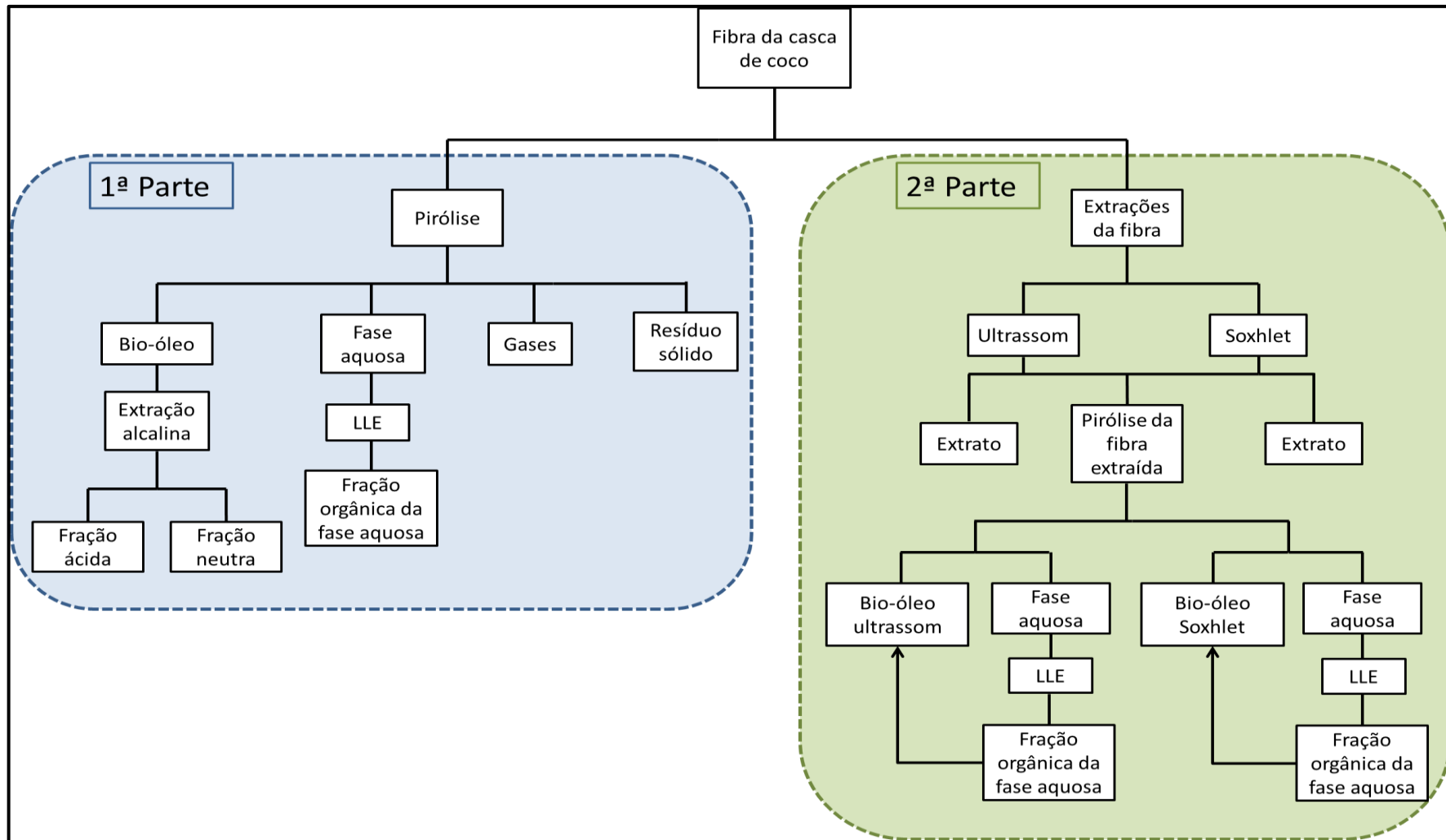


Figura 13: Fluxograma da parte experimental.

5. Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO PRÉVIA DA BIOMASSA E DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA PIRÓLISE

5.1.1 Análise termogravimétrica

A **Figura 14** apresenta a análise de TGA e DTG para as amostras de fibra da casca de coco estudadas neste trabalho (biomassa bruta, resíduo da biomassa após extração por sohxlet e por ultrassom).

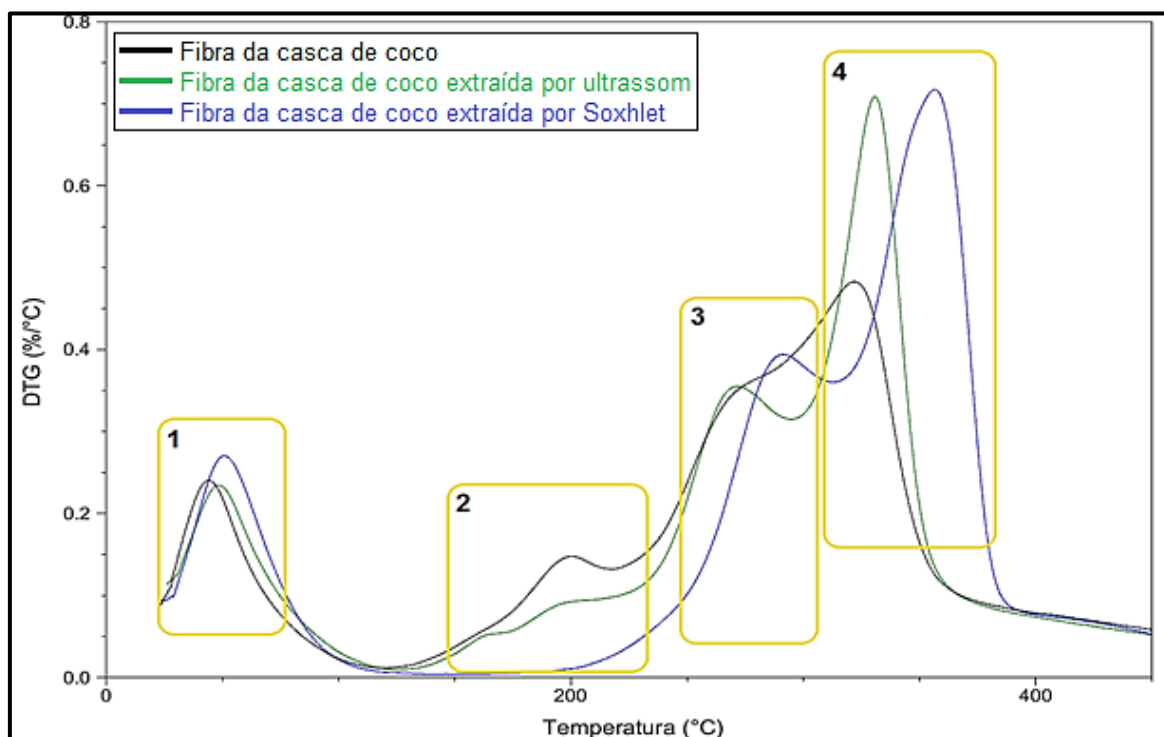


Figura 14: Derivadas da análise termogravimétrica (DTG) das amostras de fibra da casca de coco e fibra da casca de coco extraída por Soxhlet e ultrassom

Pode se observar quatro estágios bem definidos de perda de massa para as amostras. Porém para a biomassa de fibra da casca de coco sem extrair alguns estágios estão superpostos. A primeira perda de massa (1) ocorre na temperatura de 100°C podendo ser atribuída à perda de água e CO₂⁽⁸⁰⁾. Já o segundo estágio (2) pode estar associado aos compostos extraíveis presentes na amostra de fibra da casca de coco. Este fato pode ser evidenciado pela presença de um pico de maior

intensidade nesta região para a amostra de biomassa da fibra não extraída (linha preta da **Figura 14**), já para as fibras extraídas por ultrassom e Soxhlet este pico é menor e inexistente, respectivamente, indicando que os compostos foram removidos pelos métodos de extração empregados. Os demais picos estão relacionados à presença da hemicelulose (3) celulose (4). O pico correspondente à lignina não é visto de forma clara. Este fato se deve a ampla faixa de degradação deste polímero (350°C – 500°C)⁽⁵⁵⁾, que abrange as faixas dos demais componentes presentes na biomassa.

Os resultados obtidos na análise de TGA estão de acordo com os obtidos por Silva et al.⁽¹²¹⁾ que estudaram o comportamento da biomassa lignocelulósica (madeira de eucalipto). A decomposição da hemicelulose ocorre a partir de 200 °C para as biomassas. Já a decomposição da celulose ocorreu em temperaturas mais altas (acima de 320 °C). E a lignina apresentou a maior estabilidade térmica, apresentando decomposição em temperaturas entre 200-700 °C. Estes resultados enquadram-se aos estudos de análise termogravimétrica destas substâncias puras⁽⁶⁰⁾.

A **Figura 15** apresenta a análise de TGA e DTG para a amostra do resíduo sólido da pirólise da fibra da casca de coco não extraída. Os demais resíduos apresentaram o mesmo perfil, razão pela qual escolheu-se apresentar apenas um dos termogramas.

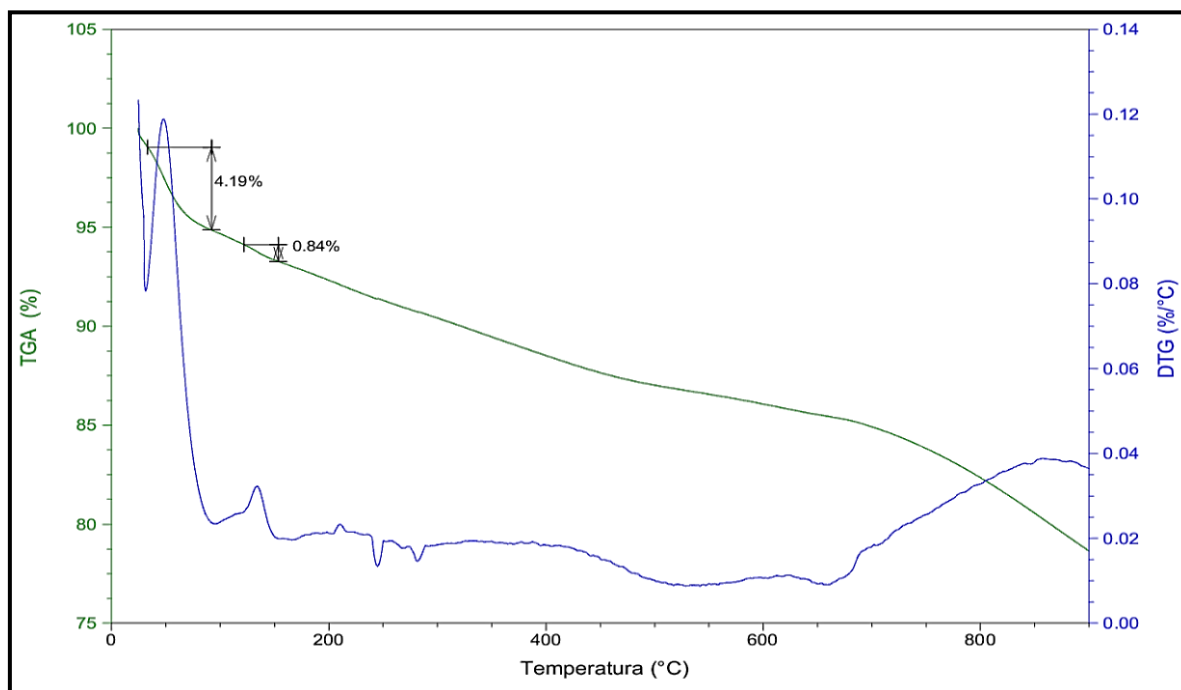


Figura 15: Análise termogravimétrica e derivada da análise termogravimétrica do resíduo sólido da pirólise da fibra da casca de coco não extraída

A análise de TGA/DTG foi importante para a análise após a pirólise, pois comprovou que a temperatura escolhida para a pirólise da fibra da casca de coco foi a ideal (700°C), uma vez que toda a matéria orgânica presente na fibra sofreu degradação térmica gerando o bio-óleo, restando, praticamente, apenas material mineralizado, na forma de cinzas.

5.1.2 Análise de infravermelho

Todas as amostras de fibra (antes e depois das extrações) apresentaram espectros de infravermelho semelhantes, assim escolheu-se apenas a biomassa bruta da fibra da casca de coco para elucidar o resultado da técnica, conforme **Figura 16 (a)**. Da mesma forma os resíduos sólidos estão aqui representados na **Figura 16 (b)** pelo resíduo da pirólise da biomassa bruta, pois os demais apresentaram-se semelhantes a este.

Na **Figura 16 (a)** pode-se visualizar algumas bandas de compostos oxigenados. Estas são derivadas dos principais componentes da biomassa em estudo (hemicelulose, celulose e lignina). A primeira banda característica, encontrada em várias biomassas ^(122,123), é a banda de vibração de deformação axial de O-H, localizada entre 3300 e 3700 cm^{-1} . Na biomassa, este tipo de ligação pode ser encontrada na celulose, hemicelulose e carboidratos. Outra banda característica é a de vibração de deformação axial C=O na região de 1700 cm^{-1} ^(123,124), esta é associada a presença de carboidratos na fibra de casca de coco.

Pode-se observar bandas características de aromáticos, como por exemplo, de deformação axial C=C do anel em torno de 1500 cm^{-1} ^(122,125) e bandas de deformação angular da ligação C-H no plano entre 1300 e 1000 cm^{-1} ^(100,124). Na amostra, os aromáticos apresentam-se como componentes da lignina.

A análise de infravermelho do resíduo da pirólise (**Figura 16(b)**) indica que não há compostos orgânicos presentes no resíduo sólido da fibra da casca de coco, devido à inexistência de bandas de absorção. Este fato está diretamente relacionado com o resultado da análise de TGA/DTG. As duas análises de caracterização do resíduo sólido de pirólise realizadas confirmam que a temperatura utilizada no processo de pirólise foi ideal.

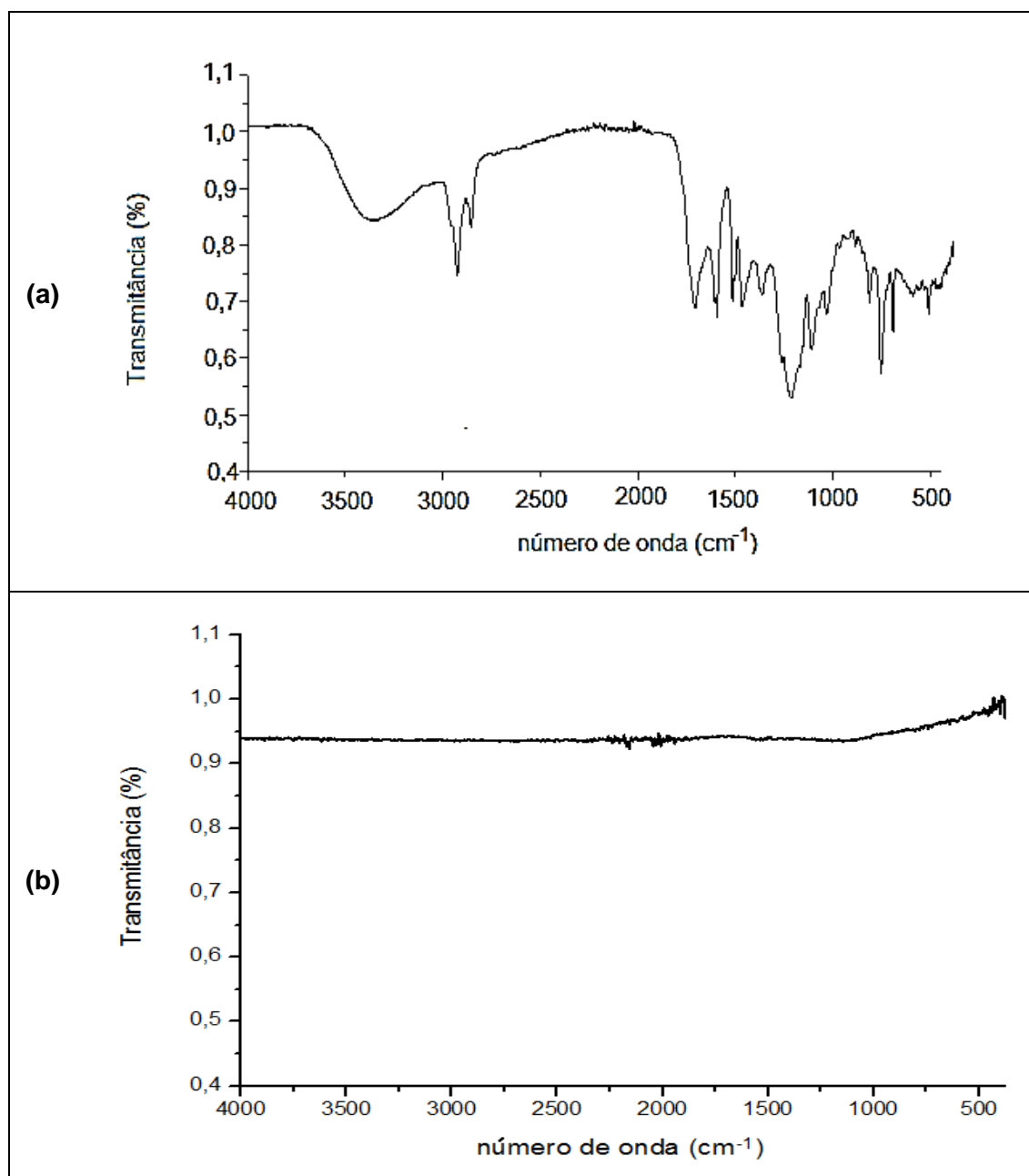


Figura 16: Espectros de Infravermelho (a) da fibra da casca de coco bruta e (b) resíduo da pirólise da fibra da casca de coco bruta.

5.2 EXTRAÇÕES DAS FIBRAS DE CASCA DE COCO

5.2.1 Rendimentos

Para os dois processos de extração obteve-se o mesmo rendimento em massa (0,77% ± 0,03) para extrações realizadas em triplicata.

Para ambos os métodos, realizou-se a extração exaustiva, conforme descrito na parte experimental. Sabe-se que um longo tempo de extração garante a total extração da matriz em estudo. Para a extração por Soxhlet, o tempo de extração foi de 8 horas e este foi baseado na literatura ⁽¹³⁶⁾ ⁽¹³⁷⁾. Já para a extração por ultrassom, foram necessárias 6 extrações consecutivas de 30 minutos cada.

Esse resultado está de acordo com o trabalho desenvolvido por Jadhav e colaboradores ⁽¹³⁸⁾, os quais também avaliaram os métodos de ultrassom e Soxhlet na extração de vanilina da vagem da baunilha. Os resultados obtidos pelos pesquisadores mostram que o ultrassom teve capacidade de extração equivalente, em tempos muito menores comparados ao método de Soxhlet. Este fato torna o método de ultrassom mais interessante para utilização como *clean up* da biomassa.

5.2.2 Caracterização dos extratos por cromatografia gasosa monodimensional

Os extratos foram analisados por 1D-GC/qMS nas mesmas condições. Desconsiderando picos de sangria da coluna, picos derivados do solvente e impurezas como ftalatos, foram detectados um total de 76 compostos para o extrato hexânico de ultrassom e 55 no extrato obtido por Soxhlet. Destes, apenas os compostos com área superior a 0,5% foram identificados tentativamente e por LTPRI, sendo identificados 23 compostos que correspondem a 92,2 % da área detectada no extrato obtido por ultrassom e 20 compostos no extrato obtido por Soxhlet, correspondendo a 94,3% da área detectada.

Os cromatogramas de corrente iônica total (TIC, do inglês “*Total Ionic Current Chromatogram*”) obtidos para os dois extratos podem ser visualizados na **Figura 17**, enquanto na **Figura 18** pode-se visualizar a identificação das classes de compostos de cada extrato. Os compostos tentativamente identificados nos extratos gerados pelos métodos de ultrassom e Soxhlet podem ser visualizados na **Tabela III**.

Conforme pode ser observado, os compostos extraíveis da fibra da casca do coco, na sua grande maioria, foram ésteres e ácidos graxos de cadeia longa. Outras biomassas que possuem uma elevada quantidade destes compostos em seus extratos são semente de girassol⁽¹³⁹⁾ e a semente de crambe ⁽¹⁴⁰⁾. Geralmente este perfil é característico de sementes oleaginosas.

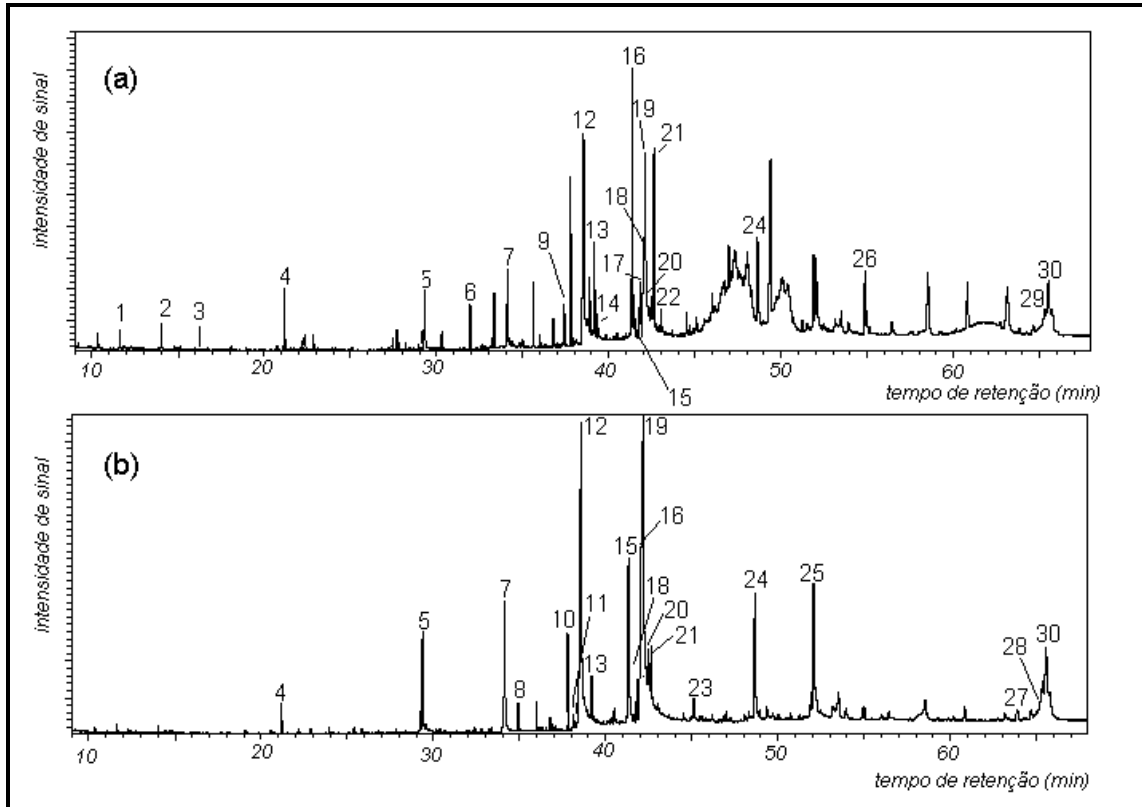


Figura 17: Cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/qMS dos extratos da fibra da casca de coco obtidos pelos métodos de (a) ultrassom e (b) Soxhlet. A numeração é relativa aos compostos tentativamente identificados dispostos na Tabela III Condições cromatográficas descritas na parte experimental (4.5.3).

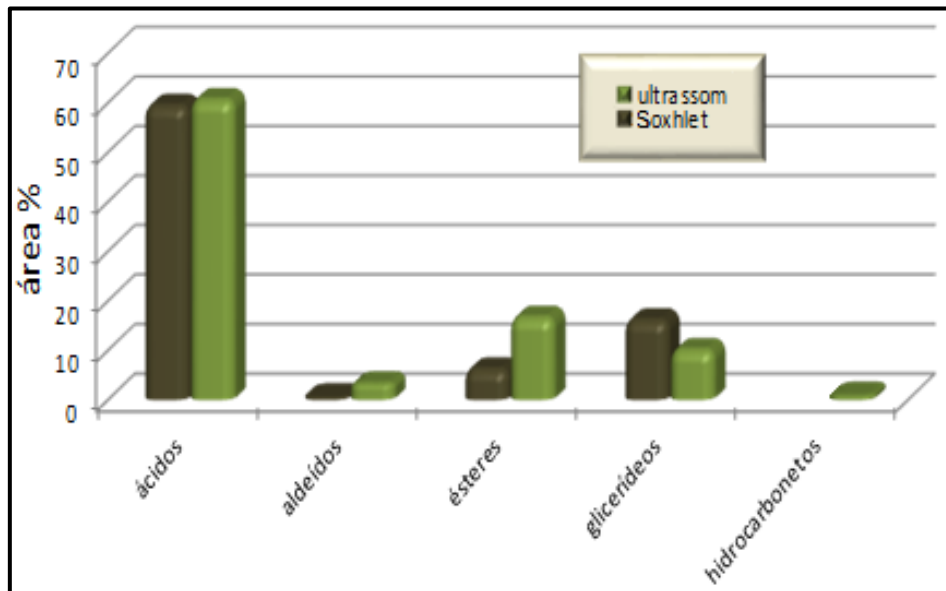


Figura 18: Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual dos extratos obtidos por ultrassom e Soxhlet por cromatografia gasosa monodimensional acoplada a espectrometria de massas GC/qMS.

Tabela III: Identificação dos compostos presentes na amostra de extratos de fibra da casca de coco utilizando os métodos de ultrassom e Soxhlet, segunda análise cromatográfica monodimensional.

Composto	Pico	Hexano (ultrassom)				Hexano (Soxhlet)			
		t _R (min)	área (%)	LTPRI _{lit}	LTPRI _{calc}	t _R (min)	área (%)	LTPRI _{lit}	LTPRI _{calc}
2-heptenal (E)	1	11,59	0,73	956	977	-	-	977	-
nonanal	3	16,25	0,75	1104	1104	-	-	1104	-
2-decenal (Z)	4	21,18	2,02	1263	1263	21,19	0,63	1263	1264
Aldeídos		Subtotal	3,50			Subtotal	0,63		
ácido dodecanoico	5	29,33	3,39	1558	1558	29,37	5,27	1558	1560
ácido tetradecanoico	7	34,12	3,93	1758	1758	34,16	5,38	1758	1760
ácido 9-hexadecenoico-(E)	11	-	-	-	1953	38,13	0,99	1953	1943
ácido 9-hexadecenoico-(Z)	9	37,39	1,37	1907	1911	-	-	1911	-
ácido hexadecanoico	12	38,53	18,05	1963	1963	38,59	21,91	1963	1965
ácido 9,12-octadecadienoico (E,Z)	15	41,26	1,98	2100	2102	41,28	3,77	2102	2101
ácido oleico	16	41,36	11,13	2105	2102	41,38	3,49	2102	2106
ácido 9,12-octadecadienoico (Z,Z)	19	42,10	20,34	2144	2140	42,16	29,63	2140	2048
ácido octanoico	20	42,53	0,52	2167	2170	42,47	0,73	2170	2164
Ácidos		Subtotal	60,70			Subtotal	59,53		
tetradecanoato de metila	6	33,35	1,90	1725	1725	-	-	1725	-
pentadecanoato de etila	8	-	-	-	1794	34,92	0,63	1794	1794
hexadecanoato de metila	10	-	-	-	1927	37,79	2,13	1927	1927
hexadecanoato de etila	13	39,16	3,28	1993	1993	39,18	0,91	1993	1994
9-hexadecenoato de etila-(Z)	14	39,28	0,76	1999	1990	-	-	1990	-
9,12-octadecadienoato (Z,Z) de metila	17	41,46	1,98	2110	2104	-	-	2104	-
octadecanoato de metila	18	41,79	0,95	2127	2128	41,80	0,97	2128	2128

Continua ...

...continuação da Tabela III

oleato de etila	21	42,61	7,11	2171	2066	42,63	1,65	2066	2172
octanoato de etila	22	43,03	0,75	2194	2098	-	-	2098	-
Ésteres		Subtotal	16,74			Subtotal	6,29		
glicerídeo	23	-	-	-	-	45,12	0,69	-	-
glicerídeo	24	48,63	4,83	-	-	48,65	4,49	-	-
glicerídeo	25	-	-	-	-	52,07	6,91	-	-
glicerídeo	26	54,99	1,03	-	-	-	-	-	-
glicerídeo	27	-	-	-	-	63,89	0,75	-	-
glicerídeo	28	-	-	-	-	64,70	0,63	-	-
glicerídeo	29	65,30	1,50	-	-	-	-	-	-
glicerídeo	30	65,51	2,84	-	-	65,56	2,73	-	-
Glicerídeos		Subtotal	10,20			Subtotal	16,20		
limoneno	2	14,01	1,07	1033	1033	-	-	-	-
Hidrocarbonetos		Subtotal	1,07			Subtotal	0,00		

De forma geral, pode-se dizer que o emprego dos métodos de ultrassom e Soxhlet tiveram desempenho semelhante, pois originaram baixo rendimento em extraíveis (inferior a 1%), os quais apresentaram perfis cromatográficos semelhantes. Do ponto de vista dos compostos extraídos, foi possível verificar que nos dois métodos os principais constituintes são os ácidos e ésteres, sugerindo um possível uso do extrato como fonte dessa classe de compostos.

Como este método foi usado para purificar o bio-óleo através de um *upgrading* prévio, espera-se que os compostos aqui identificados não estejam presentes nos bio-óleos obtidos a partir da fibra extraída.

5.2.3 Caracterização do extrato ultrassônico por cromatografia gasosa bidimensional abrangente

O extrato obtido por ultrassom, por ter apresentado uma maior diversidade de compostos utilizando-se GC/qMS, foi analisado por GC×GC /TOFMS e os resultados podem ser visualizados nas **Figuras 19 e 20** além da **Tabela A1** no **Anexo A**. A **Tabela IV** apresenta os compostos identificados com porcentagem de área superior a 1 % no extrato analisado.

Percebe-se nestas Figuras e Tabela que a análise por GC×GC/TOFMS confirmou os resultados obtidos por GC/qMS, entretanto possibilitou a identificação de um número superior de compostos que distribuíram-se em classes já identificadas pela ¹D-GC como também em algumas classes não identificadas por esta técnica, tais como: álcoois, cetonas e ésteres. Outra classe em destaque é a de hidrocarbonetos, uma vez que na ²D-GC, identificou-se uma elevada quantidade de hidrocarbonetos saturados e insaturados com uma porcentagem em área relativamente alta, compostos estes não foram observados na ¹D-GC. O motivo por não se identificar tais compostos na ¹D-GC esta associado a dois fatores. O primeiro está na elevada coeluição existente nesta técnica (**Figura 20(a)**) impedindo a identificação dos compostos que apresentam-se coeluídos. O segundo está nas diferentes concentrações dos compostos presentes no extrato, pois determinados compostos estão em altas concentrações mascarando aqueles que encontram-se em baixas concentrações.

Outra vantagem da ²D-GC esta na visualização da distribuição espacial ordenada para ácidos, ésteres e hidrocarbonetos, conforme assinalado na **Figura 20 (a)**. Os glicerídeos também detectados na GC/qMS aparecem em maior quantidade na

GCxGC, indicando que os mesmos foram extraídos satisfatoriamente da amostra de biomassa original.

Os dois compostos majoritários, excetuando os glicerídeos, não foram computados nestes dados devido possuírem elevada concentração, o que dificultaria a análise dos demais compostos, são ácido oleico e o ácido palmítico, típicos constituintes de óleos vegetais derivados de plantas oleaginosas, e encontrados no óleo vegetal do coco ⁽¹⁴⁷⁾.

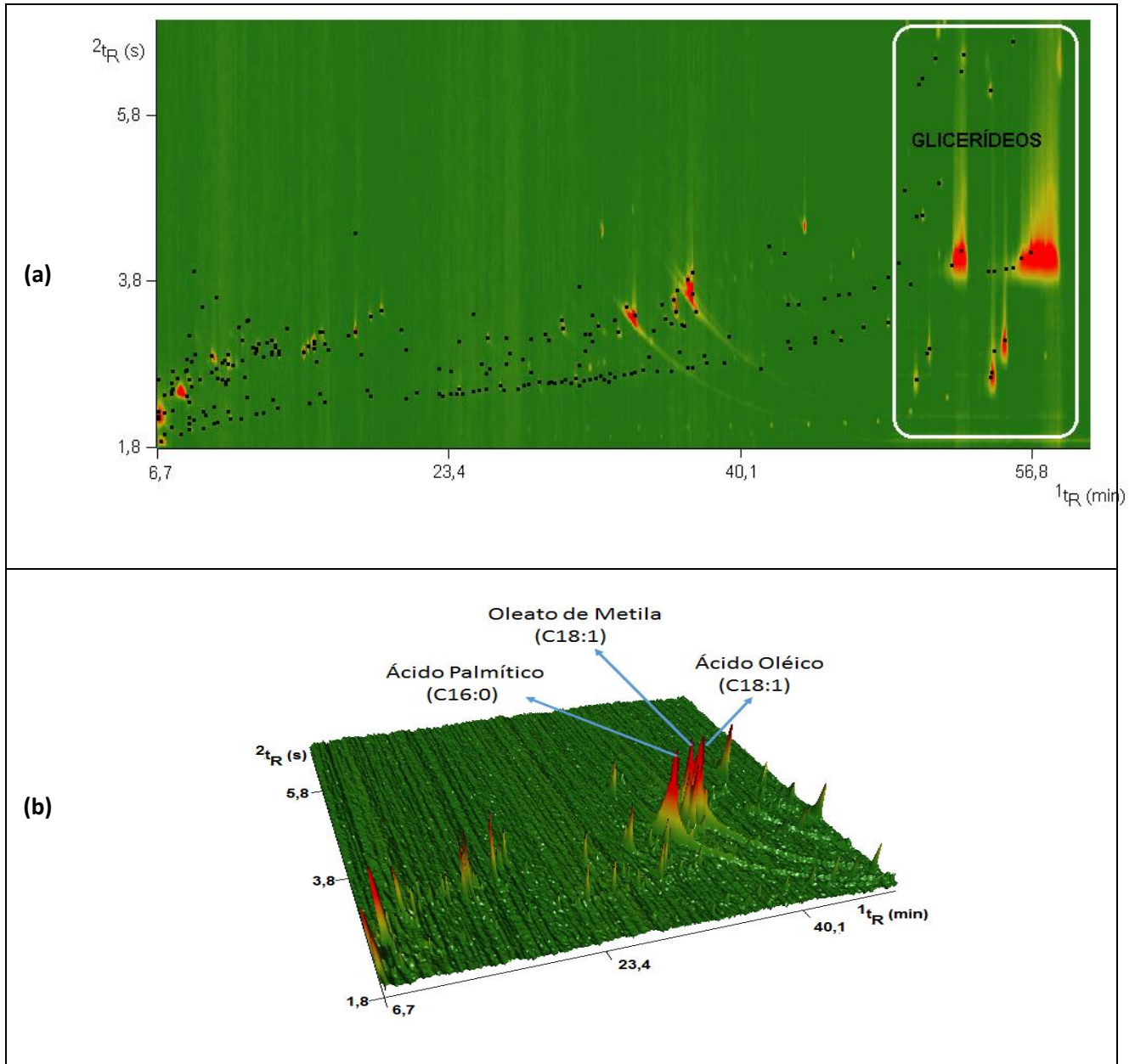


Figura 19: Diagramas em cores para a análise cromatográfica bidimensional do extrato obtido por ultrassom. (a) Diagrama bidimensional e (b) Diagrama tridimensional da parte contendo os compostos identificados. Os pontos pretos no diagrama indicam os compostos detectados. Condições cromatográficas descritas na parte experimental (4.5.4)

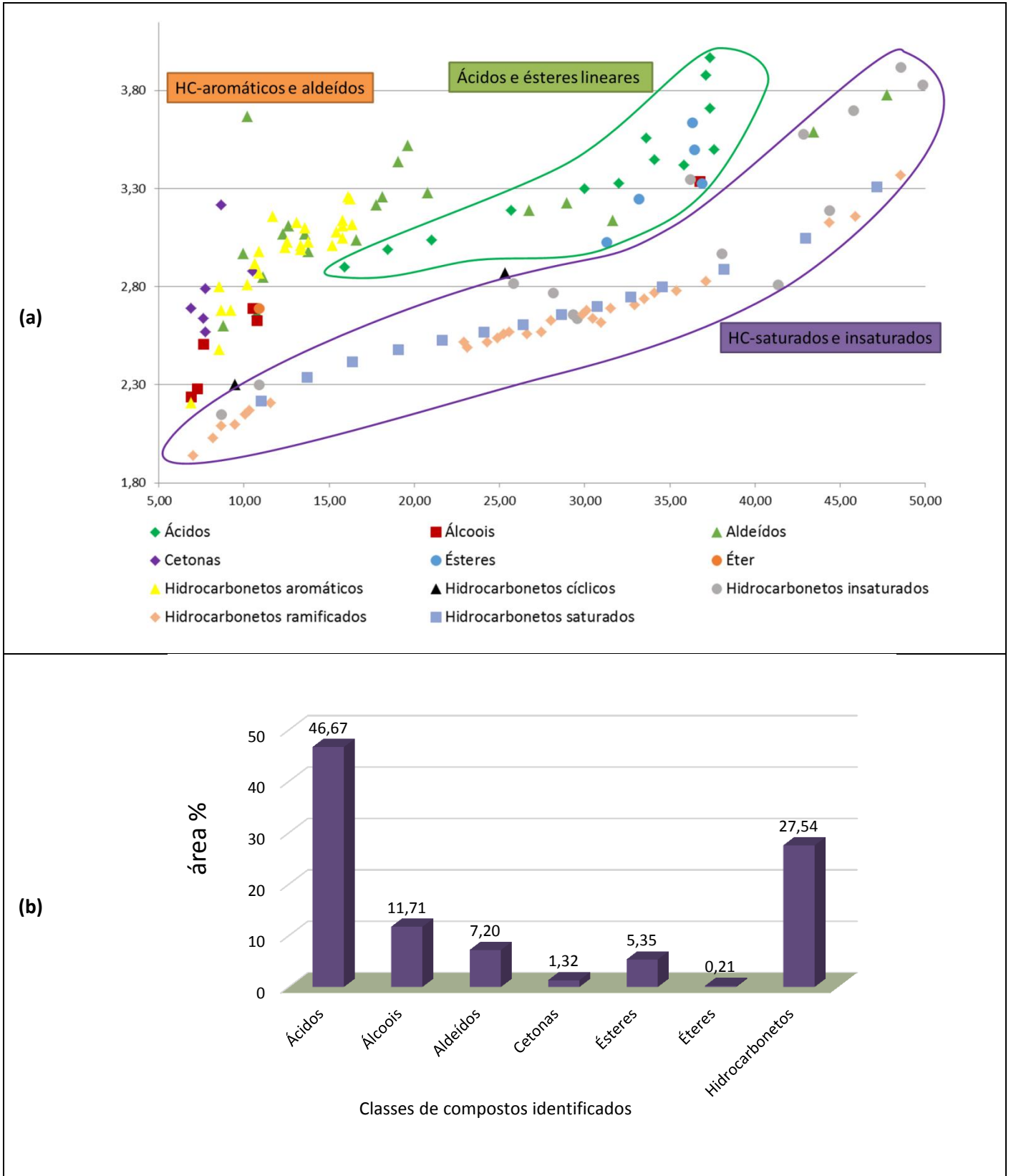


Figura 20: Análise qualitativa e semiquantitativa do extrato ultrassônico por GC×GC/TOFMS: (a) Gráfico de dispersão com as principais classes de composto identificados e (b) Gráfico semiquantitativo com as áreas percentuais obtidas para cada classe de compostos identificada.

Tabela IV: Compostos majoritários no extrato ultrassônico analisado por GCxGC/TOFMS (área % > 1,0 %)*

Composto	LTPRI _{lit}	t _r /t _w	área	LTPRI _{calc}
ácido palmítico (C16:0)	1970	34,08/3,45	20,6	1972
ácido oleico (C18:1)	2152	37,35/3,71	13,1	2155
3-metil-pent-1-ol	833	6,90/2,24	6,9	830
tolueno	789,7	6,90/2,21	5,4	779
ácido 9,12-octadecadienoico-(Z,Z)	2140	37,12/3,88	5,0	2142
ciclohexanol	869	7,60/2,51	3,3	857
9-octadecenoato de metila-(Z)	2103	36,42/3,50	2,3	2102
9,12-octadecadienoato de metila	2094	36,30/3,64	2,3	2095
ácido octadecanoico	2170	37,58/3,50	2,1	2168
2,4-dimetil-heptano	823	7,02/1,94	1,9	834
C6-benzeno	**	15,77/3,11	1,8	-
2-decenal (Z)	1267	18,10/3,26	1,8	1266
2-heptenal- (Z)	952	9,93/2,97	1,7	951
ácido 9,12,15-octadecatrienoico-(Z,Z,Z)	2160	37,35/3,97	1,7	2155
ácido cis-9-hexadecenoico	1953	33,62/3,56	1,6	1949
C6-benzeno	**	15,77/3,14	1,5	-
C6-benzeno	**	15,77/3,05	1,5	-
1,2-bis(1-metiletil)-benzeno	1156	15,18/3,01	1,5	1158
ácido tetradecanoico	1769	30,00/3,30	1,2	1768
Sub total compostos majoritários			77,1	

(*) área % considerando apenas os compostos tentativamente identificados.

