

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



Caracterização dos compostos presentes no bio-óleo obtido a partir da pirólise da borra residual de café

Carmem Tatiane Primaz

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, janeiro de 2014

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Caracterização dos compostos presentes no bio-óleo obtido a partir da pirólise da borra residual de café

Carmem Tatiane Primaz

Dissertação realizada sob orientação da Prof^a. Dr^a.
Elina Bastos Caramão, apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência de Materiais da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul em
preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
Janeiro de 2014

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

A presente dissertação foi realizada pela autora, orientada pela Prof^a Dra. Elina Bastos Caramão, com algumas colaborações de colegas da UFRGS, no período entre junho de 2011 e dezembro de 2013, o trabalho foi desenvolvido no laboratório E202, D200 e CA102 do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Uma parte dos experimentos (fracionamento sob altas pressões) foi realizada no NUESC da Universidade Tiradentes, Aracaju, SE. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Prof^a. Dr^a. Elina Bastos Caramão

Orientadora

Carmem Tatiane Primaz

Mestranda

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Ciência dos Materiais e aprovada na sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT).

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

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Prof. Dr. Naira Balzaretto

Coordenadora do PGCIMAT

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Ieda e Armelindo Primaz, pelo apoio incondicional, dando força durante toda minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por seu grande apoio e incentivo em todas as horas, desde o início da minha jornada, que mesmo de longe, sempre contribuíram com muita a dedicação, carinho e amor.

Ao meu noivo Cristiano Nunes Rocha pela compreensão e carinho em todas as horas.

À Profa. Dra. Elina Bastos Caramão pela sua orientação e ensinamentos, além de sua confiança e apoio ao longo desta trajetória.

À Profa. Dra. Rosângela Jacques pela atenção e colaboração.

À Profa. Dra. Laiza Krause e à Profa. Dra. Lisiane Freitas pelo suporte e ensinamentos.

Ao Tiago Schena, por sua grande ajuda disposição e amizade em todos os momentos.

À Maria Elisabete Machado, Bruna Onorevoli, Eliane Lazzari e Karla Moresco, pela ajuda e apoio prestados, como também aos demais colegas, que de certa forma colaboraram.

Ao IC Rafael Huff, pela dedicação e comprometimento.

À equipe do LAMAT pela disponibilidade de realizar as análises de TGA.

Ao Prof. Claudio Dariva e Prof. Elton Franceschi, pela oportunidade de conhecer novas técnicas na Universidade Tiradentes, em Aracaju, e seus ensinamentos.

Aos meus amigos, que sempre se fazem presentes.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e aos professores do Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais pela contribuição à minha formação, em especial à Professora Naira Balzaretta.

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

À CNPq e a CAPES, pelo financiamento.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

RESUMOS EM EVENTOS:

Primaz, C.; Machado, M.E.; Vezes, R.C.; Caramão, E.B. SPME/GC×GC/TOF-MS Study of bio-oil produced by the pyrolysis of residual coffee powder. 34th International Symposium on Capillary Chromatography (ISCC) and 9th GC×GC Symposium, 2012, Riva del Garda, Itália.

ARTIGOS SUBMETIDOS:

Bispo, M.D.; Guimarães, E.Q.; Tomasini, D.; Primaz, C.T.; Campos, M.C.V.; Caramão, E.B.; Dariva, C.; Krause, L.C. Chemical Characteristics of bio-oil from coffee grounds, sugar cane straw and coconut fiber. *Microchemical Journal*, 2013.

SUMÁRIO

	Pag
DECLARAÇÃO DE AUTORIA	iii
DEDICATÓRIA	v
AGRADECIMENTOS	vi
TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO	vii
SUMÁRIO	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO	5
1.1.1 Objetivo Geral	5
1.1.2 Objetivos Específicos	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. BIOMASSA: BORRA DE CAFÉ	7
2.1.1. Café	7
2.1.1.1 <i>Coffea Arabica</i>	10
2.1.2. Café no Brasil	12
2.1.2.1. <i>Um pouco de história</i>	12
2.1.2.2. <i>Números</i>	15
2.1.2.3. <i>Pesquisas</i>	15
2.1.3. Sub produtos do uso do café: Borra residual	16

2.2. PIRÓLISE	19
2.3. TÉCNICAS DE ANÁLISE DA BIOMASSA	20
2.3.1 Análise Termogravimétrica	20
2.3.2 Espectroscopia de Infravermelho	21
2.4. TÉCNICAS DE ANÁLISE DO BIO-ÓLEO	22
2.4.1 Fracionamento	22
2.4.2 Análise Cromatográfica	23
2.4.2.1 Cromatografia Gasosa Monodimensional (1D-GC)	23
2.4.2.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×CG/TOFMS)	24
2.4.3. Índices de Retenção	27
2.5. ESTADO DA ARTE – REVISÃO DA LITERATURA	28
3. EXPERIMENTAL	31
3.1 MATERIAIS	32
3.1.1 Amostras	32
3.1.2 Reagentes, Solventes, Padrões	32
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ E DO RESÍDUO SÓLIDO DA PIRÓLISE	32
3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	32
3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (IR)	33
3.3. PIRÓLISE RÁPIDA	33
3.3.1 Equipamento	33
3.3.2 Procedimento Experimental	34
3.3.3 Caracterização dos Produtos da Pirólise: Bio-óleo	35
3.3.1 Rendimento em massa de bio-óleo	35
3.3.2 Extração da Água	36

3.3.3.3 Fracionamento do Bio-óleo sob alta pressão	36
3.8.3.3 Caracterização do Bio-Óleo e frações por GC/qMS	37
3.8.3.4 Caracterização do Bio-Óleo por GC×GC/TOFMS	38
3.8.3.5 Tratamento de Dados	39
3.9. RESUMO GERAL DO TRABALHO EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO.	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DA AMOSTRA DE BORRA DE CAFÉ: TGA e FT-IR.	42
4.2 PIRÓLISE DA BORRA RESIDUAL DO CAFÉ	44
4.2.1 Análises preliminares dos produtos da pirólise da borra residual do café.	47
4.2.1.1 Determinação do perfil cromatográfico dos bio-óleos (GC/MS)	47
4.2.1.2 Análise do bio-óleo por FTIR	48
4.2.2 Caracterização do Bio Óleo	51
4.2.2.1. Análise Qualitativa e semi-Quantitativa por GC/qMS	51
4.4.2 Análise Qualitativa e Semi Quantitativa por GC×GC/TOFMS	58
4.4.3 Comparação entre Resultados obtidos por GC/qMS e por GC×GC/TOFMS.	72
4.4.4 FRACIONAMENTO PRESSURIZADO	73
4.4.4 Fracionamento pressurizado	73
5. CONCLUSÕES	84
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
ANEXO I	

LISTA DE FIGURAS

	Pag	
Fig. 1	Representação de um galho do cafeeiro com inflorescência e sementes.	8
Fig. 2	Localização dos países produtores do <i>Coffea arabica</i> e <i>Coffea canephora</i> (robusta).	11
Fig. 3	Diagrama dos constituintes do GCxGC.	25
Fig. 4	Representação esquemática do registro dos dados obtidos por GCxGC.	27
Fig. 5	(a) Equipamento de Pirólise; (b) Desenho do reator dentro do forno de pirólise; (c) Desenho discriminando as partes do reator de quartzo; (d) Foto do reator com as dimensões do mesmo e (e) Foto de um experimento de pirólise em andamento.	34
Fig. 6	Esquema representativo da unidade de fracionamento cromatográfico usado. Fonte	37
Fig. 7	Organograma do trabalho experimental desenvolvido nesta dissertação.	40
Fig. 8	Espectro de Infravermelho para borra residual do café	43
Fig. 9	Análise Termogravimétrica (TGA) (em verde) e a sua Derivada (DTG) (em azul) para a amostra de borra residual do café.	43
Fig. 10	Cromatogramas do Íon Total (TIC) para o bio-óleo da borra residual de café em 10 diferentes temperaturas.	47
Fig. 11	Cromatogramas do Íon Total (TIC) para as três melhores condições de pirólise.	48
Fig. 12	Espectro de infravermelho do bio-óleo da pirólise da borra residual de café a 400°C.	49
Fig. 13	Comparação entre o espectro de infravermelho da borra residual do café e do bio-óleo obtido pela pirólise da borra residual na temperatura de 400 °C.	50
Fig. 14	Comparação entre o espectro de infravermelho do resíduo sólido resultante dos três experimentos de pirólise	51

	selecionados, realizados à 400°C (a) , 650°C (b) e a 850°C (c) .	
Fig. 15	Cromatogramas do Íon Total (GC/qMS) para as amostras de bio-óleos obtidos nas temperaturas de 400°C (a) e 850°C (b).	53
Fig. 16	Distribuição comparativa dos compostos majoritários dos bio-óleo obtidos nas temperaturas de 400 °C e 850°C.	57
Fig. 17	Diagramas obtidos por GCxGC/TOFMS para o bio-óleo obtido a partir da pirólise realizada para borra residual do café a 400°C. (a) Diagrama Tridimensional e (b) Diagrama Bidimensional.	59
Fig. 18	Diagramas obtidos por GCxGC/TOFMS para o bio-óleo obtido a partir da pirólise realizada para borra residual do café a 650°C. (a) Diagrama Tridimensional e (b) Diagrama Bidimensional.	60
Fig. 19	Diagramas obtidos por GCxGC/TOFMS para o bio-óleo obtido a partir da pirólise realizada para borra residual do café à 850°C. (a) Diagrama Tridimensional e (b) Diagrama Bidimensional.	61
Fig. 20	Gráficos de dispersão para todas as classes de compostos presentes nos 3 bio-óleos de borra residual de café analisados por GCxGC/TOFMS: (a) bio-óleo obtido a 400 °C; (b) bio-óleo obtido a 650°C e (c) bio-óleo obtido a 850°C.	62
Fig. 21	Gráficos de dispersão para os ácidos carboxílicos e ésteres presentes nos 3 bio-óleos de borra residual de café analisados por GCxGC/TOFMS: (a) bio-óleo obtido a 400 °C; (b) bio-óleo obtido a 650°C e (c) bio-óleo obtido a 850°C.	63
Fig. 22	Gráficos de dispersão para os hidrocarbonetos presentes nos 3 bio-óleos de borra residual de café analisados por GCxGC/TOFMS: (a) bio-óleo obtido a 400 °C; (b) bio-óleo obtido a 650°C e (c) bio-óleo obtido a 850°C.	64
Fig. 23	Gráficos de dispersão para os fenóis presentes nos 3 bio-óleos de borra residual de café analisados por GCxGC/TOFMS: (a) bio-óleo obtido a 400 °C; (b) bio-óleo obtido a 650°C; (c) bio-óleo obtido a 850°C.	65

Fig. 24	Gráficos de dispersão para as cetonas presentes nos 3 bio-óleos de borra residual de café analisados por GCxGC/TOFMS: (a) bio-óleo obtido a 400 °C; (b) bio-óleo obtido a 650°C; (c) bio-óleo obtido a 850°C.	66
Fig. 25	Distribuição comparativa semi quantitativa (% em área) das classes de ácidos e ésteres nos três bio-óleos analisados.	69
Fig. 26	Distribuição comparativa semi quantitativa (% em área) das classes de hidrocarbonetos, fenóis, cetonas e outros compostos totais nos três bio-óleos analisados.	71
Fig. 27	Distribuição das frações obtidas por fracionamento com fluidos pressurizados para a amostra de bio-óleo obtido por pirólise a 400 °C.	74
Fig. 28	Cromatogramas do Íon Total (GC/qMS) das 4 frações obtidas para o bio-óleo da pirólise de borra de café a 400°C.	74
Fig. 29	Detalhamento dos hidrocarbonetos mono aromáticos, olefínicos e saturados encontrados não na fração 1 do bio-óleo obtido pela pirólise da borra de café a 400 °C.	75
Fig. 30	Compostos majoritários encontrados nas frações obtidas para o bio-óleo da pirólise da borra de café a 400°C.	82

LISTA DE TABELAS

		Pag
Tab. I	Parâmetros utilizados no GCxGCTOF/MS para análise de bio-óleo da borra de café.	38
Tab. II	Valores de rendimento em massa (m/m %) para os produtos da pirólise da borra residual de café em diferentes temperaturas.	45
Tab. III	Compostos identificados nos bio-óleo da pirólise da borra residual de café, obtidos nas temperaturas de 400°C e 850°C.	54
Tab. IV	Principais classes de compostos identificados nos três bio-óleos estudados, usando GCxGC/TOFMS.	68
Tab. V	Compostos majoritários (área % > 1,0 em pelo menos um dos bio-óleos estudados) nos três bio-óleos estudados usando GCxGC/TOFMS.	70
Tab. VI	Distribuição das classes de compostos nos dois bio-óleos de borra de café, determinados por GC/qMS e por GCxGC/TOFMS (a 400 °C e a 450°C).	72
Tab. VII	Identificação e semi-quantificação dos compostos da fração de CO ₂ do bio-óleo obtido a 400°C.	76
Tab. VIII	Identificação e semi-quantificação dos compostos da fração de hexano do bio-óleo obtido a 400°C.	78
Tab. IX	Identificação e semi-quantificação dos compostos da fração de Acetato de Etila do bio-óleo obtido a 400°C.	79
Tab. X	Identificação e semi-quantificação dos compostos da fração de Etanol do bio-óleo obtido a 400°C.	80
Tab. XI	Resumo dos resultados obtidos no fracionamento pressurizado do bio-óleo da pirólise da borra de café, a 400°C	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GC	Cromatografia em Fase Gasosa (do inglês <i>Gas Chromatography</i>)
GC/FID	Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Ionização de Chama (do inglês <i>Gas Chromatography with Flame Ionization Detector</i>)
GC/qMS	Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas com analisador quadrupolar (do inglês <i>Gas Chromatography/quadrupole Mass Spectrometry</i>)
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês <i>Infrared Spectroscopy – Fourier Transformed</i>)
GCxGC	Cromatografia bidimensional abrangente (do inglês <i>Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography</i>)
GCxGC/TOF MS	Cromatografia bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (do inglês <i>Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled To Time-Of-Flight Mass Spectrometry</i>)
DCM	Diclorometano
PI	Padrão Interno
Ppm	Parte por milhão
SCAN	Análise por varredura de espectro de massas
<i>Split</i>	Injeção cromatográfica com divisão de fluxo
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)

RESUMO

O café é um produto agrícola importante sendo uma das bebidas mais consumidas no mundo todo. Os resíduos obtidos durante o seu preparo (borra) são nutricionalmente ricos contendo muitos compostos bioativos com propriedades antioxidantes e, devido a seu uso em grande escala, são produzidos em toneladas e não têm até o momento um uso nobre, sendo considerado um produto residual. Neste trabalho, realizou-se o estudo da borra residual do café (*Coffea arabica L.*) através da pirólise, como alternativa para utilizar a borra residual de café como biomassa, fonte renovável de energia ou matéria prima para a indústria. O bio-óleo produzido (rico em ácidos, ésteres graxos, hidrocarbonetos, fenóis, cetonas, e compostos nitrogenados) foi submetido a um fracionamento com solventes pressurizados, como forma de isolar os componentes principais e de maior valor agregado. Usou-se a cromatografia gasosa mono dimensional e bidimensional abrangente, com clara vantagem para a segunda técnica, como forma de caracterização deste material. Concluiu-se que o processo de fracionamento facilitou a identificação dos constituintes, em especial isolando os componentes graxos (ácidos e ésteres) das frações de maior interesse como hidrocarbonetos, fenóis e cetonas, indicando a possibilidade de uso deste resíduo com vistas à aplicação industrial de seus subprodutos.

ABSTRACT

Coffee is the most important agricultural product being one of the most consumed beverages in the world. The residues obtained during its preparation (coffee grounds) are nutritionally rich containing many bioactive compounds with antioxidant properties and, due to its use on a large scale, are produced in tons and do not have a noble use, being considered a waste product. The goal of this work was to study the coffee grounds (*Coffea arabica* L.) by pyrolysis as an alternative to using this biomass as a renewable energy source or raw material for industry. The bio - oil produced (rich in fatty acids, fatty esters, hydrocarbons, phenols, ketones and nitrogen compounds) was subjected to fractionation with pressurized solvents as a way to isolate the main and the higher value-added components. It was used mono dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography, with a clear advantage for the second technique, in order to characterize this material. It was concluded that the fractionation process facilitated the identification of the constituents, in particular after the isolation of the fatty compounds (acid and esters), producing fractions of greater interest as hydrocarbons, phenols, ketones, indicating the potential use of this residue with a view to industrial application byproducts.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A demanda por energia e suas fontes está crescendo continuamente devido ao aumento da população e urbanização. Atualmente as fontes de energia não são suficientes para suportar este aumento. Desde o início da década de 70 as fontes de energia dobraram nos países desenvolvidos, mas a demanda ainda continua alta. A expectativa de aumento da demanda mundial por energia é de 2,5 vezes além do nível atual. A maior parte da energia utilizada é retirada de fontes não renováveis como carvão, petróleo e gás natural.⁵⁸

Apesar das recentes descobertas de petróleo, estimativas existentes apontam para o esgotamento das reservas até 2050, levando ao aumento dos preços deste mesmo e à procura por novas alternativas. A combinação de problemas ambientais com a utilização dos combustíveis derivados de petróleo, uma vez que esta forma de energia está associada à poluição atmosférica (chuva ácida, efeito estufa, poluentes atmosféricos) tem motivado os cientistas a pesquisarem formas alternativas de energias renováveis e ambientalmente corretas para serem aplicadas como combustíveis e fonte de insumos.^{5,104}

Desta forma, tem havido um interesse crescente pelas fontes não convencionais como a eólica, solar, hidráulica e biomassa.⁵⁸

A biomassa é uma fonte de energia abundante e de baixo custo. Espera-se que venha a desempenhar um importante papel no balanço global de energia, já em um futuro próximo.¹⁰⁴

A biomassa já se apresentava de grande importância no passado. Por exemplo, em 1850 representava 85% das fontes e do consumo mundial de energia, sendo praticamente a única forma de energia usada pelo homem. Com a utilização das máquinas a vapor, a partir da revolução industrial no fim do século 18, a importância do carvão cresceu muito aumentando 50% no século 19.^{57; 69}

Considera-se que a queima do combustível obtido a partir de biomassa não contribui tanto como os combustíveis fósseis para o aumento de CO₂ na atmosfera, uma vez que a renovação da biomassa através do plantio aumenta a absorção do CO₂, em parte emitido pela sua combustão, que retorna para um novo ciclo de crescimento da planta. O mesmo não se pode dizer quando combustíveis fósseis são utilizados, pois sua queima emite CO₂ que leva milhões de anos para transformar a biomassa em material fóssil novamente.⁷⁷

Com relação aos demais poluentes atmosféricos, a biomassa apresenta um teor desprezível de enxofre e nitrogênio, que gera emissões de SO₂ e NO_x muito baixas quando comparadas a qualquer outro combustível fóssil convencional.⁹⁶

A partir da biomassa, podem-se obter produtos orgânicos e inorgânicos de alto valor agregado, gerados por processos de degradação térmica tais como a pirólise, que pode ser definida como um processo físico-químico, no qual ocorre a decomposição térmica de substâncias orgânicas, em atmosfera inerte (nitrogênio), sob altas temperaturas (geralmente entre 500 e 1000°C), gerando produtos sólidos (cinzas e carvão), líquidos (bio-óleo) e gasosos (voláteis).^{84, 33, 56}

O bio-óleo pode ser considerado uma alternativa para o petróleo, tanto sob o aspecto energético, como da indústria de petroquímicos. Muitas são as fontes de biomassa disponíveis para uso na produção de bio-óleos, entre estas se destacam os resíduos agroindustriais e domésticos, uma vez que estes não competem com alimentos como outros tipos de biomassa (oleaginosas usadas para a produção de biodiesel, por exemplo).⁵

Café é a mais importante *commodity* alimentar em todo o mundo e ocupa o segundo lugar, depois do petróleo bruto, entre todas as *commodities*.^{45, 61} Cerca de 60 países tropicais e subtropicais produzem café extensivamente, sendo para alguns deles, o principal produto de exportação agrícola.⁶⁸ A importância econômica do café é principalmente devida ao consumo da bebida café (uma infusão preparada a partir dos grãos torrados e moídos). A bebida café mais consumida no mundo é produzida pela espécie *Coffea Arabica* (arábica) e *Coffea canephora* (Robusta). O primeiro é considerado superior, devido às suas propriedades sensoriais²⁵ e, portanto, atinge preços mais elevados no mercado internacional.⁵⁷

Um dos resíduos abundantes e passíveis de utilização na produção de alguns bio-óleos é a borra-de-café. Estima-se que, no Brasil, sejam anualmente geradas milhões de toneladas de borra-de-café, resultantes do consumo de café tanto em lares como em estabelecimentos comerciais.

A borra-de-café gerada contribui para o gigantesco volume de resíduos sólidos em aterros e para a conseqüente libertação de gases produtores de efeito de estufa. Em termos físico-químicos, a borra-de-café constitui um resíduo lenhocelulósico rico em nitrogênio, com uma granulometria e pH favoráveis ao

desenvolvimento de alguns processos de termodecomposição como a pirólise e a liquefação. A borra do café é resultado do processo de preparação do café por extração com água quente (~80°C).

Dentro desse contexto, a borra de café representa um tipo de biomassa de origem vegetal que pode ser utilizada para conversão em energia ou até mesmo em produtos para a indústria química, representando um acréscimo de valor a um resíduo até então sem uso importante.

Para a melhor utilização do bio-óleo gerado a partir de biomassas como a borra de café, é necessária a sua completa caracterização, a qual pode ser conseguida através de técnicas de fracionamento e de análise. Neste sentido, o fracionamento pressurizado e a cromatografia em fase gasosa (mono e bidimensional) representam o estado da arte em termos de caracterização deste tipo de material.

Desta forma, a presente dissertação apresentará os resultados obtidos na pirólise da borra de café com o subsequente fracionamento pressurizado do bio-óleo e a sua caracterização por GC/qMS e GCxGC/TOFMS.

1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar e caracterizar a borra residual, proveniente da preparação do Café, através da pirólise rápida, visando o aproveitamento desta biomassa, como alternativa para produção de biocombustíveis e também utilizar o resíduo para obtenção de materiais alternativos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a. Caracterizar a borra residual do café através de análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).
- b. Produzir bio-óleo pela pirólise rápida da borra do café
- c. Analisar o bio-óleo obtido da pirólise rápida da borra de café por métodos cromatográficos GC/qMS e GC×GC/MS;
- d. Desenvolver uma metodologia de fracionamento para a amostra de bio-óleo, visando a separação de compostos de elevado valor-agregado, como fenóis, cetonas, e hidrocarbonetos, a partir da pirólise da borra do café;
- e. Caracterizar as frações isoladas por métodos cromatográficos: GC/qMS e GC×GC/MS;
- f. Isolar os constituintes com maior valor agregado e discutir seu aproveitamento industrial.

REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIOMASSA: BORRA DE CAFÉ

2.1.1. Café

O café (*Coffea arabica L.*) da família *Rubiaceae* é a semente do cafeeiro. Esta é uma espécie de café natural da Etiópia, supostamente uma das primeiras espécies de café a ser cultivada.⁷⁸

O fruto do cafeeiro (também chamado de baga ou cereja) é constituído por uma superfície lisa, pele dura exterior ou pericarpo, geralmente verde em frutos verdes, mas que fica vermelho ou vermelho-violeta profundo quando maduro.⁴⁵

Cada fruto costuma possuir duas pequenas sementes semi-esféricas com seus lados planos virados para si. O café é constituído majoritariamente de endosperma que contém altas quantidades da substância cafeína, nomeada a partir da semente. A semente possuiu grande importância comercial, e é usada para produzir o café (bebida) sendo um produto de exportação significativo para muitos países.⁷⁸

A **Figura 1** apresenta um desenho de um galho de cafeeiro com detalhes da inflorescência e das sementes.

É relevante saber que o fato da composição e as características de muitos dos grãos de café, que mais tarde vão determinar as propriedades e qualidade do café preparado, não são apenas dependentes da espécie (por exemplo, *C. arábica* ou *C. canephora*).⁴⁵ Os atributos sensoriais da bebida do café estão intimamente relacionados com a composição química do grão de café cru, que atua como precursora dos componentes do aroma e sabor.⁶⁹

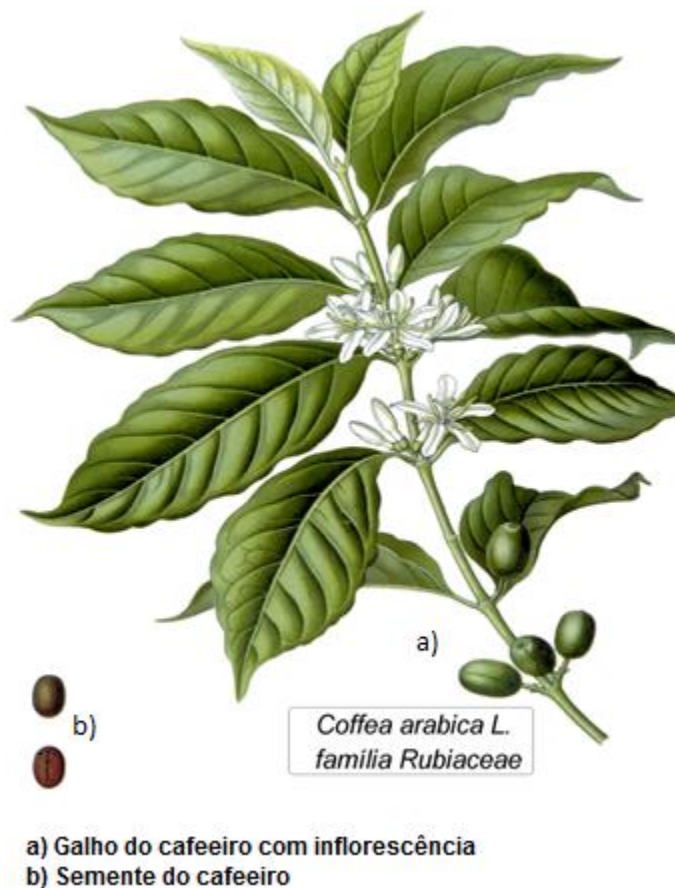


Figura 1: Representação de um galho do cafeeiro com inflorescência e sementes
imagem obtida da Wikipédia (autorização de acordo com as regras da Wikipédia: Imagem: Coffea arabica - Köhler-s Medizinal-Pflanzen-189.jpg|thumb|180px|Legenda)

A composição química do café cru vai depender de fatores genéticos, condições de cultivo das plantas (sombra, poda, adubação do solo, altitude, exposição ao sol, chuva e temperatura), grau de maturação, condições de manejo pré e pós-colheita e torrefação que é uma etapa essencial para a produção de compostos que conferem as características de aroma e sabor do café. Os açúcares e as proteínas do grão cru são os principais compostos que contribuem para o sabor e aroma do café torrado.^{45, 69}

Os grãos de café verde são compostos principalmente, como a maioria dos tecidos vegetais, por polissacarídeos insolúveis, como celulose e hemicelulose (cerca de 50 %). Eles também contêm carboidratos solúveis, monossacarídeos tais como a frutose, glucose, galactose e arabinose, rafinose e estaquiose, ou polímeros de galactose, manose, arabinose e glicose.⁴⁵

Os carboidratos solúveis agem com ligação no aroma, estabilizantes de espuma, sedimentação e aumentando a viscosidade da bebida de café. Além disso, os ácidos alifáticos não voláteis (tais como o ácido cítrico, ácido málico e o ácido quínico) e voláteis também estão presentes (como o ácido acético, propanóico, butanóico, isovalérico, hexanóico e decanóico). Óleos e ceras também são componentes importantes, representando de 8 a 18 % da massa seca, em conjunto com proteínas e aminoácidos livres ácidos (9-12 %) e minerais (3-5%). A cafeína purina é o principal alcalóide nos grãos de café, sendo responsável de 1 a 4% (base seca), com uma grande variação nos teores que estão fortemente relacionadas com a qualidade da bebida, porque contribui para seu amargor.^{45, 69}

Os compostos fenólicos são encontrados principalmente em grãos de café verde como ésteres de ácidos cinâmicos e ácidos trans quínicos (até 12% de sólidos). A fração de lípidios dos grãos de café verde é composta principalmente de triacilgliceróis, tocoferóis, esteróis, e diterpenos da família dos kaurenos, este último compreendendo até 20% do total de lípidos.⁴⁵

Na torrefação do café, polissacarídeos são degradados e também carboidratos de baixo peso molecular. O grau da torrefação é refletido na cor externa dos grãos (de claro a castanho escuro devido à pirólise de compostos orgânicos). Estima-se que o grão de café torrado possua mais de 2000 compostos químicos, alguns destes com atividades biológicas.^{99,118}

Dos componentes naturalmente presentes no café, a cafeína, é um alcaloide estável ao processo de torra e o principal psicoativo. A trigonelina, também um alcaloide, é rapidamente degradada durante o processo de torra, dando origem ao ácido nicotínico e compostos aromáticos.³⁴ Outros compostos presentes no café após a torra são: carboidratos (38-42 % base seca), melanoidina (23%), lípidos (11-17 %), proteínas (10%), minerais (4.5 -4,7%), ácidos alifáticos (2,4 - 2,5 %) e cafeína (1,3 - 2,4 %). Altas temperaturas durante a torrefação do café causam uma redução na quantidade dos compostos fenólicos totais.^{22, 45}

Os produtos do café, muitas vezes consumidos pelo seu efeito estimulante e propriedades sensoriais, possuem uma composição química bastante diversificada com presença de componentes responsáveis por efeitos biológicos

variados, sendo citados como funcionais (previnem doenças e mantêm a saúde) ou nutracêuticos (propriedades nutricionais e farmacêuticas).²²

Além de frutas e legumes, bebidas e vegetais que contribuem para a ingestão de antioxidantes⁹¹, entre as bebidas, o café apresenta a maior capacidade de atividade antioxidante total e recentemente, tem sido relatado como sendo a maior fonte de antioxidantes na dieta nos EUA.⁹⁸

O efeito benéfico do consumo moderado de café na prevenção de doenças como diabetes tipo II, asma, cirrose alcoólica, Parkinson e Alzheimer, alguns tipos de câncer e na redução no nível de glicose no plasma tem sido descrito.^{22,91}

A atividade antioxidante da bebida de café é fortemente afetada pelo processo de torrefação do café, embora antioxidantes fenólicos (ou seja, o ácido clorogênico) que ocorre naturalmente no café são perdidos durante o processo de torra o teor de antioxidante pode ser mantido ou mesmo aumentado, pela formação de compostos com atividade antioxidante, como os produtos da reação de Maillard.⁹⁸ A reação de Maillard é uma reação química entre um aminoácido ou uma proteína e um carboidrato reduzido.¹¹⁴

A atividade antioxidante é atribuída principalmente à cafeína e trigonelina (comprovada *in vivo*), compostos fenólicos (*in vivo* e *in vitro*) e seus produtos de degradação, e melanoidinas (*in vitro*). A presença desses compostos bioativos na borra do café representa uma fonte alternativa para obtenção de antioxidantes naturais, que são considerados melhores e mais seguros em comparação com os sintéticos.^{22,91}

2.1.1.1 Coffea Arabica

O café é o produto agrícola mais importante no mundo e é apenas a segunda atividade depois do petróleo em comércio global e valor.⁶⁹ De acordo com a Organização Internacional do Café (ICO, do inglês *International Coffee Organization*) (ICO, 2009), cerca de 120 milhões de sacas de café são produzidas anualmente em todo o mundo, correspondendo a mais de 7 milhões de toneladas de grãos de café por ano.⁴⁵ Das várias espécies do gênero *Coffea* (*Rubiaceae*), apenas *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (robusta) são cultivadas para a produção comercial.⁸⁰

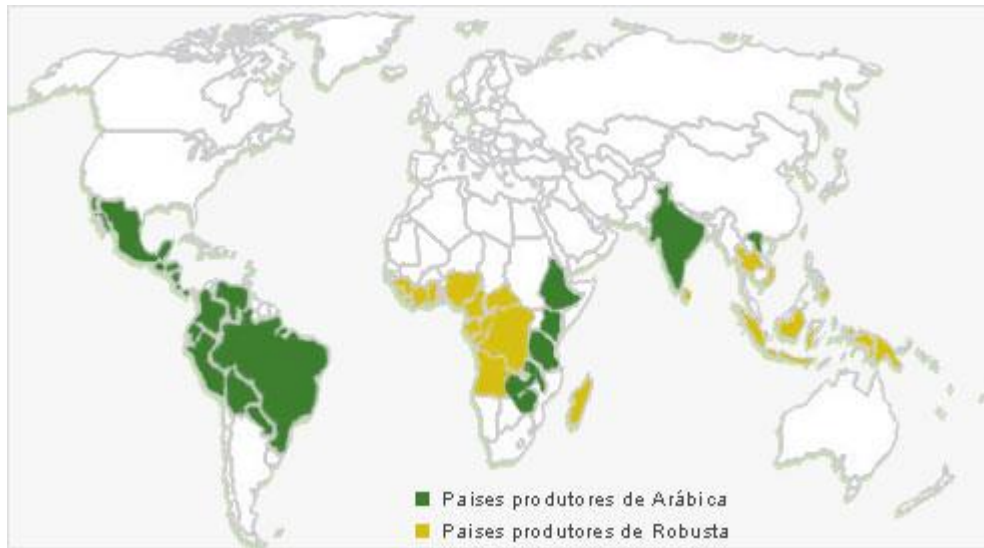


Figura 2: Localização dos países produtores do *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (robusta).

O café arábica é cultivado em altitudes de mais de 1000 metros e é considerado como sendo de qualidade superior por causa do gosto mais suave e mais saboroso desenvolvido pelo grão durante torrefação.¹¹⁸

Cada variedade da planta da espécie *Coffea arabica* produz cafés de qualidade, finos e requintados, com aroma e sabor mais intenso e característico com inúmeras variações de corpo e acidez e doçura, apresentando maior valor comercial e qualidade sensorial.^{22, 115}

As combinações, ou *blends*, são desenvolvidas para balancear ou acentuar as melhores qualidades de cada variedade de café arábica. Os cafés especiais e gourmet são 100% Arábica, sendo o arábica com 50% menos cafeína que o Robusta.¹¹⁴

O café robusto, utilizado em *blends* com o arábica, tem a finalidade de conferir mais corpo e reduzir a acidez da bebida, ajustando-a a preferência dos consumidores. Por possuir maior teor de sólidos solúveis é amplamente utilizado na indústria de café solúvel, reduzindo o custo do produto.²²

Após todo processo produtivo, o café passa pela etapa do preparo para consumo. A adição de água quente ao café torrado e moído, produzindo então a bebida café, é um processo chamado de infusão, e pode ocorrer por filtragem, percolação, prensagem ou pressão, sendo que cada um destes processos produz tipos de bebidas distintas.²

Durante a preparação de uma bebida de café ou a fabricação de café solúvel, o café em pó bruto é contactado com água quente ou vapor sob condições favoráveis à liberação de compostos aromáticos e outros componentes do café (semente) - para o líquido.¹¹⁸

O preparo, que consiste na extração do sabor e aroma do café torrado e moído através de água quente, possui variantes culturais que determinam diferentes processos de preparo: filtragem (Brasil), percolação (Europa), prenagem (prensa francesa) e pressão (café expresso).¹¹⁴

2.1.2. Café no Brasil *(texto baseado na referência do Ministério da Agricultura, em site livre).*

Um pouco de história

Conta uma lenda que, por volta do ano 800, um pastor da Abissínia (atual Etiópia) resolveu levar até um monge o fruto de uma planta que, segundo ele, deixava o rebanho alegre e bem disposto quando a ingeria. O monge experimentou uma infusão daqueles frutos amarelo-avermelhados e percebeu que realmente o ajudava a ficar mais tempo acordado durante as suas meditações. O conhecimento do efeito do café chegou então ao Norte da África e entrou no mundo árabe em meados do século XV.

