

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

**CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DA PALHA DE  
CANA DE AÇÚCAR USANDO FRACIONAMENTO EM SISTEMA  
PRESSURIZADO E CROMATOGRAFIA GASOSA MONO E  
BIDIMENSIONAL COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE  
MASSAS COM ANALISADOR QUADRUPOLAR**

**MICHELE ESPINOSA DA CUNHA**

**Dezembro de 2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MICHELE ESPINOSA DA CUNHA**

**CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DA PALHA DE  
CANA DE AÇÚCAR USANDO FRACIONAMENTO EM SISTEMA  
PRESSURIZADO E CROMATOGRAFIA GASOSA MONO E  
BIDIMENSIONAL COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE  
MASSAS COM ANALISADOR QUADRUPOLAR**

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

**Orientadora: Profa. Dra. Elina Bastos Caramão**

**Coorientadora: Profa. Dra. Lisiane Santos Freitas**

**Dezembro de 2013**

A presente tese foi realizada pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de outubro de 2009 a outubro de 2013, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da professora Doutora Elina Bastos Caramão e coorientação da professora Doutora Lisiane dos Santos Freitas.

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção de título de Doutor em Química e aprovada na sua forma final pela orientadora e pela banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Química.

---

**Orientadora Profa. Dra. Elina Bastos Caramão**

---

**Coorientadora Profa. Dra. Lisiane dos Santos Freitas**

**Comissão examinadora**

---

**Profa. Dra. Cláudia Alcaraz Zini**

---

**Profa. Dra. Isabel Cristina Pereira Fortes**

---

**Profa. Dra. Maria Regina A. Rodrigues**

---

**Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes**

---

**Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider**  
**Coordenador do curso de Pós-graduação em Química**

**DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha muito amada mãe, que partiu no meio desta jornada, mas sinto que seu amor imensurável continua me acompanhando.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao final deste projeto tão relevante em minha vida, gostaria de agradecer a muitas pessoas que contribuíram até este ponto.

A Deus que sempre me protege, guia e ilumina, a quem recorro nas dificuldades e não esqueço de agradecer nos momentos alegres.

A minha amada mãe, por ter me dado a vida, carinho, amor e orientação dos valores a serem seguidos.

A minha querida irmã e melhor amiga Lisiane, pelo carinho, apoio, amizade e compreensão nos momentos de ausência e dificuldade.

A minha orientadora neste trabalho professora Dra. Elina Bastos Caramão, pela orientação, paciência e apoio recebido em todos os momentos, na vida pessoal e acadêmica.

A minha coorientadora professora Dra. Lisiane Freitas da Universidade Federal do Sergipe (UFS-SE) e aos professores Dr. Elton Franceschi e Dr. Cláudio Dariva da Universidade Tiradentes (UNIT-SE) pela orientação na execução das tarefas nestas instituições.

À Leandro, Dalva e Leopoldo Ferreira, pelo apoio, carinho e amizade durante todo este período.

Às amigas Maria Regina Rodrigues, Luiza da Luz e Maria Inês Melecchi pela amizade de sempre.

À querida amiga Laiza Canielas Krause, que mesmo distante sempre se fez presente com carinho, apoio, incentivo e inestimável amizade.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica e amigos Marcia Campos Brasil e Jaderson Schneider pela amizade e colaboração neste trabalho.

Aos colegas Anaí Loreiro, Thiago Bjerck, Juciara Nascimento, Gabriela Maciel, Daniela Dal Molin e Janaína Barbará, assim como a todos os colegas do laboratório pela agradável convivência, que facilitou sempre o trabalho diário.

Aos amigos Taíse Caramão, Graziela Machado, Clédson Cunha e Joana Moreira pela amizade, apoio e carinho em todos os momentos, especialmente nos mais difíceis.

Ao CNPq pela bolsa de estudos a mim concedida.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e Universidade Tiradentes (UNIT) por fornecer suporte institucional e instalações para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DESTE TRABALHO

### Publicações em periódicos nacionais e internacionais:

1. CUNHA, M.E., SCHNEIDER, J.K., BRASIL, M.C., CARDOSO, C.A., MONTEIRO, L.R., MENDES, F.L., PINHO, A., JACQUES, R.A., MACHADO, M.E., FREITAS, L.S., CARAMÃO, E.B. Analysis of fractions and bio-oil of sugar cane straw by one-dimensional and two-dimensional gas chromatography with quadrupole mass spectrometry (GC×GC/qMS). *Microchemical Journal*, 110, 2013, 113-119.
2. SCHNEIDER, J.K., CUNHA, M.E., BRASIL, M.C., MACHADO, M.E., CARAMÃO, E.B. Estudo Comparativo de Tratamento de Dados de GC×GC/TOF-MS de Bio-óleo Usando Dois Softwares: GC Image™ & ChromaTOF™. Manuscrito submetido em *Scientia Chromatographica*, outubro, 2013.

### Trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais:

1. CUNHA, M.E., MORAES, M. S. A., BRASIL, M. C., FACCINI, C.S., DAMASCENO, F. C., CARAMÃO, E. B. GC/MS e GC×GC/TOF Aplicado à Análise de Bio-óleo de Pirólise de Biomassa em Leito Fixo In: Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins, Campos de Jordão - SP. SIMCRO 2010 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos
2. FACCINI, C.S., MORAES, M. S. A., ALMEIDA, S.R., GEORGES, F., Cunha, M.E., CARAMÃO, E. B. SPME aplicada à análise de produtos voláteis derivados da pirólise de casca de arroz In: Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins, Campos de Jordão - SP. SIMCRO 2010 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
3. ONOREVOLI, B., CUNHA, M.E., MACIEL, G.S., FACCINI, C.S., CARAMÃO, E. B. Caracterização Preliminar do Bio-óleo Produzido pela Pirólise de Biomassa de Cambre Abyssinica In: Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins, Campos de Jordão - SP. SIMCRO 2010 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos
4. CUNHA, M.E. Fracionamento de Bio-óleo em Meio Pressurizado In: II Encontro PROCAD UFRGS/UNIT, Porto Alegre – RS, 2011 – Apresentação Oral
5. Dal MOLIN, D., BARBARÁ, J.A., CUNHA, M.E., MACIEL, G.P., GRUBER, L.D., ELINA B. CARAMÃO, SANTOS, A.L., GEHLEN, H., SANTOS, G.M. Pyrolysis of Sugar Cane Straw: A Complete Study of Products by GC/TOF-MS In: 36<sup>th</sup> International Symposium on Capillary Chromatography and 9<sup>th</sup> GC×GC Symposium, Riva del Garda, Itália, 2012 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
6. CUNHA, M.E., FREITAS, L.S., BRASIL, M.C., SCHNEIDER, J., GALEANO, M.F.S., CARAMÃO, E.B., JACQUES, R.A. Analysis of Bio-oil from the Fast Pyrolysis of Sugar Cane Straw by GC/qMS and GC×GC/qMS In: 36<sup>th</sup> International Symposium on Capillary Chromatography and 9<sup>th</sup> GC×GC Symposium, Riva del Garda, Itália, 2012 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.

7. SCHNEIDER, J., CUNHA, M.E., BRASIL, M.C., JACQUES, R.A., FREITAS, L.S., CARAMÃO, E.B., Análise do Bio-óleo de palha de cana-de-açúcar Obtido Através de Pirólise Rápida por GC/qMS e GCxGC/qMS In: Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas - COLACRO XIV, Florianópolis – SC, 2012 - Apresentação de pôster e publicação em Livro de Resumos.
8. SCHNEIDER, J., CUNHA, M.E., MACHADO, M.E., BRASIL, M.C., JACQUES, R.A., CARAMÃO, E.B., Estudo Comparativo de Tratamento de Dados de GCxGC/TOF-MS Usando Dois Softwares: GC Image e ChromaTOFIn: Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas - COLACRO XIV, Florianópolis – SC, 2012 - Apresentação oral, pôster e publicação em Livro de Resumos.



"Não é por julgarmos uma coisa boa que nos esforçamos por ela, que a queremos, que a apeteçemos, que a desejamos, mas, ao contrário, é por nos esforçarmos por ela, por querê-la, por apeteçê-la, por desejá-la, que a julgamos boa".

**Benedictus de Spinoza**

## ÍNDICE GERAL

	Pag.
ÍNDICE GERAL	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SIGLA E ABREVIACOES	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	4
1.2 Objetivos específicos	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Biomassa	7
2.1.2 Fontes de Biomassa	8
2.2 Pirólise e energia	10
2.2.1 Produtos da pirólise e suas aplicações	12
2.3 Bio-leo	12
2.4 Fracionamento	17
2.5 Caracterização	19
2.6 Classificação dos compostos	29
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.1 Resumo do procedimento experimental	34
3.2 Amostra	35
3.3 Padrões analíticos e reagentes	35
3.4 Fracionamento de bio-leo	35
3.5 Preparação de amostras	37
3.6 Preparação de soluções padrão	38
3.7 Análises cromatográficas	39
3.7.1 Análises por GC/qMS	39
3.7.1.1 Análise qualitativa	39
3.7.1.2 Análise quantitativa	39
3.7.2 Análises por GCxGC/qMS	41
3.7.2.1 Análise qualitativa	41
3.7.2.2 Análise quantitativa	42
3.7.3 Análise qualitativa: Classificação dos compostos	43
3.7.4 Determinação por ndice de retenção (LTPRI)	44
3.7.5 Validação de métodos cromatográficos	45
3.7.5.1 Precisao intermediária	45
3.7.5.2 Linearidade e curva analítica	46
3.7.5.3 Limites de detecção (LD) e de Quantificação (LQ)	47
4 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	49
4.1. Rendimento de massa para processo de fracionamento	50
4.2. Análise do bio-óleo e frações por GC/qMS	53
4.3 Análise do bio-óleo e frações por GCxGC/qMS	60
4.4 Discussão dos resultados sobre as principais classes de compostos em cada fração	70

4.5 Análise Quantitativa	77
4.5.1 Cromatografia gasosa monodimensional acoplada à espectrometria de massas quadrupolar	77
4.5.1.1 Precisão intermediária	78
4.5.1.2 Linearidade e curva analítica	79
4.5.1.3 Limites de detecção (LD) e de Quantificação (LQ)	81
4.5.1.4 Análise cromatográfica monodimensional (GC/qMS) quantitativa das amostras fração F4, fração F5 e bio-óleo	82
4.5.2 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente	85
5 CONCLUSÕES	87
6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
7 ANEXOS	98
ANEXO A	99
ANEXO B	108
ANEXO C	124
ANEXO D	126

LISTA DE FIGURAS

	Pag.	
Fig. 1	Representação das principais moléculas formadoras do polímero de celulose.	7
Fig. 2	Estrutura química da lignina.	8
Fig. 3	Exemplos de compostos derivados da celulose encontrados no bio-óleo.	13
Fig. 4	Formação do Levoglucosano a partir da celulose.	13
Fig. 5	Estrutura da unidade monomérica da lignina.	15
Fig. 6	Estrutura de compostos originados da pirólise de lignina cuja presença é característica em bio-óleo.	15
Fig. 7	Esquema de componentes e separação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente.	21
Fig. 8	Esquema do <i>loop</i> da coluna e holder do <i>loop</i> .	22
Fig. 9	Esquema operacional do <i>loop</i> modulador.	23
Fig. 10	Representação esquemática do registro dos dados obtidos por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.	25
Fig. 11	Estrutura química de compostos encontrados em bio-óleos.	31
Fig. 12	Resumo do procedimento experimental.	34
Fig. 13	Sistema de fracionamento pressurizado.	36
Fig. 14	Esquema de preparação das amostras.	37
Fig. 15	Rendimento em massa % das frações obtidas nos experimentos com maior recuperação.	52
Fig. 16	Cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/qMS de bio-óleo bruto.	53
Fig. 17	Comparação de perfis cromatográficos da fração 1 dos experimentos 3, 4 e 7.	55
Fig. 18	Comparação de perfis cromatográficos da fração 2 e 3 dos experimentos 3, 4 e 7.	56
Fig. 19	Comparação de perfis cromatográficos da fração 4 e 5 dos experimentos 3, 4 e 7.	57
Fig. 20	Cromatogramas do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/qMS das frações do bio-óleo.	59
Fig. 21	Diagrama em cores 3D para análise por GCxGC/qMS do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.	62
Fig. 22	Diagrama em cores 3D para análise por GCxGC/qMS de fração F1 do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.	63
Fig. 23	Diagrama em cores 3D para análise por GCxGC/qMS de fração F23 do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.	64
Fig. 24	Diagrama em cores 3D para análise por GCxGC/qMS de fração F45 do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.	65
Fig. 25	Distribuição semi-quantitativa de classes para bio-óleo bruto.	68
Fig. 26	Dispersão dos grupos funcionais identificados para a Fração F1 do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.	72
Fig. 27	Dispersão dos grupos funcionais identificados para a Fração F23 do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.	73
Fig. 28	Dispersão dos grupos funcionais identificados para a Fração F45 do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.	74
Fig. 29	Dispersão dos grupos funcionais identificados para a amostra do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, antes do fracionamento.	75

Fig. 30	Distribuição de classes químicas para as frações e bio-óleo bruto de forma semi-quantitativa.	77
Fig. 31	Cromatograma obtido do monitoramento de íons (GC/qMS modo SIM) para a mistura de padrões com o padrão interno (Bifenila).	78
Fig. 32	Comparação entre cromatogramas pelo monitoramento de íons (GC/qMS modo SIM) da fração F4, fração F5 e bio-óleo.	82
Fig. 33	Diagrama de cores obtido por GCxGC/qMS para a mistura de padrões na concentração de 20 a 60 mg/L.	86
Fig. A1	Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo SCAN) para as frações geradas no Experimento 1.	99
Fig. A2	Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo SCAN) para as frações geradas no Experimento 2.	100
Fig. A3	Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo SCAN) para as frações geradas no Experimento 3.	101
Fig. A4	Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo SCAN) para as frações geradas no Experimento 4.	102
Fig. A5	Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo SCAN) para as frações geradas no Experimento 5.	103
Fig. A6	Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo SCAN) para as frações geradas no Experimento 6.	104
Fig. A7	Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo SCAN) para as frações geradas no Experimento 7.	105
Fig. A8	Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo SCAN) para as frações geradas no Experimento 8.	106
Fig. A9	Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo SCAN) para as frações geradas no Experimento 9.	107
Fig. C	Curvas analíticas obtidas para a determinação quantitativa por GC/qMS.	125
Fig. D1	Cromatograma obtido do monitoramento de íons (GC/qMS modo de varredura SIM) para a fração F4 com o padrão interno (Bifenila).	126
Fig. D2	Cromatograma obtido do monitoramento de íons (GC/qMS modo SIM) para a fração F5 com o padrão interno (Bifenila).	127
Fig. D3	Cromatograma obtido do monitoramento de íons (GC/qMS modo SIM) para o bio-óleo com o padrão interno (Bifenila).	128

**LISTA DE TABELAS**

	Pag
Tab. I	Concentração dos compostos padrão na curva analítica. 38
Tab. II	Compostos monitorados e seus íons selecionados empregados para a análise quantitativa dos mesmos em bio-óleo. 40
Tab. III	Planejamento experimental para o fracionamento do bio-óleo e resultados do fracionamento do bio-óleo. 51
Tab. IV	Resumo dos resultados obtidos pela análise das frações F1, F23, F45 e Bio-óleo em GCxGC/qMS. 69
Tab. V	Avaliação da precisão analítica da 1D-GC expressa através do coeficiente de variação (CV %) para repetitividade (n=10). 79
Tab. VI	Parâmetros da curva de analítica para os compostos estudados por 1D-GC. 80
Tab. VII	Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para alguns dos compostos identificados. 81
Tab. VIII	Análise quantitativa de fenóis, acetonas e aldeídos nas frações e bio-óleo estudados. 84
Tab. B1	Identificação dos picos de compostos presentes no bio-óleo bruto, analisado por GCxGC/qMS. 108
Tab. B2	Identificação dos picos de compostos da Fração F1 usando LTPRI e comparação com a literatura, analisado por GCxGC/qMS. 115
Tab. B3	Identificação dos picos de compostos da Fração F23 usando LTPRI e comparação com a literatura, analisado por GCxGC/qMS. 116
Tab. B4	Identificação dos picos de compostos da Fração F45 usando LTPRI e comparação com a literatura, analisado por GCxGC/qMS. 120

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

A %	% em área
<sup>1</sup> D	Primeira Dimensão
<sup>2</sup> D	Segunda Dimensão
1D-GC	Cromatografia gasosa monodimensional - do inglês “ <i>One dimensional gas chromatography</i> ”
2D-GC	Cromatografia gasosa bidimensional - do ingls “ <i>Two-dimensional gas chromatography</i> ”
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier – do ingls “ <i>Fourier transform-infrared</i> ”
GCxGC	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente – do ingls “ <i>Comprehensive two-dimensional gas chromatography</i> ”
GCxGC/TOFMS	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente associada a espectrometria de massas por tempo de voo – do ingls “ <i>Comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry</i> ”
GC/qMS	Cromatografia gasosa associada a detector de espectrometria de massas quadrupolar– do ingls “ <i>Gas chromatography/quadrupolar mass spectrometry</i> ”
GCxGC/qMS	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente associada a espectrometria de massas quadrupolar – do inglês “ <i>Comprehensive two-dimensional gas chromatography/quadrupolar mass spectrometry</i> ”
GC-FID	Cromatografia gasosa com detector de ionizao em chama – do inglês “ <i>Gas chromatography-flame ionization detector</i> ”
GPC	Cromatografia de permeao em gel - do inglês “ <i>Gel permeation chromatography</i> ”
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência – do inglês “ <i>High-performance liquid chromatography</i> ”
$P_M$	Período de modulao
S	Similaridade espectral
S/N	Sinal/ruído - do inglês “ <i>Signal to noise</i> ”
<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	Tempo de reteno na primeira dimensão
<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	Tempo de reteno na segunda dimensão
TIC	Cromatograma do íon total - do inglês “ <i>Total ion chromatogram</i> ”
TGA	Análise termogravimétrica – do inglês “ <i>Thermo-gravimetric analysis</i> ”
SIM	Monitoramento de íon selecionado - do inglês “ <i>Selected ion monitoring</i> ”
LTPRI	ndice de reteno por programao linear de temperatura – do inglês “ <i>Linear-temperature-programmed retention index</i> ”
R <sub>T</sub>	Tempo de reteno do inglês “ <i>Retention time</i> ”
NIST	National Institute of Standards and Technology

## RESUMO

Este trabalho descreve a utilização de GC×GC/qMS para a caracterização de bio-óleo obtido a partir da pirólise de palha de cana-de-açúcar e de suas frações resultantes do fracionamento usando solventes pressurizados. É o primeiro uso desta técnica com analisador quadrupolar para a caracterização de bio-óleo. A GC×GC/qMS aliada a algumas ferramentas computacionais, permitiu a identificação e classificação dos compostos de acordo com diversos fatores como a classe química, o número de átomos de carbono, o número de substituintes na cadeia carbônica, o massa molecular e os picos principais no espectro de massas. Utilizou-se também o sistema de LTPRI (índice de retenção linear com temperatura programada) para a confirmação da identificação de alguns dos compostos no bio-óleo e nas frações. Verificou-se um número total de 331 compostos tentativamente identificados no bio-óleo bruto e destes 166 foram confirmados por identificação LTPRI, em sua maioria compostos polares. A análise quantitativa comprovou que o bio-óleo de palha de cana-de-açúcar estudado é composto majoritariamente por fenóis (2-metilfenol, 3,4-dimetilfenol e 4-metilcatecol), além de aldeídos (4-hidróxibenzaldeído e siringaldeído), os quais após o fracionamento puderam ter suas concentrações determinadas na amostra de forma inequívoca pela técnica de cromatografia gasosa. O passo de fracionamento promoveu uma melhor seletividade dos compostos nas frações, permitindo a identificação de um maior número de compostos, assim como suas quantificações.



**ABSTRACT**

This work describes the use of GC×GC/qMS for the characterization of bio-oil from the pyrolysis of sugar cane straw and its fractions using pressurized solvent fractionation. This is the first use of this technique for a bio-oil characterization. The GC×GC/qMS allied to some computational tools, allowed the identification and classification of the compounds according manyfactors as chemical class, number of carbons, number of substituents in the carbonic side chain, molecular weight and main peaks in the mass fragmentation spectra. It was used also the LTPRI (linear-temperature-programmed retention index) system for the confirmation of identification of some of the compounds in the bio-oil and fractions. It was found a total number of 331 compounds tentatively identified in the crude bio-oil and 166 were confirmed by LTPRI identification, mostly polar compounds. The quantitative analysis showed that the bio-oil of sugar cane straw is composed mainly by phenols (Phenol, 2-methyl, Phenol, 3,4-dimethyl and Catechol, 4-methyl) and also by the aldehydes Benzaldehyde (4-hydroxy and Syringaldehyde), which after fractionation might have their concentrations determined in the sample so unequivocal by gas chromatography. The step of fractionation stimulated a better selectivity of the compounds in the fractions, permitting the identification of a larger number of compounds, as well as their concentrations.

## *1 Introdução*

---

## **1. INTRODUÇÃO**

A demanda por energia e suas fontes está crescendo continuamente devido ao aumento da população e à urbanização. Atualmente, as fontes de energia não são suficientes para suportar este aumento. Desde o início da década de 70, a disponibilidade de recursos energéticos foi duplicada em países desenvolvidos, mas a demanda mundial ainda continua crescente e há uma expectativa de seu aumento na ordem 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, que estão na iminência de extinção [1].

O processo de obtenção de energia a partir de fontes não renováveis causa poluição atmosférica e, a combinação de problemas ambientais com a utilização dos combustíveis fósseis, motiva a sociedade a pesquisar alternativas de energias renováveis e ambientalmente corretas [2,3].

Assim, há interesse crescente pelas fontes não convencionais de energia como a eólica, solar, hidráulica e biomassa. A biomassa é uma fonte de energia abundante e de baixo custo, que pode desempenhar um importante papel no balanço global de energia, já em um futuro próximo [2,1].

No entanto a biomassa já se apresentava com grande importância no passado, sendo sua combustão direta aplicada no aquecimento. Em 1850, esta fonte energética representava 85% do consumo mundial de energia, tornando-se praticamente a única forma de energia usada pelo homem, especialmente a madeira. Com a utilização das máquinas a vapor, vinda junto à revolução industrial no fim do século XVIII, a importância do carvão cresceu muito, aumentando em 50% no século XIX. No início do século XXI, a situação já é bastante diferente, pois 80% da energia total produzida no mundo é originada de combustíveis fósseis, 10% originada de energia nuclear, hidrelétrica, solar, eólica e geotérmica e os últimos 10% são obtidos a partir da biomassa, onde destes, cerca de 8% se originava na forma tradicional da biomassa, primitiva não sustentável; forma esta exemplificada pela derrubada de árvores com

finalidade de aquecer ambientes e cozinhar. Para os 10% restantes, cerca de 2%, é usado na forma moderna de energia, gerando eletricidade, produzindo carvão vegetal para a indústria siderúrgica ou etanol, ambos queimados para geração de energia [4,5].

Considera-se que a queima do combustível obtido a partir de biomassa não contribui tão agressivamente para o aumento de CO<sub>2</sub> na atmosfera, uma vez que replantando a biomassa colhida garante-se que o CO<sub>2</sub> emitido pela sua combustão seja absorvido e retornará para um novo ciclo de crescimento da planta. O mesmo não se pode dizer quando combustíveis fósseis são utilizados, pois sua queima emite CO<sub>2</sub>, que leva milhões de anos para transformar a biomassa em material fóssil novamente, o que contribui para o aumento do efeito estufa [6].

Com relação aos demais poluentes, a biomassa apresenta baixos teores de enxofre e nitrogênio, gerando emissões com baixas concentrações de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, quando comparadas a qualquer outro combustível fóssil convencional [7].

A biomassa é melhor utilizada quando convertida em produtos ricos em energia através de processos adequados, apresentando-se de forma mais conveniente para sua utilização como combustível. Uma forma muito usada para a produção de combustíveis líquidos a partir da biomassa é a pirólise, onde a biomassa é aquecida a altas temperaturas na ausência de oxigênio, rompendo as ligações carbono-hidrogênio de seus componentes para formar moléculas menores, relacionadas à composição da matéria-prima de partida, como bio-óleo, carvão e gás [1,3,8].

O bio-óleo gerado durante a pirólise é uma mistura líquida de compostos orgânicos, que normalmente possui uma coloração marrom escuro e um cheiro característico de fumaça. Bastante diferente de óleos derivados do petróleo, o bio-óleo é uma mistura complexa de várias centenas de compostos orgânicos, incluindo principalmente álcoois, ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, derivados de açúcares e fenóis, assim como oligômeros derivados da lignina. Estas moléculas apresentam

tamanhos distintos e são derivados da despolimerização e fragmentação dos três principais componentes da biomassa que são celulose, hemicelulose e lignina. O bio-óleo possui potencial para ser utilizado como biocombustível e também como material de partida para obtenção de produtos químicos. Porém, a completa compreensão da composição do bio-óleo é uma condição fundamental para esclarecer os mecanismos e propriedades de *upgrade* deste óleo [9-13]. Assim, gerenciando as demandas de produção de alimentos e preservação ambiental, como parte de qualquer expansão em larga escala de produção de energia de biomassa, é possível utilizar resíduos de produção de alimentos para a geração de energia.

Considerando o acima exposto, pretendeu-se caracterizar o bio-óleo produzido pela pirólise de um resíduo agro-industrial, proveniente da cana-de-açúcar, uma reconhecida biomassa energética de grande uso no Brasil. Para este fim, o bio-óleo foi fracionado e analisado qualitativa e quantitativamente, usando técnicas cromatográficas monodimensionais e bidimensionais. Desta forma, entende-se que a biomassa residual (palha de cana-de-açúcar) poderá ter um destino mais adequado e ambientalmente correto, reduzindo o impacto do seu descarte nos campos e agregando valor ao produto final.

### **1.1 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho é caracterizar e quantificar cromatograficamente uma amostra de bio-óleo de pirólise de palha de cana-de-açúcar, após seu fracionamento em um sistema pressurizado com solventes de diferentes polaridades, usando a cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar de varredura rápida (GC×GC/qMS).