(**) índices não encontrados na literatura, para as condições empregadas neste trabalho.

5.3 PIRÓLISE DA FIBRA DA CASCA DE COCO

5.3.1 Rendimento em massa

Os rendimentos dos produtos da pirólise da fibra da casca de coco (bio-óleo bruto, bio-óleo anidro, fase aquosa, resíduo sólido e gases), para a fibra bruta e também para as fibras previamente extraídas por Soxhlet e ultrassom, estão apresentados na **Tabela A2 (Anexo A)** e representados graficamente na **Figura 21**, para o procedimento realizado em triplicata. Como bio-óleo bruto é considerado todo o

produto líquido gerado, incluindo a água. Após separar a água por decantação e extração com solvente orgânico, obtém-se o bio-óleo anidro e a fase aquosa em separado. Os gases foram calculados por diferença, e incluem todas as perdas do processo.

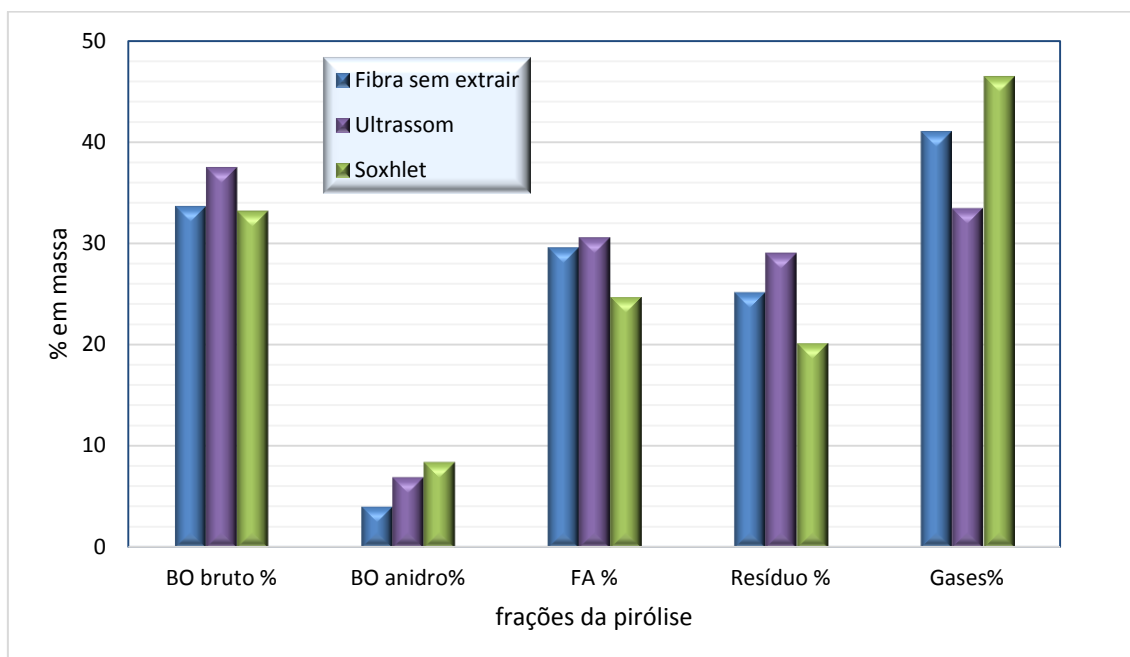


Figura 21: Rendimento dos diferentes produtos da pirólise da fibra de casca de coco: fibra bruta, fibra extraída por ultrassom e fibra extraída por Soxhlet

Não existe diferença marcante entre as biomassas quanto ao rendimento do processo de pirólise. Há um ligeiro aumento no teor de bio-óleo anidro para a fibra previamente extraída. O principal produto gerado a partir da pirólise da fibra da casca de coco são os gases (em torno de 40%). Isso se deve a alta temperatura empregada neste processo (700°C), pois com a elevação da temperatura, aumenta o craqueamento da matéria presente na biomassa ⁽¹²⁵⁾. Além disso, como o teor de gases é obtido por diferença, todas as perdas incluídas no processo estão embutidas neste valor.

O rendimento de produto líquido, considerando-se a soma da fase aquosa (FA) e bio-óleo anidro, também é bastante expressivo, chegando a 34%.

O percentual de resíduo sólido obtido entre 20 e 30% está muito próximo ao encontrado na análise de TGA.

Para fins comparativos, pode-se visualizar na **Tabela V** a comparação entre os rendimentos dos produtos da pirólise de diferentes biomassas descritas na literatura

com a pirólise realizada neste trabalho para a biomassa sem extrair. Em relação as outras biomassas, a pirólise da fibra da casca de coco possui menores rendimentos de produto líquido (bio-óleo + fase aquosa) e maiores rendimentos para o produto gasoso. Deve-se considerar que diferenças na engenharia do pirolisador podem também influenciar no rendimento de um ou de outro produto.

Tabela V: Comparação dos produtos da pirólise de coco com diferentes biomassas

Biomassa	Temperatura (°C)	Produto líquido* (%)	Resíduo sólido (%)	Gases (%)	Ref.
Fibra de casca de coco	700	33,7	25,2	41,1	Este trabalho
Fibra de casca de coco	600	43	23	34	78
Resíduo de mandioca	550	54	17	27	125
Sabugo de milho	550	57,1	29,3	13,6	126
Casca de arroz	700	40	42	18	127
Biomassa lignocelulósica	450	45	22	33	128

* Bio-óleo + Fase aquosa

5.3.2 Análise dos produtos da fibra de coco não extraída

5.3.2.1 Extração alcalina do bio-óleo e extração da fase aquosa

Primeiramente a fase aquosa gerada no processo foi extraída, sem alteração do pH (pH naturalmente ácido \cong 3), usando diclorometano. A extração da fase aquosa do bio-óleo com diclorometano gerou um rendimento bruto de $2,8\% \pm 1,0$. No estudo de Bennett e colaboradores ⁽¹²⁹⁾ foram encontrados compostos de baixo peso molecular, tais como furfural e hidroximetilfurfural em extratos da fração aquosa de bio-óleo de Pinheiro da Escócia. Devido os resultados desta pesquisa ⁽¹²⁹⁾, espera-se que a composição da fração orgânica da fase aquosa possua uma composição semelhante.

Já o bio-óleo sofreu um processo de extração alcalina tentando pré-concentrar os fenóis e ácidos remanescentes em uma única fração. O procedimento de extração alcalina do bio-óleo, considerado, portanto, um *upgrading* realizado após a pirólise, gerou duas frações distintas, a fração ácida e a fração neutra, com rendimentos de $32,1\% \pm 1,7$ e $\pm 22,7\% \pm 3,5$ respectivamente, com extrações realizados em triplicata.

A fração ácida apresentou maior rendimento, provavelmente devido à composição do bio-óleo bruto, rico em compostos hidroxilados ⁽⁷⁸⁾. A fração neutra apresentou um rendimento inferior e espera-se que os compostos presentes nesta fração sejam: hidrocarbonetos, ésteres, cetonas, etc. por não sofrerem desprotonação durante a extração.

As soma das frações geradas (fração ácida e neutra) correspondem a aproximadamente 55% do bio-óleo bruto. A perda gerada por este processo é de aproximadamente 45%, sendo justificada pelas diversas etapas de extração líquido-líquido realizadas. Desta forma, o procedimento de extração alcalina produziu duas frações distintas do bio-óleo, sendo uma importante ferramenta para auxiliar na melhor caracterização de matrizes complexas. Em contrapartida, a utilização deste processo é inviável em escala industrial (como forma de *upgrading*) devido à elevada perda de bio-óleo durante o processo.

Por esta razão foi realizado o *upgrading* prévio com a extração da biomassa, com a finalidade de reduzir o teor de compostos de baixo valor agregado presente no bio-óleo e aumentar o rendimento em massa do bio-óleo, visto que os rendimentos obtidos da extração alcalina foram baixos.

5.3.2.2 Análise prévia dos produtos da pirólise por infravermelho

A **Figura 22** mostra os espectros de infravermelho para as amostras obtidas via pirólise da biomassa da fibra da casca de coco original (do bio-óleo e frações). Esta análise serviu como informação preliminar para avaliação das técnicas de fracionamento empregadas neste trabalho.

Através da análise da **Figura 22**, pode-se observar a banda de absorção entre 3300 e 3600 cm^{-1} , que indica vibrações de deformação axial de O-H de fenóis ⁽¹⁰⁰⁾. Esta banda está presente nas frações ácida e orgânica da fase aquosa, bem como no bio-óleo, entretanto, não é encontrada na fração neutra, indicando a ausência de compostos hidroxilados como fenóis e ácidos carboxílicos. Através desta banda característica pode-se avaliar a seletividade do método de extração alcalina empregada.

Vibrações de deformação axial de C-H entre 2800-3000 cm^{-1} ⁽¹⁰⁰⁾, estão presentes em todos espectros, indicado a presença de alcanos ou de moléculas maiores que possuam esse tipo de ligação em sua cadeia, como por exemplo, ácidos graxos e ésteres, ou mesmo cadeias laterais em compostos aromáticos ou cíclicos. A

fração neutra possui essa banda bem mais pronunciada que nas outras frações e no bio-óleo, o que indica que os componentes principais desta fração são as classes de hidrocarbonetos ou compostos que apresentam cadeias hidrocarbônicas em sua estrutura.

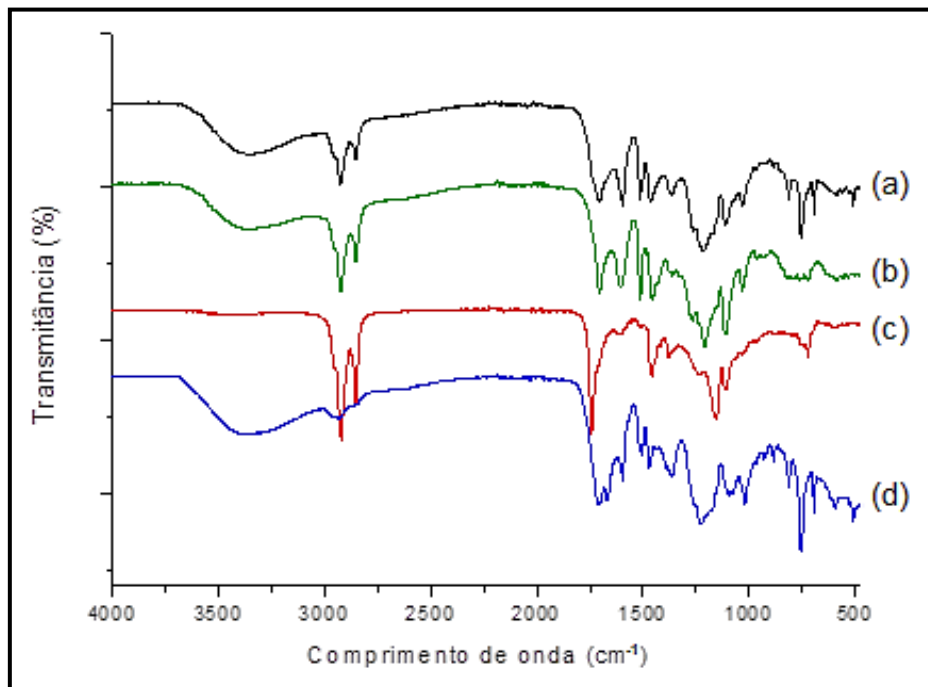


Figura 22: Espectros de Infravermelho das amostras obtidas via pirólise (a) bio-óleo bruto; (b) fração ácida; (c) fração neutra e (d) fração orgânica de fase aquosa.

Bandas de absorção 1600, 1650 e 1700, características das bandas de vibração de deformação axial C=O, indicam a presença de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas respectivamente ⁽¹³⁰⁾. A banda característica de aldeídos aparece de forma mais intensa na fração orgânica da fase aquosa, indicando a presença destes compostos nesta fração, o que poderá ser evidenciado pelas análises cromatográficas posteriores. A fração neutra não apresenta a banda característica de C=O de ácidos, sendo outro fator que indica a eficácia da extração.

A presença de aldeídos também pode ser evidenciada pela banda característica de deformação angular C-H na região de 1380 cm^{-1} ⁽¹³⁰⁾. Esta banda está presente em todas as frações e bio-óleo, com exceção da fração ácida.

Podemos observar bandas características de aromáticos em todos os espectros de infravermelho, como por exemplo, de deformação axial C=C do anel em torno de 1500 cm^{-1} e bandas de deformação angular no plano entre 1300 e 1000 cm^{-1} ⁽¹³⁰⁾. Estas bandas podem ser típicas de hidrocarbonetos aromáticos ou de outros compostos aromáticos, como fenóis, por exemplo.

5.3.2.3 Análise cromatográfica monodimensional (GC/qMS)

Todas as amostras de bio-óleo (bio-óleo bruto, fração ácida, fração neutra e fração orgânica da fase aquosa) foram analisadas nas mesmas condições possibilitando a identificação tentativa de 47 compostos para o bio-óleo bruto, 36 compostos para a fração neutra, 35 para a fração ácida e 32 compostos para a fração orgânica da fase aquosa. Os cromatogramas de corrente iônica total (TIC, do inglês “*Total Ionic Current Chromatogram*”) obtidos pela análise por GC/qMS destas amostras estão apresentados na **Figura 23**.

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

Na **Figura 23** pode-se observar uma resolução não satisfatória de vários picos (representadas pelas elipses vermelhas) que pode ser devida a co-eluição entre compostos similares. Estas possíveis co-eluições levam a relações de similaridade baixa entre os espectros de massas dos analitos e aqueles da biblioteca de espectros do equipamento utilizado, impedindo sua identificação. Desta forma, foram considerados tentativamente identificados apenas os analitos que apresentaram semelhança acima de 70% com os da biblioteca do equipamento e diferença máxima entre os valores de LTPRI experimental e da literatura de 20 unidades, indicando que a possibilidade de co-eluição nestes casos é pequena.

A identificação tentativa de todos os constituintes pode ser visualizada na **Tabela VI**. A **Tabela VII** apresenta as áreas percentuais e respectivas classes químicas dos compostos identificados no bio-óleo, na fração orgânica da fase aquosa e nas frações neutra e ácida, analisados por GC/qMS. Estes dados podem ser melhor visualizados através da **Figura 24**. A **Tabela VIII** compara os compostos majoritários presentes nas amostras em estudo, bem como apresenta suas fórmulas estruturais.

O bio-óleo de fibra de coco tem como sua principal característica a presença de compostos hidroxilados, sendo os fenóis e ácidos as classes majoritárias. Neste bio-óleo foram caracterizados 47 compostos, respondendo por 74,15% da amostra. Os compostos majoritários deste bio-óleo são o fenol (20,36%), ácido undecanóico (6,27%), 4-metil-fenol (5,49%), 2-metóxi-fenol (4,81%) e 2,6-dimetóxi-fenol (3,04%), respondendo por 39,97% do bio-óleo. Estes dados confirmam as análises realizadas por Infravermelho. Pirólise de outras biomassas também apontam os fenóis como

sendo os compostos majoritários. Alguns exemplos são o bio-óleo de sementes de romã⁽¹³¹⁾ e de sabugo de milho⁽¹²⁶⁾.

A fração orgânica da fase aquosa apresenta como majoritários as classes de fenóis e aldeídos. Através da análise da **Tabela VII** pode-se notar que a quantidade de fenóis presentes na água de pirólise é elevada, sendo necessária uma etapa de extração para um melhor aproveitamento dos compostos fenólicos presentes nesta fase. Este extrato apresentou uma quantidade de aldeídos bastante superior as demais amostras analisadas neste estudo (17,95%). Este fato foi também observado na análise por Infravermelho. Foram caracterizados 32 componentes presentes neste extrato, correspondendo 80,06% da amostra. A área relativa do fenol é de 27,32%, os outros majoritários são o furfural (11,93%), 2-metóxi-fenol (6,76%), 2-furanometanol (4,01%), 5-hidroximetil-2-furfural (3,70%), estes compostos representam 53,72% deste extrato. As fases aquosas do bio-óleo de madeira de pinheiro⁽¹³²⁾ e de serragem⁽¹³³⁾ apresentam como classes majoritárias aldeídos e ácidos respectivamente, evidenciando que esta fase possui gama de compostos com grande importância para a indústria.

Os compostos presentes na fração ácida do bio-óleo são aqueles que sofreram desprotonação pela ação da base (NaOH), como por exemplo, a classe de fenóis e de ácidos carboxílicos. Como era esperado, compostos como cetonas, aldeídos e ésteres não foram observados. As cetonas e aldeídos que foram identificados nesta amostra apresentam em sua estrutura hidroxilas que reagiram com o NaOH. Alguns exemplos destes compostos são a 2-hidróxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, vanilina e 2-hidróxi-3-etil, 2-ciclopenten-1-ona.

Na fração ácida foram identificados 35 compostos que respondem por 57,43% da área relativa do cromatograma. Os componentes majoritários foram o fenol (17,69%), ácido undecanóico (11,81%), 4-metil-fenol (7,05%), 2,6-dimetóxi-fenol (5,40%) e ácido tetradecanóico (4,68%) que representam 46,63% deste extrato. Os resultados obtidos neste trabalho condizem com aqueles encontrados por Dharani D. Daset. Al⁽⁹⁵⁾ e Jinhua Li et. al⁽⁹⁴⁾. A composição desta fração é muito semelhante a obtida pelos pesquisadores, pois a fração alcalina obtida por Jinhua Li⁽⁹⁴⁾ é composta principalmente por fenóis (93,89%). Já as frações obtidas por Dharani D. Das⁽⁹⁵⁾, fração fortemente ácida (fenóis e ácidos graxos saturados de baixo peso molecular) e fração fracamente ácida (ácidos graxos de cadeia carbônica acima de 12 C e esteróis). Este fato demonstra que a aplicação de soluções alcalinas para extração de compostos hidroxilados do bio-óleo é uma técnica eficiente para separação de fenóis presentes em matrizes complexas.

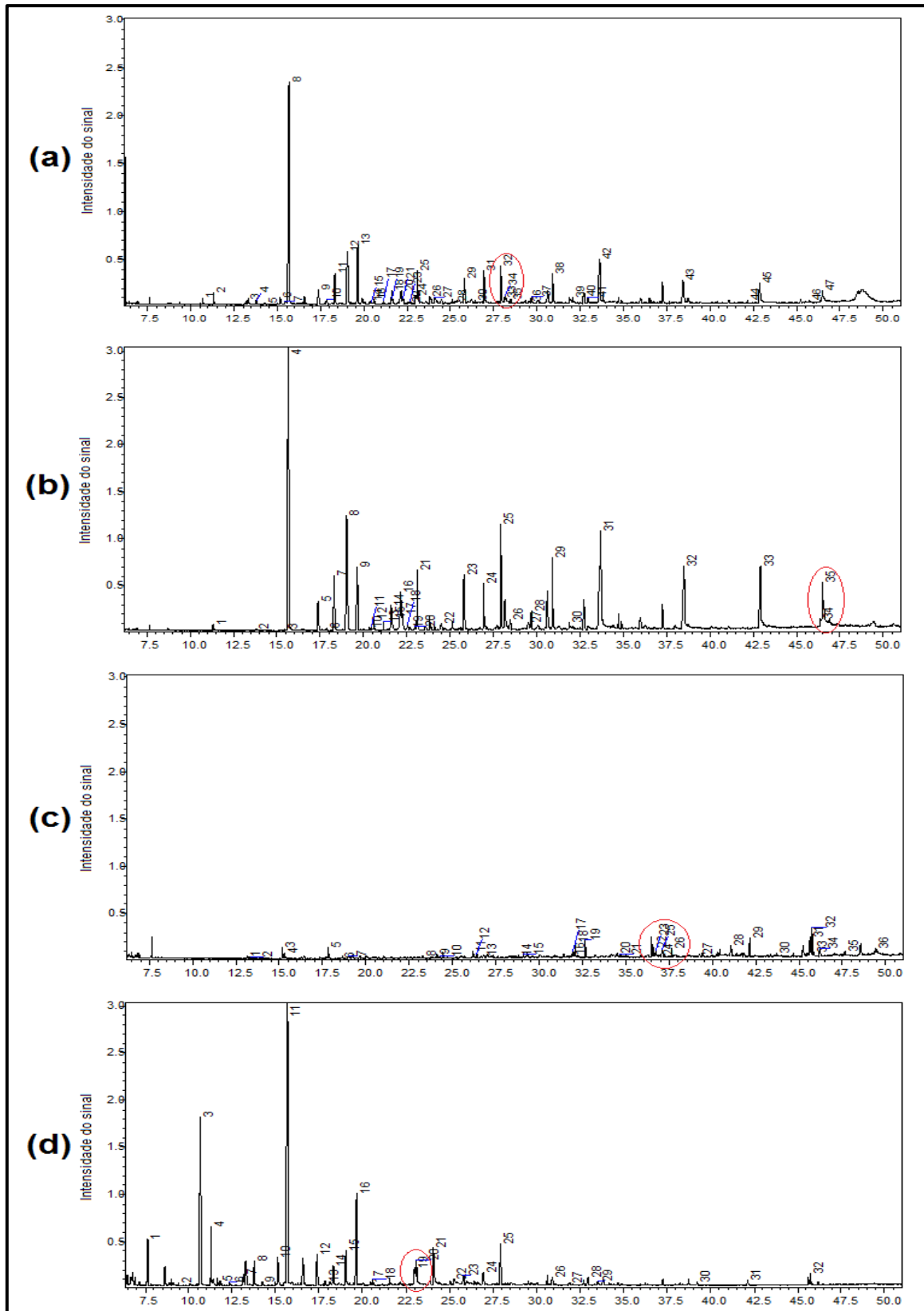


Figura 23: Cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/qMS (a) do bio-óleo, (b) da fração ácida, (c) da fração neutra e (d) da fração orgânica da fase aquosa obtidos via pirólise. Os números correspondem aos compostos identificados na **Tabela VI**. Condições cromatográficas descritas na parte experimental (4.5.3).

Tabela VI: Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo fibra de casca de coco e frações ácida, neutra e orgânica da fase aquosa, analisadas por cromatografia gasosa monodimensional.

Composto	LTPRI _{lit}	Bio-óleo bruto				Fração ácida				Fração Neutra				Extrato da fase aquosa			
		Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área	Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área	Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área	Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área
ciclopentanona	798	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	9,38	799	0,16	
5-metil 2(3H)-furanona	867	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	11,81	869	0,26	
4-ciclopenteno-1,3-diona	884	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	12,32	883	0,39	
2-metil-2-ciclopentenona	907	3	13,16	907	0,24	-	-	-	1	13,16	907	0,54	6	13,14	903	0,6	
1-(2-furanil)-etanona	910	-	-	-	-	-	-	-	2	13,31	910	0,37	-	-	-	-	
metil ciclopentanona	-	4	13,75	-	0,32	2	13,77	-	0,11	-	-	-	7	13,76	-	1,98	
5-metil-2(5H)-furanona	938	5	14,23	937	0,03	-	-	-	-	-	-	-	8	14,21	936	0,28	
3-metil-2-ciclopentenona-1	973	7	15,44	971	0,28	3	15,47	972	0,05	4	15,26	973	1,29	-	-	-	
2-hidróxi-3-metil 2-ciclopentenona-1	1028	9	17,36	1025	1,15	5	17,38	1026	1,54	-	-	-	10	17,38	1026	2,34	
2,3-dimetil-2-ciclopentenona-1	1043	10	17,83	1039	0,4	6	17,85	1043	0,1	5	17,82	1038	2,21	12	17,84	1039	0,29
acetofenona	1071	-	-	-	-	-	-	-	-	7	19,00	1072	0,69	-	-	-	
maltol	1112	15	20,45	1115	0,07	11	20,44	1114	0,18	-	-	-	16	20,44	1114	0,27	
3-etil-2-hidróxi-2-ciclopentenona-1	1140	16	20,58	1119	0,39	12	20,59	1119	0,54	-	-	-	17	20,59	1119	0,43	
2,3-diidro-1H-indenona-1	1292	-	-	-	-	-	-	-	-	11	26,19	1293	2,36	-	-	-	
1-(4-hidróxi-3-metóxifenil)-etanona	1491	-	-	-	-	30	31,89	1493	0,39	-	-	-	27	31,89	1493	0,58	
2-tridecanona	1496	-	-	-	-	-	-	-	-	17	31,97	-	0,97	-	-	-	
1-(4-hidróxi-3-metóxifenil)-2-propanona	1536	41	32,95	1534	0,66	-	-	-	-	-	-	-	28	32,95	1534	0,58	
Cetonas				3,54				2,91				8,43				6,16	
furfural	836	1	10,66	835	0,62	-	-	-	-	-	-	-	2	10,66	835	11,93	
5-metil 2-furancarboxaldeído	966	6	15,15	963	0,52	-	-	-	-	3	15,14	963	2,33	9	15,14	963	1,96
5-(hidróximetil)2-furancarboxaldeído	1226	27	24,06	1225	0,5	-	-	-	-	-	-	-	20	24,08	1226	3,7	

Continua

Continuação da Tabela VI

Composto	LTPRI _{lit}	Bio-óleo bruto				Fração ácida				Fração Neutra				Extrato da fase aquosa			
		Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área	Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área	Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área	Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área
vanillina	1406	36	29,50	1407	0,19	27	29,48	1406	0,45	-	-	-	-	25	29,5	1407	0,36
Aldeídos					1,83				0,45				2,33				17,95
fenol	977	8	15,64	977	20,36	4	15,65	977	17,69	-	-	-	-	11	15,66	977	27,32
2-metil fenol	1052	11	18,29	1052	2,59	7	18,29	1052	2,64	-	-	-	-	13	18,30	1052	1,55
4-metil fenol	1073	12	19,02	1073	5,49	8	19,02	1073	7,05	-	-	-	-	14	19,02	1073	2,77
2-metóxi fenol	1090	13	19,62	1090	4,81	9	19,62	1090	2,97	-	-	-	-	15	19,63	1090	6,76
2,6-dimetil fenol	1114	14	20,33	1111	0,17	10	20,34	1111	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
2-etil fenol	1136	17	21,14	1136	0,29	13	21,15	1136	0,42	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-dimetil fenol	1148	18	21,57	1149	1,04	14	21,57	1149	1,22	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5-dimetil fenol	1151	19	21,65	1151	0,38	15	21,64	1151	0,61	-	-	-	-	-	-	-	-
3-etil fenol	1166	20	22,12	1165	1,37	16	22,13	1165	3,45	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-dimetil fenol	1167	21	22,24	1169	0,47	17	22,25	1169	0,79	-	-	-	-	-	-	-	-
4-etil fenol	1178	22	22,55	1178	0,19	18	22,55	1178	0,23	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metóxi-4-metil fenol	1181	23	22,67	1182	0,23	19	22,68	1182	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-benzenediol	1197	24	22,97	1190	0,93	20	22,95	1189	0,19	-	-	-	-	18	22,97	1190	1,81
2-metóxi-4-metil fenol	1195	25	23,08	1194	2,85	21	23,09	1194	2,94	-	-	-	-	19	23,09	1194	1,83
2-etil-6-metil fenol	1236	-	-	-	-	22	24,48	1238	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-
3-metóxi 1,2-benzenediol	1268	28	25,27	1264	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	21	25,27	1264	0,82
4-etil-2-metóxi fenol	1285	29	25,78	1280	2,1	23	25,79	1280	2,82	-	-	-	-	22	25,78	1280	0,82
2-Metóxi-4-vinilfenol	1320	31	26,92	1318	2,83	24	26,93	1318	2,42	-	-	-	-	23	26,93	1318	0,87
2,6-dimetóxi fenol	1357	32	27,92	1352	3,04	25	27,94	1353	5,4	-	-	-	-	24	27,93	1352	3,13
2-metóxi-4-(2-propenil)fenol	1363	34	28,15	1360	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metóxi-4-propil fenol	1375	35	28,45	1370	0,4	26	28,46	1370	0,57	-	-	-	-	-	-	-	-

Continua

Continuação da Tabela VI

Composto	LTPRI _{lit}	Bio-óleo bruto				Fração ácida				Fração Neutra				Extrato da fase aquosa			
		Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área	Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área	Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área	Pico	t _r	LTPRI _{calc}	% área
2-metóxi-6-(2-propenil)fenol	1412	37	29,66	1412	0,54	28	29,66	1412	0,87	-	-	-	-	-	-	-	-
2-metóxi-4-(1-propenil)fenol	1459	38	30,89	1457	2,61	29	30,90	1457	3,78	-	-	-	26	30,89	1457	0,64	
Fenóis				53,23				56,72				0				48,32	
2-furanmetanol	853	2	11,27	850	0,98	1	11,28	851	0,36	-	-	-	3	11,28	851	4,01	
Álcoois				0,98				0,36				0				4,01	
acetato de fenila	1060	-	-	-	-	-	-	-	-	6	18,57	1060	0,23	-	-	-	-
4-metóxi benzoato de metila	1378	-	-	-	-	-	-	-	-	14	28,83	1383	0,45	-	-	-	-
dodecanoato de metila	1525	40	32,66	1523	0,33	-	-	-	-	19	32,66	1523	4,21	-	-	-	-
tetradecanoato de metila	1723	-	-	-	-	-	-	-	-	26	37,66	1723	1,96	-	-	-	-
tetradecanoato de etila	1793	-	-	-	-	-	-	-	-	27	39,24	1792	1,15	30	39,23	-	0,18
hexadecanoato de metila	1927	44	42,14	1924	0,2	-	-	-	-	29	42,14	1924	4,33	31	42,15	1924	0,36
9,12-octadecadienoato de metila	2094	-	-	-	-	-	-	-	-	31	45,64	2096	4,41	-	-	-	-
9-octadecenoato de metila (Z)	2103	46	45,75	2102	0,17	-	-	-	-	32	45,76	2102	6,83	32	45,76	2103	0,75
6-octadecenoato de metila (Z)	2105	-	-	-	-	-	-	-	-	33	45,86	2107	0,92	-	-	-	-
octadecanoato de metila	2125	-	-	-	-	-	-	-	-	34	46,22	2126	1,76	-	-	-	-
Ésteres				0,7				0				26,25				1,29	
2,3-di-hidro benzofurano	1213	26	23,82	1217	0,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,7-dimetil benzofurano	1227	-	-	-	-	-	-	-	-	9	24,12	1220	1,3	-	-	-	-
3,4-dimetoxitolueno	1231	-	-	-	-	-	-	-	-	10	24,24	1230	0,55	-	-	-	-
Éteres				0,85				0				1,85				0	
naftaleno	1200	-	-	-	-	-	-	-	-	8	23,29	1199	0,55	-	-	-	-
tridecano	1300	30	26,39	1300	0,21	-	-	-	-	12	26,40	1300	0,73	-	-	-	-

Continua

Continuação da Tabela VI

1-metil naftaleno	1314	-	-	-	-	-	-	-	13	26,81	1313	1,00	-	-	-	
1-tetradeceno	1392	-	-	-	-	-	-	-	15	29,10	1394	0,54	-	-	-	
1-pentadeceno	1493	-	-	-	-	-	-	-	16	31,87	1495	0,84	-	-	-	
Pentadecano	1500	39	32,07	1500	0,32	-	-	-	18	32,07	1500	3,01	-	-	-	
1-hexadeceno	1593	-	-	-	-	-	-	-	20	34,49	1593	1	-	-	-	
hexadecano	1600	-	-	-	-	-	-	-	21	34,67	1600	0,53	-	-	-	
8-heptadeceno	1680	-	-	-	-	-	-	-	22	36,62	1680	2,39	-	-	-	
1-heptadeceno	1687	-	-	-	-	-	-	-	23	36,75	1685	1,7	-	-	-	
3-heptadeceno	1694	-	-	-	-	-	-	-	24	36,95	1693	0,62	-	-	-	
Heptadecano	1700	-	-	-	-	-	-	-	25	37,11	1700	1,94	-	-	-	
1-nonadeceno	1875	-	-	-	-	-	-	-	28	41,08	1875	2,49	-	-	-	
eicosano	2000	-	-	-	-	-	-	-	30	43,72	2000	0,46	-	-	-	
docosano	2200	-	-	-	-	-	-	-	35	47,62	2200	0,84	-	-	-	
tricosano	3000	-	-	-	-	-	-	-	36	49,44	2999	0,81	-	-	-	
Hidrocarbonetos					0,53			0				19,45			0	
ácido <i>n</i> -decanoico	1356	33	28,09	1358	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ácido undecanoico	1559	42	33,60	1559	6,27	31	33,70	1563	11,81	-	-	-	29	33,51	1557	0,33
ácido tetradecanoico	1759	43	38,43	1759	2,33	32	38,48	1757	4,68	-	-	-	-	-	-	
ácido <i>n</i> -hexadecanoico	1957	45	42,85	1858	2,13	33	42,89	1959	4,6	-	-	-	-	-	-	
ácido 9,12-octadecadienoico (Z,Z)	2134	-	-	-	-	34	46,38	2134	0,38	-	-	-	-	-	-	
ácido Oleico	2137	47	46,46	2139	1,33	35	46,49	2141	3,43	-	-	-	-	-	-	
Ácidos					12,49			24,9				0			0,33	

Tabela VII: Relação de área para as diferentes classes de compostos presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco e suas frações.

Classe	Bio-óleo	Fração neutra	Fração ácida	Fração org. da fase aq.
Cetonas	3,54	8,43	2,86	8,16
Aldeídos	1,83	2,33	0,45	17,95
Álcoois	0,98	-	0,36	4,01
Fenóis	53,23	-	56,72	48,32
Ácidos	12,49	-	24,95	0,33
Ésteres	0,7	26,25	-	1,29
Éteres	0,85	1,85	-	-
Hidrocarbonetos	0,53	19,45	-	-
Total	74,15	58,31	86,22	80,06

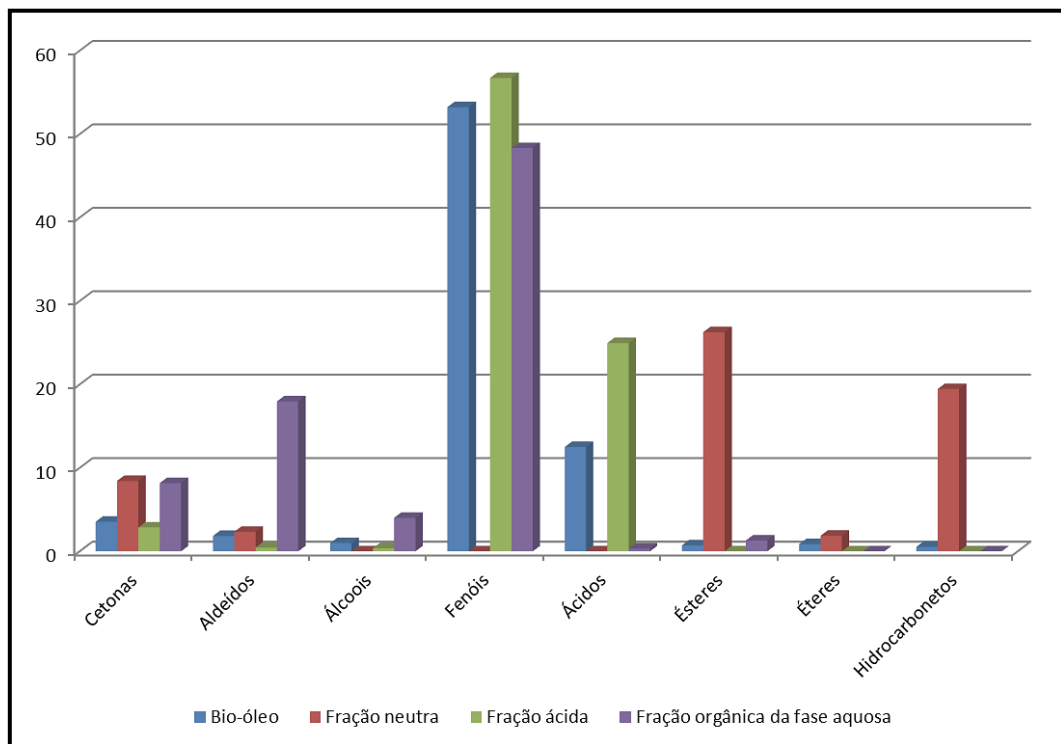
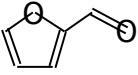
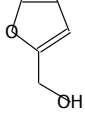

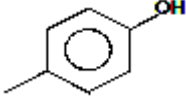
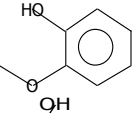
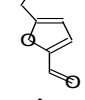
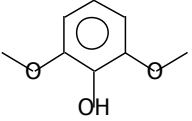

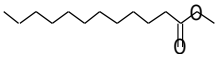
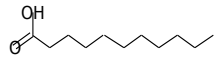
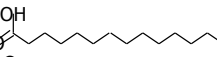
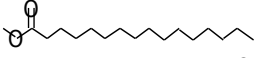
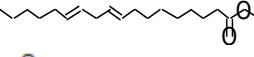
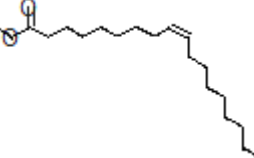
**Figura 24:** Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual, no bio-óleo e frações, segundo a análise por GC/qMS.

Tabela VIII: Relação dos compostos majoritários das amostras do bio-óleo suas frações.

Composto	Bio-óleo bruto		Fração neutra		Fração ácida		Extrato da fase aquosa		Estrutura
	tR	Área %	tR	Área %	tR	Área %	tR	Área %	
Furfural	10,66	0,62	-	-	-	-	10,66	11,93	
2-Furanometanol	11,27	0,98	-	-	11,28	0,36	11,28	4,01	
Fenol	15,64	20,36	-	-	15,65	17,69	15,66	27,32	
4-metil-fenol	19,02	5,49	-	-	19,02	7,05	19,02	2,77	
2-metóxi-fenol	19,62	4,81	-	-	19,62	2,97	19,63	6,76	
2-Hidróximetil-5-furfural	24,06	0,5	-	-	-	-	24,08	3,70	
2,6-dimetóxi-fenol	27,92	3,04	-	-	27,94	5,40	27,93	3,13	
Pentadecano	32,07	0,32	32,07	3,01	-	-	-	-	
Dodecanoato de metila	32,66	0,33	32,66	4,21	-	-	-	-	
Ácido undecanoico	33,60	6,27	-	-	33,70	11,81	33,51	0,33	
Ácido tetradecanoico	38,43	2,33	-	-	38,48	4,68	-	-	
Hexadecanoato de metila	42,14	0,2	42,14	4,33	-	-	42,15	0,36	
9,12-Octadecadienoato de metila	-	-	45,64	4,41	-	-	-	-	
9-Octadecenoato de metila-(Z)	45,75	0,17	45,76	6,83	-	-	45,76	0,75	

Os componentes majoritários presentes na fração neutra do bio-óleo são os ésteres e hidrocarbonetos, condizendo com o processo de separação empregado neste estudo, pois são classes de compostos estáveis diante do processo de extração alcalina. Não foi identificada nenhuma estrutura com hidroxilas livres nesta amostra. A classe que apresenta maior diversidade de compostos é a de hidrocarbonetos (alcanos e alcenos lineares). Os 36 compostos identificados nesta fração correspondem 58,31% da amostra. Os compostos majoritários são o 9-octadecenoato de etila (6,83%), 9,12-octadecadienoato de metila (4,41%), hexadecanoato de metila (4,33%), dodecanoato de metila (4,21%) e pentadecano (3,01%), estes somados, representam 22,79% deste extrato.

Na fração neutra obtida por Dharani D. Das⁽⁹⁵⁾, os compostos encontrados foram ácidos graxos de cadeia longa (acima de 20 C) e com insaturações. As características químicas das frações neutra deste trabalho e a produzida por Dharani D. Das possuem características químicas semelhantes, mostrando que a adaptação da técnica de extração empregado neste trabalho foi efetiva.

5.3.2.4 Análise cromatográfica bidimensional abrangente (GC×GC/TOFMS)

5.3.2.4.1 Bio-óleo bruto

A **Figura 25** apresenta o diagrama de cores e o diagrama tridimensional para a análise do bio-óleo bruto de fibra da casca de coco, mostrando o perfil cromatográfico usando o sistema GC×GC/TOFMS.

No bio-óleo de fibra de casca de coco foram identificados tentativamente 232 compostos de forma semi-quantitativa, ou seja, pela simples comparação de áreas de picos cromatográficos. A **Tabela B1** do **Anexo B** apresenta todos os componentes identificados.