Apesar dos árabes terem tomado medidas para manter o monopólio da produção de café, os holandeses conseguiram contrabandear os frutos frescos para as suas colônias asiáticas (Java, Ceilão e Sumatra) e, depois, para as Antilhas Holandesas, na América Central. Na Europa, inicialmente, era consumido como remédio para combater vários males.

Só a partir do século XVII começou a ser adotado como bebida. O café é sinônimo de progresso e ocupa uma parte muito importante na história do Brasil. E foi no século XVIII (1727) que entrou no país, pelo Pará, e adaptou-se facilmente ao clima brasileiro e instalou o seu reinado. Em 1830, o café já era o principal produto brasileiro de exportação.

Uma curiosidade é que as grandes plantações brasileiras surgiram de um único pé. Um cafeeiro de Amsterdã deu origem aos primeiros cafés plantados no Suriname, na Guiana e no Brasil. Um cafeeiro carioca também iniciou a produção nos estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo. Uma única planta de

Jundiaí, interior de São Paulo, originou os cafezais de Campinas e regiões circunvizinhas. Os primeiros cafezais brasileiros foram, portanto, descendentes de uma única espécie, o café arábica e foi apenas na década de 80 que a espécie café robusta passou a fazer parte da pauta de produção brasileira.

O café, no Brasil tem um destaque econômico, histórico e social, e suas primeiras mudas chegaram ao Brasil, vindas da Guiana Francesa, em meados do século XVIII. Tornou-se, rapidamente, um dos principais itens de exportação do país. Inicialmente, as plantações de café estavam restritas aos Estados do Pará e do Maranhão, mas atualmente a produção de café se expandiu sendo encontrada hoje em 15 Estados, com destaque para Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Paraná e Rondônia.

O Brasil produz vários tipos de café, o que permite atender às diferentes demandas mundiais, referentes ao paladar e até aos preços. Essa diversidade inclui desde cafés suaves, ácidos, encorpados, até cafés aromáticos, especiais e com outras características.

O café arábica originalmente produzido no oriente predomina nas lavouras de Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Bahia, Rio de Janeiro e em parte do Espírito Santo. O café robusta predomina nas lavouras do Espírito Santo, em Rondônia e em parte da Bahia e de Minas Gerais.

O setor cafeeiro conta com o Fundo de Defesa da Economia Cafeeira (FUNCAFÉ), criado pelo Decreto-Lei nº 2.295/86 e estruturado pelo Decreto nº 94.874/87, que se destina ao *desenvolvimento de pesquisas, ao incentivo à produtividade e à competitividade dos setores produtivos, à qualificação da mão de obra e à publicidade e promoção dos cafés brasileiros, nos mercados interno e externo, priorizando as linhas de financiamento para custeio, colheita, estocagem e aquisição de café, entre outros instrumentos de política agrícola.*

Da parceria entre o Ministério da Agricultura (MA), a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa-Café), surgiu o Consórcio Pesquisa Café (Consórcio Pesquisa Café, 2013), que tem como objetivo o *desenvolvimento de tecnologias que promovam sustentabilidade, competitividade, inovação e desenvolvimento tecnológico da cafeicultura brasileira.* Este consórcio financia projetos de pesquisa em áreas consideradas prioritárias para o produto no país.

Como maior produtor e exportador mundial de café, e segundo maior consumidor do produto, o Brasil apresenta, atualmente, um parque cafeeiro

estimado em 2,3 milhões de hectares. São cerca de 287 mil produtores que, fazendo parte de associações e cooperativas, distribuem-se em 15 Estados: Acre, Bahia, Ceará, Espírito Santo, Goiás, Distrito Federal, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Pará, Paraná, Pernambuco, Rio de Janeiro, Rondônia e São Paulo. Com dimensões continentais, o país possui uma variedade de climas, relevos, altitudes e latitudes que permitem a produção de uma ampla gama de tipos e qualidades de cafés.

A cafeicultura brasileira é uma das mais exigentes do mundo em relação a questões sociais e ambientais, havendo uma preocupação em garantir a produção de um café sustentável. A atividade cafeeira é desenvolvida com base em rígidas legislações trabalhistas e ambientais. São leis que respeitam a biodiversidade e todas as pessoas envolvidas na cafeicultura e pune rigorosamente qualquer tipo de trabalho escravo e/ou infantil nas lavouras. As leis brasileiras estão entre as mais rigorosas entre os países produtores de café.

Os produtores brasileiros preservam florestas e fauna nativa, controlam a erosão e protegem as fontes de água. A busca do equilíbrio ambiental entre flora, fauna e o café é uma constante e assegura a preservação de uma das maiores biodiversidades do mundo.

Atualmente, o café é fonte imprescindível de receita para centenas de municípios, além de ser o principal gerador de postos de trabalho na agropecuária nacional. Os expressivos desempenhos da exportação e do consumo interno de café implicam na sustentabilidade econômica do produtor e de sua atividade.

Ano a ano aumentam os investimentos em certificações, que promovem a preservação ambiental, melhores condições de vida para os trabalhadores, melhor aproveitamento das terras, além de técnicas gerenciais mais eficientes das propriedades, com uso racional de recursos. O volume expressivo de cafés sustentáveis produzidos anualmente e a alta qualidade e diversidade das safras brasileiras fazem do Brasil um fornecedor confiável e capaz de atender às necessidades dos compradores internacionais mais exigentes.

Números

Em 2012, a produção de café no Brasil atingiu o montante de 50,8 milhões de sacas de 60 kg. Além disso, o produto representou 6,7% de todas as exportações brasileiras do agronegócio, que chegaram a aproximadamente 28,7 milhões de sacas de 60 kg, com faturamento de US\$ 6,5 bilhões. Os principais destinos das exportações brasileiras de café verde foram Alemanha, Estados Unidos, Itália e Japão; café solúvel - Rússia, Estados Unidos, Ucrânia e Japão; e café torrado e moído - Estados Unidos, Itália, Argentina e Japão.

Para a safra de 2013 estima-se uma produção em torno de 46,98 a 50,16 milhões de sacas. O crescimento da participação brasileira no mercado de café não descarta investimentos em tecnologia e definições de estratégias de produção e comércio. Ao contrário, o Brasil tem, na base tecnológica e nas estratégias de política econômica, o suporte para se manter no posto.

Quanto ao consumo interno, o levantamento realizado pela Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), no período compreendido entre nov/11 a out/12, registrou o consumo de 20,33 milhões de sacas, o que representou um acréscimo de 3,09% em relação ao período anterior - nov/10 a out/11 -, que havia sido de 19,72 milhões de sacas. O consumo per capita foi de 6,23 kg de café em grão cru ou 4,98 kg de café torrado, quase 83 litros para cada brasileiro por ano.

Pesquisas

O Brasil desenvolve o maior programa mundial de pesquisas em café. Avanços significativos da cafeicultura brasileira estão relacionados a pesados investimentos em pesquisas em áreas importantes, como o melhoramento genético, biotecnologia e manejo de pragas, desenvolvidas anualmente pelo Consórcio Pesquisa Café, rede integrada de instituições brasileiras de pesquisa.

O Consórcio Pesquisa Café, gerenciado pela Embrapa/Café, surgiu, em 1997, da necessidade de reunir em um organismo o planejamento e a execução de trabalhos e estudos relativos ao café, que eram desenvolvidos por diversas instituições no Brasil. O Consórcio é composto atualmente por mais de 50 instituições de pesquisa e extensão rural e universidades, estrategicamente

localizadas nas principais regiões produtoras de café do país. Seu modelo de gestão incentiva a interação entre as instituições e a união de recursos humanos, físicos, financeiros e materiais, que permitem elaborar projetos inovadores.

Dessa forma, a evolução da cafeicultura brasileira demonstra a importância dos trabalhos de pesquisa realizados durante os 15 anos de atividades do Consórcio, tal como: o melhoramento genético, para a geração de cultivares com alto potencial de produtividade e qualidade, aliando características desejáveis para a produção, tais quais tolerância à seca e aos extremos térmicos, arquitetura da planta, aperfeiçoamento do sistema radicular, maturação diferenciada para colheita escalonada e resistência a pragas e doenças, entre outros benefícios; e o lançamento em 2012 da cultivar BRS Ouro Preto, primeira lançada pela Embrapa, recomendada especialmente para Rondônia, com potencial de produtividade média de 70 sacas/ha, enquanto a produtividade média do café no Estado é de 11 sacas/ha.

As atividades desenvolvidas pelo Consórcio Pesquisa Café reforçam a eficiência desse arranjo institucional e os avanços obtidos pela pesquisa, com enfoque especial à transferência de conhecimento e à adoção de novas tecnologias, objetivando a apresentação de soluções tecnológicas para o agronegócio café.

2.1.3. Sub produtos do uso do café: Borra residual

O aumento da consciência e a necessidade de redução de resíduos e de proteção ambiental têm estimulado a busca de possíveis métodos de utilização de resíduos. A maioria dos esforços de pesquisa têm se dedicado ao uso direto da borra de café em vez da recuperação de componentes potencialmente valiosos presentes.^{51, 118}

Resíduos obtidos durante o processamento de café solúvel são considerados nutricionalmente ricos, de acordo com a presença de compostos bioativos com propriedades antioxidantes.^{45,91} Como o café é uma das bebidas mais abundantes, os resíduos são produzidos em toneladas por restaurantes e lanchonetes, e consumidores em níveis nacionais.⁹¹

Baseado em estudos realizados na América do Norte e na Europa, a média que o adulto consome, cerca de 0,5 litros de café por dia, faz da bebida de café ser aproximadamente um terço da água da torneira consumida.²²

Assim, é gerado um desperdício considerável, desta bebida extremamente popular. Atualmente, uma vez que a bebida de café é feita, a borra de café não têm um mercado significativo e é considerada como um produto residual.^{22, 91, 118}

A quantidade de borra de café está aumentando na proporção do crescimento do consumo de café.²² No processo industrial para obtenção do café solúvel gera-se uma quantidade considerável de borra (para cada tonelada de café verde obtém-se aproximadamente 480 kg de borra), que é considerado como resíduo sólido e usualmente utilizada para gerar energia nas caldeiras “ecológicas”³¹ mas na maioria dos casos a borra é tratada como lixo doméstico que pode ser incinerada e em seguida, levada para um aterro.⁹¹

Atualmente já existem alternativas de incorporar extratos de café ricos em antioxidantes, nos gêneros alimentícios, a fim de garantir a preservação e aroma de estabilização, e melhorar o valor nutricional.⁹¹

Entre as possíveis aplicações, da borra de café na indústria alimentícia, pode-se citar a utilização na fabricação de biscoitos devido a sua elevada quantidade de fibras alimentares e também como ração animal, em que a composição de aminoácidos afeta diretamente o seu valor nutricional. Entretanto, a borra é pobre em aminoácidos essenciais, a qual deve ser complementada com outros tipos de ração.³¹

Devido aos lipídios no pó de café, os estudos sobre uma técnica de extração de biodiesel a partir de grãos de café foram realizados.^{30,67}

Além disso, a conversão termoquímica de borras de café pode ser uma tecnologia promissora para a energia renovável.⁶⁷

A borra também pode ser utilizada como adubo nas plantações, sendo diretamente jogada ao solo, úmida ou seca. A composição orgânica e a composição mineral da borra afetam a sua eficiência como adubo. Como vantagem, podemos citar a alta porcentagem de matéria orgânica e a elevada quantidade de potássio. Porém, a baixa quantidade de nitrogênio e sua acidez, aproximadamente pH de 4,2 são um inconveniente para o uso para este fim.

Podemos usar a borra como fonte de energia na própria indústria de café solúvel, como já utilizado em indústrias sucroalcooleiras, que aproveitam o

bagaço da cana para a co-geração de energia. Nas indústrias de café solúvel, é necessário realizar adaptações nas caldeiras para que haja combustão de forma eficiente e sem gerar materiais poluentes. Para ser utilizada nas caldeiras, a borra tem que passar por um processo de secagem, pois úmida gera uma grande quantidade de vapor, o que implica em maiores custos operacionais (necessidade de complemento de combustível) e maior tamanho da câmara, devido ao volume de vapor d'água, ou seja, a umidade reduz o poder calorífico da borra.³¹

E ainda como fonte de energia, pode-se utilizar a borra como biomassa, para realização da pirólise rápida, gerando um bio-óleo que pode ser utilizado para geração de energia, atualizado para os biocombustíveis ou utilizado para produtos químicos.²⁸

A pirólise rápida de biomassa para obtenção de bio-óleo foi estudada em muitos países, na última década, pois a biomassa pode ser convertida em combustível líquido que tem uma maior densidade de energia. A vantagem do bio-óleo é ser manuseado e transportado com mais facilidade do que os combustíveis sólidos e gás.^{22, 27, 28,72}

Recentemente diferentes tipos de biomassa têm sido usadas para realização da pirólise rápida, tais como, resíduos agrícolas (casca de arroz, sabugo do milho, haste do algodão, resíduos de uva e palha de arroz) e de culturas energéticas (Miscanthus e Sorgo).²⁷ Cada biomassa tem a sua própria condição de pirólise ideal, e suas características do produto líquido recolhido.^{27,}

33, 56

2.2. PIRÓLISE

Nas últimas três décadas, a pirólise tem sido amplamente utilizada como uma técnica de decomposição da biomassa, que faz uso somente da energia térmica, para que moléculas de alto peso molecular sejam degradadas formando espécies menores e de apreciável valor econômico.⁷⁹

A pirólise pode ser definida como um processo físico-químico no qual ocorre a decomposição térmica de uma determinada matéria-prima (compostos orgânicos de biomassa), na ausência de oxigênio e em altas temperaturas, dando lugar à formação de subprodutos como: resíduo sólido rico em carbono que são as cinzas ou carvão (originados da matéria que não se volatiliza), uma fração volátil composta de gases, e ainda vapores orgânicos condensáveis que originam o bio-óleo, que é constituído por espécies moleculares menores que são relacionadas à composição da biomassa inicial utilizada.^{12,22,32,56}

O bio-óleo normalmente contém uma elevada proporção de compostos oxigenados, refletindo o teor de oxigênio dos substratos originais. Estes produtos são geralmente muito reativos e suas características podem mudar rapidamente durante a condensação.^{22,33,34,42,56}

A pirólise da biomassa caracteriza-se como um processo complexo formado por reações independentes, que resultam na degradação das estruturas naturais que constituem a matéria-prima utilizada.³³ Durante a degradação, o aquecimento e atmosfera inerte faz com que as ligações C-C dos componentes orgânicos da biomassa sejam quebradas, formando ligações C-O. Reações de oxidação também ocorrem, e nelas, uma parte da biomassa é reduzida a carbono e outra parte é oxidada e hidrolizada, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.^{22,33}

Essas reações seqüenciais são responsáveis pela formação dos subprodutos citados, gerados pela pirólise.³⁴ Cada produto ou subproduto desejado vai depender das condições utilizadas na pirólise, como por exemplo: temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência dos vapores, fluxo do gás inerte, tamanho da partícula.^{33, 56}

Os principais tipos de pirólise existentes são: pirólise lenta, rápida e ultra-rápida (*flash*). Em cada uma dessas pode-se empregar reatores de leito fixo ou de leito fluidizado.⁵⁶

Pirólise lenta: a biomassa é pirolisada em taxas de aquecimento lento (0,1 – 1°C/min), levando a uma menor quantidade de produtos líquidos e gasosos e maior produção de carvão ou “char” (carvão degaseificado). A taxa de temperatura alcançada é geralmente de 300 a 700 °C. O tamanho de partícula utilizado é de 5 a 50 mm e o tempo de residência do sólido no interior do reator é de 600 a 6000 segundos.

Pirólise rápida: aquecimento rápido de biomassa (até 100°C/min), alcançando altas temperaturas (600 - 1000°C), obtendo-se maiores quantidades de bio óleo. O tamanho de partícula utilizado é menor que 1 mm e o tempo de residência do sólido é de 0,5 a 5 minutos.

Pirólise flash: processo no qual o tempo de reação é de apenas alguns segundos ou até menos. A taxa de aquecimento é muito alta (1000°C/min ou maior). Isto requer um reator com configuração especial, na qual o tempo de residência do sólido é de apenas de alguns segundos. Devido a sua rapidez, o tamanho das partículas deve ser muito pequeno, ou seja, menor que 0,5 mm.^{34,59,}

Devido à viabilidade tecnológica da cadeia produtiva no país, vários pesquisadores brasileiros estão propondo e desenvolvendo processos de conversão termoquímica e catalítica de biomassa lignocelulósica, onde alguns desses processos já demonstraram potencial como alternativa para a produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos.⁷⁹

2.3. TÉCNICAS DE ANÁLISE DA BIOMASSA

2.3.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermal gravimetric analysis*) é um método do qual se obtém um estudo do comportamento térmico de materiais carbonosos. Este teste é realizado em amostras para determinar a alteração do peso em relação à mudança de temperatura em uma atmosfera oxidante controlada, podendo definir a temperatura ideal para a queima total da amostra.^{12,}
^{56,88} Esta análise é muito utilizada nos mais variados tipos de estudos para avaliar fenômenos físicos e químicos de materiais. Como exemplos dessas aplicações podem ser citados: decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos e inorgânicos, calcinação e torrefação de minerais, estudo da desidratação,

destilação e evaporação de líquidos como também reações no estado sólido que liberam produtos voláteis.¹²

O processo de perda de peso da amostra em atmosferas inertes pode ser dividido em duas etapas: a evaporação de voláteis leves (150 a 200 °C) e a subsequente decomposição térmica de componentes mais pesados (350 a 400°C).^{34,99} A determinação de parâmetros cinéticos, tais como a energia de ativação, fator e ordem de reação pré- exponencial, são fundamentais na previsão da resposta térmica da amostra. Estes parâmetros cinéticos podem ser utilizados para prever o comportamento térmico das amostras e o resultado pode ser usado como a base para estudos de pirólise.⁸⁸ Este tipo de análise proporciona informações somente da perda de massa global da amostra em relação à temperatura, sem levar em conta as complexas reações químicas que acontecem durante a degradação térmica da biomassa.⁸⁴

2.3.2 Espectroscopia de Infravermelho

Espectroscopia de infravermelho é uma técnica interessante para analisar estruturas químicas presentes em biomassas é a espectroscopia de infravermelho (IR). O espectro de infravermelho caracteriza uma molécula como um todo e, mesmo havendo certos grupos de átomos que ocorrem com a mesma frequência, essa técnica é capaz de fazer a identificação de estruturas moleculares e grupos funcionais. Pode ser aplicada a amostras sólidas, como biomassa bruta ou pirolisada, e amostras líquidas e gasosas como o bio óleo e voláteis.^{56,84}

2.4. TÉCNICAS DE ANÁLISE DO BIO-ÓLEO

2.4.1 Fracionamento

Os bio-óleos contém numerosos e complexos compostos oxigenados orgânicos, derivados de carboidratos e ligninas da biomassa, e sua composição é comumente esclarecida aplicando métodos como a cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas (GC/MS).

Devido à composição complexa do bio-óleo, antes de sua análise, métodos de separação podem ser aplicados para obtenção de frações menos complexas e com diferentes características, para facilitar o esclarecimentos dos compostos pela GC/MS.

O método de fracionamento de bio-óleo por eluição em coluna, aplicando solventes orgânicos com diferentes polaridades, favorece a separação de frações deste bio-óleo de acordo com sua polaridade e solubilidades.⁷²

Tem sido relatados na literatura muitos métodos de fracionamento de bio-óleo derivado da pirólise, para separação e obtenção de fenóis. Entre estes estão a aplicação de solventes na eluição cromatográfica, extração líquido-líquido e destilação.²⁸

Lu et al (2011) obtiveram resultados interessantes a partir do fracionamento de bio-óleo da pirólise de casca de arroz, aplicando 3 métodos diferentes: (1) fracionamento por contato direto baseado na solubilidade da amostra em solvente de diferentes polaridades, metanol, etil acetato e acetona, gerando três frações; (2) fracionamento de acordo com as características ácido-básicas do bio-óleo, gerando as frações ácido, neutra e básica; e (c) fracionamento por extração em fase sólida, aplicando uma coluna C18, considerando a polaridade da amostra durante a eluição com os solventes metanol, etil acetato e ciclohexano, gerando também três frações.

As frações obtidas foram analisadas em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os compostos identificados para o fracionamento por contato direto com os solventes foram cetonas, fenóis, ácidos e álcoois, de acordo com a diferença dos solventes. No fracionamento ácido-básico foram encontrados álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos orgânicos, fenóis e alcanos. No fracionamento

com a coluna C18 foram encontrados alcanos, cetonas e fenóis, de acordo com a polaridade do solvente utilizado como eluente.

Acikgoz e Kockar (2008) relataram o fracionamento do bio-óleo obtido pela pirólise lenta da linhaça para a elucidação da composição química da seguinte forma: o óleo foi separado em duas frações, solúveis e insolúveis em n-pentano. A fração de solúveis em n-pentano foi então submetida a separação em coluna aberta, empacotada com sílica-gel, e eluída com os solventes n-pentano, tolueno e metanol, respectivamente, para promover a separação de frações contendo compostos alifáticos, aromáticos e polares. A sub-fração do n-pentano foi então analisada em cromatografia gasosa. O resultado mostrou que a distribuição de carbonos estava entre C8 e C29, e a distribuição de alcanos de cadeia linear apresentou um máximo na faixa de C8 a C17 no bio-óleo. As olefinas estavam presentes na sub fração do bio-óleo mas os n-alcanos dominavam.

2.4.2 Análise Cromatográfica

2.4.2.1 Cromatografia Gasosa Monodimensional (1D-GC)

A cromatografia gasosa vem sendo utilizada, nas análises de bio-óleos provenientes da pirólise de diferentes biomassas, por ser uma técnica robusta, sensível e seletiva, especialmente usando detectores específicos. Ela proporciona a separação dos componentes entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e outra fase móvel (gás). O detector quadrupolar de espectrometria de massas (GC/qMS) é muito utilizado nas análises de bio-óleos, visto que ele fornece informações sobre a identidade dos componentes em estudo. A identificação de cada composto é feita pela comparação do espectro de massas com os espectros presentes em uma biblioteca de espectros de massas do equipamento, utilizando um software adequado. A cromatografia gasosa monodimensional, entretanto, apresenta baixa resolução e sensibilidade para amostras muito complexas como são os bio-óleos. Este problema é devido ao elevado número de componentes, semelhanças estruturais, presença de isômeros e ampla faixa de concentrações de analitos, assim a grande semelhança entre os tempos de retenção dos

diversos analitos, ocasiona co-eluições. Outro problema ocorre com analitos presentes em níveis de traços, que muitas vezes, podem não ser detectados se co-eluírem com compostos de alta concentração.

Para atender a estas limitações, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC), é uma técnica relativamente nova, com grande capacidade de separação, que foi apresentada por Liu e Philips no início da década de noventa. Esta técnica apresenta vantagens em relação à 1D-GC, especialmente para análise de misturas complexas, como bio-óleos.^{37,47,85}

2.4.2.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GCxCG/TOFMS)

Esta técnica baseia-se no acoplamento de duas colunas cromatográficas, em série: a primeira coluna (ou primeira dimensão ¹D) com dimensões de 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm e a segunda coluna (ou segunda dimensão ²D) que deve ser mais curta e com o diâmetro menor, para que o perfil de separação na primeira coluna ¹D, seja mantido. As duas colunas são unidas por um modulador, que continuamente coleta estreitas frações eluídas da ¹D para reconcentrá-las e transferí-las rapidamente para a ²D. O processo de coleta, das frações eluídas da primeira coluna, reconcentração, transferência e separação na segunda coluna é denominado modulação, que ocorre em um determinado período, chamado período de modulação – P_M . Devido ao tempo de separação da segunda dimensão ser muito curto, geralmente de 2 a 10 segundos, a separação na segunda coluna é essencialmente isotérmica.^{40, 47}

A **Figura 3** apresenta um diagrama representativo de um sistema cromatográfico GCxGC. (adaptado da referência ⁴⁰)

O modulador é considerado a parte mais importante da técnica, é responsável por um aumento da relação sinal/ruído (S/N) e um decréscimo dos limites de detecção quando comparado com a 1D-GC. Ao focalizar o efluente proveniente da primeira coluna e introduzir o mesmo na segunda dimensão, deve fazê-lo em uma frequência correta de amostragem para que a resolução cromatográfica encontrada na primeira separação seja mantida. Uma amostragem de 3 a 4 fatias por pico proveniente da primeira dimensão é ideal para manter o perfil de separação obtido na primeira coluna.^{40, 47, 84}

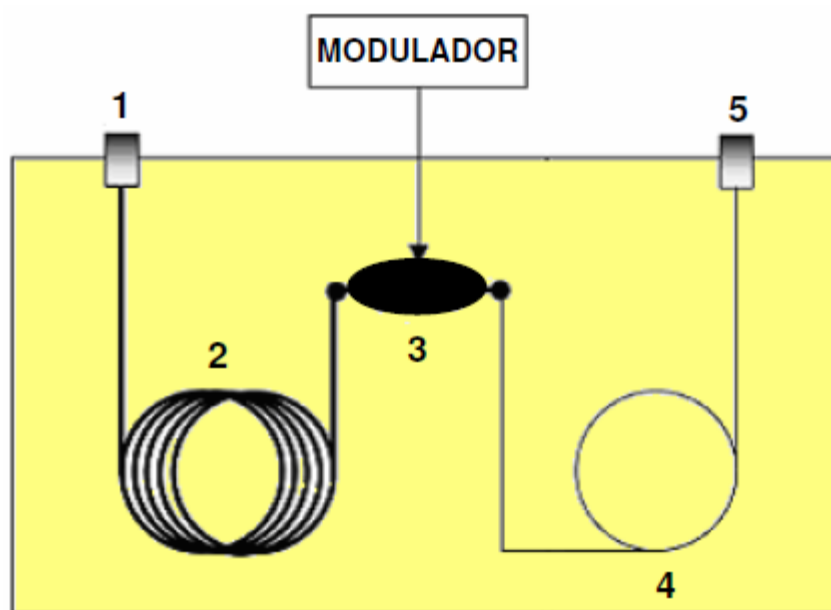


Figura 3: Diagrama dos constituintes do GCxGC. (1) injetor, (2) primeira coluna, (3) modulador, (4) segunda coluna, (5) detector. Fonte: (da Silva, 2009).

O termo “abrangente” é utilizado para designar que todo efluente da primeira dimensão ou uma parte representativa do mesmo seja introduzido na segunda dimensão, sem perda das características da separação na primeira coluna.^{40, 47, 79}

Os mecanismos de separação das duas colunas são independentes (ortogonais), logo, as colunas devem ter fases estacionárias diferentes, permitindo que a separação obtida na primeira coluna seja melhorada na segunda. Normalmente é utilizada uma coluna apolar, ou de baixa polaridade na primeira dimensão, onde vai ocorrer separação por ponto de ebulição, e uma coluna polar na segunda dimensão, onde a separação ocorre por polaridade.

A eficiência da separação depende do tipo de amostra e do conjunto de colunas empregado na primeira e segunda dimensão e não, necessariamente da ortogonalidade do sistema.^{40, 79}

Em geral GCxGC apresenta muitas vantagens em relação à 1D-GC, entre elas se destaca: um aumento da detecção de picos, o que gera uma melhor resolução, não apenas entre analitos, mas também entre os mesmos e a matriz de origem; um aumento na detectabilidade, devido ao estreitamento das bandas cromatográficas decorrente da modulação, também pode ser considerado

vantajoso; um aumento na sensibilidade e a geração de cromatogramas estruturados que facilitam a identificação de compostos desconhecidos.^{79,84}

Na representação gráfica da GCxGC, o registro do sinal do detector em função do tempo é uma sequência contínua dos cromatogramas curtos para cada fração eluída na segunda dimensão. Dando seguimento a esses registros digitalizados associados ao período de modulação, são construídos os gráficos tridimensionais do sinal do detector versus tempo de retenção na primeira dimensão (1t_R) eixo x, versus tempo de retenção na segunda dimensão (2t_R) eixo y, e um terceiro eixo z representa a intensidade do sinal gerado pelo detector.⁷⁹

A **Figura 4** apresenta o processo de aquisição de dados GCxGC que pode ser observado utilizando como exemplo um pico largo, que corresponde a três analitos não separados na primeira dimensão (A). Esta banda é amostrada e injetada na segunda coluna na forma de pulsos estreitos e periódicos pelo modulador. Cada pico eluído da primeira coluna é fatiado de três a quatro vezes ou mais, dependendo da demanda analítica em um sistema cromatográfico, o que resulta na formação de no mínimo, três cromatogramas consecutivos da separação ocorrida na segunda dimensão (B). Cada cromatograma individual da segunda dimensão é fatiado e disposto lado a lado (C) e, através do software, ocorre a transformação dos dados brutos em diagramas bidimensionais ($^1t_R \times ^2t_R$) (D e E) a partir deles é gerado o diagrama tridimensional (F). A altura dos picos do diagrama tridimensional é representada por linhas de contornos (E) ou por uma escala de cores (D), em diagramas bidimensionais.

A técnica GCxGC permite a utilização de diferentes detectores para separação e identificação de compostos. O TOFMS (detector de espectrometria de massas por tempo de voo, do inglês *Time Of Flight Mass Spectrometry*) tem sido o sistema de detecção muito utilizado para a análise de bio-óleos. A eficiência é devida a possibilidade de obtenção de mais de 100 espectros de massas por segundo, sendo esta uma taxa de aquisição compatível com a rapidez de separação da segunda coluna também por apresentar vantagem de produzir espectros onde a totalidade de íons é coletada ao mesmo tempo, garantindo que todas as razões dos íons sejam constantes ao longo do pico cromatográfico.^{47,79,84}

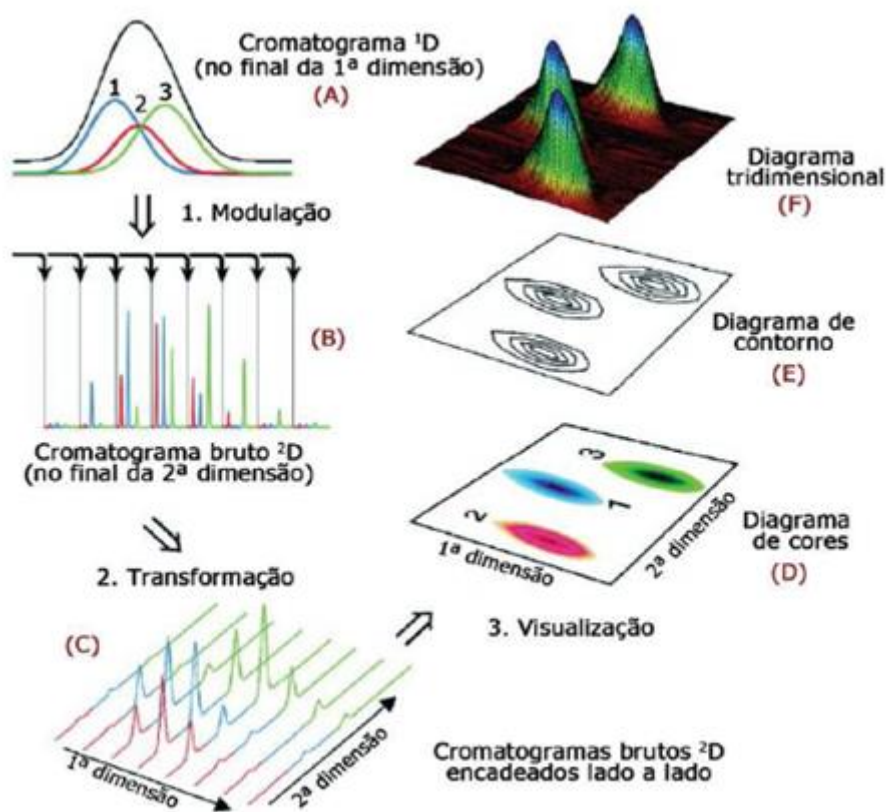


Figura 4: representação esquemática do registro dos dados obtidos por GCxGC (adaptado de Moraes, 2012)

2.4.3. Índices de Retenção

Apesar das técnicas cromatográficas serem poderosas ferramentas em análise qualitativa, muitas vezes as bibliotecas utilizadas podem não ser completas ou eficientes para caracterizar completamente alguns compostos. Sendo assim, o índice de retenção pode auxiliar neste propósito, evitando uma identificação equivocada. O índice de retenção de um componente é um número, obtido por interpolação, relacionando o tempo de retenção do componente em estudo com o tempo de retenção de dois padrões (geralmente hidrocarbonetos) eluídos antes e após o pico do composto de interesse.¹⁰⁸

O uso de índices de retenção foi desenvolvido originalmente por Kovats para análise isotérmica e modificado por Van Den Dool e Kratz para a análise com programação linear de temperatura (LTPRI do inglês *Linear Temperature Programmed Retention Indexes*).

Os usuários de GC-MS tendem freqüentemente a confiar simplesmente na biblioteca de espectro de massas na identificação de compostos, mas devido à complexidade das matrizes e à ineficiência nas técnicas de extração, ao usar o LTPRI este processo é bastante aprimorado.¹⁰⁸

O LTPRI é calculado pela seguinte equação:

$$\text{Equação (1):} \quad LPTRI = 100n + 100 \left[\frac{R_{T(i)} - R_{T(n)}}{R_{T(n+1)} - R_{T(n)}} \right]$$

Onde R_T é o tempo de retenção, o símbolo i representa o analito, n é o número de átomos de carbono do alcano inferior retida padrão e $n+1$ é o número de átomos de carbono do alcano normal mais retido após o analito i .¹⁰⁸

2.5. ESTADO DA ARTE – REVISÃO DA LITERATURA

Abaixo estão descritos os trabalhos mais representativos envolvendo a caracterização e reutilização da matéria prima café, assim como subprodutos de sua utilização (borra).

Zuorro & Lavecchia (2011) utilizaram a borra residual do café para investigação de uma fonte potencial de compostos fenólicos e energia. A caracterização preliminar de duas amostras coletadas destes materiais forneceu um conteúdo fenólico total de 17,75 mg GAE/g para a amostra 1 e 21,56 mg GAE/g (mg equivalentes de ácido gálico - do inglês *Gallic Acid Equivalents* - por grama de amostra) para a amostra 2. Um procedimento de extração utilizando etanol aquoso como solvente e sob condições de temperatura moderadas foi desenvolvido e testado e, sob as melhores condições, mais de 90 % dos compostos fenólicos dos resíduos dos materiais de partida foram recuperados. Os valores caloríficos dos dois resíduos de café foram 23,72 MJ / kg (amostra 1) e 24,07 MJ / kg (amostra 2). Eles foram apenas marginalmente afetados pela operação de extração, que indica a possibilidade de integrar a recuperação de compostos fenólicos com a utilização do resíduo sólido resultante para fins de aquecimento.

Mussatto *et al.*, (2010) desenvolveram um trabalho onde a borra residual do café foi caracterizada quimicamente e, posteriormente, submetida a uma hidrólise ácida diluída com o objetivo de recuperar os açúcares da hemicelulose. Os resultados encontrados apontaram a borra residual do café como rica em açúcares 45,3%, entre as quais, hemicelulose (constituído por manose, galactose e arabinose) e celulose (homopolímero de glicose) correspondendo a 36,7% e 8,6%, respectivamente.