## **1.2 Objetivos específicos**

- Realizar um fracionamento pressurizado em amostra de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, utilizando cinco solventes de diferentes polaridades, variando parâmetros, como volume e vazão do solvente de eluição, massa de bio-óleo e temperatura da coluna de fracionamento, buscando obter frações com perfis menos complexos;
- Analisar as frações obtidas por cromatografia gasosa monodimensional acoplada a espectrometria de massas (GC/qMS), para verificar a separação de seus compostos e perfil cromatográfico, e selecionar o experimento que apresentou menor número de co-eluições co-eluição de picos e frações melhores definidas;
- Analisar as frações selecionadas, utilizando a técnica de cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas (GC×GC/qMS) para elucidar a composição das frações;
- Utilizar o sistema de índices de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI) para auxiliar na identificação dos principais compostos;
- Identificar qual/quais frações contém compostos de interesse específico industrial, como fenóis e cetonas, e realizar análise quantitativa das mesmas.
- Desenvolver um método de análise quantitativa para os compostos majoritários encontrados no bio-óleo e em suas frações;
- Analisar quantitativamente as frações de bio-óleo.

## *2 Revisão bibliográfica*

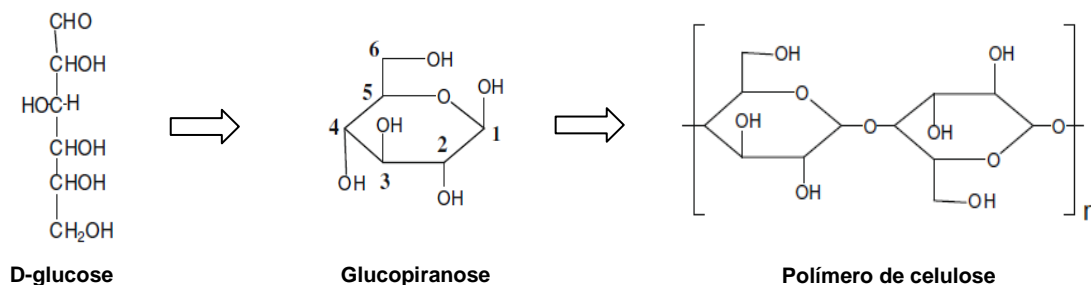
---

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Biomassa

O termo biomassa é genérico, referindo-se a todo o material orgânico, como plantas, formado em virtude da fotossíntese, direta ou indiretamente. Enfim é qualquer matéria viva da terra, onde a energia solar possa ser armazenada [1,14].

A biomassa é um material formado pela mistura de celulose, hemicelulose e lignina além de taninos, ácidos graxos e alguns sais inorgânicos. Dentre estes a celulose aparece em grande proporção na composição da biomassa. A estrutura primária da celulose forma-se a partir de reações entre os carbonos de posição 1 e 5 da D-glucose, formando a glucopiranosose, que por sua vez através de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas forma o homopolímero linear de seus resíduos, a celulose, conforme **Figura 1** [1,15,16].

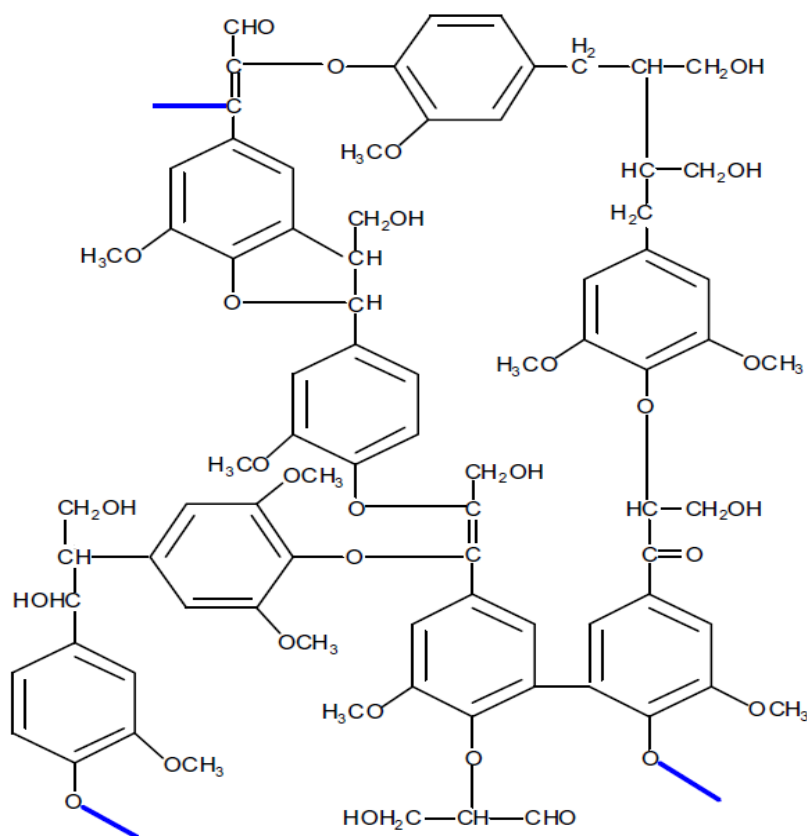


**Figura 1.** Representação das principais moléculas formadoras do polímero de celulose.

As hemiceluloses são polissacarídeos de composição variável, incluindo unidades de monossacarídeos com 5 e 6 átomos de carbono, que possuem menor estabilidade térmica. Estas misturas de polissacarídeos são compostas quase inteiramente de açúcares como a glucose, manose, xilose e arabinose, ácidos metilglucourônico e galactourônico. As reações e produtos da termodegradação da hemicelulose são semelhantes aos da celulose em termos qualitativos, mas diferem quantitativamente por apresentarem maior rendimento de carvão [16-18]. A lignina é o



componente chave na biomassa, é uma estrutura complexa de unidades poliméricas que consistem principalmente de metoxi-fenilpropano, com alto conteúdo de oxigênio, entre 28 a 33%, e ocupa entre 18 e 40% em peso da biomassa lenhosa seca. A lignina é uma estrutura polimérica complexa tridimensional, com vários substituintes de diversos grupamentos químicos anexados ao anel aromático, conforme a **Figura 2** [1,8,15,16,19,20].



**Figura 2.** Estrutura química da lignina [16].

### 2.1.2 Fontes de Biomassa

Uma fonte ideal de biomassa vegetal deve apresentar alto rendimento de plantio, baixo consumo de energia para produção, baixo custo, composição com baixa contaminação e baixa necessidade de nutrientes durante o período de crescimento.

Outras características também importantes envolvem o clima do local onde a biomassa é cultivada e as condições do solo, consumo de água (importante fator devido à restrição desta em alguns locais) e resistência a pragas evitando a necessidade de fertilizantes e herbicidas.

As fontes de biomassa podem ser divididas em duas categorias, **naturais** e **materiais derivados**, que inclui nestas categorias madeira e seus resíduos, plantações agrícolas e resíduos de seus coprodutos, resíduos sólidos urbanos, resíduos animais, resíduos de processamento de alimentos e plantas aquáticas como algas. Além desses, os produtos de florestas como madeiras, árvores, arbustos e resíduos de madeira, serragem e cascas de avelã e castanhas, e as culturas de energia, que são árvores de curta rotação, herbáceos, gramas, culturas de amidos (milho, trigo e cevada), culturas de açúcar (cana e beterraba), oleaginosas (soja e girassol) e a torta de algodão também são importantes fontes de biomassa [1,3,4,6,9,21-25].

Uma fonte de biomassa com grande potencial de aplicação é a palha de cana-de-açúcar. Esta biomassa é cultivada em mais de 110 países, porém o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar no mundo, e segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), para o ano de 2013 a safra prevista de cana-de-açúcar no país ficará em torno de 659 milhões de toneladas. Nos últimos anos, programas governamentais especiais levaram a um crescimento significativo na área de cultivo dedicada à cana, visando melhorar o rendimento de cana por hectare a fim de atender a demanda para utilização de etanol como combustível. Neste contexto, o bagaço e a palha de cana se enquadram como exemplos típicos de subprodutos agrícolas, abundantes no Brasil e subutilizados [26,27].

A utilização de resíduos da cana como fonte de energia renovável é de grande importância com relação à redução dos problemas ambientais. Para cada tonelada de açúcar produzido 3,14 ton de bagaço são gerados. Além disso, 1,85 ton de resíduos

vegetais (palha de cana) são deixados no campo. Esta grande quantidade de resíduos excedente é depositada em aterros ou queimada em campos abertos, o que causa um crescente problema ambiental. Os resíduos de cana contém grande quantidade de componentes orgânicos (celulose, hemicelulose e lignina) e apresentam um elevado conteúdo de energia [28].

## **2.2 Pirólise e energia**

Os processos termo-químicos de transformação da biomassa têm duas abordagens principais, a primeira é a gaseificação da biomassa e sua conversão a hidrocarbonetos, e a segunda é a liquefação da biomassa diretamente por pirólise em alta temperatura, liquefação a alta pressão, ultra pirólise ou extração por fluido supercrítico. Estes processos convertem biomassa em produtos ricos em energia. A escolha do processo de conversão depende de fatores como tipo e quantidade de biomassa, forma desejada de energia como finalidade requerida, padrões ambientais, condições econômicas e fatores específicos do projeto [1,3].

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de processos termo-químicos como a pirólise tem recebido grande atenção, por melhorar o gerenciamento de resíduos de biomassa, permitindo sua conversão em produtos de maior valor agregado. Este processo faz uso somente da energia térmica para promover a degradação de moléculas de alto peso molecular, favorecendo a formação de espécies menores e de apreciável valor econômico [29,30]. A pirólise é um processo que provoca a decomposição de um material sólido por conversão térmica e ocorre na ausência de oxigênio, com temperatura entre 350 e 700 °C, produzindo gases, líquidos (bio-óleo) e produtos sólidos como carvão. Nesta conversão, o óleo obtido é constituído por espécies moleculares menores que são relacionadas à composição da matéria-prima de partida como furfural, catecol, furanona, hidroquinona, entre outros [10,31-33].

Modelos diferenciados de reatores utilizados na pirólise, que incluem leito fixo, móvel, fluidizado e suspenso, entre outros, assim como as diferentes condições do processo, levam à formação de diferentes produtos e em proporções também diferenciadas, classificando assim os tipos de pirólise em lenta, rápida e ultrarrápida (*flash pyrolysis*). O processo de pirólise lenta ocorre com baixas taxas de aquecimento, levando à produção de menos produtos líquidos e gasosos e mais resíduos sólidos (carvão e cinzas). Na pirólise rápida o processo ocorre com altas taxas de aquecimento, acima de  $300\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , levando a maior produção de líquidos. E na pirólise ultrarrápida o processo ocorre em alguns segundos e com taxa de aquecimento muito elevada, favorecendo maior produção de produtos gasosos, além de água, ácido acético, furfural, ácido fórmico e outros compostos [1,3,8,19,34].

Na pirólise da biomassa é fundamental o entendimento do comportamento pirolítico da celulose. Shen e Gu [15] relacionaram esquemas cinéticos de descrição dos diferentes processos químicos relativos à pirólise da celulose. O primeiro descreve que, em baixas temperaturas, a pirólise sofre um atraso no seu processo inicial de formação, levando à redução do grau de polimerização da celulose, favorecendo a formação de anidrocélulose, ou celulose ativa. Outros caminhos ocorrem a altas temperaturas, onde a pirólise da celulose é expressa por reações de degradação competitivas, que levam à formação de carvão e gás, ou à formação de alcatrões e principalmente, levoglucosano. Esquemas cinéticos diferentes têm sido propostos para descrever a pirólise da celulose, entretanto esta abordagem de Shen e Gu simplifica consideravelmente a complexidade das reações, concentrando-se principalmente na perda de massa e calor proveniente da reação de pirólise da celulose [15].

A utilização da combinação de técnicas analíticas como a cromatografia gasosa (GC) acoplada à espectrometria de massas (MS) pode fornecer informações para promover o melhor entendimento da cinética do processo de pirólise da celulose,

indicando a modificação de seus caminhos químicos, buscando chegar aos principais produtos de interesse [15,35].

### **2.2.1 Produtos da pirólise e suas aplicações**

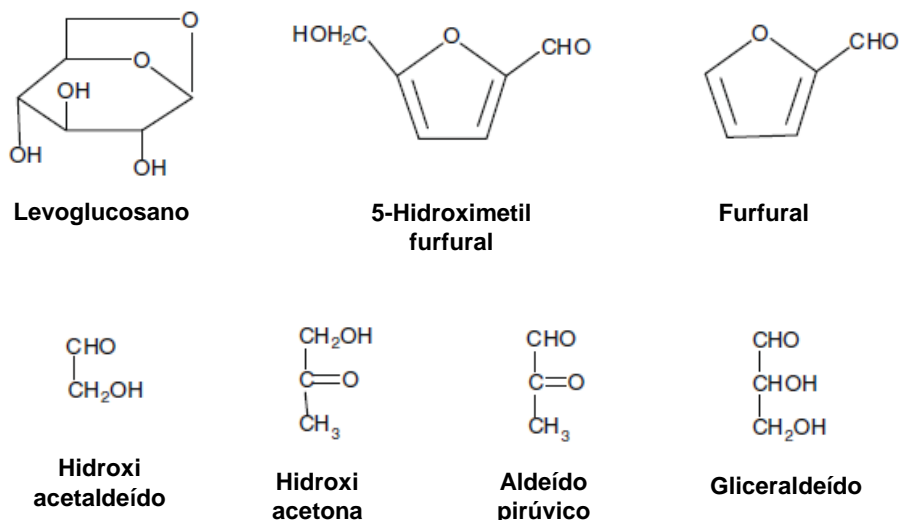
**(a) Gás** - é composto por CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Também pode apresentar outros componentes como H<sub>2</sub>, propano e butano. Pode ser utilizado na indústria com o propósito de gerar energia [3].

**(b) Carvão** - contém carbono elementar junto a hidrogênio, e várias espécies inorgânicas. Pode ser utilizado como combustível sólido em boilers, produção de carbono ativado, aplicação do carbono como matéria-prima na manufatura de nanotubos, no processo de gaseificação para obtenção de gás hidrogênio no craqueamento térmico, entre outros [3].

**(c) Bio-óleo** - é uma mistura complexa que contém muitos compostos orgânicos formados pela degradação térmica da celulose, hemicelulose, lignina e outros compostos presentes na biomassa. A compreensão da composição química do bio-óleo possibilita a seleção e manuseio correto do mesmo, assim como a condição adequada para sua estocagem [36,37].

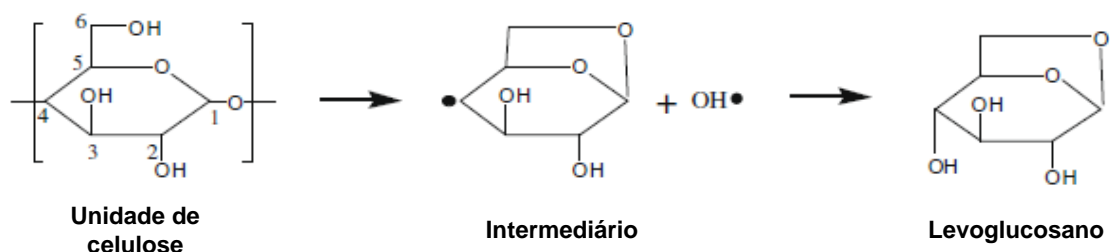
### **2.3 Bio-óleo**

A composição do bio-óleo proveniente da decomposição térmica da biomassa é muito complexa e de difícil caracterização, pois o rendimento dos compostos típicos do bio-óleo é influenciado pelo método pirolítico de obtenção onde a degradação da celulose é afetada significativamente pela temperatura. Assim, de acordo com o caminho da degradação térmica proposto para as reações primárias da celulose e a decomposição secundária dos alcatrões, diversos compostos típicos podem ser encontrados no bio-óleo, e dentre estes estão mostrados na **Figura 3** [15].



**Figura 3.** Exemplos de compostos derivados da celulose encontrados no bio-óleo.

O levoglucosano (1,6-anidro- $\beta$ -D-glucopiranosse) é o principal componente do bio-óleo oriundo da despolimerização térmica da celulose, do qual podem ser formados vários derivados de anidro-açúcares. O rendimento deste anidro-açúcar é afetado pela fonte de celulose e condições experimentais da pirólise. O aumento da temperatura de pirólise reduz a concentração de levoglucosano, em contraste com outros produtos, pois estimula a competitividade no mecanismo entre este anidro-açúcar e outros produtos. A formação do levoglucosano durante a pirólise da celulose é proposta a partir da clivagem da ligação 1,4-glucosídica no polímero celulósico, seguida pelo rearranjo intramolecular da unidade de monômero, conforme a **Figura 4** [15].



**Figura 4.** Proposta de mecanismo para formação do levoglucosano a partir da celulose.

A **Figura 4** demonstra que a ligação 1,4-glucosídica é clivada por uma reação acetal entre C-1 e C-6, liberando o radical hidroxila do C-6. Então este radical livre reage com a ligação glucosídica rompida em C-4 para formar o levoglucosano. Pensa-se que a saída do grupo hidroxila de C-6 pode ser o fator inicializador da formação do levoglucosano. Outras anidrohexases, como anidro-D-manose e 1,6-anidroglicofuranose são isômeros do levoglucosano, com sua formação iniciada também por radicais hidroxila livres, seguindo pelo mesmo rearranjo estrutural. Porém estes rearranjos necessitam de mais energia do que a reação de formação de levoglucosano, competindo com o craqueamento secundário, de forma que estes compostos são formados em menor proporção no bio-óleo quando comparados ao levoglucosano [15].

Shen e colaboradores [16] também relataram que a lignina apresenta vários tipos de ligações entre suas unidades monoméricas e dependendo de sua origem diferenciam-se pelo número de grupos metóxi no anel fenólico. Na **Figura 5** é possível observar a formação da lignina através de unidades tipo guaiacol ( $R_1 = H$ ), esta estrutura caracteriza a lignina originada em madeiras de coníferas. Quando ambos os tipos de unidades, guaiacol e siringol ( $R_1 = OCH_3$ ) compõem a lignina, esta é caracterizada como originada da madeira de lei. A diversidade de estruturas de cadeia lateral comunidades tipo guaiacol ( $R_2 = 2, 3, 4, 5$  e  $6$ ) é mais abundante do que as unidades tipo siringol ( $R_2 = 1$  ou  $H$ ), resultando na grande evolução de derivados do guaiacol, como os principais produtos de pirólise da lignina lenhosa.

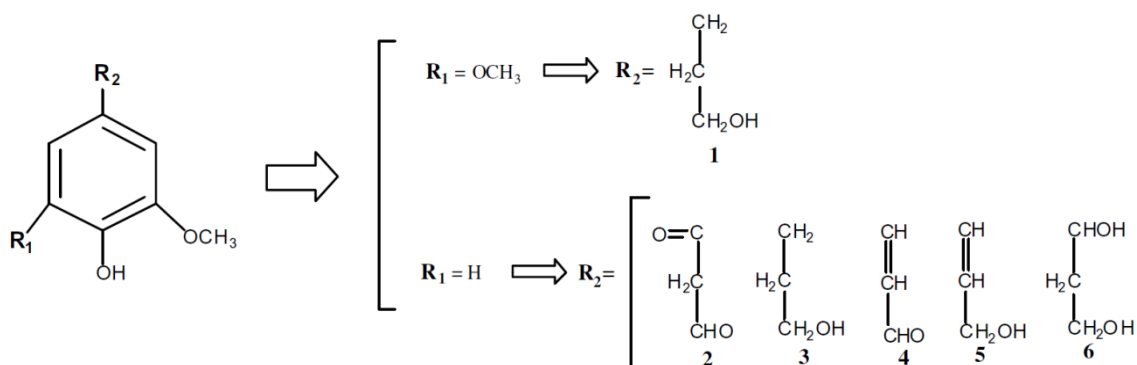


Figura 5. Estrutura da unidade monomérica da lignina.

Comparada à celulose, a lignina não é significativamente afetada pela temperatura do processo, e a partir de sua pirólise são formadas misturas de compostos como fenóis, catecóis e cresóis variados (monômeros e oligômeros) com estruturas químicas mostradas na **Figura 6**. A relação entre a origem da lignina e os compostos formados é mostrada na **Figura 6(a)-(d)** [37].

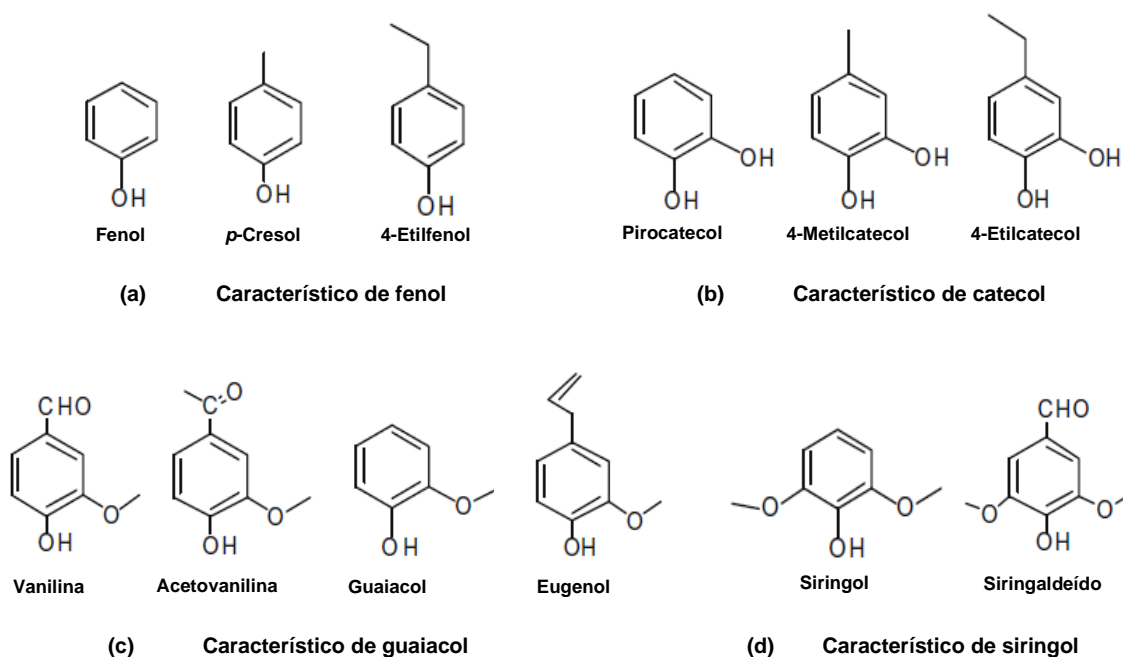


Figura 6. Estrutura de compostos originados da pirólise de lignina cuja presença é característica em bio-óleo.



Além de compostos oxigenados, também se formam no processo de pirólise hidrocarbonetos alifáticos, como decano, tridecano e aromáticos como tolueno, benzeno e napatleno [36]. A utilização final dos bio-óleos é determinada pela sua composição que tão complexa e variada, podendo o bio-óleo ter diferentes aplicações, substituindo combustíveis fósseis e misturado ao óleo diesel, pode ser fonte de *comodites* químicos, na geração de energia, produção de compostos químicos e resinas, produção de açúcares anidros, como levoglucosano, como ligante para peletização de resíduos, formando combustível orgânico e na manufatura de adesivos. [1-3,16].

Óleos com altas concentrações de açúcares hidrolisáveis podem ser adequados à produção de bio-etanol através de fermentação, enquanto que óleos de pirólise com elevados teores de mono-fenóis são indicados como material de partida atrativo para a produção de adesivos. No entanto, atualmente, o bio-óleo que desperta o maior interesse é o que passa por otimização de condições de hidrocessamento para obter uma composição rica em hidrocarbonetos [39].

O bio-óleo originado pela pirólise possui propriedades indesejáveis como baixo valor de aquecimento, alto conteúdo de umidade, acidez acentuada, instabilidade e corrosividade, dificultam a sua aplicação em certas funções, como na substituição de combustíveis fósseis. Muitas destas propriedades são devido a presença de compostos oxigenados como ácidos orgânicos, fenóis, aldeídos e cetonas, entre outros, que compõem o bio-óleo [12,40,41].

Para que o bio-óleo seja aplicado na substituição de um combustível convencional, há a necessidade de um melhoramento (do inglês - *upgrading*) neste produto. Processos de *upgrading* como a hidroxigenação, rearranjo por catálise a vapor, craqueamento catalítico, e hidrocessamento podem reduzir compostos fenólicos para cicloalcanos, por exemplo, porém estes processos são muito caros [2,40-42].

## **2.4 Fracionamento**

Uma dificuldade quanto à caracterização dos bio-óleos está na complexidade da sua composição, comumente elucidada aplicando-se técnicas como a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas quadrupolar (do inglês *Gas Chromatography quadrupole Mass Spectrometry- GC/qMS*) [36]. Esta complexidade pode ser reduzida através de processos de pré-fracionamento, produzindo-se frações com composições químicas diferentes e mais simples [43].

As estratégias de fracionamento mais relatadas na literatura empregam as diferenças entre polaridade e ou acidez, para alcançar a separação do bio-óleo em frações. Os melhores métodos para o fracionamento devem separar os grupos químicos de mesma composição, independente da amostra de bio-óleo analisada, possibilitando uma comparação efetiva entre amostras de diferentes origens e pirólises [43].

O fracionamento por cromatografia líquida preparativa, utilizando-se solventes de polaridade diferente, favorece a separação de bio-óleo em frações, de acordo com polaridade e solubilidade [3,38,44].

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas com diferentes métodos de fracionamento de bio-óleo.

Lu e colaboradores [44] fracionaram um bio-óleo obtido pela pirólise de casca de arroz aplicando três métodos diferentes e analisando as frações obtidas por GC/qMS. O primeiro fracionamento empregado foi por contato direto, baseado na solubilidade da amostra com solventes de diferentes polaridades, resultando em compostos de diferentes classes químicas, separados de acordo com a polaridade dos solventes. O segundo fracionamento foi realizado de acordo com as características ácido-básicas da amostra, gerando frações ácida, neutra e básica. Por fim, foi aplicado na amostra um fracionamento por extração em fase sólida, com solventes de

diferentes polaridades, separando-se os compostos de acordo com o solvente de eluição.

Acikgoz e Kockar [3] relataram o fracionamento de bio-óleo obtido na pirólise da linhaça para a elucidação de sua composição química. O bio-óleo foi separado em duas frações, de acordo com sua solubilidade em *n*-pentano. A fração dos solúveis foi então submetida à separação em coluna aberta, utilizando solventes de diferentes polaridades para promover a separação de frações contendo compostos alifáticos, aromáticos e polares. As frações foram analisadas em cromatografia gasosa e o resultado confirmou a separação dos compostos esperados de acordo com suas classes químicas.