O resultado da análise semi-quantitativa das classes de compostos identificadas nesta amostra está representado na **Tabela IX**, cuja análise pode ser melhor observada na **Figura 26**.

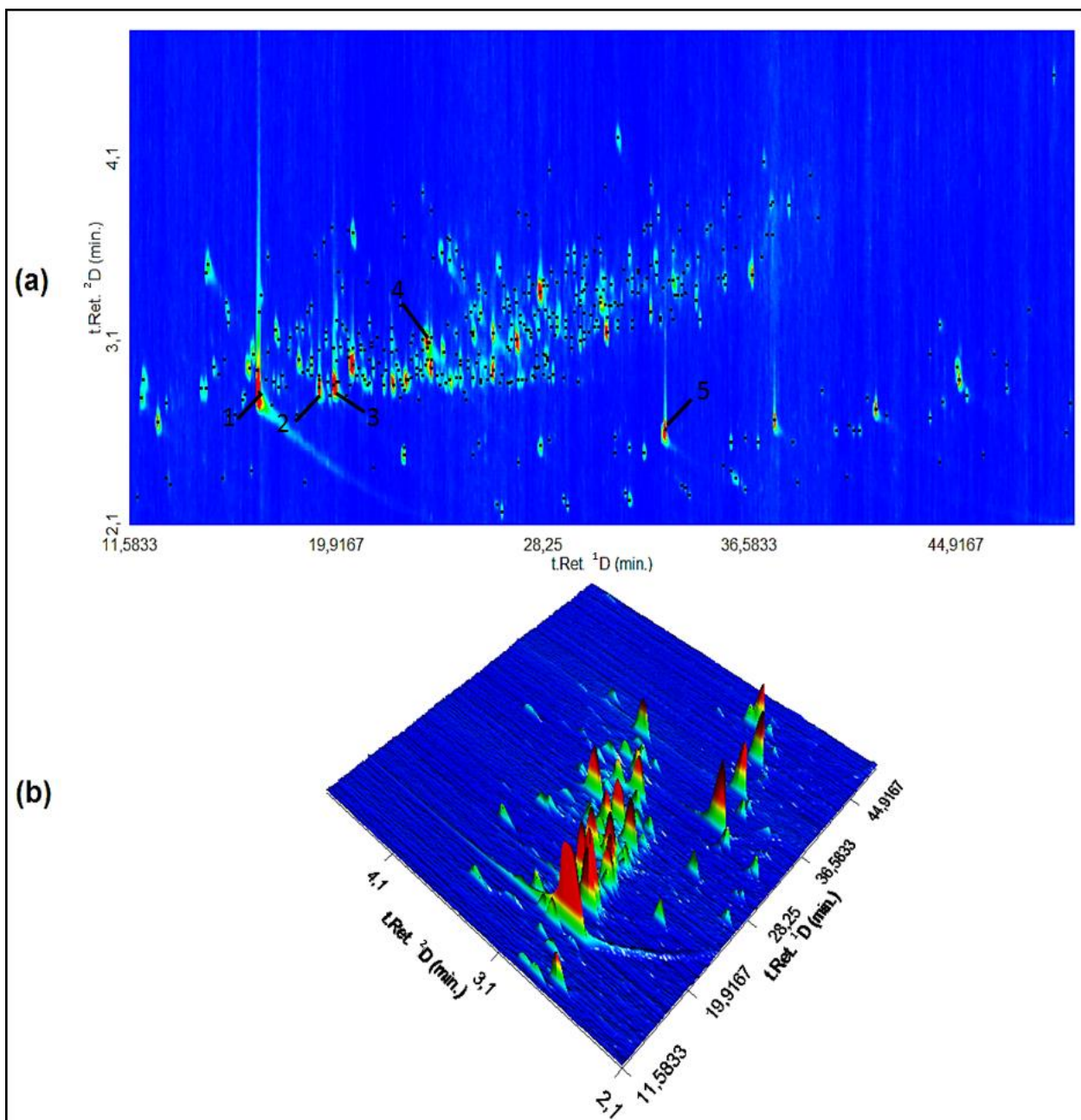
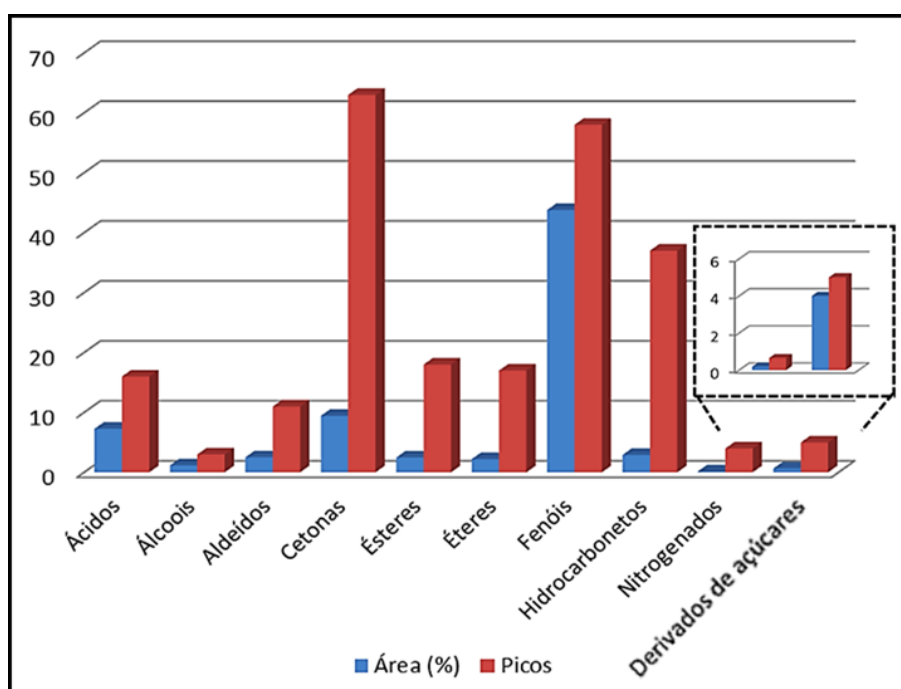


Figura 25: Diagramas de cores para a análise do bio-óleo bruto de fibra de casca de coco utilizando GC×GC/TOFMS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional. Os pontos pretos no diagrama indicam os compostos detectados. Compostos majoritários presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco; 1: fenol, 2: 4-metil-fenol, 3: 2-metóxi-fenol, 4: 1,2-benzenodiol e 5: ácido dodecanoico. Condições cromatográficas descritas na parte experimental (4.5.4).

Tabela IX: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes na amostra de bio-óleo bruto analisada por GC×GC/TOFMS.

Classe	% área	nº de picos
Ácidos	7,28	16
Álcoois	1,16	3
Aldeídos	2,52	11
Cetonas	9,44	63
Derivados de açúcares	0,65	5
Ésteres	2,48	18
Éteres	2,21	17
Fenóis	43,78	58
Hidrocarbonetos	2,87	37
Nitrogenados	0,18	4
TOTAL	72,58	232

**Figura 26:** Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de picos do bio-óleo bruto da fibra da casca de coco segundo a análise por GC×GC/TOFMS.

Os compostos detectados no bio-óleo bruto da fibra da casca de coco pertencem a dez classes distintas: fenóis, ácidos, cetonas, aldeídos, álcoois, ésteres, hidrocarbonetos, éteres, nitrogenados e derivados de açúcares. Os cinco compostos majoritários são quatro fenóis (fenol – 15,26%, 4-metil-fenol – 3,93%, 2-metóxi-fenol – 3,29%, 1,2-benzenodiol – 2,48%) e um ácido (ácido dodecanoico – 2,40%). Os cinco compostos majoritários respondem por 27,37% da área total da amostra.

Os fenóis são a classe predominante (58 compostos e 43,78% da área) nesta amostra. O principal composto presente nesta classe é o fenol (15,26%), que é o majoritário da amostra. Na sequência, aparecem as cetonas (63 compostos e 9,44% da área), que apesar de possuírem uma maior diversidade de compostos encontram-se com uma área menor do que a classe de fenóis. A próxima classe de destaque é a dos ácidos (16 compostos e 7,28% de área).

A análise bidimensional de bio-óleo da fibra da casca de coco já foi estudada por Almeida et. al ⁽¹¹⁸⁾. Os resultados obtidos pelos pesquisadores apontam a presença das mesmas classes de compostos e a **Figura 27** apresenta uma comparação entre os dados do trabalho de Almeida et. al ⁽¹¹⁸⁾ e os dados deste trabalho.

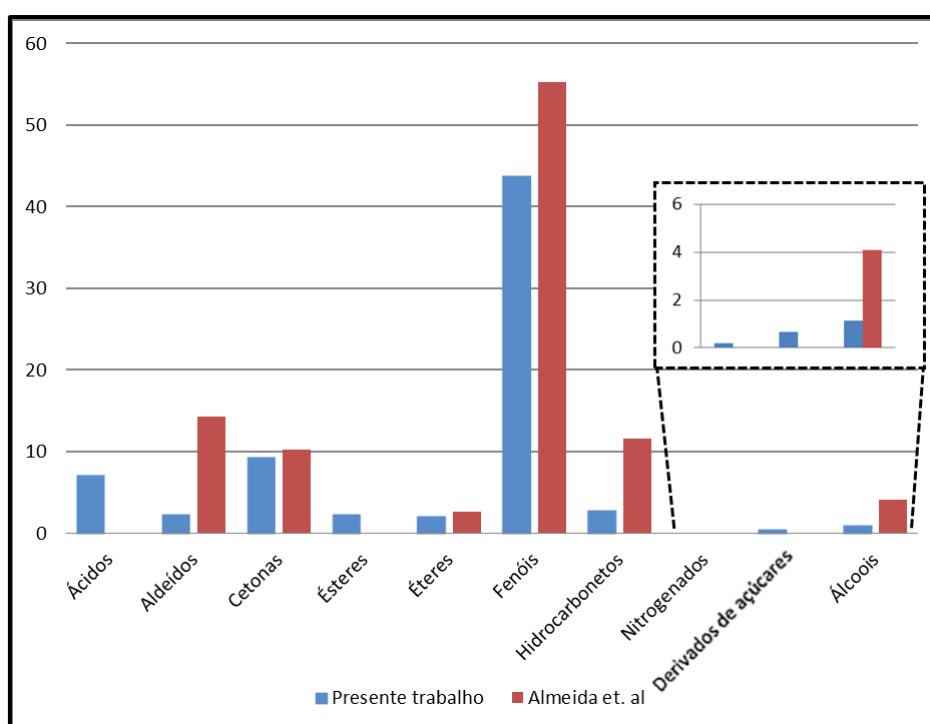


Figura 27: Comparação entre a distribuição das classes de compostos em termos de área percentual do bio-óleo da fibra da casca de coco realizado neste trabalho e por Almeida et. al ⁽⁵⁵⁾ segunda a análise por GCxGC/TOFMS

Os resultados obtidos neste trabalho são muito semelhantes com aqueles encontrados por Almeida e colaboradores, sendo a classe de fenóis predominante em ambos estudos. A diferença nas áreas que podem ser visualizadas na **Figura 27**, podem estar associadas ao tratamento de dados aplicados à GCxGC. Enquanto Almeida et al ⁽¹¹⁸⁾ identificou tentativamente as espécies através da comparação dos espectros de massa da amostra com a biblioteca do *software*, no presente trabalho, além desta comparação fez-se uso dos índices de retenção para cada composto. Este

fato aumenta a certeza na identificação de um determinado composto, o que justifica as menores áreas para as classes de álcoois, aldeídos, fenóis e hidrocarbonetos. Para as classes de derivados de açúcares, ésteres e nitrogenados a ferramenta de LTPRI auxiliou na identificação destes compostos, pois os índices de retenção de tais compostos são muito característicos facilitando a sua identificação. Os fenóis são muito importantes para indústria de couros, atuando no seu curtimento ⁽¹³⁴⁾ e para indústria de alimentos, sendo utilizados como aditivos ⁽¹³⁵⁾.

5.3.2.4.2 Fração orgânica da fase aquosa

A **Figura 28** apresenta o diagrama de cores e o diagrama tridimensional para a análise da fração orgânica da fase aquosa mostrando o perfil cromatográfico usando o sistema GCxGC/TOFMS.

Na fração orgânica da fase aquosa, o total de compostos identificados tentativamente e identificados por LTPRI de forma semi-quantitativa foi de 134 componentes. A **Tabela B1** do **Anexo B** apresenta todos os componentes identificados.

O resultado da análise semi-quantitativa das classes de compostos identificadas nesta amostra está representado na **Tabela X**, cuja análise pode ser melhor observada na **Figura 29**.

Os compostos que foram detectados na fração orgânica da fase aquosa pertencem a dez classes distintas: fenóis, ácidos, cetonas, aldeídos, álcoois, ésteres, hidrocarbonetos, éteres, nitrogenados, derivados de açúcares anidridos e sulfurados. Os cinco compostos majoritários são: o fenol (14,96%), furfural (10,68%), duas cetonas (2(5H)-furanona – 4,51% e 2-ciclopenten-1-ona – 3,55%) e 2-furanmetanol (3,71%). Estes cinco compostos somados correspondem 37,05% da amostra.

Os fenóis são a classe predominante (34 compostos e 33,83% da área) mesmo com um número inferior de compostos. O principal composto presente nesta classe é o fenol (14,96%), que é o majoritário da amostra. Na sequência, aparecem as cetonas (43 compostos e 16,93% da área), com a maior diversidade de compostos presentes nesta amostra. A próxima classe de destaque é a de aldeídos (12 compostos e 16,19% de área).

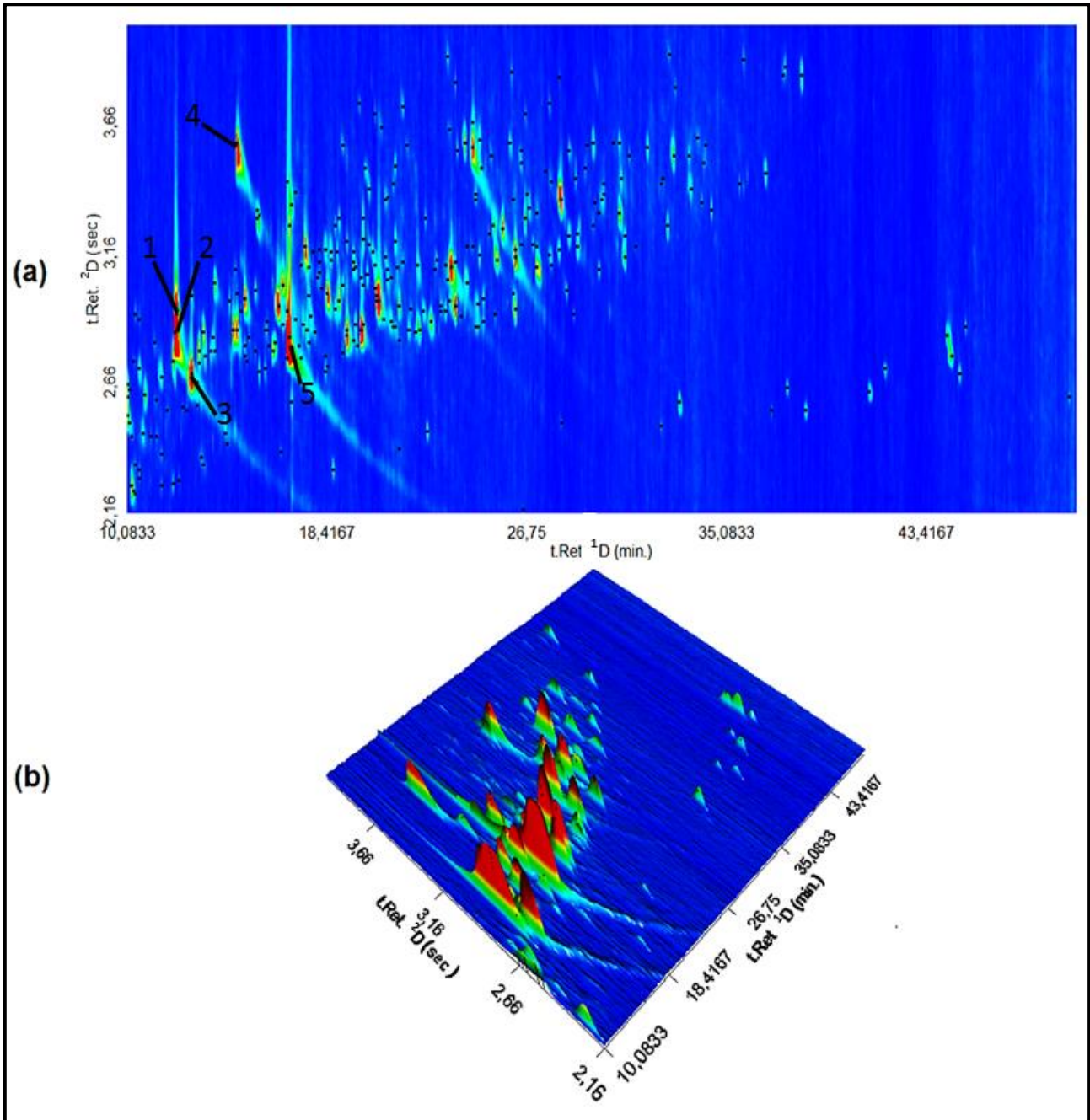
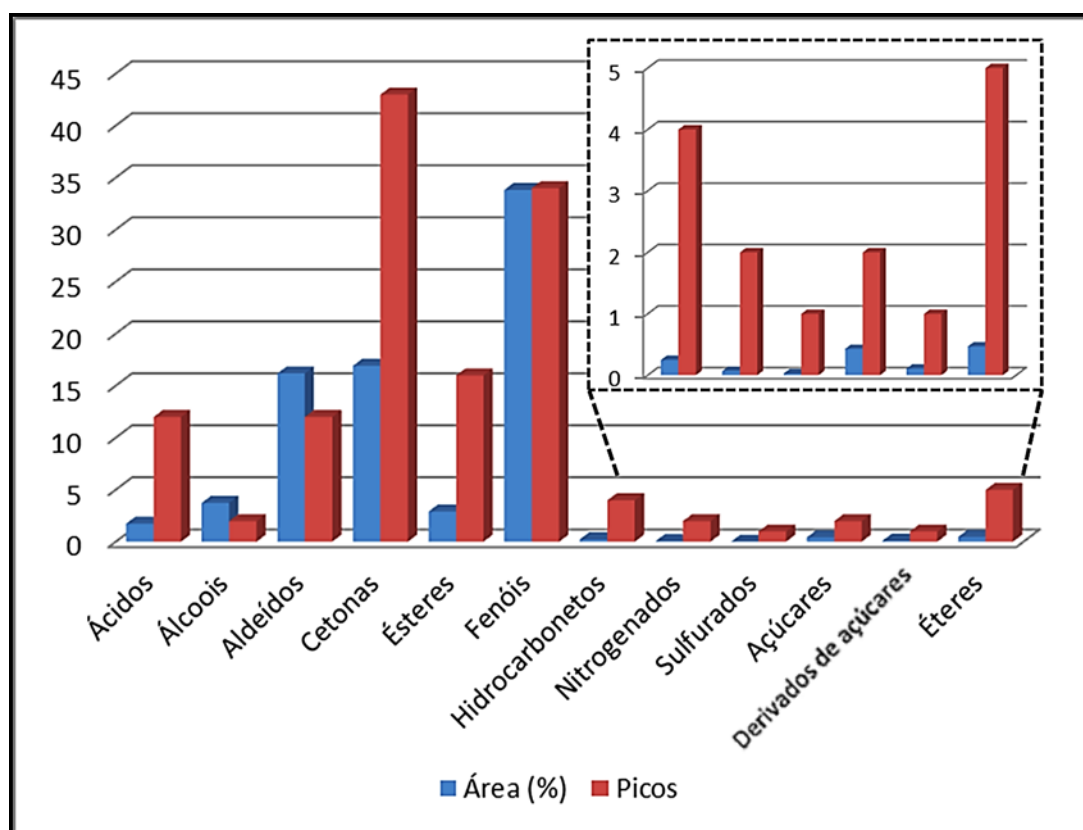


Figura 28: Resultado da análise da fração orgânica da fase aquosa utilizando GCxGC/TOFMS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional. Os pontos pretos no diagrama indicam os compostos detectados. Compostos majoritários presentes na fração orgânica da fase aquosa; 1: 2-ciclopenten-1-ona, 2: furfural, 3: furanometanol, 4: 2(5H)-furanona e 5: fenol. Condições cromatográficas descritas na parte experimental (4.5.4).

Tabela X: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes na amostra da fração orgânica da fase aquosa analisada por GCxGC/TOFMS.

Classe	% área	nº de picos
Ácidos	1,75	12
Álcoois	3,75	2
Aldeídos	16,19	12
Anidridos	0,11	1
Cetonas	16,93	43
Derivados de açúcares	0,43	2
Ésteres	2,93	16
Éteres	0,47	5
Fenóis	33,83	34
Hidrocarbonetos	0,25	4
Nitrogenados	0,07	2
Sulfurados	0,03	1
TOTAL	76,74	134

**Figura 29:** Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de picos da fração orgânica da fase aquosa segundo a análise por GCxGC/TOFMS.

A fração orgânica da fase aquosa é muito semelhante ao bio-óleo, visto que os compostos presentes na mesma são, em sua maioria, idênticos aqueles encontrados no bio-óleo. Porém nesta fração pode-se encontrar compostos de baixo peso molecular, tais como cetonas (ciclopentanona, 2-metil-ciclopentanona, 2-

ciclopentenona) e aldeídos (3-furaldeído, furfural) em quantidades superiores as encontradas no bio-óleo bruto. Devido às semelhanças existentes entre esta fração e o bio-óleo bruto, decidiu-se que para as análises posteriores (bio-óleos da fibra extraída por Soxhlet e ultrassom), ambas amostras serão unidas, gerando apenas o bio-óleo.

5.3.2.4.3 Fração ácida

A **Figura 30** apresenta o diagrama de cores e o diagrama tridimensional para a análise da fração ácida (proveniente da extração alcalina do bio-óleo) mostrando o perfil cromatográfico usando o sistema GCxGC/TOFMS.

Nesta fração foram identificados tentativamente e por LTPRI um total de 109 compostos de forma semi-quantitativa. **A Tabela B1 do Anexo B** apresenta todos os componentes identificados.

O resultado da análise semi-quantitativa das classes de compostos identificadas nesta amostra está representado na **Tabela XI**, cuja análise pode ser melhor observada na **Figura 31**.

Os cinco compostos majoritários são quatro fenóis (fenol – 17,77%, 4-metil-fenol – 7,12%, 2,6 – dimetóxi-fenol – 4,39% e 2-metóxi-fenol – 2,86%) e um ácido (ácido dodecanoico – 6,26%). Estes cinco compostos correspondem 38,41% da amostra.

Os fenóis são a classe predominante (59 compostos e 57,17% da área) com a maior diversidade de compostos presentes nesta amostra. O principal composto presente nesta classe é o fenol (17,75%), sendo o majoritário da amostra. Na sequência, aparecem os ácidos (21 compostos e 18,28% da área).

Os compostos que foram detectados na fração ácida são, na sua grande maioria, pertencentes a classes com hidrogênio facilmente ionizável, sendo elas: fenóis e ácidos. Foram também identificados compostos pertencentes a classes de aldeídos, cetonas e ésteres, este fato ocorre devido possuírem grupos capazes de sofrer desprotonação, tais como hidroxilas, como é o caso dos compostos: 2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona e 4-hidróxibenzaldeído.

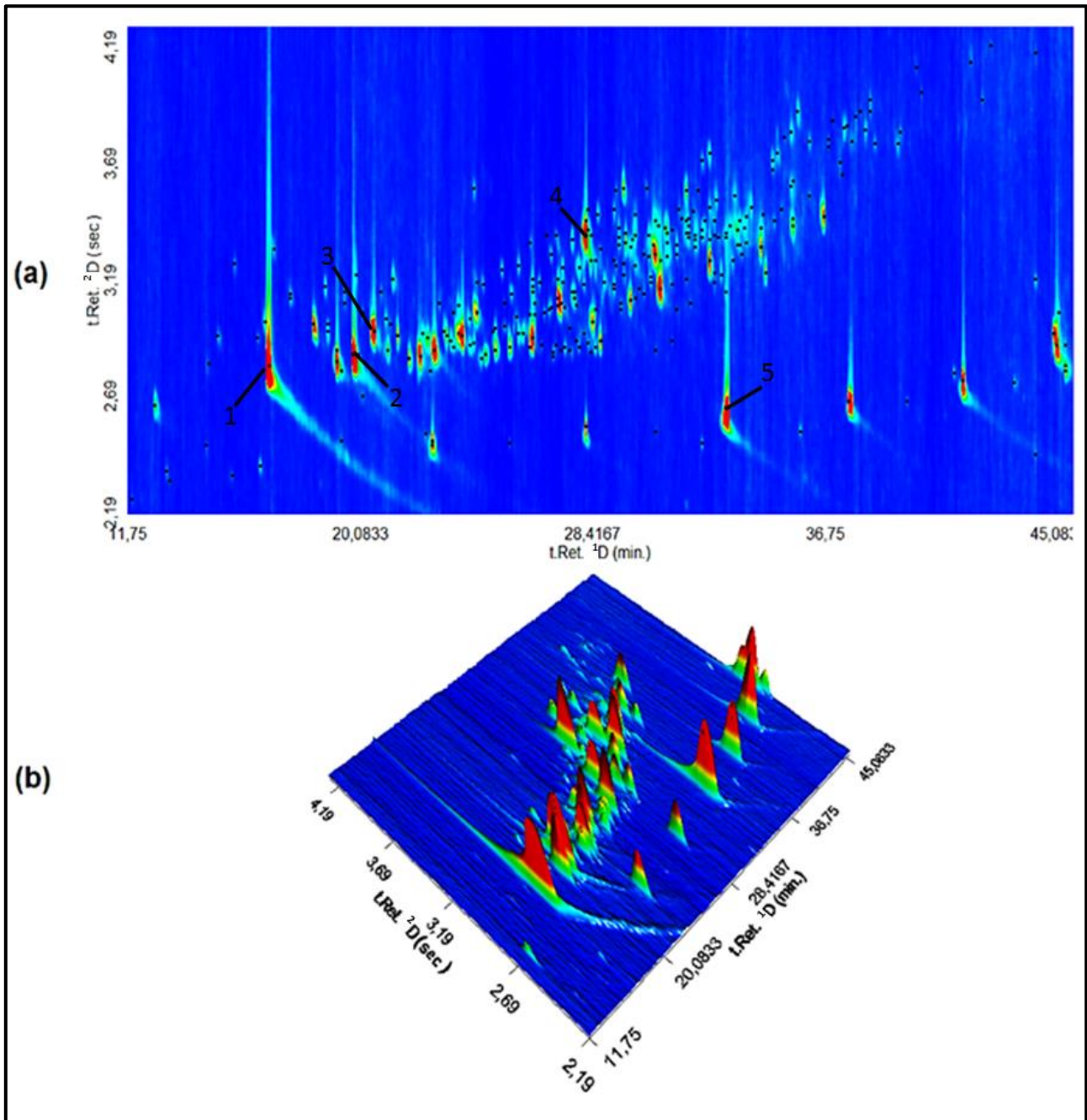
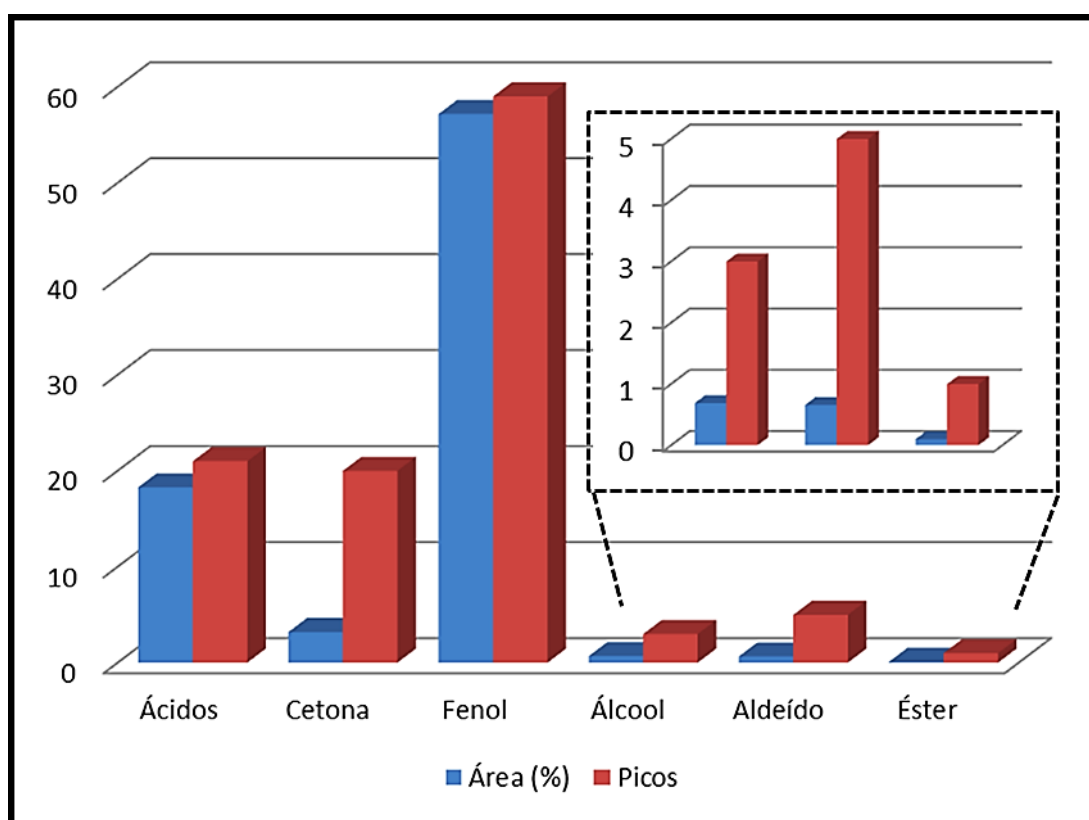


Figura 30: Resultado da análise da fração ácida proveniente da extração alcalina do bio-óleo utilizando GCxGC/TOFMS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional. Os pontos pretos no diagrama indicam os compostos detectados. Compostos majoritários presentes na fração ácida; 1: fenol, 2: 4-metil-fenol, 3: 2-metóxi-fenol, 4: 2,6-dimetoxifenol e 5: ácido dodecanoico. Condições cromatográficas descritas na parte experimental (4.5.4).

Tabela XI: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes na amostra da fração ácida proveniente da extração alcalina do bio-óleo analisada por GCxGC/TOFMS.

Classe	% área	nº de picos
Ácidos	18,28	21
Álcool	0,69	3
Aldeído	0,66	5
Cetona	3,20	20
Éster	0,10	1
Fenol	57,17	59
TOTAL	80,11	109

**Figura 31:** Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de picos da fração ácida proveniente da extração alcalina do bio-óleo segundo a análise por GCxGC/TOFMS

Também foram identificadas nesta fração compostos pertencentes à classe das cetonas e aldeídos que não possuem hidroxilas em sua estrutura, tais como: 1-(2-furânil)-etanona (0,02%), 5-metil-2(5H)-furanona (0,06%), 3-metil-2-ciclopentenona-1 (0,10%), 3-metil-2(5H)-furanona (0,07%), 2,3-dimetil-2-ciclopentenona-1 (0,10%), C1-fenil-propanal (0,12%). Este fato ocorre devido à reação de enolização^(92,93). Esta reação pode ocorrer durante a extração básica, convertendo uma pequena fração destas cetonas ou aldeídos em seu respectivo enol. O enol, por possuir uma

polaridade maior que a sua molécula formadora, torna-se solúvel na fase aquosa e, após a acidificação dessa solução o enol retorna a sua forma original, permanecendo na fração ácida desta extração. A **Figura 32** mostra o mecanismo ceto-enólico, que explica a existência de cetonas e aldeídos na fração ácida.

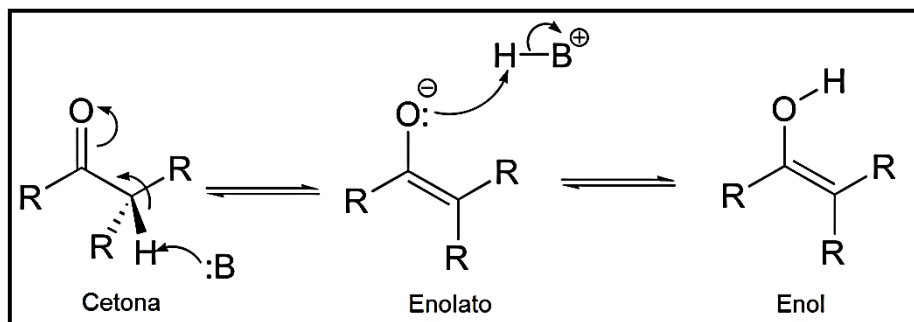


Figura 32: Mecanismo ceto-enólico (adaptado livros Solomons e Clayden) ^(92,93)

A eficiência da técnica de extração alcalina empregado no presente trabalho foi comprovada por todas as técnicas de caracterização empregadas. Elas indicam que a fração ácida é composta por uma diversidade de compostos fenólicos de diferentes concentrações. Os resultados obtidos mostram também que a adaptação da técnica estudado por Jinhua Li⁽⁹⁴⁾ e Dharani D. Das⁽⁹⁵⁾ para o realizado neste trabalho foi adequado, pois conseguiu-se concentrar nesta fração os compostos fenólicos presentes na fibra da casca de coco.

5.3.2.4.4 Fração neutra

A **Figura 33** apresenta o diagrama de cores e o diagrama tridimensional para a análise da fração neutra proveniente da extração alcalina do bio-óleo usando o sistema GCxGC/TOFMS.

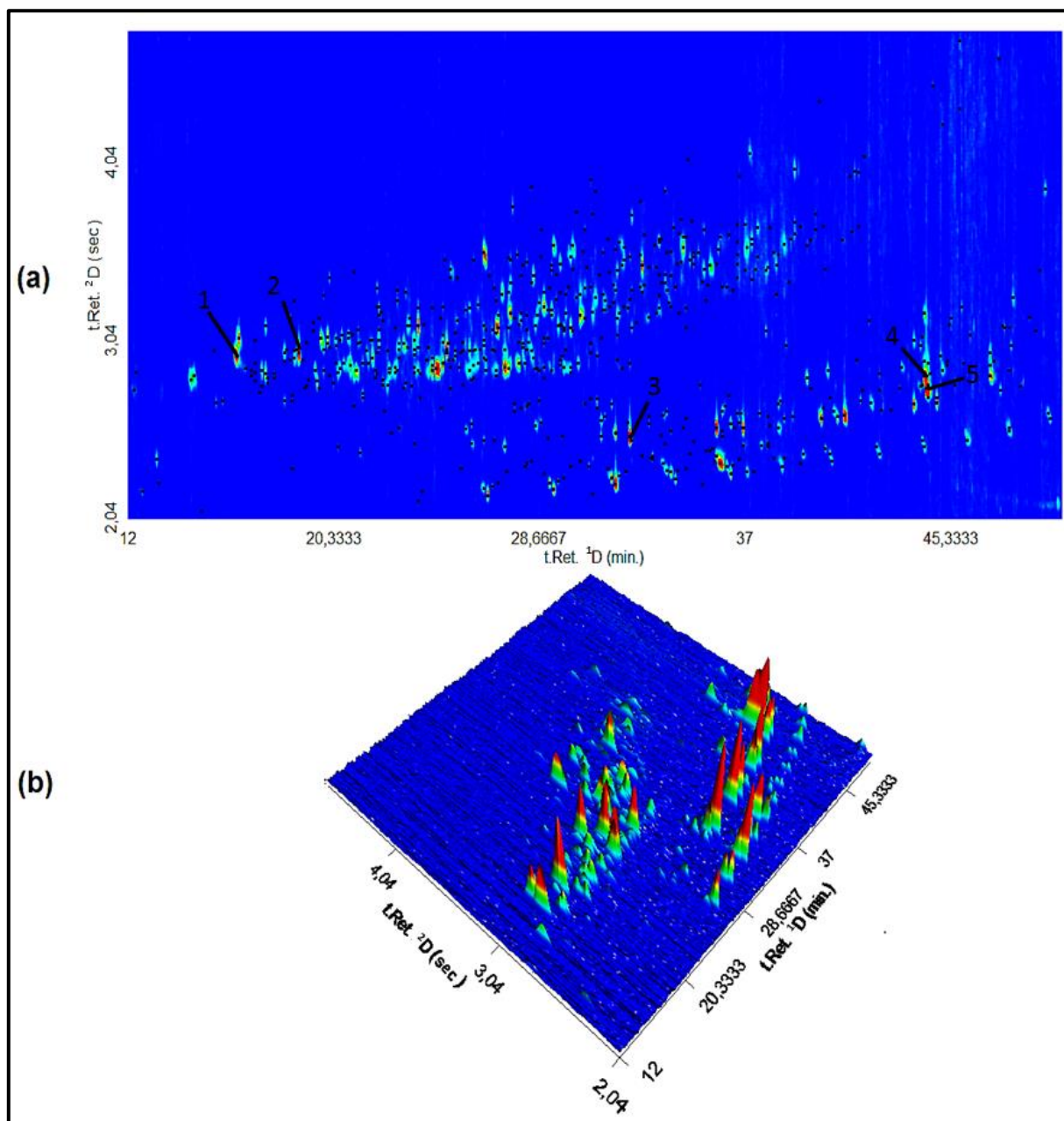


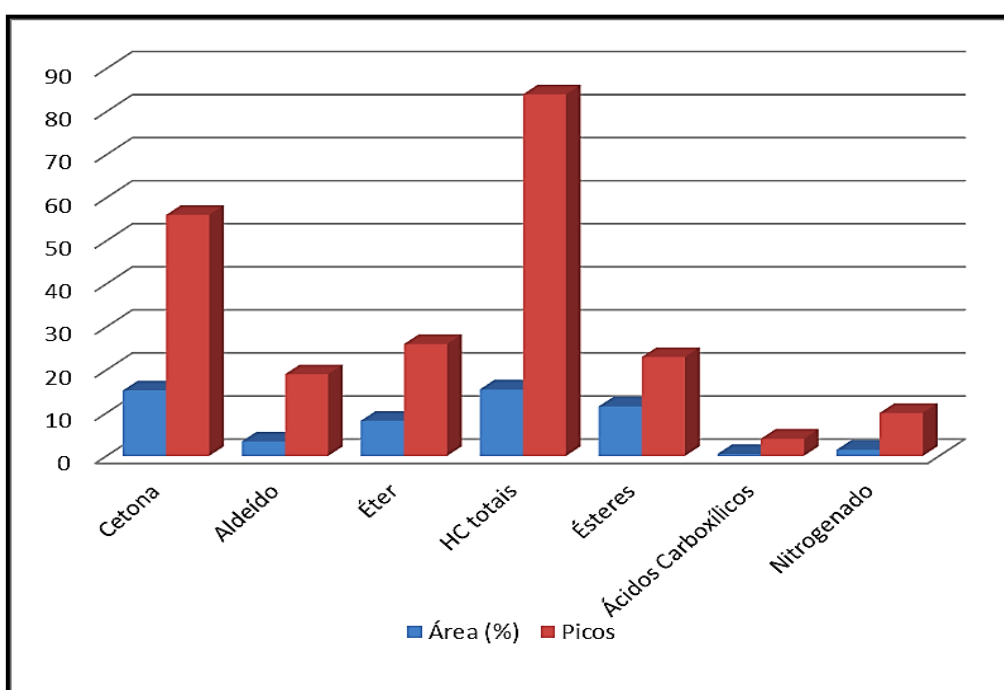
Figura 33: Resultado da análise da fração neutra proveniente da extração alcalina do bio-óleo utilizando GCxGC/TOFMS. (a) Diagrama de cores bidimensional e (b) Diagrama de cores tridimensional. Os pontos pretos no diagrama indicam os compostos detectados. Compostos majoritários presentes na fração neutra; 1: 5-metil-2-furancarboxaldeído, 2: 2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-onal, 3: dodecanoato de metila, 4: 9,12-octadecadienoato de metila e 5: 9-octadecenoato de metila. Condições cromatográficas descritas na parte experimental (4.5.4).

Na fração neutra foram identificados tentativamente e por LTPRI, 222 compostos de forma semi-quantitativa. A **Tabela B1** do **Anexo B** apresenta todos os componentes identificados.

O resultado da análise semi-quantitativa das classes de compostos identificadas nesta amostra está representado na **Tabela XII**, cuja análise pode ser melhor observada na **Figura 34**.

Tabela XII: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos presentes na amostra da fração neutra proveniente da extração alcalina do bio-óleo analisada por GCxGC/TOFMS.