No experimento de Bok *et al.*,(2012), a borra de café foi escolhida como matéria-prima para a pirólise rápida, com o objetivo de estudar as características de rendimento do produto e qualidade do bio-óleo dependendo das temperaturas de reação variando entre 673 K e 873 K. Além disso, o poder calorífico superior, o conteúdo de água, viscosidade, pH, densidade, cinzas e o resíduo sólido do recolhido foram analisados. A partir do resultado, a temperatura da reação foi a variável mais importante na pirólise rápida de borras de café, influenciando significativamente a produção de produtos. O maior rendimento de bio-óleo (54,85%) foi obtido a 823 K. Além disso, as características do bio-óleo foram analisadas de acordo com as variações das condições experimentais.

Bedmutha *et al.*(2011) desenvolveram uma técnica para caracterizar o bio-óleo produzido a partir da pirólise rápida da borra de café seca para fim de testar suas características quanto à atividade bactericida e pesticida. A pirólise foi realizada em cinco diferentes temperaturas de 400°C a 600°C e a um tempo de residência de vapor de 5 s. As tendências indicaram um forte efeito da temperatura sobre a produção de bio-óleo. O rendimento mais elevado de bio-óleo (43,8%) foi obtido na temperatura de 500°C. Gases foram analisados utilizando cromatografia a gás com espectrômetro de massas (GC-MS). Rendimento de gás aumentou de 17,6% em 400 °C para 32,1% em 600 °C. O rendimento das cinzas diminuiu de 35,2% a 400 °C para 19,6% em 600 °C.

Cada um dos bio-óleos produzidos entre 400 e 600°C foram testados para atividade bactericida e inseticida contra pragas encontradas em plantas no Canadá que atualmente requerem opções de controle melhoradas. O bio-óleo mostrou atividade significativa para duas bactérias (*Streptomyces sarna* e *Clavibacter michiganensis* subsp. *michiganensis*) e um inseto, o Colorado Potato Beetle (*Leptinotarsa decemlineata* Say). O bio-óleo foi fracionado e testado para a

actividade bactericida e insecticida. As frações mais ativas foram analisadas por GC-MS. Enquanto alguns compostos do bio-óleo foram ativos contra ambos, insetos e bactérias, o bio-óleo da borra de café, também continha produtos químicos que forneciam atividade adicional insecticida sem atividade bactericida.

EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Amostras

A borra de café residual foi cedida pela lanchonete da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Campus do Vale, Porto Alegre, Brasil. Esta borra do café foi previamente liofilizada para a realização das pirólises, e utilizada sem nenhum outro tratamento.

3.1.2 Reagentes, Solventes, Padrões

Os reagentes utilizados foram de grau analítico, das marcas Merck[®] ou equivalentes. Os padrões cromatográficos foram adquiridos da Sigma-Aldrich[®] com pureza superior a 99%. Os gases utilizados para as análises cromatográficas (He, H₂, N₂ e Ar sintético com pureza superior a 99%).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ E DO RESÍDUO SÓLIDO DA PIRÓLISE

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Usou-se um aparelho TGA-Q5000-IR acoplado ao espectrometro de infravermelho Nicolet 6700 THERMO, instalado na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, para a realização das análises de TGA da amostra de borra de café usada neste trabalho. A análise foi realizada a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ a partir de uma temperatura de 25 °C a 1000 °C, sob um fluxo de N₂ de 25 mL min⁻¹, em cadinho de platina.

3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

Para a análise por infravermelho foram utilizadas pastilhas de KBr em espectrômetro de infravermelho modelo VARIAN 640-IR na faixa espectral de 4000 a 375 cm^{-1} , com a resolução de 4 cm^{-1} .

3.3. PIRÓLISE RÁPIDA

3.3.1 Equipamento

Para a realização da pirólise rápida, foi utilizado um forno tubular e um reator de quartzo, construídos no Instituto de Física da UFRGS, com a finalidade da obtenção dos produtos líquidos e sólidos, resultantes da pirólise de resíduo da borra do café.

O forno tem diâmetro de 40 mm, comprimento de 200 mm, controlador de temperatura do tipo N-480 Novus com termopar tipo K, Relé de estado sólido (eletro-ímã que tem como função abrir e fechar contatos elétricos a fim de estabelecer ou interromper circuitos), potência de 1,7 kW, voltagem de 220 V, para suportar temperatura máxima de 1050 °C. A carcaça é de ferro e pintura epóxi com revestimento térmico de massa refratária e resistência do tipo Kanthal. Trata-se de um forno fixo, refratário, aquecido eletricamente por resistência a qual se encontra na parte interna do forno. Possui também, opções para trabalhar com dois controladores de temperatura, um dentro do forno e outro na parte interna do reator. A **Figura 5** mostra um esquema completo do forno de pirólise com reator em quartzo e o sistema dividido em partes para melhor compreensão do processo.

Utilizou-se um reator de quartzo que resiste a altas temperaturas (maior que 1000 °C), que é dividido em três partes conectadas, de acordo com a **Figura 5(c)**. Os vapores são condensados através de um condensador de vidro. Estes foram construídos na oficina de vidros do Instituto de Química da UFRGS. O sistema comporta um medidor de N_2 gasoso, um termopar para medição da temperatura interna da amostra, uma saída para gases e um tubo coletor de produto líquido condensado (bio-óleo).

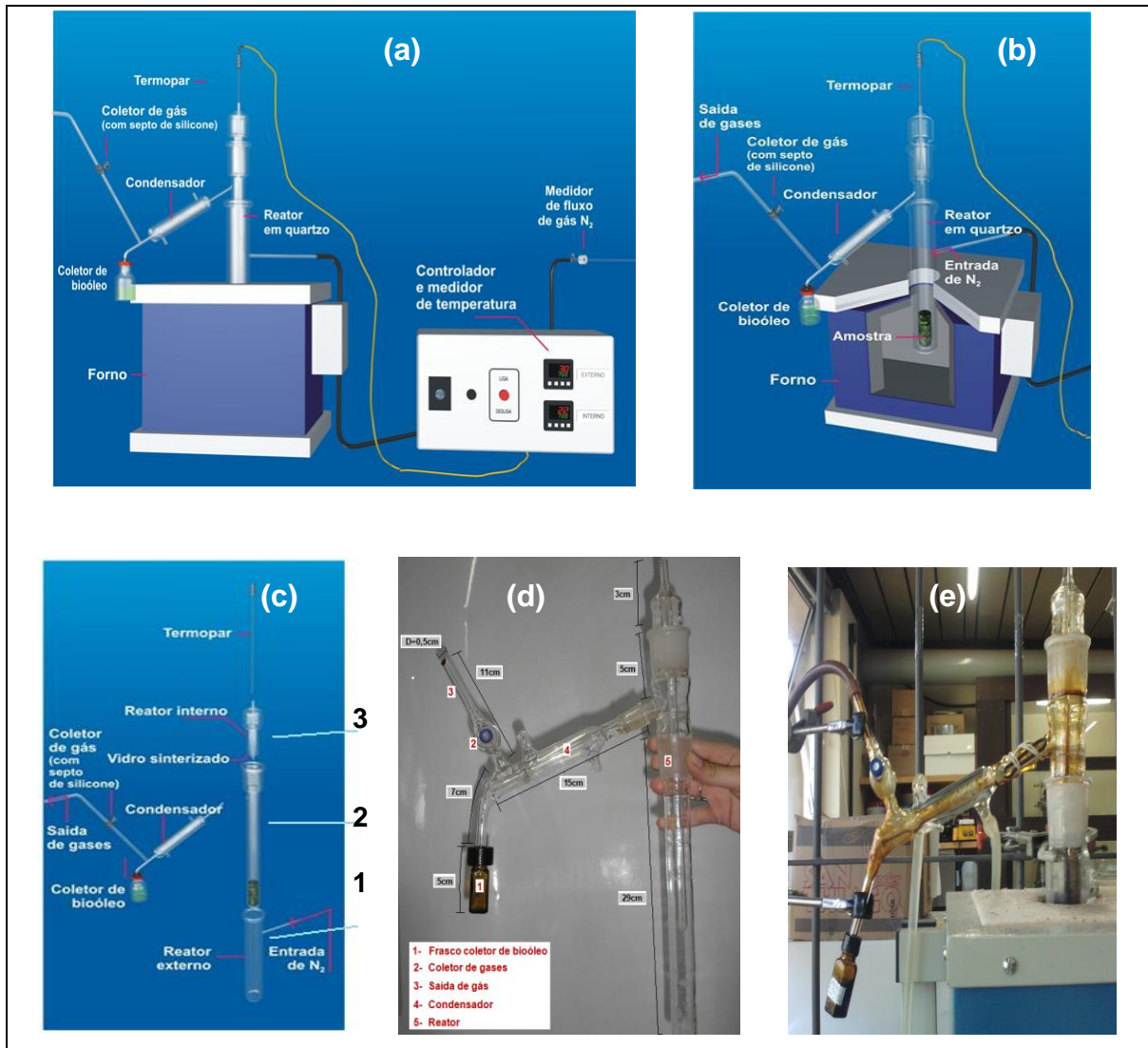


Figura 5: (a) Equipamento de Pirólise; (b) Desenho do reator dentro do forno de pirólise; (c) Desenho discriminando as partes do reator de quartzo; (d) Foto do reator com as dimensões do mesmo e (e) Foto de um experimento de pirólise em andamento (adaptado da referência Onorevoli, 2012).

3.3.2 Procedimento Experimental

O procedimento de pirólise baseou-se no estudo de Martins *et al.*, (2007) com algumas modificações, baseadas nos trabalhos de Georges (2011), Almeida (2010) e Bedmutha *et al.*, (2011). O processo foi realizado no laboratório E-202, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em escala de bancada. Foram colocados 10 g de resíduo de borra de café no reator de quartzo (**Figura 5 (b)**) com uma tela de aço para reter a amostra no reator,

evitando sua saída pelos orifícios abertos para a passagem do fluxo de gás. Após o encaixe das três peças do reator (**1, 2 e 3**), mostradas na **Figura 5(c)** inseriu-se o mesmo dentro do forno refratário, conforme a **Figura 5(b)**.

Após o reator ser colocado dentro do forno, ele foi conectado ao condensador e às outras partes. Depois, abriu-se a válvula controladora de gás (N_2), com o fluxo de 1 mL min^{-1} . O gás nitrogênio entra no reator (**1**), passando pelos orifícios no fundo da parte interna do reator (**2**), ao mesmo tempo fixaram-se as variáveis de temperatura da pirólise e velocidade de aquecimento do forno no controlador e medidor de temperatura. À medida que a temperatura aumenta, o resíduo da borra de café vai sendo pirolisado, e seus vapores, juntamente com o bio óleo, são carregados pela passagem do gás nitrogênio. Os mesmos passam por um condensador (com circulação de água gelada - $T \approx 5 \text{ }^\circ\text{C}$), a fim de proporcionar a condensação dos gases, os quais são recolhidos no frasco coletor. A taxa de aquecimento utilizada foi de $100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até alcançar as respectivas temperaturas de 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850 $^\circ\text{C}$, permanecendo por 15 minutos. O experimento completo tem uma duração de, aproximadamente, 30 minutos. Na **Figura 5(e)** tem-se uma foto do procedimento de pirólise durante uma corrida onde se percebe a coloração amarelada dos vapores de bio-óleo condensando e sendo coletados no frasco.

3.3.3 Caracterização dos Produtos da Pirólise: Bio-óleo

3.3.1 Rendimento em massa de bio-óleo

O rendimento de bio-óleo obtido nas pirólises foi determinado pela diferença entre as massas do frasco cheio com o bio-óleo e vazio, previamente pesado. O rendimento em bio-óleo bruto foi calculado conforme a expressão abaixo, considerando-se inclusive a água presente neste produto líquido. Alguns erros estão incluídos nesta medida, visto que é inevitável que parte do bio-óleo bruto fique retida nas paredes do reator, o que acarreta na diminuição do rendimento. Além disso, a pesagem da água presente no bio-óleo também é uma fonte de erro. Posteriormente, retira-se a água do bio-óleo e calcula-se o rendimento em bio-óleo seco.

$$\text{Rendimento em bio-óleo bruto (\%)} = \frac{\text{massa de bio-óleo} \times 100}{\text{massa de amostra}}$$

3.3.2 Extração da Água

Como o bio-óleo se apresenta misturado com a água produzida no processo de pirólise, fez-se necessária uma etapa de separação do bio-óleo usando extração líquido-líquido, que foi realizada em funil de separação de 25 mL.

Primeiramente, adicionou-se 6 mL de solução aquosa de NaCl 10% no frasco que contém o bio-óleo e agitou-se. Após, colocou-se a amostra no funil de separação e foi adicionado 6 mL de diclorometano (DCM). Agitou-se novamente e aguardou-se a separação de fases. Descartou-se a fase aquosa e a fase orgânica foi considerada como bio-óleo. Esse procedimento foi repetido três vezes.

As alíquotas obtidas com DCM foram misturadas e a umidade residual foi retirada pela adição de sulfato de sódio anidro (ativado previamente em forno a 200°C por 12 h). Após esse procedimento, a amostra foi filtrada através de papel filtro e colocada em frasco âmbar, previamente pesado. O solvente contido na amostra foi evaporado à temperatura ambiente até a concentração para posterior análise cromatográfica. O rendimento em bio-óleo seco foi calculado novamente.

3.3.3.3 Fracionamento do Bio-óleo sob alta pressão

O fracionamento sob altas pressões do bio-óleo foi realizado no NUESC da Universidade Tiradentes, Aracaju, SE.

A unidade de fracionamento é composta por uma Bomba de seringa Teledine isco 500 D, Bomba isocrática LABALLIANCE série 3, Válvula hip que suporta até 12.000 psi, 2 chack valve (válvula de via única), 1 transdutor de pressão volume 0, 1 manta aquecedora, 3 válvulas de esfera de 16.000 psi e banho termostático (conforme **Figura 6**).

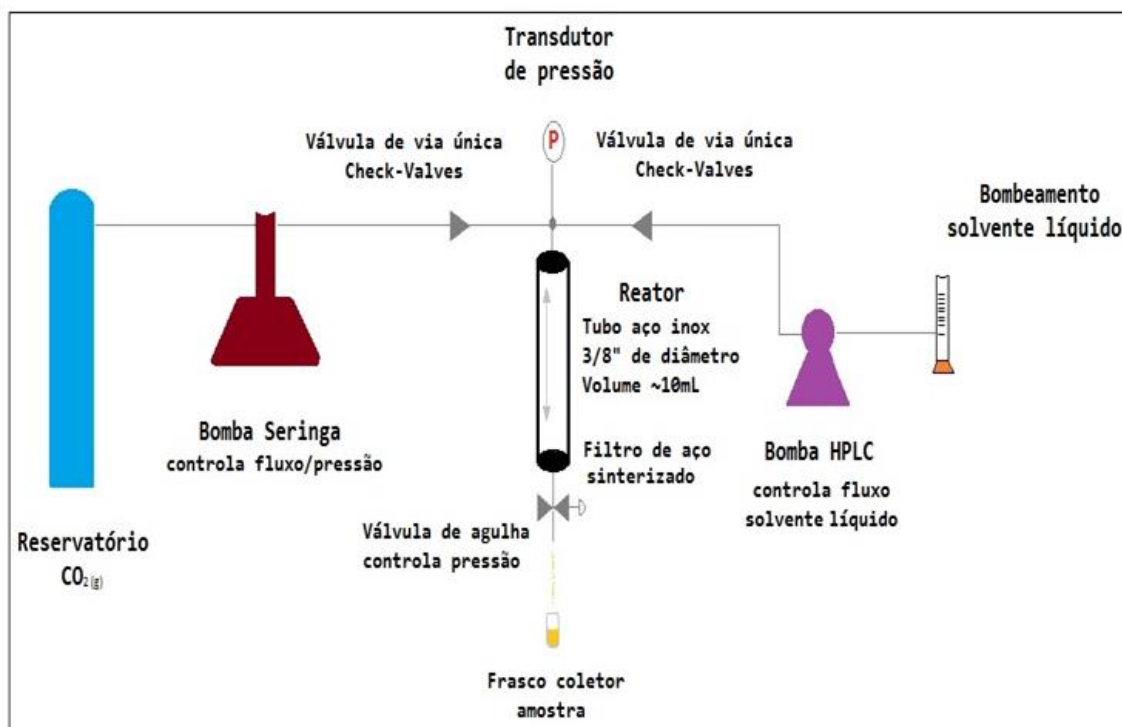


Figura 6: Esquema representativo da unidade de fracionamento cromatográfico usado. Fonte: Gomes, C. B. (2013)

Utilizou-se uma coluna semi-preparativa empacotada manualmente com Sílica Gel 60, para cromatografia em coluna (0,063 mm (+ 230 mesh) Alemanha-Macherey – Nagel. Foi usado o CO₂ como gás pressurizador e primeiro solvente de extração e adicionados os demais solventes: hexano, acetato de etila e etanol, em uma sequência de eluição visando a separação do maior número de compostos em frações distintas.

3.8.3.3 Caracterização do Bio-Óleo e frações por GC/qMS

Para a identificação dos compostos constituintes do bio-óleo utilizou-se o cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/qMS), (QP2010 plus, Shimadzu, Tóquio, Japão) equipado com um auto injetor (split/splitless) (AOC20i) utilizando-se uma coluna DB-5 (poli-dimetil-siloxano com 5% de grupos fenila) com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de fase estacionária. As temperaturas do injetor e da interface foram mantidas a 280°C. A temperatura inicial do forno foi de 60 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹, até 290 °C, permanecendo nesta

temperatura por 10 minutos. Usou-se injeção de 1 μL , no modo splitless, com Hélio com gás de arraste a um fluxo de 1 mL/min. Os dados obtidos foram tratados usando o software GCMS Solution.

3.8.3.4 Caracterização do Bio-Óleo por GC \times GC/TOFMS

Os bio-óleos obtidos nas melhores condições de pirólise (3 amostras) foram também caracterizados por cromatografia gasosa bidimensional abrangente, com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC \times GC/TOFMS), com a finalidade de identificar componentes complexos, não identificados por GC/MS, devido à menor capacidade de picos e resolução daquele sistema.

O equipamento usado foi um Agilent 6890N/ PEGASUS IV LECO, com injetor tipo *split/splitless* e modulador criogênico com quatro jatos (quadriJet) com N_2 , resfriado por nitrogênio líquido e amostrador automático CTC-CombiPal CTC Analytics.

O conjunto de colunas utilizado foi: 1^a dimensão: coluna DB-5 (polidimetil siloxano com 5 % de grupos fenila - 60 m x 0,25 mm x 0,25 μm); 2^a dimensão: coluna DB-17 ms (Polidimetilsiloxano com 50% de grupos - 2,15 m x 0,18 mm x 0,18 μm). Os demais parâmetros cromatográficos estão apresentados na **Tabela I**.

Tabela I: Parâmetros utilizados no GC \times GC/TOFMS para análise de bio-óleo da borra de café.

Parâmetros	Condições
Modo de injeção	Splitless
Volume injetado	1 μL
Período de modulação	8 segundos
Temperatura do injetor e da fonte de íons	280 °C
Rampa de temperatura (1D)	60 °C (1 min) – 3 °C/min – 280 °C (10 min)
ΔT (fornos)	5 °C
Gás de arraste / fluxo	He / 1,0 mL min ⁻¹
Taxa de aquisição de espectros	100 espectros s ⁻¹
Energia	70 eV
Faixa de massas analisável	40 a 450 Daltons

3.8.3.5 Tratamento de Dados

Para o tratamento dos dados mono e bidimensionais, foram utilizados os softwares GCMS Solutions 2.6 (Shimadzu, Japão) e Chromatof (LECO), respectivamente.

Na 1D-GC, após a integração dos picos, realizada pelo software, a identificação dos compostos presentes no bio-óleo da borra residual do café foi efetivada através da comparação dos índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI), obtidos experimentalmente com aqueles reportados na literatura científica. Para tanto, foram utilizadas uma mistura de alcanos lineares ($C_6 - C_{30}$) e a equação de Van den Dool e Kratz.¹⁰⁶

A partir das injeções realizadas no GC/qMS e GC×GC/TOFMS o processamento dos dados obtidos foi realizado através do software GCMS solution (marca Shimadzu), e ChromaTOF efetuando uma análise detalhada de cada componente, avaliando seu tempo de retenção, a similaridade, a área, o peso molecular, a fórmula, a estrutura e a função orgânica comparando com os espectros de massas e o banco de dados gerados pela biblioteca do equipamento. Nesta avaliação foram desconsiderados picos de solvente, de sangria de coluna e compostos não identificados pelo processamento do software quando comparados com a literatura. As cadeias carbônicas acíclicas ou cíclicas ramificadas apresentam dificuldades em definir exatamente a localização dessas ramificações ou a posição exata do substituinte no anel, por isso foram expressos de forma simplificada, considerando-se apenas o número total de carbonos, hidrogênios e a função orgânica a qual o composto pertence.

Por exemplo a letra C seguido de um índice numérico expressa o número de carbonos na cadeia lateral. Estes dados foram transferidos para o programa Microsoft ExcelTM e foi recalculada a área percentual de cada composto presente na amostra em relação a área total dos compostos. Essa análise pelas áreas percentuais fornece uma estimativa semi-quantitativa, pois pela falta de padrões não foi possível definir o fator de resposta, ou seja, a relação entre concentração e área dos picos detectados. Neste programa, cada componente de bio-óleo foi avaliado de acordo com seu grupo funcional e classificado em uma família, tornando possível identificar tentativamente todas as classes químicas e seu

percentual presente no bio-óleo. A identificação “*tentativa*” é assim chamada por usar apenas a comparação com a biblioteca e não fazer uso de padrões.

3.9. RESUMO GERAL DO TRABALHO EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO

Um organograma com um resumo de todo o trabalho experimental desenvolvido nesta Dissertação está apresentado na **Figura 7**.

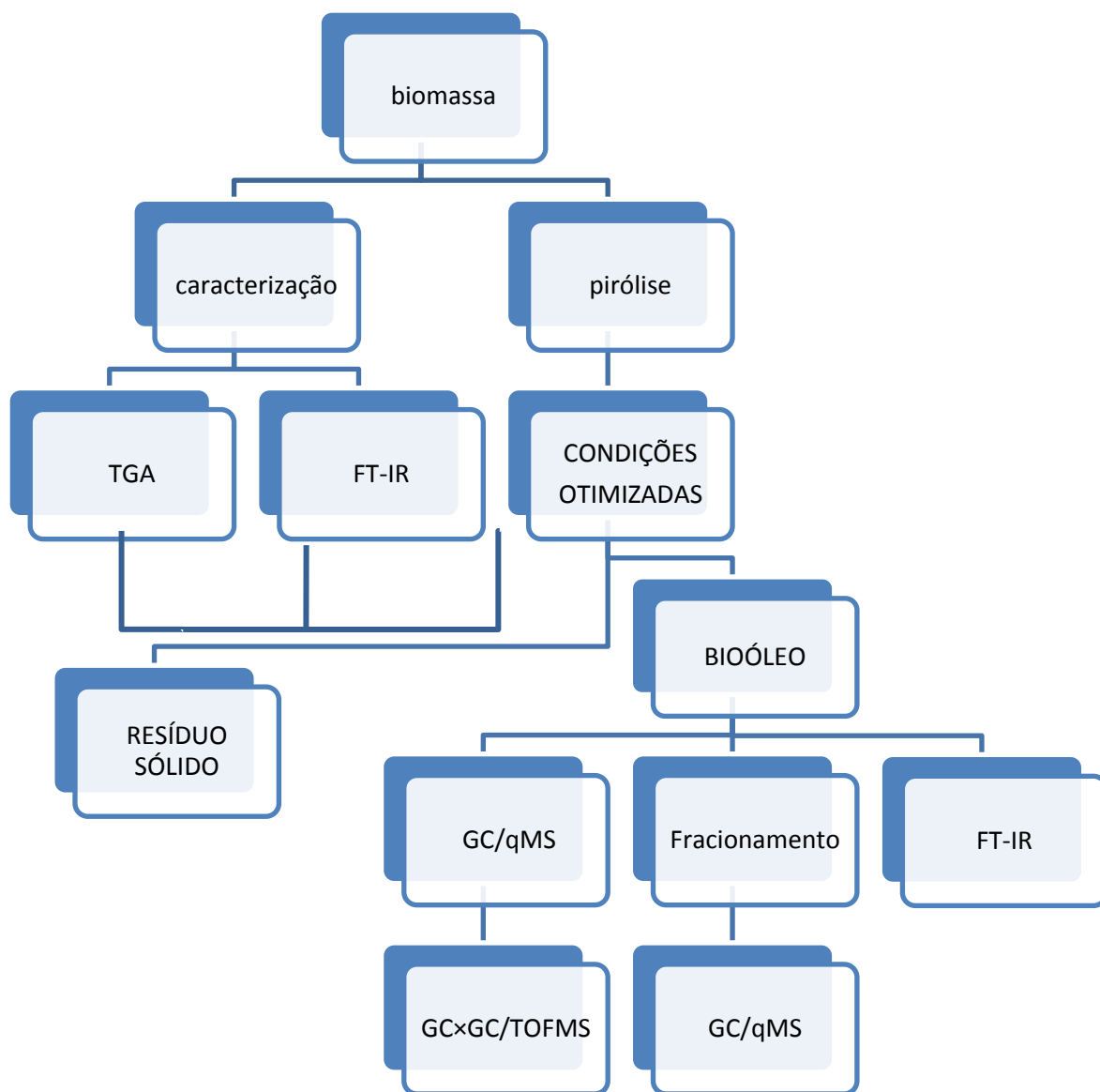


Figura 7: Organograma do trabalho experimental desenvolvido nesta Dissertação

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DA AMOSTRA DE BORRA DE CAFÉ: TGA e FT-IR.

Amostras da borra residual de café foram analisadas por Análise Termo Gravimétrica (TGA, do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*) e (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*), a fim de caracterizar os principais grupos funcionais presentes na amostra, e prever faixas de temperatura onde ocorrem perdas significativas de massa por transformações térmicas.

A **Figura 8** apresenta o espectro correspondente ao FT-IR da borra residual de café, onde estão assinalados os grupos funcionais responsáveis pelas principais absorções encontradas no espectro, as quais se referem a grupamentos OH, CH, e CO. As bandas de OH ($3300 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) e de carbonilas ($1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) podem ser representativas de carboidratos, aldeídos, cetonas e ácidos graxos. As absorções características de bandas de CH ($2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) são mais genéricas, pois podem referir-se a todos os compostos orgânicos nos quais os radicais hidrocarboônicos se apresentem. Neste contexto, esta análise é útil apenas para indicar a presença de compostos oxigenados em grande quantidade na amostra.

Na **Figura 9**, tem-se o gráfico correspondente à TGA realizada na borra residual de café, onde estão dispostas as perdas de massa mais representativas.

A primeira perda até temperatura de 150°C pode ser atribuída à água e CO_2 , correspondendo a cerca de 7%. Posteriormente as demais estão relacionadas aos constituintes das biomassas, hemicelulose, celulose e lignina (Parthasarathy et al., 2012). Entre esses a decomposição térmica da hemicelulose ocorre principalmente em baixas temperaturas 200°C a 350°C . Na amostra observa-se uma perda de 39%, onde começa a ocorrer a decomposição da matéria orgânica com a saída dos compostos mais voláteis. A celulose que se decompõe entre 260°C a 430°C , representado uma perda de 32%, continuando a queima dos compostos semi-voláteis.

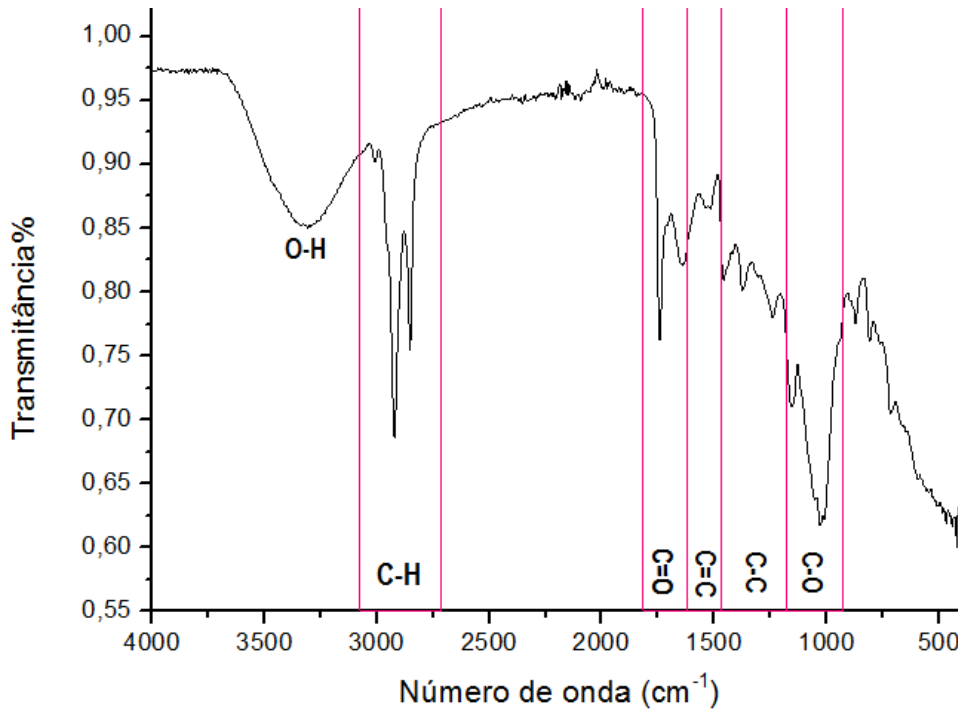


Figura 8: Espectro de Infravermelho para borra residual do café

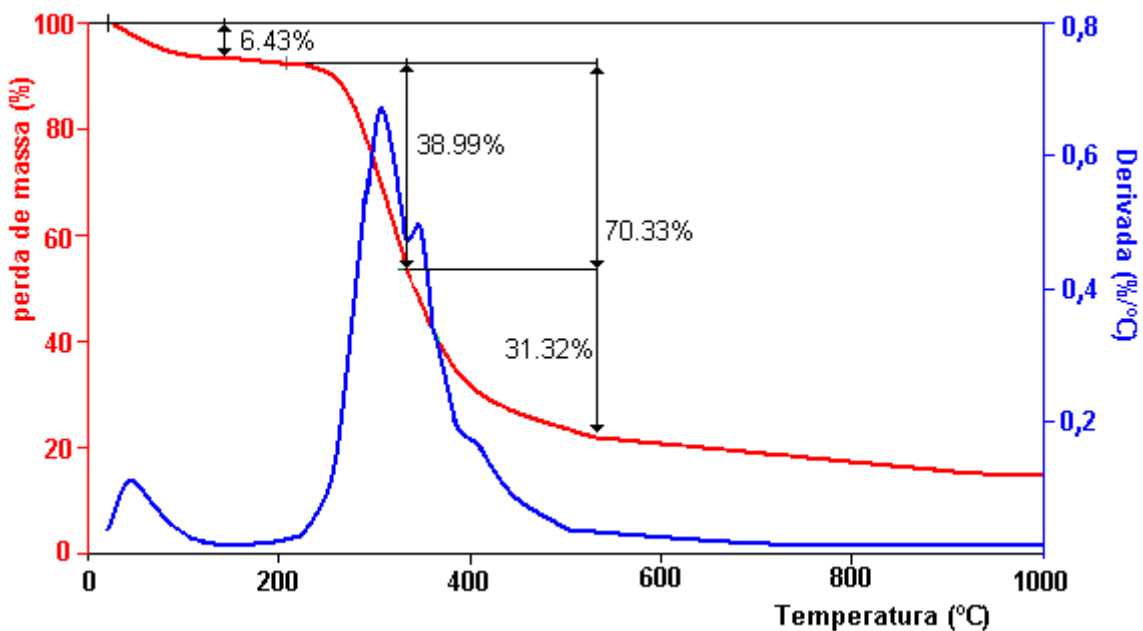


Figura 9: Análise Termogravimétrica (TGA) (em verde) e a sua Derivada (DTG) (em azul) para a amostra de borra residual do café. As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera inerte (N₂).

Para a lignina a decomposição ocorre em uma faixa maior que compreende as temperaturas de 200°C a 500°C.

Comparando-se as temperaturas de decomposição com os dados obtidos nas análises de TGA, pode-se sugerir que a borra residual do café tenha em sua constituição celulose e hemicelulose.

É possível observar que a decomposição térmica até temperatura de 450°C corresponde a 70,3% da massa inicial até temperatura final do TGA (1000°C), portanto a pirólise da biomassa pode ser realizada em temperaturas inferiores a 550°C.

O elevado teor de voláteis e semi-voláteis (~70 %) é um bom indicativo de que esta biomassa pode ser fonte de compostos orgânicos gerados pela sua decomposição térmica em processos como pirólise, hidrogenação ou liquefação. O caminho escolhido neste trabalho foi a pirólise e a partir da análise por TGA pode-se indicar que as temperaturas finais de pirólise entre 400°C e 550°C podem atingir este objetivo, pois nas mesmas foram obtidas significativas perdas de massa.

4.2 PIRÓLISE DA BORRA RESIDUAL DO CAFÉ

A pirólise da borra residual do café foi realizada, mantendo em todos os experimentos, os seguintes parâmetros fixos:

- massa da biomassa utilizada: 10 g,
- taxa de aquecimento = 100 °C/min
- fluxo do gás de arraste (N₂) = 1 mL/min,
- tempo de permanência da biomassa na temperatura máxima = 15 min.

Esta definição de parâmetros (a serem fixados) baseou-se em resultados anteriores de pirólises realizadas no mesmo equipamento com diferentes biomassas^{32,56,84} onde a variação nestes parâmetros não levou a significativas diferenças na qualidade e distribuição dos produtos gerados.

Portanto, variou-se apenas a temperatura para possível observação da influência deste parâmetro no rendimento em bio-óleo e também na composição química deste. Como o bio-óleo está emulsionado com a água produzida durante o processo de pirólise, foi necessária a realização de uma extração líquido-líquido, para separação do bio-óleo e cálculo de rendimento.

Na **Tabela II**, estão apresentados os valores dos rendimentos em massa (y%) para os produtos da pirólise da borra de café a diferentes temperaturas, calculado pela expressão abaixo:

$$y (\%) = \frac{\text{massa de produto}}{\text{massa de biomassa}} \times 100$$

Como se pode observar na **Tabela II**, o melhor rendimento em massa para o bio-óleo ocorreu no experimento à temperatura de 400°C (15,72%), seguido dos experimentos a 550°C (13,33%) e a 850°C (13,32%).

Segundo Jahirul e colaboradores, o aumento da temperatura de pirólise pode ser associado a reações de quebra secundária dos produtos de pirólise o que pode contribuir para o aumento do produto gasoso e possível decréscimo dos demais produtos.⁶⁵ A diminuição do rendimento em carvão com o aumento da temperatura pode também estar relacionada com a decomposição secundária do carvão em altas temperaturas formando gases não condensáveis que podem aumentar o rendimento do produto gasoso e diminuir a proporção de carvão.^{16,27}

Através da análise da **Tabela II** verifica-se que a temperatura final de pirólise influencia de forma significativa nos rendimentos dos produtos líquidos, com maiores rendimentos em bio-óleo a partir da borra residual do café quando a pirólise ocorre à temperatura de 400 °C.

Frente a esse resultado, pode-se confirmar o melhor rendimento para essa temperatura, observando o gráfico de análise termogravimétrica (Figura 8) que desmonstra a perda significativa de massa entre 400°C e 550°C, mostrando que a curva de TGA pode ser um parâmetro usado na definição da temperatura de pirólise da biomassa.