Com a aplicação do fracionamento também é possível obter o isolamento de classes de compostos, a partir da eluição cromatográfica com solventes adequados, extração líquido-líquido e destilação. O fracionamento do bio-óleo obtido da pirólise da madeira, através da cromatografia líquida preparativa, foi pesquisado por Amen-Chen e colaboradores [38]. A aplicação de vários solventes diferentes gerou frações analisadas por cromatografia em camada delgada, confirmando a presença de compostos como 2(3H)-furanona e 4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído, com pureza acima de 90% [38].

Sipilä e colaboradores [45] desenvolveram um método de fracionamento com água e éter dietílico para bio-óleos de pinheiro, palha e madeira. Após análises em GC/qMS, as propriedades das amostras foram comparadas e correlatadas e, os compostos de mesmas classes químicas agruparam-se em faixas estreitas de tempos de retenção para as frações dos três bio-óleos, comprovando a efetividade do fracionamento.

Sheu e colaboradores [46] aplicaram um método analítico combinando cromatografia de permeação em gel (GPC) com cromatografia gasosa acoplada a

espectrometria de massas (GC/MS) para a análise de bio-óleo de cascas de pinheiro. O bio-óleo foi separado por GPC em frações limpas de aromáticos, fenóis, não voláteis leves e alcanos além da fração de não voláteis pesados. Foi relatado que a classificação das frações por massa molecular também levava a uma separação relativamente correta dos compostos com diferenças acentuadas em sua estrutura química. Foi possível classificar cada uma das frações separadas de acordo com seu grupo químico. A técnica proporcionou análises rápidas e permitiu a determinação da composição das frações.

Garcia-Perez e colaboradores [43] desenvolveram uma caracterização aproximada para determinar a composição química de dois bio-óleos de madeira de diferentes origens (madeira de coníferas e madeira de lei). A classificação foi feita em termos de macro famílias, que englobou hidrocarbonetos alquílicos, arílicos, HPAs e parafínicos, cetonas, álcoois, aldeídos, derivados de açúcares e ácidos. O fracionamento foi executado com a utilização de solventes de diferentes polaridades e as frações obtidas foram analisadas por TGA, GC/MS e GPC. Para os dois bio-óleos o maior percentual encontrado foi de compostos derivados de açúcares, fenóis, aldeídos, ácido, e hidrocarbonetos (HPA e parafínicos). Segundo os autores o agrupamento dos compostos do bio-óleo, de acordo com suas classes químicas, colaborou para caracterizar o comportamento das amostras durante seu armazenamento e utilização, buscando estratégias para seu melhoramento.

## **2.5 Caracterização**

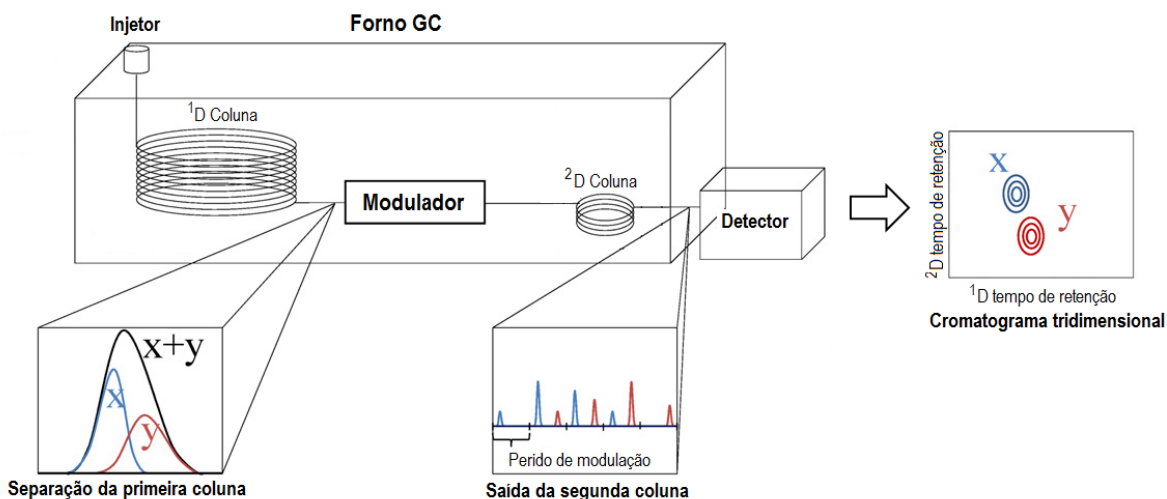
A composição química do bio-óleo é muito complexa, mas pode ser geralmente definida como sendo cerca de 20% (em massa) de água, 40% de compostos detectáveis por cromatografia gasosa, 15% de compostos não voláteis, detectáveis por HPLC e 15% de compostos de elevada massa, que não são detectáveis

cromatograficamente [43]. Contudo, as metodologias mais aplicadas na separação e identificação de bio-óleos são desenvolvidas através de GC/qMS [4,14-16,28,40,43-58].

A depender da biomassa original, o perfil cromatográfico pode mostrar alta complexidade, sendo indicado o uso de cromatografia em fase gasosa bidimensional abrangente (GC×GC), uma técnica idealizada com sucesso por Liu e Phillips em 1991, que incorpora um modulador térmico entre duas colunas, e amplamente aplicado a amostras petroquímicas desde então [59,60].

O sistema bidimensional da cromatografia gasosa é composto por duas colunas cromatográficas conectadas em série, a primeira com tamanho convencional, 30 ou 60 m, e a segunda coluna mais curta, com 2 m de comprimento, e diâmetro menor. Quando o conjunto de colunas é composto por uma coluna apolar na primeira dimensão (<sup>1</sup>D) e uma coluna polar ou de média polaridade na segunda dimensão (<sup>2</sup>D), tem-se um conjunto convencional de colunas. Este jogo de colunas deve exercer um mecanismo de separação ortogonal nas amostras, ou seja, a coluna da primeira dimensão deve realizar a separação dos analitos de acordo com a massa molecular ou ponto de ebulição, e a coluna da segunda dimensão, que recebe pequenas frações dos analitos separados na primeira coluna, e proporciona separações muito rápidas, cerca de segundos, separa novamente estes analitos de acordo com a polaridade. Esta técnica favorece a análise de amostras complexas, pois efetua uma separação superior entre os analitos e entre os analitos e os componentes da matriz, proporcionando separações estruturadas de acordo com grupos químicos, ordenando a estrutura do cromatograma obtido, facilitando a identificação de analitos [61-65]. Outra característica fundamental da GC×GC é que a amostra integral é submetida a duas separações diferentes antes de chegar ao detector, porém as características destas separações devem ser preservadas, separação dita abrangente [66,67].

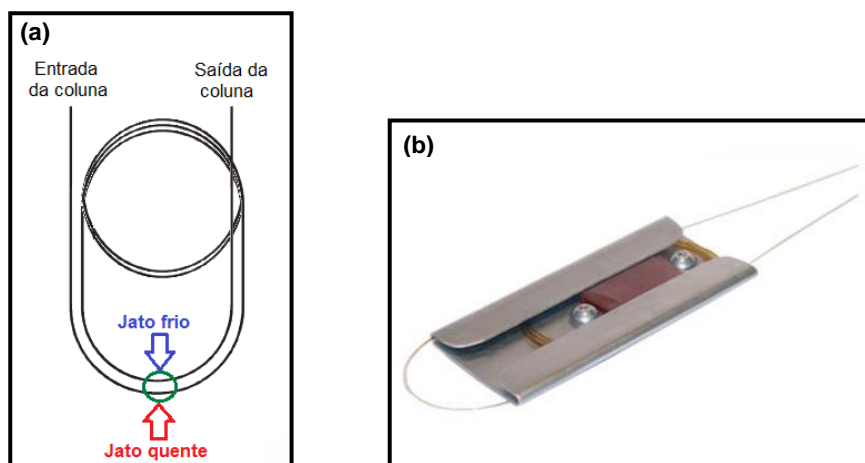
Entre estas colunas se localiza o modulador, com função de capturar o efluente da primeira coluna, já separado em na primeira dimensão, comprimi-lo e liberá-lo em pequenas frações, rapidamente para a segunda coluna, promovendo a separação na segunda dimensão, como ilustra a **Figura 7** [60].



**Figura 7.** Esquema de componentes e separação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

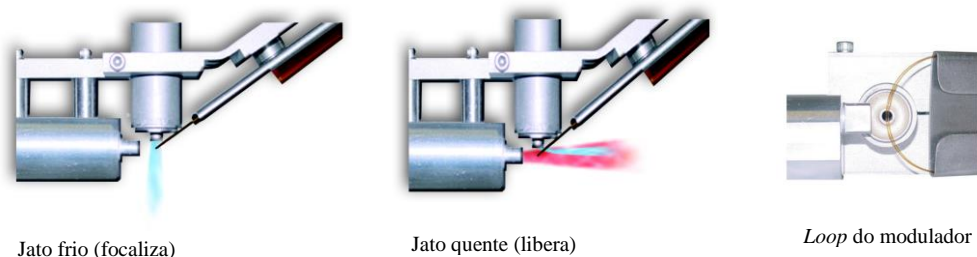
A modulação é responsável por um aumento da relação sinal/ruído (S/R) e um decréscimo dos limites de detecção, em comparação com a cromatografia gasosa monodimensional, 1D-GC. A implementação do modulador favorece a conservação das características de separação do efluente na primeira dimensão, promovendo uma separação abrangente ao sistema. Os moduladores podem ser divididos de acordo com suas características operacionais específicas em térmicos e pneumáticos. A literatura cita muitos tipos diferentes de moduladores com um ou dois estágios, sistemas de modulação criogênica longitudinal (LMCS do inglês *Longitudinally Modulated Cryogenic System*), jato de gás criogênico, jato de gás criogênico com atraso de *loop*, entre outros tipos. Entre eles, o sistema criogênico de dois jatos com nitrogênio líquido é considerado o mais eficaz, apesar de ser bastante oneroso [60,63,68-71].

O modulador de *loop* proposto por Ledford e colaboradores [72] é uma interface de dois estágios, composto por um jato frio e um jato quente. Estes estágios são criados por um seguimento de voltas, o *loop*, na coluna capilar, onde os jatos de nitrogênio quente e frio são acionados em dois pontos da coluna, na primeira volta e na última. O *loop* pode ser formado utilizando-se o final da coluna da primeira dimensão ou o início da coluna da segunda dimensão, conforme **Figura 8a**. O *loop* consiste, portanto, em duas voltas de coluna cromatográfica em um suporte chamado *holder*, de acordo com a **Figura 8b**.



**Figura 8.** (a) Esquema do *loop* da coluna, (b) holder do *loop* [72].

O gás focalizador, nitrogênio líquido, é resfriado em uma bobina trocadora de calor localizada em um compartimento independente, e após, flui continuamente durante o funcionamento do GC×GC. O jato frio, com temperatura de  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  é dirigido verticalmente para baixo, atingindo a região do *loop*, gerando assim os dois pontos frios de aprisionamento dos analitos. Este jato é desviado do *loop* por um jato quente de gás nitrogênio, com temperatura próxima a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pulsado por um breve período de tempo, relacionado ao período de modulação. O jato quente localiza-se perpendicularmente ao jato frio e rapidamente aquece a região resfriada do *loop*, liberando os analitos aprisionados, conforme mostra a **Figura 9** [71-73].



**Figura 9.** Esquema operacional do *loop* modulador [74].

Pesquisadores relatam que a otimização da configuração de métodos de modulação deve ter especial atenção para obtenção de resultados satisfatórios com o modulador de *loop*. A duração demasiada do jato quente dificultará o aprisionamento dos analitos pelo jato frio, e levará a uma detecção ineficiente, formando picos arrastados. Porém se sua duração for insuficiente, poderá dificultar a liberação dos analitos aprisionados pelo jato frio. Outra questão relacionada ao desempenho do modulador é o comprimento (número de voltas) da coluna no *loop*. Este número de voltas pode ser chamado de atraso, uma vez que é responsável pelo maior ou menor tempo de duração da modulação. Se este for muito longo, as bandas dos analitos não atingirão o segundo ponto de resfriamento a tempo de serem aprisionadas novamente pelo jato frio, e irão se juntar a outras bandas antes do ponto adequado, ocasionando um aprisionamento ineficiente. Porém se este atraso for curto demais as bandas não recebem a influência do segundo jato frio, passando pelo segundo ponto do jato frio antes que este seja acionado. Assim o conhecimento da velocidade linear do gás no interior do ciclo de atraso torna-se importante a fim de definir o comprimento correto deste atraso [71].

De acordo com a literatura as três principais vantagens da GC×GC sobre a 1D-GC estão ligadas diretamente ao modulador. Estas vantagens são: 1) o potencial para maior capacidade de picos, gerando melhor separação entre os analitos e entre os

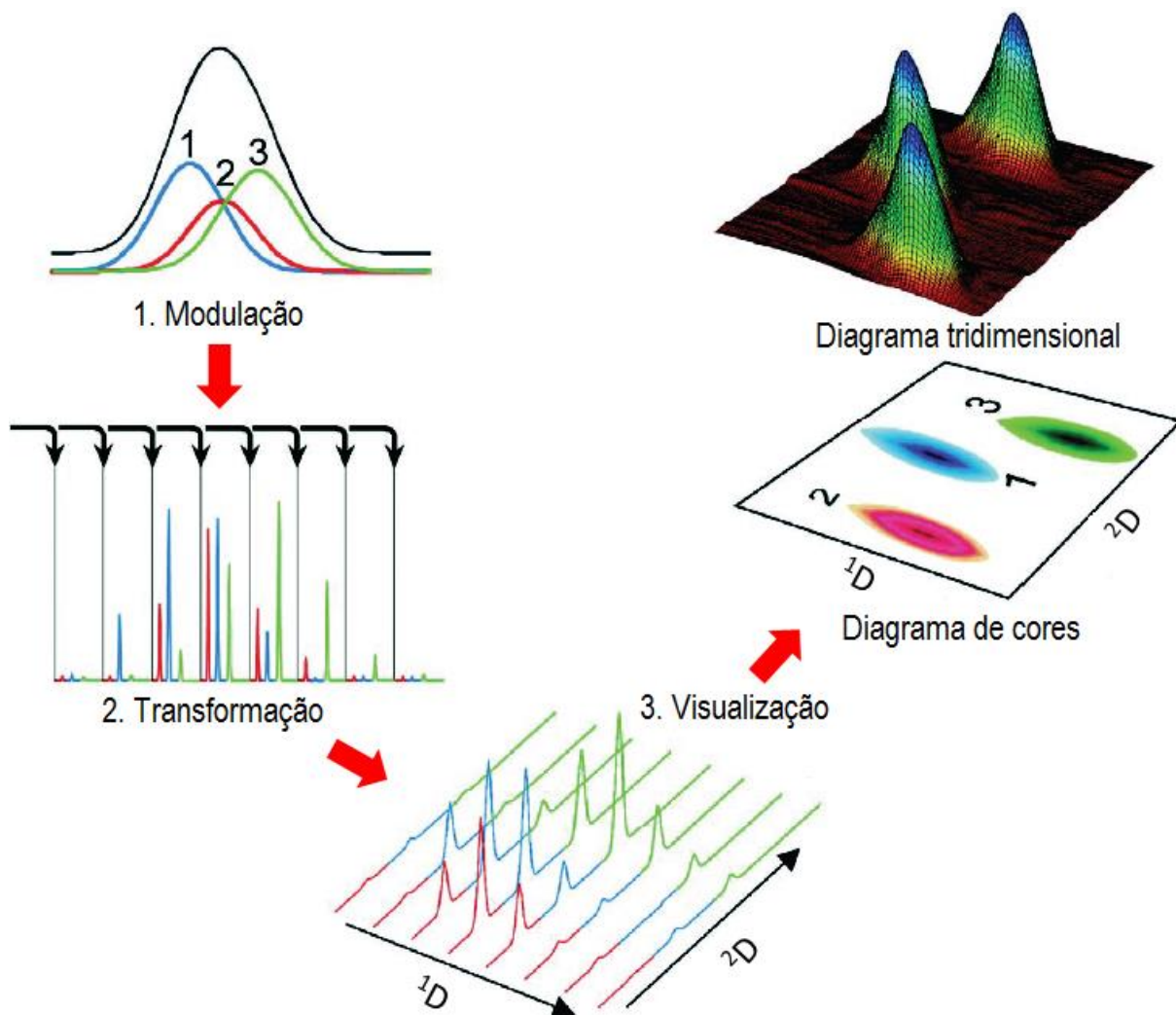


mesmos e os componentes da matriz; 2) o aumento do sinal devido à refocalização e estreitamento da banda cromatográfica no modulador; e 3) a capacidade de gerar cromatogramas estruturados. A combinação destas vantagens colabora para o aumento da resolução e sensibilidade, permitindo a detecção de compostos em nível de traços, e separação de compostos similares na segunda dimensão [60,65,75-77].

O sinal gerado pelo detector após a modulação e separação das frações do efluente é reconstruído e representado em função do tempo. Este sinal é uma sequência contínua dos curtos cromatogramas gerados para cada uma das frações eluídas da segunda dimensão. A expressão destes sinais, após suas associações com o intervalo de tempo para cada ciclo de modulação, pode ser convenientemente feita através de gráficos de contorno, onde as cores indicam a intensidade do sinal, ou gráficos tridimensionais, onde a estrutura dos picos descrevem sua intensidade. Estes gráficos são construídos através da relação do sinal do detector versus tempo de retenção na primeira dimensão ( $t_R^1$ ) versus tempo de retenção na segunda dimensão ( $t_R^2$ ) [60,65,77].

A aquisição de dados na cromatografia gasosa bidimensional pode ser explicada através do exemplo um pico largo, que corresponde a três analitos não separados na  $1^D$ . Na primeira etapa, este pico passa pelo processo de modulação, onde é fracionado e eluído na  $2^D$  originando um cromatograma bruto, que corresponde a soma de todos os cromatogramas obtidos na  $2^D$ . A segunda etapa é a transformação dos dados brutos em um cromatograma bidimensional ( $t_R^1 \times t_R^2$ ) realizada pelo software. A partir destes dados pode ser gerado o diagrama tridimensional que é a etapa de visualização dos resultados. A projeção dos picos do diagrama tridimensional no plano xy pode gerar diagramas de cores e diagramas de contorno. No primeiro, as cores mostram a intensidade do sinal cromatográfico, enquanto que no segundo, o sinal cromatográfico é representado por cada linha e o somatório de várias linhas mostra-se

como curvas de nível monocromáticas. Este processo de geração de sinal está esquematizado na **Figura 10** [65,77].



**Figura 10:** Representação esquemática do registro dos dados obtidos por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

A GCxGC permite a utilização de diferentes detectores, um importante componente desta técnica. Porém, a separação por GCxGC produz picos muito estreitos na extremidade da coluna da segunda dimensão, com largura de base entre 100 e 500 ms. Para obter resultados confiáveis e reproduzíveis com relação à área de pico, no mínimo 10 pontos de dados devem ser adquiridos para a reconstrução de cada pico. Existem discordâncias nas opiniões de pesquisadores com relação a este número mínimo, pois relatam que sete pontos são suficientes para fornecer uma

reconstrução adequada, enquanto outros afirmam que entre 15 e 20 pontos são necessários para alcançar uma reconstrução aceitável para propósito de quantificação. Assim, a característica principal de um detector para produzir resultados com sucesso, quando acoplado a GCxGC, é a alta velocidade da taxa de aquisição de dados, sendo considerada a mínima necessária a partir de 50 espectros por segundo (Hz) [78-80].

Detectores de ionização em chama, FID (do inglês, *Flame Ionization Detector*) têm sido empregados com a GCxGC e utilizados na investigação de diversas matrizes como combustíveis, resíduos de pesticidas em soro humano, fragrâncias além de HPA em amostras urbanas [81-84]. O FID oferece razões de aquisição de dados de até 500 Hz, atendendo à necessidade de detecção rápida da GCxGC, além de possuir sensibilidade elevada para uma ampla faixa de compostos e robustez. Porém a falta de seletividade e informações estruturais sobre os compostos são os grandes inconvenientes deste detector [78,80].

Detectores seletivos como o detector por captura de elétrons, ECD (do inglês *Electron Capture Detector*) e sua miniaturização ( $\mu$ ECD) têm sido bastante utilizados em análises de pesticidas em diversas matrizes, como sedimentos, alimentos e água [78,85-87]. Da mesma forma, o detector de nitrogênio e fósforo, NPD (do inglês *Nitrogen Phosphorus Detector*) tem sido bastante utilizado em análises de compostos nitrogenados em matrizes como combustíveis, alimentos e vegetais [78,88-91]. Porém, análises de algumas matrizes complexas podem prejudicar o desempenho dos detectores seletivos, resultando em problemas devido a compostos interferentes, que mascaram os picos dos analitos de interesse, fornecendo falsos negativos ou identificam impurezas, ou outros compostos, como analitos, resultando assim em falsos positivos [85,86].

Os detectores de espectrometria de massas, combinados com a GCxGC desde 1999, são consideradas poderosas ferramentas de detecção, pois são capazes de

identificar e confirmar a estrutura dos analitos. Sua aplicação já superou problemas com relação à especificidade das estruturas moleculares e sua identificação, assim como a limitação de velocidade de aquisição de dados, inicialmente insuficiente para atender a necessidade da GC×GC. Alguns problemas ainda exigem maior atenção como amostras de alta complexidade, que exercem dificuldade no potencial de ionização dos analitos [65,78,85,92].

Os diferentes tipos de analisadores de massas também apresentam diferentes desempenhos quando acoplados a GC×GC. Os espectrômetros de massas por tempo de voo, (TOFMS do inglês *Time-of-flight Mass Spectrometer*), por exemplo, sobressaem-se aos espectrômetros de massas quadrupolares (qMS do inglês *quadrupole Mass Spectrometer*), devido ao seu melhor desempenho com relação à velocidade de aquisição de dados, chegando até 500 Hz. Ele é caracterizado principalmente pela capacidade de produzir um espectro completo para um pulso de íons da fonte em um tempo extremamente curto. O TOFMS é sem dúvida muito eficiente, porém seu custo elevado é a principal razão de sua utilização limitada [78,79].

Alguns estudos utilizaram a cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas com analisador por tempo de voo - *Time-of-Flight Mass Spectrometry* (GC×GC/TOFMS) para a análise de bio-óleo, obtendo resultados satisfatórios. Entre eles, Moraes e colaboradores [37] identificaram em uma amostra de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, classes de compostos oxigenados como ácidos, éteres, aldeídos, cetonas e fenóis por GC×GC/TOFMS. O número total de compostos identificados no estudo foi de 123 (35 ácidos, 31 cetonas e 20 fenóis, além de outras classes). Em outro trabalho, os mesmos autores relataram o emprego da GC×GC/TOFMS na análise qualitativa de amostras de bio-óleos originados de biomassas diferentes, de casca de arroz e caroço de pêssego, obtendo resultados adequados a amostras de alta complexidade. O número de compostos obtidos para o

bio-óleo de casca de arroz foi de 503 (106 identificados) e para o bio-óleo de caroço de pêssego foi de 705 (223 identificados). Entre os compostos identificados para as duas amostras de bio-óleo, foram encontrados fenóis, ácidos, cetonas, aldeídos e éteres entre outros oxigenados [19,21,93].

Embora não alcançando desempenho idêntico aos detectores de espectrometria de massas com analisadores por tempo de voo, atualmente o GC×GC está comercialmente disponível com detectores de espectrometria de massas e analisadores quadrupolares com varredura rápida. Esse analisador possui taxa de aquisição que atinge 50 Hz ou mais, e velocidade de varredura que pode chegar a 20000 Daltons/s, gerando espectros de massa de elevada qualidade. Ele é bastante superior aos detectores quadrupolares comuns, que possuem velocidade de varredura de até 10000 Daltons/s. Além de menos oneroso, em relação ao TOFMS, e bastante robusto, possui alta sensibilidade, oferece a possibilidade da realização de monitoramento simultâneo de íons, modo SIM (do inglês – *selected ion monitoring*), em até 64 canais. Estudos anteriores já afirmavam que um espectrômetro de massas quadrupolar com melhor velocidade de aquisição de dados, acoplado a GC×GC, tornaria-se uma ferramenta bastante valiosa e promissora para a elucidação da composição de amostras complexas [75,94,95].

Sua aplicação tem sido relatada com sucesso em variados experimentos, como determinação de contaminação em alimentos por óleos minerais, análises de combustíveis, óleos essenciais, resíduos de pesticidas em alimentos e água, análises de perfumes, caracterização de erva-mate, entre outros [76,77,96-100]. Porém com relação à aplicação da GC×GC/qMS, poucos são os trabalhos com estudos referentes ao bio-óleo já publicados [101].

Outra ferramenta importante na identificação e confirmação de compostos na cromatografia gasosa é o índice de retenção, desenvolvido inicialmente por Kovatz para as análises isotérmicas e modificado por van den Dool and Kratz para análises

com programação linear de temperatura, LTPRI (do inglês *Linear Temperature Programmed Retention Index*). A mais usada atualmente é a última citada, calculada segunda a **Equação 1** [102,103].

Eq. 1:

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

Onde  $R_T$  é o tempo de retenção,  $i$  representa o analito,  $n$  é o número de carbonos do alcano linear que elui antes do analito, e  $n+1$  é o número de carbonos do alcano linear que elui depois do analito.

Alguns estudos relatados aplicaram o índice de retenção em GCxGC baseado em seu desenvolvimento na cromatografia gasosa monodimensional, normalmente para análise de óleos essenciais [104-106].