Classe	% área	nº de picos
Ácidos	0,48	4
Aldeído	3,38	19
Cetona	15,22	56
Éster	11,51	23
Éter	8,17	26
Hidrocarboneto	15,45	84
Nitrogenado	1,41	10
TOTAL	55,63	222

**Figura 34:** Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de picos da fração neutra proveniente da extração alcalina do bio-óleo segundo a análise por GCxGC/TOFMS

Os compostos que foram detectados na fração neutra pertencem a sete classes distintas: cetonas, aldeídos, ésteres, hidrocarbonetos, éteres, nitrogenados e ácidos. Os cinco compostos majoritários são 3 ésteres (9-octadecenoato de metila-(z) – 2,98%, 9,12-octadecadienoato de metila – 1,67%, dodecanoato de metila – 1,60%), um aldeído (5-metil-2-furancarboxaldeído – 1,82%) e uma cetona (2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona – 1,63%). Estes cinco compostos correspondem 9,70% da amostra.

Os compostos identificados nesta fração, com exceção da classe de ácidos e uma cetona hidroxilada, são substâncias que não sofrem desprotonação pela ação da

base utilizada para extração (NaOH). Os compostos hidroxilados encontrados foram uma cetona (4-hidróxi-3-metil-actofenona – 1,04%) e quatro ácidos carboxílicos (ácido oleico – 0,21%, ácido n-hexanoico – 0,13%, ácido dodecanoico – 0,08% e ácido tetradecanoico – 0,06%). A identificação dos compostos hidroxilados nesta fração ocorre devido à alta concentração destes componentes no bio-óleo, não sendo completamente removidos pela extração alcalina. A presença dos ácidos carboxílicos nesta fração também pode estar associada à dificuldade de solubilização destes compostos em água, devido a sua cadeia longa.

Os hidrocarbonetos são a classe predominante (64 compostos e 11,91% da área) apresentando uma grande diversidade de compostos identificados. Em seguida, aparecem os ésteres (21 compostos e 11,05% da área). A próxima classe de destaque é a de cetonas (23 compostos e 8,51% de área).

Através dos resultados obtidos pela análise da fração neutra, também pode-se concluir que a adaptação do método de extração alcalina empregado por Dharani D. Das⁽⁹⁵⁾ e Jinhua Li⁽⁹⁴⁾ foi satisfatória, pois os resultados da caracterização da fração neutra do trabalho de Dharani D. Das⁽⁹⁵⁾ indicam que esta possui em sua composição substâncias de alto peso molecular. Estes compostos estão compreendidos nas seguintes classes: ácidos saturados e insaturados com uma ou duas insaturações, aldeídos, álcoois e compostos nitrogenados. As características químicas dos compostos identificados em ambas frações, de Dharani D. Das⁽⁹⁵⁾ e do presente trabalho, são semelhantes, indicando que os métodos de extração foram eficientes. O artigo de Jinhua Li⁽⁹⁴⁾ e colaboradores não realizaram a caracterização da fração neutra, pois o objetivo do seu trabalho era gerar uma fração enriquecida de fenóis a partir do bio-petróleo de talo de algodão.

5.3.2.4.5 Distribuição espacial através de Gráficos de Dispersão para os compostos analisados por GCxGC/TOFMS

Nas **Figuras 35** e **36** pode-se visualizar todas as classes de compostos e sua distribuição espacial no bio-óleo da fibra da casca de coco bem como em suas frações realizadas neste trabalho (ácida, neutra e orgânica da fase aquosa) através dos gráficos de dispersão. Nas **Figuras 37** a **43** pode-se visualizar a distribuição espacial dos compostos presentes nas diferentes classes existentes nas amostras de bio-óleo e de suas frações.

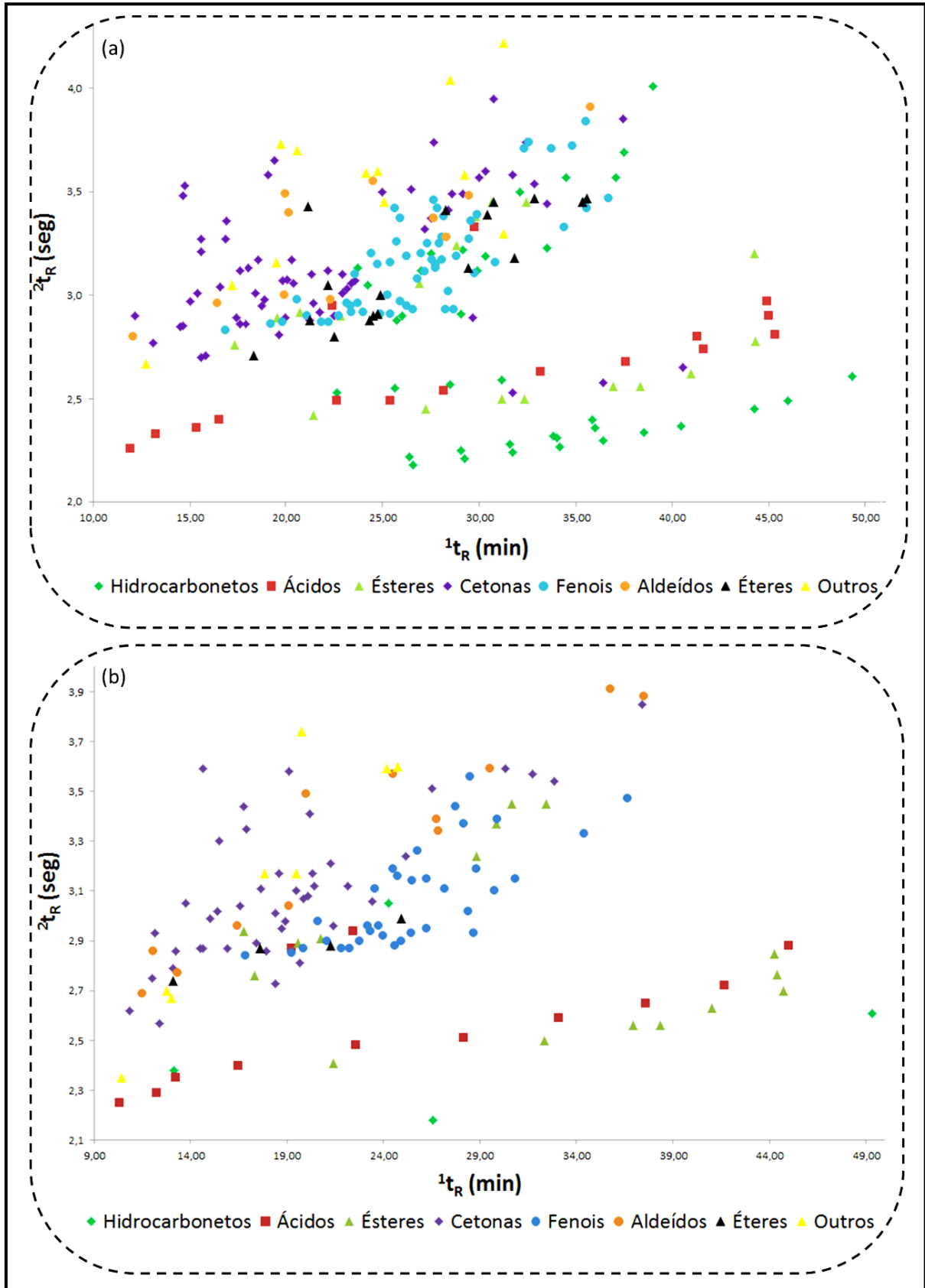


Figura 35: Distribuição espacial para todos os compostos identificados por classe presentes no bio-óleo de fibra de casca de coco (a) e fração orgânica da fase aquosa (b) analisados por GCxGC/TOFMS.

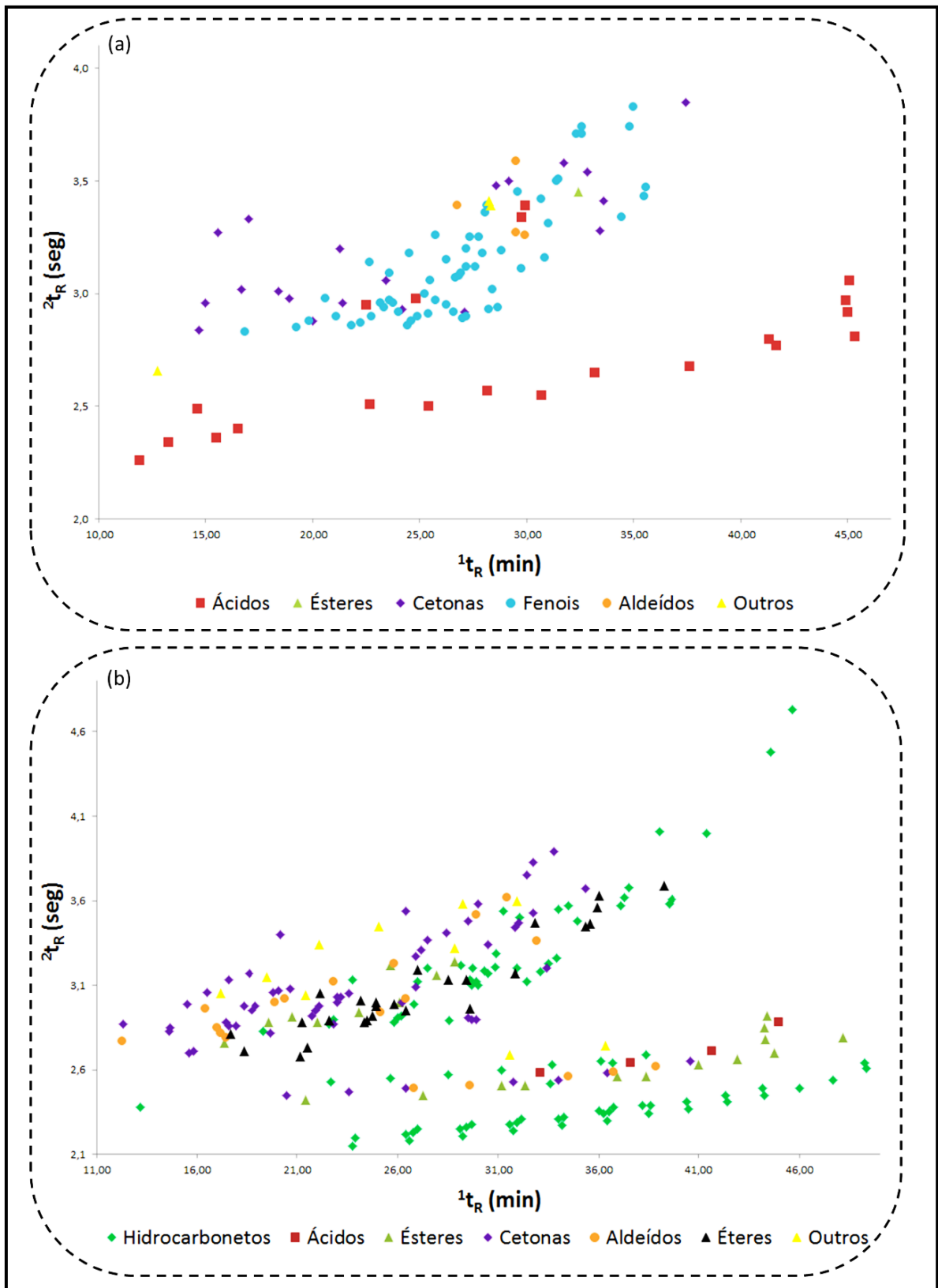


Figura 36: Distribuição espacial para todos os compostos identificados por classe presentes na fração ácida (a) e fração neutra (b) obtidas através da extração alcalina do bio-óleo de fibra de casca de coco (a) analisados por GC \times GC/TOFMS.

Estes gráficos são construídos a partir dos tempos de retenção na primeira e na segunda dimensão para compostos identificados tentativamente e por LTPRI, permitindo uma visualização mais clara da distribuição espacial dos diferentes compostos, distribuição ordenada de acordo com peso molecular, número de substituintes e número de ramificações. Este procedimento é mais uma ferramenta para a identificação dos compostos em uma amostra complexa.

Através da análise destas figuras apresentadas (**Figuras 35 a 43**) pode-se perceber as diferenças existentes nas frações obtidas neste estudo, bem como a identificação de regiões as quais se concentram um determinado grupo de compostos com características químicas semelhantes.

A **Figura 37** apresenta a distribuição espacial da classe de hidrocarbonetos presentes nas amostras do bio-óleo da fibra da casca de coco (a) e na fração neutra (b). Nesta figura tem-se seis regiões distintas, representando as subclasses de hidrocarbonetos presentes nestas amostras, são elas: saturados, insaturados, monoaromáticos (alquil benzenos), diaromáticos (bifenilas, acenaftenos), poliaromáticos (pirenos, fenantrenos), naftalenos, indenos e fluorenos.

A fração neutra (**Figura 37(b)**), originada da extração alcalina, concentra um maior número de hidrocarbonetos em sua composição, possuindo alguns compostos que são visualizados apenas nesta amostra tais como, pirenos e alquil-benzenos (C9 – C11), entre outros.

Uma provável explicação para o maior número de compostos na fração neutra pode estar no fato de que alguns compostos encontravam-se com baixas concentrações no bio-óleo da fibra da casca de coco e após o processo de extração alcalina, estas espécies foram concentradas na fração neutra, sendo possível identificar tais compostos e assim aumentar a eficiência da caracterização do bio-óleo.

Assim, pode-se dizer que a etapa de extração foi eficiente tanto no que se refere a uma maior concentração da classe dos hidrocarbonetos quanto a sua identificação. A fração orgânica da fase aquosa também apresenta hidrocarbonetos em sua composição, porém em número pouco expressivo (etilbenzeno, 2,3-diidro-benzofurano, tridecano e tetracosano). Na fração ácida, conforme esperado, não foi identificado compostos pertencentes a classe de hidrocarbonetos.

Na **Figura 38** pode-se visualizar a distribuição espacial da classe de ácidos presentes nas amostras de bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração ácida (b) e fração orgânica da fase aquosa (c). As subclasses existentes nestas amostras são: ácidos saturados, insaturados, ramificados e aromáticos.

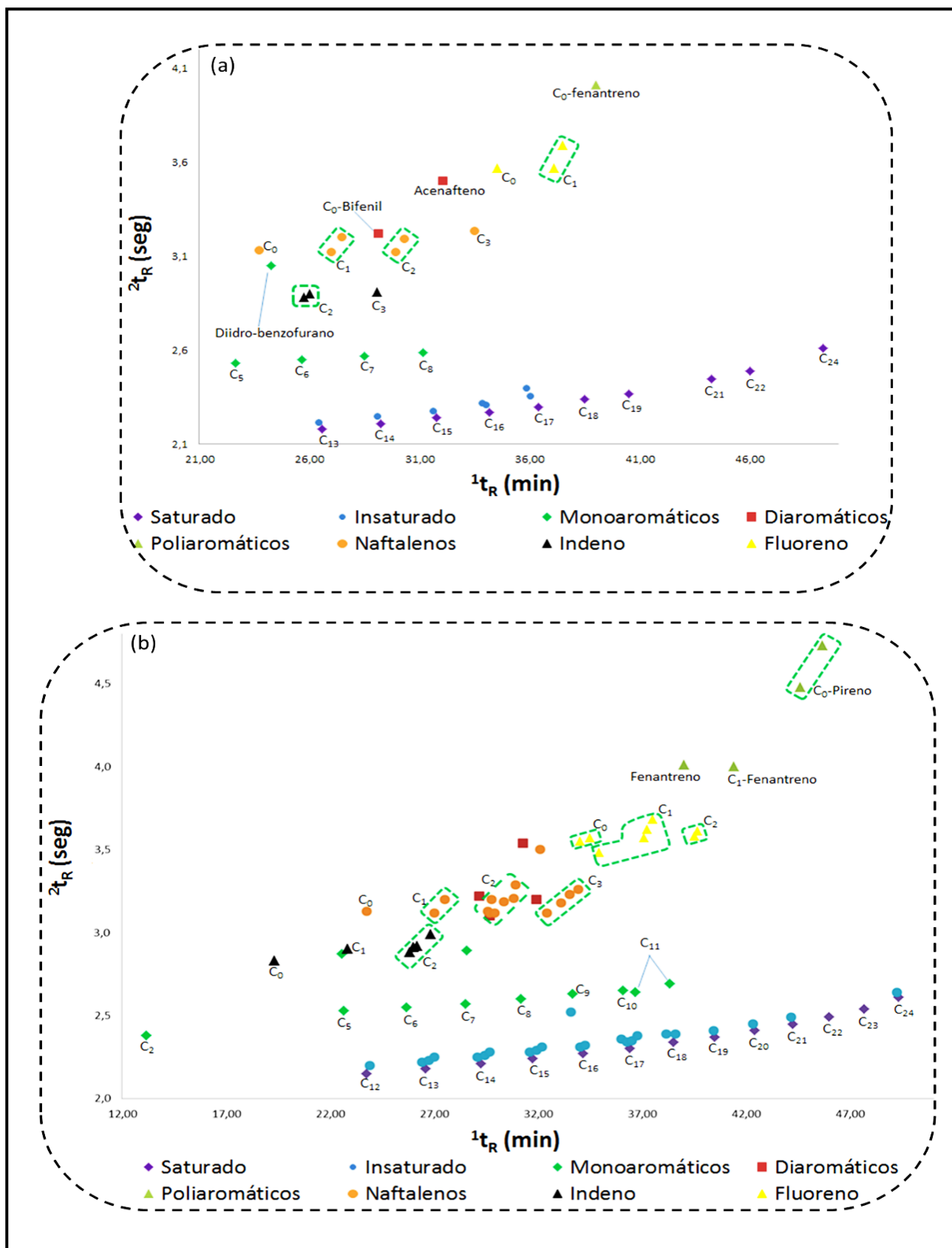


Figura 37: Distribuição espacial para os compostos pertencentes a classe de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a) e fração neutra (b) analisados por GCxGC/TOFMS. Cx: x se refere ao número de carbonos ligados à estrutura do composto.

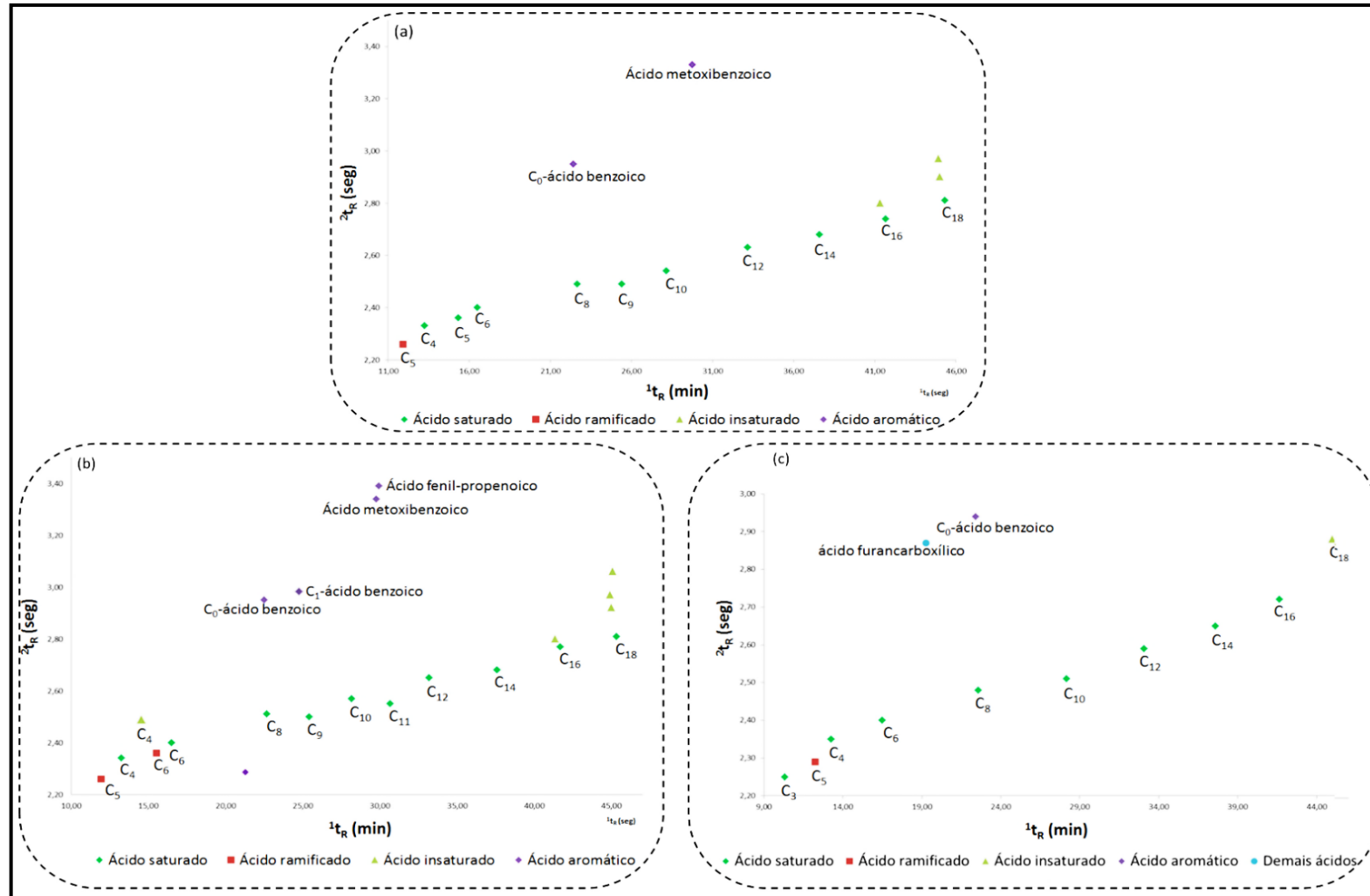


Figura 38: Distribuição espacial para a classe de ácidos presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração ácida (b) e fração orgânica da fase aquosa (c) analisados por GC \times GC/TOFMS. C_x : x se refere ao número de carbonos ligados à estrutura do composto.

Como esperado, a amostra da fração ácida (**Figura 38(b)**) apresenta uma maior variedade destes compostos e a fração neutra apresenta uma quantidade pouco expressiva (ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico, ácido n-hexadecanoico e ácido oleico). Na fração ácida pode-se visualizar a sequência ordenada de peso molecular dos ácidos lineares, incluindo ácidos não identificados nas outras amostras em estudo (ácido 9,12,15–octadecatrienoico (*Z,Z,Z*) e ácido undecanoico).

Na **Figura 39** tem-se a distribuição espacial das cetonas presentes nas amostras de bio-óleo e suas frações. A classe de cetonas está subdividida em: cetonas lineares, aromáticas, ciclo de 5 carbonos (ciclopentanonas), derivadas da indanona, derivadas da benzopiranona, demais cetonas (furanonas, ciclo de 6 carbonos) e, para melhor visualização do processo de extração alcalina marcou-se as hidróxi-cetonas. A fração ácida (**Figura 39(c)**) possui, em sua grande maioria, cetonas hidroxiladas tais como: 2-hidróxi-2-ciclopentenona-1 e 1-(4-hidróxi-3-metóxi-fenil)-etanona. A fração orgânica da fase aquosa (**Figura 39(b)**) é composta basicamente de cetonas de baixo peso molecular (ciclopentanona, 2(5H)-furanona, 2-ciclohexenona, 1-(2-furanil)-1-propanona). A fração neutra (**Figura 39(d)**) possui a maior variedade de cetonas, podendo-se melhor visualizar a sequência ordenada de peso molecular das cetonas lineares, bem como subclasses não identificadas no bio-óleo da fibra da cascas de coco (**Figura 39(a)**), como por exemplo, derivados de benzopiranonas e indanonas.

A distribuição espacial dos ésteres e nitrogenados pode ser visualizada na **Figura 40** para as amostras de bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração neutra (b) e fração orgânica da fase aquosa (c). As subclasses estão organizadas em: ésteres saturados, insaturados, aromáticos (derivados de benzoatos), demais ésteres (metil 2-furanoato, acetato de 2-furanometanol), nitrilas lineares, nitrilas aromáticas e demais nitrogenados (1H-pirrol-2-carboxaldeído, 1-(1H-pirrol-2-il)-etanona e 3-metil-1H-indol). A fração neutra (**Figura 40(b)**) possui maior quantidade das classes de ésteres e nitrogenados em sua composição. A fração ácida possui apenas um éster em sua composição (4-hidróxi-3-metóxi-benzoato de metila). Na fração neutra (**Figura 40(c)**) pode-se melhor visualizar a sequência ordenada de peso molecular dos ésteres e nitrilas lineares presentes nesta amostra.

Do ponto de vista cromatográfico, vale destacar o potencial da GC×GC, principalmente na separação dos ésteres saturados de insaturados (**Figura 40 b e c**) e de ésteres de outras classes de compostos contendo nitrogênio (**Figura 40 a, b e c**).

A distribuição espacial dos compostos fenólicos para o bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração ácida (b) e fração orgânica da fase aquosa (c) podem ser visualizados na **Figura 41**. A classe de fenóis esta subdividida em: C1-fenol, C2-fenol, C3-fenol, C4-fenol, naftol, metoxieugenol e demais fenóis (benzenodióis, metóxi-fenóis). A fração ácida (**Figura 41(b)**) é aquela que possui o maior número de compostos fenólicos, por outro lado, a fração neutra não apresentou compostos fenólicos. Na fração orgânica da fase aquosa (**Figura 41(b)**) não são observados naftóis. Em todas as dispersões apresentadas na **Figura 41**, pode-se visualizar a sequência de eluição conforme o peso molecular dos alquil-fenóis presentes nas amostras.

Na **Figura 42** pode-se visualizar a distribuição espacial para as classes de aldeídos e éteres presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração neutra (b) e fração orgânica da fase aquosa (c).

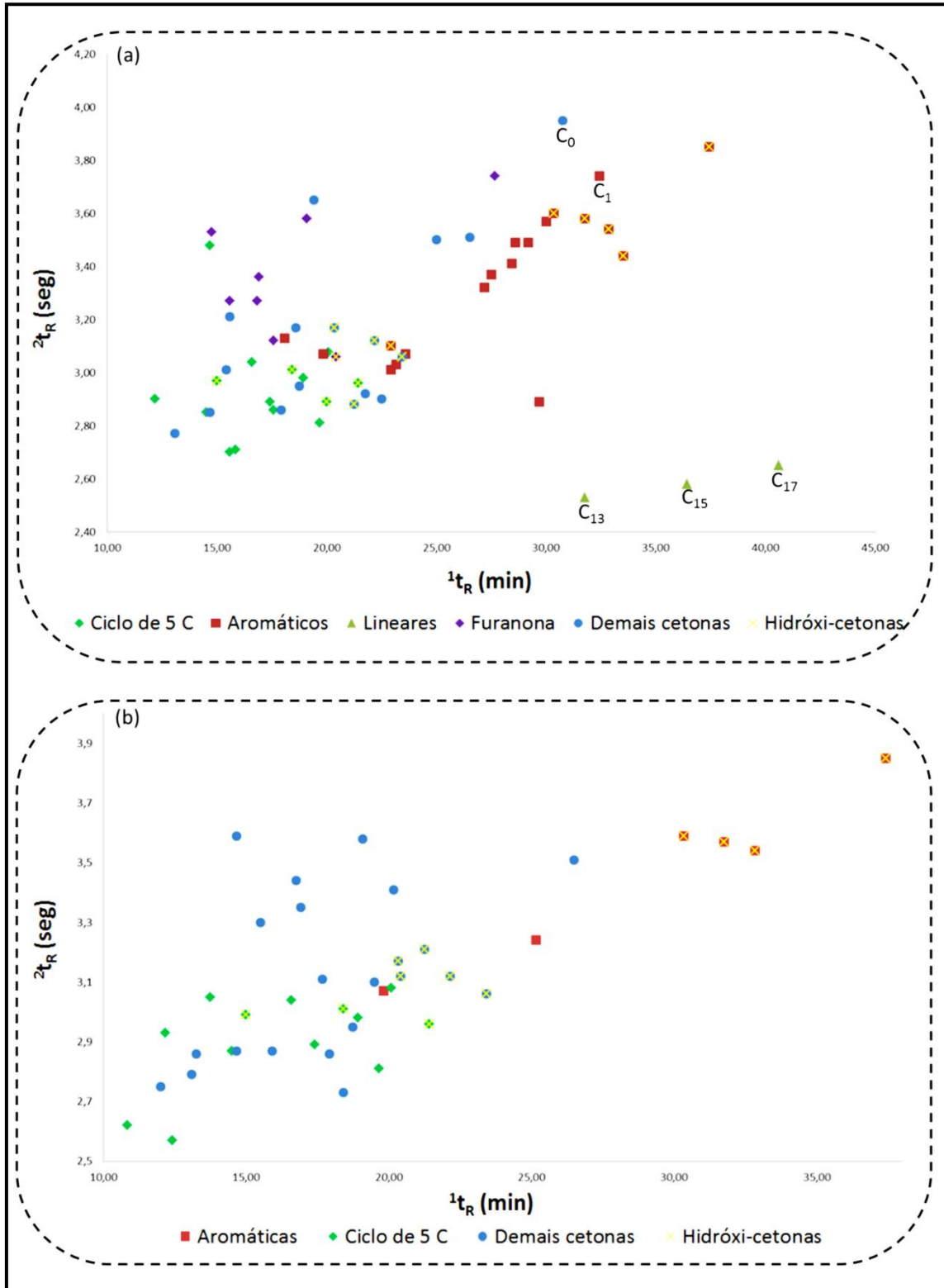
A classe de aldeídos está dividida em benzaldeídos, furancarboxaldeídos, aldeídos lineares demais aldeídos (furfural, C1-benzenodicarboxaldeído, C1-fenil-propenal).

A classe de éteres esta dividida em aromáticos (metóxi-benzenos), benzofuranos, dibenzofuranos, xantenos e demais éteres (furanos). Não foram identificados compostos pertencentes à classe de éteres na fração ácida. Para a classe de aldeídos foram identificados 4 hidróxi-aldeídos (4-hidróxi-benzaldeído, 3-metóxi-4-hidróxi-benzaldeído, metóxi-hidróxi-benzaldeído e 4-hidróxi-3,5-dimetóxi-benzaldeído) e o C1-fenil-propenal.

Também pode-se visualizar a sequência ordenada de peso molecular para os aldeídos lineares, benzaldeídos, benzofuranos e dibenzofuranos para os compostos pertencentes à fração neutra (**Figura 42(b)**). Determinadas subclasses de compostos são apenas visualizadas na fração neutra, tais como aldeídos lineares e xantenos. Além disso, pode-se claramente visualizar a separação na ²D entre os lineares de aromáticos. Na análise por ¹D-GC esta identificação não foi possível (**Figura 42**).

As demais classes de compostos presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a) e fração orgânica da fase aquosa (b) podem ser visualizadas na **Figura 43**.

A fração neutra não apresenta nenhuma das classes apresentadas na **Figura 43**, já a fração ácida possui em sua composição um álcool (2-furanometanol). A fração orgânica da fase aquosa (**Figura 43(b)**) foi a única amostra no estudo que apresentou compostos sulfurados (2-metil-tiofeno) e anidrido (anidrido propanoico).



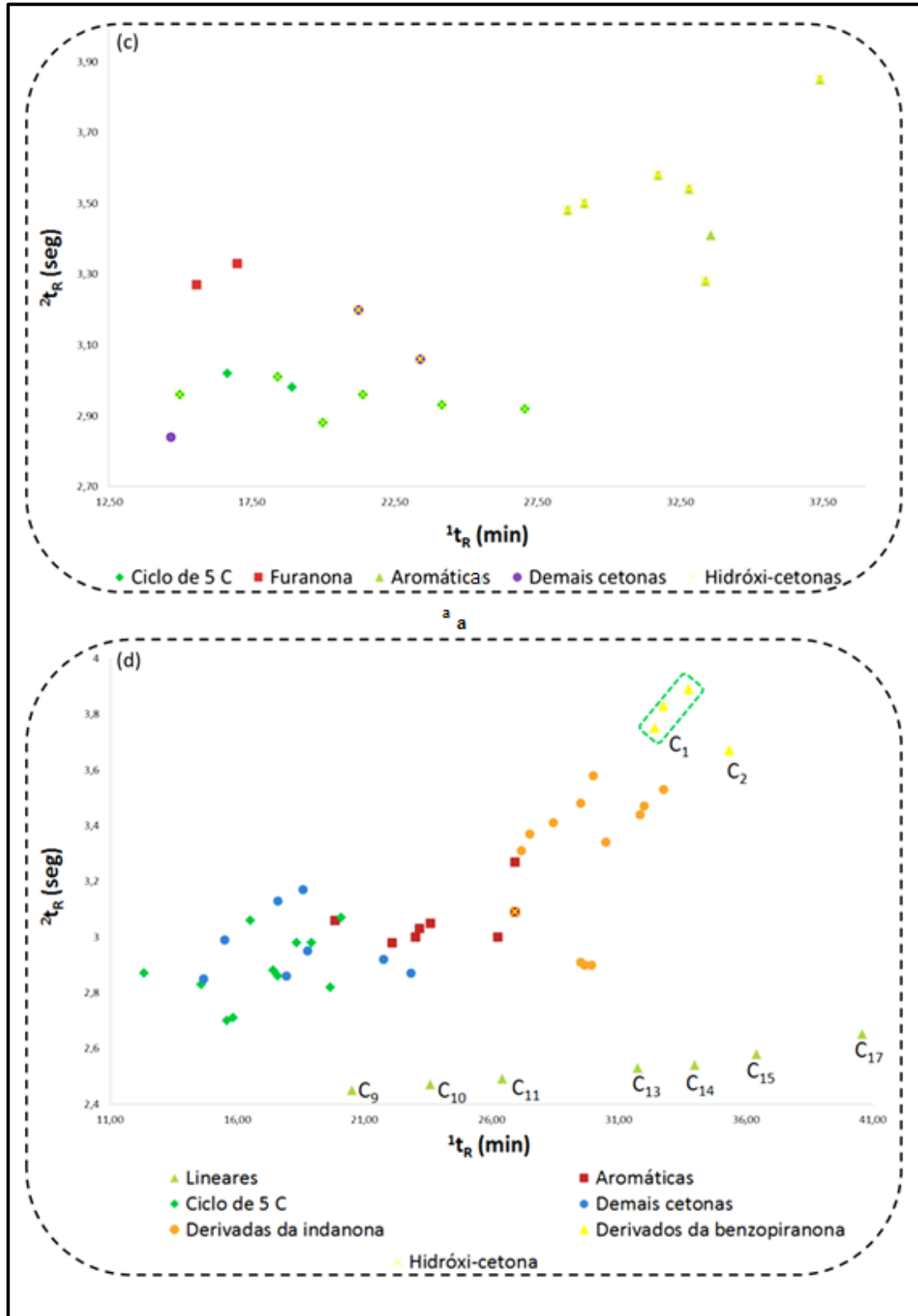


Figura 39: Distribuição espacial para os compostos pertencentes a classe de cetonas presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a) fração orgânica da fase aquosa (b) fração ácida (c) e fração neutra (d) analisadas por GCxGC/TOFMS. Cx: x se refere ao número de carbonos ligados a estrutura do composto.

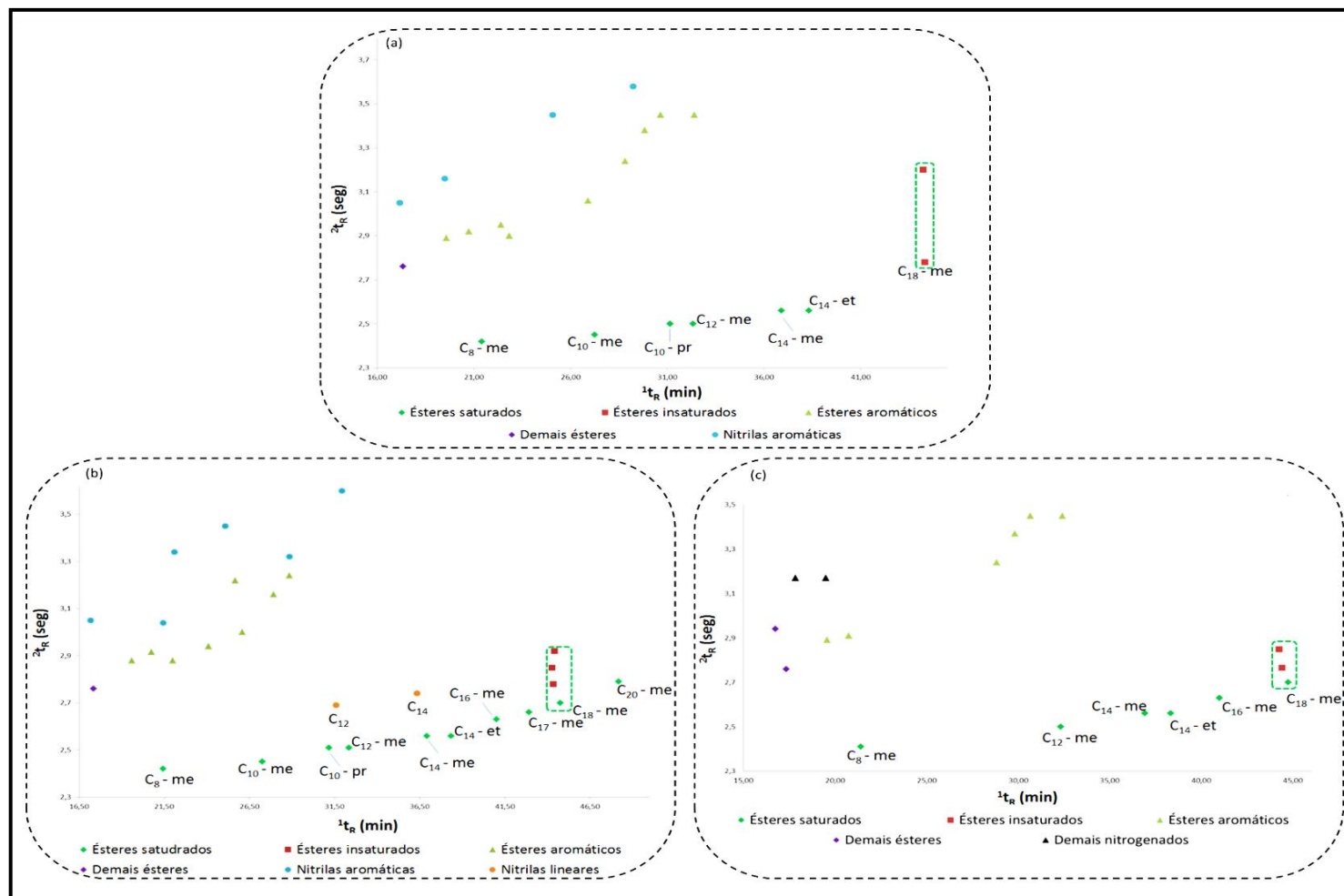


Figura 40: Distribuição espacial para as classes de ésteres e nitrogenados presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração neutra (b) e fração orgânica da fase aquosa (c) analisados por GCxGC/TOFMS. Cx: x se refere ao número de carbonos ligados à estrutura do composto, me: se refere ao radical metila, et: se refere ao radical etila e pr: se refere ao radical propila.