Tabela II: Valores de rendimento em massa (m/m %) para os produtos da pirólise da borra residual de café em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Valores em massa (g)					Rendimento em massa (%)			
	Borra	Bio-óleo Bruto	bio-óleo seco	água	cinza	Bio-óleo	Água	cinzas	perdas
400 °C	10,219	4,317	1,607	2,710	2,463	15,72	26,52	24,10	33,67
450 °C	10,152	3,696	1,155	0,039	2,349	11,37	0,38	23,14	65,11
500 °C	10,054	3,378	1,180	2,392	2,466	12,00	23,79	24,52	39,69
550 °C	10,059	3,948	1,341	2,750	1,092	13,33	27,34	10,85	48,48
600 °C	10,069	3,178	1,026	2,151	2,152	10,00	21,37	21,37	47,26
650 °C	10,471	3,672	1,320	2,352	1,944	12,60	22,46	18,56	46,38
700 °C	10,132	2,941	0,712	2,230	2,209	7,00	22,01	21,80	49,19
750 °C	10,640	3,693	1,127	2,566	1,978	10,58	24,12	18,58	46,72
800 °C	10,170	3,697	1,266	2,431	1,892	12,00	23,90	19,92	44,17
850 °C	10,238	4,219	1,364	2,855	1,828	13,32	27,88	17,85	40,94

Bio-óleo bruto = bio-óleo + fase aquosa; bio-óleo seco = fase orgânica extraída do bio-óleo bruto; massa de água = fase aquosa isolada do bio-óleo bruto, precisão da balança de $\pm 0,0001$.

4.2.1 Análises preliminares dos produtos da pirólise da borra residual do café

4.2.1.1 Determinação do perfil cromatográfico dos bio-óleos (GC/qMS)

Todas as amostras de bio-óleo da borra residual de café, referentes as 10 diferentes temperaturas de pirólise, foram analisadas por cromatografia gasosa monodimensional com detector de espectrometria de massas e analisador quadrupolar (GC/qMS). Os perfis cromatográficos obtidos estão apresentados na **Figura 10**, apenas para efeito de comparação entre as temperaturas de pirólise. O experimento selecionado está analisado em separado.

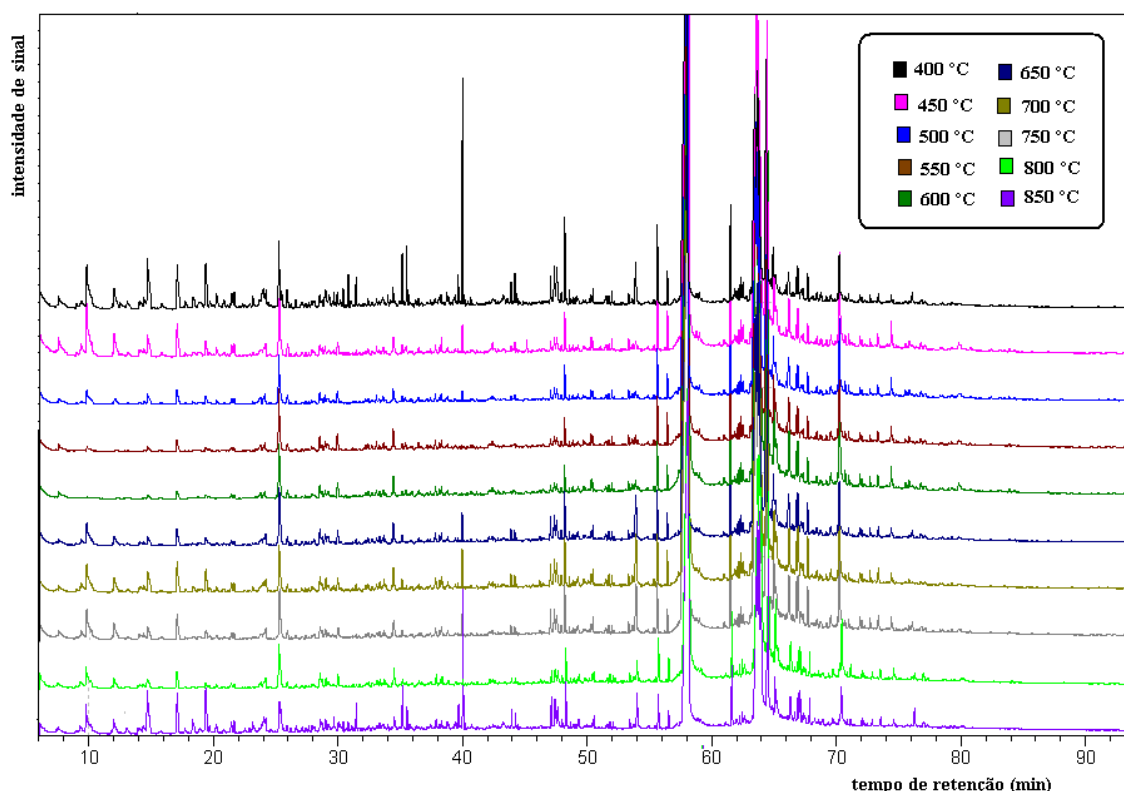


Figura 10: Cromatogramas do Íon Total (TIC), para o bio-óleo da borra residual de café, em 10 diferentes temperaturas. Condições experimentais descritas no item 3.8.3.3 da Parte Experimental

Como se pode observar no Cromatograma da **Figura 10**, às temperaturas que apresentaram melhores perfis cromatográficos (maior número de picos em mesma separação) não são todas equivalentes àquelas que apresentaram um maior rendimento de bio-óleo. De acordo com o cromatograma, pode-se deduzir

que as melhores condições de pirólise foram as temperaturas de 400°C, 650°C e 850°C, onde os picos se encontram mais intensos e bem resolvidos. Os perfis cromatográficos demonstram que as amostras não apresentam diferença qualitativa significativa entre si, porém em algumas temperaturas os picos mostram-se mais intensos, indicando diferenças quantitativas.

Na Figura 11, pode-se observar a comparação entre os cromatogramas, das três melhores condições de pirólise escolhidas.

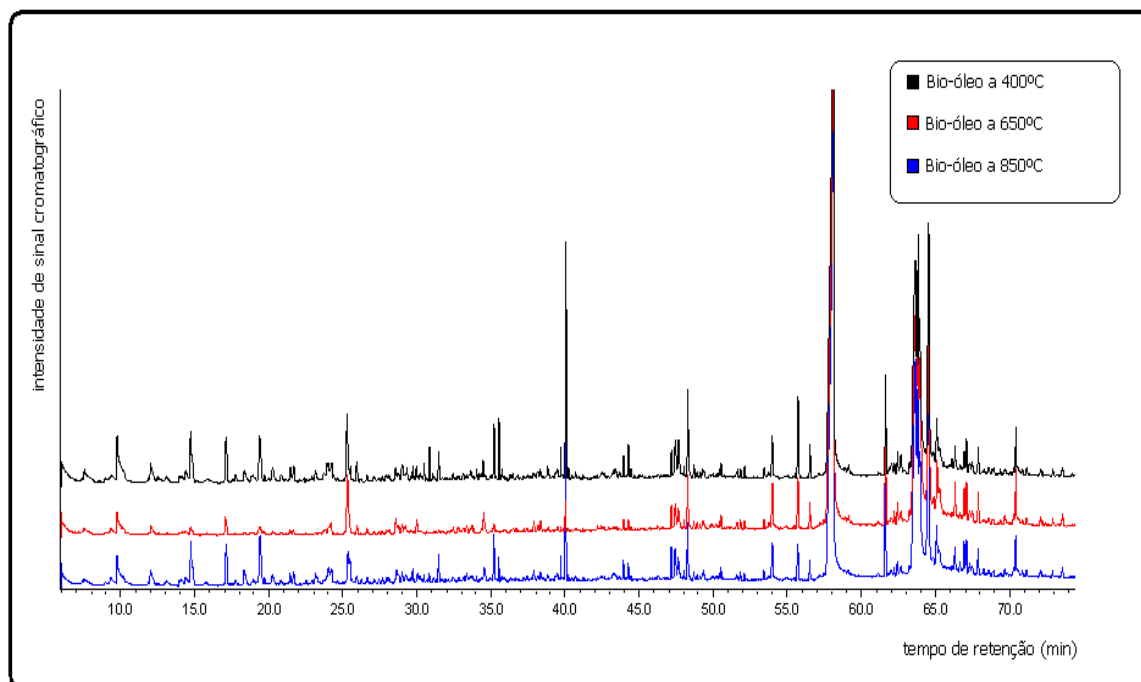


Figura 11: Cromatogramas do Íon Total (TIC), para as três melhores condições de pirólise. *Condições experimentais descritas no item 3.8.3.3 da Parte Experimental*

Como os três bio-oleos apresentaram perfis muito semelhantes, usou-se o critério de rendimento em bio-óleo e optou-se pelo experimento realizado a 400 °C, o qual também significa um ganho energético, pois ocorre a mais baixa temperatura.

4.2.1.2 Análise do bio-óleo por FT-IR

As mesmas amostras de bio-óleos selecionadas por GC/qMS (400, 650 e 850 °C) foram submetidas à análise por FTIR com o objetivo de complementar as informações necessárias para identificação de compostos presentes no bio-óleo e

suas modificações em função do aumento da temperatura de pirólise. Como os bio-óleos apresentaram perfis muito semelhantes nesta análise, optou-se por apresetar apenas o espectro da amostra de bio-óleo obtido a 400 °C, que pode ser visualizado na **Figura 12**.

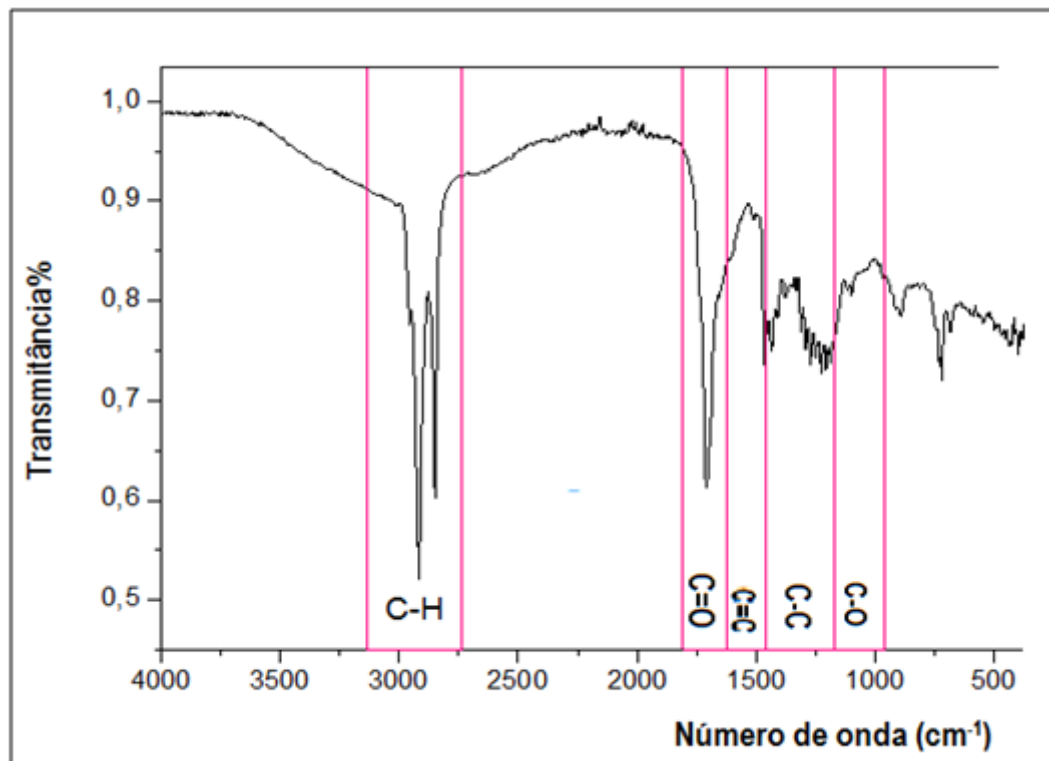


Figura 12: Espectro de infravermelho do bio-óleo da pirólise da borra residual de café, à 400°C.

Nesta Figura estão assinaladas as regiões das principais absorções indentificadas na amostra de bio-óleo, as quais se referem aos grupamentos C-H, dos alcanos e outras moléculas que possuem grupamentos C-H saturado; de carbonilas (C=O) que representam a faixa de absorbância de cetonas e aldeídos, dados como principais componentes deste bio-óleo. A região da ligação C=C, é referente aos compostos aromáticos, como por exemplo fenóis.

A **Figura 13** apresenta a comparação dos espectros de Infravermelho (IR) da borra de café residual (biomassa) e do bio-óleo produzido à 400°C.

Pode-se observar a melhor definição de todas as bandas de absorbância, que pode ser justificado por um isolamento dos compostos orgânicos a partir da matriz sólida. No bio-óleo não se observa a banda O-H, provavelmente devida à água residual da biomassa e que não está presente no bio-óleo.

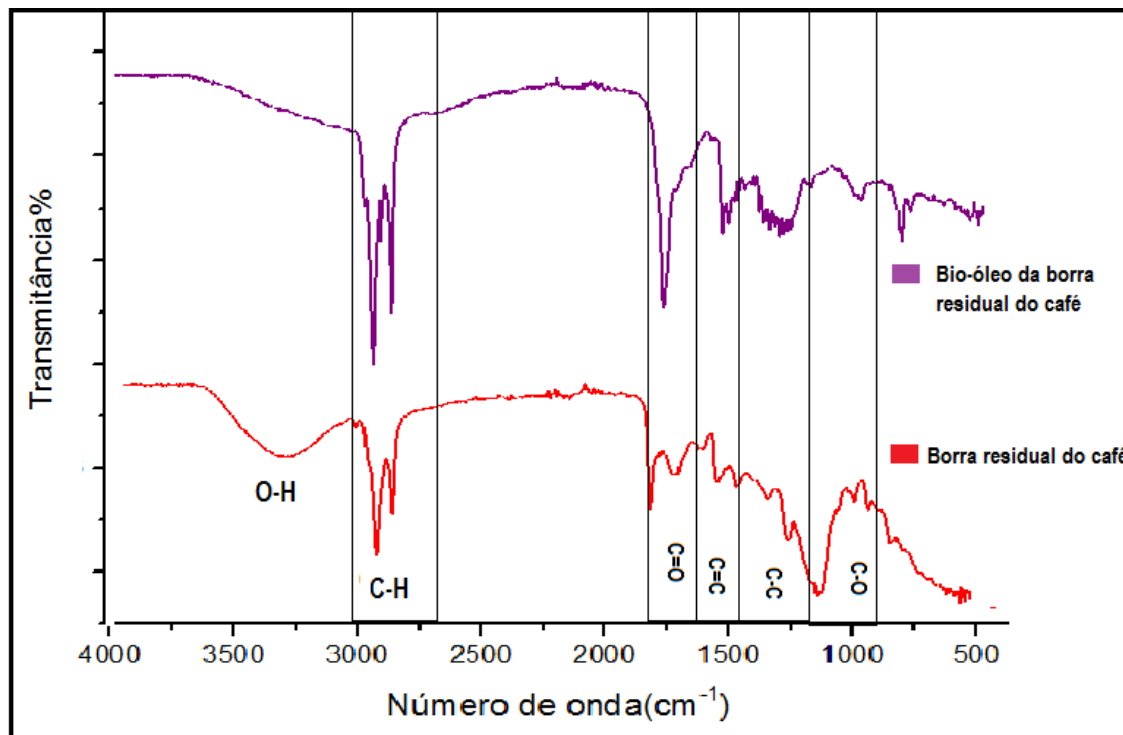


Figura 13: Comparação entre o espectro de infravermelho, da borra residual do café, e do bio-óleo obtido pela pirólise da borra residual na temperatura de 400 °C.

Na **Figura 14** têm-se a comparação entre os espectros de Infravermelho do resíduo sólido resultante dos três experimentos de pirólise selecionados. Pode-se observar a diferença significativa nas bandas de absorbância apresentadas pelo resíduo sólido da pirólise realizada à 400°C **(a)**, 650°C **(b)** e a 850°C **(c)**, provavelmente devido à maior degradação térmica dos componentes orgânicos de maior peso molecular na amostra pirolisada na temperatura mais alta.

Na amostra pirolisada a 400 °C existem compostos orgânicos residuais que não foram completamente pirolisados. Neste caso diz-se que coexistem neste resíduo, carvão e cinzas.

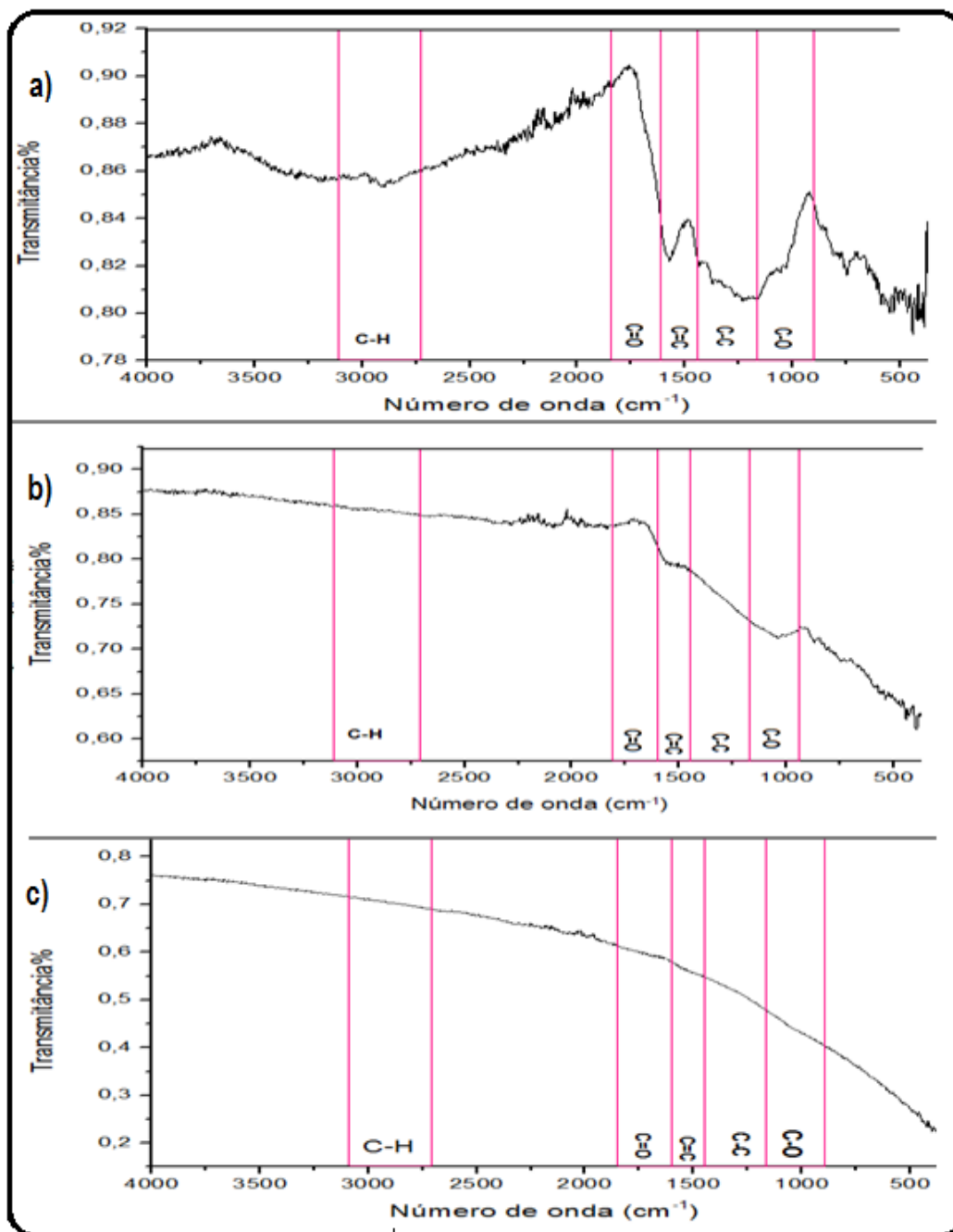


Figura 14: Comparação entre o espectro de infravermelho, do resíduo sólido resultante dos três experimentos de pirólise selecionados, realizados à 400°C (a), 650°C (b) e a 850°C (c),

4.2.2 Caracterização do Bio Óleo

4.2.2.1. Análise Qualitativa e semi-Quantitativa por GC/qMS

A **Figura 15** apresenta o cromatograma do bio-óleo da borra residual do café obtido pela pirólise à 400°C e à 850°C. A identificação e semi-quantificação dos picos está apresentada na **Tabela III**. A identificação baseou-se na biblioteca do equipamento, considerando-se similaridades superiores a 80 %, análise cuidadosa dos espectros de massas e também os índices de retenção, calculados de acordo com a **Equação 1**, relacionando o tempo de retenção do componente em estudo com o do padrão de hidrocarbonetos injetado. Os índices de retenção calculados foram comparados com índices já obtidos na literatura em outros trabalhos. A quantificação foi realizada apenas pela comparação das áreas relativas percentuais dos compostos, por isso diz-se que a análise é somente semi-quantitativa.

O gráfico apresentado na **Figura 16** permite a melhor visualização da distribuição de classes de compostos nos bio-óleos e também a comparação para os constituintes majoritários em cada amostra.

O bio-óleo obtido na temperatura de 400°C apresentou ácidos e hidrocarbonetos como constituintes majoritários com ~34% da área total para os ácidos e ~19% para hidrocarbonetos.

Para o bio-óleo obtido na temperatura de 850°C, os compostos majoritários foram ácidos com ~45% e ésteres com ~12% da área total. O principal componente para ambos bio-óleos caracterizados foi o Ácido n-Hexadecanóico (ácido palmítico - C16:0) com uma área de aproximadamente 23% das amostras.

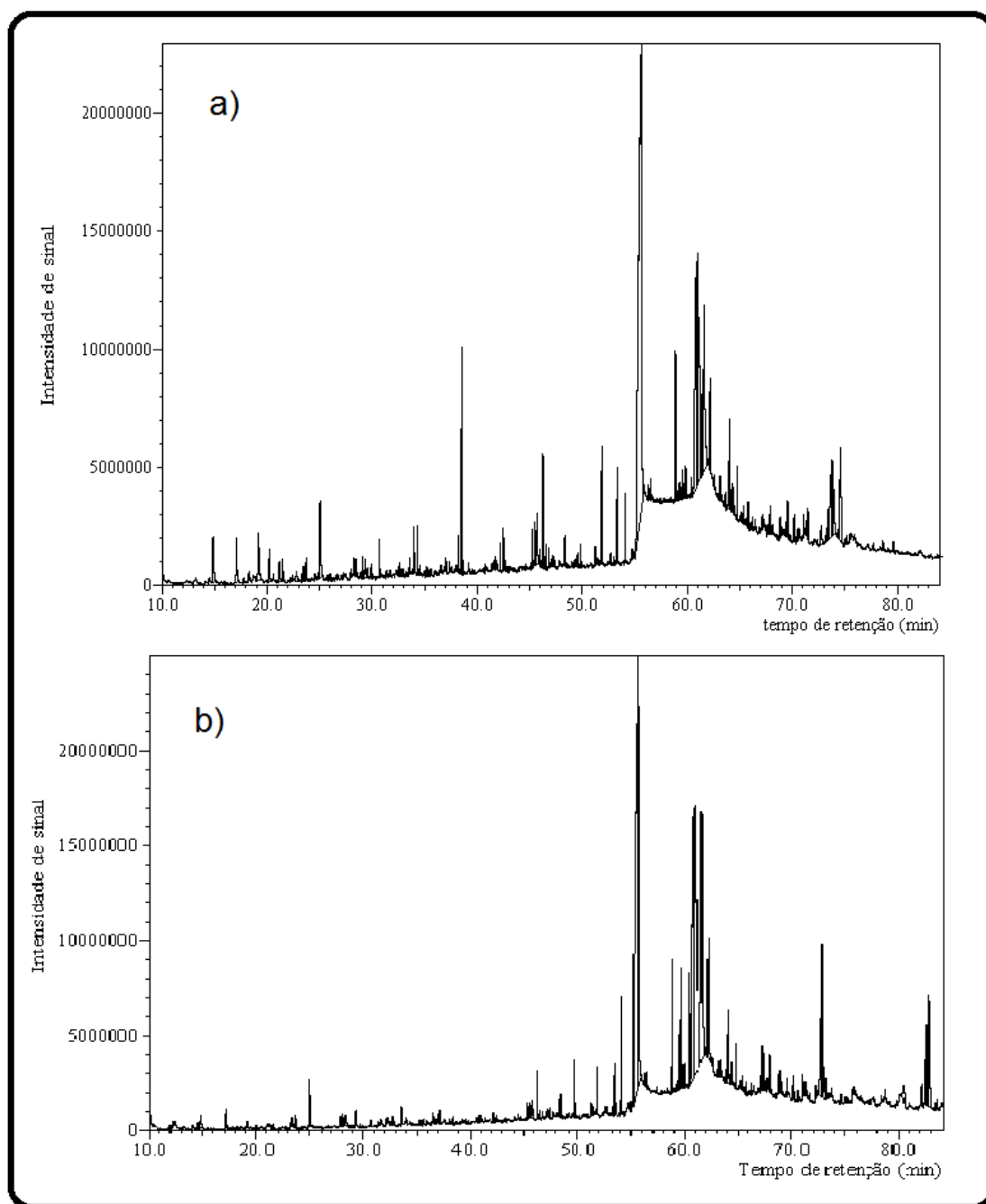


Figura 15: Cromatogramas do Íon Total (GC/qMS) para as amostras de bio-óleos obtidos nas temperaturas de 400°C (a) e 850°C (b).

O café é também considerado uma oleoginosa importante, com teores de gorduras da ordem de 7 a 20%.^{39,51,105} As classes de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos encontradas para os dois bio-óleos estão presentes de forma significativa, indicando que os triglicerídeos do café não foram termodegradados, apenas foi rompida a ligação éster com o glicerol.

Tabela III: Compostos identificados nos bio-óleo da pirólise da borra residual de café, obtidos nas temperaturas de 400°C e 850°C.

tR (médio)	Compostos	FM	IR liter.	400°C			850 °C		
				Área (%)	IR calc.	Δ IR	Área (%)	IR calc.	Δ IR
23,45	Ácido Benzóico	C ₇ H ₆ O ₂	1162	0,34	1162	-	n.d.		
23,81	Ácido Octanóico (C8:0)	C ₈ H ₁₆ O ₂	1170	1,21	1171	1	1,05	1167	3
28,36	Ácido Nonanóico (C9:0)	C ₉ H ₁₈ O ₂	1267	0,99	1267	-	1,47	1266	2
32,66	n Ácido Decanóico (C10:0)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1363	0,21	1363	-	0,13	1363	-
55,61	n Ácido Hexadecanóico (C16:0)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1974	34,11	1974	-	30,99	1973	1
59,85	Ácido Oléico (C18:1)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	2110	n.d.			0,37	2110	
60,91	Ácido Linoléico (C18:2)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	2144	9,03	2143	1	17,57	2148	4
61,63	Ácido Octadecanóico (C18:0)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2170	n.d.			9,41	2170	-
Ácidos				45,89			61,00		
14,07	1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	958	n.d.			0,55	958	
17,77	5-octen-1-ol (z)	C ₈ H ₁₆ O	1048	0,21	1041	7	n.d.		-
24,90	Ciclohexanol, 2 metil-5-(1-metiletil)-, (1α, 2β, 5α,)	C ₁₀ H ₁₈ O	1192	0,09	1192	-	n.d.		-1
Álcoóis				0,31			0,55		
24,82	cis-4-decenal	C ₁₀ H ₁₈ ^o	1192	0,24	1191	1	n.d.		
Aldeídos				0,24			0,00		
12,08	2 metil, 2 ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	910	n.d.			0,37	910	-
17,11	2-hidroxi, 3metil-2-ciclopentenona	C ₆ H ₈ O ₂	1028	2,77	1027	1	3,52	1027	-1
21,19	Maltol	C ₆ H ₆ O ₃	1114	1,68	1114	-	n.d.		
Cetonas				4,44			3,90		

Continuação da Tabela III...

tR (médio)	Compostos	FM	IR liter.	400°C			850 °C		
				Área (%)	IR calc.	Δ IR	Área (%)	IR calc.	Δ IR
14,85	Fenol	C ₆ H ₆ O	976	3,68	976	-	2,99	976	-
19,19	2 Metil Fenol	C ₇ H ₈ O	1071	1,28	1072	-1	1,27	1072	1
19,20	4 Metil Fenol	C ₇ H ₈ O	1072	2,94	1072	-	n.d.		
23,60	3 Etil Fenol	C ₈ H ₁₀ O	1166	0,27	1165	-	0,47	1165	-1
23,69	2,5 Dimetil Fenol	C ₈ H ₁₀ O	1167	0,63	1167	-	n.d.		
29,10	p-Etilguaicol	C ₉ H ₁₂ O ₂	1283	1,21	1283	-	n.d.		
29,11	4 Etil, 2 Metoxi Fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	1283	0,39	1283	-	n.d.		
30,70	2 Metoxi , 4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	1318	0,54	1318	-	n.d.		
25,09	1,2 - Benzenodiol	C ₆ H ₆ O ₂	1197	7,09	1197	-	9,40	1196	
Fenóis				18,01			14,13		
49,62	Ácido tetradecanóico, etil éster	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1794	n.d.			14,69	1794	-
54,10	Acido hexadecanóico, metil éster	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1927	n.d.			1,67	1927	-
Ésteres				0,00			16,36		
29,91	n-Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	1300	0,17	1300	-	n.d.		
34,32	n-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	1400	1,61	1400	-	n.d.		
38,20	1 Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	1493	1,56	1493	-	n.d.		
38,53	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	1500	8,00	1501	1	n.d.		
42,21	1 Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	1593	0,36	1593	-	n.d.		
42,49	n-Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	1600	1,80	1600	-	n.d.		
45,68	8 Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	1680	3,97	1685	-5	n.d.		

Continuação da Tabela III....

t _R (médio)	Compostos	FM	IR liter.	400°C			850 °C		
				Área (%)	IR calc.	Δ IR	Área (%)	IR calc.	Δ IR
46,27	n-Heptadecano	C ₁₇ H ₃₂	1700	4,70	1700	-	n.d.		
49,84	n-Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	1800	0,34	1800	-	n.d.		
53,25	n-Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	1900	2,24	1900	-	3,26	1901	1
59,59	n-Heneicosano	C ₂₁ H ₄₄	2100	0,35	2101	-	n.d.		
56,49	n-Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	2000	0,28	2001	1	n.d.		
Hidrocarbonetos				25,38			3,26		
51,91	Cafeína	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	1850	5,79	1861	-11	0,81	1859	9
Nitrogenados				5,79			0,81		
Nº total de picos em cada amostras de bio-óleo				33			18		

FM = fórmula molecular; t_R = tempo de retenção na primeira dimensão; Área % = percentagem em área ocupado pelo pico cromatográfico correspondente a cada composto e calculado pelo software do equipamento, usado aqui como forma semi-quantitativa de inferir a concentração aproximada de cada composto na amostra; IR calc = índice de retenção calculado para cada composto; IR liter. = índice de retenção encontrado na literatura para o composto tentativamente identificado; Δ IR = IR calc. - IR liter.

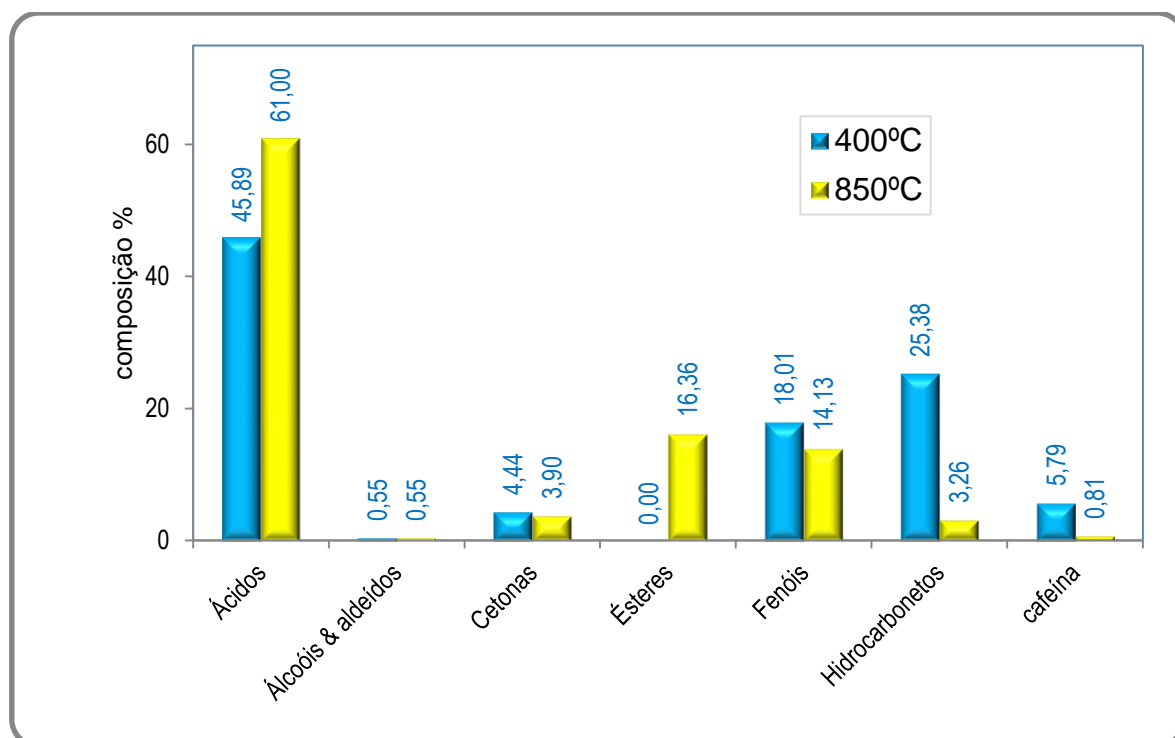


Figura 16: Distribuição comparativa dos compostos majoritários dos bio-óleos obtidos nas temperaturas de 400 °C e 850 °C.

Fonseca e Gutierrez (1971) analisaram o teor e a composição do óleo de 19 variedades do café verde, torrado e também borra caseira, encontrando teores de óleo na borra variando de 7 a 13% constituído majoritariamente por ácido linolêico (C18:2), seguido do ácido palmítico (C16:0). Turatti (2001) extraiu o óleo de café verde e café torrado, encontrando rendimentos de 3 % para o café verde e 10,5% para o café torrado sendo que, para os dois óleos, os ácidos predominantes foram também C16:0 e C18:2. Mais recentemente, Couto e colaboradores (2009) extraíram o óleo de borra de café proveniente do restaurante da Universidade de Lisboa, usando soxhlet (n-hexano como solvente extrator) e encontraram cerca de 18% de óleo constituído por 43,65% de ácido palmítico e 32,45% de ácido linolêico.

Al-Hamamre e colaboradores, (2012) extraíram o óleo de borra de café usando soxhlet e uma seqüência de solventes e concluíram que o melhor solvente é o hexano e o melhor rendimento em óleo foi de 15,3%. Rendimentos semelhantes também foram conseguidos por outros autores.^{20,41,66}

Pode-se observar também, que no bio-óleo obtido na temperatura de 400°C, não foram identificados os ésteres, já na temperatura mais elevada de 850°C, eles são identificados e possuem uma elevada área percentual.

Já no cromatograma de 850°C, não foram encontrados os aldeídos, que aparecem no bio-óleo obtido na temperatura mais baixa de 400°C. Esses fatos podem estar ocorrendo devido à co-eluição ocorrida em várias regiões dos cromatogramas, indicando que uma técnica cromatográfica mais eficiente talvez permita a identificação e quantificação de um número maior de compostos em cada bio-óleo estudado.

4.4.2 Análise Qualitativa e Semi Quantitativa por GC×GC/TOFMS

Visando uma melhor separação cromatográfica e reduzindo possíveis co-eluições ocorridas na análise via cromatografia monodimensional (GC/qMS) utilizou-se a cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massa por tempo de voo (GC×GC/TOFMS). Os dados obtidos foram processados usando o software Chroma TOF da LECO. A identificação tentativa dos compostos foi feita através da comparação dos espectros de massas experimentais com o banco de dados das bibliotecas do equipamento (NIST).