## **2.6 Classificação dos compostos**

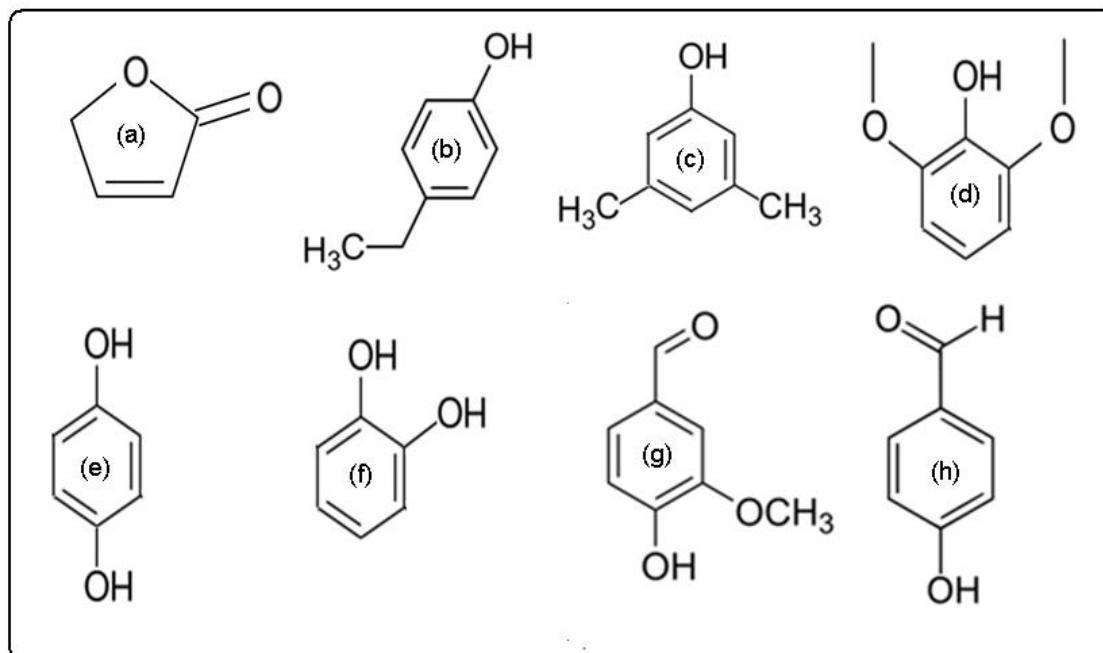
A identificação dos constituintes e o agrupamento dos compostos do bio-óleo em classes químicas em regiões específicas do espaço bidimensional são úteis e necessários para caracterizar os componentes do bio-óleo e, por conseguinte, o comportamento do bio-óleo durante sua estocagem, evaporação e combustão, orientando em seu tratamento e buscando estratégias para seu melhoramento [107].

Como o bio-óleo é uma mistura complexa, constituída por compostos de diferentes grupos funcionais, é comum que se faça uso de uma classificação dos compostos baseados apenas na região de eluição dos mesmos. Esta distribuição de componentes da amostra em classes também pode ser caracterizada de acordo com parâmetros como a massa molar ou ponto de ebulição. Este agrupamento de compostos pode ser bastante útil, pois assim os óleos pirolisados podem ser classificados como uma mistura de alguns grupos funcionais e não de centenas de compostos [107].

Özbay e colaboradores [9] realizaram uma caracterização dos bio-óleos de polpa de pêsego e de damasco utilizando a cromatografia gasosa bidimensional acoplada à espectrometria de massas. Neste estudo, os constituintes de ambos bio-óleos foram agrupados nas seguintes classes: hidrocarbonetos aromáticos e não aromáticos e oxigenados aromáticos e não aromáticos.

Uçar e colaboradores [49] efetuaram experimentos para avaliar o rendimento de bio-óleo de sementes de romã, em função do processo de pirólise, porém realizaram também uma identificação tentativa e uma classificação destes compostos. Os componentes do óleo pirolisado pertencem aos grupos de derivados de benzeno, fenóis, ácidos e ésteres, alcanos, compostos nitrogenados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Por conter importantes compostos identificados como componentes majoritários no bio-óleo, com potencial aproveitamento como matéria-prima na indústria, torna-se imprescindível o conhecimento da exata identificação e concentração destes compostos nas amostras. Assim, compostos como aldeídos, fenóis e cetonas formados durante a pirólise da lignina, que compõe a biomassa, podem ser submetidos à análise quantitativa. Estes compostos são altamente reativos, conferindo instabilidade ao bio-óleo, além de ambientalmente importantes, justificando seu controle [18]. A **Figura 11** apresenta as estruturas de alguns dos compostos mais importantes e majoritários nos bio-óleos, os quais foram quantificados neste trabalho.



**Figura 11.** Estrutura química de compostos encontrados em bio-óleos: (a) 2(5H) furanona, (b) 4-etilfenol, (c) 3,4-dimetilfenol, (d) 2,6-dimetóxfenol, (e) hidroquinona, (f) catecol, (g) vanilina, (h) 4-hidróxibenzaldeído

O bio-óleo é composto principalmente por furanonas, aldeídos fenólicos, cetonas e fenóis. As furanonas são lactonas aplicadas na síntese de compostos medicamentosos, com potencial anti-inflamatório e atividade semelhante à dexametasona. Estas também são utilizadas em estudos antibacterianos por possuírem potencial no controle de doenças provocadas por micro-organismos resistentes a tratamentos convencionais. As furanonas são empregadas na síntese de fungicidas na área agrícola, pois são agentes inibidores de germinação [108-112].

Os aldeídos fenólicos, como a vanilina e hidróxibenzaldeídos são compostos orgânicos que contem os grupos funcionais aldeído e fenol. São substâncias muito apreciadas na criação de aromas artificiais, aplicadas na manufatura de alimentos, plásticos, bebidas, cosméticos e perfumes, na indústria farmacêutica e em outras indústrias como reagente químico [19].



Compostos fenólicos como o 4-etil fenol, são comumente encontrados em vinhose responsáveis por notas desagradáveis, devido à sua origem durante a decomposição de ácidos. Os fenóis são matérias-primas de grande importância industrial, empregados na elaboração de poliamidas, utilizado na fabricação de fios têxteis e industriais, fibras, polímeros e plásticos, além de resinas [14,20,21]. Já os fenóis como o 2,6-dimetóxi-fenol (siringol), hidroquinona e catecol podem ser empregados na produção de antioxidantes, aromas e fragrâncias na indústria de alimentos, antifúngicos e antibacterianos na indústria farmacêutica, devido a sua atividade anti-dermatófito [2].

O emprego deste resíduo, a biomassa de palha de cana-de-açúcar, o torna um material ambientalmente apropriado e com grande valor agregado. Considerando a relevância dos compostos estudados na amostra de bio-óleo originado da pirólise da palha de cana-de-açúcar, suas possíveis aplicações podem ser melhor planejadas após a separação destes compostos, de acordo com suas classes químicas. O esclarecimento da composição do bio-óleo, a separação e avaliação de seus componentes são fundamentais para o planejamento de sua elaboração futura, seu armazenamento e melhoramento. Possibilitando o aproveitamento consciente de compostos de grande importância, para diversas áreas industriais. Além disso, a aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC×GC/qMS), não antes utilizada na análise de bio-óleos, fornece informações importantes para promover o melhor emprego de bio-óleos.

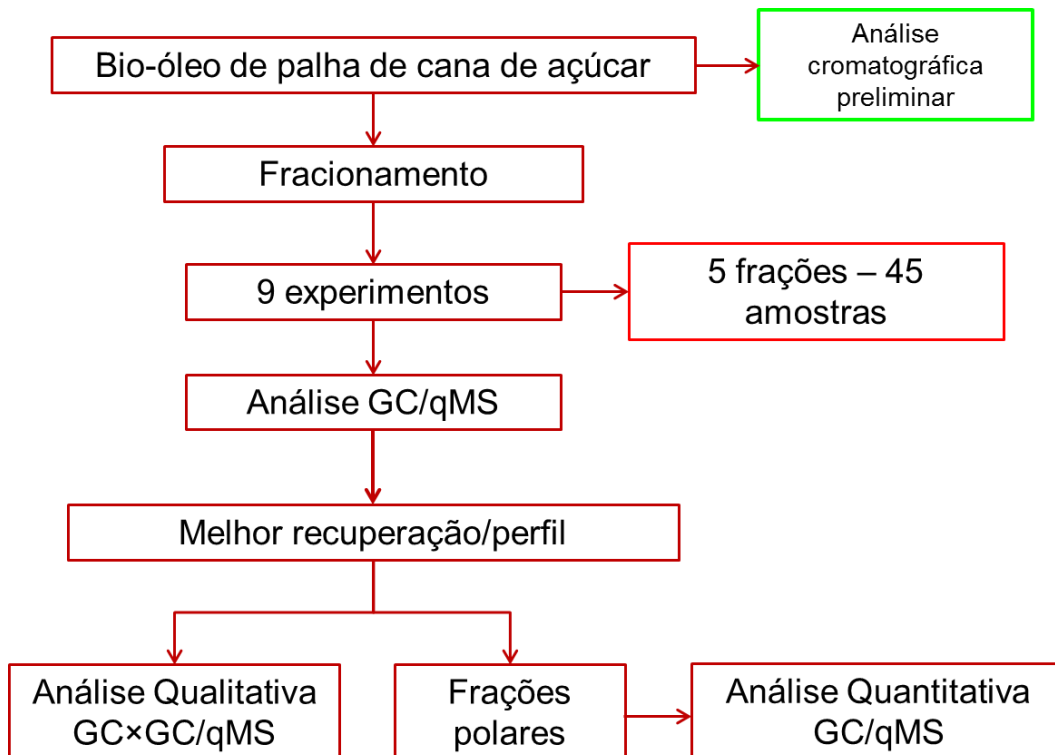
### *3 Procedimento Experimental*

---

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Resumo do procedimento experimental

A **Figura 12** a seguir resume o procedimento experimental desenvolvido neste trabalho.



**Figura 12.** Resumo do procedimento experimental.

Primeiramente a amostra de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar foi submetida a uma análise cromatográfica (GC/qMS) preliminar que confirmou sua complexidade. Após, o bio-óleo foi fracionado em 9 experimentos que geraram 5 frações cada um, totalizando 45 amostras. Todas as amostras foram analisadas por GC/qMS. O experimento que apresentou frações com melhor perfil cromatográfico e recuperação teve suas amostras submetidas à análise qualitativa por GCxGC/qMS, e suas frações de maior polaridade analisadas quantitativamente por GC/qMS.

### **3.2 Amostra**

A amostra de bio-óleo foi cedida pela empresa Petróleo Brasileira S.A. (Petrobras) e obtida por processo de pirólise rápida, em um reator de leito fixo com alimentação contínua, de palha de cana-de-açúcar proveniente da região de São Paulo.

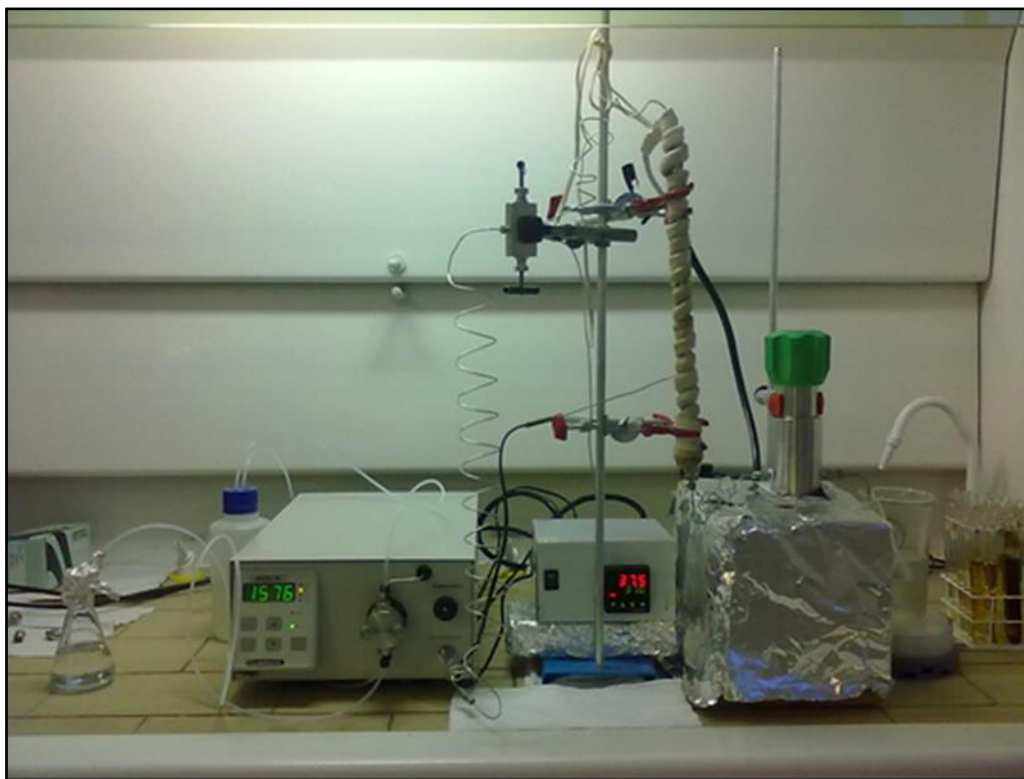
### **3.3 Padrões analíticos e reagentes**

Os solventes empregados foram pentano, tolueno, diclorometano, acetona e metanol, todos com grau cromatográfico (JT Baker e Sigma Aldrich). Os padrões de referência de alcanos lineares, fenóis, aldeídos e cetonas utilizados foram da marca Sigma Aldrich. Os gases utilizados para as análises cromatográficas foram hélio, hidrogênio, ar sintético e nitrogênio, sendo o nitrogênio também empregado para a evaporação das amostras. A pureza destes gases é superior a 99,999%. Todos os gases e também o nitrogênio líquido usado no modulador, foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil).

### **3.4 Fracionamento de bio-óleo**

Este procedimento foi desenvolvido na Universidade Tiradentes (UNIT), no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) em Aracaju-SE, sob a supervisão dos professores Dr. Claudio Dariva, Dr. Elton Franceschi e Dra. Lisiane Freitas. Todo o sistema e método de fracionamento foi planejado e otimizado tentativamente (volume e vazão de solvente, massa de amostra, temperatura da coluna) para gerar os experimentos executados. O sistema de fracionamento pressurizado foi construído especificamente para este trabalho e composto por um reservatório de solvente conectado a uma bomba de HPLC de um canal, através de um tubo de polietileno (1,0 m x 3,0 mm), operando a 1500 psi, e uma coluna de aço inoxidável (30 cm x 5 mm)

empacotada com 1,70 g de sílica gel (0,063-0,200 mm, Merck, Darmstadt, Alemanha), conforme **Figura 13**.



**Figura 13.** Sistema de fracionamento pressurizado.

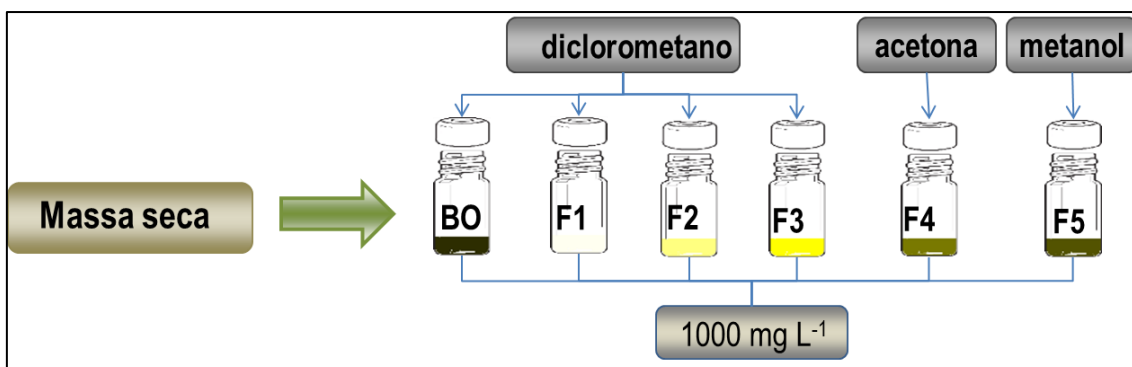
A amostra de bio-óleo foi adicionada ao topo da coluna e o solvente pressurizado eluía através desta. As frações foram coletadas após a passagem do volume planejado para cada solvente. Cinco solventes com polaridades crescentes foram utilizados e cinco frações produzidas: *n*-pentano (F1), tolueno (F2), diclorometano (F3), acetona (F4) e metanol (F5).

O fracionamento foi otimizado com a variação de quatro parâmetros, em três níveis, resultando em nove experimentos, que geraram no total 45 frações. A pressão (1500 psi) foi mantida constante e cada experimento usou 5 solventes. Os parâmetros variados foram volume de solvente (30, 40 e 50 mL), vazão do solvente (1, 1,5 e 2 mL min<sup>-1</sup>), massa de bio-óleo (85, 130 e 300 mg) e temperatura da coluna de fracionamento (ambiente [25 °C], 37 e 50 °C).

As frações obtidas foram secas em nitrogênio e sua massa foi calculada por diferença de peso (peso de frascos cheios – peso de frascos vazios), obtendo os resultados expostos na **Tabela II**. Os experimentos não foram realizados em triplicata, mas após o final da série, a melhor condição (em termos de recuperação e de perfil cromatográfico monodimensional), foi replicada 3 vezes apresentando um desvio padrão médio de 12%.

### 3.5 Preparação de amostras

Para a obtenção da amostra de cada fração, a massa seca da fração obtida foi transferida para um frasco, com auxílio de solvente, diclorometano para as frações 1, 2 e 3, acetona para as frações 4 e metanol para as frações 5, conforme a **Figura 14**.



**Figura 14.** Esquema de preparação das amostras.

Todas as frações tiveram suas concentrações ajustadas até  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , exceto aquelas que apresentaram valores de massa iniciais abaixo desta possibilidade. A partir da amostra bruta de bio-óleo (BO) foi preparada uma solução de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  em diclorometano. Para a análise quantitativa foram preparadas soluções das amostras de bio-óleo, e das frações F4 e F5 nas concentrações  $4300 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $3900 \text{ mg L}^{-1}$  e  $11600 \text{ mg L}^{-1}$  em metanol, respectivamente. O solvente metanol foi utilizado devido a melhor solubilização das amostras no mesmo.

### 3.6. Preparação das soluções padrão

As soluções padrão estoque foram preparadas a partir dos padrões de 2(5H)-furanona, Fenol, 2-metilfenol, 4-etilfenol, 3-etilfenol, 3,4-dimetilfenol, catecol, hidroquinona, 4-metil catecol, 2,6-dimetoxifenol, 4-hidróxi benzaldeído, vanilina e siringaldeído edissolvidas em metanol grau HPLC, na concentração de 10.000 mg L<sup>-1</sup>. Foram utilizados balões volumétricos de 10 mL. As diluições e misturas posteriores, na faixa de 10 a 150 mg L<sup>-1</sup>, foram também feitas em balões volumétricos porém de 5 mL, utilizando-se micropipetadores para a coleta das alíquotas. A solução do padrão interno utilizado, bifenila, foi preparada na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> em metanol grau HPLC. A **Tabela I** apresenta as concentrações de todos os compostos padrão nas diferentes soluções. Todas as soluções foram armazenadas em freezer à -18 °C, em frascos de vidro âmbar.

**Tabela I.** Concentração dos compostos padrão na curva analítica.

Compostos padrão	Concentração das soluções				
	1	2	3	4	5
	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>
2(5H)-furanona	20	40	60	80	100
fenol	10	20	30	40	50
2-metilfenol	10	20	30	40	50
4-etilfenol	10	20	30	40	50
3-etilfenol	10	20	30	40	50
3,4-dimetilfenol	10	20	30	40	50
catecol	10	20	30	40	50
hidroquinona	10	20	30	40	50
4 -metil catecol	10	20	30	40	50
2,6-dimetoxifenol	10	20	30	40	50
4-hidróxi benzaldeído	10	20	30	40	50
1,1'-bifenila (*)	200	200	200	200	200
vanilina	10	20	30	40	50
siringaldeído	30	60	90	120	150

### **3.7 Análises cromatográficas**

#### **3.7.1 Análises por GC/qMS**

##### **3.7.1.1 Análise qualitativa**

O bio-óleo e as frações foram analisados por GC/qMS (Shimadzu QP2010 *Plus*, Shimadzu, Tóquio, Japão) equipado com auto injector split/splitless AOC20i. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna DB-5, polidimetilsiloxano com 5% de grupos fenila (60 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm espessura de fase estacionária - Ohio Valley Specialty Company, EUA). A temperatura do forno foi programada na seguinte sequência: temperatura inicial de 60 °C mantida durante 1 min, aumentando 4 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura final de 280 °C permanecendo por 15 min. A temperatura do injetor e detector foi de 280 °C. A injeção foi executada em modo *splitless* com tempo de purga de 2 ml min<sup>-1</sup> e fluxo do gás de arraste (Hélio ultrapuro, Linde Gases) foi 1 mL min<sup>-1</sup>. As condições operacionais do espectrômetro de massas foram as seguintes: energia de 1,8 kV e faixa de varredura de massas de 45 a 400 Daltons, correspondendo a 25 Hz de frequência.

Os dados foram tratados pelo *software* GCMS Solution 2.6 (Shimadzu, Japão) e os compostos foram tentativamente identificados usando-se a biblioteca NIST-05. Foram considerados tentativamente identificados somente os picos que apresentaram similaridade espectral com os espectros constantes da biblioteca acima de 85% e após a análise do espectro de massas.

##### **3.7.1.2 Análise quantitativa**

Para a quantificação dos analitos escolhidos no bio-óleo e nas frações F4 e F5 (conforme a **Figura 11**) foi utilizado um GC/qMS (Shimadzu QP2010 *Ultra*, Shimadzu,



Tóquio, Japão) equipado com auto injetor split/splitless AOC20i. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna DB-5, metil silicone com 5% de grupos fenila (60 m × 0,25 mm d.i. × 0,25 µm - Ohio Valley Specialty Company, Marietta, Ohio, EUA). O aquecimento do forno obedeceu a seguinte sequencia: temperatura inicial de 40 °C mantida durante 1 min, aumentando a 3 °C min<sup>-1</sup> até 210 °C, elevando a temperatura novamente na razão de 20 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura final de 280 °C, mantida por 2 min. A temperatura do injetor, detector e fonte de íons foi de 280 °C. A injeção foi executada em modo *splitless* com de purga de 3 mL min<sup>-1</sup> e fluxo do gás de arraste (Hélio ultrapuro, Linde Gases) 1 mL min<sup>-1</sup>. O espectrômetro de massas quadrupolar operou em modo de monitoramento de íons selecionados (do inglês “*Select Ion Monitoring*”). Foram construídas curvas analíticas através de injeções em triplicata das soluções contendo a mistura de 13 padrões na faixa de 10 a 150 mg L<sup>-1</sup>. As curvas analíticas foram baseadas no método do padrão interno para compensar as possíveis flutuações nas respostas geradas pelo espectrômetro de massas quadrupolar. O padrão interno utilizado foi bifenila na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> nas soluções. As injeções foram realizadas em ordem crescente de concentração. Os compostos analisados, o padrão interno aplicado e seus íons selecionados podem ser vistos na **Tabela II**.

**Tabela II.** Compostos monitorados e seus íons selecionados empregados para a análise quantitativa dos mesmos em bio-óleo.

Composto	Íon (m/z)	Composto	Íon (m/z)
(1) 2(5H) furanona	55	(8) Hidroquinona	110
(2) Fenol	94	(9) 4-metil catecol	124
(3) 2-metil fenol	108	(10) 2,6-dimetóxi fenol	154
(4) 4-etil fenol	107	(11) 4-hidróxi benzaldeído	121
(5) 3-etil fenol	107	(12) Bifenila (PI)*	154
(6) 3,4-dimetil fenol	107	(13) Siringaldeído	182
(7) Catecol	110	(14) Vanilina	152

PI\* = padrão interno

### **3.7.2 Análises por GC×GC/qMS**

#### **3.7.2.1 Análise qualitativa**

O bio-óleo e as frações foram analisados por GC×GC/qMS (Shimadzu QP2010 *Ultra*) equipado com o modulador de *loop* ZX1-GC×GC (Zoex, Houston, Texas, EUA). Este modulador utiliza nitrogênio líquido para o jato frio (contínuo) e nitrogênio gasoso para o jato quente (ativado somente por um curto período de tempo).

A separação cromatográfica na primeira dimensão foi realizada em uma coluna apolar OV-5, 5% fenil – 95% metilpolisiloxano (60 m × 0,25 mm d.i. × 0,10 μm espessura da fase estacionária – Ohio Valley Specialty Company, Marietta, Ohio, EUA). Na segunda dimensão foi utilizada uma coluna polar DB-17 50% fenil - 50% metilpolisiloxano (2,15 m × 0,18 mm d.i × 0,18 μm espessura da fase estacionária, J&W Scientific, Agilent Technologies, EUA).

O aquecimento do forno obedeceu a seguinte programação: temperatura inicial de 40 °C mantida durante 1 min, aumentando 3 °C min<sup>-1</sup> até 210 °C, elevando a temperatura novamente na razão de 20 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura final de 280 °C, mantida por 2 min. A temperatura do injetor, detector e fonte de íons foi de 280 °C e a injeção foi realizada no modo *splitless*. Hélio foi usado como gás de arraste com vazão de fluxo de 0,1 mL min<sup>-1</sup> e a temperatura de interface e fonte de íons foi de 280 °C.

As condições do espectrômetro de massas foram as seguintes: energia de 0,83 kV e faixa de varredura de espectros de 35 a 400 Daltons, correspondendo a 52,6 Hz de frequência. Foi utilizado o período de modulação ( $P_M$ ) de 6 s e o tempo de jato quente foi 1,2 s (tempo em que o jato quente permanece acionado). O processamento dos dados obtidos pelo GC×GC/qMS foi realizado pelo *software* GC Image (Zoex Corporation, Houston, Texas, EUA), que determina o volume dos picos encontrados. A

identificação tentativa dos compostos foi feita utilizando-se a biblioteca de base de dados NIST-05 com similaridade espectral mínima acima de 800 e confirmada através de comparação com os índices de retenção de van den Dool and Kratz.

### **3.7.2.2 Análise quantitativa**

Para a quantificação dos analitos escolhidos no bio-óleo e nas frações F4 e F5 foi utilizado um GC×GC/qMS (Shimadzu QP2010 *Ultra*) equipado com o modulador de *loop* ZX1-GC×GC (Zoex, Houston, Texas, EUA).

A separação cromatográfica na primeira dimensão foi realizada em uma coluna apolar OV-5, 5% fenil – 95% metilpolisiloxano (60 m × 0,25 mm d.i. × 0,10 µm espessura da fase estacionária – Ohio Valley Specialty Company, Marietta, Ohio, EUA). Na segunda dimensão foi utilizada uma coluna polar DB-17 50% fenil - 50% metilpolisiloxano (2,15 m × 0,18 mm d.i × 0,18 µm espessura da fase estacionária, J&W Scientific, Agilent Technologies, Santa Clara, Califórnia, EUA).