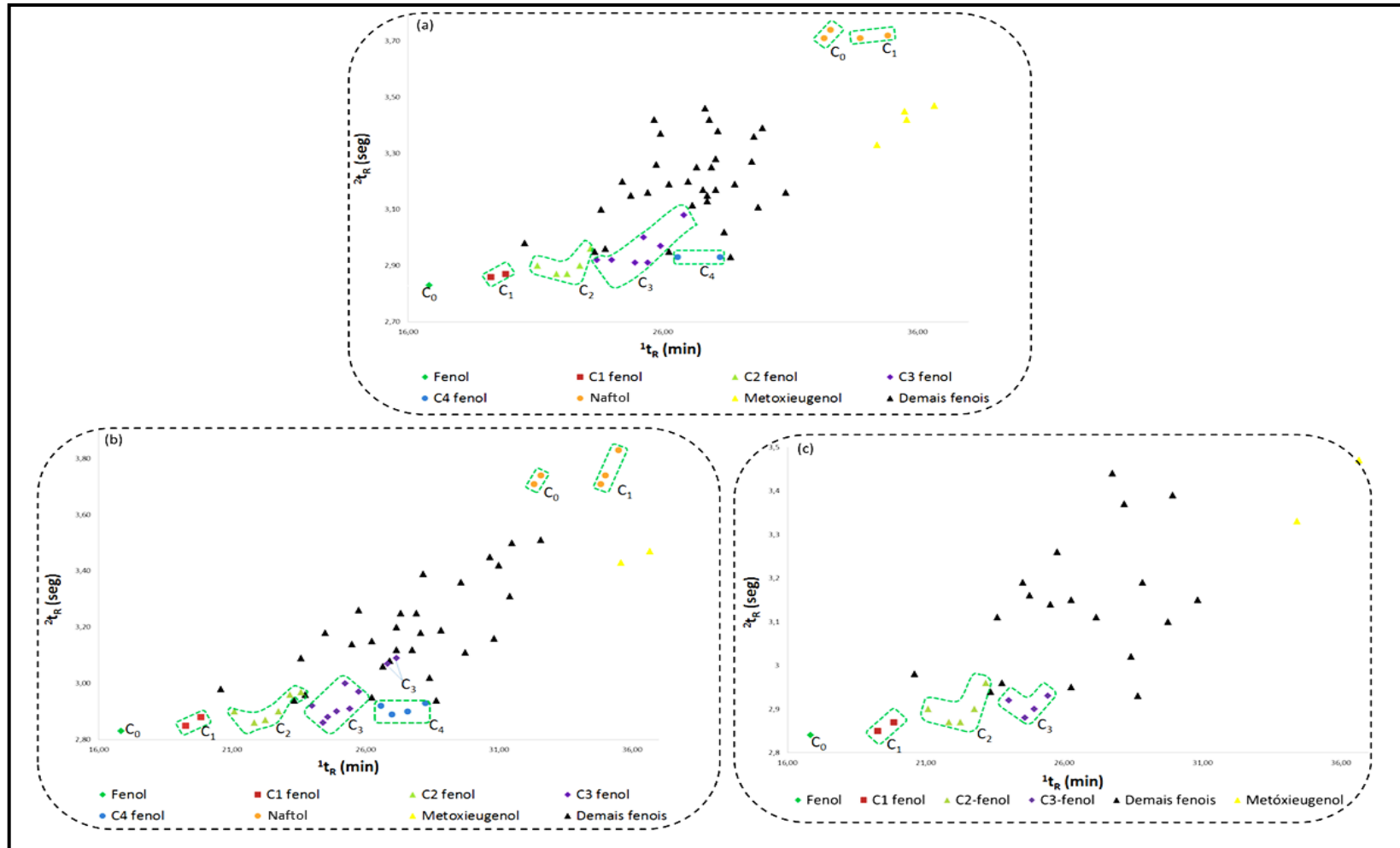


Figura 41: Distribuição espacial para os compostos pertencentes a classe de fenóis presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração ácida (b) e fração orgânica da fase aquosa (c) analisadas por GC×GC/TOFMS. C_x : x se refere ao número de carbonos ligados a estrutura do composto.

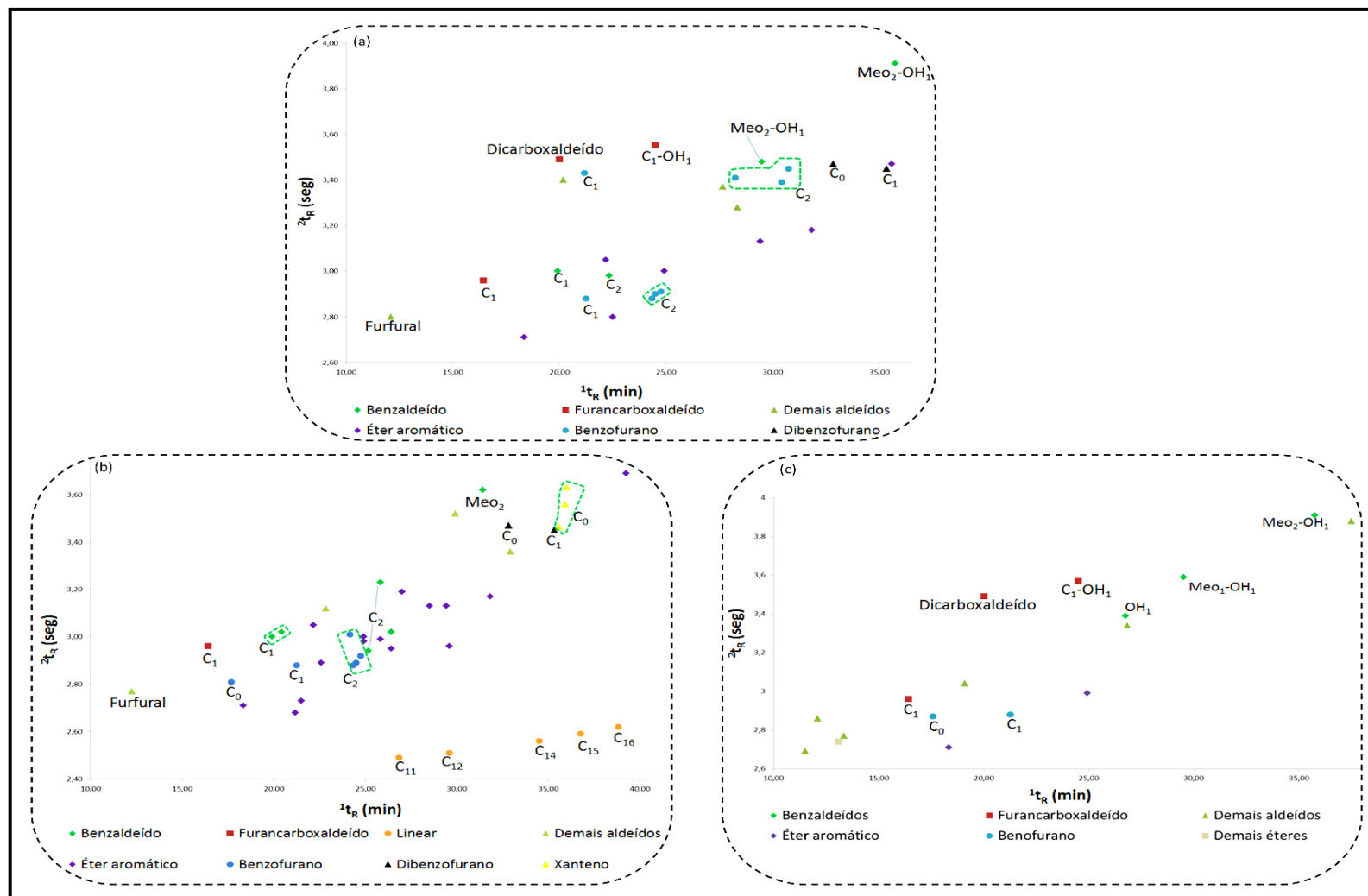


Figura 42: Distribuição espacial para os compostos pertencentes as classes de aldeídos e éteres presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a), fração neutra (b) e fração orgânica da fase aquosa (c) analisadas por GC \times GC/TOFMS. Cx: x se refere ao número de carbonos ligados a estrutura do composto.

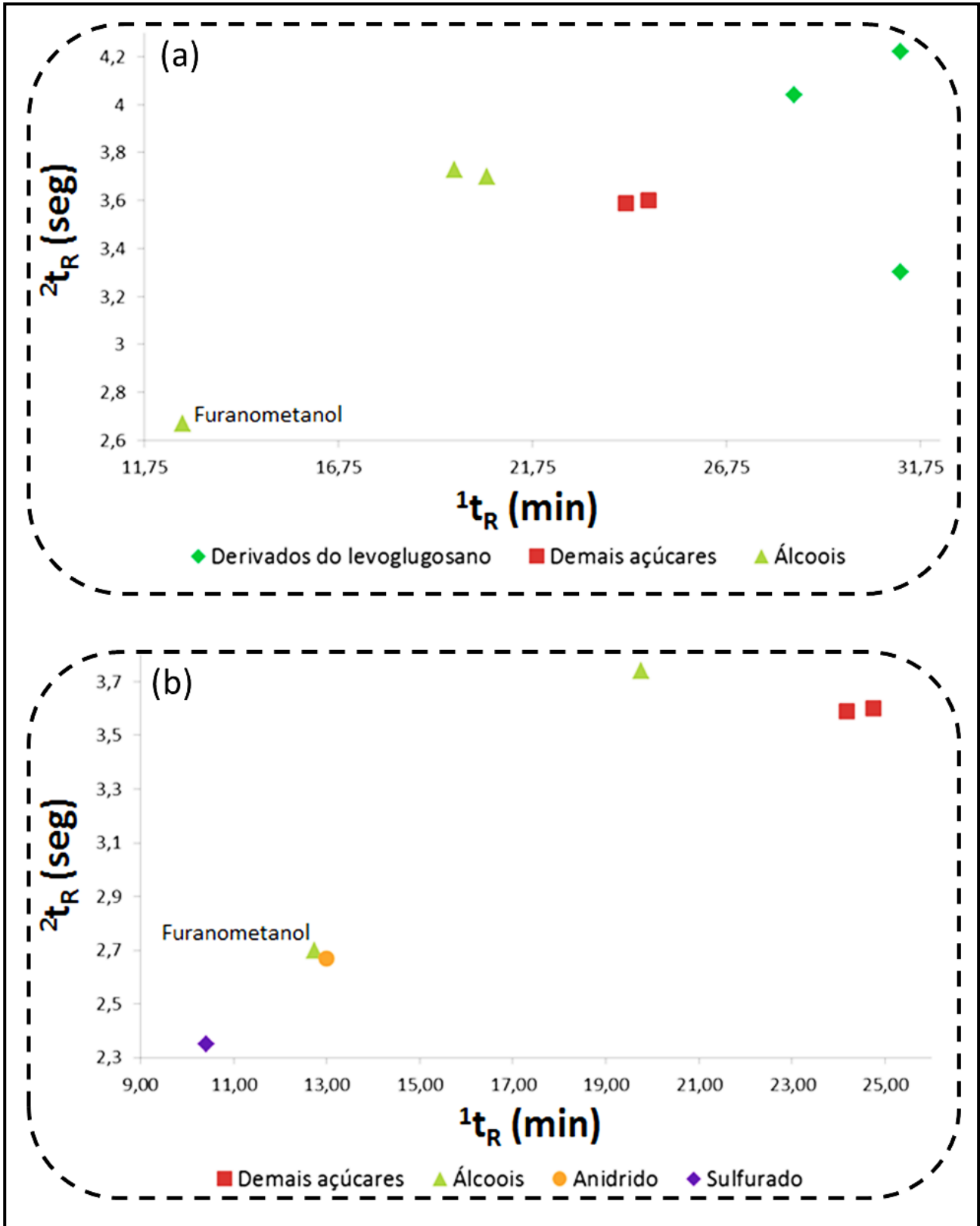


Figura 43: Distribuição espacial para os compostos pertencentes as classes de álcoois, derivados de açúcares, anidridos e sulfurados presentes no bio-óleo da fibra da casca de coco (a) e fração orgânica da fase aquosa (b) analisadas por GCxGC/TOFMS.

5.3.3 Análise dos produtos da pirólise da fibra extraída (GCxGC /TOFMS)

Nesta etapa o bio-óleo foi analisado apenas por GCxGC /TOFMS, uma vez que esta técnica mostrou-se mais eficiente na análise das amostras anteriores.

A **Figura 44** apresenta os diagramas tridimensionais para os bio-óleos obtidos a partir da pirólise do resíduo da fibra da casca de coco após o processo de extração por ultrassom e por Soxhlet utilizando o sistema GCxGC/TOFMS. Para efeito de comparação, o diagrama da amostra do bio-óleo obtido da pirólise da fibra de coco não extraída é apresentado. A distribuição espacial dos compostos identificados através de Gráficos de Dispersão mostrou-se muito semelhante àquela apresentada para o bio-óleo da fibra da casca de coco não extraída e suas frações, razão pela qual não está apresentada neste trabalho.

A fração orgânica da fase aquosa foi extraída da mesma forma que a extração do bio-óleo da fibra da casca de coco, entretanto aqui, ela foi misturada ao bio-óleo já que os compostos não apresentaram características distintas, não justificando sua análise em separado.

Cabe ainda destacar que o objetivo da etapa de extração, anterior ao processo de pirólise foi uma tentativa de retirar os compostos ácidos presentes no bio-óleo e verificar sua eficiência frente a técnica de pirólise e posterior LLE e separação no bio-óleo.

No bio-óleo de fibra de casca de coco extraída por ultrassom e Soxhlet foram identificados tentativamente 147 e 151 compostos de forma semi-quantitativa, respectivamente. A **Tabela B2** do **Anexo B** apresenta todos os componentes identificados, bem como as respectivas porcentagens de áreas de cada um.

O resultado da análise semi-quantitativa das classes de compostos identificadas nas amostras de bio-óleo da fibra sem extrair, extraída por ultrassom e por Soxhlet estão representados na **Tabela XIII**, cuja análise pode ser melhor observada na **Figura 45**.

As análises dos extratos obtidos pelos métodos de ultrassom e Soxhlet apresentaram-se com uma elevada quantidade de ésteres e ácidos graxos (**Figura 18** e **Tabela III**). Logo, o processo de pirólise após extração da fibra da casca de coco gerou um bio-óleo no qual as classes de ácidos, ésteres e hidrocarbonetos tiveram um acentuado decaimento em suas áreas relativas.

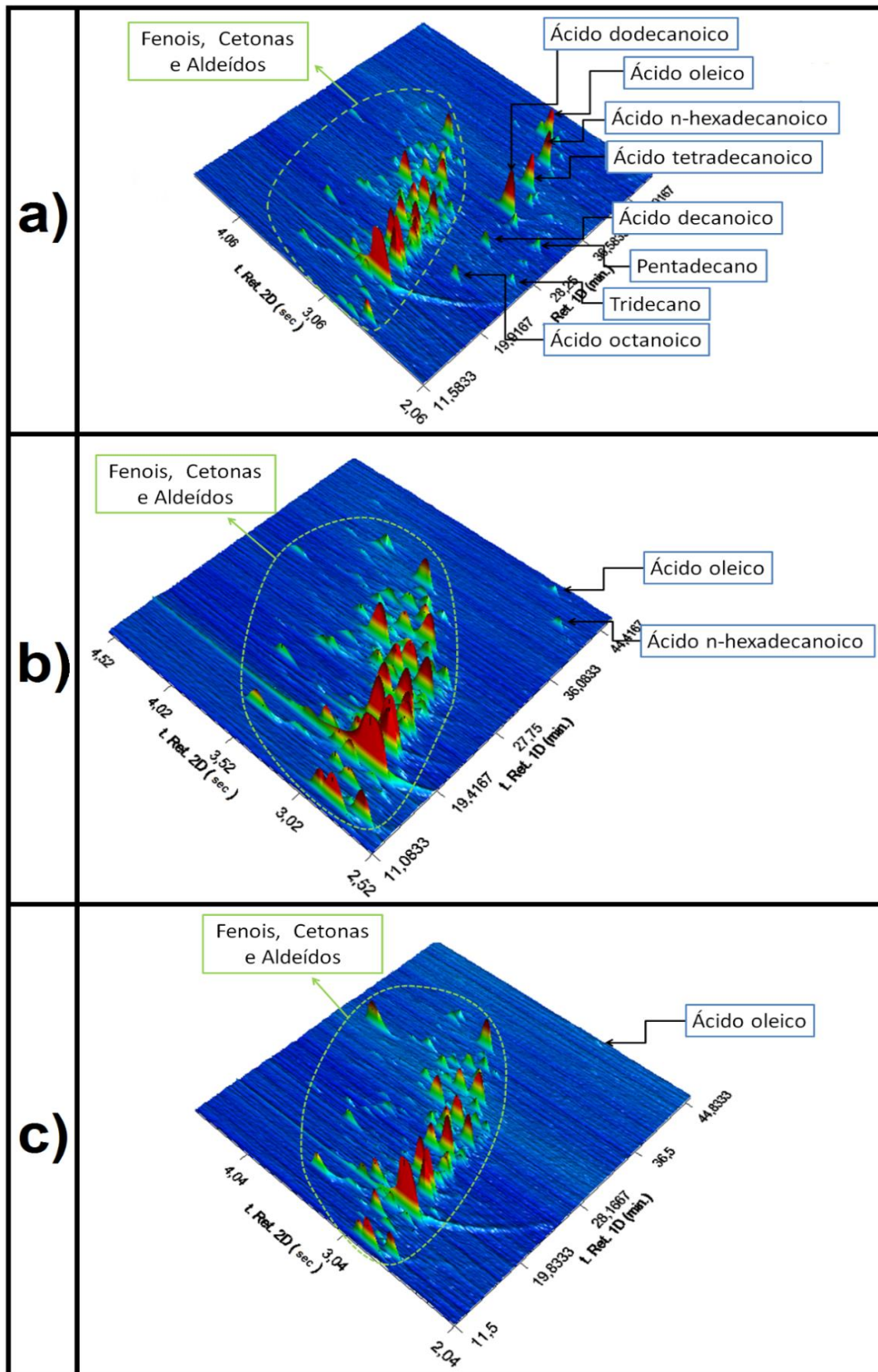


Figura 44: Diagrama tridimensional das análises do bio-óleo da fibra da casca de coco (a), bio-óleo da fibra extraída por ultrassom (b) e Soxhlet (c) utilizando o sistema GCxGC/TOFMS. Condições cromatográficas descritas na parte experimental (4.5.4)

Tabela XIII: Distribuição semi-quantitativa das classes de compostos identificadas nas amostras de bio-óleo da fibra sem extair, extraída por ultrassom e por Soxhlet segunda análise por GC×GC/TOFMS.

Classe	Bio-óleo da fibra sem extrair		Bio-óleo da fibra extraída por ultrassom		Bio-óleo da fibra extraída por Soxhlet	
	% área	nº de picos	% área	nº de picos	% área	nº de picos
Ácidos	7,28	16	0,56	8	0,43	5
Álcoois	1,16	3	1,45	2	1,11	1
Aldeídos	2,52	11	4,37	8	5,77	11
Cetonas	9,44	63	11,04	47	11,24	46
Ésteres	2,48	18	0,97	6	1,05	7
Éteres	2,21	17	1,38	11	2,65	14
Derivados de açúcares	0,65	5	0,36	2	0	0
Fenóis	43,78	58	45,65	50	44,57	52
Hidrocarbonetos	2,87	37	0,95	10	1,13	13
Nitrogenados	0,18	4	0,15	3	0,06	2
TOTAL	72,58	232	66,87	147	68,01	151

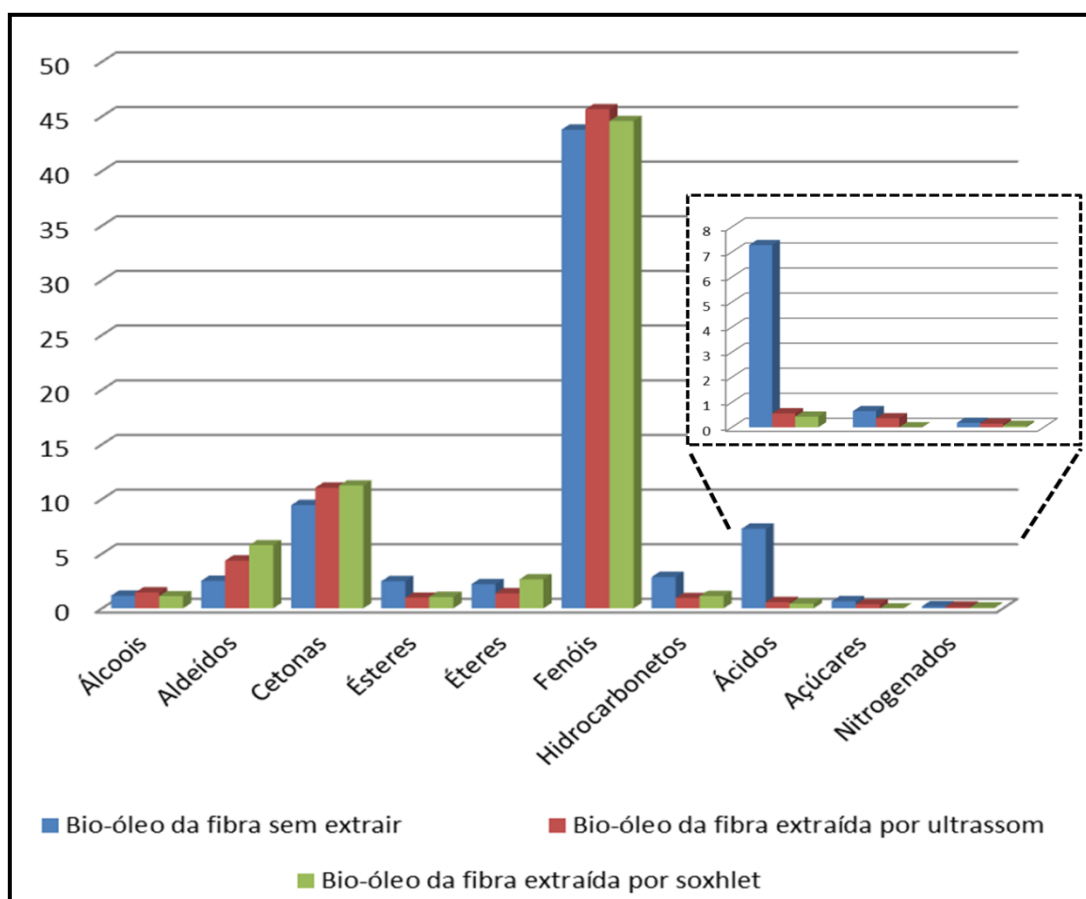


Figura 45: Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual dos bio-óleos da fibra da casca de coco, da fibra extraída por ultrassom e da fibra extraída por Soxhlet, segunda a análise por GC×GC/TOFMS.

Pode-se avaliar a eficiência do método de extração a partir da presença de alguns compostos presentes no bio-óleo, que atuam como marcadores. Alguns exemplos destes compostos são: ácidos dodecanoico, tridecanoico, n-hexadecanoico e oleico, ésteres tais como hexadecanoato de metila e hidrocarbonetos lineares.

Através da visualização da **Figura 45**, juntamente com os resultados da análise bidimensional, pode-se concluir que ambos métodos de extração foram eficientes. Este dado pode ser confirmado pelo baixo valor encontrado para a soma das áreas relativas dos ácidos e ésteres graxos com as áreas dos hidrocarbonetos presentes nos respectivos bio-óleos. Este valor para o bio-óleo da fibra extraída por Soxhlet é de 0,10% e para o bio-óleo da fibra extraída por ultrassom é de 0,34% de área. Portanto a escolha do melhor processo de extração a ser previamente aplicado no *upgrading* da fibra é o ultrassom, pois proporciona tempos de extração inferiores aos encontrados no Soxhlet, sendo uma característica de suma importância para a sua aplicação industrial.

Segundo Maher e colaboradores⁽¹⁴¹⁾ os ésteres e ácidos graxos, ao sofrerem o processo de pirólise podem ser convertidos, além de outros produtos, em hidrocarbonetos e CO₂ (**Figura 46**). Deste modo, é possível explicar a presença de hidrocarbonetos no bio-óleo da fibra da casca de coco não extraída e a acentuada redução destes compostos nos bio-óleos das fibras extraídas.

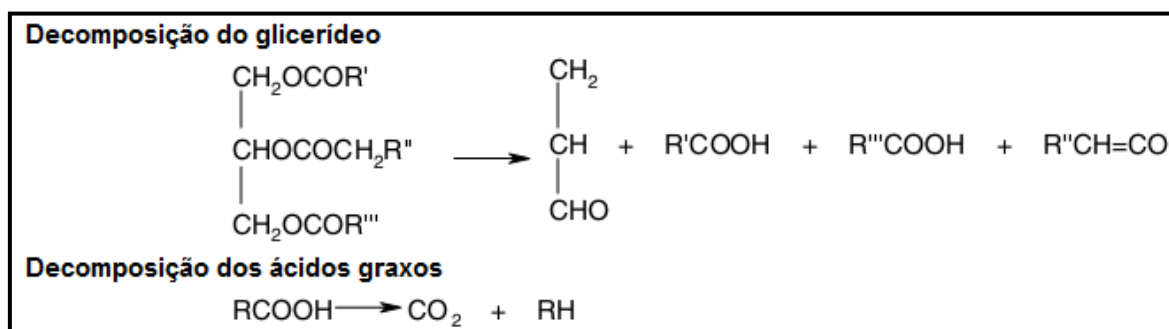


Figura 46: Mecanismos de decomposição de glicerídeos em hidrocarbonetos durante o processo pirólítico (adaptado de Maher et. al)⁽¹⁴¹⁾.

Os ácidos graxos e ésteres que permanecem nos bio-óleos da fibra não extraída foram aqueles que não sofreram craqueamento térmico, estes apenas passaram pelo processo de ebulição, desprendendo-se da biomassa. Isto ocorre devido à configuração do reator de pirólise, pois o mesmo não permite a recirculação dos compostos voláteis que estão sendo formados durante o processo⁽⁵⁹⁾. No bio-óleo de outras biomassas também podemos encontrar ésteres e ácidos graxos que não

sofreram craqueamento durante a pirólise, como por exemplo, o bio-óleo de crambe estudado por Onorevoli et. al⁽¹⁴⁰⁾ e o bio-óleo de serragem estudado por Schneider et. al⁽¹⁴²⁾.

5.4 RESOLUÇÃO DA GC×GC/TOFMS

A caracterização de amostras de bio-óleo se torna difícil devido à sua complexidade, grande quantidade de isômeros, compostos com propriedades físico-químicas semelhantes e compostos em ampla faixa de concentrações.

Através das análises por GC/qMS, pôde-se constatar várias regiões onde a resolução não foi ideal, evidenciando a possibilidade de coeluições. Assim, a análise das amostras de bio-óleo por GC×GC/TOFMS mostrou-se uma importante ferramenta para a caracterização destas amostras, sem a necessidade de etapas de fracionamento.

A **Figura 47** apresenta o cromatograma monodimensional reconstruído (diagrama 2D gerado a partir da cromatografia gasosa bidimensional) e o diagrama 3D da fração neutra originada do processo de extração alcalina, obtidos por GC×GC/TOFMS, como forma de demonstrar a grande capacidade analítica desta técnica para este tipo de amostra.

Pode-se visualizar nesta região muitos compostos coeluídos quando visualizado na forma de cromatograma reconstruído. A visualização destes compostos apenas pode ser observada a partir da análise ²D-GC, onde as coeluições apresentadas na análise ¹D-GC foram resolvidas. Um exemplo que elucida a eficiência da técnica de GC×GC pode ser visualizado na **Figura 48**, que ilustra uma separação na ²D observada para a amostra de bio-óleo de fibra de casca de coco.

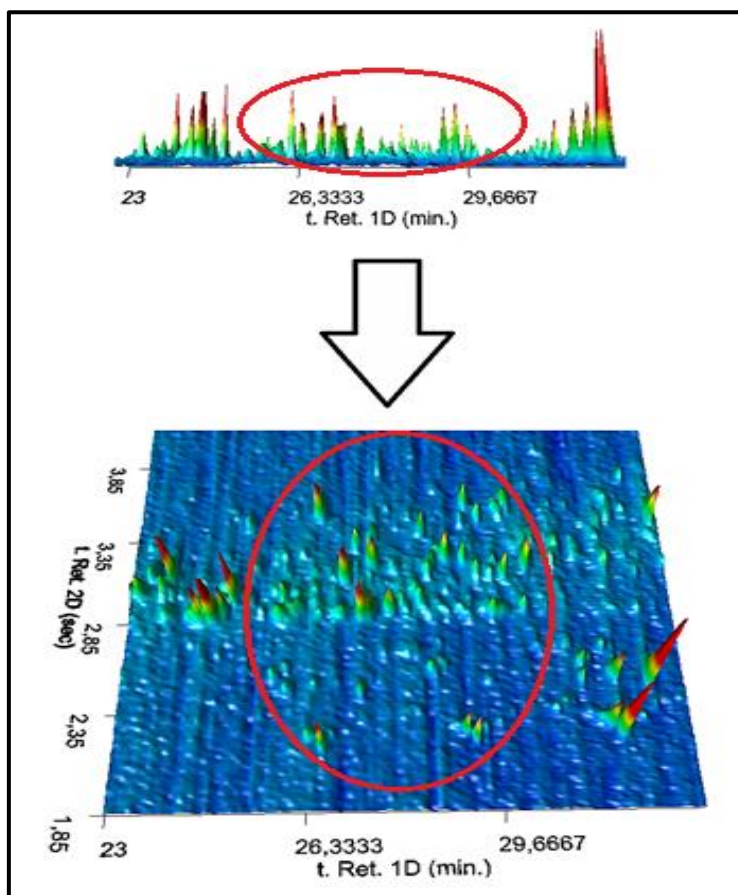


Figura 47: Diagramas de cores 2D e 3D da fração neutra originada do processo de extração alcalina, obtidos por GCxGC/TOFMS. *Ampliação em uma região que apresenta altos índices de coeluição.*

Neste exemplo ocorre a separação do 4-metil-1,2-benzenodiol (${}^2t_R = 3,15$ s) e do 4-etil-2-metóxi-fenol (${}^2t_R = 2,95$ s) na 2D , cujo tempo de retenção na 1D é de 26,25 min para ambos os compostos. Os espectros de massas destes componentes também são apresentados na **Figura 48**, onde se verifica a fragmentação distinta para as duas estruturas, o que permite identificá-las de forma inequívoca. Devido a coeluição existente entre estes dois compostos, a identificação tentativa do 4-metil-1,2 benzenodiol somente foi alcançada através da separação na segunda dimensão, não sendo identificado nas análises por GC/qMS.

Em alguns casos, a maior seletividade da GCxGC, conferida por duas colunas portadoras de fases estacionárias diferentes, não é suficiente para separação de compostos com polaridade e ponto de ebulição semelhantes. Nestas situações, o emprego do TOF-MS permite o uso do software de deconvolução espectral, o qual consiste basicamente na resolução de dois ou mais compostos minimamente separados, através das diferenças existentes em seus espectros de massas.

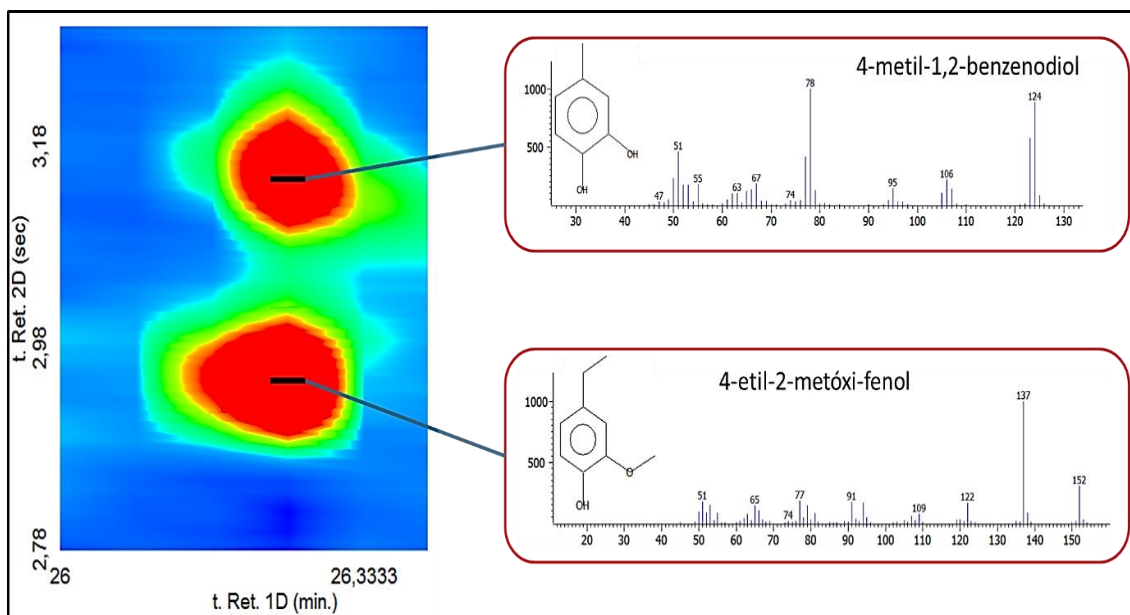


Figura 48: Exemplo de resolução na GCxGC: ampliação de região do diagrama 3D obtido pela análise do bio-óleo da fibra da casca de coco através de GCxGC/TOFMS, demonstrando a separação na ²D de compostos que se apresentam coeluídos na ¹D. O pico com ¹t_R 26,25 min e ²t_R 2,95 seg refere-se ao composto 4-etil-2-metóxi-fenol e o pico com ¹t_R 26,25 min e ²t_R 3,15 seg ao 4-metil-1,2-benzenodiol.

O TOFMS apresenta a vantagem de produzir espectros onde a totalidade dos íons é coletada ao mesmo tempo, garantindo que todas as razões dos íons sejam semelhantes ao longo do pico cromatográfico. Esta continuidade espectral assegura um processo de deconvolução bem sucedido, onde um espectro de massas de qualidade é obtido, mesmo quando a separação cromatográfica não é eficiente. Os requisitos para uma deconvolução espectral apropriada são: uma pequena diferença entre os ápices dos picos co-eluídos e diferença suficiente entre os espectros de massas dos compostos mal separados⁽¹⁴³⁾. Um exemplo relacionado à deconvolução espectral de três compostos fenólicos distintos entre si, pode ser visualizado na **Figura 49**.

Os três compostos em questão nesta figura possuem o mesmo ¹t_R (27,17 min) e ²t_R muito próximos entre si (C1-metóxi-fenol: 3,20 s; 2-metóxi-4-vinilfenol: 3,12 s; C3-fenol: 3,09 s.), porém, devido as semelhanças físico-químicas destes compostos, a sua separação não foi efetiva. Esta situação é resolvida pela ferramenta deconvolução espectral do TOF-MS. Na **Figura 49** pode-se visualizar os espectros de massas de cada composto (**C1** a **C3**), onde se verifica a fragmentação distinta para as estruturas do C1-metóxi-fenol, 2-metóxi-4-vinilfenol e C3-fenol, o que permite identificá-los de forma inequívoca.

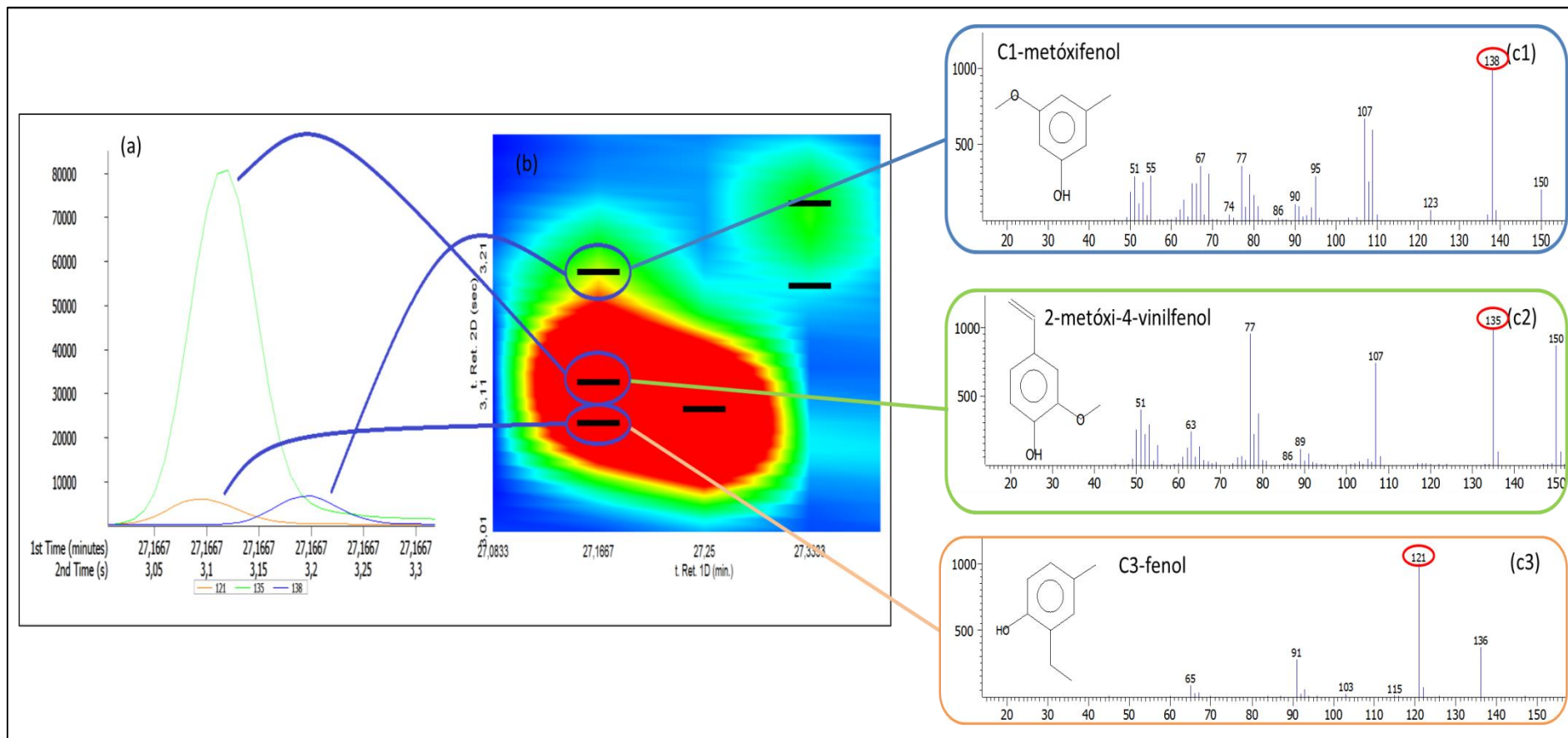


Figura 49: Exemplo de deconvolução espectral para três componentes que coeluem na 1^{D} ($1^{\text{t}}_{\text{R}} = 27,17 \text{ min}$), e também na 2^{D} na amostra da fração ácida do método de extração alcalina: 2^{t}_{R} do C1-metóxi-fenol= 3,20 s; 2^{t}_{R} do 2-metóxi-4-vinilfenol= 3,12 s e 2^{t}_{R} do C3-fenol= 3,09 s. (a) Cromatograma 2^{D} reconstruído para valores selecionados (traço verde para o íon 135, traço laranja para o íon 121 e azul para 138); (b) ampliação de uma parte do diagrama de cores para melhor visualização dos compostos em questão; (c); (c1, c2 e c3) espectros de massas dos componentes que se apresentam coeluídos.

A utilização da técnica GC×GC aliada à espectrometria de massas com tempo de voo (TOFMS) proporcionou um grande avanço na identificação tentativa dos constituintes das amostras de bio-óleos e frações dos mesmos geradas neste estudo. Utilizando a ²D-GC o número de analitos tentativamente identificados teve um grande aumento (**Tabela XIV**). Este fato demonstra a capacidade da técnica para analisar amostras complexas como bio-óleos. As diferenças no número de compostos tentativamente identificados são resultados de coeluições na análise monodimensional, maior detectabilidade e sensibilidade da técnica bidimensional.

Tabela XIV: Número de picos tentativamente identificados por ¹D-GC e ²D-GC

Classe	Número de picos tentativamente identificados							
	Bio-óleo		Fração ácida		Fração neutra		Fração orgânica da fase aquosa	
	GC×GC	GC	GC×GC	GC	GC×GC	GC	GC×GC	GC
Ácidos	16	5	21	5	4	0	12	1
Álcoois	3	1	3	1	0	0	2	1
Aldeídos	11	4	5	1	19	1	12	4
Anidridos	0	0	0	0	0	0	1	0
Cetonas	63	9	20	7	56	7	43	12
Ésteres	18	3	1	0	23	10	16	3
Éteres	17	1	0	0	26	2	5	0
Derivados de açúcares	5	0	0	0	0	0	2	0
Fenóis	58	22	59	21	0	0	34	11
Hidrocarbonetos	37	2	0	0	84	16	4	0
Nitrogenados	4	0	0	0	10	0	2	0
Sulfurados	0	0	0	0	0	0	1	0
TOTAL	232	47	109	35	222	36	134	32

Além disso, há uma diferença considerável nos teores semi-quantitativos (calculado pela normalização das áreas de todos os compostos identificados) encontrados para cada composto, apesar de haver uma concordância com a identificação dos constituintes majoritários. Os valores encontrados de área para as análises monodimensionais induzem a um erro na avaliação semi-quantitativa, devido à existência de picos coeluídos, os quais a área de um determinado pico é somada à área de outro pico a este coeluído.

Uma das diferenças que podem ser citadas, é a elevada concentração de 2,6-dimetoxi-fenol na ¹D-GC (5,40%) comparada com o valor encontrado na ²D-GC (4,39%) para fração ácida gerada pela extração alcalina do bio-óleo da fibra da casca de coco. Observando a separação deste composto no espaço bidimensional (**Figura**

50) pode-se verificar que o composto ácido n-decanoico (0,76%) coeluiu com o 2,6-dimetóxi-fenol (4,39%), pois possuem o mesmo 1t_R (28,17 min) e diferentes 2t_R , 2,57 e 3,39 seg, respectivamente o que explicaria a alta concentração pela impossibilidade de separação na 1D -GC, resultando em uma determinação quantitativa errônea para o 2,6-dimetóxi-fenol. Além disso, o ácido n-decanoico não foi tentativamente identificado pela 1D -GC, devido a sua coeluição com o 2,6-dimetóxi-fenol.