Durante as análises do sistema GC×GC/TOFMS foi possível observar um maior número de compostos detectados em comparação à técnica monodimensional. Este fato se deve à alta sensibilidade da técnica GC×GC e sua maior capacidade de picos.

As **Figuras 17 a 19** apresentam os diagramas bidimensional e tridimensional para as amostras de bio-óleo obtidas a 400°C, 650°C e 850 °C.

Na **Figuras 20 a 24** podemos observar as classes de compostos e sua distribuição espacial nos bio-óleos da borra residual de café através dos gráficos de dispersão.

Estes gráficos são construídos a partir dos tempos de retenção na primeira e na segunda dimensão para compostos tentativamente identificados e permitem a visualização mais clara da distribuição espacial dos diferentes compostos, com a 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.

A identificação completa das três amostras está apresentada na **Tabela** apresentada no **Anexo I**.

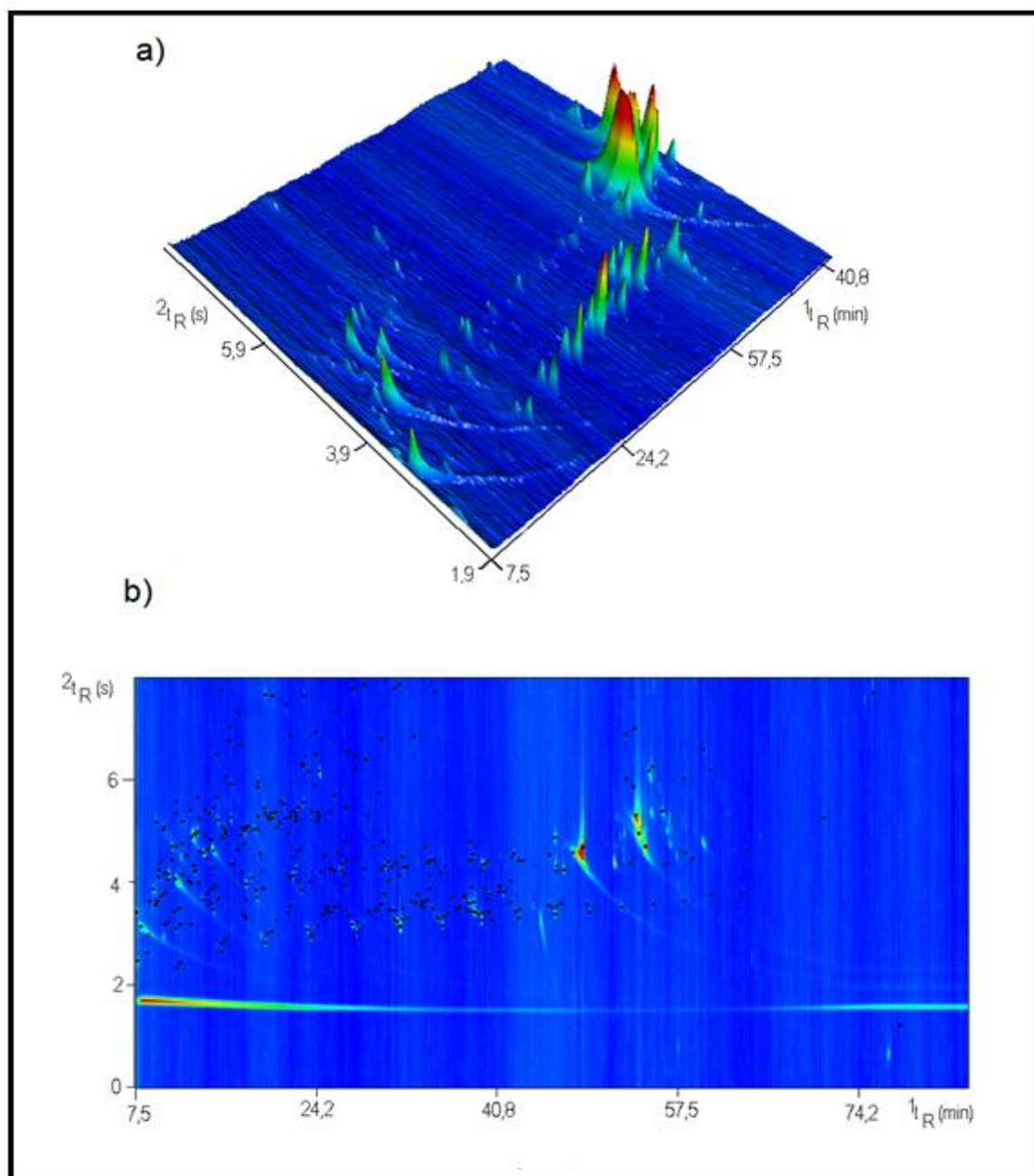


Figura 17: Diagramas obtidos por GCxGC/TOFMS para o bio-óleo obtido a partir da Pirólise realizada para borra residual do café a 400°C. (a) Diagrama Tridimensional e (b) Diagrama Bidimensional. *Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.*

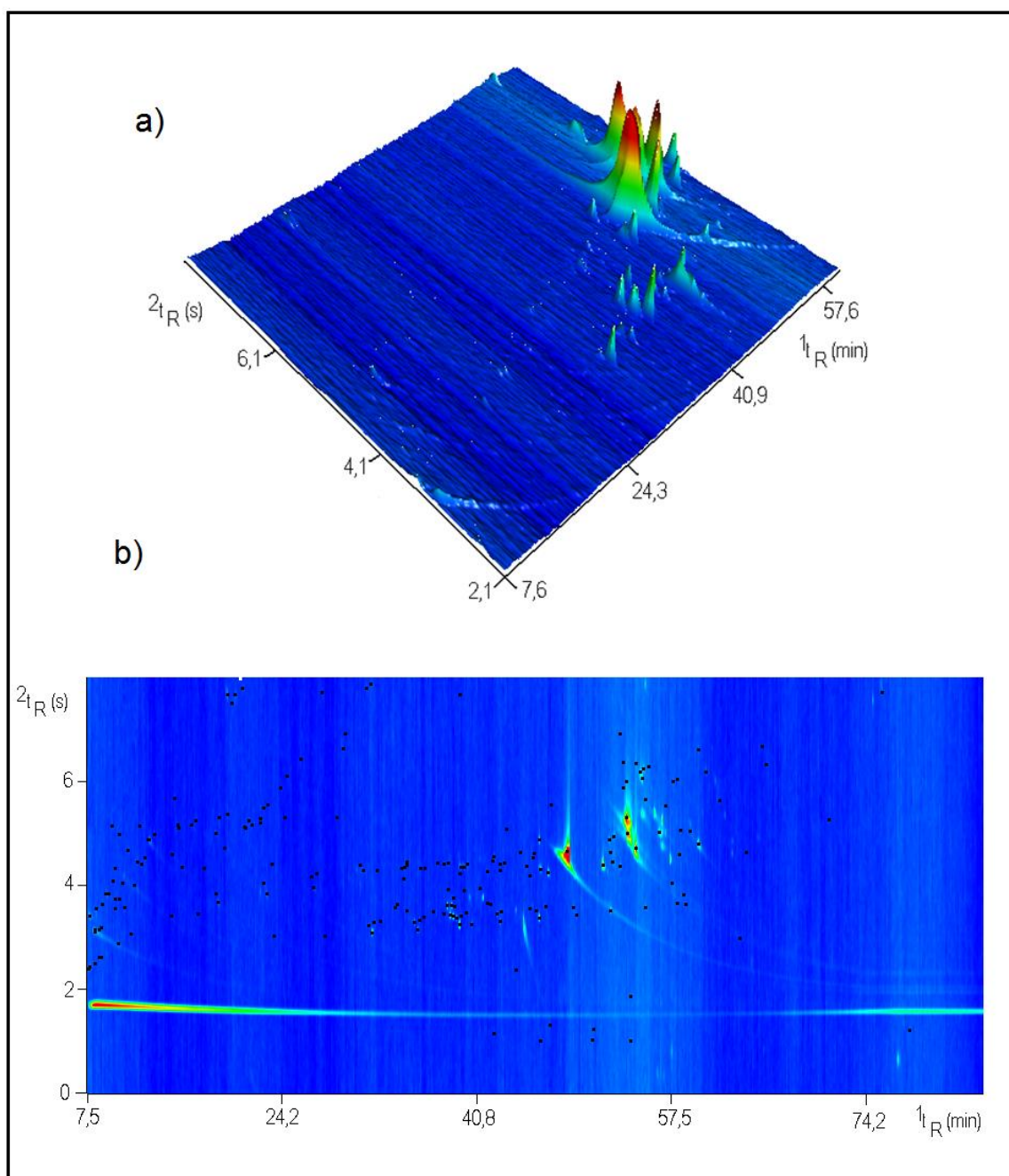


Figura 18: Diagramas obtidos por GCxGC/TOFMS para o bio-óleo obtido a partir da Pirólise realizada para borra residual do café a 650°C. (a) Diagrama Tridimensional e (b) Diagrama Bidimensional. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.

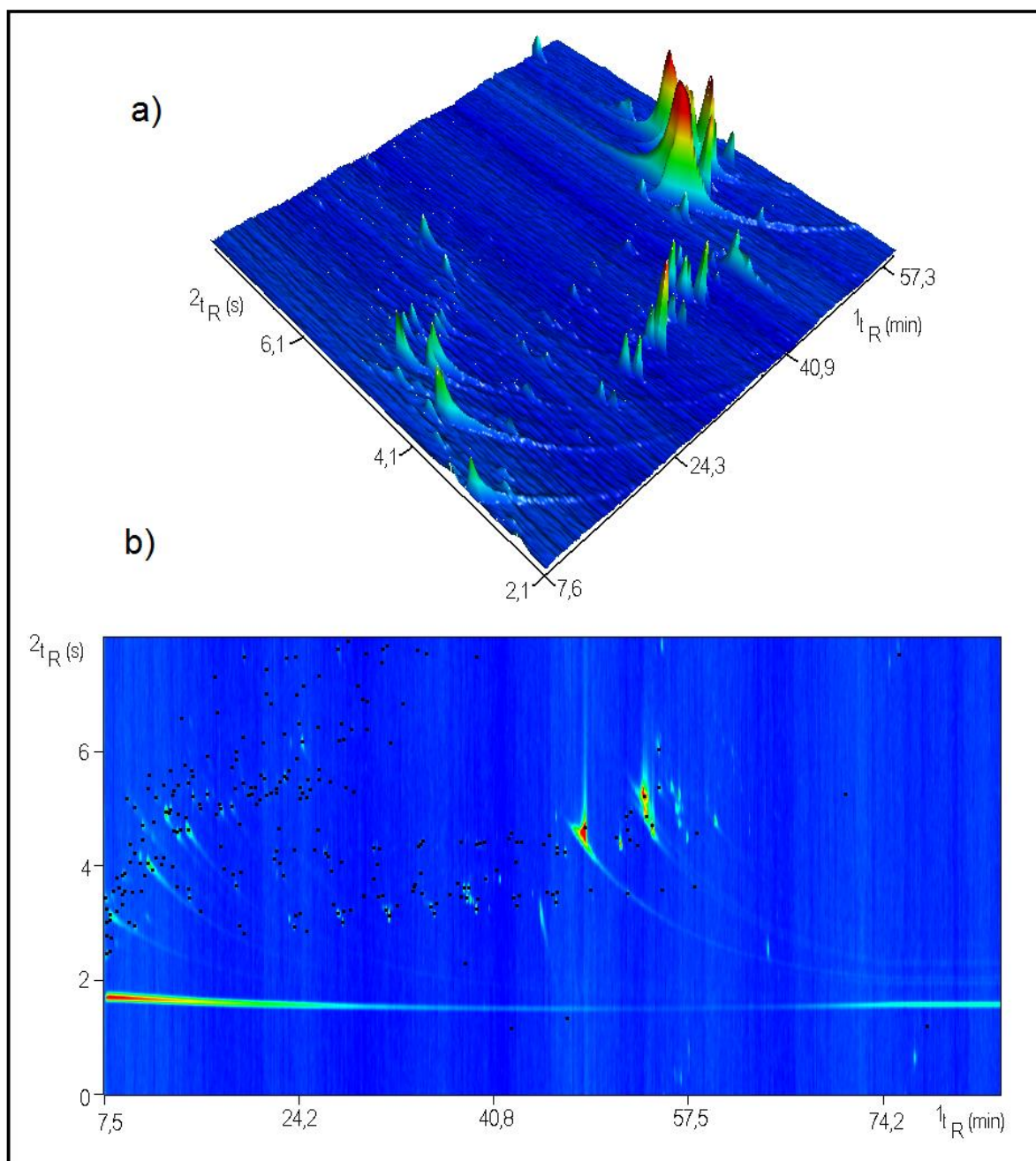


Figura 19: Diagramas obtidos por GCxGC/TOFMS para o bio-óleo obtido a partir da Pirólise realizada para borra residual do café à 850°C. **(a)** Diagrama Tridimensional e **(b)** Diagrama Bidimensional. *Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.*

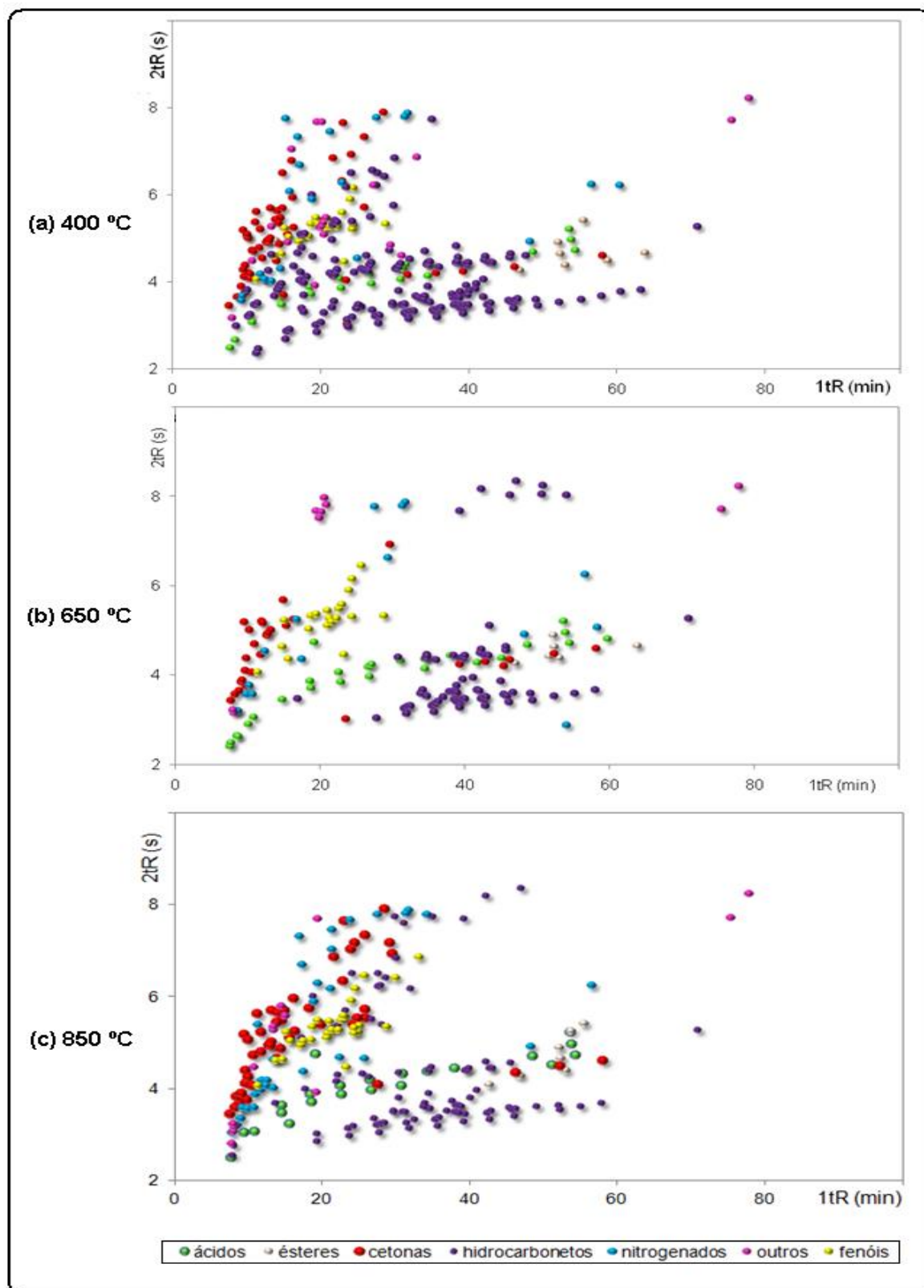


Figura 20: Gráficos de dispersão para todas as classes de compostos presentes nos 3 bio-óleos de borra residual de café analisados por GCxGC/TOFMS: (a) bio-óleo obtido a 400 °C; (b) bio-óleo obtido a 650°C; (c) bio-óleo obtido a 850°C.

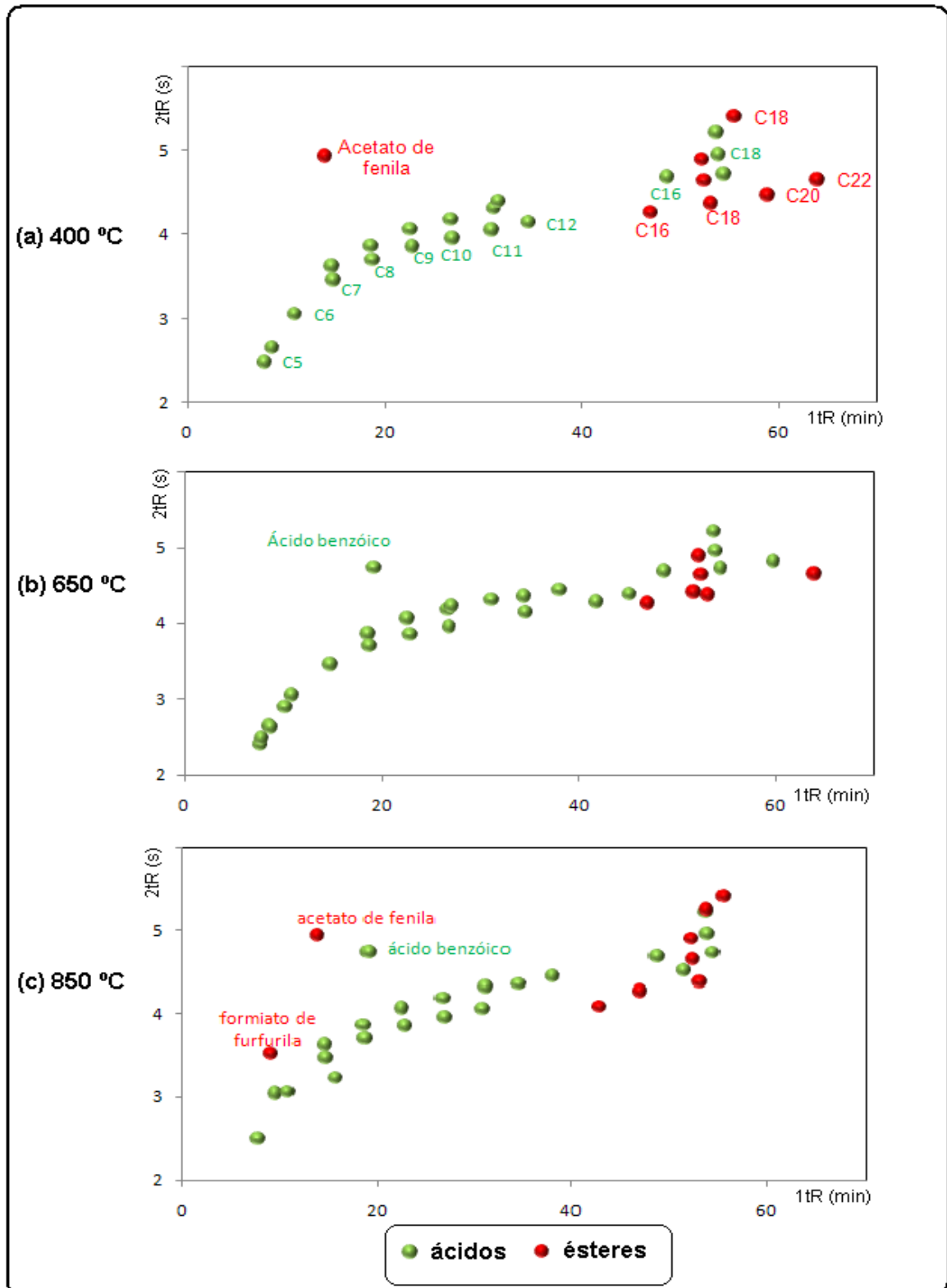


Figura 21: Gráficos de dispersão para os ácidos carboxílicos e ésteres presentes nos 3 bio-óleos de borra residual de café analisados por GCxGC/TOFMS: (a) bio-óleo obtido a 400 °C; (b) bio-óleo obtido a 650°C; (c) bio-óleo obtido a 850°C.

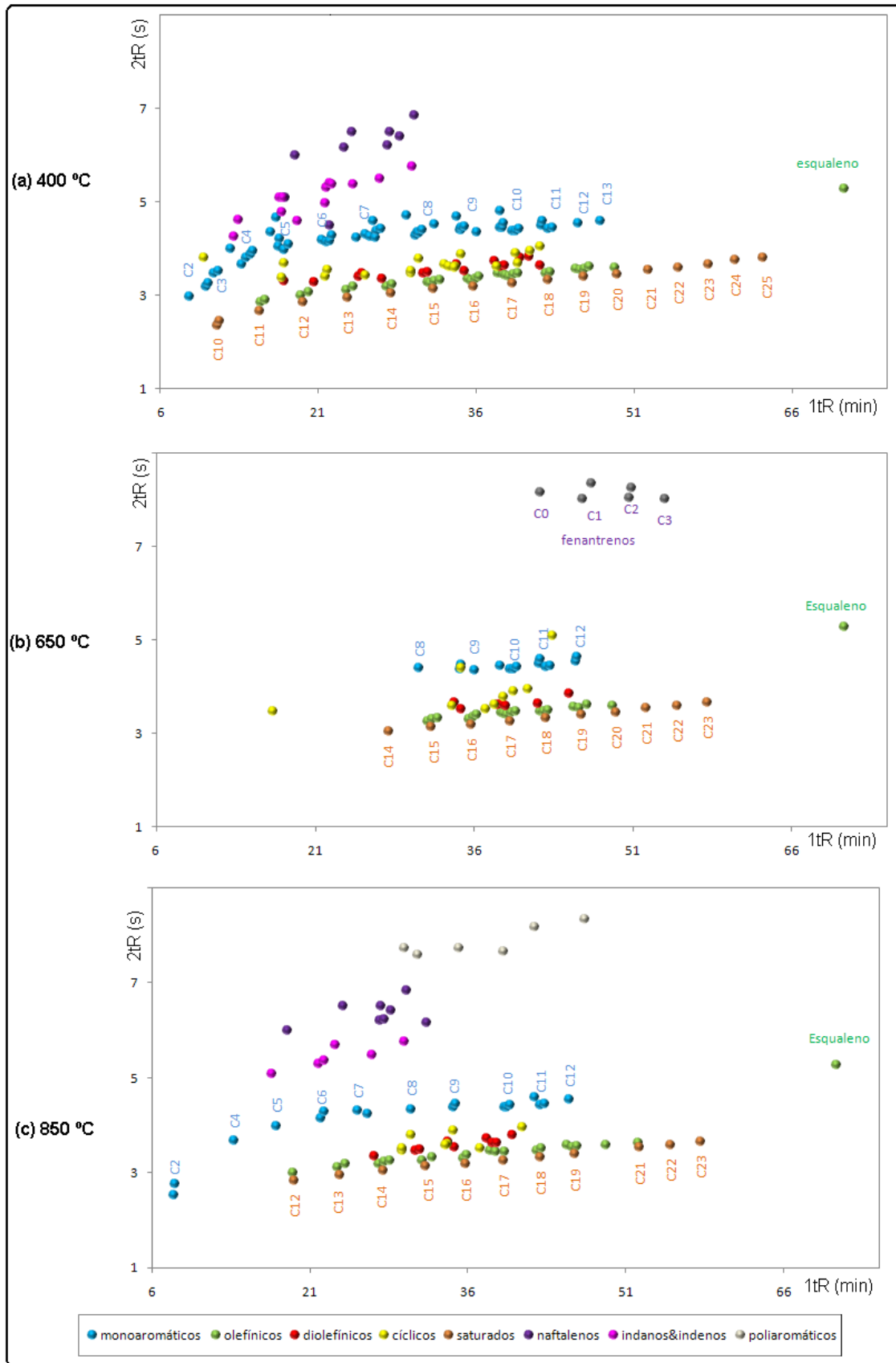


Figura 22: Gráficos de dispersão para os hidrocarbonetos presentes nos 3 bio-óleos de borra residual de café analisados por GCxGC/TOFMS: (a) bio-óleo obtido a 400 °C; (b) bio-óleo obtido a 650°C; (c) bio-óleo obtido a 850°C.

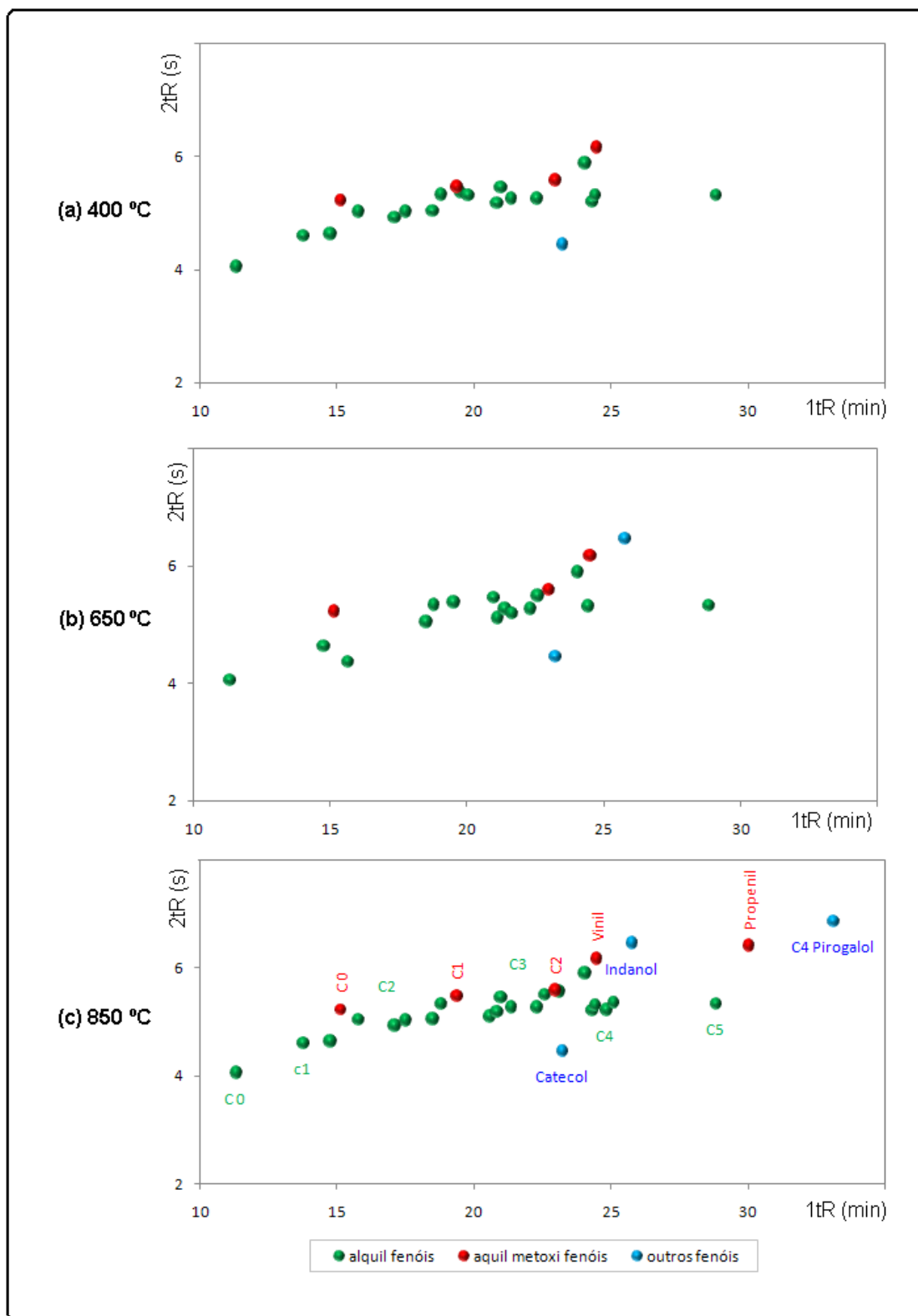


Figura 23: Gráficos de dispersão para os fenóis presentes nos 3 bio-óleos de borra residual de café analisados por GC×GC/TOFMS: (a) bio-óleo obtido a 400 °C; (b) bio-óleo obtido a 650°C; (c) bio-óleo obtido a 850°C.

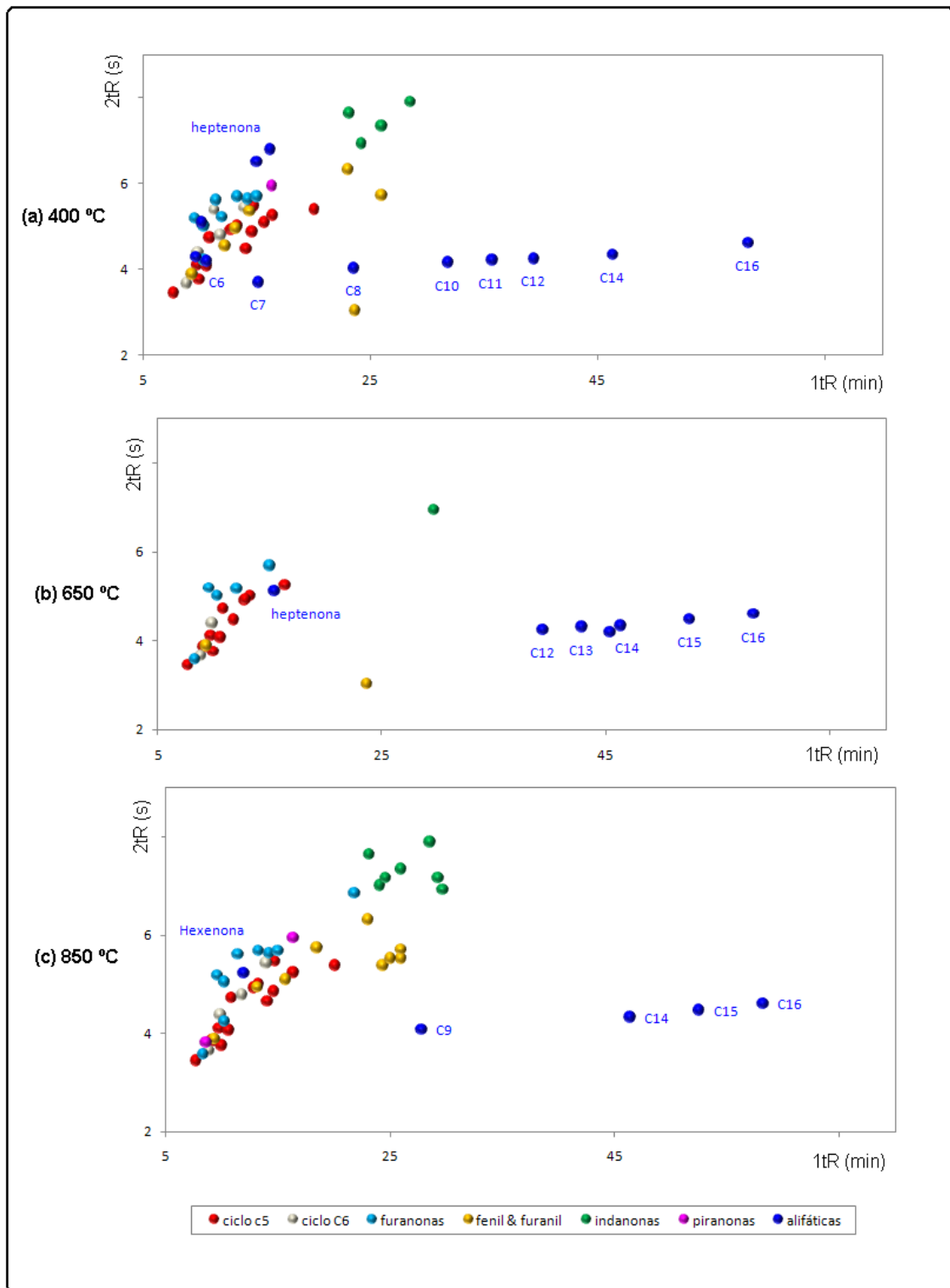


Figura 24: Gráficos de dispersão para as cetonas presentes nos 3 bio-óleos de borra residual de café analisados por GCxGC/TOFMS: (a) bio-óleo obtido a 400 °C; (b) bio-óleo obtido a 650°C; (c) bio-óleo obtido a 850°C.

Através da análise visual das **Figuras 17 a 20** já é possível perceber que a amostra de bio-óleo obtida a 650°C tem um perfil qualitativo e quantitativo bastante diferenciado das outras duas (400 e 850°C): As principais semelhanças

ficam por conta das cetonas e fenóis, sendo bastante diferentes tanto os teores como o perfil dos hidrocarbonetos. Na **Figura 22** percebe-se que a amostra obtida a 400 °C apresenta maior riqueza de hidrocarbonetos. Na **Figura 24** um comportamento similar é observado para as cetonas. Neste caso, a amostra a 850°C apresenta maior diversidade. As diferenças quanto aos fenóis, ácidos e ésteres não são tão marcantes (**Figuras 21 e 23**).

A **Tabela IV** apresenta a identificação e semi-quantificação das principais classes de compostos encontrados nos três bio-óleos analisados por GCxGC/TOFMS. A área percentual foi usada como medida semiquantitativa considerando-se fator de resposta unitário. Logicamente não é uma medida absolutamente correta, mas pode ser usada como indicativo de quem são os compostos majoritários na amostra e qual a classe predominante.

Note-se que não há uma relação direta entre o número de picos em cada classe e a área ocupada pelos mesmos. Este fato é mais claro no caso dos hidrocarbonetos e dos ácidos. Muitos dos hidrocarbonetos se apresentam em níveis de traço, enquanto alguns poucos ácidos (oléico, palmítico) respondem por mais de 80 % da área ocupada pelo total de ácidos. Esta informação semiquantitativa pode ser melhor visualizada na **Figura 25**, que apresenta a comparação entre hidrocarbonetos, fenóis, cetonas e outros compostos identificados tentativamente, em termos semi-quantitativos (somatório das áreas percentuais ocupadas pelos compostos tentativamente identificados em cada classe) e qualitativo (percentual de picos presentes em cada classe indetificada). As flechas indicam estas diferenças aqui destacadas.

Os compostos majoritários, com área percentual superior a 1,0% em cada bio-óleo estão apresentados na **Tabela V**.

Tabela IV: Principais classes de compostos identificados nos três bio-óleos estudados usando GCxGC/TOFMS.