O aquecimento do forno obedeceu a seguinte sequencia: temperatura inicial de 40 °C mantida durante 1 min, aumentando a 3 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura final de 280 °C, mantida por 25 min. A temperatura do injetor e detector foi de 280 °C e a injeção foi realizada em modo *splitless*. Hélio (ultrapuro) foi usado como gás de arraste com razão de fluxo de 0,90 mL min<sup>-1</sup> e a temperatura de interface e fonte de íons foi de 280 °C. Foi utilizado o período de modulação ( $P_M$ ) de 6 s e o tempo de jato quente foi 0,3 s (tempo em que o jato quente permanece acionado). O período de atividade do jato quente na análise quantitativa difere da análise qualitativa, cerca de 4 vezes menor, por recomendação do fabricante, para obtenção de melhor desempenho analítico no método. O processamento dos dados obtidos pelo GC×GC/qMS foi realizado pelo *software* GC Image (Zoex Corporation, Houston, Texas, EUA). O espectrômetro de massas com analisador quadrupolar operou em modo de monitoramento de íons

selecionados (do inglês “*Select Ion Monitoring*”). Foram injetadas soluções da mistura de 13 padrões na faixa de 10 a 150 mg L<sup>-1</sup> e o padrão interno bifenila na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> em cada solução. As injeções foram realizadas em triplicatas e ordem crescente de concentração das misturas. Os compostos analisados, o padrão interno aplicado e seus íons selecionados podem ser vistos na **Tabela II**.

### **3.7.3 Análise qualitativa: Classificação dos compostos**

Os compostos foram classificados genericamente segundo suas classes químicas como: ácidos carboxílicos (AC), álcoois (Alc), aldeídos (Ald), hidrocarbonetos (HC), considerando alifáticos, aromáticos, cíclicos e olefínicos, ésteres (Es), éteres (Et), cetonas (Cet), nitrogenados (N), fenóis (F) e derivados de açúcares (DA).

As funções mistas foram consideradas uma única vez, levando em consideração o nome oficial do composto: Exemplos: hidróxi benzaldeído, classificado como aldeído; hidróxi hexanona, classificada como cetona.

Os compostos cíclicos ramificados, devido à dificuldade em definir exatamente a localização da ramificação tiveram sua identificação simplificada da seguinte forma:

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

- As cadeias alquílicas em compostos cíclicos, devido à dificuldade em considerar a posição do substituinte no anel e também o tamanho deste substituinte, também foram simplificadaamente representadas por um C seguido de um índice numérico indicando o número de carbonos na cadeia lateral. Exemplo: 2 metil 3 etil fenol, denominado C3 fenol e 1,2,3 trimetil fenol: também denominado C3 fenol.

Os dados obtidos nos diagramas de cores (tempos de retenção e volumes dos picos) foram transferidos para uma planilha do software Microsoft Excel<sup>TM</sup> a fim de que

se obtivesse a classificação e subclassificação dos compostos tentativamente identificados e os gráficos de dispersão.

Para a maioria dos compostos foram realizadas análises apenas qualitativas, exceto para os compostos: 2(5H)-furanona, fenol, 2-metil fenol, 4-etil fenol, 3-etil fenol, 3,4-dimetil fenol, catecol, hidroquinona, 4-metil fenol, 2,6-dimetóxi fenol, 4-hidróxi benzaldeído, vanilina e siringaldeído. Para todos os outros não foram calculados fatores de resposta e tampouco foram usados padrões para realizar análise quantitativa (curvas analítica) em função do grande número de compostos encontrados, da grande variedade de isômeros e também da grande variedade de classes químicas. Desta forma, apenas para uma visão semi-quantitativa da amostra, utilizou-se o volume do pico determinado pelo *software* (GC Image 2.6, ZOEX) como indicador da concentração da substância em consideração. Como em GC×GC o resultado nos reporta a uma figura tridimensional, pode-se estimar a concentração através de seu volume ou através do somatório das áreas dos picos bidimensionais constituintes do pico tridimensional. No caso do *software* GC Image 2.6, este volume é calculado diretamente e está relacionado à intensidade de cor do pico final através da contagem de pixels.

#### **3.7.4 Determinação por Índice de Retenção com programação linear de temperatura (LTPRI)**

Uma alíquota de 1 µL da mistura padrão de *n*-alcanos (C6-C30) foi injetada no sistema GC×GC/qMS sob as mesmas condições das amostras.

O índice de retenção foi calculado para cada composto na amostra, de acordo com a **Equação 1** e os valores foram comparados com os valores da literatura para a coluna OV-5. A principal base de dados de espectros de massas para LTPRI usados neste trabalho foi a biblioteca NIST library [113].

### **3.7.5 Validação de métodos cromatográficos**

De acordo com órgãos reguladores nacionais e internacionais, a precisão, exatidão, linearidade e curva analítica, além de limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ), são parâmetros comumente considerados em um processo de validação de métodos [114-116]. O processo de validação foi elaborado para as duas técnicas de análise: mono e bidimensional. O detector de espectrometria de massas operou em modo de monitoramento de íon selecionado, ou seja, foi ajustado para que fossem observados apenas os íons de razão  $m/z$  de interesse (**Tabela II**). Os parâmetros de desempenho analítico usados foram precisão, linearidade e curva analítica, limites de detecção e quantificação instrumental.

#### **3.7.5.1 Precisão intermediária**

Indica a concordância entre diferentes resultados obtidos para uma mesma amostra, avaliando a dispersão entre os diferentes resultados gerados para ensaios independentes de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou solução padrão. Em estudos cromatográficos a precisão é determinada através de injeções de no mínimo cinco replicatas da solução padrão.

A precisão é numericamente estimada através do desvio padrão relativo (RSD do inglês *Relative Standard Deviation*) ou coeficiente de variação (CV), de acordo com a **Equação 3**:

**Eq. 3:**

$$RSD\% = \frac{S}{M} \times 100$$

Sendo  $S$  o desvio padrão de uma amostra e  $M$  a média das determinações [114,117].

A repetitividade (precisão) do método desenvolvido neste experimento foi avaliada através do coeficiente de variação das áreas dos picos cromatográficos e expressas pela estimativa de RSD. Foram realizadas 10 injeções sucessivas de uma solução com a mistura dos padrões na concentração de 10 e 150 mg L<sup>-1</sup>, além do padrão interno nas mesmas concentrações usadas na construção da curva analítica (200 mg L<sup>-1</sup>).

### **3.7.5.2 Linearidade e Curva analítica**

A linearidade está relacionada com a capacidade de um método produzir resultados diretamente proporcionais à concentração de um analito em um determinado intervalo de concentração. É necessário o uso de soluções padrão para a verificação da relação entre concentração e resposta analítica. A linearidade é verificada através da curva analítica que gera um gráfico com um número mínimo de pontos, demonstrado por uma reta que relaciona a resposta do equipamento com as concentrações dos analitos em estudo. A resposta do equipamento pode ser verificada matematicamente através da regressão linear, descrita pela seguinte **Equação 2**:

**Eq. 2:**

$$y = ax + b$$

Onde  $y$  é a variável dependente, o sinal analítico obtido para as diferentes concentrações do padrão;  $a$  é o coeficiente angular da reta (inclinação da curva);  $x$  é a variável independente que relaciona-se as várias concentrações das soluções padrão, e  $b$  corresponde ao coeficiente linear da reta de calibração.

Um parâmetro utilizado para verificar a situação da reta como modelo matemático é o coeficiente de correlação ( $r$ ). Quando este for igual a 1, significa que a correlação foi perfeita. O coeficiente de determinação ( $r^2$ ) é outro parâmetro utilizado para verificar a linearidade de uma curva analítica, sendo considerados valores de  $r^2$  acima de 0,98 satisfatórios [114,115,118].

As injeções das soluções padrão para obtenção da curva analítica possibilitaram a verificação da linearidade do método. As curvas, baseadas no método do padrão interno, foram construídas através de injeções em triplicata de soluções padrão da mistura de 13 padrões, em metanol, na faixa de 10 a 150 mg L<sup>-1</sup>, contendo o padrão interno (bifenila) em concentração fixa de 200 mg L<sup>-1</sup>. As grandezas observadas foram o coeficiente de determinação ( $r^2$ ), o coeficiente angular e a estimativa do desvio padrão relativo.

### **3.7.5.3 Limites de detecção (LD) e de Quantificação (LQ)**

O limite de detecção é definido como sendo a menor quantidade de um analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada em um procedimento experimental. Em procedimentos desenvolvidos em equipamentos que geram linha de base, o LD deve ser calculado como a menor concentração de um analito que pode ser diferenciada do ruído gerado. A relação sinal/ruído considerada deve ser de 3:1, proporção geralmente aceita como estimativa do limite de detecção. O limite de quantificação representa a menor concentração da substância analisada que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão. Para calcular LQ e LD em técnicas analíticas de separação, como cromatografia, devem ser utilizados os parâmetros da curva analítica [114,116].

Os cálculos para os limites de detecção e quantificação instrumentais foram baseados em parâmetros da curva analítica, conforme recomenda a União



Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), conforme **Equação 4 e 5** [117].

Para o limite de detecção:

**Eq. 4:**

$$LD = Y_b + 3S_b$$

Para o limite de quantificação:

**Eq. 5:**

$$LQ = Y_b + 10S_b$$

Onde  $Y_b$  é a média das medidas do sinal analítico de um teste em branco (ausência de analitos) e  $S_b$  é o desvio padrão das medidas do teste em branco.

## *4 Apresentação dos resultados obtidos e discussão*

## **4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Rendimento de massa para processo de fracionamento**

A **Tabela III** demonstra as massas obtidas em cada fração para todos os experimentos. O maior percentual na composição do bio-óleo é de compostos polares (eluidos com os solventes de maior polaridade) de acordo com as frações 4 e 5. Uma menor porção consiste em compostos de polaridade média, de acordo com as massas das frações 2 e 3, e apenas poucos compostos foram encontrados na fração 1, não polares e provavelmente, hidrocarbonetos. Três experimentos apresentaram recuperação acima de 90% em massa, 3, 4 e 7. Entre eles o experimento 7 apresentou melhor recuperação, conforme a **Tabela III**, acima de 98%.

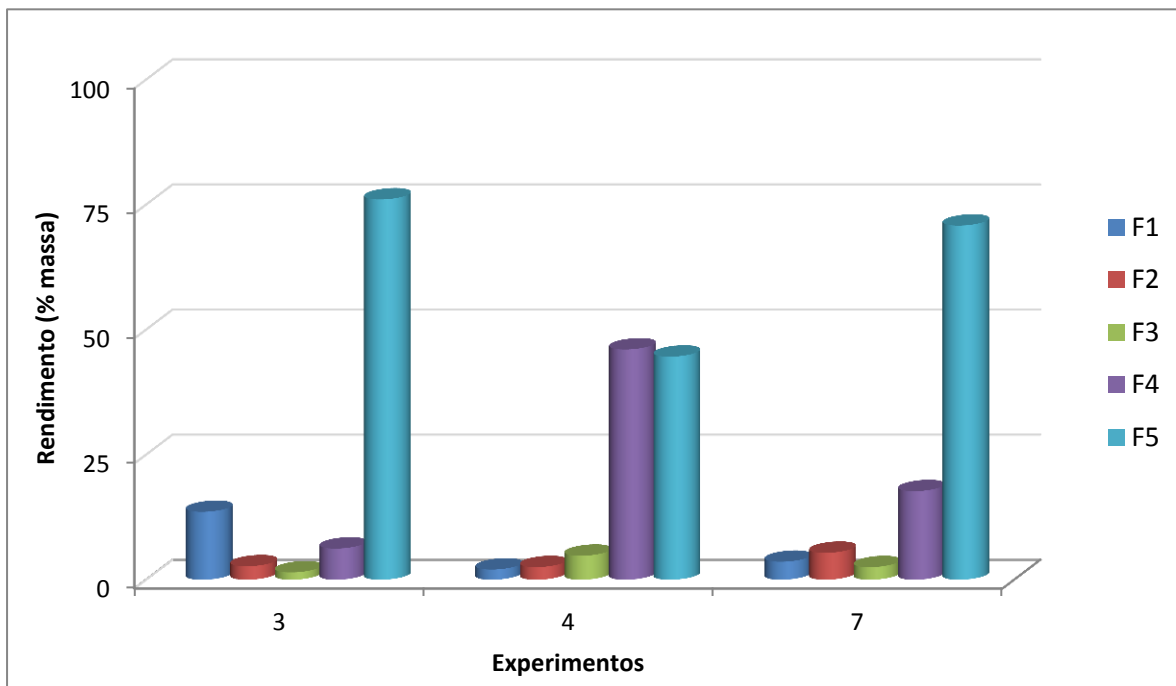
Analisando-se detalhadamente experimentos 3, 4 e 7 (em negrito na **Tabela III**) percebe-se que a massa de amostra utilizada para os 3 experimentos foi o fator comum entre os mesmos, ou seja, foi determinante para a obtenção de melhores resultados. Ao contrário do volume de solvente eluido no fracionamento e da temperatura do experimento, que não exerceram a maior influência no processo.

**Tabela III.** Planejamento experimental para o fracionamento do bio-óleo e resultados do fracionamento do bio-óleo.

Exp. <sup>1</sup>	V <sub>solvente</sub> (mL)	m <sub>amostra</sub> (mg)	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Massa de cada fração (mg)					Somatório m(mg)	Rec. (%)
					F1	F2	F3	F4	F5		
1	30	300	1	Amb.	1,8	1,0	1,7	30,3	107,1	141,9	47,3
2	30	300	2	50	0,6	1,3	4,4	29,7	89,4	125,4	41,8
<b>3</b>	<b>30</b>	<b>85</b>	<b>1</b>	<b>50</b>	<b>11,1</b>	<b>2,2</b>	<b>1,2</b>	<b>5,1</b>	<b>62,2</b>	<b>81,8</b>	<b>96,2</b>
<b>4</b>	<b>30</b>	<b>85</b>	<b>2</b>	<b>Amb.</b>	<b>1,7</b>	<b>2,1</b>	<b>4,0</b>	<b>38,4</b>	<b>37,2</b>	<b>83,4</b>	<b>98,1</b>
5	50	300	1	50	1,2	2,1	10,2	37,3	179,8	230,6	76,9
6	50	300	2	Amb.	2,9	2,9	2,9	93,5	134,5	236,7	78,9
<b>7</b>	<b>50</b>	<b>85</b>	<b>1</b>	<b>Amb.</b>	<b>3,0</b>	<b>4,5</b>	<b>2,1</b>	<b>14,8</b>	<b>59,2</b>	<b>83,6</b>	<b>98,4</b>
8	50	85	2	50	1,2	0,4	1,5	5,6	6,7	15,4	18,1
9	40	130	1,5	37	2,4	6,3	3,4	18,6	49,7	80,4	61,9

<sup>1</sup>Cada experimento gerou 5 frações; Amb.= Temperatura ambiente  $\cong$  25 °C; Pressão constante: 1500 psi

Analisando a composição em massa percentual de cada fração dos experimentos 3, 4 e 7 (**Figura 15**), é possível observar a semelhança entre estes experimentos, com relação ao rendimento em massa crescente a partir da fração 1 (F1) até a fração 5 (F5). Nota-se, porém no experimento 3, um maior rendimento da fração 1 quando comparado com os experimentos 4 e 7. Como também no experimento 4, é observado um maior rendimento da fração 4, quando comparado com os experimentos 3 e 7.



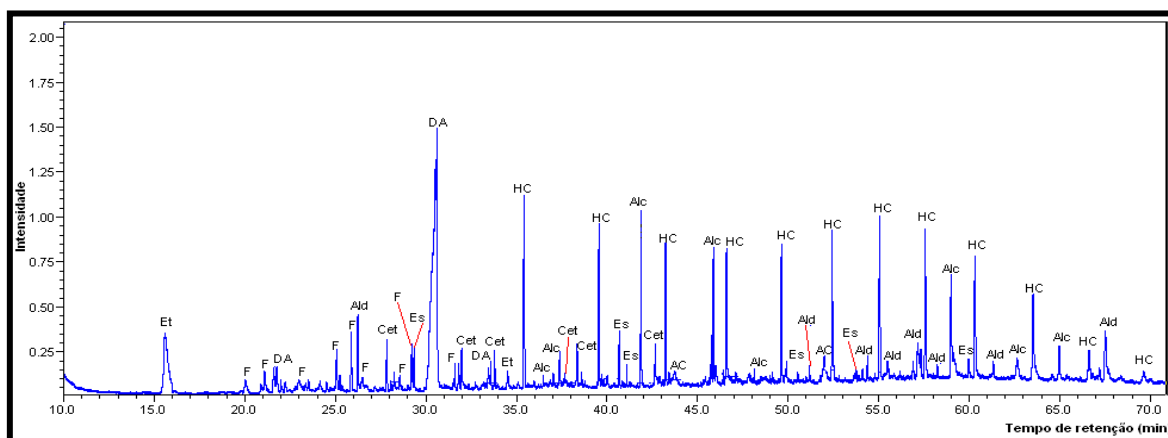
**Figura 15.** Rendimento em massa % das frações obtidas nos experimentos com maior recuperação.

Apenas com estas informações ainda não é possível definir qual o melhor experimento entre os 3 de melhor recuperação (3, 4 e 7) então passou-se para a análise dos perfis cromatográficos das frações e comparando-se os mesmos com o perfil do bio-óleo sem fracionar.

## 4.2. Análise do bio-óleo e frações por GC/qMS

Foi realizada a análise cromatográfica monodimensional (GC/qMS) do bio-óleo bruto e de todas as frações em todos os experimentos e os cromatogramas são apresentados no **Anexo A**. Após análise dos resultados obtidos para todos os experimentos, e levando-se em consideração a separação dos compostos e seu perfil cromatográfico, confirmou-se que as melhores condições de fracionamento foram aquelas utilizadas nos experimentos 3, 4 e 7, confirmando os valores obtidos na recuperação percentual. Desta forma foram avaliados os cromatogramas fornecidos pela análise das frações individuais dos três experimentos, possibilitando a definição do melhor experimento.

A **Figura 16** mostra o cromatograma obtidos por GC/qMS do bio-óleo bruto. Este apresenta um perfil cromatográfico complexo com a presença de co-eluições, justificando-se o fracionamento da amostra. Desta forma há a necessidade de melhorar sua separação cromatográfica e conseqüentemente sua caracterização. A identificação de cada pico nas figuras dos cromatogramas seguintes foi realizada de acordo com sua classe química, conforme descrito no item 3.7.3.

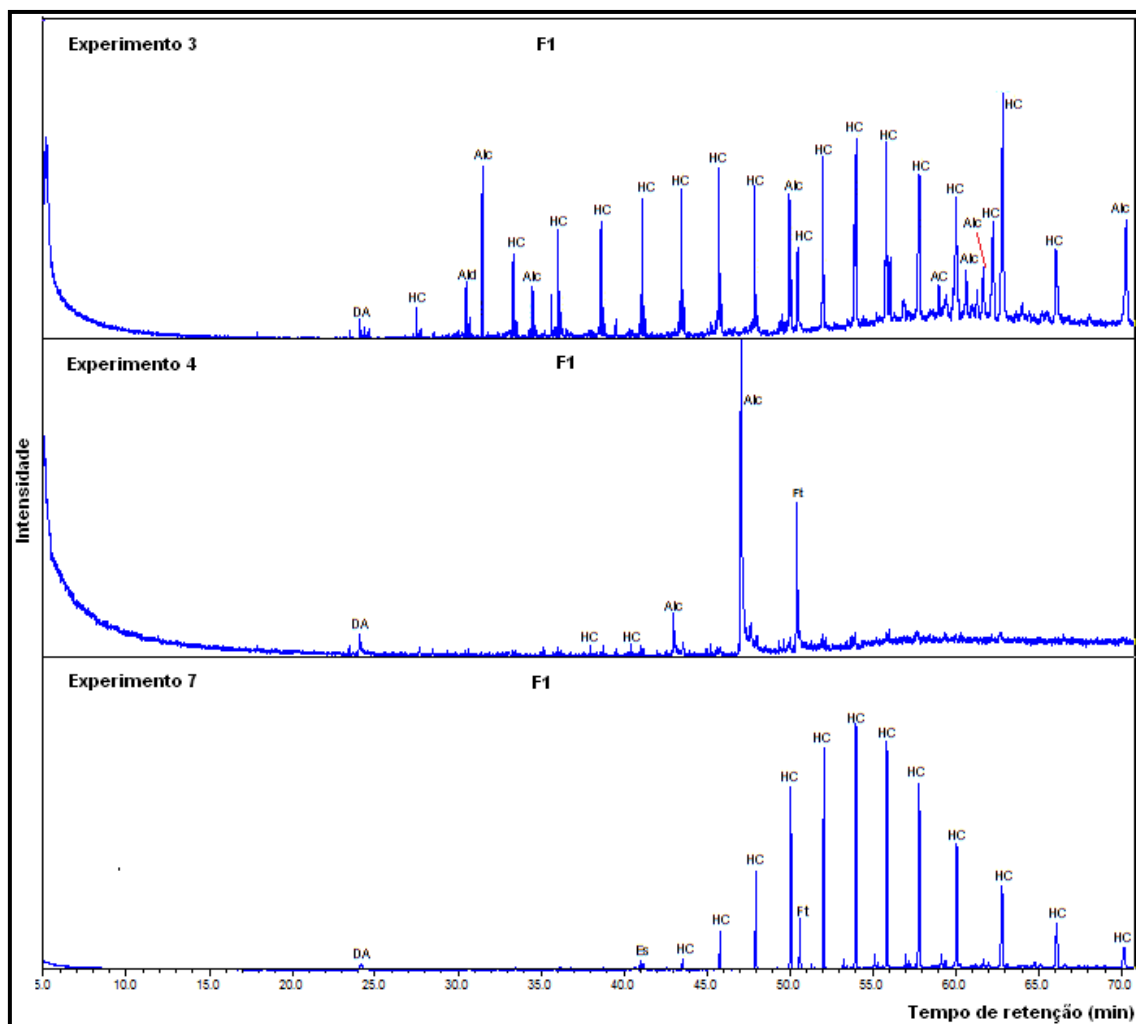


**Figura 16.** Cromatograma do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/qMS de bio-óleo bruto. *Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.*

Em estudo realizado anteriormente por Hassan e colaboradores, foi analisado o bio-óleo de pinheiro verde e observada sua complexidade, confirmando a necessidade de um fracionamento para obter uma caracterização efetiva de seus compostos [118].

Da mesma forma Majhi e colaboradores produziram bio-óleo a partir de serragem de cedro e pinheiro, porém um fracionamento foi necessário para a identificação e remoção de compostos que impediam a aplicação do mesmo como combustível [119].

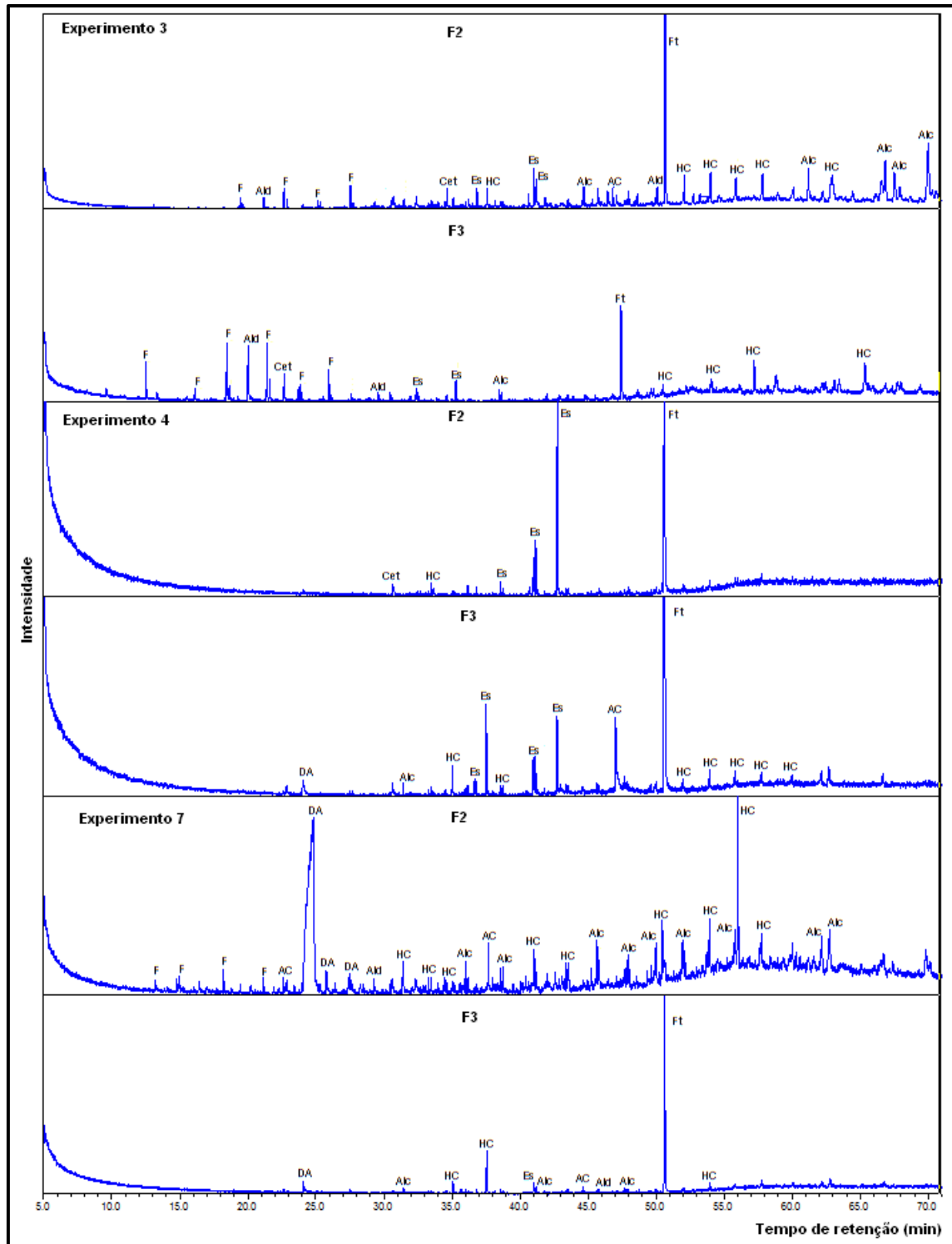
A **Figura 17** mostra o perfil cromatográfico, sem identificação dos picos, para a fração F1 obtida com o solvente *n*-pentano nos experimentos 3, 4 e 7. Os experimentos 3 e 7, apresentaram perfis cromatográficos em formato de gaussianas, característicos de hidrocarbonetos saturados, originados na degradação térmica da biomassa. Este mesmo perfil não foi observado para a fração F1 do experimento 4, onde identificou-se poucos compostos e de outras classes químicas, mais polares, não separados satisfatoriamente durante o fracionamento. Provavelmente esta diferença é devida a influência da vazão de solvente aplicada aos experimentos de separação, 1 mL min<sup>-1</sup> para os experimentos 3 e 7, e o dobro no experimento 4. O experimento 7 contudo demonstrou melhor perfil para a fração F1, como também os picos identificados no cromatograma eram, em sua maioria, pertencentes a classe de hidrocarbonetos saturados. Assim, a separação que obteve melhor resultado para a fração menos polar, foi aquela que aplicou no experimento menor vazão e maior volume de solvente em temperatura ambiente; Demonstrando que a massa de amostra não influenciou no processo. A identificação para cada pico dos cromatogramas pode ser observada no **Anexo A**.