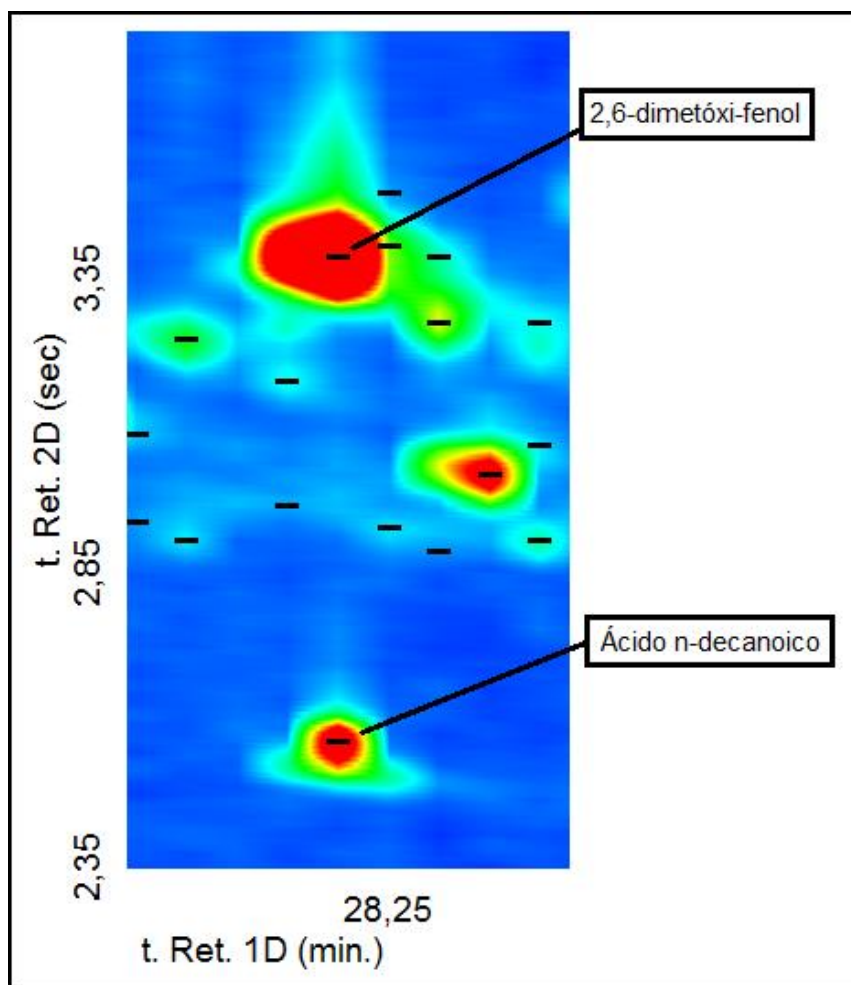


Figura 50: Exemplo de resolução na GCxGC: ampliação de região do diagrama 3D obtido pela análise da fração alcalina obtida pelo processo de extração alcalina através de GCxGC/TOFMS, demonstrando a separação na 2D de compostos que se apresentam coeluídos na 1D . O pico com 1t_R 28,17 min e 2t_R 2,57 seg refere-se ao ácido n-decanoico e o pico 1t_R 28,17 min e 2t_R 3,39 seg ao 2,6-dimetóxi-fenol.

Outros casos de coeluição na 1D e separação na 2D podem ser visualizados nas **Tabelas B1 e B2 do Anexo B**.

6. *Conclusões*

6. CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos é possível elaborar as seguintes conclusões:

➤ Através da análise de TGA e FTIR da fibra da casca de coco pôde-se comprovar a presença dos principais componentes presentes na matéria vegetal (lignina, celulose e hemicelulose), bem como a presença de compostos extraíveis. Foi possível visualizar as diferenças existentes entre a fibra da casca de coco não extraída das fibras extraídas pelos métodos de ultrassom e Soxhlet. A análise de TGA também foi uma importante ferramenta para selecionar a temperatura na qual toda a matéria orgânica sofreu degradação térmica (700°C) e, desta forma, realizar a pirólise da fibra da casca de coco.

➤ As análises de TGA e FTIR também foram importantes técnicas empregadas para a análise dos resíduos sólidos de pirólise. Através dos dados obtidos, constatou-se que a temperatura escolhida para a realização da pirólise foi adequada.

➤ A análise de ¹D-GC/qMS dos extratos obtidos pelos métodos de ultrassom e Soxhlet, demonstraram que as fibras da casca de coco apresentam uma elevada quantidade de ácidos graxos e glicerídeos em sua composição. Sendo a técnica de ultrassom aquela mais indicada para extração destes compostos, devido possuir um menor tempo de extração.

➤ Através das técnicas de ¹D-GC/qMS, GCxGC/TOFMS e FTIR, foi possível caracterizar o bio-óleo da fibra da casca de coco bem como verificar as diferenças existentes entre as frações geradas pelo método de extração alcalina (fração neutra e fração ácida) e a fração orgânica da fase aquosa.

➤ O bio-óleo da fibra de casca de coco possui uma elevada quantidade de compostos oxigenados na sua composição. Os compostos que estão presentes em maior quantidade e diversidade são os fenóis. Estes possuem uma grande importância para a indústria química.

➤ A fração orgânica da fase aquosa apresentou compostos de alto valor agregado como fenóis e aldeídos, mostrando que é importante a realização da extração dos compostos orgânicos desta fase do bio-óleo para uma melhor caracterização e aproveitamento destes compostos, sendo uma importante fonte de aldeídos.

➤ A extração alcalina realizada neste trabalho foi capaz de gerar duas frações com características químicas distintas entre si. Além de revelar-se como sendo um método simples e seletivo de extração dos compostos ácidos do bio-óleo da fibra da casca de coco, atuando como uma importante ferramenta para melhor caracterizar o bio-óleo. A fração ácida gerada é composta basicamente de fenóis e ácidos carboxílicos. Estes compostos são importantes fontes de matéria prima para a indústria química. Já a fração neutra, tem como principal característica química uma elevada quantidade de ésteres e hidrocarbonetos, o que pode qualifica-la para utilização como aditivo em combustíveis fósseis.

➤ Através das análises de GCxGC/TOFMS dos bio-óleos produzidos a partir das fibras extraídas por ultrassom e Soxhlet, foi possível identificar as diferenças existentes na composição química destes bio-óleos para o bio-óleo da fibra sem extrair. Os bio-óleos gerados da fibra extraída possuem quantidades pouco significativas de hidrocarbonetos, ésteres e ácidos graxos em sua composição. Com a ausência destes compostos no bio-óleo, ocorre um aumento na proporção de compostos oxigenados, tais como fenóis, cetonas, aldeídos, aumentando assim a importância deste bio-óleo como fonte de compostos para indústria química.

➤ De maneira geral, a composição dos bio-óleos gerados a partir da fibra extraída (ultrassom e Soxhlet) são muito semelhantes com aquelas encontradas na fração ácida gerada no processo de extração alcalina. Ambas as amostras possuem em sua composição uma elevada quantidade de fenóis e compostos hidroxilados. Pode-se citar duas principais diferenças entre a fração ácida e o bio-óleo da fibra extraída. A primeira está no teor de ácidos graxos encontrados em cada amostra. Enquanto a fração ácida possui uma quantidade expressiva de ácidos em sua composição (16,08%), os bio-óleos da fibra extraída possuem quantidades pouco expressivas (ultrassom 0,31%, Soxhlet 0,10%), pois estes ficaram no extrato obtido previamente. A outra diferença entre a fração ácida e os bio-óleos da fibra extraída está na quantidade de compostos não-hidroxilados presentes em ambas amostras. Alguns exemplos de classes de compostos que estão presentes no bio-óleo da fibra extraída são os hidrocarbonetos aromáticos, éteres, nitrogenados bem como as demais classes de compostos que não possuem uma hidroxila ionizável. Compostos como estes, não são identificados na fração ácida gerada pela extração alcalina.

➤ Dentre os dois processos de *upgrading* avaliados no presente trabalho, a extração prévia da fibra da casca de coco garante a produção de um bio-óleo com o aumento do seu valor agregado, devido à remoção de compostos indesejáveis pela etapa de extração da fibra. Este método não interfere no rendimento em massa obtido

pela pirólise, podendo ser aplicado industrialmente na produção de um bio-óleo da fibra da casca de coco com um valor econômico superior. O método de extração alcalina também pode ser considerado uma técnica de *upgrading* quando aliado a análise química, auxiliando na melhor caracterização de matrizes complexas, bem como na geração de frações com características químicas distintas entre si.

➤ A análise utilizando GCxGC-TOFMS comprovou o seu elevado poder de separação, uma vez que inúmeras separações de analitos são alcançadas somente na segunda dimensão. Outro importante fator foi a utilização das ferramentas do software, tais como a deconvolução espectral e a Distribuição Espacial gerada a partir dos gráficos de dispersão que auxiliam no tratamento dos dados

7. Sugestões para trabalhos futuros

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta dissertação estudaram-se alguns aspectos relacionados à utilização de resíduos agroindustriais da fibra da casca de coco na obtenção de produtos de maior valor agregado, obtidos a partir da pirólise. Desta forma o aprofundamento de algumas questões pode auxiliar nesta proposta de aproveitamento destes resíduos. Algumas sugestões propostas para o seguimento deste trabalho estão assim relatadas.

1. Análise das propriedades físico-químicas dos bio-óleos e frações geradas pela técnica de extração alcalina, dentre as quais pode se destacar: viscosidade, poder calorífico, densidade, análise elementar, potencial hidrogeniônico, visando explorar o possível uso dos bio-óleos como biocombustíveis, dados estes são muito relevantes para todas as amostras deste estudo.

2. Quantificação dos compostos majoritários nos bio-óleos e nas frações geradas pela extração alcalina, com finalidade de melhor esclarecer suas composições químicas.

3. Emprego da técnica de pirólise catalítica a fim de produzir um bio-óleo com um elevado número de compostos de interesse, visando assim a sua utilização como insumo químico ou bio-combustível.

8. Referências Bibliográficas

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nunes L.J.R., Matias J.C.O., Catalão J.P.S., *Appl. Energ.*, 127 (2014) 135–140;
2. Bridgwater, A. V. *Therm. Sci.*, 2 (2004) 21-49;
3. Hu, Z.; Zheng, Y.; Yan, F.; Xiao, B.; Liu, S., *Energy* 52 (2013) 119–125;
4. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_2012_02.pdf). Acessado dia 08/10/2014, 17:10;
5. Martins, C.R.; Jesus Jr. L.A., *Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional - panorama 2010*, EMBRAPA Documentos 164. 2011
6. Ferreira, J.M.S.; Warwick, D.R.N.; Siqueira, L.A., *A cultura do coqueiro no Brasil*, 2. ed., EMBRAPA-SPI, (1998) 292 - 302;
7. Martins, C. R.; Jesus L. A. J., 22º Congresso Brasileiro de Fruticultura, 2011;
8. Carvalho, E. X.; Anunciação Filho, C. J.; Aragão, W. M.; Musser, R. S.; Ferraz, L. G. B.; Reis, O. V.; Bastos, G. Q.; Oliveira F. J., *Bragantia*, 67 (2008) 91-100;
9. Carrijo, O. A.; Liz, R. S.; Makishima, N., *Hortic. Bras.*, 20 (2002) 533-535;
10. Mohan, D.; Pittman, C. U. J.; Steele, P. H., *Energ. Fuel.*, 20 (2006) 848-889;
11. Mahinpey, N.; Murugan, P.; Mani, T.; Raina, R., *Energ. Fuel.*, 23 (2009) 2736–2742;
12. Kanaujia, P. K.; Tak, V.; Pardasani, D.; Gupta, A.K.; Dubey, D.K., *J. Chromatogr. A*, 1185 (2008) 167–177;
13. Naik, S.; Goud, V. V.; Rout, P. K.; Dalai, A. K., *Bioresource Technol.*, 101 (2010) 7605–7613;
14. Wang, S.; Gu, Y.; Q Liu, Q.; Yao, Y.; Guo, Z.; Luo, Z.; Cen, K, *Fuel Process. Technol.*, 90 (2009) 738–745;
15. Capunitan, J. A.; Capareda, S. C., *Fuel*, 112 (2013) 60–73;
16. Guo, X.; Wang, S.; Guo, Z.; Liu, Q.; Luo, Z.; Cen, K., *Appl. Energ.*, 87 (2010) 2892–2898;
17. Link, D. D.; Baltrus, J. P.; Zandhuis, P.; Hreha, D. C., *Energ. Fuel.*, 19 (2005) 1693-1698;
18. Hughes, J. M.; Mushrush, G. W.; Hardy, D. R., *Energ. Fuel.*, 17 (2003) 444-449;
19. Liu, Z. Y.; Phillips, J. B.; *J. Chromatogr. Sci.*, 29 (1991) 227 - 234;
20. Toledo, D. P.; Jacovine, L. A. G. C.; Torres, M. M. E.; Soares, C. P. B., *Ciênc. Rural*, 42 (2012) 1998-2004;
21. Gomes, C. F. S.; Maia, A. C. C., *Prod.*, 23 (2013) 488-499;
22. Loureiro, B. R.; Branco, C. W. C.; Filho E. Z., *Acta Limnol. Bras.*, 23 (2011) 357-367;
23. Chandra, R.; Takeuchi, H.; Hasegawa, T., *Appl. Energ.*, 94 (2012) 129–140;
24. Chen, X.; Zhang, Y.; Gu, Y.; Liu, Z.; Shen, Z.; Chu, H.; Zhou, X., *Appl. Energ.*, 122 (2014) 34–41;
25. Gai, C.; Dong, Y.; Zhang, T., *Energy*, 71(2014) 638-664;
26. Peterson, S. C.; Jackson, M. A., *Ind. Crop. Prod.*, 53 (2014) 228–235;

27. Arvelakis, S.; Gehrman, H.; Beckmann, M.; Koukios, E. G., *Biomass Bioenerg.*, 28 (2005) 331–338;
28. Uysal, T.; Duman, G.; Onal, Y.; Yasa, I.; Yanik, J., *J. Anal. Appl. Pyrol*, 108 (2014) 47–55;
29. Quadros, D. G.; Oliver, A. P. M.; Regis, U.; Valladares, R.; Souza, P. H. F.; Ferreira, E. J., *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 14 (2010) 326–332;
30. Galbiatti, J. A.; Caramelo, A.; Chiconato, D. A.; Araújo, J. R.; Girardi, E. A. B, *Eng. Agríc.*, 31 (2011) 795-802;
31. Lalaguna, N. G; Sánchez, J.L.; Murillo, M.B.; Ruiz, V.; Gea, G., *Fuel*, 129 (2014) 147–155;
32. Song, X.D.; Xue, X.Y.; Chen, D.Z.; He, P.J.; Da, X.H., *Chemosphere*, 109 (2014), 213–220;
33. Agência Nacional de Energia Elétrica (<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoGeracaoTipo.asp?tipo=5&ger=Combustivel&principal=Biomassa>). Acessado dia 08/10/2014, 14:09;
34. Kanaujia, P. K.; Sharma, Y.K.; Garg, M.O.; Tripathi, D.; Singh, R., *J. Anal. Appl. Pyrol*, 105 (2014) 55–74;
35. Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J., *Chem. Rev.*, 110 (2010) 3479–3500;
36. Das, A. M.; Ali, A. A.; Hazarika M. P., *Carbohydr. Polym.*, 112 (2014) 342–349;
37. Ruiz, J. C. S.; Braden, D. J.; West, R. M.; Dumesic J. A., *Appl Catal B: Environ.*, 100 (2010) 184–189;
38. F. X., Collard; Blin, J., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 38 (2014) 594 – 608;
39. Li, X; Zhang, H.; Li, J.; Su, L.; Zuo, J.; Komarneni, S.; Wang, Y., *Appl Catal A: Gen.*, 455 (2013) 114–121;
40. Biswas, S.; Sharma D.K., *J. Anal. Appl. Pyrol*, 101 (2013) 17–27;
41. Sun, S. N.; Cao, X. F.; Li, H.Y.; Xu, F.; Sun, R. C., *Int. J. Biol. Macromol.*, 69 (2014) 158–164;
42. Li, B.; Lv, W.; Zhang, Q.; Wang, T.; Ma, L., *J. Anal. Appl. Pyrol* , 108(2014) 295–300;
43. Lu, Y.; Wei, X. Y.; Cao, J. P.; Li, P.; Liu, F. J.; Zhao, Y. P.; Zhao, X. F. W.; Rong, L. C.; Wei, Y. B.; Wang, S. Z.; Zhou, J.; Zong, Z. M., *Bioresource Technol.*, 116 (2012) 114–119;
44. Fitoterapia e terapias complementares (http://www.fitoterapia.com.br/portal/index.php?option=com_content&task=view&id=69&Itemid=93). Acessado dia 14/01/2015, 15:35;
45. Hou, S. S.; Rizal, F. M.; Linb, T. H.; Yang, T. Y.; Wan, H. P., *Fuel*, 113 (2013) 31–42,;
46. Niu, L.; Li, J.; Chen, M. S.; Xu, Z. F., *Ind. Crop. Prod.*, 56 (2014) 187–190;
47. Samaram, S. ; Mirhosseini, H.; Tan, C. P.; Ghazali, H. M.; Bordbar, Serjouie S. A., *Food Chem.*, 172 (2015) 7-17;
48. Melecchi, M. I. S., Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. Porto Alegre, RS, 2005;
49. Castro, M.D. L.; Capote, F. P., *J. Chromatogr A*, 1217 (2010) 2383–2389;

50. Wu, H.; Shi, J.; Xue, S.; Kakuda, Y.; Wang, D.; Jiang, Y.; Ye, X.; Li, Y.; Subramanian, J., *Food Sci. Technol.*, 44 (2011) 2032-2039;
51. Brum, A. A. S.; de Arruda, L. F.; Regitano-d'Arce, M. A. B., *Quím. Nova.*, 32 (2009) 849-854;
52. Jacques, R.A., Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Química Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. Porto Alegre, RS, 2005;
53. Vilkuh, K.; Mawson, R.; Simons, L.; Bates, D., *Innovat. Food Scienc. Emerg. Technol.*, 9 (2008) 161 – 169;
54. Kulkarni, V. M.; Rathod, V. K., *Ultrason Sonochem*, 21 (2014) 606–611;
55. Jahirul, M.I.; Rasul, M.G.; Chowdhury, A. A.; Ashwath, N., *Energies*, 5 (2012) 4952-5001;
56. Lee, Y.; Park, J.; Ryu, C.; Gang, K. S.; Yang, W. Park, Y. K.; Jung, J.; Hyun, S., *Bioresource Technol.*, 148 (2013) 196–201;
57. Shaaban, A.; Se, S. M.; Dimin, M.F.; Juoi, J. M.; Husin, M. H. M.; Mitan, N. M. M.; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 107 (2014) 31–39
58. Hossain, A.K.; Davies, P.A., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 21 (2013) 165–189;
59. Stals, M.; Thijssen, E.; Vangronsveld, J.; Carleer, R.; Schreurs, S.; Yperman, J., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 87 (2010) 1–7;
60. Wang, S.; Guo, X.; Wang, K.; Luo, Z., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 91 (2011) 183–189;
61. Moraes, M. S. A.; Migliorini, M. V; Damasceno, F. C.; Georges, F.; Almeida, S.; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 98 (2012) 51–64;
62. M.E. Bouchera; A. Chaalab; H. Pakdelb; C. Roya;b, *Biomass Bioenerg.*, 19 (2000) 351–361;
63. J. Mc Murry; *Química Orgânica*, Vol.2, Tradução da 6ª ed. Norte-americana, Ed. Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2005;
64. Önal, P. E.; Uzun, B. B.; Pütün, E. A., *Fuel Process Technol*, 92 (2011) 879-885;
65. Czernik, S.; Bridgwater, A. V., *Energ. Fuel*, 18 (2004) 590-598;
66. Oasmaa, A.; Meier, D., J., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 73 (2005) 323-334;
67. Wang, J. L. C.; Yang, Z., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 89 (2010) 218–224;
68. Siqueira, L. A.; Aragão, W. M.; Tupinambá, E. A., A introdução do coqueiro no Brasil, importância histórica e agrônômica. Aracaju. EMBRAPA Tabuleiros Costeiros. 24 (Embrapa Tabuleiros Costeiros, Documento 47), 2002;
69. Benassi, A. C.; Ruggiero, C.; Martins, A. B. G.; SILVA, J. A. A., *Rev. Bras. Frutic.*, 29 (2007) 302-307;
70. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Coco/ACulturadoCoqueiro/cultivares.htm>. Acessado dia 10/10/2014, 16:21;
71. Ferri, M. G.; Menezes, N. L. De; Monteiro, W. R. Glossário ilustrado de botânica. Departamento de Botânica da USP. São Paulo: Nobel. 1981
72. Sobrinho, J. V., Dicionário de termos técnicos de botânica. Escola de Agricultura São Bento. Recife, 1934.
73. Almeida, T, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Biotecnologia Industrial, Universidade Tiradentes, UNIT. Aracaju, SE, 2013;

74. Aragão, W. M.; Cruz, E. M. O.; Helvécio, J.S., Caracterização morfológica do fruto e química da água de coco em cultivares de coqueiro anão. Embrapa. Aracaju. 2002.;
75. Ramli, M.; Kwan, W. H.; Abas, N. F., *Constr. Build. Mater.*, 38 (2013) 554–566;
76. Gunasekaran, K.; Annadurai, R.; Kumar, P.S., *Constr. Build. Mater.*, 43 (2013) 203–207;
77. Carrijo, O. A.; Liz, R. S.; Makishima N., *Hortic. Bras.*, 20 (2002) 533-535;
78. Sundaram, E. G.; Natarajan, E., *The J. Engineer. Research.*, 6 (2009) 33-39;
79. Tsai, W.T.; Lee, M.K.; Chang, Y.M., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 76 (2006) 230–237;
80. Mortensen, P.M.; Grunwaldt, J.D.; Jensen, P.A.; Knudsen, K.G.; Jensen, A.D., *Appl Catal*, 407 (2011) 1–19;
81. Bridgwater, A.V., *Biomass Bioenerg.*, 38 (2012) 68–94;
82. Wang, S.; Wang, Y.; Cai, Q.; Wang, X.; Jin, H.; Luo, Z., *Sep. Purif. Technol.*, 122 (2014) 248–255;
83. Kwon, K.C.; Mayfield, H.; Marolla, T.; Nichols, B.; Mashburn, M., *Renew. Energ.*, 36 (2011) 907–915.
84. Choudhary, T.V.; Phillips, C.B., *Appl Catal.*, 397 (2011)1–12;
85. Wang, S.; Cai, Q.; Wang, X.; Guo, Z.; Luo, Z., *Fuel Process. Technol.*, 111 (2013) 86–93;
86. Wang, S.; Wang, Y.; Cai, Q.; Guo, Z., *Energ. Resour. Environment. Technol.*, 22 (2014) 98-103;
87. Trane, R.; Dahl, Rasmussen, S. M.S. S.; Jensen, A.D., *Int. J. Hydrogen Energ.*, 37 (2012) 6447–6472;
88. Remiro, A.; Valle, B.; Arteta, L. O.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J.; Gayubo, A. G., *Int. J. Hydrogen Energ.*, 39 (2014) 6889-6898;
89. Wang, S.; Zhang, F.; Cai, Q.; Li, X.; Zhua, L.; Wang, Q.; Luo, Z., *J. Hydrogen Energy.*, 39 (2014) 2018-2025;
90. Miao, S.; Shanks, B.H., *Appl Catal*, 359 (2009) 113–120;
91. Li, X.; Gunawan, R.; Lievens, C.; Wang, Y.; Mourant, D.; Wang, S.; Wu, H.; Perez, M. G.; Li, C. Z., *Fuel*, 90 (2011) 2530–2537;
92. Clayden; Greeves; Warren; Wothers, *Orgânica Chemistry*. First published, Oxford University press inc, New York, 2001;
93. Solomons, *Química Orgânica*, 6ª ed, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1996;
94. Li, J.; Wang, C.; Yang, Z., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 89 (2010) 218–224;
95. Das, D.D.; Schnitzer, M. I; Monreal, C. M.; Mayer, P., *Bioresource Technol.*, 100 (2009) 6524–6532;
96. Georges, F., Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. Porto Alegre, RS, 2011;
97. Xu, Y.; Chen, B., *Bioresource Technol.*, 146 (2013) 485–493;
98. Guerrero, M. R. B.; Paula, M. M. S.; Zaragoza, M. M.; Gutierrez, J. S.; Velderrain, V. G.; Ortiz, A. Martínez, L.; V. C., *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 39 (2014) 16619–16627;
99. Slopiecka, K.; Bartocci, P.; Fantozzi, F., *Appli. Energ.*, 97 (2012) 491–497;

100. Silverstein, Robert M., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 7ª ed, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2007
101. Yi, Z.; Yu, C. D.; Dong, Z.; Feng, Z. X., *J. Fuel Chem. Technol.*, 40 (2012) 1194-1199;
102. Grioui, N.; Halouani, K.; Agblevor, F. A., *Energ. Sust. Develop.*, 21 (2014) 100–112,;
103. Tanneru, S. K.; Steele, P. H., *Fuel*, 133 (2014) 326–331;
104. Abraham, R. E.; Barrow, C. J.; Puri, M., *Biomass Bioenerg.*, 58 (2013) 180–187;
105. Kirtania, K.; Tanner, J.; Kabir, K. B.; Rajendran, S.; Bhattacharya, S., *Bioresource Technol.*, 151 (2014) 36–42;
106. Jiang, L.; Hu, S.; Sun, L.; Su, S.; Xu, K.; He, L.; Xiang, J., *Bioresource Technol.*, 146 (2013) 254–260;
107. Silva, J. M., Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. Porto Alegre, RS, 2009;
108. Harris, D.C.; *Análise Química Quantitativa*. 6ª ed, Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2005;
109. Pozzobon, M. P.; Godoy, L. A. F.; Fidélis, C. H. V.; Ferreira, E. C.; Poppi, R. J.; Augusto, F., *Quím. Nova*, 32 (2009) 421-430;
110. Mühlen, C. V.; Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. Porto Alegre, RS, 2007;
111. Silva, J. M.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Canizares, E. M. P. N.; Leal, K. A., *Quím. Nova*, 33 (2010) 591-597;
112. Araújo, R. C. S.; Pasa, V. M. D.; Marriott, P. J.; Cardeal, Z. L., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 88 (2010) 91–97;
113. Lu, R.; Sheng, G. P.; Hu, Y. Y.; Zheng, P.; Jiang, H.; Tang, Y.; Yu, H. Q., *Biomass Bioenerg.*, 35 (2011) 671- 678;
114. Cao, J. P.; Zhao, X. Y.; Morishita, K.; Wei, X. Y.; Takarada, T., *Bioresource Technol.*, 101 (2010), 7648–7652;
115. Tessarolo, N. S.; Silva, R. C.; Vanini, G.; Pinho, A.; Romão, W.; Castro, E. V. R.; Azevedo, D. A., *Microchem. J.*, 117 (2014) 68–76;
116. Moraes, M. S. A.; Georges, F.; Almeida, S. R.; Damasceno, F. C.; Maciel, G. P. S.; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B., *Fuel Process. Technol.*, 101(2012) 35–43;
117. Faccini, C. S.; Dalla Vecchia, I.; Caramão, E. B.; Lima, N.; Zini C. A., *O Papel*, 73 (2012) 65-73;
118. Almeida, T.; Bispo, M. D.; Cardoso, A. R. T.; Migliorini, M. V.; Schena, T.; Campos, M. C. V.; Machado, M. E.; López, J. A.; Krause, L. C.; Caramão, E. B., *J. Agr. Food Chem.*, 61 (2013) 6812–6821;
119. Galvão, E. L.; Silva, D. C. F.; Silva, J. O.; Moreira, A. V. B.; Sousa, E. M. B. D; *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 28(2008) 551-557;
120. Van den Dool, H.; Kratz, P.D., *J. Chromatography*, 11 (1963) 463-471;
121. Silva, L. S.; González, D. L.; Villaseñor, J.; Sánchez, P.; Valverde, J.L., *Bioresource Technol.*, 109 (2012) 163–172;
122. Cunha, J. A.; Pereira, M. M.; Valente, L. M. M.; Piscina, P. R.; Homs, N.; Santos, M. R. L., *Biomass and Bioenerg.*, 5 (2011) 2106 –2116;

123. Meng, A.; Zhou, H.; Qin, L.; Zhang, Y.; Li, Q., *J. Anal. Appl. Pyrol*, 104 (2013) 28–37;
124. Salema, A. A.; Afzal, M. T.; Motasemi, F., *J. Anal. Appl. Pyrol*, 105 (2014) 217–226;
125. Zhou, H.; Meng, A.; Long, Y.; Li, Q.; Zhang, Y., *J. Anal. Appl. Pyrol*, 108 (2014) 19–25;
126. Zhang, H.; Xiao, R.; Wang, D.; He, G.; Shao, S.; Zhang, J.; Zhong, Z., *Bioresource Technol.*, 102 (2011), 4258–4264,;
127. Tsai, W.T.; Lee M.K.; Chang, Y.M., *Bioresource Technol.*, 98 (2007), p. 22–28;
128. Stals, M.; Thijssen, E.; Vangronsveld, J.; Carleer, R.; Schreurs, S.; Yperman, J., *J. Anal. Appl. Pyrol*, 87 (2010), 1–7;
129. Bennett, N. M.; Helle, S. S.; Duff, S. J. B., *Bioresource Technol.*, 100 (2009), 6059–6063;
130. Siengchum, T.; Isenberg, M.; Chuang, S. S. C., *Fuel*, 105 (2013), 559–565;
131. Uçar, S.; Karago S., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 84 (2009) 151–156;
132. Yousef, H. A.; Hassan, E B., *Fuel*, 137 (2014) 115–121;
133. Rasrendra, C.B.; Girisuta, B.; Bovenkamp, H. H.; Winkelman, G. M. J.; Leijenhorst, E.J.; Venderbosch, R. H.; Windt, M.; Meier, D.; Heeres, H. J., *Chem. Eng. J*, 176–177 (2011) 244–252;
134. Lofrano, G.; Meriç, S.; Zengin, G. E.; Orhon, D., *Sci. Total Environ.*, 461–462 (2013) 265–281;
135. Dolatabadi, J. E. N.; S. Kashanian, *Food Res. Int.*, 43 (2010) 1223–1230;
136. Crespo, M. O. P.; Yusty, M. A. L., *Ecotox. Environ. Saf.*, 64 (2006) 400–405;
137. Muñoz, S. M.; García, J. L. L.; Castro, M. D. L., *J. Chrom. A*, 1026 (2004) 41–46;
138. Jadhav, D.; Rekha B. N.; Gogate, P. R., *J. Food Eng.*, 93 (2009) 421–426;
139. Kartikaa, I. A.; Pontalier, P.Y; Rigal, L., *Ind. Crop. Prod.*, 32 (2010), 297–304,;
140. Onorevoli, Machado, B.; M. E.; Dariva, C.; Franceschi, E.; Krause, L. C.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B.; *Ind. Crop. Prod.*, 52 (2014) 8–16;
141. Maher, K.D.; Bressler, D.C., *Bioresource Technol*, 98 (2007) 2351–2368;
142. Schneider, J. K.; Cunha, M. E.; Santos, A. L.; Maciel, G. P. S.; Brasil, M. C.; Pinho, A. R.; Mendes, F. L.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B., *J. Chromatogr. A*, 1356 (2014) 236–240;
143. Focant, J.-F.; Cochran, J.W.; Dimandja, J.-M.D.; DePauw, E.; Sjödin, A.; Turner, W.E.; Patterson Jr, D.G.; *Analyst*, 129 (2004) 331-352;
144. Zhang, S.; Yan, Y.; Li, T.; Ren, Z., *Bioresource Technol*, 96 (2005) 545–550;
145. Qi, Z.; Jie, C.; Tiejun, W.; Ying, X., *Energ. Convers. Manage*, 48 (2007) 87–92;
146. Zhao, S.; Zhang, D., *Sep. Purif. Technol.* 133 (2014) 443–451;
147. Sulaiman, S.; Aziz, A. R. A; Aroua, M. K., *J. Food Eng.*, 114 (2013) 228–234;
148. Ramluckan, K.; Moodley, K. G.; Bux, F., *Fuel*, 116 (2014) 103–108;
149. Wang, W.; Meng, B.; Lu, X.; Liu, Y.; Tao, S., *Anal. Chim Acta*, 602 (2007) 211–222;
150. Zhu, Z.; Rosendahl, L.; Toor, S. S.; Yu, D.; Chen, G., *Appl. Energ.*, 137 (2015) 183–192

8. Anexo A

Tabela A1: Identificação dos constituintes do extrato ultrassônico por GC×GC/TOFMS

Composto	LTPRI _{lit}	t _r /2t _r	área	LTPRI _{calc}
Ácidos				
ácido hexanoico	986	10,75/2,65	0,04	986
ácido octanoico	1182	15,88/2,90	0,04	1184
ácido nonanoico	1278	18,45/2,99	0,03	1279
ácido decanoico	1374	21,02/3,04	0,01	1375
ácido dodecanoico	1570	25,68/3,19	0,26	1570
ácido tetradecanoico	1769	30,00/3,30	0,48	1768
ácido pentadecanoico	1866	31,98/3,33	0,10	1866
ácido cis-9-hexadecenoico	1953	33,62/3,56	0,64	1949
ácido hexadecanoico	1970	34,08/3,45	8,40	1972
ácido heptanoico	2065	35,83/3,42	0,14	2068
ácido 9,12-octadecadienoico-(Z,Z)	2140	37,12/3,88	2,04	2142
ácido oleico	2152	37,35/3,71	5,35	2155
ácido 9,12,15-octadecatrienoico-(Z,Z,Z)	2160	37,35/3,97	0,68	2155
ácido octadecanoico	2170	37,58/3,50	0,85	2168
	Total		19,04	
Álcoois				
3-metil-pent-1-ol	833	6,90/2,24	2,83	830
2-Hexen-1-ol, (E)	849	7,25/2,28	0,23	843
ciclohexanol	869	7,60/2,51	1,35	857
1-octen-3-ol	979	10,52/2,51	0,11	976
4-octanol	989	10,75/2,63	0,08	986
fitol	2122	36,77/3,34	0,17	2121
	Total		4,77	
Aldeídos				
heptanal	901	8,77/2,60	0,19	901
2-heptenal- (Z)	952	9,93/2,97	0,70	951
benzaldeído	962	10,17/3,67	0,03	962
octanal	1001	11,10/2,85	0,03	1001
2-octenal-(E)	1049	12,27/3,07	0,06	1047
2-octenal-(Z)	1058	12,62/3,11	0,11	1060
2,4-octadienal	1085	13,55/3,07	0,16	1097
nonanal	1105	13,78/2,98	0,15	1105
decanal	1210	16,58/3,04	0,02	1210
2-decenal (E)	1256	17,75/3,22	0,04	1253
2-decenal (Z)	1267	18,10/3,26	0,73	1266
2,4-decadienal-(E,Z)	1302	19,03/3,44	0,18	1301
2,4-decadienal-(E,E)	1326	19,62/3,52	0,29	1323
2-undecenal	1366	20,78/3,28	0,04	1366
tetradecanal	1618	26,73/3,19	0,01	1617
pentadecanal	1717	28,95/3,23	0,02	1718

Continua...

...continuação Tabela A1

Composto	LTPRI _{lit}	t ₁ /t ₂	área	LTPRI _{calc}
14-hexadecenal-(Z)	1838	31,63/3,14	0,02	1848
triconsanal	2531	43,42/3,59	0,06	2532
pentacosanal	2733	47,73/3,78	0,10	2718
Total			2,94	
Cetonas				
ciclopentanona	811	6,90/2,69	0,18	830
4-hidróxi-4-metil-2-pentanona	850	7,60/2,64	0,03	857
3-hexen-2-ona	862	7,72/2,57	0,15	861
3-metil-ciclopentanona	858	7,72/2,79	0,11	861
ciclohexanona	895	8,65/3,22	0,02	897
1-octen-3-ona	976	10,52/2,88	0,06	976
Total			0,54	
Ésteres				
pentadecanoato de metila	1827	31,28/3,03	0,01	1831
hexadecanoato de metila	1927	33,15/3,25	0,23	1925
9,12-octadecadienoato de metila	2094	36,30/3,64	0,92	2095
9-octadecenoato de metila-(Z)	2103	36,42/3,50	0,93	2102
octadecanoato de metila	2128	36,88/3,33	0,09	2128
Total			2,18	
Éter				
2-pentil-furano	993	10,87/2,69	0,09	991
Total			0,09	
Hidrocarbonetos				
tolueno	*	6,90/2,21	2,20	-
2,4-dimetil-heptano	823	7,02/1,94	0,77	834
3-metil-octano	875	8,18/2,03	0,06	878
o-xileno	891	8,53/2,48	0,02	892
estireno	894	8,53/2,80	0,04	892
p-xileno	888	8,65/2,68	0,28	897
noneno	*	8,65/2,15	0,19	-
nonano	*	8,65/2,09	0,15	-
(1-metiletil)-benzeno	925	9,23/2,68	0,10	921
propil-ciclohexano	934	9,47/2,30	0,04	931
decano	*	9,47/2,10	0,09	-
4-metil-nonano	958	10,05/2,15	0,04	956
1-etil-2-metil-benzeno	964	10,17/2,81	0,06	961
2-metil-nonano	968	10,28/2,17	0,03	966
1-etil-2-metil-benzeno	980	10,63/2,92	0,04	981
1-etil-2-metil-benzeno	994	10,87/2,87	0,34	991
terc-butil-benzeno	991	10,87/2,98	0,08	991
trans-4-deceno	993	10,87/2,30	0,06	991

Continua...

...continuação Tabela A1

Composto	LTPRI _{lit}	1 ^t /2 ^t	área	LTPRI _{calc}
2,6-dimetil-nonano	1022	11,57/2,21	0,04	1019
decano	1000	10,98/2,22	0,07	996
1,2,3-trimetil-benzeno	1026	11,68/3,16	0,10	1024
1,3-dietil-benzeno	1055	12,38/3,00	0,05	1051
butil-benzeno	1054	12,50/3,03	0,09	1056
1-etil-2,4-dimetil-benzeno	1078	13,08/3,13	0,03	1078
C5-benzeno	*	13,32/2,99	0,02	-
C5-benzeno	*	13,32/3,01	0,04	-
C5-benzeno	*	13,55/3,10	0,13	-
undecano	1100	13,67/2,34	0,04	1101
(1-metilbutil)-benzeno	1198	13,78/3,03	0,16	1105
1,2-bis(1-metiletil)-benzeno	1156	15,18/3,01	0,59	1158
1,4-bis(1-metiletil)-benzeno	1170	15,42/3,08	0,35	1166
C6-benzeno	*	15,77/3,05	0,63	-
C6-benzeno	*	15,77/3,11	0,75	-
C6-benzeno	*	15,77/3,14	0,63	-
C6-benzeno	*	16,12/3,26	0,05	-
C6-benzeno	*	16,23/3,25	0,18	-
C6-benzeno	*	16,35/3,12	0,13	-
dodecano	*	16,35/2,42	0,02	-
tridecano	1300	19,03/2,48	0,02	1301
tetradecano	1400	21,60/2,53	0,04	1396
4-metil-tetradecano	1457	22,88/2,52	0,04	1448
3-metil-tetradecano	1461	23,12/2,49	0,06	1458
pentadecano	1500	24,05/2,57	0,15	1496
hexadecano	*	24,28/2,52	0,01	-
hexadecano	*	24,87/2,54	0,03	-
4-metil-pentadecano	1557	25,22/2,56	0,06	1548
nonil-ciclohexano	1556	25,33/2,87	0,02	1554
2-metil-pentadecano	1564	25,57/2,57	0,03	1564
hexadecadieno	*	25,80/2,82	0,03	-
hexadecano	1600	26,38/2,61	0,13	1601
heptano	*	26,62/2,56	0,03	-
4-metil-hexadecano	1659	27,43/2,57	0,05	1648
3-etil-pentadecano	1665	28,02/2,63	0,01	1674
1-heptadeceno	1682	28,13/2,77	0,08	1680
heptadecano	1700	28,60/2,66	0,10	1701
cis-2-heptadeceno	1721	29,30/2,66	0,02	1734
heptadeceno	*	29,53/2,64	0,04	-
2-metil-heptadecano	1764	29,88/2,66	0,02	1762
octadecano	*	30,12/2,68	0,03	-

Continua...