Classes de compostos	bio-óleo a 400 °C			bio-óleo a 650 °C			bio-óleo a 850 °C		
	% Área	Nº Picos	% Picos	% Área	Nº Picos	%Picos	% Área	Nº Picos	% Picos
Σ ácidos	42,95	19	6,35	56,95	26	15,20	36,54	22	8,91
Σ derivados de açúcares	0,64	3	1,00	1,60	5	2,92	0,41	1	0,40
Σ álcoois	3,58	2	0,67	2,90	1	0,58	3,61	3	1,21
Σ aldeídos	0,14	4	1,34	0,36	1	0,58	0,29	7	2,83
Σ cetonas	14,12	53	17,73	9,99	28	16,37	10,85	49	19,84
Σ ésteres	4,40	8	2,68	5,12	6	3,51	13,12	9	3,64
Σ éteres	0,37	8	2,68	n.d.	n.d.	n.d.	0,29	7	2,83
Σ fenóis	4,29	23	7,69	4,34	20	11,70	16,50	29	11,74
Σ hidrocarbonetos	27,68	157	52,51	14,35	66	38,60	15,30	87	35,22
Σ nitrogenados	1,70	20	6,69	4,19	16	9,36	3,03	31	12,55
Σ tocoferóis	0,14	2	0,67	0,21	2	1,17	0,09	2	0,81
total	100,00	299	100,00	100,00	171	100,00	100,00	247	100,00

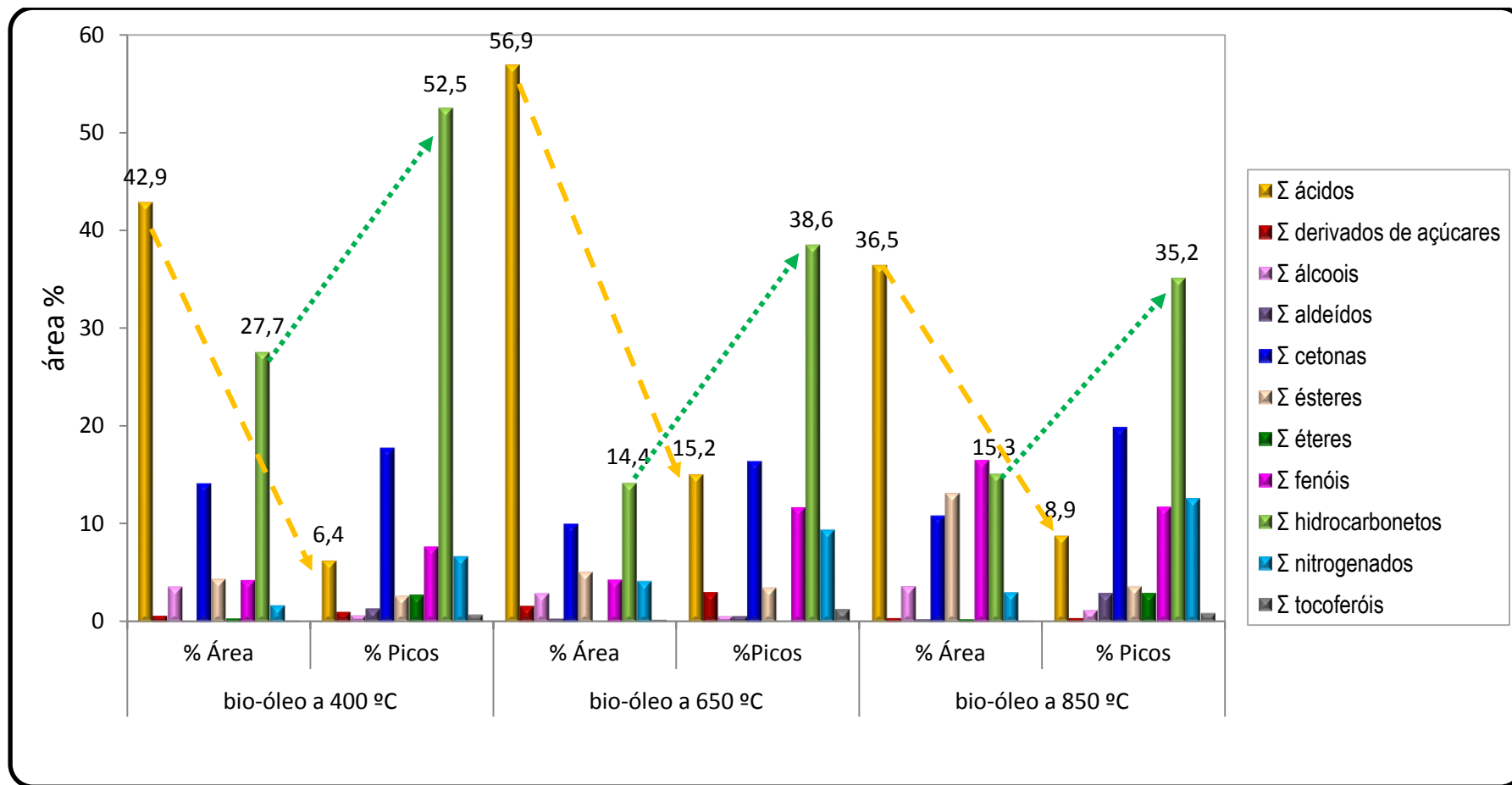


Figura 25: distribuição comparativa semi quantitativa (% em área) das classes de ácidos e ésteres nos três bio-óleos analisados.

Tabela V: Compostos majoritários (área % > 1,0 em pelo menos um dos bio-óleos estudados) nos três bio-óleos estudados usando GC×GC/TOFMS.

classe	$1^{\text{t}}t_{\text{R}}$ (min)	$2^{\text{t}}t_{\text{R}}$ (s)	compostos	Fórmula	Área%		
					400°C	650°C	850°C
Ácidos	48,66	4,68	Ácido Hexadecanóico (palmítico)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	24,21	16,96	28,10
	53,68	5,21	Ácido Octadecadienóico (linoleico)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	11,12	26,97	1,18
	53,86	4,95	Ácido Octadecenóico (oleico)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0,29	3,39	0,20
	54,43	4,72	Ácido Octadecanóico (esteárico)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4,34	5,53	3,96
	59,77	4,81	Ácido Nonadecanóico	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	n.d.	1,59	n.d.
Esteres	46,97	4,26	Hexadecanonato de Metila	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0,97	1,54	0,55
	51,63	4,41	Nonanoato de Alila	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	n.d.	2,69	n.d.
	53,77	5,24	Linoleato de Metila	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	n.d.	n.d.	11,43
	55,50	5,40	Octadecadienoato de Metila	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2,99	n.d.	0,75
Cetonas	7,68	3,44	Ciclopentenona	C ₅ H ₆ O	0,50	1,15	0,76
	10,17	5,05	Metil Furanona	C ₅ H ₆ O ₂	2,84	n.d.	2,75
	10,30	5,00	Metil Furanona	C ₅ H ₆ O ₂	1,02	0,21	n.d.
	10,57	4,18	Hexanona	C ₆ H ₁₂ O	1,71	n.d.	n.d.
	12,83	4,93	Metil Ciclopentanodiona	C ₆ H ₈ O ₂	1,48	0,81	1,92
	23,63	3,02	Hidróxi Metóxi Acetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₃	0,02	4,18	n.d.
	46,30	4,33	Tetradecanona	C ₁₄ H ₂₈ O	0,60	1,17	0,41
Fenóis	11,32	4,05	Fenol	C ₆ H ₆ O	0,03	1,71	8,69
	14,74	4,63	Metil Fenol	C ₇ H ₈ O	1,85	0,19	3,23
	18,48	5,04	C2 Fenol	C ₈ H ₁₀ O	0,55	0,34	1,03
	23,23	4,45	Benzenodiol	C ₆ H ₆ O ₂	0,02	1,34	0,03
Hidrocarbonetos	27,90	3,04	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	1,68	0,02	0,77
	31,90	3,13	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	4,77	1,39	3,81
	39,37	3,26	Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	2,22	2,67	1,56
	46,17	3,39	Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	0,77	1,26	0,52
Outros	56,57	6,24	Nonenamida	C ₉ H ₁₇ NO	0,19	2,95	1,41
	19,50	7,67	Dianidro-glucopiranosose	C ₆ H ₈ O ₄	0,53	1,10	0,41
	8,08	3,15	Furanometanol	C ₅ H ₆ O ₂	3,56	2,90	3,47
área % total dos constituintes majoritários					64,13	78,05	73,07

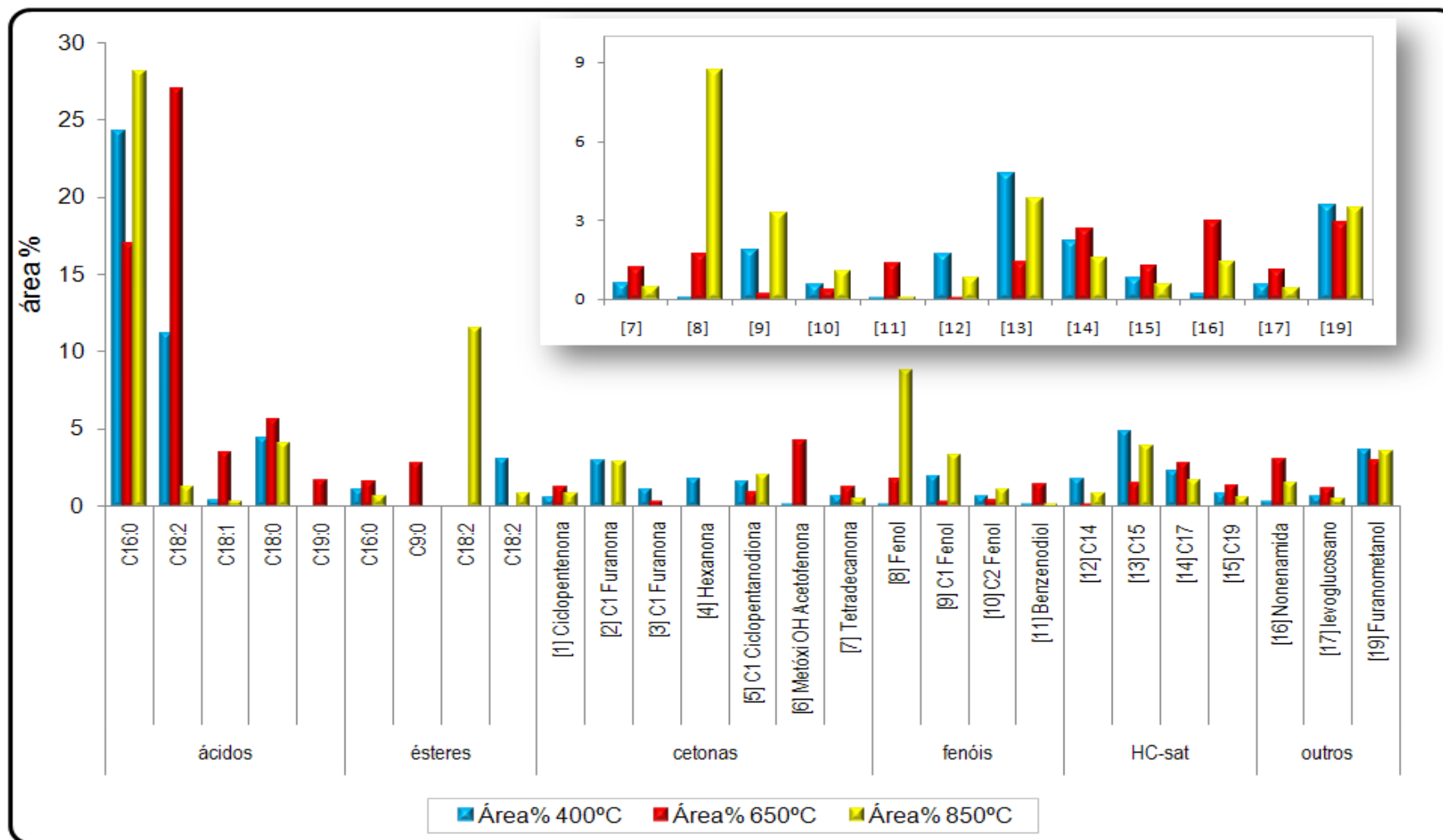


Figura 26: Distribuição comparativa semi quantitativa (% em área) das classes de hidrocarbonetos, fenóis, cetonas e outros compostos totais nos três bio-óleos analisados. *Em detalhe: ZOOM na região de compostos abaixo de 10 % em área*

4.4.3 Comparação entre Resultados obtidos por GC/qMS e por GCxGC/TOFMS

A **Tabela VI** apresenta uma comparação resumida entre os dados obtidos com as duas técnicas analíticas, através da comparação entre o percentual em área das diferentes e principais classes de compostos identificados em cada bio-óleo.

Tabela VI: Distribuição das classes de compostos nos dois bio-óleos de borra de café, determinados por GC/qMS e por GCxGC/TOFMS (a 400 °C e a 450°C).

Classes de compostos	bio-óleo a 400 °C		bio-óleo a 850 °C	
	GCxGC	GC/qMS	GCxGC	GC/qMS
Σ ácidos	42,95	45,89	36,54	61,00
Σ derivados de açúcares	0,64	n.d.	0,41	n.d.
Σ álcoois e aldeídos	3,72	0,55	3,89	0,55
Σ cetonas	14,12	4,44	10,85	3,90
Σ ésteres	4,40	n.d.	13,12	16,36
Σ éteres	0,37	n.d.	0,29	n.d.
Σ fenóis	4,29	18,01	16,50	14,13
Σ hidrocarbonetos	27,68	25,38	15,30	3,26
Σ nitrogenados	1,70	5,79	3,03	0,81
Σ tocoferóis	0,14	n.d.	0,09	n.d.

Através da análise destas **Figuras e Tabelas** pode-se observar que os bio-óleos têm grandes semelhanças e que as principais diferenças são quantitativas, ou seja, alguns compostos aparecem em altas concentrações em uma amostra e em pequenas concentrações nas outras.

A cromatografia bidimensional apresentou melhor desempenho, como esperado, para a análise dos compostos: maior número de picos, maior sensibilidade, distribuição ordenada no espaço bidimensional que favorece a identificação. Entretanto, pela **Tabela VI** percebem-se pequenas diferenças na análise global dos resultados, indicando a possibilidade de analisar os bio-óleos por esta técnica, conhecendo-se suas limitações: presença de co-eluições e menor sensibilidade.

Poucos compostos foram majoritários nas três amostras (27 incluindo os três bio-óleos, por GCxGC), indicando uma concentração destes compostos e sugerindo que a utilização deste bio-óleo possa ser como fonte destes compostos para a indústria.

Entre estes compostos têm grande destaque os ácidos carboxílicos e ésteres (derivados de glicerídeos) que não são componentes desejados no bio-óleo sendo mais indicados para a produção de biodiesel. Estes compostos representam 46 % e 77 % em área nos bio-óleos analisados por GC/qMS e 47 % em área e 9% em picos na amostra a 400 °C; 62 % em área e 32% em picos na amostra a 650 °C e 50 % em área e 31% em picos na amostra a 850 °C, na análise bidimensional.

Para enriquecer o bio-óleo em compostos desejáveis como hidrocarbonetos (para combustíveis) ou fenóis e cetonas (química fina) pode-se propor três rotas: extração dos glicerídeos, pirólise catalisada e/ou fracionamento do bio-óleo. Esta também pode ser uma forma de isolar os ácidos e ésteres graxos.

Neste trabalho, optamos pelo terceiro caminho: fracionamento do bio-óleo obtido a 400 °C, visando isolar ácidos, fenóis e hidrocarbonetos.

4.4.4 FRACIONAMENTO PRESSURIZADO

4.4.4 Fracionamento pressurizado

Por razões técnicas, esta etapa do trabalho foi analisada apenas por cromatografia gasosa monodimensional (GC/qMS). As frações obtidas serão objeto de análises bidimensionais entre as atividades futuras.

A **Figura 27** apresenta a distribuição das frações obtidas para o fracionamento do bio-óleo obtido por pirólise a 400 °C.

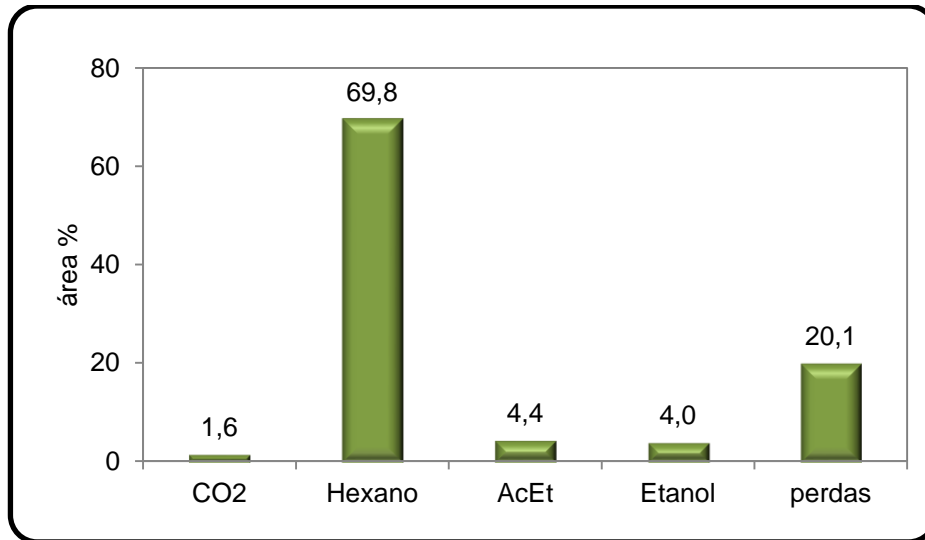


Figura 27: Distribuição das frações obtidas por fracionamento com fluidos pressurizados para a amostra de bio-óleo obtido por pirólise a 400 °C. *Obs. Massa inicial de bio-óleo: 0,228 g*

A **Figura 28** apresenta os cromatogramas monodimensionais das quatro frações do bio-óleo da borra residual do café (a) fração de CO₂; (b) fração hexano(c); fração acetato de etila e (d) fração etanol; à 400°C.

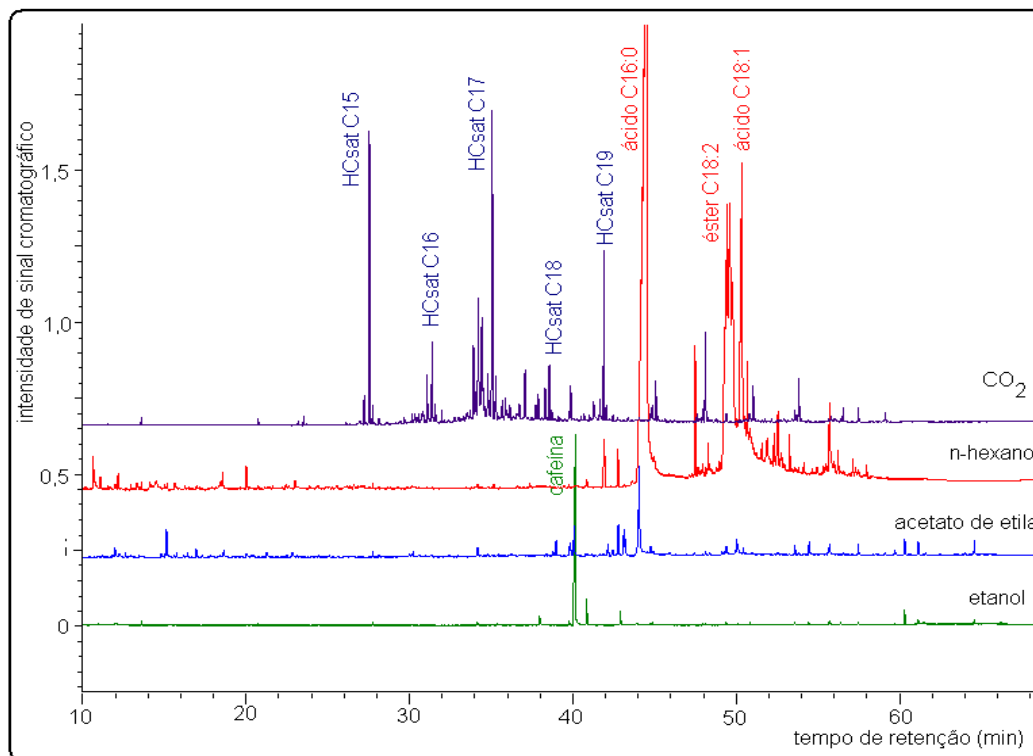


Figura 28: Cromatogramas do Íon Total (GC/qMS) das 4 frações obtidas para o bio-óleo da pirólise de borra de café a 400°C. *Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.*

Na fração 1, foram majoritários os hidrocarbonetos e a sua distribuição em saturados, olefínicos e aromáticos pode ser visualizada na **Figura 29** onde são apresentados o cromatograma do íon total e os cromatogramas por íons extraídos para os íons típicos (pico-base dos espectros de massas) de hidrocarbonetos saturados (57 Daltons), olefínicos (55 Daltons) e monoaromáticos (91 Daltons).

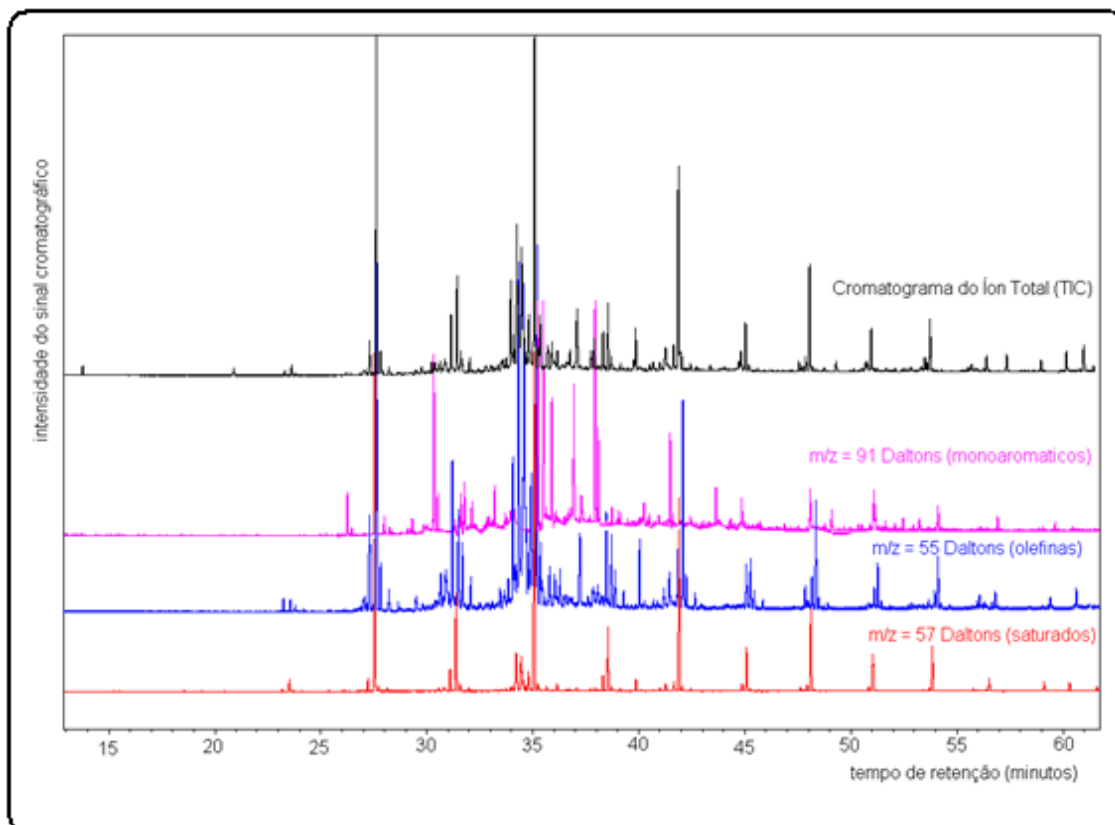


Figura 29: Detalhamento dos hidrocarbonetos mono aromáticos, olefínicos e saturados encontrados na fração 1 do bio-óleo obtido pela pirólise da borra de café a 400 °C. *Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.*

A identificação e semi-quantificação dos picos está apresentada nas **Tabelas VII a X**. Um resumo destes dados assim com a indicação dos compostos majoritários (área % > 3,0 %) em cada fração pode ser visualizado na **Figura 30** e na **Tabela XII**.

Tabela VII: Identificação e semi-quantificação dos compostos da fração de CO₂ do bio-óleo obtido a 400°C.

classe	t _R (min)	nome do composto	fórmula	área %	IR _{CALCULADO}	IR _{LITERATURA}	Δ IR
Álcool	27,00	dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	0,12			
	27,74	dodecanol	C ₁₃ H ₂₈ O	0,82			
	30,86	1-tridecanol	C ₁₄ H ₃₀ O	0,28	1586	1585	1
	42,05	Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	0,69			
HC mono aromáticos	30,18	C9 Benzeno	C ₁₅ H ₂₄	0,36			
	30,35	C9 Benzeno	C ₁₅ H ₂₄	0,34			
	34,05	C10 Benzeno	C ₁₆ H ₂₆	1,37			
	35,31	C10 Benzeno	C ₁₆ H ₂₆	1,78			
	35,69	C10 Benzeno	C ₁₆ H ₂₆	1,51			
	36,74	C11 Benzeno	C ₁₇ H ₂₈	0,77			
	37,73	C11 Benzeno	C ₁₇ H ₂₈	1,16			
	37,89	C11 Benzeno	C ₁₇ H ₂₈	1,49			
HC olefinicos	23,19	1-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	0,10	1392	1395,5	-3,5
	27,22	1-Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	0,88	1492	1492	0
	28,13	Pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀	0,20			
	30,57	Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	0,60			
	30,80	Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	0,59			
	31,10	1-Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	1,77	1592	1592	0
	31,57	Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	1,01			
	33,71	Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	0,67			
	34,21	Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	6,12			
	34,44	8-Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	6,74	1683	1682	1
	34,55	1-heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	1,17	1683	1682	1
	34,65	Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	0,73			
	34,79	Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	2,73			
	35,23	Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	0,79			
	36,14	Heptadeceno	C ₁₇ H ₃₄	0,87			
	38,31	1-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	1,40	1793	1793	0
	38,72	Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	0,63			
	39,87	Neoftadieno	C ₂₀ H ₃₈	1,22			
	41,01	Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	0,55			
	41,67	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	1,18	1893	1892	1
44,87	1-Eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	0,79	1993	1992	1	
45,22	Eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	0,38				

	45,65	Eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	0,20			
	47,61	Eneicoseno	C ₂₁ H ₄₂	0,33			
	47,93	Eneicoseno	C ₂₁ H ₄₂	0,52			
	48,27	Eneicoseno	C ₂₁ H ₄₂	0,17			
	50,87	1-Docoseno	C ₂₂ H ₄₄	0,37	2194	2194	0
	55,80	Tetracoseno	C ₂₄ H ₄₈	0,27			
HC saturados	23,52	n-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	0,27	1399	1400	1
	27,55	n-Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	9,07	1500	1500	0
	31,38	n-Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	2,91	1599	1600	1
	35,07	n-Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	11,96	1701	1700	1
	38,55	n-Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	2,13	1800	1800	0
	41,89	n-Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	5,91	1900	1900	0
	45,07	n-Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	1,41	2000	2000	0
	48,12	n-Henoicosano	C ₂₁ H ₄₄	2,95	2100	2100	0
	51,04	n-Docosano	C ₂₂ H ₄₆	1,29	2200	2200	0
	53,84	n-Tricosano	C ₂₃ H ₄₈	1,59	2300	2300	0
	56,53	Tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	0,52			
	59,12	Pentacosano	C ₂₅ H ₅₂	0,35			
	61,61	Hexacosano	C ₂₆ H ₅₄	0,16			
	64,02	Heptacosano	C ₂₇ H ₅₆	0,12			
picos não identificados	29,69	n.i.		0,33			
	30,86	n.i.		0,28			
	31,98	n.i.		0,48			
	33,33	n.i.		0,50			
	33,53	n.i.		1,01			
	33,94	n.i.		2,94			
	35,89	n.i.		1,30			
	37,08	n.i.		2,67			
	50,79	n.i.		0,26			
	70,54	n.i.		1,01			
	71,25	n.i.		1,30			
	71,48	n.i.		0,81			
	71,75	n.i.		0,35			
	72,03	n.i.		0,31			
	72,47	n.i.		2,11			

n.i. = não identificado

Tabela VIII: Identificação e semi-quantificação dos compostos da fração de hexano do bio-óleo obtido a 400°C.

classe	t _R (min)	nome do composto	fórmula	área %	IR _{LITERATURA}	IR _{CALCULADO}	Δ IR
ácidos	44,56	Ácido Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	47,12	1980	1978	2
	48,29	Ácido Oléico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,66	2105	2102	3
	49,45	Ácido Linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	12,84	2145	2144	1
	49,61	Ácido Octadecadienóico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	8,45			
	49,76	Ácido Octadecadienóico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	4,05			
	50,34	Ácido Esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	6,28	2176	2173	3
	51,90	Ácido Octadecadienóico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0,59			
	55,73	Ácido Araquídico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	2,12	2370	2380	10
aldeídos & cetona	47,68	Octadecenal	C ₁₈ H ₃₄ O	0,24			
	52,32	Octadecadienal	C ₁₈ H ₃₂ O	0,3			
	52,55	Octadecenal	C ₁₈ H ₃₄ O	1,58			
	12,16	C2 Hidróxi Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,18			
	41,95	2-Heptadecanona	C ₁₇ H ₃₄ O	0,39	1902	1902	0
ésteres	42,76	n-Hexadecanoato de Metila (palmitato)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,42	1927	1927	0
	47,49	Octadecanoato de Propenila	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	1,62			
	47,96	Octadecadienoato de Metila	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0,37			
	48,15	Octadecenoato de Metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0,23			
	48,97	Docosanoato de Metila	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0,32			
	57,15	Mono Linoleína	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	0,57			
fenóis	10,62	Metil Fenol	C ₇ H ₈ O	0,56			
	11,08	Metóxi Fenol	C ₇ H ₈ O ₂	0,12			
	18,56	C2 Metóxi Fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	0,17			
	20,02	2-Metóxi-4-Vinil-Fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0,26	1315	1315	-
não identificados	38,13	n.i.		5,21			
	41,89	n.i.		0,56			
	50,68	n.i.		0,72			
	53,28	n.i.		1,11			
	56,24	n.i.		0,92			
	57,99	n.i.		0,24			
	58,61	n.i.		0,58			
	72,47	n.i.		1,22			

n.i. = não identificado

Tabela IX: Identificação e semi-quantificação dos compostos da fração de Acetato de Etila do bio-óleo obtido a 400°C.

classe	t _R (min)	nome do composto	fórmula	área %	IR _{LITERATURA}	IR _{CALCULADO}	Δ IR
ácidos	44,07	Ácido Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	30,97	1968	1968	-
	49,38	Acido Oleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	1,35	2143	2141	2
	50,01	Ácido Linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	1,29	2168	2170	-2
	50,05	Ácido Esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	3,31	2166	2167,5	-1,5
	55,63	Ácido Araquídico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,51	2370	2380	10
derivados de açúcares	15,14	Dianidro Glucopirranose	C ₆ H ₈ O ₄	4,79			
	15,60	Anidro Manosano	C ₆ H ₁₀ O ₅	0,36			
	15,74	Dianidro Glucopirranose	C ₆ H ₈ O ₄	0,74			
	16,16	Anidro Galactosano	C ₆ H ₈ O ₄	0,41			
	16,40	Anidro Manosano	C ₆ H ₁₀ O ₅	0,77			
	16,96	Anidro Manosano	C ₆ H ₁₀ O ₅	1,64			
cafeína	40,08	Cafeína	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	5,89	1846	1850	-4
cetomas	11,96	maltol	C ₆ H ₆ O ₃	2,53	1115	1114	1
	17,30	C3 Ciclohexenona	C ₉ H ₁₄ O	0,48			
	20,34	Metil Hidróxi Ciclopentenona	C ₆ H ₈ O ₂	0,51			
	21,28	Hidróxi Metil Dihidro Furanona	C ₅ H ₈ O ₂	1,16			
ésteres	44,93	Hexadecanoato de Etila	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1,50			
	48,13	Octadecenoato de Metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0,58			
	49,93	Linoleato de Etila	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	0,65			
fenóis	20,02	2 Metóxi Vinil Fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0,56	1315	1315	-
	28,13	C8 Fenol	C ₁₄ H ₂₂ O	0,44			
HC-saturados	51,03	Docosano	C ₂₂ H ₄₆	0,25	2200	2200	-
	53,83	Tricosano	C ₂₃ H ₄₈	0,27	2300	2300	-
	56,52	Tetracosano	C ₂₄ H ₅₀	0,37			
	59,12	Pentacosano	C ₂₅ H ₅₂	0,36			
	61,61	Hexacosano	C ₂₆ H ₅₄	0,38			
	64,01	Heptacosano	C ₂₇ H ₅₆	0,40			
	66,34	Octacosano	C ₂₈ H ₅₈	0,38			
	68,59	Nonacosano	C ₂₉ H ₆₀	0,34			
72,87	Tricontano	C ₃₀ H ₆₂	0,29				
não identificados	13,45	n.i.		0,59			
	14,80	n.i.		0,79			
	18,28	ni		0,33			

32,96	ni	0,24
35,42	n.i.	0,44
36,23	n.i.	0,87
38,98	n.i.	3,41
39,84	n.i.	4,85
42,16	n.i.	2,90
42,47	n.i.	1,31
42,77	n.i.	7,46
43,13	n.i.	6,95
43,22	n.i.	3,53
50,11	n.i.	1,29
50,44	n.i.	1,21
54,10	n.i.	0,35

n.i. = não identificado

Tabela X: Identificação e semi-quantificação dos compostos da fração de Etanol do bio-óleo obtido a 400°C.

classe	t _R (min)	nome do composto	fórmula	área %	IR _{LITERATURA}	IR _{CALCULADO}	Δ IR
ácido	43,92	ácido mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1,03			
cafeína	40,15	cafeína	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	87,65	1848	1850	-2
cetona	11,98	maltol	C ₆ H ₆ O ₃	1,22	1115	1114	1
éster	47,94	Octadecenoato de Metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0,40			
	48,13	Oleato de Metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0,57	2100	2103	-3
HC-olefina	44,86	1-Eicoseno	C ₂₀ H ₄₀	0,79	1993	1992	1
	50,86	1-Docoseno	C ₂₂ H ₄₄	1,00	2194	2194	-
	56,39	Tetracoseno	C ₂₄ H ₄₈	0,76			
	61,49	Pentacoseno	C ₂₅ H ₅₀	0,65			
não identificado	42,92	n.i.		4,15			
	55,70	n.i.		1,78			

n.i. = não identificado

Tabela XI: Resumo dos resultados obtidos no fracionamento pressurizado do bio-óleo da pirólise da borra de café, a 400°C

parâmetros	CO ₂		Hexano		AcEt		Etanol	
	picos	área %	picos	área %	picos	área %	picos	área %
total de picos	69	100	31	100	46	100	11	100
picos identificados	54	78,26	23	89,44	30	89,44	9	94,07
picos não identificados	15	15,68	8	10,56	16	36,52	2	5,93
picos identificados com LPTRI	20	54,16	8	70,09	10	46,92	5	91,23
Ácidos	n.d.	n.d.	8	82,11	5	37,43	1	1,03
Alcoóis	4	1,91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cafeína	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1	5,89	1	87,65
Cetonas e Aldeídos	n.d.	n.d.	5	2,69	4	4,67	1	1,22
Derivados de açúcares	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6	8,71	n.d.	n.d.
Ésteres	n.d.	n.d.	6	3,53	3	2,73	2	0,97
Fenóis	n.d.	n.d.	4	1,11	2	0,99	n.d.	n.d.
Hidrocarbonetos mono aromáticos	8	8,78	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hidrocarbonetos olefínicos	28	33,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4	3,20
Hidrocarbonetos saturados	14	40,62	n.d.	n.d.	9	3,06	n.d.	n.d.