**Figura 17.** Comparação de perfis cromatográficos da fração 1 dos experimentos 3, 4 e 7. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.

Na **Figura 18** tem-se a comparação entre as frações F2 e F3 dos três experimentos citados, obtidas com os solventes tolueno e diclorometano, respectivamente. Para estas frações 2 e 3 dos experimentos 3, 4 e 7 não foi observada uma acentuada diferença entre seus perfis cromatográficos e sim uma semelhança entre os perfis das frações 2 e 3 entre os experimentos, embora com maior intensidade de picos para as frações 3 nos três experimentos analisados.

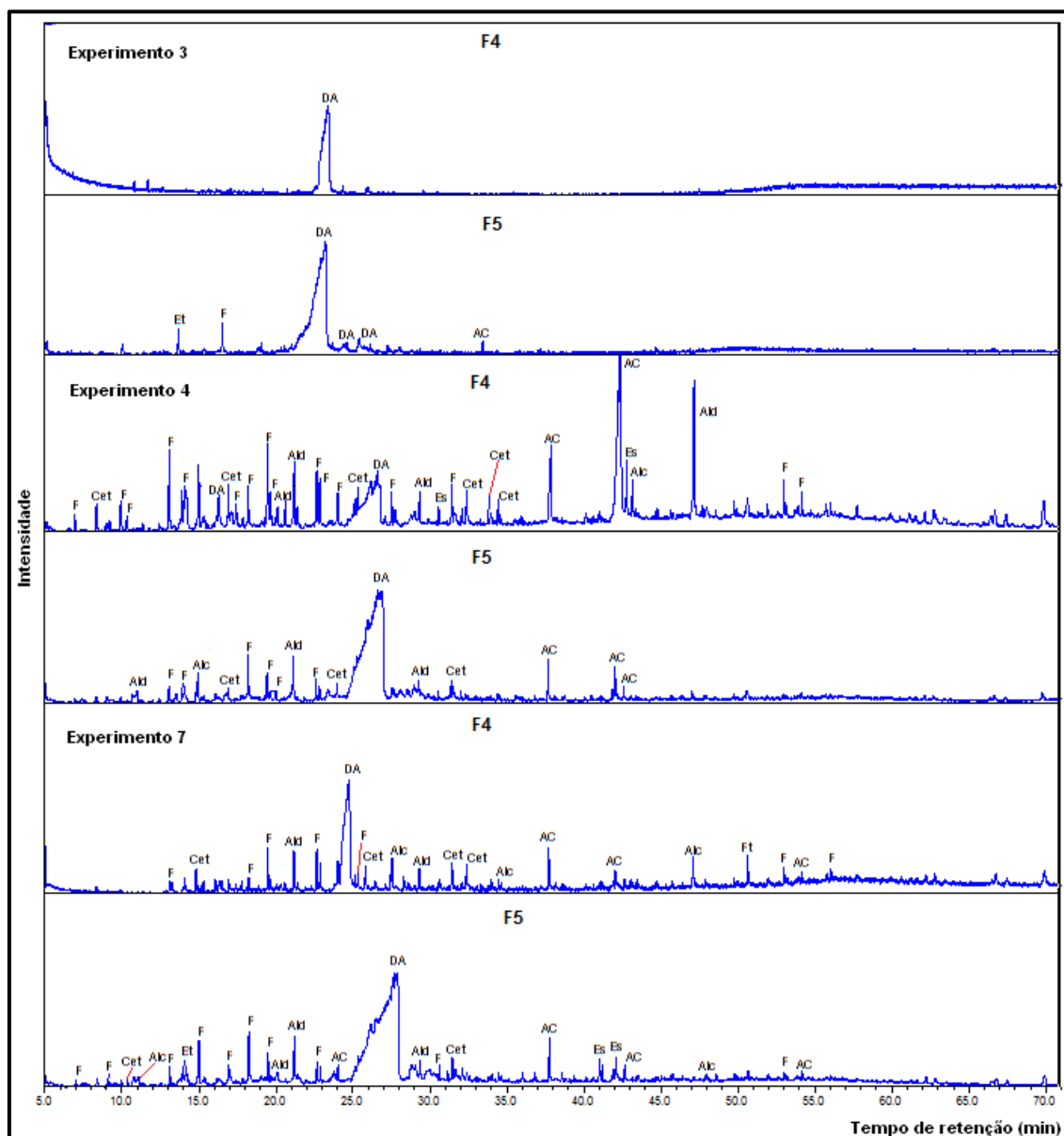




**Figura 18.** Comparação de perfis cromatográficos da fração 2 e 3 dos experimentos 3, 4 e 7. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.

O ponto definitivo para a escolha de um dos experimentos para o estudo mais detalhado foi a comparação entre os perfis cromatográficos das frações 4 e 5 dos três experimentos, obtidas com os solventes acetona e metanol, respectivamente,

conforme a **Figura 19**. Entre os três experimentos, somente no experimento 7 as duas frações apresentaram cromatogramas com maior número de picos além de picos com maior intensidade. Provavelmente os compostos observados são os de maior polaridade devido, pois pertencem às últimas frações obtidas no experimento, com aplicação de solventes de maior polaridade.

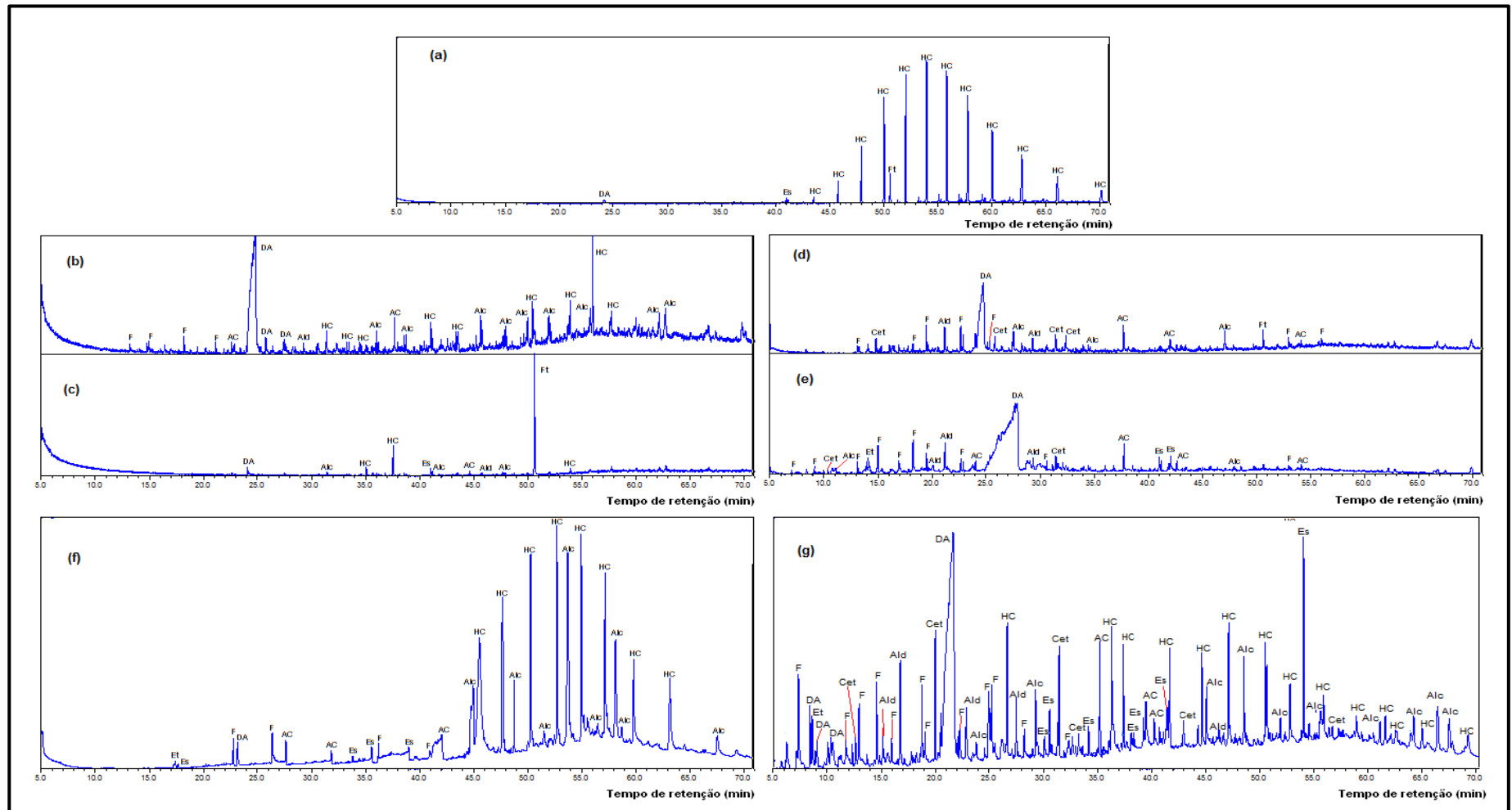


**Figura 19.** Comparação de perfis cromatográficos das frações 4 e 5 dos experimentos 3, 4 e 7. Condições cromatográficas descritas na Parte Experimental.

Assim, definiu-se a partir dos resultados vistos que entre os três experimentos analisados, o experimento 7 apresentou melhor definição de compostos com relação a

separação de acordo com suas classes químicas e diferença de polaridades, nas frações obtidas, confirmando-se a eficiência do fracionamento adotado. Os percentuais de recuperação em massa para cada fração deste experimento, calculados a partir das massas obtidas no fracionamento em relação a massa inicial de bio-óleo, foram de 3,58% de F1, 5,38% de F2, 2,51% de F3, 17,70% de F4 e 70,81% de F5 com rendimento em massa de 98,4%. Este procedimento foi repetido três vezes, apresentando um desvio padrão médio de 12%.

A **Figura 20** mostra os cromatogramas obtidos por GC/qMS para as frações do experimento 7. Observou-se que os cromatogramas das frações F1 (**Fig. 20a**), F2 (**Fig. 20b**), F3 (**Fig. 20c**), F4 (**Fig. 20d**) e F5 (**Fig. 20e**), mostraram ainda algumas co-eluições de picos de alcanos ramificados e lineares e álcoois. Os cromatogramas das frações F2 e F3 mostraram similaridade cromatográfica em seus perfis, tendo como majoritários picos de compostos das classes de derivados de açúcares, fenóis e hidrocarbonetos. A mesma similaridade foi observada para as frações F4 and F5, porém tendo como majoritários somente compostos de maior polaridade, como fenóis derivados de açúcares e cetonas. Estas frações foram então misturadas, gerando outras chamadas F23 (mistura de F2 e F3) e F45 (mistura de F4 e F5), as quais têm seus perfis cromatográficos apresentados nas **Figuras 20(f) e 20(g)**, respectivamente.



**Figura 20.** Cromatogramas do íon total (TIC) obtido pela análise via GC/qMS das frações do bio-óleo. (a) F1; (b) e (c) F2 e F3; (d) e (e) F4 e F5; (f) F23 e (g) F45. Condições cromatográficas descritas na Parte experimental.

A finalidade destas análises foi apenas definir a melhor condição obtida no fracionamento e para a separação de compostos de acordo com suas diferenças de polaridade, por esta razão, não se fez uma otimização da separação monodimensional. A análise pormenorizada dos picos e de seus espectros de massas foi usada apenas para a escolha do experimento, deixando-se a caracterização final das mesmas para a análise bidimensional. Em um trabalho realizado em paralelo por Schneider [108], utilizando bio-óleo originado da mesma biomassa, palha de cana-de-açúcar e mesmo processo de pirólise, fez-se uma comparação das duas técnicas para a análise do bio-óleo, GC/qMS e GCxGC/qMS, constatando-se melhor desempenho da técnica GCxGC, sendo, portanto, escolhida esta última para a caracterização das frações do experimento 7 geradas neste trabalho.

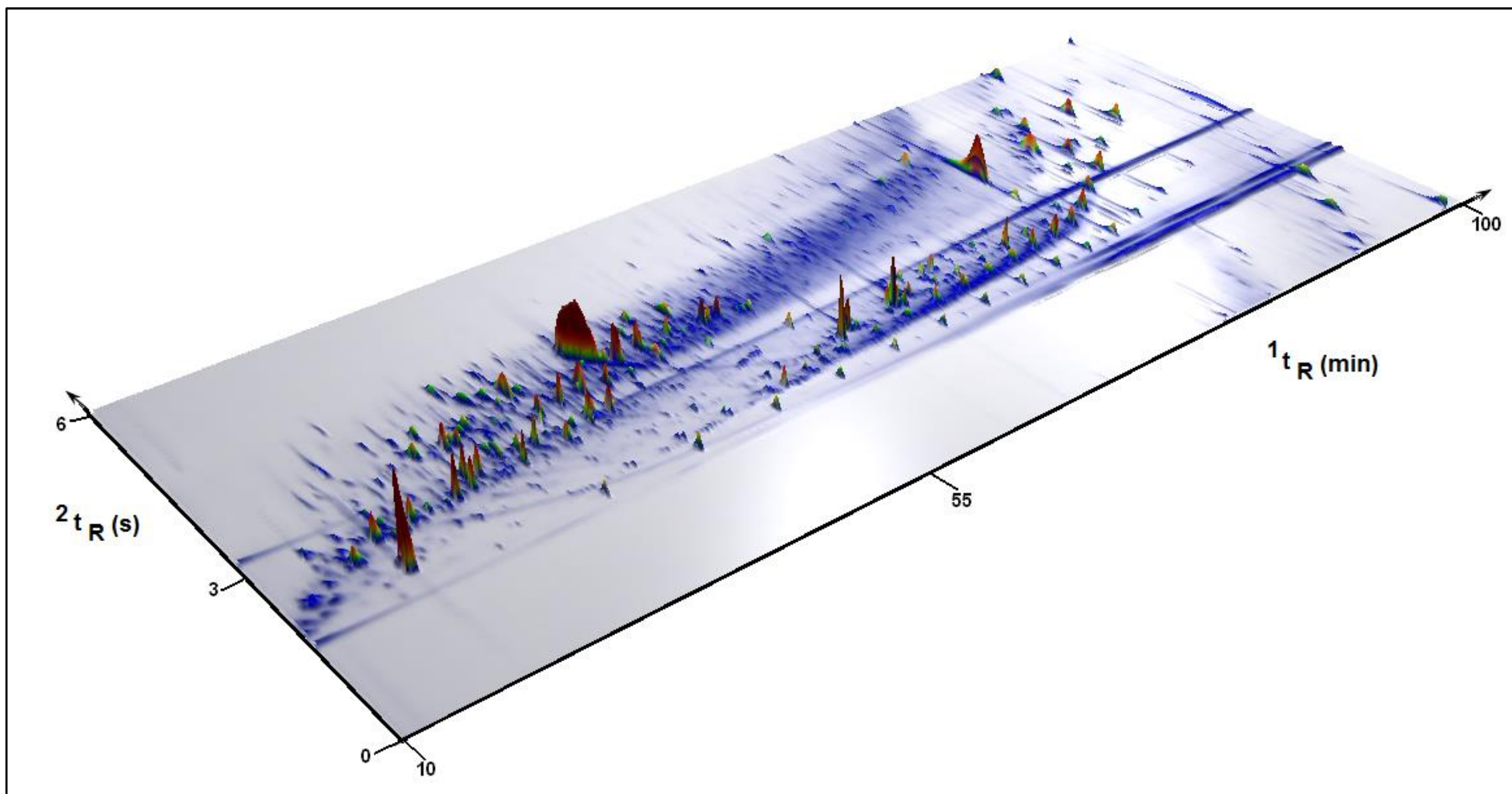
### **4.3 Análise do bio-óleo e frações por GCxGC/qMS**

As **Figuras 21 a 24** mostram os diagramas tridimensionais em cores para a análise por GCxGC/qMS do bio-óleo, fração F1, fração F23 e fração F45, respectivamente.

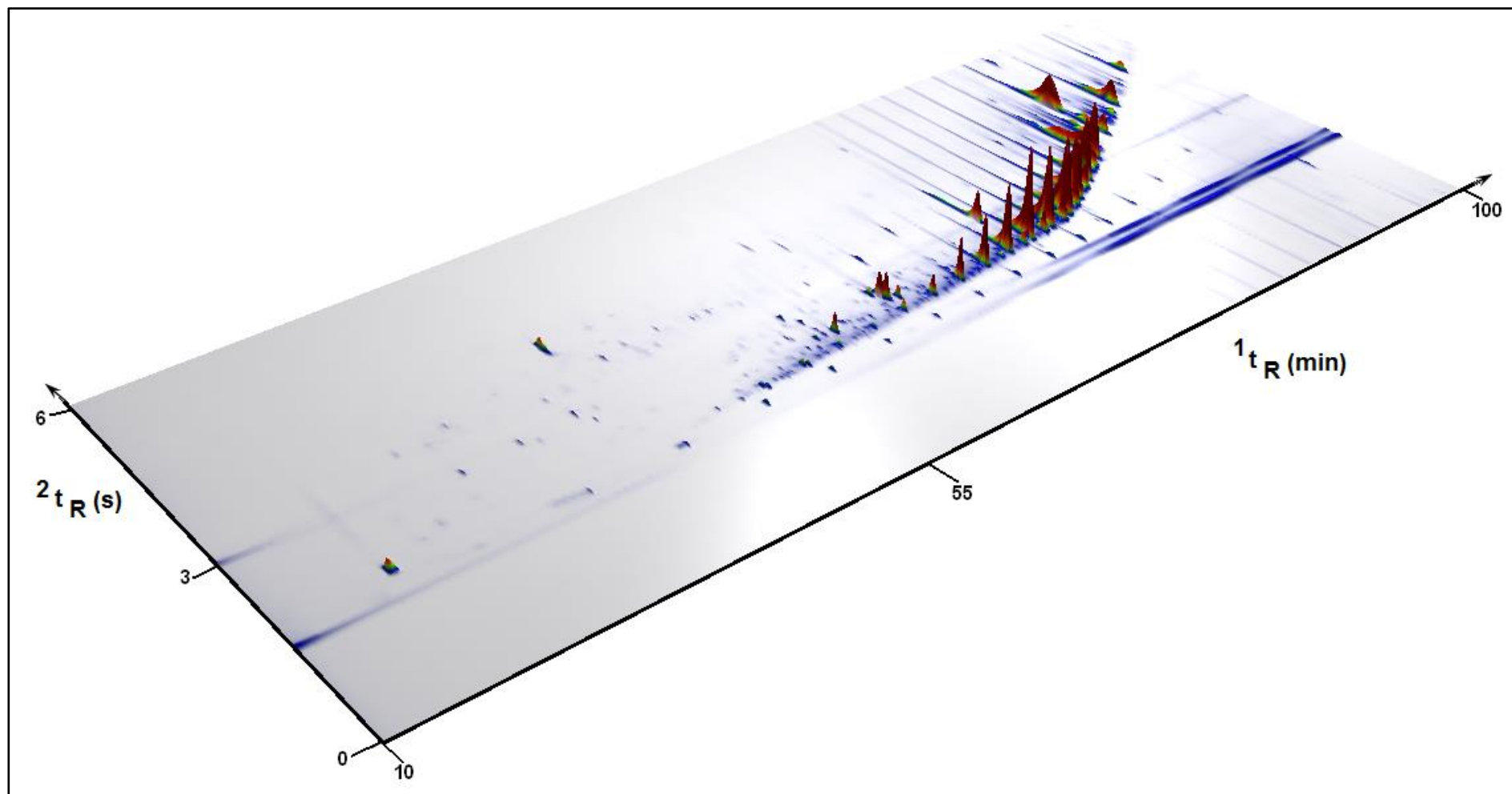
Na análise da **Figura 21** o bio-óleo bruto demonstra a alta complexidade em sua composição, justificando-se o fracionamento sugerido. O fracionamento do bio-óleo possibilitou a identificação de um grande número de picos de hidrocarbonetos (saturados e insaturados) na fração F1 (**Fig. 22**) com uma distribuição visivelmente orientada no espaço cromatográfico bidimensional, na região de baixa polaridade. Na fração F23 (**Fig. 23**) o diagrama apresentou compostos com polaridade média, bem distribuídos na região espacial cromatográfica e com menor intensidade. A fração F45 (**Fig. 24**) mostrou maior intensidade de picos na região de baixo tempo de retenção na primeira dimensão, mas com alta retenção na segunda dimensão, ou seja, compostos localizados na região de maior polaridade, porém baixo peso molecular, ou seja, baixo

tempo de retenção na primeira dimensão e alto tempo de retenção na segunda dimensão.

No **Anexo B** as **Tabelas B1-B4** apresentam os compostos tentativamente identificados por comparação para o bio-óleo e as frações. No bio-óleo, **Tabela B1**, os alcanos lineares e ramificados foram tentativamente identificados quanto à similaridade entre o espectro da amostra e o da biblioteca foi superior a 75% de similaridade. Outras classes de compostos como alcoóis, fenóis, cetonas e éteres foram consideradas identificadas quando sua similaridade foi maior que 70%. Os valores relativamente baixos para a similaridade se justificam por usarmos uma varredura de espectros iniciando em 45 Daltons, para reduzir o ruído, uma vez que sinais de CO<sub>2</sub> (44 Daltons), N<sub>2</sub> (28 Daltons), O<sub>2</sub> (32 Daltons) e H<sub>2</sub>O (18 Daltons) são eliminados. Como os espectros da Biblioteca do equipamento não esta varredura, a similaridade fica obviamente reduzida.

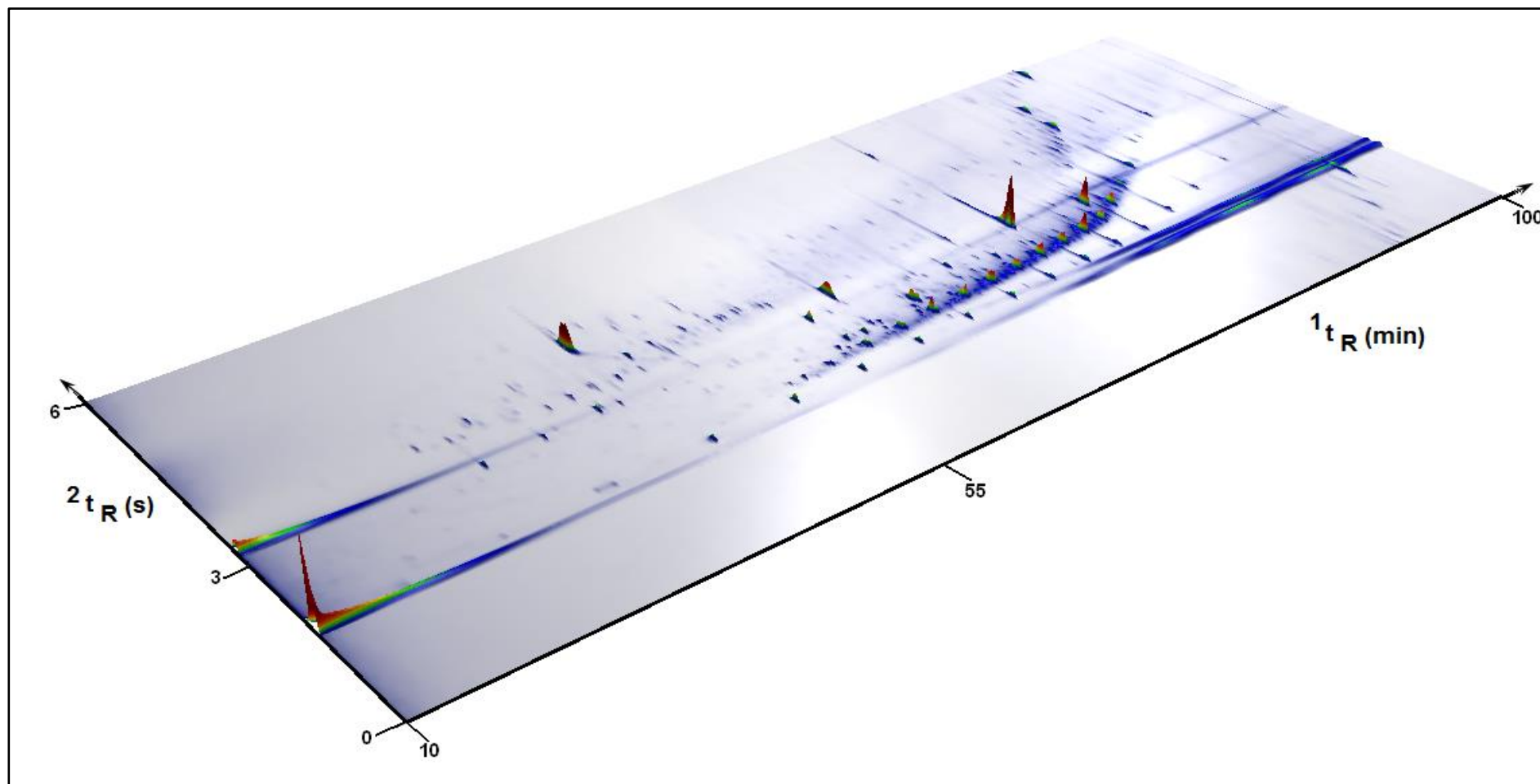


**Figura 21.** Diagrama em cores 3D para análise por GC x GC/qMS do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar. Condições cromatográficas descritas na Parte experimental.