...continuação Tabela A1

Composto	LTPRI _{lit}	1t/2t	área	LTPRI _{calc}
octadecano	*	30,47/2,64	0,02	-
octadecano	1800	30,70/2,70	0,18	1801
6,7-dimetil-heptadecano	1813	30,93/2,62	0,03	1813
nonadecano	*	31,52/2,69	0,03	-
nonadecano	1900	32,68/2,75	0,05	1901
5-etil-5-metil-heptadecano	1911	32,92/2,71	0,03	1913
5-metil-nonadecano	1948	33,50/2,74	0,05	1942
3-metil-nonadecano	1972	34,08/2,77	0,05	1971
eicosano	2000	34,55/2,80	0,09	1995
5-metil-eicosano	2052	35,37/2,78	0,03	2041
heneicoseno	*	36,18/3,35	0,06	-
5-metil-heneicosano	2151	37,12/2,83	0,06	2141
1-docoseno	2194	38,05/2,97	0,02	2194
docosano	2200	38,17/2,87	0,08	2201
1-tetracoseno	2394	41,32/2,81	0,04	2394
1-pentacoseno	2494	42,83/3,58	0,01	2494
pentacosano	2500	42,95/3,05	0,05	2501
hexacoseno	*	44,35/3,19	0,04	-
hexacoseno	*	44,35/3,13	0,04	-
hexacoseno	*	45,75/3,70	0,05	-
4-metil-hexacosano	2662	45,87/3,16	0,12	2651
heptacosano	2700	47,15/3,31	0,05	2696
heptacoseno	*	48,55/3,92	0,08	-
5-metil heptacosano	2747	48,55/3,37	0,27	2748
1-octacoseno	2797	49,83/3,83	0,03	2796
		Total	11,24	

Tabela A2: Rendimentos em massa para o processo de pirólise

Amostra	Fibra sem extrair		Ultrassom		Soxhlet	
	média	desv. Pad.	média	desv. Pad.	média	desv. Pad.
BO bruto %	33,7	1,23	37,49	1,31	33,25	0,58
BO anidro%	4,08	0,22	6,94	0,17	8,48	0,27
FA %	29,62	1,01	30,55	1,14	24,77	0,31
Resíduo %	25,22	0,58	29,05	7,41	20,21	0,46
Gases%	41,07	0,58	33,46	8,28	46,54	0,43

9. Anexo B

TABELA B1: Identificação dos compostos presentes na amostra de bio-óleo da fibra da casca de coco e de suas frações analisados por GCxGC/TOFMS.

Composto	LTPRI _{lit}	Bio-óleo			Fração ácida			Fração neutra			Fração orgânica da fase aquosa		
		¹ t/ ² t (min/seg)	área (%)	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t (min/seg)	área (%)	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t (min/seg)	área (%)	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t (min/seg)	área (%)	LTPRI _{calc}
Cetonas													
ciclopentanona	789	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,83/2,62	0,25	790
anidrido maleico	830	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,00/2,75	0,28	827
2-ciclopentenona-1	835	12,17/2,90	0,33	833	-	-	-	12,33/2,87	0,04	838	12,17/2,93	3,55	833
2-metil-ciclopentanona	840	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,42/2,57	0,02	841
1-(acetiloxi)-2-propanona	862	13,08/2,77	0,05	863	-	-	-	-	-	-	13,08/2,79	0,45	863
5-metil-2(3H)-furanona	867	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,25/2,86	0,49	868
1,4-diona-ciclopentenona-2	884	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,75/3,05	0,35	884
2-metil-2-ciclopentenona-1	910	14,50/2,85	0,04	908	-	-	-	14,58/2,83	0,54	910	14,50/2,87	0,18	908
1-(2-furanil)-etanona	914	14,67/2,85	0,08	913	14,67/2,84	0,02	913	14,67/2,85	0,36	913	14,67/2,87	0,37	913
butirolactona	914	14,67/3,48	0,25	913	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2(5H)-furanona	928	14,75/3,53	1,26	916	-	-	-	-	-	-	14,67/3,59	4,15	913
2-hidróxi-2-ciclopentenona-1	926	15,00/2,97	0,18	923	15,00/2,96	0,07	923	-	-	-	15,00/2,99	0,71	923
2-ciclohexenona-1	939	15,42/3,01	0,03	935	-	-	-	15,50/2,99	0,04	938	15,42/3,02	0,09	935
C2-ciclopentenona	*	15,58/2,70	0,03	-	-	-	-	15,58/2,70	0,10	-	-	-	-
3-metil-2,5-furandiona	949	15,58/3,21	0,04	941	-	-	-	-	-	-	15,92/2,87	0,07	950
5-metil-2-(5H)-furanona	938	15,58/3,27	0,25	941	15,58/3,27	0,06	941	-	-	-	15,50/3,33	0,48	938
C2-ciclopentenona	*	15,83/2,71	0,02	-	-	-	-	15,83/2,71	0,07	-	-	-	-

Continua....

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
3-metil-2-ciclopentenona-1	973	16,58/3,04	0,51	970	16,67/3,02	0,10	973	16,50/3,06	0,89	968	16,58/3,04	0,75	970
2H-piranona-2	978	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,75/3,44	0,02	976
3-metil-2(5H)-furanona	977	16,83/3,27	0,05	978	17,00/3,33	0,07	983	-	-	-	16,92/3,35	0,21	981
C1-furanona	*	16,92/3,36	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2-ciclopentenona	*	17,42/2,89	0,08	-	-	-	-	17,42/2,88	0,25	-	17,42/2,89	0,09	-
C2-ciclopentenona	*	17,58/2,86	0,13	-	-	-	-	17,58/2,86	0,36	-	-	-	-
C2-diidro-furanona	*	17,58/3,12	0,16	-	-	-	-	17,58/3,13	0,21	-	-	-	-
C1-hexenona	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,67/3,11	0,08	-
1-(2-furanil)-1-propanona	1008	17,92/2,86	0,03	1011	-	-	-	17,92/2,86	0,06	1011	17,92/2,86	0,05	1011
C2-benzoquinona	*	18,08/3,13	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2-ciclopentenona	*	-	-	-	-	-	-	18,33/2,98	0,24	-	-	-	-
1-(1-ciclohexenil-1)-etanona	1023	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,42/2,73	0,02	1027
2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1	1029	18,42/3,01	0,66	1027	18,42/3,01	1,03	1027	-	-	-	18,42/3,01	1,17	1027
2-ciclohexeno-1,4-diona	1032	18,58/3,17	0,08	1032	-	-	-	18,58/3,17	0,09	1032	18,58/3,17	0,09	1032
2-acetil-5-metilfurano	1039	18,75/2,95	0,09	1037	-	-	-	18,75/2,95	0,36	1037	18,75/2,95	0,09	1037
2,3-dimetil-2-ciclopentenona-1	1043	18,92/2,98	0,43	1043	18,92/2,98	0,10	1043	18,92/2,98	1,63	1043	18,92/2,98	0,47	1043
4-metil-5H-furanona-2	1052	19,08/3,58	0,05	1048	-	-	-	-	-	-	19,08/3,58	0,08	1048
tetraidro-2H-piranona-2	*	19,42/3,65	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-ciclohexenona	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,50/3,10	0,13	-
3-(1-metil-etil)-2-ciclopentenona-1	1070	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,67/2,81	0,05	1066
C3-ciclopentenona	*	19,67/2,81	0,10	-	-	-	-	19,67/2,82	0,34	-	-	-	-
acetofenona	1072	19,83/3,07	0,33	1072	-	-	-	19,83/3,06	0,62	1072	19,83/3,07	0,15	1072

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
C2-hidróxi-ciclopentenona	*	20,00/2,89	0,02	-	20,00/2,88	0,07	-	-	-	-	-	-	-
C2-ciclopentenona	*	20,08/3,08	0,02	-	-	-	-	20,08/3,07	0,49	-	20,08/3,08	0,09	-
C1-hexenona	*	-	-	-	-	-	-	20,17/3,40	0,10	-	20,17/3,41	0,14	-
furil-hidróximetilcetona	*	20,33/3,17	0,09	-	-	-	-	-	-	-	20,33/3,17	0,33	-
2,5-dimetil-4-hidróxi-3(2H)-furanona	1090	20,42/3,06	0,04	1090	-	-	-	-	-	-	20,42/3,12	0,24	1090
2-nonanona	1092	-	-	-	-	-	-	20,50/2,45	0,05	1092	-	-	-
C1-heptenona	*	-	-	-	-	-	-	20,67/3,08	0,13	-	-	-	-
maltol	1118	21,25/2,88	0,28	1117	21,25/3,20	0,16	1117	-	-	-	21,25/3,21	0,14	1117
C2-ciclohexenona	*	21,33/3,1	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-etil-2-hidróxi-2-ciclopentenona-1	1140	21,42/2,96	0,21	1123	21,42/2,96	0,39	1123	-	-	-	21,42/2,96	0,21	1123
C1-furanil-propanona	*	21,75/2,92	0,02	-	-	-	-	21,75/2,92	0,09	-	-	-	-
C2-indeno-ciclohexanona	*	-	-	-	-	-	-	21,92/2,95	0,33	-	-	-	-
1-(2-metilfenil)-etanona	1139	-	-	-	-	-	-	22,08/2,98	0,04	1145	-	-	-
2,3-diidro-3,5-diidroxi-6-metil-4H-piranona-4	1149	22,17/3,12	0,21	1148	-	-	-	-	-	-	22,17/3,12	0,24	1148
6-etil-tetraidro-2H-piranona-2	1156	22,50/2,90	0,06	1159	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-furanil-butanona	*	-	-	-	-	-	-	22,83/2,87	0,32	-	-	-	-
fenil-propanona	*	22,92/3,01	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hidróxi-fenil-etanona	*	22,92/3,1	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-fenil-propanodiona-1,2	1175	-	-	-	-	-	-	23,00/3,00	0,15	1175	-	-	-
C2-idenociclohexanona	*	-	-	-	-	-	-	23,00/3,03	0,21	-	-	-	-
1-(4-metilfenil)-etanona	1181	23,17/3,03	0,21	1181	-	-	-	23,17/3,03	0,33	1181	-	-	-
C2-diidroxi-piranona	*	23,42/3,06	0,10	-	23,42/3,06	0,06	-	-	-	-	23,42/3,06	0,12	-

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
2-decanona	1195	-	-	-	-	-	-	23,58/2,47	0,01	1195	-	-	-
1-(3-metilfenil)-etanona	1192	23,58/3,07	0,95	1195	-	-	-	23,58/3,05	0,36	1195	-	-	-
C3-hidróxi-ciclopentenona	*	-	-	-	24,12/2,93	0,07	-	-	-	-	-	-	-
2-coumaranona	1250	25,00/3,50	0,05	1245	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2(3H)-benzofuranona	1250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,17/3,24	0,03	1251
C2-fenil-etanona	*	-	-	-	-	-	-	26,25/3,00	0,06	-	-	-	-
2-undecanona	1294	-	-	-	-	-	-	26,42/2,49	0,08	1294	-	-	-
2,3-diidro-1H-indenona-1	1292	26,50/3,51	0,19	1298	-	-	-	26,42/3,54	1,10	1295	26,50/3,51	0,07	1298
4-hidróxi-3-metilacetofenona	1316	-	-	-	-	-	-	26,92/3,09	1,04	1313	-	-	-
4-metóxi-acetofenona	1304	-	-	-	-	-	-	26,92/3,27	0,04	1313	-	-	-
C4-hidróxi-ciclopentenona	*	-	-	-	27,08/2,92	0,03	-	-	-	-	-	-	-
C1-diidro-indenona	*	27,17/3,32	0,10	-	-	-	-	27,17/3,31	0,25	-	-	-	-
C1-lindanona	*	27,50/3,37	0,02	-	-	-	-	27,50/3,37	0,17	-	-	-	-
diidro-5-pentil-2(3H)-furanona	1344	27,67/3,74	0,02	1342	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-lindanona	*	28,42/3,41	0,05	-	-	-	-	28,42/3,41	0,37	-	-	-	-
hidróxi-indanona	*	28,58/3,49	0,04	-	28,58/3,48	0,07	-	-	-	-	-	-	-
hidróxifenil-etanona	*	29,17/3,49	0,06	-	29,17/3,50	0,11	-	-	-	-	-	-	-
C3-diidro-indenona	*	-	-	-	-	-	-	29,50/2,91	0,08	-	-	-	-
C1-indanona	*	-	-	-	-	-	-	29,50/3,48	0,26	-	-	-	-
C3-diidro-indenona	*	29,67/2,89	0,05	-	-	-	-	29,67/2,90	0,23	-	-	-	-
C3-diidro-indenona	*	-	-	-	-	-	-	29,92/2,90	0,25	-	-	-	-
C1-lindanona	*	30,00/3,57	0,08	-	-	-	-	30,00/3,58	0,35	-	-	-	-
4-hidróxi-acetofenona	1442	30,33/3,60	0,02	1444	-	-	-	-	-	-	30,33/3,59	0,02	1444

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
diidro-C2-Indenona	*	-	-	-	-	-	-	30,50/3,34	0,18	-	-	-	-
2H-1-benzopirano-2	1456	30,75/3,95	0,01	1461	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-tridecanona	1500	31,75/2,53	0,05	1500	-	-	-	31,75/2,53	0,44	1500	-	-	-
1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)-etanona	1499	31,75/3,58	0,15	1501	31,75/3,58	0,27	1499	-	-	-	31,75/3,57	0,07	1501
C1-benzopirano	*	32,42/3,74	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2-diidro-indenona	*	-	-	-	-	-	-	31,83/3,44	0,13	-	-	-	-
C2-diidro-indenona	*	-	-	-	-	-	-	32,00/3,47	0,24	-	-	-	-
C1-benzopirano	*	-	-	-	-	-	-	32,42/3,75	0,15	-	-	-	-
C2-indanona	*	-	-	-	-	-	-	32,75/3,53	0,23	-	-	-	-
C1-benzopirano	*	-	-	-	-	-	-	32,75/3,83	0,07	-	-	-	-
1-(4-hidróxi-3-metóxi-fenil)-propanona-2	1541	32,83/3,54	0,33	1546	32,83/3,54	0,10	1541	-	-	-	32,83/3,54	0,30	1546
C4-benzofuranona	*	-	-	-	-	-	-	33,42/3,20	0,15	-	-	-	-
alil-hidróxi-acetofenona	*	-	-	-	33,42/3,28	0,07	-	-	-	-	-	-	-
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona	1573	33,50/3,44	0,40	1573	33,58/3,41	0,25	1577	-	-	-	-	-	-
C1-benzopirano	*	-	-	-	-	-	-	33,75/3,89	0,09	-	-	-	-
2-tetradecanona	1597	-	-	-	-	-	-	34,00/2,54	0,08	1593	-	-	-
C2-benzopirano	*	-	-	-	-	-	-	35,33/3,67	0,14	-	-	-	-
2-pentadecanona	1702	36,42/2,58	0,02	1700	-	-	-	36,42/2,58	0,18	1700	-	-	-
1-(4-hidróxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	1744	37,42/3,85	0,04	1749	37,42/3,85	0,10	1749	-	-	-	37,42/3,85	0,03	1749
2-heptadecanona	1906	40,58/2,65	0,02	1905	-	-	-	40,58/2,65	0,03	1905	-	-	-
Cetonas		Total		9,44	Total		3,20	Total		15,22	Total		16,93
Aldeídos													

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
3-furaldeído	812	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,50/2,69	0,18	811
furfural	830	12,08/2,80	0,58	830	-	-	-	12,25/2,77	0,12	836	12,08/2,86	10,68	830
hexadienal	_*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,33/2,77	0,23	-
5-metil-2-furancarboxaldeído	965	16,42/2,96	0,64	965	-	-	-	16,42/2,96	1,82	965	16,42/2,96	2,05	965
benzoacetaldeído	1048	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,08/3,04	0,13	1048
2-metil-benzaldeído	1067	19,92/3,00	0,09	1074	-	-	-	19,92/3,00	0,30	1074	-	-	-
furandicarboxaldeído	*	20,00/3,49	0,07	-	-	-	-	-	-	-	20,00/3,49	0,18	-
acetoximetil-furaldeído	*	20,17/3,40	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-metil-benzaldeído	1081	-	-	-	-	-	-	20,42/3,02	0,19	1090	-	-	-
C2-benzaldeído	*	22,33/2,98	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
benzenopropanal	1178	-	-	-	-	-	-	22,83/3,12	0,10	1170	-	-	-
2-furancarboxaldeído	1224	24,50/3,55	0,50	1227	-	-	-	-	-	-	24,50/3,57	2,16	1227
3-(1-metiletil)-benzaldeído	1234	-	-	-	-	-	-	25,17/2,94	0,02	1250	-	-	-
4-(1-metiletil)-benzaldeído	1274	-	-	-	-	-	-	25,83/3,23	0,10	1274	-	-	-
4-hidróxi-benzaldeído	1316	-	-	-	26,75/3,39	0,03	1307	-	-	-	26,75/3,39	0,14	1307
undecanal	1311	-	-	-	-	-	-	26,83/2,49	0,02	1310	-	-	-
fenil-propenal	*	27,67/3,37	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-benzenodicarboxaldeído	*	28,33/3,28	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-metóxi-4-hidróxi-benzaldeído	1411	29,50/3,48	0,13	1411	29,50/3,27	0,05	1411	-	-	-	29,50/3,59	0,18	1411
metóxi-hidróxi-benzaldeído	*	-	-	-	29,50/3,59	0,37	-	26,42/3,02	0,16	-	-	-	-
C1-acetóxi-furaldeído	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26,83/3,34	0,12	-
dodecanal	1413	-	-	-	-	-	-	29,58/2,51	0,06	1414	-	-	-
C1-fenil-propenal	*	-	-	-	29,92/3,26	0,12	-	29,92/3,52	0,31	-	-	-	-

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}		
tetradecanal	1614	-	-	-	-	-	-	34,50/2,56	0,03	1615	-	-	-		
4-hidróxi-3,5-dimetóxi-benzaldeído	1670	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35,75/3,91	0,04	1672		
pentadecanal	1721	-	-	-	-	-	-	36,75/2,59	0,04	1716	-	-	-		
4-hidróxi-3,5-dimetóxi-benzaldeído	1670	35,75/3,91	0,03	1672	35,75/3,92	0,10	1672	-	-	-	-	-	-		
hidróxi-metoxicinamaldeído	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37,50/3,88	0,09	-		
hexadecanal	1818	-	-	-	-	-	-	38,83/2,62	0,04	1821	-	-	-		
Aldeídos	Total			2,52	Total			0,664	Total			3,38	Total		16,19
Fenóis															
fenol	978	16,83/2,83	15,26	978	16,83/2,83	17,78	978	-	-	-	16,83/2,84	14,96	978		
2-metil-fenol	1053	19,25/2,86	2,15	1053	19,25/2,85	2,31	1053	-	-	-	19,25/2,85	1,23	1053		
4-metil-fenol	1071	19,83/2,87	3,93	1071	19,83/2,88	6,44	1071	-	-	-	19,83/2,87	2,13	1071		
2-metóxi-fenol	1095	20,58/2,98	3,29	1095	20,58/2,98	2,86	1095	-	-	-	20,58/2,98	2,84	1095		
2,6-dimetil-fenol	1112	21,08/2,90	0,29	1112	21,08/2,90	0,22	1112	-	-	-	21,08/2,90	0,17	1112		
2-etil-fenol	1136	21,83/2,87	0,28	1137	21,83/2,86	0,45	1137	-	-	-	21,83/2,87	0,07	1137		
2,4-dimetil-fenol	1150	22,25/2,87	1,14	1150	22,25/2,87	1,89	1150	-	-	-	22,25/2,87	0,05	1150		
3-etil-fenol	1166	22,75/2,90	1,40	1167	22,75/2,90	2,66	1167	-	-	-	22,75/2,90	0,39	1167		
2,3-dimetil-fenol	1182	23,17/2,96	0,25	1181	23,17/2,96	0,25	1181	-	-	-	23,17/2,96	0,06	1181		
2-metóxi-4-metilfenol	1187	23,33/2,95	0,15	1187	23,33/2,94	0,12	1187	-	-	-	23,33/2,94	0,06	1187		
C3-fenol	*	23,42/2,92	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
1,2- benzenodiol	1195	23,58/2,97	2,48	-	23,58/2,97	0,08	1195	-	-	-	-	-	-		
2-metóxi-5-metilfenol	1201	23,75/2,96	1,82	1200	23,75/2,96	0,28	1200	-	-	-	23,75/2,96	0,91	1200		
2,4,6-trimetil-fenol	1204	24,00/2,92	0,11	1209	24,00/2,92	0,13	1209	-	-	-	24,00/2,92	0,02	1209		

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
metóxi-fenol	*	24,42/3,20	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-propil-fenol	1224	-	-	-	24,47/2,86	0,09	1224	-	-	-	-	-	-
3-metóxi-fenol	1227	-	-	-	24,50/3,18	0,08	1235	-	-	-	24,50/3,19	0,03	1227
2-etil-6-metil-fenol	1230	-	-	-	24,58/2,88	0,30	1230	-	-	-	24,58/2,88	0,06	1230
1,4-benzenodiol	1241	24,75/3,15	0,07	1236	-	-	-	-	-	-	24,75/3,16	0,06	1236
4-etil-3-metil-fenol	1239	24,92/2,91	0,26	1242	24,97/2,90	0,53	1242	-	-	-	24,92/2,90	0,05	1242
4-(2-propenil)-fenol	1254	25,25/3,00	0,07	1253	25,25/3,00	0,06	1253	-	-	-	-	-	-
4-propil-fenol	1260	25,42/2,91	0,24	1259	25,42/2,91	0,08	1259	-	-	-	25,42/2,93	0,02	1259
C1-benzenodiol	*	25,42/3,16	0,36	-	25,50/3,14	0,15	-	-	-	-	25,50/3,14	0,55	-
1,4-benzenodiol	*	25,67/3,42	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-metóxi-1,2-benzenodiol	1272	25,75/3,26	0,36	1271	25,75/3,26	0,08	1271	-	-	-	25,75/3,26	0,69	1271
2,3,5-trimetil-fenol	1277	25,92/2,97	0,13	1277	25,75/2,97	0,15	1271	-	-	-	-	-	-
benzenodiol	*	25,92/3,37	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-etil-2-metóxi-fenol	1288	26,25/2,95	1,41	1289	26,25/2,95	2,32	1289	-	-	-	26,25/2,95	0,40	1289
4-metil-1,2-benzenodiol	1294	26,25/3,19	0,08	1289	26,25/3,15	0,24	1289	-	-	-	26,25/3,15	1,29	1289
1-metil-3-hidróxi-4-isopropilbenzeno	1299	26,58/2,93	0,02	1300	26,58/2,92	0,03	1300	-	-	-	-	-	-
alilfenol	*	-	-	-	26,67/3,06	0,06	-	-	-	-	-	-	-
C3-fenol	*	26,83/3,08	0,05	-	26,83/3,07	0,07	-	-	-	-	-	-	-
propenil-fenol	*	-	-	-	26,92/3,08	0,12	-	-	-	-	-	-	-
4-etil-1,3-benzenodiol	1314	27,00/3,2	0,09	1316	27,00/2,89	0,10	1316	-	-	-	-	-	-
C3-fenol	*	-	-	-	27,17/3,09	1,00	-	-	-	-	-	-	-
2-metóxi-4-vinilfenol	1321	27,17/3,12	0,23	1322	27,17/3,12	1,02	1322	-	-	-	27,17/3,11	0,54	1322
C1-metóxi-fenol	*	-	-	-	27,17/3,20	0,31	-	-	-	-	-	-	-

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
2,3-diidro-1H-inden-5-ol	1335	27,33/3,25	0,08	1329	27,33/3,25	0,15	1329	-	-	-	-	-	-
C4-fenol	*	-	-	-	27,58/2,90	0,05	-	-	-	-	-	-	-
C1-benzenodiol	*	27,58/3,17	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-benzenodiol	*	27,67/3,46	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
propenil-fenol	*	27,75/3,13	0,22	-	27,75/3,12	0,35	-	-	-	-	27,75/3,44	0,08	-
C2-catecol	*	27,75/3,15	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2-benzenodiol	*	27,83/3,42	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
diidro-indenol	*	27,92/3,25	0,08	-	27,92/3,25	0,18	-	-	-	-	-	-	-
C2-benzenodiol	*	28,08/3,17	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2-hidroquinona	*	-	-	-	28,08/3,18	0,05	-	-	-	-	-	-	-
C1-hidróxibenzofurano	*	28,08/3,28	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-dimetóxi-fenol	1359	28,17/3,38	1,96	1360	28,17/3,39	4,39	1360	-	-	-	28,17/3,37	1,75	1360
4-butil-fenol	1364	28,25/2,93	0,03	1363	28,25/2,93	0,05	1363	-	-	-	-	-	-
4-hidróxi-3-metoxialilbenzeno	1369	28,42/3,02	0,22	1369	28,42/3,02	0,76	1369	-	-	-	28,42/3,02	0,07	1369
C3-fenol	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,50/3,56	0,12	-
2-metóxi-4-propil-fenol	1382	28,67/2,93	0,21	1379	28,67/2,94	0,44	1379	-	-	-	28,67/2,93	0,02	1379
4-etilcatecol	1392	28,83/3,19	0,38	1385	28,83/3,19	0,02	1385	-	-	-	28,83/3,19	0,25	1385
C2-benzenodiol	*	29,50/3,27	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-hidroxibenzofurano	*	29,58/3,36	0,11	-	29,58/3,36	0,29	-	-	-	-	-	-	-
2-metóxi-4-(1-propenil)-fenol-(Z)	1423	29,75/3,11	0,02	1421	29,75/3,11	0,60	1421	-	-	-	29,75/3,10	0,04	1421
C1-hidroxibenzofurano	*	29,92/3,39	0,17	-	-	-	-	-	-	-	29,92/3,39	0,08	-
metilparabeno	*	-	-	-	30,67/3,45	0,22	-	-	-	-	-	-	-
2-metóxi-4-(1-propenil)-fenol-(E)	1463	30,83/3,16	1,49	1464	30,83/3,16	2,76	1464	-	-	-	30,83/3,15	0,30	1464

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
diidróxi-tetraidronaftaleno	*	-	-	-	31,00/3,42	0,29	-	-	-	-	-	-	-
metóxi-propenil-fenol	*	-	-	-	31,42/3,31	0,12	-	-	-	-	-	-	-
C1-hidroxiacetofenone	*	-	-	-	31,50/3,50	0,13	-	-	-	-	-	-	-
1-naftol	1525	32,33/3,71	0,05	1525	32,33/3,71	0,07	1525	-	-	-	-	-	-
hidroxibifenil	*	-	-	-	32,58/3,51	0,10	-	-	-	-	-	-	-
2-naftol	1536	32,58/3,74	0,07	1536	32,58/3,74	0,13	1536	-	-	-	-	-	-
C1-naftalenol	*	33,75/3,71	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)-fenol	1615	34,42/3,33	0,22	1612	34,42/3,34	0,57	1612	-	-	-	34,42/3,33	0,05	1612
C1-naftol	*	34,83/3,72	0,06	-	34,83/3,71	0,08	-	-	-	-	-	-	-
C1-naftol	*	-	-	-	35,00/3,74	0,08	-	-	-	-	-	-	-
dimetóxi-2-propenil-fenol	*	35,50/3,45	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-naftol	*	35,50/3,84	0,07	-	35,50/3,83	0,11	-	-	-	-	-	-	-
dimetóxi-propenil-fenol	*	35,58/3,42	0,20	-	35,58/3,43	0,35	-	-	-	-	-	-	-
dimetóxi-propenil-fenol	*	36,67/3,47	0,76	-	36,67/3,47	0,71	-	-	-	-	36,67/3,47	0,14	-
Fenóis		Total	43,78		Total	57,170		Total	0		Total	33,83	
Álcoois													
2-furanometanol	850	12,75/2,67	0,75	852	12,75/2,66	0,32	852	-	-	-	12,75/2,70	3,71	852
1-octanol	1069	19,75/3,73	0,03	1069	-	-	-	-	-	-	19,75/3,74	0,03	1069
butenol	*	20,58/3,7	0,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
indenol	*	-	-	-	28,25/3,41	0,31	-	-	-	-	-	-	-
indenol	*	-	-	-	28,33/3,39	0,06	-	-	-	-	-	-	-
Álcoois		Total	1,16		Total	0,69		Total	0		Total	3,75	

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
Ésteres													
2-furanoato de metila	976	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,75/2,94	1,85	975
acetato de 2-furanmetanol	991	17,33/2,76	0,02	993	-	-	-	17,33/2,76	0,06	993	17,33/2,76	0,09	993
acetato de fenila	1068	19,58/2,89	0,13	1064	-	-	-	19,58/2,88	0,30	1064	19,58/2,89	0,12	1064
benzoato de metila	1100	20,75/2,92	0,08	1100	-	-	-	20,75/2,92	0,04	1100	20,75/2,91	0,11	1100
octanoato de metila	1122	21,42/2,42	0,02	1122	-	-	-	21,42/2,42	0,07	1122	21,42/2,41	0,02	1122
acetato de tolila	*	-	-	-	-	-	-	22,00/2,88	0,38	-	-	-	-
acetato de 4-metilfenila	1166	22,83/2,90	1,00	1170	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-metilbenzoato de metila	1215	-	-	-	-	-	-	24,08/2,94	0,07	1212	-	-	-
acetato de metóxi-fenol	*	-	-	-	-	-	-	25,67/3,22	0,13	-	-	-	-
benzenopropanoato de metila	1280	-	-	-	-	-	-	26,08/3,00	0,10	1283	-	-	-
acetato de 4-(2-propenil)-fenol	1313	26,92/3,06	0,03	1313	-	-	-	-	-	-	-	-	-
decanoato de metila	1325	27,25/2,45	0,03	1325	-	-	-	27,25/2,45	0,15	1325	-	-	-
4-metóxi-benzoato de metila	1378	28,83/3,24	0,14	1385	-	-	-	28,83/3,24	0,61	1351	28,83/3,24	0,04	1385
hidróxi-benzoato de metila	*	29,83/3,38	0,23	-	-	-	-	-	-	-	29,83/3,37	0,18	-
3-hidróxi-benzoato de metila	1468	30,67/3,45	0,26	1457	-	-	-	27,92/3,16	0,16	1385	30,67/3,45	0,18	1457
decanoato de 2-propenila	1476	31,17/2,50	0,02	1477	-	-	-	31,17/2,51	0,13	1477	-	-	-
dodecanoato de metila	1525	32,33/2,50	0,19	1524	-	-	-	32,33/2,51	1,60	1524	32,33/2,50	0,01	1524
4-hidróxi-3-metóxi-benzoato de metila	1526	32,42/3,45	0,02	1528	32,42/3,45	0,10	1528	-	-	-	32,42/3,45	0,03	1528
tetradecanoato de metila	1724	36,92/2,56	0,07	1724	-	-	-	36,92/2,56	0,69	1724	36,92/2,56	0,01	1724
tetradecanoato de etila	1793	38,33/2,56	0,03	1792	-	-	-	38,33/2,56	0,19	1792	38,33/2,56	0,07	1792
hexadecanoato de metila	1926	41,00/2,62	0,09	1926	-	-	-	41,00/2,63	1,38	1926	41,00/2,63	0,14	1926
heptadecanoato de metila	2028	-	-	-	-	-	-	42,92/2,66	0,03	2027	-	-	-

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
9,12-octadecadienoato de metila	2101	44,25/3,20	0,07	2101	-	-	-	44,25/2,85	1,67	2100	44,25/2,85	0,01	2100
9-octadecenoato de metila-(Z)	2105	44,33/2,78	0,06	2105	-	-	-	44,33/2,78	2,98	2105	44,42/2,77	0,01	2110
9,12,15-octadecatrienoato de metila-(Z,Z,Z)	2105	-	-	-	-	-	-	44,47/2,92	0,15	2110	-	-	-
octadecanoato de metila	2129	-	-	-	-	-	-	44,75/2,70	0,49	2129	44,75/2,70	0,07	2129
eicosanoato de metila	2332	-	-	-	-	-	-	48,17/2,79	0,07	2330	-	-	-
Ésteres		Total	2,48	Total		0,10	Total		11,51	Total		2,93	
Éteres													
C1-furano	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,08/2,74	0,11	
benzofurano	1005	-	-	-	-	-	-	17,67/2,81	0,04	1003	17,58/2,87	0,19	1000
1-metóxi-4-metil-benzeno	1024	18,33/2,71	0,04	1024	-	-	-	18,33/2,71	0,10	1024	18,33/2,71	0,05	1024
C2-anisol	*	-	-	-	-	-	-	21,17/2,68	0,05	-	-	-	-
2-metil-benzofurano	1109	21,17/3,43	0,02	1115	-	-	-	21,25/2,88	0,07	1117	21,25/2,88	0,07	1117
C2-anisol	*	-	-	-	-	-	-	21,50/2,73	0,07	-	-	-	-
1,2-dimetóxi-benzeno	1148	22,17/3,05	0,05	1148	-	-	-	22,17/3,05	0,29	1148	-	-	-
C1-benzofurano	*	21,25/2,88	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-etenil-4-metóxi-benzeno	1160	22,50/2,80	0,02	1159	-	-	-	22,58/2,89	0,26	1162	-	-	-
C2-benzofurano	*	-	-	-	-	-	-	24,17/3,01	0,08	-	-	-	-
4,7-dimetil-benzofurano	1220	24,33/2,88	0,16	1221	-	-	-	24,33/2,88	1,07	1221	-	-	-
C2-benzofurano	*	24,50/2,90	0,51	-	-	-	-	24,50/2,89	1,48	-	-	-	-
C2-benzofurano	*	24,75/2,91	0,10	-	-	-	-	24,75/2,92	0,07	-	-	-	-
3-fenil-furano	1238	-	-	-	-	-	-	24,92/2,98	0,94	1242	-	-	-
3,4-dimetoxitolueno	1246	24,92/3,00	0,26	1242	-	-	-	24,92/3,00	1,18	1242	24,92/2,99	0,04	1242

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
3,5-dimetoxitolueno	1274	-	-	-	-	-	-	25,83/2,99	0,26	1274	-	-	-
1-metóxi-4-(1-propenil)-benzeno	1289	-	-	-	-	-	-	26,42/2,95	0,16	1295	-	-	-
1,2,3-trimetoxibenzeno	1315	-	-	-	-	-	-	27,00/3,19	0,06	1316	-	-	-
C1-benzofurano	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2-benzofurano	*	28,25/3,41	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-etenil-1,2-dimetóxi-benzeno	1368	-	-	-	-	-	-	28,50/3,13	0,18	1372	-	-	-
1,2,3-trimetóxi-5-metil-benzeno	1410	29,42/3,13	0,03	1407	-	-	-	29,42/3,13	0,24	1407	-	-	-
C3-dimetóxi-benzeno	*	-	-	-	-	-	-	29,58/2,96	0,05	-	-	-	-
C2-benzofurano	*	30,42/3,39	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-dimetóxi-4-(1-propenil)-benzeno	1504	31,83/3,18	0,04	1504	-	-	-	31,83/3,17	0,26	1504	-	-	-
dibenzofurano	1545	32,83/3,47	0,06	1546	-	-	-	32,83/3,47	0,65	1546	-	-	-
C1-dibenzofurano	*	35,33/3,45	0,04	-	-	-	-	35,33/3,45	0,27	-	-	-	-
9H-xanteno	1661	35,58/3,47	0,16	1664	-	-	-	35,58/3,46	0,01	1664	-	-	-
xanteno	*	-	-	-	-	-	-	35,92/3,56	0,10	-	-	-	-
xanteno	*	-	-	-	-	-	-	36,00/3,63	0,22	-	-	-	-
C2-nafto-furano	*	-	-	-	-	-	-	39,25/3,69	0,02	-	-	-	-
Éteres	Total			2,21	Total		0	Total	8,17	Total		0,47	
Hidrocarbonetos													
etilbenzeno	865	-	-	-	-	-	-	13,17/2,38	0,13	865	13,17/2,38	0,04	865
indeno	1059	-	-	-	-	-	-	19,33/2,83	0,09	1056	-	-	-
1,2-diidro-naftaleno	1166	-	-	-	-	-	-	22,58/2,87	0,29	1162	-	-	-
pentil-benzeno	1163	22,67/2,53	0,05	1164	-	-	-	22,67/2,53	0,03	1164	-	-	-

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
1-metil-1H-indeno	1172				-	-	-	22,83/2,90	0,32	1170	-	-	-
dodecano	1200				-	-	-	23,75/2,15	0,02	1200	-	-	-
naftaleno	1203	23,75/3,13	0,34	1201	-	-	-	23,75/3,13	1,04	1201	-	-	-
2,3-diidro-benzofurano	1221	24,25/3,05	0,56	1218	-	-	-				24,25/3,05	0,20	1218
2-dodeceno-(E)	1205				-	-	-	23,92/2,20	0,01	1206	-	-	-
hexil-benzeno	1267	25,67/2,55	0,03	1268	-	-	-	25,67/2,55	0,04	1268	-	-	-
C2-indeno	*	25,75/2,88	0,09		-	-	-				-	-	-
C2-indeno	*				-	-	-	25,83/2,88	0,37		-	-	-
C2-indeno	*	26,00/2,90	0,03		-	-	-	26,00/2,91	0,23		-	-	-
C2-indeno	*				-	-	-	26,17/2,92	0,18		-	-	-
1-trideceno	1293	26,42/2,22	0,05	1294	-	-	-	26,42/2,22	0,18	1294	-	-	-
tridecano	1300	26,58/2,18	0,09	1300	-	-	-	26,58/2,18	0,47	1300	26,58/2,18	0,01	1300
2-trideceno-(E)	1305				-	-	-	26,75/2,23	0,04	1306	-	-	-
C2-indeno	*				-	-	-	26,83/2,99	0,06		-	-	-
2-trideceno-(Z)	1315				-	-	-	27,00/2,25	0,02	1316	-	-	-
2-metil-naftaleno	1314	27,00/3,12	0,22	1316	-	-	-	27,00/3,12	1,07	1316	-	-	-
1-metil-naftaleno	1330	27,50/3,20	0,11	1335	-	-	-	27,50/3,20	0,63	1335	-	-	-
heptil-benzeno	1371	28,50/2,57	0,02	1372	-	-	-	28,50/2,57	0,20	1372	-	-	-
(C2-buta-dienil)-benzeno	*				-	-	-	28,58/2,89	0,07		-	-	-
7-tetradeceno-(E)	1396	29,08/2,25	0,05	1394	-	-	-	29,08/2,25	0,35	1394	-	-	-
C3-indeno	*	29,08/2,91			-	-	-				-	-	-
bifenila	1397	29,17/3,22	0,09	1398	-	-	-	29,17/3,22	0,37	1398	-	-	-
tetradecano	1400	29,25/2,21	0,05	1400	-	-	-	29,25/2,21	0,35	1400	-	-	-

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
2-tetradeceno-(Z)	1406				-	-	-	29,42/2,26	0,06	1407	-	-	-
1-etil-naftaleno	1413				-	-	-	29,58/3,13	0,07	1414	-	-	-
2-tetradeceno-(E)	1414				-	-	-	29,67/2,28	0,01	1417	-	-	-
difenilmetano	1418				-	-	-	29,67/3,10	0,09	1417	-	-	-
1,3-dimetil-naftaleno	1415				-	-	-	29,67/3,12	0,09	1417	-	-	-
2,6-dimetil-naftaleno	1416				-	-	-	29,75/3,20	0,11	1421	-	-	-
1,6-dimetil-naftaleno	1427	29,92/3,12	0,07	1427	-	-	-	29,92/3,12	0,35	1427	-	-	-
2,3-dimetil-naftaleno	1442	30,33/3,19	0,13	1444	-	-	-	30,33/3,19	0,07	1444	-	-	-
1,8-dimetil-naftaleno	1460				-	-	-	30,83/3,21	0,01	1464	-	-	-
1,2-dimetil-naftaleno	1462				-	-	-	30,91/3,29	0,01	1467	-	-	-
octil-benzeno	1475	31,17/2,59	0,03	1477	-	-	-	31,17/2,60	0,20	1477	-	-	-
acenaftileno	1483				-	-	-	31,25/3,54	0,07	1481	-	-	-
1-pentadeceno	1493	31,58/2,28	0,05	1493	-	-	-	31,58/2,28	0,53	1493	-	-	-
pentadecano	1500	31,75/2,24	0,17	1500	-	-	-	31,75/2,24	1,41	1500	-	-	-
2-pentadeceno-(E)	1507				-	-	-	31,91/2,29	0,10	1507	-	-	-
4-metil-1,1-bifenil	1501				-	-	-	31,92/3,20	0,36	1508	-	-	-
acenafteno	*	32,08/3,50	0,02		-	-	-	32,08/3,50	0,19		-	-	-
(Z)-2-pentadeceno	1517				-	-	-	32,17/2,31	0,03	1517	-	-	-
C3-naftaleno	*				-	-	-	32,42/3,12	0,09		-	-	-
C3-naftaleno	*				-	-	-	33,08/3,18	0,18		-	-	-
1,6,7-trimetil-naftaleno	1573	33,50/3,23	0,02	1573	-	-	-	33,50/3,23	0,19	1573	-	-	-
3-metil-pentadecano	1572				-	-	-	33,58/2,52	0,03	1576	-	-	-
nonil-benzeno	1580				-	-	-	33,67/2,63	0,11	1580	-	-	-