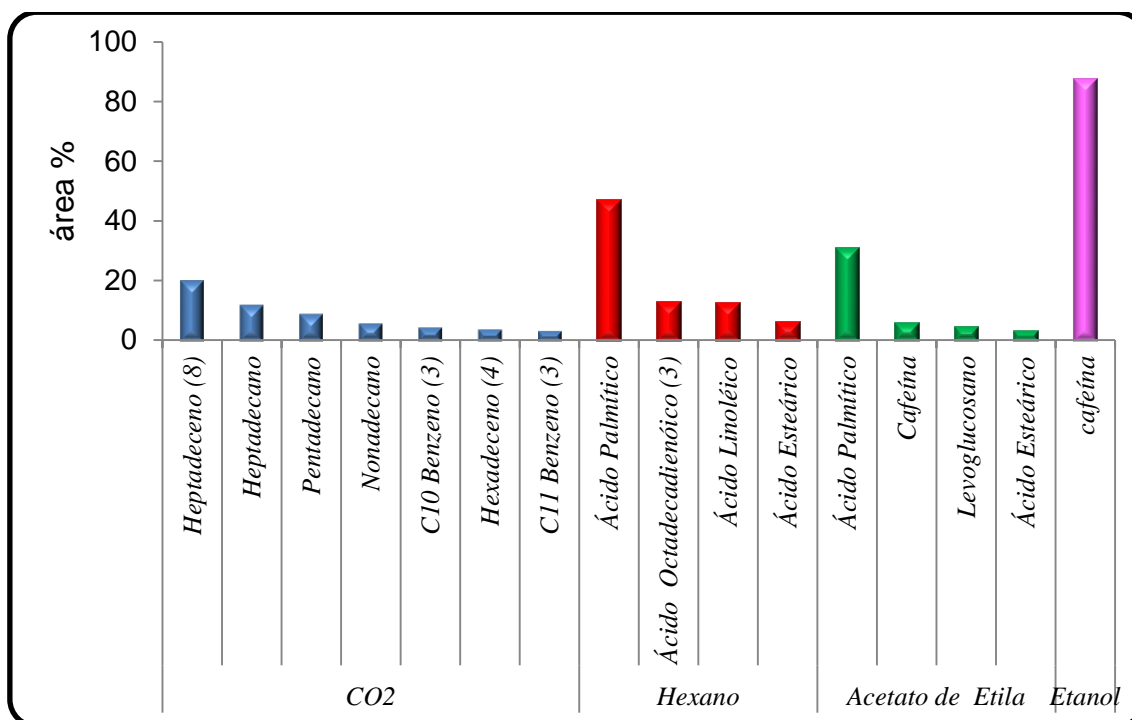


Figura 30: Compostos majoritários encontrados nas frações obtidas para o bio-óleo da pirólise da borra de café a 400°C.

Na fração de CO₂ pode-se observar uma grande quantidade de hidrocarbonetos, sendo identificada uma alta porcentagem de área, representando 82% desta fração. Esse fato deve-se à solubilidade desses compostos neste solvente. Os alcoóis encontrados nesta fração também apresentam elevado peso molecular, o que reduz sua polaridade e facilita a solubilidade no CO₂.

Na fração de hexano, observou-se uma grande quantidade de ácidos, representando 82% desta fração, mas com outros compostos típicos de bio-óleos como cetonas, fenóis e ésteres. O hexano é o solvente normalmente usado para extrair óleos vegetais por sua capacidade de dissolução destes compostos, o que explica este fracionamento.

Na fração de Acetato de Etila, tem-se uma continuação dos compostos isolados na fração anterior, com a clara predominância do ácido palmítico. A fração obtida com etanol extraiu de forma bastante seletiva a cafeína (87,65%).

Observando estas **Figuras e Tabelas** pode-se confirmar a eficiência do fracionamento pressurizado, especialmente para os hidrocarbonetos, que como já observado, são os principais componentes do bio-óleo da borra residual do

café quando se prevê seu uso como combustível. Também se obteve a total separação dos ácidos graxos, típicos do óleo vegetal do café.

Na fração referente ao solvente CO₂ pode-se identificar um número maior de hidrocarbonetos que na amostra bruta do bio-óleo não apareceram, pelo fato de estarem mascarados por outros componentes da amostra, em especial ácidos.

Outra observação importante está na seletividade da separação da cafeína, com quase 100% da fração 4 (obtida com etanol).

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados e discutidos nos capítulos anteriores, podem-se elaborar as seguintes conclusões:

O Bio-óleo obtido da pirólise da borra residual de café é um material rico em importantes compostos químicos como ácidos e ésteres graxos, hidrocarbonetos, fenóis e outros compostos orgânicos que podem ser transformados em importantes matérias primas para combustíveis ou para a indústria química em geral.

O fracionamento deste bio-óleo usando solventes pressurizados pode ser usado como up-gradding do bio-óleo no sentido de isolar seus constituintes em materiais graxos (úteis para a produção de biodiesel), hidrocarbonetos (potencialmente utilizáveis como combustíveis alternativos aos derivados de petróleo) e outros compostos oxigenados (cetonas e fenóis) e nitrogenados que podem ser aplicáveis como matéria prima para a indústria química em geral.

As técnicas usadas para a caracterização deste material foram esclarecedoras quanto à sua composição: a análise por TGA foi importante na definição das temperaturas indicadas para a pirólise da biomassa; a espectroscopia de FT-IR indicou as principais funções químicas tanto na biomassa como no bio-óleo e nas cinzas residuais e, por fim, a cromatografia gasosa foi definitiva na caracterização do bio-óleo.

A análise por GC×GC/TOFMS associada ao LTPRI permitiu não só a identificação como a classificação dos constituintes, resolvendo co-eluições e identificações equivocadas da GC/qMS. Entretanto, esta última pode ser usada na caracterização do bio-óleo desde que seus limites sejam perfeitamente reconhecidos e que sejam usados alguns padrões, em especial na região onde se percebe a existência de maior número de co-eluições.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS

FUTUROS

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho apresenta os primeiros resultados de um estudo mais detalhado sobre o uso da borra residual do preparo do café como fonte de insumos químicos. Vários trabalhos poderão surgir a partir deste, tais como:

- 1- Caracterização da borra residual da indústria de produção de café solúvel, a qual implica em um impacto econômico e ambiental de maior porte do que a borra produzida em pequenos estabelecimentos ou em residências;
- 2- Extração inicial das gorduras presentes na borra para reduzir a complexidade do bio-óleo e eliminar os compostos graxos no bio-óleo final;
- 3- Aprimorar o processo de fracionamento com a caracterização das frações por GCxGC/TOFMS;
- 4- Quantificar os principais constituintes do bio-óleo.

REFERÊNCIAS

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.E. Pütün, A. E.; Ozcan, Pütün, E. E.; Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1999**, 52, 33–49.
2. ABIC. *Associação Brasileira da Indústria de Café*, disponível em: <http://www.abic.com.br/index.html>. Acesso em 04 de Abril de 2013.
3. Abrahão, S. A.; Pereira, R. G. F. A.; Lima, A. R.; Ferreira, E. B.; Malta, M. R.;
4. Acikalin, K.; Karaca, F.; Bolat, E. S.; Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products. *Fuel*, **2012**, 95, 169–177.
5. Acikgoz, C.; Kochar, O. M.; Characterization of slow pyrolysis oil obtained from linseed (*Linum usitatissimum* L.). *J. Anal. Appl. Pyr.*, **2009**, 85, 151-154.
6. Agblevor, F. A.; Mante, O.; McClung, R.; Oyama, S.T.; Co-processing of standard gas oil and biocrude oil to hydrocarbon fuels. *Biomass and bioenergy*, **2012**, 45, 130 -137.
7. Agrawal, A.; Chakraborty, S.; A kinetic study of pyrolysis and combustion of microalgae *Chlorella vulgaris* using thermo-gravimetric analysis. *Bioresource Technology*, **2013**, 128, 72–80.
8. Alcalá, A.; Bridgwater, A. V.; Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil. *Fuel*, **2013**, 109, 417–426.
9. Al-Hamamre, Z.; Foerster, S.; Hartmann, F.; Kröger, M.; Kaltschmitt, M.; Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. *Fuel*, **2012**, 96, 70–76.
10. Al-Hamamre, Z.; Foerster, S.; Hartmann, F.; Kröger, M.; Kaltschmitt, M.; Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing, *Fuel*, **2012**, 96, 70–76
11. Allen, S. G.; Kam, L. C.; Zemann, A. J.; Antal, M. J. J.; Fractionation of Sugar Cane with Hot, Compressed, Liquid Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2709-2715.
12. Almeida, M. B. B. de A.; Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com

- gasóleo em craqueamento catalítico (Dissertação de Mestrado) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, **2008**.
13. Almeida, M. B.; Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico (Dissertação de Mestrado) Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, **2008**.
14. Almeida, S.R.; Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos (dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2010**.
15. Augusto, F.; Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC); *Química Nova*, **2009**, 32, 2, p 421-430.
16. Ays, E.; Pütüna, E.; Apaydin, E.; Pütünb, E.; Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*, **2004**, 29, 2171–2180.
17. Ays, E.; Basak B. U.; Apaydin, E.; Pütün, E.; Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Processing Technology*, **2005**, 87, 25 – 32.
18. Ays, E.; Pütüna, E.; Apaydin, E.; Putun, E.; Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition. *Energy*, **2002**, 27, 703–713.
19. Bandeira, R. D. C. C.; Toci, A. T.; Trugo, L. C.; Farah, A.; Composição volátil dos defeitos intrínsecos do café por CG/EM-headspace *Quim. Nova*, **2009**, Vol. 32, No. 2, 309-314.
20. Barkenbus, C.; Zimmermam, K.; Coffee nut tree seed oil. *J Am Chem Soc* **1927**, 49, 2061–4.
21. Barreto Júnior, A. G.; Biscaia Junior, E.; C.; Veiga Junior, V. F.; Pinto, A. C.; Carvalhaes, S. F.; Maciel, M. A. M.; Cromatografia de troca-iônica aplicada ao isolamento da fração ácida do óleo de copaíba (*Copaifera multijuga*) e da casca (*Croton cajucara*.) *Quim. Nova*, **2005**, Vol. 28, No. 4, 719-722.
22. Bedmuthaa, R.; Bookera, C.J.; Ferrantea, L.; Briensa, C.; Berrutia, F.; Yeunga, K. K. C; b,c, Ian Scottd, Kenneth Connd Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2011**, 90, 224–231.
23. Belay, A.; Ture, K.; Redi, M.; Asfaw, A.; Measurement of caffeine in coffee beans with UV/vis spectrometer. *Food Chemistry*, **2008**, 108, 310–315.

24. Berrios, M., Skelton, R.L.; Comparison of purification methods for biodiesel; *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 144, p 459-465.
25. Bertrand, B., Guyot, B., Anthony, F., & Lashermes, P. (2003). Impact of the *Coffea canephora* gene introgression on beverage quality of *C. arabica*. *Theoretical and Applied Genetics*, **2003**, 107, 387–394
26. Bioware, gerando bons negócios em bioenergia. Disponível em: www.bioware.com.br/fotos/file/material%20informativo_Bioware_2009_07_08. Pdf. Acessado em Dezembro de 2011.
27. Bok, J.P.; Choi, H. S.; Choi, Y. S.; Park, H. C.; Kim, S. J.; Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality. *Energy*, **2012**, 47, 17-24.
28. Bridgwater, A. V.; Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, **2012**, 38, 68 - 94.
29. Brum, S. S.; Bianchi, M.L.; Silva, V.L.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A.; Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Quim. Nova*, **2008**, Vol. 31, No. 5, 1048-1052.
30. C. Acikgoz, C.; Kockar, O. M.; Characterization of slow pyrolysis oil obtained from linseed (*Linum usitatissimum* L.). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2009**, 85, 151–154.
31. Cabral, M. S.; Moris, V. A. da S. Reaproveitamento da borra de café como medida de minimização da geração de resíduos. Universidade Federal de São Carlos, SP, **2010**.
32. Cardoso, A.L.; Pirólise lenta de serragem de eucalipto para obtenção de bio-óleo e carvão (dissertação de Mestrado); Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, **2004**.
33. Cardoso, A.L.; Pirólise lenta de serragem de eucalipto para obtenção de bio-óleo e carvão (dissertação de Mestrado); Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, **2004**.
34. Casal, S.; Oliveira, M. B. P. P.; Alves, M. R. A.; Ferreira, M.A.; Discriminate Analysis of Roasted Coffee Varieties for Trigonelline, Nicotinic Acid, and Caffeine Content. *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, 48, 3420–3424.

35. Cheong, M. W.; Tong, K. H.; Ong, J. J. M.; Liu, S. Q.; Curran, P.; Yu, B.; Volatile composition and antioxidant capacity of *Arabica coffee*. *Food Research International*, **2013**, 51, 388–396.
36. Clube Café. Disponível em: <http://www.clubecafe.net.br/tipos-de-cafe-arabica>. Acessado em setembro de 2013.
37. Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, S.P.; Fundamentos de cromatografia; Editora da UNICAMP, Campinas, SP, **2006**, p 452.
38. Compostos bioativos em café integral e descafeinado e qualidade sensorial da bebida. *Pesquisa agropecuária brasileira*, **2008**, v.43, n.12, p.1799-1804.
39. Couto, R.M.; Fernandes, J.; Gomes da Silva, M.D.R.; Simões, P.C.; Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds, *J. of Supercritical Fluids*, **2009**, 51, 159–166.
40. Da Silva, J.M.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Canizares, E.M.P.N.; Leal, K.A.: Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de agrotóxicos em sedimentos por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com micro detector de captura de elétrons; *Química Nova*, **2010**, 33, 3, 591-597.
41. Daglia, M.; Racchi, M.; Papetti, A.; Lanni, C.; Govoni, S., Gazzani, G., In vitro and ex vivo antihydroxyl radical activity of green and roasted coffee. *J Agric Food Chem.*, **2004**, 52, 1700–4.
42. De Almeida, M.B.B.; Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico (dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, **2008**.
43. Departamento de Ciências Fisiológicas, Instituto Biomédico, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, *Química Nova*, **2007**, Vol. 30, No. 1, 99-105.
44. Esquivel, P.; Jiménez, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Res. Inter.* **2012**, 46, 488–495
45. Esquivel, P.; Jiménez, V. M.; Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*. **2012**, 46, 488–495.
46. Eugênia Cristina Souza Brenelli, E. C. S.; A extração de cafeína em bebidas estimulantes – Uma nova abordagem um experimento clássico em química orgânica. *Química Nova*, **2003**, Vol. 26, No. 1, 136-138.

47. Faccini, C.S.; Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja (dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2008**.
48. Farah, A.; Donangelo, C. M.; Phenolic compounds in coffee. *Braz. J. Plant Physiol.*, **2006**, 18(1), 23-36.
49. Ferreira, A. D.; Influência da borra de café no crescimento e nas propriedades químicas e biológicas de plantas de alface (*Lactuca sativa* L.).(Dissertação de mestrado), Bragança, **2011**.
50. Filho, I. N.; Schossler, P.; Freitas, L. S.; Melecchi, M. I.; Vale, M. G. R.; Caramão, E. B.; Selective extraction of benzoic acid from landfill leachate by solid-phase extraction and ion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography*, **2004**, 1027, 167–170.
51. Fonseca, H.; Gutierrez, L.E. (1971) - Estudo do teor e composição do óleo de algumas variedades de café (*Coffea arabica* L.) Anais da ESALQ, 28, 313-322, disponível em <http://www.revistas.usp.br/aesalq/article/viewFile/38959/41843>, acessado em 20 de dezembro de 2013.
52. Freitas, L.S.; de Oliveira, J.V.; Dariva, C.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B.; Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2008**, 56, 8, p 2558-2564.
53. Freitas, L.S.; Desenvolvimento de procedimentos de extração de óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos (tese de Doutorado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, **2007**.
54. Fungicidal values of bio-oils and their lignin-rich fractions obtained from wood/bark fast pyrolysis. *Chemosphere*, **2008**, 71, 456–465.
55. G.A. Romeiro, G. A.; Salgado, E. C.; Silva, R. V. S.; Figueiredo, M. K. K.; Pinto, P. A.; Damasceno, R. N.; A study of pyrolysis oil from soluble coffee ground using low temperature conversion (LTC) process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2012**, 93, 47–51.

56. Georges, F.; Caracterização da palha da cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise (dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2011**.
57. Gielissen, R., & Graafland, J.; Concepts of price fairness: Empirical research into the Dutch coffee market. *Business Ethics: A European Review*, **2009**, 18, 165–178.
58. Goldemberg, J.; Biomassa e Energia. *Quim. Nova*, **2009**, 32, 582-587.
59. Goyal, H.B.; Seal, D.; Saxena, R.C.; Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renew. Sustain. Ener. Rev.*, **2008**, 12, p 504-517.
60. Haakrho, K.; Yi, Y.J.J.; Eihann E.; Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. *Bioresource Technology*, **2013**, 136, 475–480.
61. Hein, L.; Gatzweiler, F. The economic value of coffee (*Coffea arabica*) genetic resources, *Ecological Economics*, **2006**, 60, 176-185.
62. Heina, L.; Gatzweilera, F.; The economic value of coffee (*Coffea arabica*) genetic resources. *Ecological Economics*, **2006**, 60, 176 – 185.
63. Ilknur, D.; Ayan, E.A.; Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *Bioresource Technology*, **2011**, 102, 3946–3951.
64. Jacques, R.A.; Caracterização química da erva mate *Illex paraguariensis*: aplicação de diferentes processos de extração e influência das condições de plantio sobre a composição química (tese de Doutorado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2005**.
65. Jahirul, M. I.; Rasul, M.G.; Chowdhury, A. A.; Ashwath, N.; Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A Technological Review. *Energies* **2012**, 5, 4952-5001.
66. Kulkarni, M.G.; Dalai, A.K.; Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: a review. *Ind Eng Chem Res.* **2006**, 45, 2901–13.
67. Kwon, E. E.; Yi, H.; Jeon, Y. J.; Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. *Bioresource Technology*, **2013**, 136, 475–480.

68. Lashermes, P., Andrade, A. C., & Etienne, H.; Genomics of coffee, one of the world's largest traded commodities. In P. H. Moore, & R. Ming (Eds.), *Genomics of tropical crop plants*, **2008**, 56, 203–225.
69. Licciardi, R.; Pereira, R. G. F. A.; Mendonça, L. M. V. L.; Furtado, E. F.; Avaliação físico-química de cafés torrados e moídos, de diferentes marcas comerciais, da região sul de Minas Gerais. *Ciência Tecnologia Alimentar*, **2005**, 25(3), 425-429.
70. Lievens, C.; Carleer, T.; Yperman, J.; Fast pyrolysis of heavy metal contaminated willow: Influence of the plant part. *Fuel*, **2009**, 88, 1417-1425.
71. Lu, R.; Sheng, G.; Hu, Y.; Zheng, P.; Jiang, P.; Tang, Y.; Fractional characterization of a bio-oil derived from rice husk. *Biomass and Bioenergy*, **2011**, 35, 671-678.
72. Lu, R.; Sheng, G. P.; Hu, Y. Y. Zheng, J.; Jiang, H.; Tang, Y.; Yu, H. Q.; Fractional characterization of a bio-oil derived from rice husk. *Biomass and bioenergy*, **2011**, 35, 671-678.
73. Majhi, A.; Sharma, Y. K.; Bal, R.; Behera, B.; Kumar, J.; Upgrading of bio-oils over PdO/Al₂O₃ catalyst and fractionation. *Fuel*, **2013**, 107, 131–137.
74. Manique, M.C.; Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura (dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2011**.
75. Marcucci, C. T.; Benassi, M. T.; Almeida, M.B.; Nixdorf, S. L.; Teores de trigonelina, ácido 5-cafeoilquínico, cafeína e melanoidinas em cafés solúveis comerciais brasileiros. *Química Nova*, **2013**, Vol. 36, No. 4, 544-548.
76. Maria, C. A. B.; Moreira, R. F. A.; Trugo, L. C.; Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. *Quím. Nova*, **1999**, vol.22 n.2, 200-206.
77. McKendry, P.; Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Biores. Technol.*, **2002**, 83, 37-46.
78. Ministério Agricultura. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais>, acessado em 04 de novembro de 2013.

79. Moraes, M.S.A.; Zini, C.A.; Gomes, C.B.; Bortoluzzi, J.H.; Von Mühlen, C.; Caramão, E.B.; Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino; *Química Nova*, **2011**, 34, 7, p 1188-1192.
80. Mussatto, S. I.; Carneiro, L. M.; Silva, J. P. A.; Roberto, I. C.; Teixeira, J. A.; A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymers*, **2011**, 83, 368–374.
81. Naik, S.; Goud, V. V.; Rout, P. K.; Dalai, A. K.; Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from wheat–hemlock biomass. *Bioresource Technology*, **2010**, 101, 7605–7613.
82. Onay, O.; Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology*, **2007**, 88, 523–531
83. Onay, O.; Mete Koc, kar O.; Pyrolysis of rapeseed in a free fall reactor for production of bio-oil. *Fuel*, **2006**, 85, 921–1928.
84. Onorevoli, B.; Estudo do *Crambe Abyssinica* como fonte de matérias primas oleaginosas: óleo vegetal, biodiesel e bio-óleo (dissertação de mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, **2012**.
85. Onorevoli, B.; Purificação de biodiesel utilizando cinzas de casca de arroz (CCA) (Trabalho de Conclusão de Curso); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2009**.
86. Özc, D.; Karaosmanoglu, M.; Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renewable Energy*, **2004**, 29, 779–787.
87. Park, S-J.; Jin, F-J, Lee, J. R.; Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil. *Materials Science and Engineering*, **2004**, A 374, 109–114.
88. Parthasarathy, P, et al., Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy*, **2013**, 30, p 1-9.
89. Passos, C. P.; Coimbra, M. A.; Microwave superheated water extraction of polysaccharides from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymers*, **2013**, 94, 626– 633.

90. Pauli, E. D.; Souza, V. C.; Método para determinação de carboidratos empregado na triagem de adulterações de café. *Quim. Nova*, **2011**, Vol. 34, No. 4, 689-694.
91. Pavlovic, M. D.; Buntic, A. V.; Siler-Marinkovic, S. S.; Brankovic, S.I., Ethanol Influenced Fast Microwave-Assisted Extraction for Natural Antioxidants Obtaining from Spent Filter Coffee, *Sep. Purif. Technol*, **2013**, 118, 503–51.
92. Pedroso, M.P.; de Godoy, L.A.F.; Fidélis, C.H.V.; Ferreira, E.C.; Poppi, R.J.; Pérez, M. G.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C.; Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass Comparison between product yields and bio-oil properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 78, 104–116.
93. Perez, M. P.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C.; Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass and Bioenergy*, **2007**, 31, 222–242.
94. Pujola, D.; Liua, C.; Gominhoc, J.; Olivellab, M. A.; Fiola, N.; I. Villaescusaa, H.P.; The chemical composition of exhausted coffee waste *Industrial Crops and Products*, **2013**, 50, 423– 429.
95. Qi, Z.; Tiejun, W.; Ying, X.; Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Ener. Conv. Man.*, **2007**, 48, 87-92.
96. Rodrigues, M.R.; Caramão, E.B.; dos Santos, J.G.; Dariva, C.; Oliveira, J.V.; The effects of temperature and pressure on the characteristics of the extracts from high-pressure CO₂ extraction of *Majorana hortensis Moench*; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2003**, 51, 2, p 453-456.
97. Rutkowsk, P.; Kubacki, A.; Influence of polystyrene addition to cellulose on chemical structure and properties of bio-oil obtained during pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, **2006**, 47, 716–731.
98. Sacchetti, G.; Mattia, C.; Pittia, P.; Mastrocola, D.; Effect of roasting degree, equivalent thermal effect and coffee type on the radical scavenging activity of coffee brews and their phenolic fraction. *Journal of Food Engineering*, **2009**, 90, 74–80.
99. Sampaio, A.; Dragone, G.; Vilanova, M.; Oliveira, J. M.; Teixeira, J. A.; Mussatto, S.I.; Production, chemical characterization, and sensory profile of

- a novel spirit elaborated from spent coffee ground. *LWT - Food Science and Technology*, **2013**, 54, 557-563.
100. Santos, M. H.; Batista, B. L.; Duarte, S. M. S.; Abreu, C. M. P.; Gouvêa, C. M. C. P.; Influência do processamento e da torrefação sobre a atividade antioxidante do café (*Coffea arabica*) *Quim. Nova*, **2007**, Vol. 30, No. 3, 604-610.
101. Sevgi, S.; Kaynar, I.; Bio-oil production from soybean (*Glycine max* L.); fuel properties of Bio-oil. *Industrial Crops and Products*, **2006**, 23, 99–105.
102. Simkina, A. J.; Moreaua, H.; Kuntzb, M.; Pagnya,G.; Linc, C.; Tanksleyc, S.; McCarthy, J.; An investigation of carotenoid biosynthesis in *Coffea canephora* and *Coffea Arabica*. *Journal of Plant Physiology*, **2008**, 165, 1087-1106.
103. Stephanidis, S.; Nitsos, C.; Kalogiannis, K.; Iliopoulou, E.F.; Lappas, A.A.; Triantafyllidis, K.S.; Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: Effect of hydrothermal pré-treatment of biomass. *Catal. Today*, **2011**,167, 37-45.
104. Trugo, C.L.; Moreira, R. F. A.; Maria, C. A. B.; Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. *Química Nova*, **2000**, Vol. 23, Nº 2, 225-229.
105. Turatti, J.M., (2001) Extração e Caracterização de Óleo de Café, Anais do II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Vitória, ES, 24 a 27 de setembro de 2001, PP. 1533-1539, disponível em <http://www.sapc.embrapa.br/index.php/start-download/ii-simposio-de-pesquisa-dos-cafes-do-brasil/678-extracao-e-caracterizacao-de-oleo-de-cafe>, acessado em 20/12/2013.
106. Doll, V. D.; D.I. I.; Kratz, I. F. F.; A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography*, **1963**, 2, 463-467.
107. Vardon, D.R.; Moser, B.R.; Zheng, W.; Witkin, K.; Evangelista, R.L.; Strathmann, T.J.; Rajagopalan, K.; Sharma, B.K.; Complete Utilization of Spent Coffee Grounds To Produce Biodiesel, Bio-Oil, and Biochar. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, 1, 1286–1294.

108. Viegas, M. C.; Bassoli, D. G.; Utilização do índice de retenção linear para caracterização de voláteis em café solúvel utilizando GC-MS e coluna HP-INNOWAX. *Química Nova*, **2007**, Vol. 30, No. 8, 2031-2034.
109. Von Mühlen, C.; Caracterização química de compostos nitrogenados do petróleo brasileiro de óleos voláteis de plantas brasileiras usando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (tese de Doutorado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, **2007**.
110. Von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC); *Química Nova*, **2006**, 29, 4, p 765-775.
Von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; Nomenclatura na língua portuguesa em cromatografia multidimensional abrangente; *Química Nova*, **2007**, 30, 3, p 682-687.
111. Wang, J. J.; Chang, J.; Fan, J.; Upgrading of Bio-oil by Catalytic Esterification and Determination of Acid Number for Evaluating Esterification Degree. *Energy Fuels*, 2010, 24, 3251–3255.
112. Wang, S.; Guo, Z.; Cai, Q.; Guo, L.; Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production. *Biomass and bioenergy*, **2012**, 45, 138 -143.
113. Wanlsahak, W. N. R.; Hisham, M. W. M.; Yarmo, M. A.; Hin, T. Y.; A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2012**, 16, 5910–5923.
114. Wikiédia, Enciclopédia Livre. Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Coffea_arabica, Acessado em agosto de 2013.
115. Wikipédia, Enciclopédia Livre. Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Rea%C3%A7%C3%A3o_de_Maillard. Acessado em julho de 2013.
116. Zheng Ji-lu, Z.; Wei-ming, Y.; Na-na, W.; Bio-oil production from cotton stalk. *Energy Conversion and Management*, **2008**, 49, 1724–1730.
117. Zimmermann, R.; Dorfner, R.; Kettrup, A.; Direct analysis of products from plant material pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1999**, 49, 257–266.

118. Zorro, A.; Lavecchia, R.; Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. *Journal of Cleaner Production*, **2014**, 34, 49-56.

ANEXOS

ANEXO I

**Identificação dos picos das três amostras de bio-óleos analisadas por
GC×GC/TOFMS**

t _R 1D	t _R 2D	Classe	Fórmula	Área%		
				400°C	650°C	850°C
9,63	3,03	Ácido Hexenóico	C ₆ H ₁₀ O ₂	n.d.	n.d.	0,01
14,63	3,62	Ácido Heptenóico	C ₇ H ₁₂ O ₂	0,16	n.d.	0,11
18,57	3,86	Ácido Octenóico	C ₈ H ₁₄ O ₂	0,13	0,03	0,16
22,57	4,06	Ácido Nonenóico	C ₉ H ₁₆ O ₂	0,03	0,06	0,04
26,70	4,18	Ácido Decenóico	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0,02	0,10	0,08
27,10	4,23	Ácido Decenóico	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	n.d.	0,04	n.d.
31,10	4,31	Ácido Undecenóico	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	0,05	0,29	0,06
31,50	4,39	Ácido Undecenóico	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	0,02	n.d.	n.d.
34,43	4,35	Ácido Dodecenóico	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	n.d.	0,08	0,03
38,03	4,44	Ácido Tridecenóico	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	n.d.	0,04	0,03
53,68	5,21	Ácido Octadecadienóico (linoleico)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	11,12	26,97	1,18
53,86	4,95	Ácido Octadecenóico (oleico)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0,29	3,39	0,20
7,63	2,40	Ácido Pentanóico	C ₅ H ₁₀ O ₂	n.d.	0,19	n.d.
7,77	2,48	Ácido Pentanóico	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,52	0,13	0,71
8,57	2,65	Ácido Pentanóico	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,25	0,02	n.d.
8,70	2,63	Ácido Hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	n.d.	0,01	n.d.
10,17	2,90	Ácido Hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	n.d.	0,04	n.d.
10,88	3,05	Ácido Hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,38	0,02	0,39
14,74	3,46	Ácido Heptanóico	C ₇ H ₁₄ O ₂	0,56	0,23	0,66
15,77	3,22	Ácido Heptanóico	C ₇ H ₁₄ O ₂	n.d.	n.d.	0,02
18,74	3,70	Ácido Octanóico	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,54	0,52	0,45
22,83	3,85	Ácido Nonanóico	C ₉ H ₁₈ O ₂	0,22	0,30	0,17
26,88	3,95	Ácido Decanóico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0,08	0,19	0,07
30,83	4,05	Ácido Undecanóico	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0,04	n.d.	0,03
34,57	4,14	Ácido Dodecanóico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,01	0,03	n.d.
41,77	4,28	Ácido Tridecanóico	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	n.d.	0,07	n.d.
45,10	4,38	Ácido Tetradecanóico (mirístico)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	n.d.	0,06	n.d.
48,66	4,68	Ácido Hexadecanóico (palmítico)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	24,21	16,96	28,10
51,37	4,51	Ácido Heptadecanóico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	n.d.	n.d.	0,03
54,43	4,72	Ácido Octadecanóico (esteárico)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4,34	5,53	3,96

59,77	4,81	Ácido Nonadecanóico	$C_{19}H_{38}O_2$	n.d.	1,59	n.d.
19,17	4,73	Ácido Benzoico	$C_7H_6O_2$	n.d.	0,07	0,05
Ácidos				42,95	56,95	36,54
9,10	3,51	Formiato de Furfurila	$C_6H_6O_3$	n.d.	n.d.	0,08
51,63	4,41	Nonanoato de Alila	$C_{12}H_{22}O_2$	n.d.	2,69	n.d.
13,90	4,93	Acetato de Fenila	$C_8H_8O_2$	0,01	n.d.	0,01
42,70	4,08	Pentadecanoato de Etila	$C_{17}H_{34}O_2$	n.d.	n.d.	0,01
46,97	4,26	Hexadecanonato de Metila	$C_{19}H_{38}O_2$	0,97	1,54	0,55
53,10	4,37	Octadecanoato de Metila	$C_{15}H_{30}O_2$	0,20	0,33	0,11
58,83	4,47	Eicosanoato de Metila	$C_{21}H_{42}O_2$	0,06	n.d.	n.d.
63,90	4,65	Docosanoato de Metila	$C_{23}H_{46}O_2$	0,01	0,02	n.d.
52,17	4,89	Hexadecadienoato de Metila	$C_{17}H_{30}O_2$	0,09	0,19	0,11
52,39	4,64	Oleato de Metila	$C_{19}H_{36}O_2$	0,07	0,34	0,08
53,77	5,24	Linoleato de Metila	$C_{19}H_{34}O_2$	n.d.	n.d.	11,43
55,50	5,40	Octadecadienoato de Metila	$C_{19}H_{34}O_2$	2,99	n.d.	0,75
Ésteres				4,40	5,12	13,12
16,17	7,04	Levoglucosenona	$C_6H_6O_3$	0,03	n.d.	n.d.
19,50	7,67	Dianidro-glucopiranose	$C_6H_8O_4$	0,53	1,10	0,41
19,90	7,52	Anidro-manosano	$C_6H_{10}O_5$	n.d.	0,03	n.d.
20,17	7,66	Dianidro-glucopiranose	$C_6H_8O_4$	0,07	0,36	n.d.
20,57	7,97	Anidro-galactosano	$C_6H_8O_4$	n.d.	0,04	n.d.
20,83	7,80	Anidro-galactosano	$C_6H_8O_4$	n.d.	0,07	n.d.
Açúcares				0,64	1,60	0,41
8,03	3,06	Tetrahydro Furanometanol	$C_7H_{12}O_3$	n.d.	n.d.	0,06
8,08	3,15	Furanometanol	$C_5H_6O_2$	3,56	2,90	3,47
15,10	5,58	Hexadienol	$C_6H_{10}O$	n.d.	n.d.	0,07
20,57	5,09	C2 Benzenometanol	$C_9H_{12}O$	0,03	n.d.	n.d.
Alcoóis				3,58	2,90	3,61
7,77	2,79	Pental	C_5H_8O	n.d.	n.d.	0,01
7,97	3,21	Furfural	$C_5H_4O_2$	n.d.	0,36	0,10
10,83	4,47	Metil Furfural	$C_6H_6O_2$	0,05	n.d.	0,04
13,37	5,26	Benzenoacetaldeido	C_8H_8O	0,02	n.d.	0,05
13,50	5,33	Pentadienal	C_5H_6O	n.d.	n.d.	0,02
14,43	5,78	Pentadienal	C_5H_6O	n.d.	n.d.	0,05
15,63	4,89	Fenil Propenal	C_9H_8O	0,02	n.d.	n.d.
19,23	3,90	Hexanal	$C_6H_{12}O$	0,05	n.d.	0,02
Aldeídos				0,14	0,36	0,29
7,68	3,44	Ciclopentenona	C_5H_6O	0,50	1,15	0,76