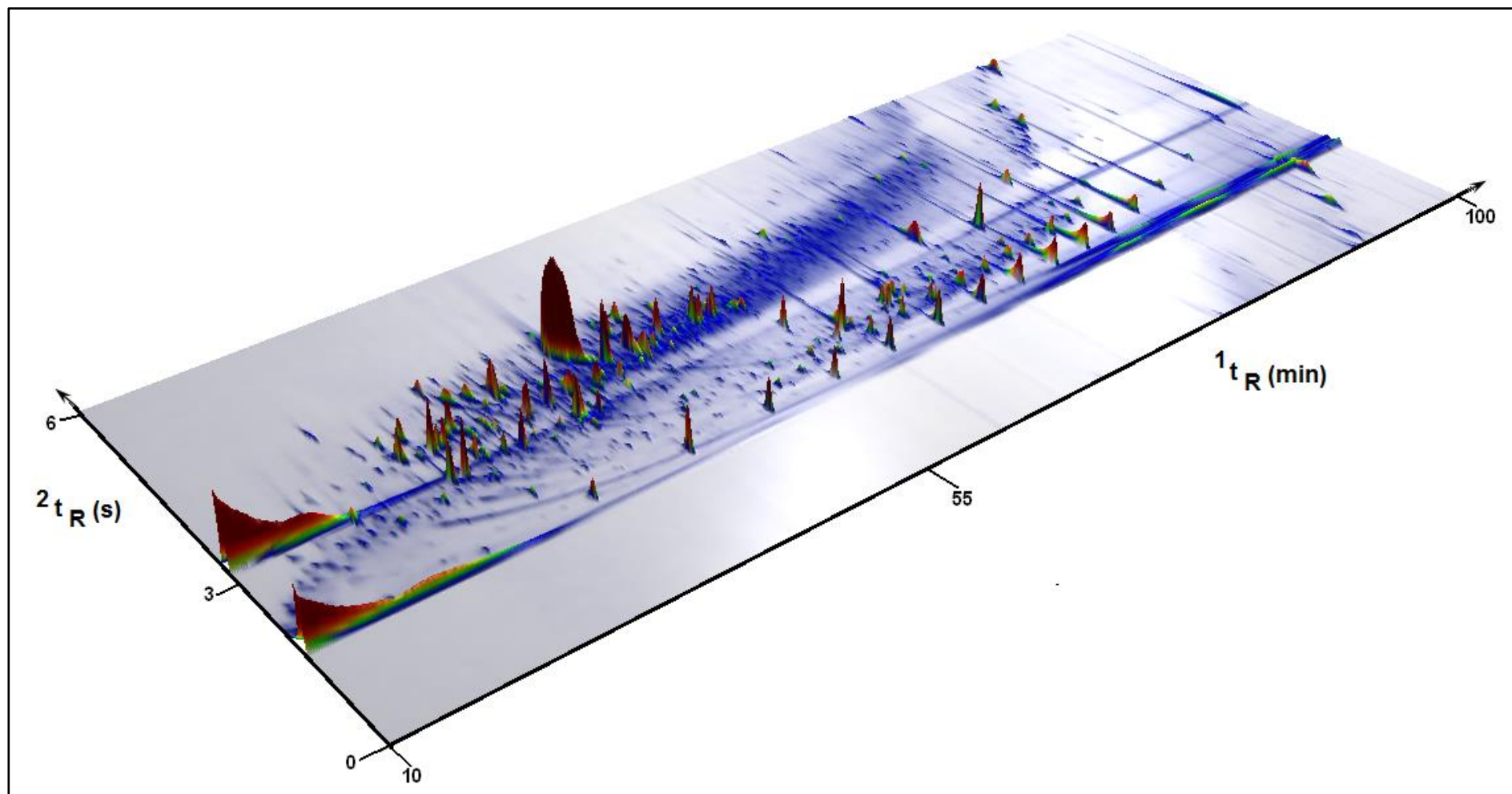


**Figura 22.** Diagrama em cores 3D para análise por GC  $\times$  GC/qMS de fração F1 de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar. Condições cromatográficas descritas na Parte experimental.





**Figura 23.** Diagrama em cores 3D para análise por GC  $\times$  GC/qMS de fração F23 de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar. Condições cromatográficas descritas na Parte experimental.



**Figura 24.** Diagrama em cores 3D para análise por GC x GC/qMS de fração F45 de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar. Condições cromatográficas descritas na Parte experimental.

A literatura relata muitos compostos orgânicos diferentes já encontrados em amostras de bio-óleo bruto, entre aldeídos, cetonas, açúcares, furanos, ácidos carboxílicos e fenóis [9,12,21,107].

Para as frações, **Tabelas B2-B4** a identificação tentativa dos compostos foi confirmada por comparação de seu LTPRI calculado com aquele encontrado na literatura. Nas tabelas de identificação de seus compostos foi adicionada uma coluna (última coluna) com a diferença entre o LTPRI calculado e o LTPRI da literatura e foi observado que para a maioria dos hidrocarbonetos a diferença foi zero. Só foi considerada a identificação tentativa por LTPRI quando esta diferença foi inferior a 20 unidades (em módulo), aumentando assim a confiabilidade dos resultados.

As classes de compostos que apresentaram picos tridimensionais com maior percentual em volume no bio-óleo bruto, conforme **Tabela B1**, foram os fenóis com 19,53% em 45 picos, seguidos de cetonas com 15,36% em 63 picos e os hidrocarbonetos totais, 14,17% (somatório de alifáticos, olefínicos e aromáticos) em 60 picos. Embora os hidrocarbonetos totais tenham apresentado maior número de picos que os fenóis, eles não se mostraram tão representativos quanto os fenóis, com relação ao seu volume na amostra.

A **Tabela B2** mostra os resultados obtidos na identificação dos picos para a fração F1. Do total de 57 picos tentativamente identificados, 38 foram confirmados por índice de retenção e 19 tentativamente identificados, por comparação com os espectros de massas da biblioteca NIST. Dentre os picos confirmados por LTPRI, 28 picos são de hidrocarbonetos alifáticos, cerca de 80% em volume da amostra. Apesar da elevada seletividade para hidrocarbonetos, verificou-se ainda certa sobreposição entre álcoois e hidrocarbonetos na fração F1, que foi possível ser elucidada somente com a cromatografia bidimensional e suas ferramentas.

Na fração F23 (**Tabela B3**) foram identificados um total de 133 picos, 78 confirmados por LTPRI. Esta fração apresentou níveis elevados de hidrocarbonetos distribuídos entre alifáticos, olefinas, cíclicos e uma pequena porção de aromáticos.

Quarenta picos de hidrocarbonetos foram confirmados por LTPRI, totalizando um volume de picos cromatográficos de 41,27% na amostra. Também foram tentativamente identificados e confirmados 12 picos de alcóois, cerca de 10% em volume na amostra. Do restante dos constituintes confirmados por LTPRI na fração F23 foram detectados, 38 picos de compostos de classes com polaridade mais elevada, fenóis, derivados de açúcares, ésteres, aldeídos e cetonas, somaram 11,26% em volume na amostra.

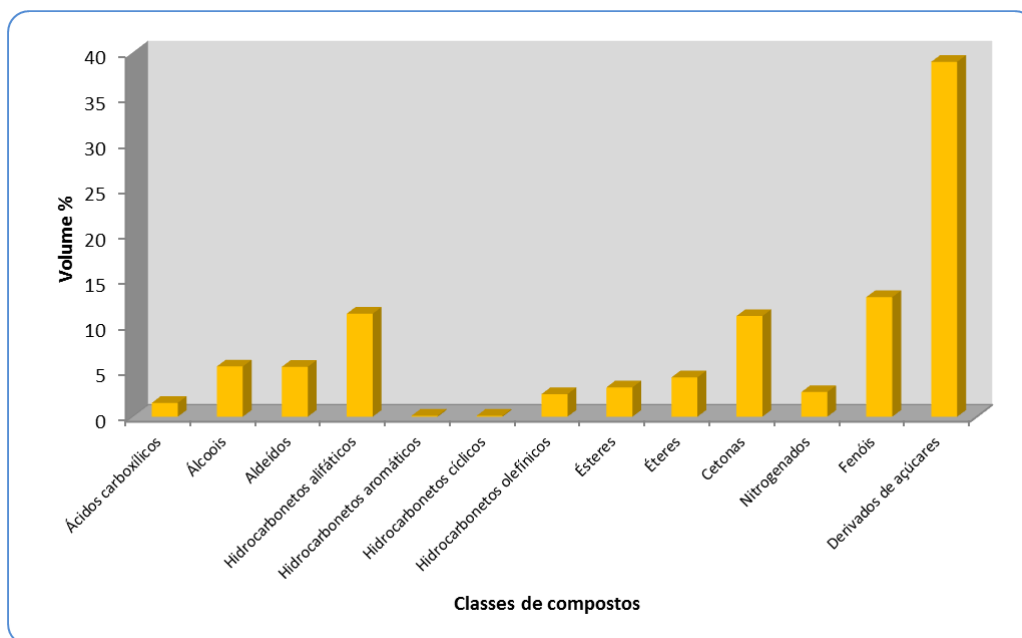
A presença de hidrocarbonetos alifáticos, além de aromáticos como benzeno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) tentativamente identificados é relatada na literatura [47,110] para bio-óleos de pirólise.

Na **Tabela B3** para a identificação tentativa dos picos de compostos da fração F45, 140 picos foram identificados, 55 confirmados por LTPRI. As classes de compostos confirmadas foram majoritariamente os fenóis (8,8% em volume, 14 picos) e hidrocarbonetos (alifáticos e pequena quantidade de olefínicos), 5,99% em volume para 21 picos. Nesta fração, o número de picos de compostos tentativamente identificados foi de 85, sendo 20 compostos de derivados de açúcares, 43% em volume. Sfetsas e colaboradores [110], utilizando a técnica GC×GC, identificaram tentativamente, em amostras de bio-óleos, compostos das classes químicas de ácidos e ésteres, aldeídos e cetonas, hidrocarbonetos, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e açúcares. Marsman e colaboradores [21,93] utilizando a mesma técnica identificaram em bio-óleos diferentes o levoglucosano como composto majoritário, além da presença de várias classes químicas de cetonas, aldeídos e fenóis. Moraes e colaboradores [19,36] utilizaram a técnica de GC×GC/TOFMS na análise de bio-óleo de palha de cana de açúcar, casca de arroz e caroço de pêssego, identificando 123, 106 e 223 compostos, respectivamente para cada matriz, entre eles principalmente ácidos, éteres, aldeídos, cetonas e fenóis.

A **Tabela IV** resume a identificação de compostos, em todas as frações. Na última coluna é possível ver a soma da percentagem de cada classe de compostos no

bio-óleo bruto (considerando-se este cálculo para os rendimentos decada fração obtida no processo de fracionamento utilizado). Pode ser observado que o total de hidrocarbonetos alifáticos foi de 11,32%, enquanto que os hidrocarbonetos totais (alifáticos, aromáticos, cíclicos e olefínicos) foi de 14% e pode-se, por conseguinte, concluir que aproximadamente 14% do bio-óleo é constituído por hidrocarbonetos, com potencial aplicação como bio-combustível.

A **Figura 25** mostra o gráfico com o percentual de volume de cada classe de compostos em todo o bio-óleo, considerando o rendimento de massa de cada fração.



**Figura 25.** Distribuição semi-quantitativa de classes para bio-óleo bruto.

Tabela IV: Resumo dos resultados obtidos pela análise das frações F1, F23, F45 e Bio-óleo em GC×GC/qMS

Classes	FRAÇÃO F1						FRAÇÃO F23						FRAÇÃO F45						Bio- óleo <sub>vol%</sub>
	<i>Ident.</i> LTPRI		<i>Ident.</i> T.I.		$\Sigma\%$ vol	$\Sigma$ picos	<i>Ident.</i> LTPRI		<i>Ident.</i> T.I.		$\Sigma\%$ vol	$\Sigma$ picos	<i>Ident.</i> LTPRI		<i>Ident.</i> T.I.		$\Sigma\%$ vol	$\Sigma$ picos	
	% Vol	Picos	% Vol	Picos			% Vol	Picos	% Vol	Picos			% Vol	Picos	% Vol	Picos			
Ácidos carboxílicos	nd	nd	nd	nd	-	-	2,13	7	nd	nd	2,13	7	0,42	3	1,11	2	1,53	5	1,52
Álcoois	0,54	4	0,73	3	1,27	7	10,40	12	10,61	14	<b>21,01</b>	26	1,24	4	3,07	4	4,31	8	5,52
Aldeídos	nd	nd	nd	nd	-	-	2,76	4	nd	nd	2,76	4	2,87	4	3,08	8	5,95	12	5,48
Hidrocarbonetos alifáticos	77,88	28	18,39	15	<b>96,27</b>	43	30,08	30	6,24	9	<b>36,32</b>	39	5,36	19	0,29	2	5,65	21	11,32
Hidrocarbonetos aromáticos	nd	nd	nd	nd	-	-	1,07	2	0,29	1	1,36	3	nd	nd	nd	nd	-	0	0,11
Hidrocarbonetos cíclicos	0,06	1	1,04	1	1,10	2	0,80	2	nd	nd	0,80	2	nd	nd	nd	nd	-	0	0,10
Hidrocarbonetos olefínicos	nd	nd	nd	nd	-	-	9,32	6	4,40	5	<b>13,72</b>	11	0,63	2	0,95	4	1,58	6	2,48
Ésteres	nd	nd	nd	nd	-	-	0,11	1	0,20	1	0,31	2	nd	nd	3,62	5	3,62	5	3,23
Éteres	0,14	1	nd	nd	0,14	1	0,56	1	nd	nd	0,56	1	1,63	1	3,20	6	4,83	7	4,32
Cetonas	0,24	2	nd	nd	0,24	2	2,51	6	2,13	6	4,64	12	4,32	7	7,75	18	<b>12,07</b>	25	11,06
Nitrogenados	nd	nd	nd	nd	-	-	0,27	1	0,33	1	0,60	2	0,41	1	2,60	2	3,01	3	2,71
Fenóis	0,12	1	nd	nd	0,12	1	1,93	4	2,34	6	4,27	10	8,8	14	5,66	14	<b>14,46</b>	28	13,14
Derivados de açúcares	0,88	1	nd	nd	0,88	1	0,99	2	10,54	12	<b>11,53</b>	14	nd	nd	43,00	20	<b>43,00</b>	20	39,00
% vol identificado por LTPRI			79,85										25,68				-----		
% vol identificado por T.I.			20,15										74,32				-----		
Total picos identificado por LTPRI			38										55				171		
Total picos identificado por T.I.			19										85				159		
Total picos identificado na fração			57										140				<b>330</b>		
% picos identificados por LTPRI			66,67										39,29				51,82		
% picos identificados por T.I.			33,33										60,71				48,48		
Rendimento de massa % (recuperado fracionamento)			3,58										88,5				-----		

nd = não detectado

*Ident.*<sub>LTPRI</sub> = percentual de compostos identificados por LTPRI

*Ident.*<sub>T.I.</sub> = percentual total de compostos tentativamente identificados

Vol % = percentual de volume de picos no diagrama tridimensional do GC×GC para cada classe de compostos

Picos = número de picos no diagrama tridimensional do GC×GC para cada classe de compostos

BO<sub>vol%</sub> = percentual de volume de cada classe de compostos em todo o bio-óleo considerando o rendimento de massa de cada fração

As frações F23 e F45 apresentaram níveis diferentes de alcoóis (de 21,01% e 4,31%, respectivamente) correspondendo a um nível de alcoóis no bio-óleo de 5,52%, possibilitando-os também como bio-combustíveis diretos.

Os derivados de açúcares, originados da pirólise da celulose (levoglucosano e outros) foram encontrados nas frações F23 e F45 (11,53 e 43,00%, respectivamente). Isto pode indicar que o processo de pirólise não foi eficiente para promover a completa polimerização térmica da celulose, uma vez que o levoglucosano é um indicador da eficiência do processo de pirólise. Esquemas cinéticos que descrevem os caminhos químicos relativos à pirólise da celulose descrevem que a baixas temperaturas a pirólise sofre um atraso no seu processo inicial, levando a redução do grau polimerização da celulose e favorecendo a formação de anidrocélulose [15].

Estes compostos podem ser empregados na produção de bio-etanol por fermentação. Como os rendimentos das frações F23 e F45 foram os maiores (7,89% e 88,5% respectivamente), significa que os derivados de açúcar foram os compostos majoritários na amostra de bio-óleo, com um total de 39% no bio-óleo total.

Os fenóis e cetonas, importantes matérias-primas para a indústria, são as classes de compostos majoritárias na fração F45, representando 14,46% e 12,07% em volume de picos para a amostra, respectivamente. Estes valores correspondem a níveis no bio-óleo de 13,14% e 11,06%, respectivamente. Embora estes níveis não sejam relativamente elevados, a importância industrial e econômica destes compostos pode indicar uma potencial aplicação do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar para obtenção dos mesmos.

#### **4.4 Discussão dos resultados sobre as principais classes de compostos em cada fração**

Para favorecer a caracterização detalhada de cada classe de composto foi utilizado o software Excel<sup>TM</sup> para a elaboração de gráficos de dispersão. Construíram-

se gráficos de tempo de retenção dos compostos (2ª dimensão versus 1ª dimensão) para cada classe de compostos identificados. As **Figuras 26 a 29** mostram a distribuição desses compostos por frações (F1, F23, F45) e bio-óleo bruto. A distribuição espacial das principais classes em cada fração favorece uma melhor visualização da separação e classificação dos compostos identificados.

Observa-se que os compostos oxigenados como cetonas, aldeídos, éteres, ácidos, ésteres e fenóis, ocupam o espaço bidimensional na região de baixos tempos de retenção, na primeira dimensão e altos tempos de retenção na segunda dimensão, por possuírem baixos pesos moleculares e alta polaridade.

O oposto ocorre com os hidrocarbonetos, que são compostos de baixa polaridade e maior massa molar e localizam-se na região de médio e alto tempo de retenção, como pode ser observado nas **Figuras 26 e 27**. Os álcoois apesar de possuírem uma polaridade um pouco maior do que os hidrocarbonetos aparecem próximos a estes nas mesmas regiões. Estas regiões são marcadas nos gráficos de dispersão, respectivamente.

Para a fração F1 (**Figura 26**) é verificada a maior presença de hidrocarbonetos com uma distribuição regular e organizada no espaço bidimensional, e embora muito próximos, na mesma região, é possível observar a distinção entre alcanos lineares e ramificados. Da mesma forma, a classe dos álcoois, também localizada bastante próxima aos hidrocarbonetos, é distinta de outros compostos de maior polaridade.

Para a fração F23 (**Figura 27**) observa-se na sua composição uma grande variedade de hidrocarbonetos, alcanos (ramificados e lineares) e olefinas, mas já apresentando alguns compostos polares como fenóis, derivados de açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. É possível observar a distinção entre os compostos polares e apolares na região espacial demarcada. Estas informações são somente qualitativas, isto é, dados quantitativos não estão associados a nenhum ponto dos gráficos, mas é possível observar que a fração F23 mostra maior número de compostos que a fração F1.



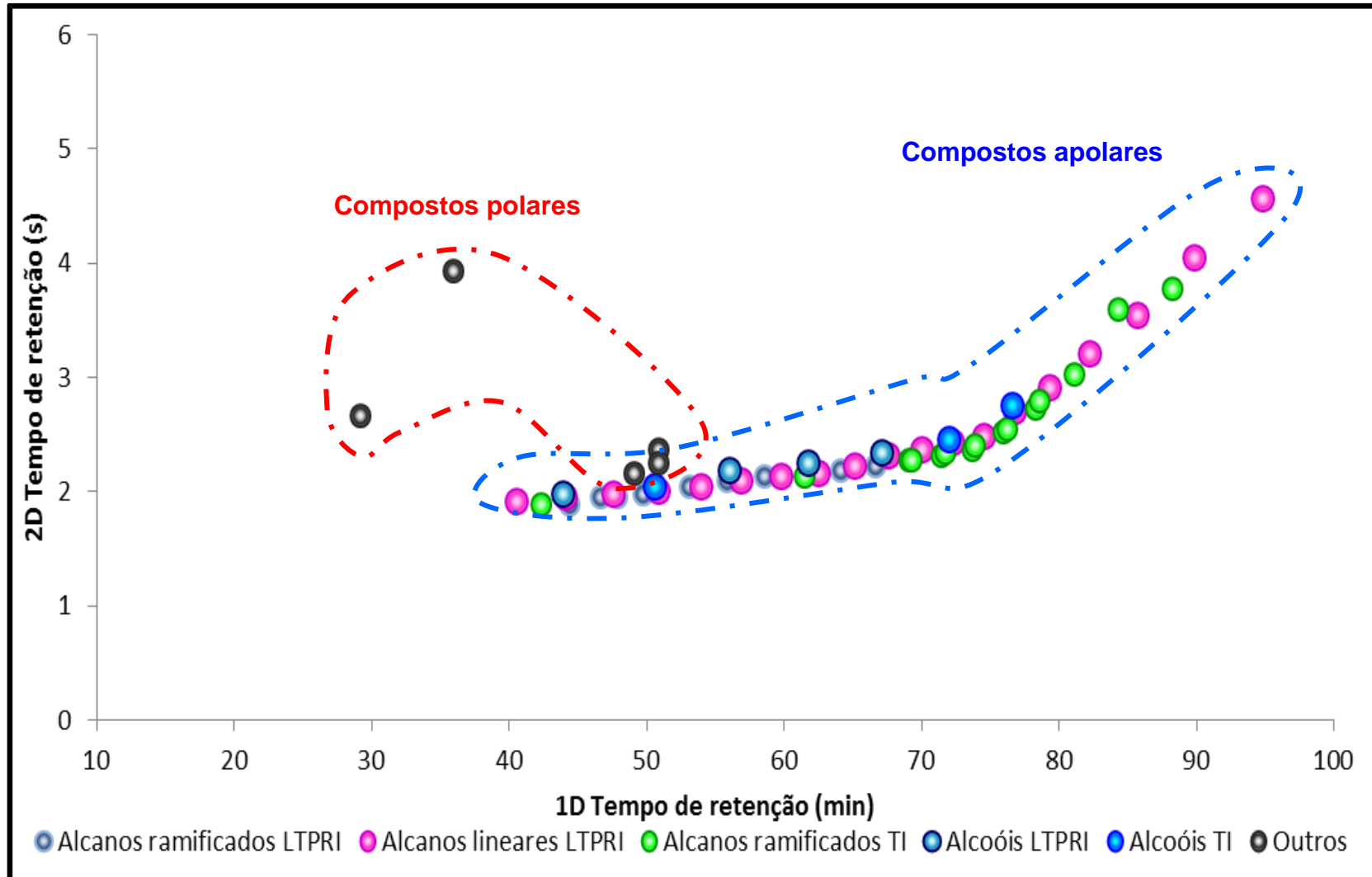


Figura 26. Dispersão dos grupos funcionais identificados para a Fração F1 do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.

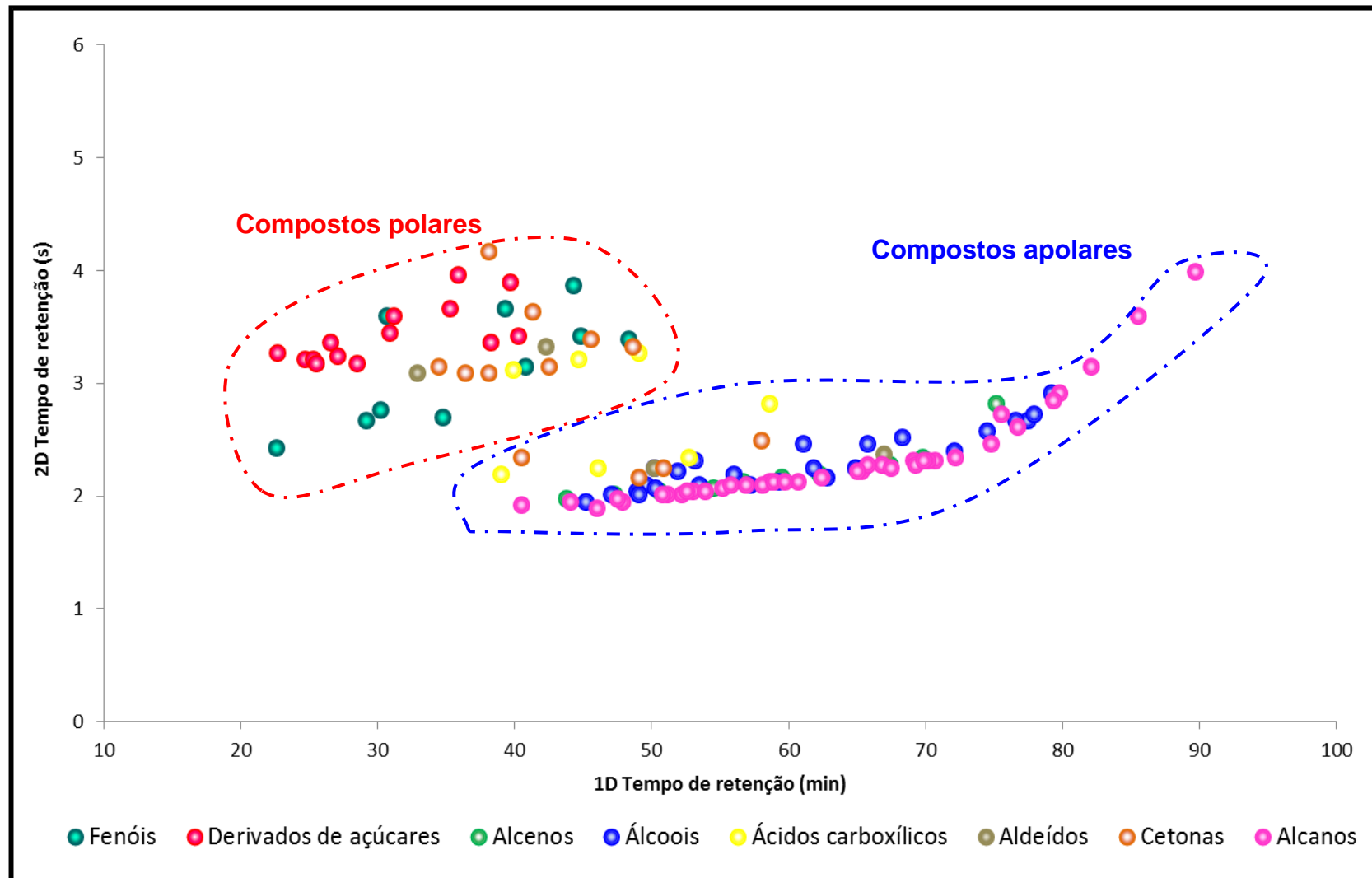


Figura 27. Dispersão dos grupos funcionais identificados para a Fração F23 do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.