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
hexadeceno	*	33,83/2,32	0,05		-	-	-				-	-	-
C3-naftaleno	*				-	-	-	33,92/3,26	0,09		-	-	-
1-hexadeceno	1593	34,00/2,31	0,01	1593	-	-	-	34,00/2,31	0,27	1593	-	-	-
fluoreno	1594				-	-	-	34,00/3,55	0,07	1594	-	-	-
hexadecano	1600	34,17/2,27	0,01	1600	-	-	-	34,17/2,27	0,20	1600	-	-	-
2-hexadeceno-(E)	1607				-	-	-	34,25/2,32	0,03	1604	-	-	-
fluoreno	*	34,50/3,57	0,08		-	-	-	34,50/3,57	0,59		-	-	-
C1-fluoreno	*				-	-	-	34,92/3,48	0,08		-	-	-
heptadecadieno	*	35,83/2,40	0,07		-	-	-				-	-	-
8-heptadeceno	1680	36,00/2,36	0,15	1682	-	-	-	36,00/2,36	0,09	1682	-	-	-
decil-benzeno	1684				-	-	-	36,08/2,65	0,11	1685	-	-	-
1-heptadeceno	1694				-	-	-	36,25/2,341	0,03	1693	-	-	-
heptadecano	1700	36,42/2,30	0,05	1700	-	-	-	36,42/2,30	0,09	1700	-	-	-
trans-2-heptadeceno	1708				-	-	-	36,50/2,35	0,05	1704	-	-	-
C11-benzeno	*				-	-	-	36,67/2,64	0,06		-	-	-
cis-2-heptadeceno	1721				-	-	-	36,75/2,38	0,01	1716	-	-	-
C1-fluoreno	*	37,08/3,57	0,05		-	-	-	37,08/3,57	0,45		-	-	-
C1-fluoreno	*				-	-	-	37,25/3,62	0,14		-	-	-
C1-fluoreno	*	37,50/3,69	0,02		-	-	-	37,50/3,68	0,12		-	-	-
1-octadeceno	1786				-	-	-	38,17/2,39	0,02	1784	-	-	-
undecil-benzeno	1789				-	-	-	38,33/2,69	0,08	1792	-	-	-
octadeceno	1800	38,50/2,34	0,01	1800	-	-	-	38,50/2,34	0,21	1800	-	-	-
2-tetradeceno-(E)	1808				-	-	-	38,58/2,39	0,02	1804	-	-	-

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
fenantreno	*	39,00/4,01	0,02		-	-	-	39,00/4,01	0,30		-	-	-
C2-fluoreno	*				-	-	-	39,50/3,58	0,06		-	-	-
C2-fluoreno	*				-	-	-	39,67/3,61	0,06		-	-	-
1-nonadeceno	1895				-	-	-	40,42/2,41	0,09	1896	-	-	-
nonadecano	1900	40,50/2,37	0,01	1900	-	-	-	40,50/2,37	0,13	1900	-	-	-
2-metil-fenantreno	1944				-	-	-	41,42/4,00	0,04	1949	-	-	-
1-eicoseno	1996				-	-	-	42,33/2,45	0,06	1996	-	-	-
eicosano	2000				-	-	-	42,42/2,41	0,12	2000	-	-	-
1-heneicoseno	2094				-	-	-	44,17/2,49	0,09	2096	-	-	-
heneicosano	2100	44,25/2,45	0,01	2100	-	-	-	44,25/2,45	0,03	2100	-	-	-
pireno	2121				-	-	-	44,58/4,48	0,04	2121	-	-	-
pireno	*				-	-	-	45,67/4,73	0,01		-	-	-
docosano	2200	46,00/2,49	0,02	2200	-	-	-	46,00/2,49	0,24	2200	-	-	-
tricosano	2300				-	-	-	47,67/2,54	0,22	2300	-	-	-
1-tetracoseno	2395				-	-	-	49,25/2,64	0,08	2395	-	-	-
tetracosano	2400	49,33/2,61	0,02	2400	-	-	-	49,33/2,61	0,09	2400	49,33/2,61	0,01	2400
Hidrocarbonetos		Total		2,88	Total		0	Total		15,45	Total		0,25
Ácidos													
ácido propanoico	775	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,33/2,25	0,15	774
ácido 3-metil-butanoico	827	11,92/2,26	0,02	824	11,92/2,26	0,03	824	-	-	-	-	-	-
ácido 2-metil-butanoico	836	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,25/2,29	0,03	835
ácido butanoico	863	13,25/2,33	0,02	868	13,25/2,34	0,02	868	-	-	-	13,25/2,35	0,04	868

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
ácido 2-metil-2-butenoico-(E)	921	-	-	-	14,58/2,49	0,02	910	-	-	-	-	-	-
ácido 4-metil-pentanoico	935	15,33/2,36	0,02	933	15,50/2,36	0,00	938	-	-	-	-	-	-
ácido hexanoico	969	16,50/2,40	0,05	968	16,50/2,40	0,06	968	-	-	-	16,50/2,40	0,02	968
ácido furancarboxílico	*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,25/2,87	0,98	-
ácido benzenecarboxílico	1159	22,42/2,95	0,25	1156	22,50/2,95	0,36	1159	-	-	-	22,42/2,94	0,11	1156
ácido octanoico	1164	22,67/2,49	0,45	1164	22,67/2,51	1,13	1164	-	-	-	22,58/2,48	0,07	1161
ácido 2-metil-benzoico	1236	-	-	-	24,83/2,98	0,12	1239	-	-	-	-	-	-
ácido nonanoico	1260	25,42/2,49	0,02	1259	25,42/2,50	0,03	1259	-	-	-	-	-	-
ácido n-decanoico	1363	28,17/2,54	0,26	1360	28,17/2,57	0,76	1360	-	-	-	28,17/2,51	0,03	1360
ácido metóxi benzoico	1404	29,75/3,33	0,08	1421	29,75/3,34	0,25	1421	-	-	-	-	-	-
ácido, 3-fenil-2-propenoico	1435	-	-	-	29,92/3,39	0,20	1427	-	-	-	-	-	-
ácido undecanoico	1452	-	-	-	30,67/2,55	0,01	1457	-	-	-	-	-	-
ácido dodecanoico	1559	33,17/2,63	2,40	1559	33,17/2,65	6,26	1559	33,08/2,58	0,08	1555	33,08/2,59	0,15	1555
ácido tetradecanoico	1755	37,58/2,68	1,07	1756	37,58/2,68	2,59	1756	37,58/2,64	0,06	1756	37,58/2,65	0,06	1756
ácido 9-hexadecenoico-(E)	1944	41,33/2,80	0,03	1944	41,33/2,80	0,07	1944	-	-	-	-	-	-
ácido n-hexadecanoico	1961	41,67/2,74	1,09	1961	41,67/2,77	2,59	1961	41,67/2,71	0,13	1961	41,67/2,72	0,06	1961
ácido 9,12-octadecadienoico-(Z,Z)	2140	44,92/2,97	0,35	2139	44,92/2,97	0,79	2139	-	-	-	-	-	-
ácido oleico	2141	45,00/2,90	1,00	2143	45,00/2,92	2,47	2143	45,00/2,88	0,21	2143	45,00/2,88	0,04	2143
ácido 9,12,15-octadecatrienoico-(Z,Z,Z)	2143	-	-	-	45,08/3,06	0,10	2148	-	-	-	-	-	-
ácido octadecanoico	2162	45,33/2,81	0,16	2162	45,33/2,81	0,44	2162	-	-	-	-	-	-
Ácidos		Total		7,28	Total		18,28	Total		0,48	Total		1,75
Derivados de açúcares													

Continua...

... continuação da TABELA B1

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
dianidro-glucopirranose	*	24,17/3,59	0,28	-	-	-	-	-	-	-	24,17/3,59	0,30	-
anidro-manosano	*	24,75/3,60	0,08	-	-	-	-	-	-	-	24,75/3,60	0,13	-
levoglucosano	*	28,50/4,04	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
levoglucosano	1491	31,25/3,30	0,02	1481	-	-	-	-	-	-	-	-	-
levoglucosano	*	31,25/4,22	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Derivados de açúcares		Total	0,65	Total	0	Total	0	Total	0	Total	0,42		
Nitrogenados													
benzonitrila	988	17,17/3,05	0,02	988	-	-	-	17,17/3,05	0,04	988	-	-	-
1H-pirrol-2-carboxaldeído	1009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,83/3,17	0,03	1008
1-(1H-pirrol-2-il)-etanona	1062	19,50/3,16	0,03	1061	-	-	-	19,50/3,15	0,04	1061	19,50/3,17	0,04	1061
benzil nitrila	1144	-	-	-	-	-	-	22,08/3,34	0,11	1145	-	-	-
benzenopropanonitrila	1246	25,08/3,45	0,05	1248	-	-	-	25,08/3,45	0,20	1248	-	-	-
3-metil-1H-indol	1401	29,25/3,58	0,07	1401	-	-	-	29,25/3,58	0,62	1401	-	-	-
dodecanonitrila	1490	-	-	-	-	-	-	31,58/2,69	0,08	1494	-	-	-
tetradecanonitrila	1695	-	-	-	-	-	-	36,33/2,74	0,04	1697	-	-	-
C1-benzoxazol	*	-	-	-	-	-	-	21,42/3,04	0,06	-	-	-	-
C2-indol	*	-	-	-	-	-	-	28,83/3,32	0,09	-	-	-	-
C2-Indol	*	-	-	-	-	-	-	31,92/3,60	0,14	-	-	-	-
		Total	0,18	Total	0,06	Total	1,41	Total	0,07				
Outros													
anidrido propanoico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,00/2,67	0,11	-
2-metil-tiofeno	776	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,42/2,35	0,03	777
Outros		Total	0	Total	0	Total	0	Total	0,14				

¹tR: tempo de retenção da primeira dimensão expresso em minutos;

²tR tempo da segunda dimensão expresso em segundos;

IR_{lit}, índice de retenção descrito na literatura;

IR_{exp}, índice de retenção experimental.

* compostos tentativamente identificados através de ordem de eluição e espectros de massas.

TABELA B2: Identificação dos compostos presentes nas amostra de bio-óleo de fibra de casca de coco sem extrair e bio-óleos da fibra extraída por Soxhlet e ultrassom analisados por GCxGC/TOFMS.

composto	LTPRI _{lit}	Bio-óleo da fibra sem extrair			Bio-óleo da fibra extraída por soxhlet			Bio-óleo da fibra extraída por ultrassom		
		¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
		(min/seg)	(%)		(min/seg)	(%)		(min/seg)	(%)	
Cetonas										
2-ciclopentenona-1	835	12,17/2,90	0,33	833	12,17/2,92	0,99	833	12,17/2,91	1,48	833
1-(acetilóxi)-2-propanona	862	13,08/2,77	0,05	863	13,08/2,78	0,15	863	13,08/2,78	0,16	863
2-metil-2-ciclopentenona-1	910	14,50/2,85	0,04	908	14,50/2,85	0,43	908	14,50/2,86	0,62	908
1-(2-furanil)-etanona	914	14,67/2,85	0,08	913	14,67/2,85	0,43	913	14,67/2,85	0,65	913
butirolactona	914	14,67/3,48	0,25	913	14,67/3,48	0,18	913	14,67/3,49	0,30	913
2(5H)-furanona	928	14,75/3,53	1,26	916	14,75/3,53	2,13	916	14,75/3,53	2,51	916
2-hidróxi-2-ciclopentenona-1	926	15,00/2,97	0,18	923	15,00/2,99	1,03	923	15,00/2,98	0,38	923
2-ciclohexenona-1	939	15,42/3,01	0,03	935	15,42/3,01	0,05	935	15,42/3,00	0,05	935
C2-ciclopentenona	*	15,58/2,70	0,03	-	15,58/2,70	0,05	-	15,58/2,7	0,08	-
3-metil-2,5-furandiona	949	15,58/3,21	0,04	941	15,58/3,22	0,09	941	-	-	-
5-metil-2-(5H)-furanona	938	15,58/3,27	0,25	941	15,50/3,30	0,49	938	-	-	-
C2-ciclopentenona	*	15,83/2,71	0,02	-	15,83/2,71	0,03	-	15,83/2,71	0,04	-
3-metil-2-ciclopentenona-1	973	16,58/3,04	0,51	970	-	-	-	16,58/3,04	0,91	970
3-metil-2(5H)-furanona	977	16,83/3,27	0,05	978	16,92/3,35	0,19	981	16,83/3,27	0,11	981
C1-furanona	*	16,92/3,36	0,08	-	16,92/3,36	0,19	-	16,92/3,35	0,17	-
C2-ciclopentenona	*	17,42/2,89	0,08	-	17,42/2,89	0,09	-	17,4/2,89	0,14	-
C2-ciclopentenona	*	17,58/2,86	0,13	-	17,58/2,86	0,15	-	17,58/2,86	0,23	-

Continua...

... continuação da TABELA B2

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
C2-diidro-furanona	*	17,58/3,12	0,16	-	17,58/3,12	0,05	-	17,58/2,89	0,19	-
1-(2-furanil)-1-propanona	1008	17,92/2,86	0,03	1011	17,92/2,86	0,03	1011	17,92/2,86	0,06	1011
C2-benzoquinona	*	18,08/3,13	0,04	-	-	-	-	18,08/3,13	0,04	-
2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona-1	1029	18,42/3,01	0,66	1027	18,42/3,00	0,87	1027	18,42/3,01	0,09	1027
2-ciclohexeno-1,4-diona	1032	18,58/3,17	0,08	1032	-	-	-	18,58/3,17	0,08	-
2-acetil-5-metilfurano	1039	18,75/2,95	0,09	1037	-	-	-	18,75/2,95	0,10	-
2,3-dimetil-2-ciclopentenona-1	1043	18,92/2,98	0,43	1043	18,92/2,98	0,31	1043	18,9/2,98	0,61	1043
4-metil-5H-furanona-2	1052	19,08/3,58	0,05	1048	19,08/3,58	0,12	1048	19,08/3,58	0,07	1048
tetraidro-2H-piranona-2	*	19,42/3,65	0,03	-	-	-	-	19,42/3,65	0,04	-
C3-ciclopentenona	*	19,67/2,81	0,10	-	19,67/2,81	0,05	-	19,67/2,81	0,11	-
acetofenona	1072	19,83/3,07	0,33	1072	19,83/3,06	0,16	1072	19,83/3,07	0,42	1072
C2-hidróxi-ciclopentenona	*	20,00/2,89	0,02	-	-	-	-	20,00/2,89	0,04	-
C2-ciclopentenona	*	20,08/3,08	0,02	-	20,08/3,08	0,08	-	20,08/3,08	0,19	-
furil-hidróximetilcetona	*	20,33/3,17	0,09	-	20,33/3,17	0,11	-	-	-	-
2,5-dimetil-4-hidróxi-3(2H)-furanona	1090	20,42/3,06	0,04	1090	20,42/3,11	0,09	1090	-	-	-
maltol	1118	21,25/2,88	0,28	1117	21,25/3,2	0,10	1117	21,25/3,21	0,15	1117
C2-ciclohexenona		21,33/3,1	0,03	-	-	-	-	-	-	-
3-etil-2-hidróxi-2-ciclopentenona-1	1140	21,42/2,96	0,21	1123	21,42/2,95	0,12	1123	21,42/2,96	0,25	1123
C1-furanil-propanona	*	21,75/2,92	0,02	-	-	-	-	-	-	-
2,3-diidro-3,5-diidróxi-6-metil-4H-piranona-4	1149	22,17/3,12	0,21	1148	-	-	-	22,17/3,12	0,11	1148
6-etiltetraidro-2H-piranona-2	1156	22,50/2,90	0,06	1159	22,50/3,30	0,08	1159	-	-	-
fenil-propanona	*	22,92/3,01	0,02	-	-	-	-	-	-	-
hidróxifenil-etanona	*	22,92/3,10	0,03	-	22,92/3,10	0,04	-	22,92/3,10	0,07	-

Continua...

... continuação da TABELA B2

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
1-(4-metilfenil)-etanona	1181	23,17/3,03	0,21	1181	23,17/3,02	0,04	1181	23,17/3,03	0,10	1181
C2-diidroxi-piranona	*	23,42/3,06	0,10	-	23,42/3,06	0,04	-	-	-	-
1-(3-metilfenil)-etanona	1192	23,58/3,07	0,95	1195	23,58/3,07	0,74	1195	-	-	1195
2-coumaranona	1250	25,00/3,50	0,05	1245	25,00/3,49	0,07	1245	25,00/3,50	0,11	1245
2,3-diidro-1H-indenona-1	1292	26,50/3,51	0,19	1298	26,50/3,51	0,10	1298	26,50/3,51	0,24	1298
C1-diidro-indenona	*	27,17/3,32	0,10	-	27,17/3,32	0,04	-	27,17/3,32	0,09	-
C1-lindanona	*	27,50/3,37	0,02	-	-	-	-	27,50/3,36	0,03	-
diidro-5-pentil-2(3H)-furanona	1344	27,67/3,74	0,02	1342	27,67/3,74	0,02	1342	27,67/3,74	0,03	1342
C1-lindanona	*	28,42/3,41	0,05	-	28,42/3,41	0,03	-	28,47/3,41	0,05	-
hidróxi-indanona	*	28,58/3,49	0,04	-	28,58/3,49	0,06	-	28,58/3,49	0,06	-
hidróxi-fenil-etanona	*	29,17/3,49	0,06	-	29,17/3,49	0,03	-	29,17/3,49	0,09	-
C3-diidro-indenona	*	29,67/2,89	0,05	-	-	-	-	-	-	-
C1-lindanona	*	30,00/3,57	0,08	-	30,00/3,57	0,03	-	30,00/3,57	0,07	-
4-hidróxi-acetofenona	1442	30,33/3,60	0,02	1444	-	-	-	-	-	-
2H-1-benzopiranona-2	1456	30,75/3,95	0,01	1461	-	-	-	30,75/3,95	0,03	1461
2-tridecanona	1500	31,75/2,53	0,05	1500	-	-	-	-	-	-
1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)-etanona	1499	31,75/3,58	0,15	1501	31,75/3,57	0,60	1501	31,75/3,58	0,22	1501
C1-benzopiranona	*	32,42/3,74	0,02	-	32,42/3,74	0,04	-	32,42/3,74	0,03	-
1-(4-hidróxi-3-metóxi-fenil)-propanona-2	1541	32,83/3,54	0,33	1546	32,83/3,54	0,32	1546	32,83/3,54	0,43	1546
1-(3,4-dimetoxifenil)-etanona	1573	33,50/3,44	0,40	1573	33,50/3,44	0,05	1573	33,50/3,44	0,46	1573
2-pentadecanona	1702	36,42/2,58	0,02	1700	-	-	-	-	-	-
1-(4-hidróxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	1744	37,42/3,85	0,04	1749	37,42/3,85	0,13	1749	-	-	-
2-heptadecanona	1906	40,58/2,65	0,02	1905	-	-	-	-	-	-

Continua...

... continuação da TABELA B2

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
Cetonas		Total	9,44		Total	11,24		Total	11,04	
Aldeídos										
furfural	830	12,08/2,80	0,58	830	12,08/2,82	2,65	830	12,08/2,82	2,80	830
5-metil-2-furancarboxaldeído	965	16,42/2,96	0,64	965	16,42/2,96	0,73	965	16,42/2,95	0,88	965
2-metil-benzaldeído	1067	19,92/3,00	0,09	1074	19,92/3,01	0,06	1074	19,92/3,00	0,11	1074
furandicarboxaldeído	*	20,00/3,49	0,07	-	20,00/3,49	0,08				
acetoximetil-furaldeído	*	20,17/3,40	0,05	-	20,17/3,40	0,07		20,17/3,40	0,07	
C2-benzaldeído	*	22,33/2,98	0,06	-	22,33/2,98	0,06				
2-furancarboxaldeído	1224	24,50/3,55	0,50	1227	24,50/2,89	0,16	1227			
fenil-propenal	*	27,67/3,37	0,09	-	27,67/3,37	1,10		27,67/3,37	0,05	
C1-benzenodicarboxaldeído	*	28,33/3,28	0,27	-	28,33/3,28	0,50		28,33/3,27	0,16	
3-metóxi-4-hidróxi-benzaldeído	1411	29,50/3,48	0,13	1411	29,50/3,59	0,30	1411	29,50/3,59	0,22	1411
4-hidróxi-3,5-dimetóxi-benzaldeído	1670	35,75/3,91	0,03	1672	35,75/3,91	0,07	1672	35,75/3,91	0,07	1672
Aldeídos		Total	2,52		Total	5,77		Total	4,37	
Fenóis										
fenol	978	16,83/2,83	15,26	978	16,75/2,83	15,25	975	16,75/2,84	13,91	975
2-metil-fenol	1053	19,25/2,86	2,15	1053	19,25/2,85	2,15	1053	19,25/2,85	2,28	1053
4-metil-fenol	1071	19,83/2,87	3,93	1071	19,83/2,87	3,53	1071	19,83/2,88	4,36	1071
2-metóxi-fenol	1095	20,58/2,98	3,29	1095	20,58/2,98	3,98	1095	20,58/2,99	4,56	1095
2,6-dimetil-fenol	1112	21,08/2,90	0,29	1112	21,08/2,90	0,47	1112	21,08/2,90	0,46	1112
2-etil-fenol	1136	21,83/2,87	0,28	1137	21,83/2,86	0,14	1137	21,83/2,87	0,32	1137
2,4-dimetil-fenol	1150	22,25/2,87	1,14	1150	22,25/2,87	1,24	1150	22,25/2,87	1,27	1150
3-etil-fenol	1166	22,75/2,90	1,40	1167	22,75/2,89	0,69	1167	22,75/2,90	1,38	1167

Continua...

... continuação da TABELA B2

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
2,3-dimetil-fenol	1182	23,17/2,96	0,25	1181	23,17/2,96	0,10	1181	23,17/2,96	0,18	1181
2-metóxi-4-metilfenol	1187	23,33/2,95	0,15	1187	23,33/2,94	0,18	1187	23,33/2,95	0,20	1187
C3-fenol	*	23,42/2,92	0,04	-	23,42/2,92	0,05	-	-	-	-
1,2-benzenodiol	1197	23,58/3,10	2,49	1195	23,58/3,10	2,17	1195	23,58/3,10	2,01	1195
2-metóxi-5-metilfenol	1201	23,75/2,96	1,82	1200	23,75/2,96	2,07	1200	23,75/2,96	2,08	1200
2,4,6-trimetil-fenol	1204	24,00/2,92	0,11	1209	24,00/2,92	0,10	1209	24,00/2,92	0,11	1209
metóxi-fenol	*	24,42/3,20	0,03	-	24,42/3,20	0,07	-	24,42/3,20	0,06	-
1,4-benzenodiol	1241	24,75/3,15	0,07	1236	-	-	-	24,75/3,15	0,05	1236
4-etil-3-metil-fenol	1239	24,92/2,91	0,26	1242	24,92/2,90	0,14	1242	24,92/2,91	0,23	1242
4-(2-propenil)-fenol	1254	25,25/3,00	0,07	1253	25,25/3,00	0,05	1253	25,25/3,00	0,04	1253
4-propil-fenol	1260	25,42/2,91	0,24	1259	-	-	-	25,42/2,91	0,22	1259
C1-benzenodiol	*	25,42/3,16	0,36	-	25,42/3,16	0,36	-	-	-	-
1,4-benzenodiol	*	25,67/3,42	0,14	-	25,67/3,42	0,17	-	25,67/3,42	0,11	-
3-metóxi-1,2-benzenodiol	1272	25,75/3,26	0,36	1271	25,75/3,26	0,36	1271	25,75/3,26	0,44	1271
2,3,5-trimetil-fenol	1277	25,92/2,97	0,13	1277	25,92/2,97	0,06	1277	25,92/2,97	0,13	1277
benzenodiol	*	25,92/3,37	0,10	-	25,92/3,37	0,08	-	25,92/3,37	0,10	-
4-etil-2-metóxi-fenol	1288	26,25/2,95	1,41	1289	26,25/2,94	1,23	1289	26,25/2,95	1,64	1289
4-metil-1,2-benzenodiol	1294	26,25/3,19	0,08	1289	26,25/3,15	0,73	1289	26,25/3,19	1,36	1289
1-metil-3-hidróxi-4-isopropilbenzeno	1299	26,58/2,93	0,02	1300	26,58/2,92	0,03	1300	26,58/2,92	0,02	1300
C3-fenol	*	26,83/3,08	0,05	-	26,83/3,08	0,07	-	26,83/3,07	0,06	-
4-etil-1,3-benzenodiol	1314	27,00/3,2	0,09	1316	-	-	-	27,00/3,2	0,12	1316
2-metóxi-4-vinilfenol	1321	27,17/3,12	0,23	1322	27,17/3,12	1,02	1322	27,17/3,12	0,09	1322
2,3-diidro-1H-inden-5-ol	1335	27,33/3,25	0,08	1329	-	-	-	27,33/3,25	0,07	1329

Continua...

... continuação da TABELA B2

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
C1-benzenodiol	*	27,58/3,17	0,11	-	27,58/3,17	0,15	-	-	-	-
C1-benzenodiol	*	27,67/3,46	0,05	-	27,67/3,46	0,07	-	27,67/3,46	0,10	-
propenil-fenol	*	27,75/3,13	0,22	-	27,75/3,13	0,17	-	27,75/3,12	0,16	-
C2-catecol	*	27,75/3,15	0,12	-	27,75/3,15	0,20	-	27,75/3,15	0,16	-
C2-benzenodiol	*	27,83/3,42	0,05	-	27,83/3,42	0,08	-	-	-	-
diidro-indenol	*	27,92/3,25	0,08	-	27,92/3,25	0,12	-	27,92/3,25	0,10	-
C2-benzenodiol	*	28,08/3,17	0,19	-	28,08/3,17	0,22	-	28,08/3,17	0,23	-
C1-hidróxi-benzofurano	*	28,08/3,28	0,03	-	28,08/3,28	0,02	-	-	-	-
2,6-dimetóxi-fenol	1359	28,17/3,38	1,96	1360	28,17/3,37	2,47	1360	28,17/3,38	2,31	1360
4-butil-fenol	1364	28,25/2,93	0,03	1363	-	-	-	-	-	-
4-hidróxi-3-metoxialilbenzeno	1369	28,42/3,02	0,22	1369	28,42/3,02	0,38	1369	28,42/3,02	0,37	1369
2-metóxi-4-propil-fenol	1382	28,67/2,93	0,21	1379	28,67/2,93	0,18	1379	28,67/2,93	0,27	1379
4-etilcatecol	1392	28,83/3,19	0,38	1385	28,83/3,18	0,18	1385	28,83/3,18	0,45	1385
C2-benzenodiol	*	29,50/3,27	0,04	-	29,50/3,27	0,04	-	29,50/3,27	0,07	-
C1-hidroxibenzofurano	*	29,58/3,36	0,11	-	29,58/3,36	0,11	-	29,58/3,36	0,12	-
2-metóxi-4-(1-propenil)-fenol-(Z)	1423	29,75/3,11	0,02	1421	29,75/3,11	0,26	1421	29,75/3,11	0,31	1421
C1-hidroxibenzofurano	*	29,92/3,39	0,17	-	29,92/3,39	0,17	-	-	-	-
2-metóxi-4-(1-propenil)-fenol-(E)	1463	30,83/3,16	1,49	1464	30,83/3,15	1,72	1464	30,83/3,16	1,65	1464
C1-naftol	1525	32,33/3,71	0,05	1525	32,33/3,71	0,04	1525	32,33/3,72	0,06	1525
C2-naftol	1536	32,58/3,74	0,07	1536	32,58/3,73	0,02	1536	32,58/3,74	0,07	1536
C2-naftol	*	33,75/3,71	0,02	-	-	-	-	-	-	-
2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)-fenol	1615	34,42/3,33	0,22	1612	34,42/3,34	0,25	1612	34,42/3,33	0,24	1612
C1-naftol	*	34,83/3,72	0,06	-	34,83/3,72	0,07	-	34,83/3,72	0,07	-

Continua...

... continuação da TABELA B2

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
dimetóxi-2-propenil-fenol	*	35,50/3,45	0,06	-	35,50/3,45	0,10	-	35,50/3,45	-	-
C1-naftol	*	35,50/3,84	0,07	-	35,50/3,84	0,05	-	35,50/3,83	0,08	-
dimetóxi-propenil-fenol	*	35,58/3,42	0,20	-	35,58/3,42	0,20	-	35,58/3,42	0,21	-
dimetóxi-propenil-fenol	*	36,67/3,47	0,76	-	36,67/3,47	0,81	-	36,67/3,47	0,73	-
Fenóis		Total	43,78		Total	44,57		Total	45,65	
Álcoois										
2-furanmetanol	850	12,75/2,67	0,75	852	12,75/2,68	1,11	852	12,75/2,68	1,41	852
1-octanol	1069	19,75/3,73	0,03	1069	-	-	-	19,75/3,73	0,04	1069
Álcoois		Total	0,78		Total	1,11		Total	1,45	
Ésteres										
acetato de 2-furanmetanol	991	17,33/2,76	0,02	993	17,33/2,76	0,04	993	17,33/2,76	0,07	-
acetato de fenila	1068	19,58/2,89	0,13	1064	19,58/2,88	0,10	1064	19,58/2,88	0,18	-
benzoato de metila	1100	20,75/2,92	0,08	1100	20,75/2,91	0,07	1100	-	-	-
octanoato de metila	1122	21,42/2,42	0,02	1122	-	-	-	-	-	-
acetato de 4-metilfenila	1166	22,83/2,90	1,00	1170	-	-	-	-	-	-
acetato de 4-(2-propenil)-fenol	1313	26,92/3,06	0,03	1313	26,92/3,08	0,09	1313	-	-	-
decanoato de metila	1325	27,25/2,45	0,03	1325	-	-	-	-	-	-
4-metóxi-benzoato de metila	1378	28,83/3,24	0,14	1385	-	-	-	-	-	-
hidróxi-benzoato de metila	*	29,83/3,38	0,23	-	29,83/3,38	0,23	-	29,83/3,38	0,23	-
3-hidróxi-benzoato de metila	1468	30,67/3,45	0,26	1457	30,67/3,45	0,44	1457	30,67/3,44	0,40	-
decanoato de 2-propenila	1476	31,17/2,50	0,02	1477	-	-	-	-	-	-
dodecanoato de metila	1525	32,33/2,50	0,19	1524	-	-	-	-	-	-
4-hidróxi-3-metóxi-benzoato de metila	1526	32,42/3,45	0,02	1528	32,42/3,46	0,07	1528	32,42/3,45	0,08	-

Continua...

... continuação da TABELA B2

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	
tetradecanoato de metila	1724	36,92/2,56	0,07	1724	-	-	-	-	-	-	
tetradecanoato de etila	1793	38,33/2,56	0,03	1792	-	-	-	-	-	-	
hexadecanoato de metila	1926	41,00/2,62	0,09	1926	-	-	-	41,00/2,62	0,01	-	
9,12-octadecadienoato de metila	2101	44,25/3,20	0,07	2101	-	-	-	-	-	-	
9-octadecenoato de metila-(Z)	2105	44,33/2,78	0,06	2105	-	-	-	-	-	-	
Ésteres		Total	2,48	Total	1,05	Total	0,97				
		Éteres									
1-metóxi-4-metil-benzeno	1024	18,33/2,71	0,04	1024	18,33/2,71	0,11	1024	18,33/2,71	0,06	1024	
2-metil-benzofurano	1109	21,17/3,43	0,02	1115	21,25/2,87	0,41	1117	21,17/3,43	0,04	1115	
1,2-dimetóxi-benzeno	1148	22,17/3,05	0,05	1148	22,17/3,04	0,32	1148	22,17/3,05	0,12	1148	
C1-benzofurano	*	21,25/2,88	0,28	-	21,25/2,88	0,25	-	21,25/2,88	0,22	-	
1-etenil-4-metóxi-benzeno	1160	22,50/2,80	0,02	1159	22,50/2,90	0,07	1159	22,50/2,80	0,04	1159	
4,7-dimetil-benzofurano	1220	24,33/2,88	0,16	1221	24,33/2,88	0,21	1221	24,33/2,88	0,28	1221	
C2-benzofurano	*	24,50/2,90	0,51	-	24,50/2,90	0,48	-	-	-	-	
C2-benzofurano	*	24,75/2,91	0,10	-	24,75/2,91	0,20	-	24,75/2,91	0,06	-	
3,4-dimetoxitolueno	1246	24,92/3,00	0,26	1242	24,92/2,99	0,19	1242	24,92/3,00	0,31	1242	
C2-benzofurano	*	28,25/3,41	0,22	-	28,25/3,41	0,17	-	-	-	-	
1,2,3-trimetóxi-5-metil-benzeno	1410	29,42/3,13	0,03	1407	29,42/3,13	0,03	1407	29,42/3,13	0,05	1407	
C2-benzofurano	*	30,42/3,39	0,06	-	30,42/3,39	0,07	-	30,42/3,39	0,17	-	
1,2-dimetóxi-4-(1-propenil)-benzeno	1504	31,83/3,18	0,04	1504	-	-	-	-	-	-	
dibenzofurano	1545	32,83/3,47	0,06	1546	32,83/3,47	0,03	1546	-	-	-	
C1-dibenzofurano	*	35,33/3,45	0,04	-	35,33/3,45	0,10	-	35,33/3,45	0,03	-	
9H-xanteno	1661	35,58/3,47	0,16	1664	-	-	-	-	-	-	

Continua...

... continuação da TABELA B2

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
Éteres		Total	2,21		Total	2,65		Total	1,38	
Hidrocarbonetos										
pentil-benzeno	1163	22,67/2,53	0,05	1164	-	-	-	-	-	-
naftaleno	1203	23,75/3,13	0,34	1201	23,75/3,13	0,35	1201	23,75/3,13	0,27	1201
2,3-diidro-benzofurano	1221	24,25/3,05	0,56	1218	24,25/3,05	0,26	1218	24,25/3,05	0,29	1218
hexil-benzeno	1267	25,67/2,55	0,03	1268	-	-	-	-	-	-
1-trideceno	1293	26,42/2,22	0,05	1294	-	-	-	-	-	-
tridecano	1300	26,58/2,18	0,09	1300	-	-	-	-	-	-
2-metil-naftaleno	1314	27,00/3,12	0,22	1316	27,00/3,11	0,10	1316	27,00/3,12	0,11	1316
1-metil-naftaleno	1330	27,50/3,20	0,11	1335	27,50/3,19	0,06	1335	27,50/3,20	0,06	1335
heptil-benzeno	1371	28,50/2,57	0,02	1372	-	-	-	-	-	-
7-tetradeceno-(E)	1396	29,08/2,25	0,05	1394	-	-	-	-	-	-
C3-indeno	*	29,08/2,91	-	-	29,08/2,91	0,04	-	-	-	-
bifenil	1397	29,17/3,22	0,09	1398	29,17/3,22	0,04	1398	29,17/3,22	0,09	1398
tetradecano	1400	29,25/2,21	0,05	1400	-	-	-	-	-	-
1,6-dimetil-naftaleno	1427	29,92/3,12	0,07	1427	29,97/3,11	0,02	1427	29,92/3,12	0,03	1427
2,3-dimetil-naftaleno	1442	30,33/3,19	0,13	1444	30,33/3,18	0,04	1444	-	-	-
octil-benzeno	1475	31,17/2,59	0,03	1477	-	-	-	-	-	-
1-pentadeceno	1493	31,58/2,28	0,05	1493	-	-	-	-	-	-
pentadecano	1500	31,75/2,24	0,17	1500	-	-	-	-	-	-
acenafteno	*	32,08/3,50	-	-	32,08/3,50	0,05	-	-	-	-
1,6,7-trimetil-naftaleno	1573	33,50/3,23	0,02	1573	-	-	-	-	-	-
hexadeceno	*	33,83/2,32	-	-	-	-	-	-	-	-

Continua...

... continuação da TABELA B2

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
1-hexadeceno	1593	34,00/2,31	0,01	1593	-	-	-	-	-	-
hexadecano	1600	34,17/2,27	0,01	1600	-	-	-	-	-	-
fluoreno	*	34,50/3,57	-	-	34,50/3,57	0,03	-	34,50/3,57	0,08	-
heptadecadieno	*	35,83/2,40	-	-	-	-	-	-	-	-
8-heptadeceno	1680	36,00/2,36	0,15	1682	-	-	-	-	-	-
heptadecano	1700	36,42/2,30	0,05	1700	-	-	-	-	-	-
C1-fluoreno	*	37,08/3,57	-	-	37,08/3,57	0,04	-	-	-	-
C1-fluoreno	*	37,50/3,69	-	-	37,50/3,69	0,07	-	-	-	-
octadeceno	1800	38,50/2,34	0,01	1800	-	-	-	-	-	-
fenantreno	*	39,00/4,01	-	-	39,00/4,01	0,02	-	39,00/4,01	0,01	-
nonadecano	1900	40,50/2,37	0,01	1900	-	-	-	-	-	-
heneicosano	2100	44,25/2,45	0,01	2100	-	-	-	-	-	-
docosano	2200	46,00/2,49	0,02	2200	-	-	-	46,00/2,49	0,01	2200
tetracosano	2400	49,33/2,61	0,02	2400	-	-	-	49,33/2,61	0,01	2400
Hidrocarbonetos		Total	2,88		Total	1,13		Total	0,95	
Ácidos										
ácido 3-metil-butanoico	827	11,92/2,26	0,02	824	11,92/2,25	0,03	824	11,92/2,26	0,03	-
ácido butanoico	863	13,25/2,33	0,02	868	-	-	-	-	-	-
ácido 4-metil-pentanoico	935	15,33/2,36	0,02	933	-	-	-	15,33/2,36	0,03	-
ácido hexanoico	969	16,50/2,40	0,05	968	-	-	-	-	-	-
ácido benzenecarboxílico	1159	22,42/2,95	0,25	1156	22,42/2,94	0,18	1156	22,42/2,95	0,20	-
ácido octanoico	1164	22,67/2,49	0,45	1164	-	-	-	-	-	-
ácido nonanoico	1260	25,42/2,49	0,02	1259	-	-	-	-	-	-
ácido n-decanoico	1363	28,17/2,54	0,26	1360	-	-	-	-	-	-

Continua...

... continuação da TABELA B2

Composto	LTPRI _{lit}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}	¹ t/ ² t	área	LTPRI _{calc}
ácido metóxi benzoico	1404	29,75/3,33	0,08	1421	29,75/3,33	0,13	-	-	-	-
ácido dodecanoico	1559	33,17/2,63	2,40	1559	-	-	-	33,17/2,63	0,02	-
ácido tetradecanoico	1755	37,58/2,68	1,07	1756	-	-	-	37,58/2,68	0,01	-
ácido 9-hexadecenoico-(E)	1944	41,33/2,80	0,03	1944	-	-	-	-	-	-
ácido n-hexadecanoico	1961	41,67/2,74	1,09	1961	41,67/2,71	0,05	1961	41,67/2,74	0,15	-
ácido 9,12-octadecadienoico-(Z,Z)	2140	44,92/2,97	0,35	2139	-	-	-	44,92/2,97	0,02	-
ácido oleico	2141	45,00/2,90	1,00	2143	45,00/2,88	0,05	2143	45,00/2,90	0,11	-
ácido octadecanoico	2162	45,33/2,81	0,16	2162	-	-	-	-	-	-
Ácidos		Total	7,28	Total	0,43	Total	0,56			
Derivados de açúcares										
dianidro-glucopirano	*	24,17/3,59	0,28	-	-	-	-	24,17/3,59	0,26	-
anidro-manosano	*	24,75/3,60	0,08	-	-	-	-	24,75/3,60	0,10	-
levoglucosano	*	28,50/4,04	0,03	-	-	-	-	-	-	-
levoglucosano	1491	31,25/3,30	0,02	1481	-	-	-	-	-	-
levoglucosano	*	31,25/4,22	0,24	-	-	-	-	-	-	-
Derivados de açúcares		Total	0,65	Total	0	Total	0,36			
Nitrogenados										
benzotriazina	988	17,17/3,05	0,02	988	-	-	-	17,17/3,05	0,04	-
1-(1H-pirrol-2-il)-etanona	1062	19,50/3,16	0,03	1061	19,50/3,15	0,04	1061	-	-	-
benzenopropanonitrila	1246	25,08/3,45	0,05	1248	-	-	-	25,08/3,45	0,08	-
3-metil-1H-indol	1401	29,25/3,58	0,07	1401	29,25/3,58	0,02	1401	29,25/3,58	0,03	-
Nitrogenados		Total	0,18	Total	0,06	Total	0,15			

¹tR: tempo de retenção da primeira dimensão expresso em minutos;²tR tempo da segunda dimensão expresso em segundos;IR_{lit}, índice de retenção descrito na literatura;IR_{exp}, índice de retenção experimental.

* compostos tentativamente identificados através de ordem de eluição e espectros de massas.