9,10	3,85	Metil Ciclopentenona	C_6H_8O	n.d.	0,39	0,42
9,90	3,75	Metil Ciclopentenona	C_6H_8O	0,17	0,10	n.d.
10,83	4,72	Metil Ciclopentenona	C_6H_8O	0,42	0,14	0,27
11,77	4,46	C2 Ciclopentenona	$C_7H_{10}O$	n.d.	0,09	n.d.
12,70	4,90	C2 Ciclopentenona	$C_7H_{10}O$	0,13	0,02	n.d.
13,23	5,00	C2 Ciclopentenona	$C_7H_{10}O$	0,78	0,19	0,64
14,70	5,47	C2 Ciclopentenona	$C_7H_{10}O$	0,07	n.d.	0,10
14,03	4,65	C3 Ciclopentenona	$C_8H_{12}O$	n.d.	n.d.	0,06
15,63	5,09	C3 Ciclopentenona	$C_8H_{12}O$	0,06	n.d.	n.d.
9,72	4,10	Hidróxi Ciclopentenona	$C_5H_6O_2$	0,33	0,01	0,09
10,57	4,06	Hidróxi Metil Ciclopentenona	$C_6H_8O_2$	0,03	n.d.	n.d.
14,57	4,86	Hidróxi C2 Ciclopentenona	$C_7H_{10}O_2$	0,02	n.d.	0,03
16,34	5,24	Hidróxi C2 Ciclopentenona	$C_7H_{10}O_2$	0,33	0,13	0,38
20,03	5,38	Hidróxi C3 Ciclopentenona	$C_8H_{12}O_2$	0,04	n.d.	0,05
10,57	4,06	Metil Ciclopentanodiona	$C_6H_8O_2$	n.d.	0,04	0,03
12,83	4,93	Metil Ciclopentanodiona	$C_6H_8O_2$	1,48	0,81	1,92
14,03	4,47	Metil Ciclopentanodiona	$C_6H_8O_2$	0,06	n.d.	n.d.
8,83	3,65	Ciclohexanona	$C_6H_{10}O$	0,03	0,03	0,04
9,81	4,38	Ciclohexenona	C_6H_8O	0,20	0,16	0,17
13,90	5,43	Metil Ciclohexenona	$C_7H_{10}O$	0,03	n.d.	0,03
11,23	5,37	Ciclohexenodiona	$C_6H_6O_2$	0,07	n.d.	n.d.
11,77	4,78	Ciclohexanodiona	$C_6H_8O_2$	0,05	n.d.	0,02
9,54	5,18	Dihidro-furanona	$C_4H_6O_2$	0,31	0,18	0,31
11,90	5,21	C2 Dihidro-furanona	$C_6H_8O_2$	0,36	0,00	n.d.
12,03	5,16	C2 Dihidro-furanona	$C_6H_8O_2$	n.d.	0,08	n.d.
8,30	3,57	Metil Furanona	$C_5H_6O_2$	n.d.	0,08	0,16
10,17	5,05	Metil Furanona	$C_5H_6O_2$	2,84	n.d.	2,75
10,30	5,00	Metil Furanona	$C_5H_6O_2$	1,02	0,21	n.d.
11,37	5,61	Metil Furanona	$C_5H_6O_2$	0,10	n.d.	0,09
14,17	5,63	C2 Furanona	$C_6H_8O_2$	0,05	n.d.	0,02
14,97	5,68	Hidróxi C2 Furanona	$C_6H_8O_3$	0,09	0,03	0,09
13,23	5,68	C2 Furanodiona	$C_6H_6O_3$	n.d.	n.d.	0,03
10,17	4,24	Metil Furanodiona	$C_5H_4O_3$	n.d.	n.d.	0,07
10,30	4,20	Metil Furanodiona	$C_5H_4O_3$	0,08	n.d.	n.d.
13,23	5,68	C2 Furanodiona	$C_6H_6O_3$	0,08	n.d.	n.d.
21,77	6,85	Dihidro C2 Benzofurandiona	$C_{10}H_8O_3$	0,02	n.d.	0,01
8,57	3,81	Dihidro Piranona	$C_5H_8O_2$	n.d.	n.d.	0,01

16,30	5,94	Maltol (Metil Hidróxi Piranona)	$C_6H_6O_3$	0,25	n.d.	0,19
9,63	4,27	Hexanediona	$C_6H_{10}O_2$	0,04	n.d.	n.d.
10,17	5,09	Hexenona	C_5H_8O	0,17	n.d.	n.d.
11,90	5,22	Hexenona	$C_7H_{12}O$	n.d.	n.d.	0,32
14,97	6,50	Heptenona	$C_7H_{12}O$	0,15	n.d.	n.d.
15,37	5,11	Heptenona	$C_7H_{12}O$	n.d.	0,04	n.d.
16,17	6,78	Heptenona	$C_7H_{12}O$	0,03	n.d.	n.d.
10,57	4,18	Hexanona	$C_6H_{12}O$	1,71	n.d.	n.d.
15,10	3,69	Heptanona	$C_7H_{14}O$	0,05	n.d.	n.d.
23,50	4,02	Octanona	$C_8H_{16}O$	0,03	n.d.	n.d.
27,77	4,08	Nonanona	$C_9H_{18}O$	n.d.	n.d.	0,01
31,77	4,15	Decanona	$C_{10}H_{20}O$	0,01	n.d.	n.d.
35,63	4,20	Undecanona	$C_{11}H_{22}O$	0,01	n.d.	n.d.
39,37	4,24	Dodecanona	$C_{12}H_{24}O$	0,02	0,02	n.d.
42,83	4,30	Tridecanona	$C_{13}H_{26}O$	n.d.	0,02	n.d.
45,37	4,19	Tetradecanona	$C_{14}H_{28}O$	n.d.	0,01	n.d.
46,30	4,33	Tetradecanona	$C_{14}H_{28}O$	0,60	1,17	0,41
52,43	4,47	Pentadecanona	$C_{15}H_{30}O$	n.d.	0,29	0,09
58,17	4,60	Hexadecanona	$C_{18}H_{32}O$	0,05	0,07	0,02
9,28	3,88	Furanil Etanona	$C_6H_6O_2$	0,81	0,31	0,60
13,10	4,94	Metil Furanil Etanona	$C_7H_8O_2$	0,11	n.d.	0,08
12,17	4,54	Furanil Propanona	$C_7H_8O_2$	0,03	n.d.	n.d.
15,63	5,09	Ciclohexenil Etanona	$C_8H_{12}O$	n.d.	n.d.	0,08
14,30	5,34	Fenil Etanona Acetofenona)	C_8H_8O	0,07	n.d.	n.d.
18,43	5,74	Metil Acetofenona	$C_9H_{10}O$	n.d.	n.d.	0,03
22,97	6,32	Dihidróxi Acetofenona	$C_8H_8O_3$	0,05	n.d.	0,06
23,63	3,02	Hidróxi Metóxi Acetofenona	$C_9H_{10}O_3$	0,02	4,18	n.d.
25,90	5,52	Hidróxi Metil Acetofenona	$C_9H_{10}O_2$	n.d.	n.d.	0,03
24,30	5,38	Fenil Pentenona	$C_{11}H_{12}O$	n.d.	n.d.	0,07
24,97	5,52	Fenil Pentenona	$C_{11}H_{12}O$	n.d.	n.d.	0,02
25,90	5,71	Fenil Pentenona	$C_{11}H_{12}O$	0,06	n.d.	0,08
23,10	7,64	Indanona	C_9H_8O	0,07	n.d.	0,09
24,03	7,01	Metil Indanona	$C_{10}H_{10}O$	n.d.	n.d.	0,02
24,17	6,93	Metil Indanona	$C_{10}H_{10}O$	0,01	n.d.	n.d.
24,57	7,17	Metil Indanona	$C_{10}H_{10}O$	n.d.	n.d.	0,01
25,90	7,34	Metil Indanona	$C_{10}H_{10}O$	0,02	n.d.	0,03
28,50	7,90	C2 Indanona	$C_{10}H_{10}O$	0,03	n.d.	0,04

29,23	7,16	C3 Indanona	$C_{11}H_{12}O$	n.d.	n.d.	0,02
29,63	6,93	C2 Indanodiona	$C_{11}H_{10}O_2$	n.d.	0,04	0,04
Cetonas				14,12	9,99	10,85
25,63	3,33	Dioxolano	$C_3H_6O_2$	n.d.	n.d.	0,01
29,43	4,83	C7 Furano	$C_{11}H_{18}O$	0,01	n.d.	0,05
31,03	4,60	C8 Furano	$C_{12}H_{20}O$	0,05	n.d.	0,04
19,90	5,25	Metil Benzofurano	C_9H_8O	0,05	n.d.	n.d.
20,03	5,26	C2 Benzofurano	$C_{10}H_{10}O$	0,02	n.d.	0,01
20,30	5,34	C2 Benzofurano	$C_{10}H_{10}O$	0,10	n.d.	0,06
20,83	5,47	C2 Benzofurano	$C_{10}H_{10}O$	0,01	n.d.	0,01
27,17	6,21	C2 Benzofurano	$C_{10}H_{10}O$	0,11	n.d.	0,11
33,10	6,86	Metil Trimetóxi Benzeno	$C_{10}H_{14}O_3$	0,01	n.d.	n.d.
Éteres				0,37	n.d.	0,29
11,32	4,05	Fenol	C_6H_6O	0,03	1,71	8,69
13,77	4,60	Metil Fenol	C_7H_8O	0,36	n.d.	0,67
14,74	4,63	Metil Fenol	C_7H_8O	1,85	0,19	3,23
15,63	4,36	Metil Fenol	C_7H_8O	n.d.	0,12	n.d.
15,77	5,03	C2 Fenol	$C_8H_{10}O$	0,04	n.d.	0,06
17,10	4,92	C2 Fenol	$C_8H_{10}O$	0,09	n.d.	0,15
17,50	5,02	C2 Fenol	$C_8H_{10}O$	0,30	n.d.	0,58
18,48	5,04	C2 Fenol	$C_8H_{10}O$	0,55	0,34	1,03
18,79	5,33	C2 Fenol	$C_8H_{10}O$	0,04	0,02	0,09
19,50	5,37	C2 Fenol	$C_8H_{10}O$	0,07	0,06	n.d.
19,77	5,31	C3 Fenol	$C_9H_{12}O$	0,02	n.d.	n.d.
20,57	5,09	C3 Fenol	$C_9H_{12}O$	n.d.	n.d.	0,03
20,83	5,18	C3 Fenol	$C_9H_{12}O$	0,07	n.d.	0,11
20,97	5,45	C3 Fenol	$C_9H_{12}O$	0,01	0,04	0,02
21,10	5,11	C3 Fenol	$C_9H_{12}O$	n.d.	0,01	n.d.
21,37	5,26	C3 Fenol	$C_9H_{12}O$	0,11	0,09	0,19
21,63	5,18	C3 Fenol	$C_9H_{12}O$	n.d.	0,01	n.d.
22,30	5,26	C3 Fenol	$C_9H_{12}O$	0,07	0,09	0,09
22,57	5,49	C3 Fenol	$C_9H_{12}O$	n.d.	0,05	0,08
23,10	5,55	C3 Fenol	$C_9H_{12}O$	n.d.	n.d.	0,02
24,03	5,89	C3 Fenol	$C_9H_{12}O$	0,01	0,03	0,04
24,30	5,20	C4 Fenol	$C_{10}H_{14}O$	0,01	n.d.	n.d.
24,43	5,31	C4 Fenol	$C_{10}H_{14}O$	0,01	0,01	n.d.
24,83	5,21	C4 Fenol	$C_{10}H_{14}O$	n.d.	n.d.	0,01

25,10	5,35	C4 Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O	n.d.	n.d.	0,01
24,30	5,20	C4 Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O	n.d.	n.d.	0,01
24,43	5,30	C4 Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O	n.d.	n.d.	0,01
28,83	5,32	C5 Fenol	C ₁₁ H ₁₆ O	0,01	0,02	0,01
15,14	5,22	Metóxi Fenol	C ₇ H ₈ O ₂	0,02	0,07	0,46
19,37	5,47	Metil Metóxi Fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,09	n.d.	0,10
22,97	5,58	C2 Metóxi Fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	0,33	0,08	0,44
24,48	6,16	Vinil Metil Metóxi Fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0,21	0,06	0,32
30,03	6,40	Propenil Metil Metóxi Fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	n.d.	n.d.	0,02
23,23	4,45	Benzenodiol	C ₆ H ₆ O ₂	0,02	1,34	0,03
33,10	6,85	C4 Pirogalol (C4 benzenotriol)	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	n.d.	n.d.	0,02
25,77	6,45	Indanol	C ₉ H ₁₀ O	n.d.	0,02	0,01
Fenóis				4,29	4,34	16,50
8,03	2,52	Tolueno	C ₇ H ₈	n.d.	n.d.	0,04
8,17	2,75	C2 Benzeno	C ₈ H ₁₀	n.d.	n.d.	0,01
8,70	2,98	C2 Benzeno	C ₈ H ₁₀	0,02	n.d.	n.d.
10,30	3,19	C3 Benzeno	C ₉ H ₁₂	0,04	n.d.	n.d.
10,57	3,25	C3 Benzeno	C ₉ H ₁₂	0,02	n.d.	n.d.
11,10	3,46	C3 Benzeno	C ₉ H ₁₂	0,03	n.d.	n.d.
11,50	3,51	C3 Benzeno	C ₉ H ₁₂	0,03	n.d.	n.d.
13,77	3,67	C4 Benzeno	C ₁₀ H ₁₄	0,30	n.d.	0,01
14,17	3,80	C4 Benzeno	C ₁₀ H ₁₄	0,09	n.d.	n.d.
14,57	3,88	C4 Benzeno	C ₁₀ H ₁₄	0,02	n.d.	n.d.
14,83	3,94	C4 Benzeno	C ₁₀ H ₁₄	0,01	n.d.	n.d.
17,23	4,03	C5 Benzeno	C ₁₁ H ₁₆	0,02	n.d.	n.d.
17,77	3,98	C5 Benzeno	C ₁₁ H ₁₆	0,76	n.d.	0,10
18,17	4,10	C5 Benzeno	C ₁₁ H ₁₆	0,28	n.d.	n.d.
21,37	4,19	C6 Benzeno	C ₁₂ H ₁₈	0,03	n.d.	n.d.
21,77	4,13	C6 Benzeno	C ₁₂ H ₁₈	0,04	n.d.	n.d.
22,03	4,15	C6 Benzeno	C ₁₂ H ₁₈	0,45	n.d.	0,16
22,30	4,28	C6 Benzeno	C ₁₂ H ₁₈	0,45	n.d.	0,14
24,57	4,22	C7 Benzeno	C ₁₃ H ₂₀	0,04	n.d.	n.d.
25,50	4,30	C7 Benzeno	C ₁₃ H ₂₀	0,04	n.d.	0,02
25,90	4,25	C7 Benzeno	C ₁₃ H ₂₀	0,01	n.d.	n.d.
26,43	4,24	C7 Benzeno	C ₁₃ H ₂₀	0,34	n.d.	0,21
26,57	4,37	C7 Benzeno	C ₁₃ H ₂₀	0,24	n.d.	n.d.
26,97	4,43	C7 Benzeno	C ₁₃ H ₂₀	0,01	n.d.	n.d.

30,17	4,29	C8 Benzeno	$C_{14}H_{22}$	0,02	n.d.	n.d.
30,43	4,34	C8 Benzeno	$C_{14}H_{22}$	0,02	n.d.	n.d.
30,57	4,33	C8 Benzeno	$C_{14}H_{22}$	0,24	n.d.	0,16
30,83	4,41	C8 Benzeno	$C_{14}H_{22}$	0,19	0,02	n.d.
34,43	4,40	C9 Benzeno	$C_{15}H_{24}$	0,01	n.d.	n.d.
34,57	4,40	C9 Benzeno	$C_{15}H_{24}$	0,16	n.d.	n.d.
34,57	4,44	C9 Benzeno	$C_{15}H_{24}$	0,01	n.d.	n.d.
34,63	4,38	C9 Benzeno	$C_{15}H_{24}$	n.d.	0,01	0,11
34,83	4,46	C9 Benzeno	$C_{15}H_{24}$	0,18	0,09	0,10
36,03	4,34	C9 Benzeno	$C_{15}H_{24}$	0,28	0,14	n.d.
38,30	4,44	C10 Benzeno	$C_{16}H_{26}$	0,01	n.d.	n.d.
38,43	4,45	C10 Benzeno	$C_{16}H_{26}$	0,17	0,16	n.d.
38,57	4,55	C10 Benzeno	$C_{16}H_{26}$	0,15	n.d.	n.d.
39,46	4,37	C10 Benzeno	$C_{16}H_{26}$	0,75	0,68	0,40
39,72	4,38	C10 Benzeno	$C_{16}H_{26}$	0,53	0,54	0,28
40,03	4,43	C10 Benzeno	$C_{16}H_{26}$	0,19	0,21	0,10
42,17	4,49	C11 Benzeno	$C_{17}H_{28}$	0,08	0,11	n.d.
42,30	4,58	C11 Benzeno	$C_{17}H_{28}$	0,21	0,26	0,10
42,83	4,43	C11 Benzeno	$C_{17}H_{28}$	0,03	0,02	0,01
43,23	4,44	C11 Benzeno	$C_{17}H_{28}$	0,02	0,02	0,01
45,63	4,55	C12 Benzeno	$C_{18}H_{30}$	0,03	0,03	0,01
45,77	4,63	C12 Benzeno	$C_{18}H_{30}$	n.d.	0,02	n.d.
47,77	4,60	C13 Benzeno	$C_{19}H_{32}$	0,01	n.d.	n.d.
12,70	4,00	Metil Estireno	C_9H_{10}	0,02	n.d.	n.d.
16,43	4,36	C2 Estireno	$C_{10}H_{12}$	0,03	n.d.	n.d.
16,97	4,65	C2 Estireno	$C_{10}H_{12}$	0,03	n.d.	n.d.
17,37	4,21	C3 Estireno	$C_{11}H_{14}$	0,01	n.d.	n.d.
26,17	4,59	C5 Estireno	$C_{13}H_{18}$	0,02	n.d.	n.d.
29,37	4,72	C5 Estireno	$C_{13}H_{18}$	0,01	n.d.	n.d.
32,03	4,51	C6 Estireno	$C_{14}H_{20}$	0,01	n.d.	n.d.
34,17	4,69	C6 Estireno	$C_{14}H_{20}$	0,01	n.d.	n.d.
38,30	4,81	C7 Estireno	$C_{15}H_{22}$	0,01	n.d.	n.d.
Hidrocarbonetos monoaromáticos				6,69	2,29	1,99
10,17	3,81	Metil Ciclopenteno	C_6H_{10}	0,05	n.d.	n.d.
21,63	3,41	C3 Ciclopenteno	C_8H_{14}	0,03	n.d.	n.d.
32,97	3,66	C4 Ciclopenteno	C_9H_{16}	0,04	n.d.	n.d.
43,37	5,10	C8 Ciclopenteno	$C_{13}H_{24}$	n.d.	0,01	n.d.

29,77	3,47	C4 Ciclopentano	C ₉ H ₁₈	0,03	n.d.	0,02
33,37	3,62	C5 Ciclopentano	C ₁₀ H ₂₀	0,03	n.d.	n.d.
34,03	3,61	C6 Ciclopentano	C ₁₀ H ₂₀	0,03	n.d.	0,03
37,10	3,52	C6 Ciclopentano	C ₁₀ H ₂₀	n.d.	0,04	0,03
37,97	3,62	C6 Ciclopentano	C ₁₀ H ₂₀	0,09	0,03	n.d.
16,97	3,47	Ciclohexadieno	C ₆ H ₈	n.d.	0,03	n.d.
17,77	3,68	Metil Ciclohexadieno	C ₇ H ₁₀	0,02	n.d.	n.d.
17,50	3,38	Metil Ciclohexeno	C ₇ H ₁₂	0,02	n.d.	n.d.
21,90	3,55	C2 Ciclohexeno	C ₈ H ₁₄	0,03	n.d.	n.d.
34,57	3,88	C5 Ciclohexeno	C ₁₁ H ₂₀	0,03	n.d.	0,05
34,83	4,41	C5 Ciclohexeno	C ₁₁ H ₂₀	n.d.	0,02	n.d.
38,83	3,77	C6 Ciclohexeno	C ₁₂ H ₂₂	n.d.	0,04	n.d.
39,77	3,91	C6 Ciclohexeno	C ₁₂ H ₂₂	0,02	0,02	n.d.
41,10	3,95	C7 Ciclohexeno	C ₁₃ H ₂₆	0,04	0,07	0,03
42,03	4,04	C7 Ciclohexeno	C ₁₃ H ₂₆	0,01	n.d.	n.d.
25,50	3,43	C3 Ciclohexano	C ₉ H ₁₈	0,03	n.d.	n.d.
29,77	3,51	C4 Ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	0,04	n.d.	0,02
30,57	3,79	C4 Ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	0,02	n.d.	0,02
33,90	3,59	C5 Ciclohexano	C ₁₁ H ₂₂	0,04	0,02	0,05
39,90	3,69	C6 Ciclohexano	C ₁₂ H ₂₄	0,01	n.d.	n.d.
Hidrocarbonetos cíclicos				0,59	0,28	0,25
12,97	4,25	Indano	C ₉ H ₁₀	0,02	n.d.	n.d.
17,50	4,77	Metil Indano	C ₁₀ H ₁₂	0,03	n.d.	n.d.
18,97	4,58	C2 Indano	C ₁₁ H ₁₄	0,01	n.d.	n.d.
21,63	4,96	C2 Indano	C ₁₁ H ₁₄	0,01	n.d.	n.d.
24,30	5,38	C3 Indano	C ₁₂ H ₁₆	0,07	n.d.	n.d.
29,90	5,75	C3 Indano	C ₁₂ H ₁₆	0,05	n.d.	0,01
13,37	4,62	Indeno	C ₉ H ₈	0,04	n.d.	n.d.
17,37	5,09	Metil Indeno	C ₁₀ H ₁₀	0,05	n.d.	0,02
17,63	5,08	Metil Indeno	C ₁₀ H ₁₀	0,03	n.d.	n.d.
21,77	5,30	C2 Indeno	C ₁₁ H ₁₂	0,04	n.d.	0,02
22,03	5,40	C2 Indeno	C ₁₁ H ₁₂	0,04	n.d.	n.d.
22,30	5,37	C2 Indeno	C ₁₁ H ₁₂	0,08	n.d.	0,07
23,37	5,69	C2 Indeno	C ₁₁ H ₁₂	n.d.	n.d.	0,01
26,83	5,49	C3 Indeno	C ₁₂ H ₁₄	0,02	n.d.	0,02
17,90	5,10	Tetrahidro Naftaleno	C ₁₀ H ₁₂	0,02	n.d.	n.d.
22,03	4,50	C2 Tetrahidro Naftaleno	C ₁₂ H ₁₆	0,01	n.d.	n.d.

18,83	5,99	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	0,03	n.d.	0,11
23,50	6,17	Metil Naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	0,05	n.d.	n.d.
24,17	6,50	Metil Naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	0,07	n.d.	0,11
27,63	6,21	C2 Naftaleno	C ₁₂ H ₁₂	0,02	n.d.	0,04
27,77	6,50	C2 Naftaleno	C ₁₂ H ₁₂	0,01	n.d.	0,02
28,03	6,23	C2 Naftaleno	C ₁₂ H ₁₂	n.d.	n.d.	0,03
28,70	6,41	C2 Naftaleno	C ₁₂ H ₁₂	0,05	n.d.	0,08
30,10	6,84	C2 Naftaleno	C ₁₂ H ₁₂	0,02	n.d.	0,02
32,03	6,17	C3 Naftaleno	C ₁₃ H ₁₄	n.d.	n.d.	0,01
27,10	6,56	Bifenila	C ₁₂ H ₁₀	0,01	n.d.	n.d.
29,90	7,73	Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	n.d.	n.d.	0,01
31,23	7,58	Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	n.d.	n.d.	0,01
35,10	7,73	Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	0,01	n.d.	0,03
39,37	7,67	Metil Fluoreno	C ₁₄ H ₁₂	n.d.	0,04	0,02
42,30	8,17	Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	n.d.	0,14	0,05
46,30	8,02	Metil Fenantreno	C ₁₅ H ₁₂	n.d.	0,04	n.d.
47,10	8,35	Metil Fenantreno	C ₁₅ H ₁₂	n.d.	0,10	0,04
50,70	8,04	C2 Fenantreno	C ₁₆ H ₁₄	n.d.	0,02	n.d.
50,83	8,25	C2 Fenantreno	C ₁₆ H ₁₄	n.d.	0,02	n.d.
54,03	8,02	C3 Fenantreno	C ₁₇ H ₁₆	n.d.	0,02	n.d.
Hidrocarbonetos poliaromáticos				0,78	0,38	0,72
17,77	3,31	Undecadieno	C ₁₁ H ₂₀	0,01	n.d.	n.d.
20,57	3,28	Dodecadieno	C ₁₂ H ₂₂	0,03	n.d.	n.d.
24,83	3,39	Tridecadieno	C ₁₃ H ₂₄	0,02	n.d.	n.d.
25,10	3,47	Tridecadieno	C ₁₃ H ₂₄	0,02	n.d.	n.d.
27,10	3,35	Tetradecadieno	C ₁₄ H ₂₆	0,02	n.d.	0,03
30,97	3,47	Pentadecadieno	C ₁₅ H ₂₈	0,05	n.d.	0,05
31,37	3,49	Pentadecadieno	C ₁₅ H ₂₈	0,06	n.d.	0,09
34,03	3,66	Hexadecadieno	C ₁₆ H ₃₀	n.d.	n.d.	0,05
34,17	3,66	Hexadecadieno	C ₁₆ H ₃₀	0,03	0,02	n.d.
34,70	3,54	Hexadecadieno	C ₁₆ H ₃₀	n.d.	n.d.	0,10
34,83	3,52	Hexadecadieno	C ₁₆ H ₃₀	0,15	0,08	n.d.
37,77	3,72	Heptadecadieno	C ₁₇ H ₃₂	0,10	n.d.	0,06
38,30	3,62	Heptadecadieno	C ₁₇ H ₃₂	0,44	0,66	0,59
38,70	3,63	Heptadecadieno	C ₁₇ H ₃₂	0,28	0,56	0,33
38,97	3,60	Heptadecadieno	C ₁₇ H ₃₂	n.d.	0,03	n.d.
40,17	3,80	Octadecadieno	C ₁₈ H ₃₄	0,20	n.d.	0,22

40,97	3,83	Octadecadieno	$C_{18}H_{34}$	0,07	n.d.	n.d.
41,77	3,66	Octadecadieno	$C_{18}H_{34}$	n.d.	0,02	n.d.
42,03	3,64	Nonadecadieno	$C_{19}H_{36}$	0,01	0,02	n.d.
44,97	3,86	Eneicosadieno	$C_{20}H_{38}$	n.d.	0,01	n.d.
Hidrocarbonetos diolefinicos				1,47	1,39	1,51
15,50	2,85	Undeceno	$C_{11}H_{22}$	0,02	n.d.	n.d.
15,90	2,90	Undeceno	$C_{11}H_{22}$	0,02	n.d.	n.d.
19,37	3,00	Dodeceno	$C_{12}H_{24}$	0,09	n.d.	0,13
20,03	3,06	Dodeceno	$C_{12}H_{24}$	0,01	n.d.	n.d.
23,63	3,12	Trideceno	$C_{13}H_{26}$	0,35	n.d.	0,02
24,30	3,18	Trideceno	$C_{13}H_{26}$	0,03	n.d.	0,01
27,50	3,19	Tetradeceno	$C_{14}H_{28}$	0,72	n.d.	0,64
28,03	3,23	Tetradeceno	$C_{14}H_{28}$	0,21	n.d.	0,07
28,57	3,25	Tetradeceno	$C_{14}H_{28}$	n.d.	n.d.	0,03
31,37	3,29	Pentadeceno	$C_{15}H_{30}$	0,09	n.d.	n.d.
31,63	3,25	Pentadeceno	$C_{15}H_{30}$	0,45	0,11	0,42
32,03	3,30	Pentadeceno	$C_{15}H_{30}$	0,16	0,02	n.d.
32,57	3,32	Pentadeceno	$C_{15}H_{30}$	0,07	0,01	0,05
35,23	3,35	Hexadeceno	$C_{16}H_{32}$	0,31	n.d.	n.d.
35,50	3,31	Hexadeceno	$C_{16}H_{32}$	0,23	0,38	0,47
35,90	3,36	Hexadeceno	$C_{16}H_{32}$	0,09	0,05	0,05
36,30	3,41	Hexadeceno	$C_{16}H_{32}$	0,05	0,02	n.d.
38,03	3,47	Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	0,06	n.d.	0,02
38,57	3,45	Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	0,77	0,87	0,67
38,83	3,43	Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	0,77	0,32	n.d.
39,10	3,39	Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	0,19	0,25	n.d.
39,50	3,44	Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	0,10	0,08	0,05
39,97	3,47	Heptadeceno	$C_{17}H_{34}$	0,02	0,01	n.d.
42,30	3,48	Octadeceno	$C_{18}H_{36}$	n.d.	0,03	n.d.
42,57	3,46	Octadeceno	$C_{18}H_{36}$	0,09	0,19	0,09
42,97	3,50	Octadeceno	$C_{18}H_{36}$	0,03	0,04	0,02
45,41	3,57	Nonadeceno	$C_{19}H_{38}$	0,06	0,06	0,03
45,90	3,53	Nonadeceno	$C_{19}H_{38}$	0,05	0,10	0,04
46,30	3,56	Nonadeceno	$C_{19}H_{38}$	0,02	n.d.	0,01
46,70	3,61	Eicoseno	$C_{20}H_{40}$	0,01	0,01	n.d.
49,10	3,59	Eicoseno	$C_{20}H_{40}$	0,04	0,10	0,04
52,17	3,63	Eneicoseno	$C_{21}H_{42}$	n.d.	n.d.	0,02

70,97	5,27	Esqualeno	$C_{30}H_{50}$	0,06	0,08	0,05
Hidrocarbonetos olefínicos				5,15	2,72	2,91
11,37	2,36	Decano	$C_{10}H_{24}$	0,03	n.d.	n.d.
11,63	2,45	Decano	$C_{10}H_{24}$	0,04	n.d.	n.d.
15,37	2,67	Undecano	$C_{11}H_{26}$	0,15	n.d.	n.d.
19,50	2,84	Dodecano	$C_{12}H_{26}$	0,56	n.d.	0,04
23,77	2,95	Tridecano	$C_{13}H_{28}$	0,98	n.d.	0,28
27,90	3,04	Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	1,68	0,02	0,77
31,90	3,13	Pentadecano	$C_{15}H_{32}$	4,77	1,39	3,81
35,77	3,18	Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	0,73	0,34	0,37
39,37	3,26	Heptadecano	$C_{17}H_{36}$	2,22	2,67	1,56
42,83	3,32	Octadecano	$C_{18}H_{38}$	0,24	0,29	0,12
46,17	3,39	Nonadecano	$C_{19}H_{40}$	0,77	1,26	0,52
49,37	3,44	Eicosano	$C_{20}H_{42}$	0,13	0,21	n.d.
52,30	3,53	Eneicosano	$C_{21}H_{44}$	0,37	0,63	0,25
55,23	3,59	Docosano	$C_{22}H_{46}$	0,12	0,21	0,08
58,03	3,66	Tricosano	$C_{23}H_{48}$	0,16	0,29	0,12
60,57	3,76	Tetracosano	$C_{24}H_{50}$	0,02	n.d.	n.d.
63,23	3,81	Pentacosano	$C_{25}H_{52}$	0,02	n.d.	n.d.
Hidrocarbonetos saturados				12,99	7,29	7,92
12,43	4,54	Pentanamida	$C_5H_{11}NO$	n.d.	0,05	n.d.
16,83	5,25	Hexanamida	$C_6H_{13}NO$	n.d.	0,20	n.d.
56,57	6,24	Nonenamida	$C_9H_{17}NO$	0,19	2,95	1,41
60,43	6,21	Dodecanamida	$C_{12}H_{25}NO$	0,21	n.d.	n.d.
9,37	3,57	Metil Vinil Imidazol	$C_6H_8N_2$	0,04	n.d.	n.d.
27,54	7,77	Metil Indol	C_9H_9N	0,31	0,20	0,50
31,77	7,87	C2 Indol	$C_{10}H_{11}N$	0,03	0,03	0,05
14,70	4,30	Octanenitrila	$C_8H_{15}N$	0,02	n.d.	n.d.
17,23	6,69	Benzonitrila	C_7H_5N	0,02	n.d.	0,04
31,37	7,80	C3 Benzonitrila	$C_{10}H_{11}N$	0,09	0,15	0,13
21,37	7,46	Benzenopropanonitrila	C_9H_9N	0,18	n.d.	0,18
48,30	4,91	Dodecanonitrila	$C_{12}H_{23}N$	0,39	0,33	0,02
58,30	5,07	Hexadecanonitrila	$C_{16}H_{31}N$	n.d.	0,05	n.d.
9,23	3,58	Pirazina	$C_4H_4N_2$	n.d.	n.d.	0,02
9,50	3,66	C2 Pirazina	$C_6H_8N_2$	0,01	n.d.	n.d.
11,90	4,17	C3 Pirazina	$C_7H_{10}N_2$	0,02	n.d.	0,03
15,90	6,07	C4 Pirazina	$C_8H_{12}N_2$	0,03	n.d.	n.d.

19,37	6,27	C4 Pirazina	$C_8H_{12}N_2$	n.d.	n.d.	0,03
24,97	4,54	Metil Dihidro Pirazol	$C_4H_8N_2$	0,02	n.d.	n.d.
25,77	4,65	Metil Dihidro Pirazol	$C_4H_8N_2$	n.d.	n.d.	0,05
34,30	7,78	Fenil Pirazol	$C_9H_8N_2$	n.d.	n.d.	0,02
11,23	5,37	Metil Piridazinona	$C_5H_6N_2O$	n.d.	n.d.	0,02
29,37	6,63	C4 Dihidro Pirazinona	$C_8H_{12}N_2O$	n.d.	0,05	n.d.
8,57	3,19	Metil Piridina	C_6H_7N	n.d.	0,01	0,05
8,70	3,20	Metil Piridina	C_6H_7N	n.d.	0,03	n.d.
9,10	3,35	C2 Piridina	C_7H_9N	n.d.	0,00	0,03
9,90	3,56	C2 Piridina	C_7H_9N	n.d.	0,03	0,04
10,30	3,76	C2 Piridina	C_7H_9N	n.d.	0,01	n.d.
10,70	3,58	C3 Piridina	$C_8H_{11}N$	n.d.	0,01	0,02
10,97	3,85	C3 Piridina	$C_8H_{11}N$	n.d.	n.d.	0,03
11,63	3,95	C3 Piridina	$C_8H_{11}N$	n.d.	n.d.	0,03
12,43	4,04	C3 Piridina	$C_8H_{11}N$	0,02	n.d.	0,04
12,57	4,17	C3 Piridina	$C_8H_{11}N$	n.d.	n.d.	0,02
13,37	4,01	C3 Piridina	$C_9H_{13}N$	0,03	n.d.	0,04
17,50	4,36	C4 Piridina	$C_{10}H_{15}N$	n.d.	0,03	0,06
22,43	4,67	C5 Piridina	$C_{11}H_{17}N$	n.d.	n.d.	0,02
21,37	7,02	Quinolina	C_9H_7N	n.d.	n.d.	0,01
23,90	7,66	Pirindina	C_8H_7N	n.d.	n.d.	0,05
54,03	1,88	Acridina	$C_{13}H_9N$	n.d.	0,05	n.d.
13,50	4,62	Piridinol	C_5H_5NO	n.d.	n.d.	0,02
7,77	3,04	Metil Pirrol	C_5H_7N	n.d.	n.d.	0,01
18,83	5,88	Metil Furanil Pirrol	C_9H_9NO	0,02	n.d.	0,02
22,97	6,28	Fenil Pirrol	$C_{10}H_9N$	0,02	n.d.	n.d.
16,97	7,31	C2 Pirrolidinediona	$C_6H_9NO_2$	n.d.	n.d.	0,02
21,10	6,17	C3 Pirrolediona	$C_7H_9NO_2$	n.d.	n.d.	0,03
15,37	7,76	Metil Pirrolidinadiona	$C_5H_7NO_2$	0,05	n.d.	n.d.
16,97	7,32	C2 Pirrolidinadiona	$C_6H_9NO_2$	0,01	n.d.	n.d.
Nitrogenados				1,70	4,19	3,03
75,50	7,71	gamma-Tocoferol	$C_{28}H_{48}O_2$	0,09	0,13	0,06
77,90	8,22	alfa-Tocoferol	$C_{29}H_{50}O_2$	0,05	0,08	0,03
Tocoferol				0,14	0,21	0,09