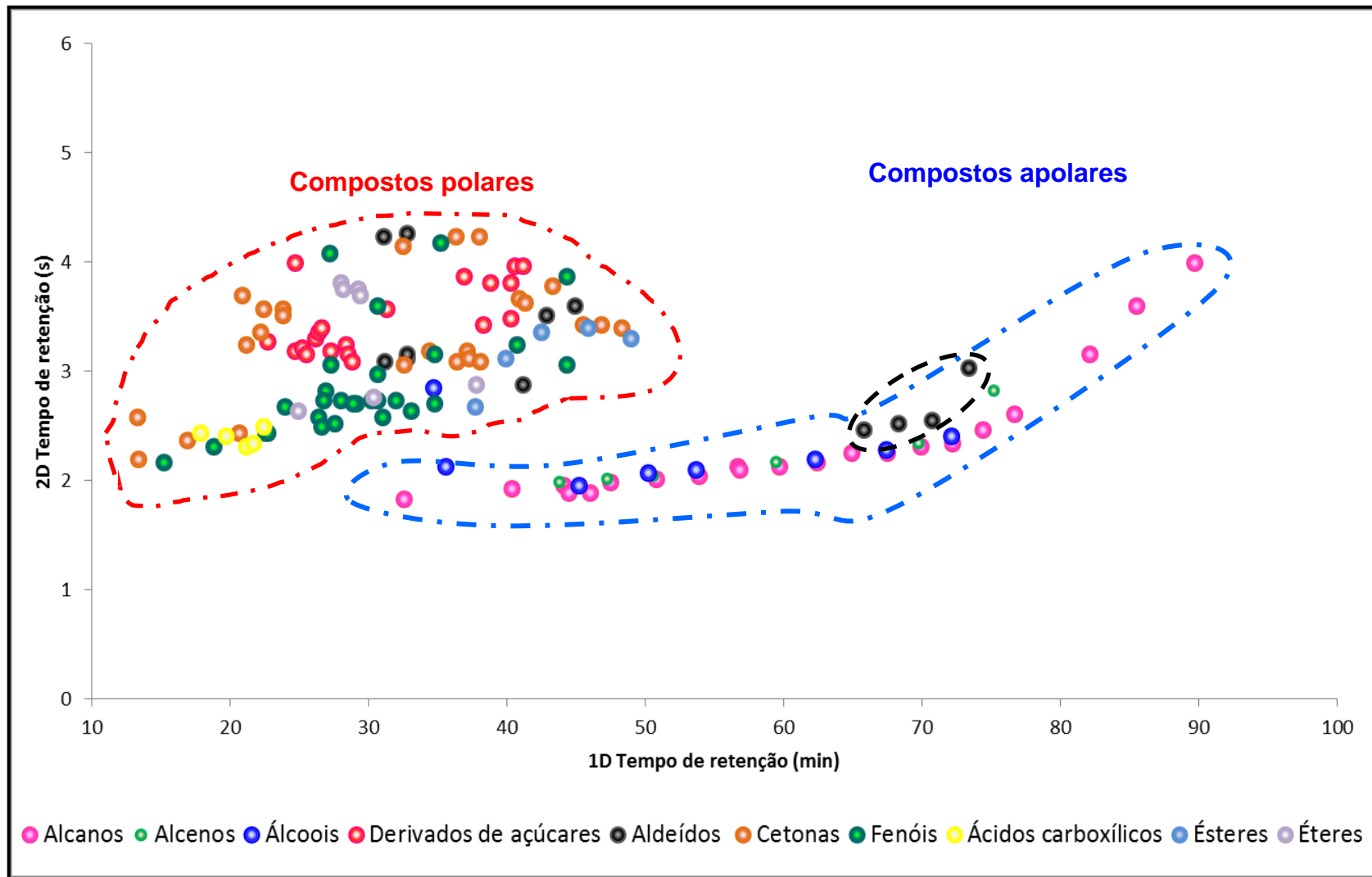
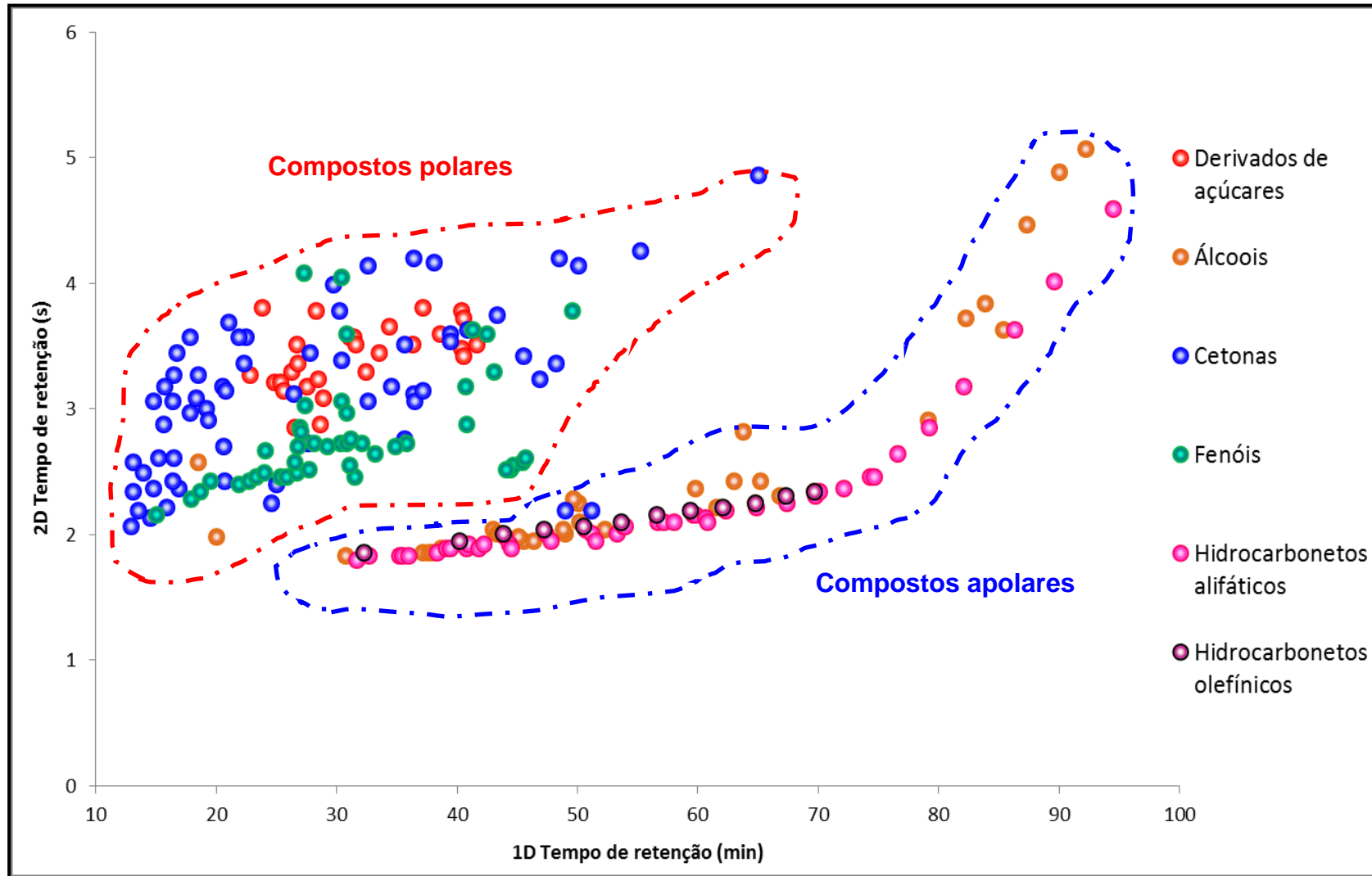


Figura 28. Dispersão dos grupos funcionais identificados para a Fração F45 do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar.



**Figura 29.** Dispersão dos grupos funcionais identificados para a amostra do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, antes do fracionamento.

Analisando a **Figura 28** e comparando com as **Figuras 26** e **27**, observa-se que o número de compostos polares é consideravelmente mais elevado na fração F45. Ainda é visível a presença de hidrocarbonetos, mas em menor quantidade. Associando-se esta informação aos dados apresentados na **Tabela IV**, que resume a identificação dos compostos nas frações, percebe-se que o volume destes picos também é menor, indicando menor concentração destes compostos nestas últimas frações.

Em todas as frações, os alcoóis separam-se de outros compostos oxigenados na primeira dimensão no espaço bidimensional, isto é devido a seu maior ponto de ebulição, maior massa molar e menor polaridade. Assim, eles realmente estão distribuídos próximos aos hidrocarbonetos.

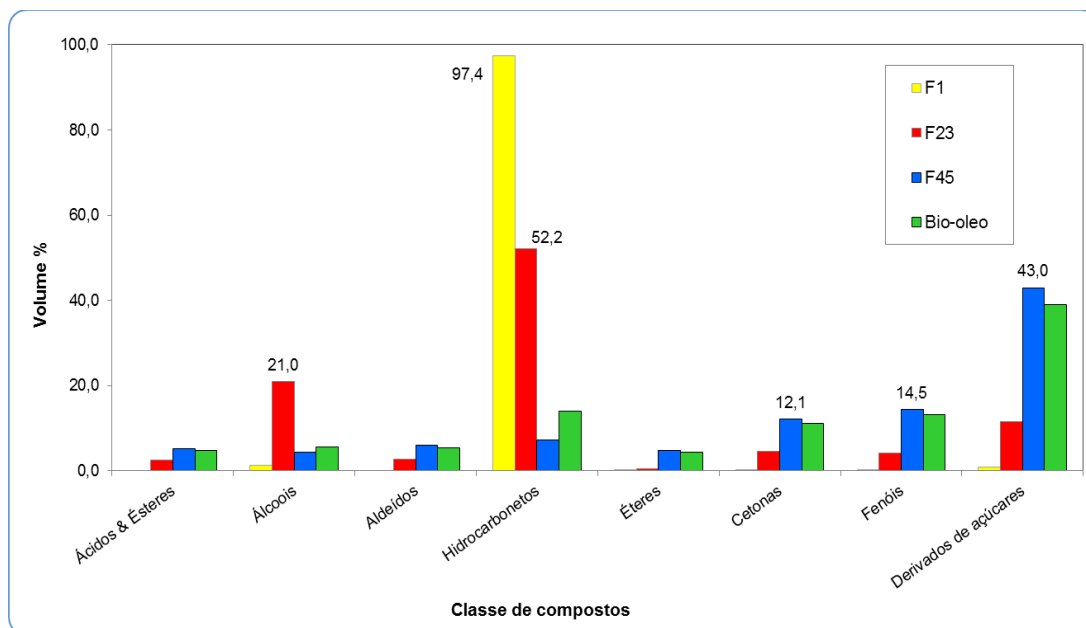
Alguns aldeídos com alta massa molar (na faixa entre 16 e 18 carbonos) e com cadeias alifáticas aparecem na mesma região dos hidrocarbonetos pela mesma razão dos álcoois, isto é, massa molecular elevada, ponto de ebulição elevado e baixa polaridade.

A **Figura 29** apresenta a dispersão dos compostos das classes químicas majoritárias que compõem o bio-óleo antes do fracionamento. A amostra segue a mesma distribuição espacial das frações, compostos polares separados de compostos apolares, porém as frações mostram-se melhor elucidadas e menos co-eluídas que o bio-óleo bruto.

A **Figura 30** apresenta a comparação semi-quantitativa das frações e bio-óleo em função das classes de compostos identificadas de acordo com os volumes percentuais de picos.

É possível comparar a composição das frações e bio-óleo em função das classes de compostos identificadas. Observam-se as diferenças entre as frações, com relação a sua composição majoritária, fração F1 composta por hidrocarbonetos, fração F23 composta por hidrocarbonetos e alcoóis e fração F45 composta por derivados de açúcares, cetonas e fenóis. Como o rendimento da fração F45 foi bem maior do que o

rendimento das outras frações, o seu perfil é bastante semelhante ao perfil do bio-óleo bruto, que é majoritariamente composto por classes de compostos polares.



**Figura 30.** Distribuição das classes de compostos para as frações e bio-óleo bruto de forma semi-quantitativa.

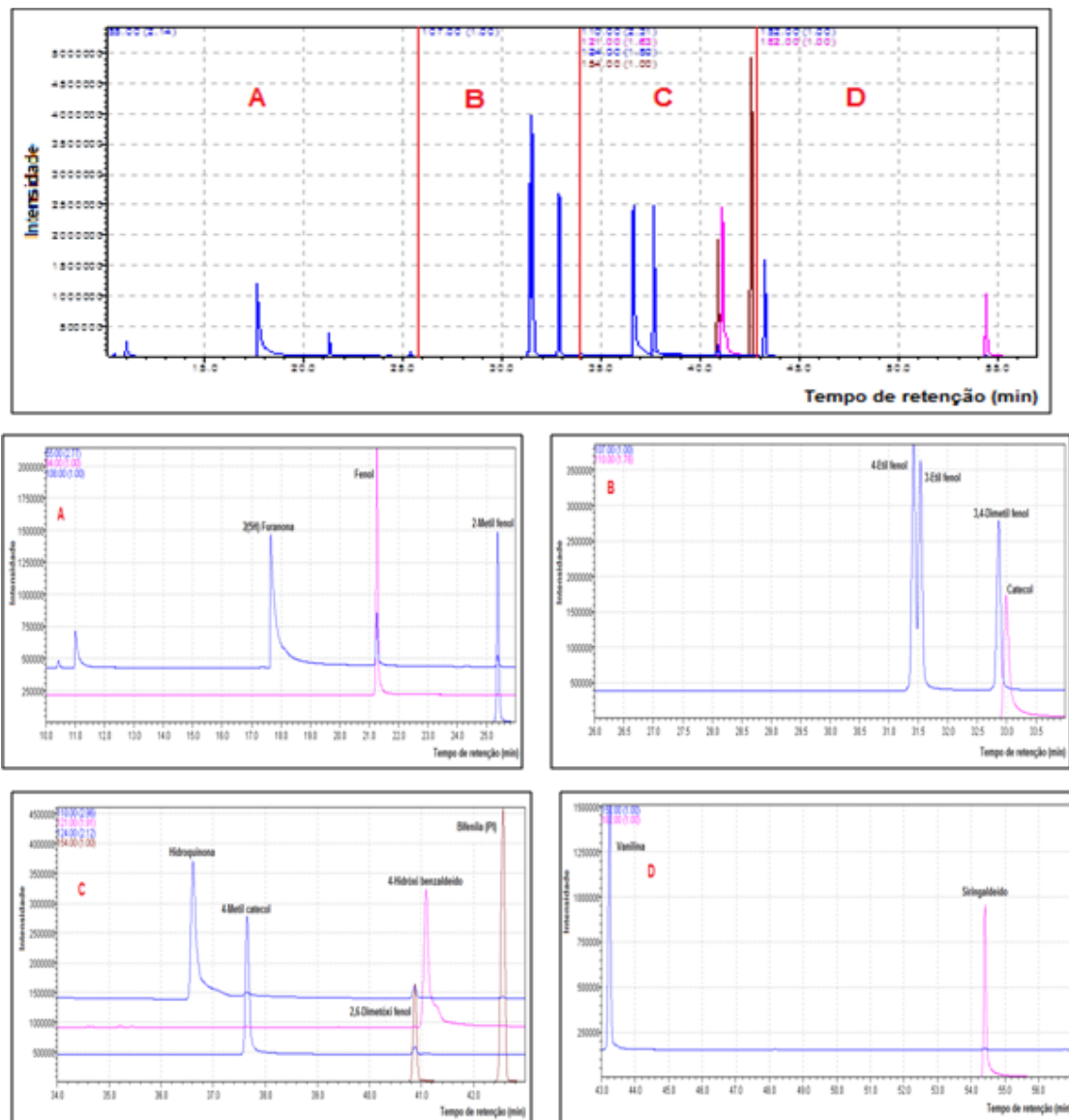
#### 4.5 Análise Quantitativa

##### 4.5.1 Cromatografia gasosa monodimensional acoplada a espectrometria de massas com analisador quadrupolar

A validação da técnica cromatográfica monodimensional foi realizada para os 13 padrões utilizados na análise quantitativa das amostras e para as amostras das frações F4 e F5 e bio-óleo.

A **Figura 31** apresenta o cromatograma (GC/qMS modo SIM) da mistura de 13 padrões de fenóis, cetonas e aldeídos, na concentração de 10 a 150 mg L<sup>-1</sup>. Foram monitorados os íons relacionados na **Tabela II**. Os compostos foram analisados em faixas de m/z, que são representadas nestas figuras pelas regiões A, B, C e D do cromatograma. As regiões estão ampliadas favorecendo a melhor visualização da separação cromatográfica e identificação de íons. É possível verificar que os

compostos foram adequadamente separados permitindo sua completa identificação e quantificação.



**Figura 31** Cromatograma obtido do monitoramento de íons (GC/qMS modo SIM) para a mistura de padrões com o padrão interno (Bifenila). As regiões A, B, C e D estão ampliadas para melhor visualização da separação entre os compostos. *Identificação dos picos de acordo com a Tabela II e condições cromatográficas descritas na Parte experimental.*

#### 4.5.1.1 Precisão intermediária

No estudo de precisão foram realizadas injeções sucessivas da mistura dos 13 padrões selecionados com concentração entre 40 e 120 mg L<sup>-1</sup>, além do padrão

interno bifênica a 200 mg L<sup>-1</sup>. A **Tabela V** apresenta os valores obtidos para o coeficiente de variação (CV %) baseado na área dos picos cromatográficos de cada analito.

**Tabela V.** Avaliação da precisão analítica da 1D-GC expressa através do coeficiente de variação (CV %) para repetitividade (n=10)

Composto	Coeficiente de variação %	
	Área	Tempo de retenção
2(5H)-furanona	9,5	0,70
Fenol	8,0	0,04
2-metilfenol	7,7	0,03
4-etilfenol	7,9	0,02
3-etilfenol	7,9	0,02
3,4-dimetilfenol	8,0	0,02
Catecol	10,5	0,04
Hidroquinona	5,1	0,03
4-metil Catecol	10,5	0,02
2,6-dimetóxi-fenol	8,9	0,02
4-hidróxi benzaldeído	5,6	0,05
Vanilina	3,8	0,02
Siringaldeído	9,7	0,20

Para a precisão, as áreas dos picos cromatográficos, para os 13 compostos, apresentaram valores de coeficiente de variação entre 3,8 e 10,5. Já os coeficientes de variação relativos aos tempos de retenção variaram entre 0,02 e 0,70.

De acordo com a literatura são recomendados para métodos que quantificam compostos nestas quantidades um desvio padrão relativo inferior a 5%. Já para métodos de análise de menor quantidades, traços ou impurezas são aceitos desvio padrão relativo de até 20% [114]. Desta forma o método cromatográfico proposto para determinação dos 13 compostos pode ser considerado preciso.

#### **4.5.1.2 Linearidade e Curva analítica**

Como critério de aceitação da linearidade, o valor mínimo aceitável para o coeficiente de determinação deve ser superior a 0,90 [114,115]. De acordo com as



especificações dos órgão competentes, as injeções de no mínimo cinco níveis de concentração dos padrões de interesse devem ser executadas em triplicata e ordem crescente de concentração para expressar a precisão do método. As equações obtidas para as curvas analíticas demonstraram que o método utilizado alcançou boa linearidade, com coeficientes de determinação ( $r^2$ ) acima de 0,979 para a faixa a concentração delimitada, 10 a 150 mg L<sup>-1</sup>. Também os valores para o desvio padrão relativos, próximos ao critério citado, foram entre 2,1 e 6,8%, conforme **Tabela VI**, para a maioria dos analitos. Para alguns analitos como a 2(5H)-furanona, os valores de RSD foram mais elevados, devido a leve deformação de picos, que não apresentam uma formação perfeitamente gaussiana, conforme mostra a **Figura 31**.

**Tabela VI.** Parâmetros da curva analítica para os compostos estudados por 1D-GC.

Compostos	Faixa de Linearidade (mg L <sup>-1</sup> )					R <sup>2</sup>	Equação da reta	RSD*
2(5H)-furanona	20	40	60	80	100	0,992	y = 1,078x - 31,82	14,4
Fenol	10	20	30	40	50	0,992	y = 2,430x - 38,28	13,2
2-metilfenol	10	20	30	40	50	0,985	y = 2,115x - 34,83	13,2
4-etilfenol	10	20	30	40	50	0,995	y = 4,818x - 88,51	5,3
3-etilfenol	10	20	30	40	50	0,994	y = 4,331x - 69,46	2,1
3,4-dimetilfenol	10	20	30	40	50	0,995	y = 2,860x - 43,32	14,4
Catecol	10	20	30	40	50	0,981	y = 1,941x - 36,59	7,2
Hidroquinona	10	20	30	40	50	0,991	y = 1,868x - 28,15	12,1
4-metil Catecol	10	20	30	40	50	0,979	y = 1,62x - 29,80	13,4
2,6-dimetóxi fenol	10	20	30	40	50	0,984	y = 2,471x - 41,27	14,8
4-hidróxi benzaldeído	10	20	30	40	50	0,998	y = 2,386x - 37,65	11,5
Vanilina	10	20	30	40	50	0,985	y = 1,997x - 31,63	11,9
Siringaldeido	30	60	90	120	150	0,990	y = 1,781x - 99,96	8,9

\*n= 3

As curvas obtidas para cada padrão nas diferentes concentrações de misturas podem ser vistas no **Anexo C**.

#### **4.5.1.3 Limites de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)**

Os limites de detecção, quantificação e detecção do método, obtidos neste trabalho são apresentados na **Tabela VII**.

**Tabela VII.** Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para alguns dos compostos identificados.

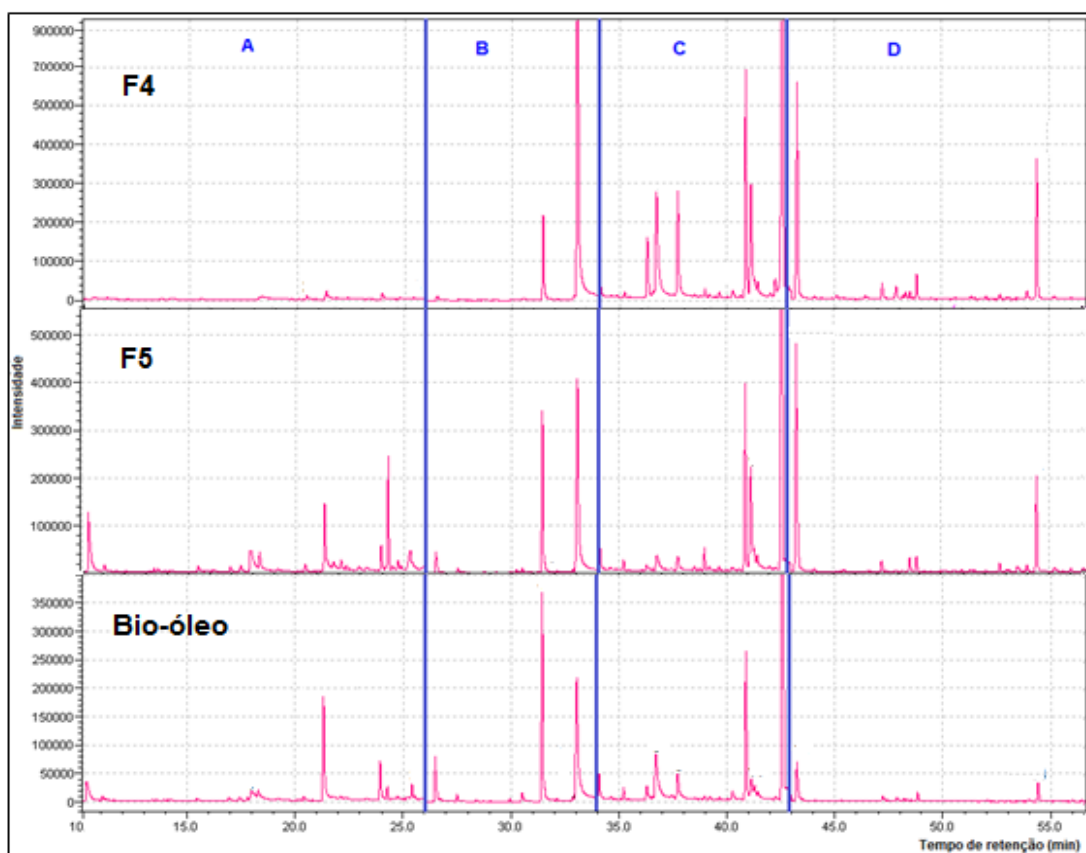
<b>Composto</b>	<b>LD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LQ (mg L<sup>-1</sup>)</b>
2(5H)-furanona	0,76	1,86
Fenol	0,71	1,72
2-metilfenol	0,34	0,60
4-etilfenol	0,78	2,15
3-etilfenol	3,35	9,58
3,4-dimetilfenol	0,36	0,94
Catecol	0,79	2,06
Hidroquinona	3,19	8,86
4-metil Catecol	2,04	5,42
2,6-dimetóxiifenol	0,91	1,92
4-hidróxi benzaldeído	1,80	4,18
Vanilina	1,32	2,76
Siringaldeido	0,68	1,80

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados a partir da média das áreas relativas do ruído do branco e seus desvios padrão, conforme descrito no item 3.7.5.3 e variaram de 0,344 a 3,358 mg L<sup>-1</sup> e 0,604 a 8,860

mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores foram calculados a partir de quintuplicatas, apresentando desvio padrão inferior a 1%.

#### 4.5.1.4 Análise cromatográfica monodimensional (GC/qMS) quantitativa das amostras fração F4, fração F5 e bio-óleo

A **Figura 32** apresenta uma comparação entre os cromatogramas (GC/qMS, modo SIM) para as duas frações F4 e F5 e o Bio-óleo.



**Figura 32.** Comparação entre cromatogramas pelo monitoramento de íons (GC/qMS modo de varredura SIM) da fração F4, fração F5 e bio-óleo. *Condições cromatográficas descritas na Parte experimental.*

Embora a comparação da **Figura 32** não se apresente em escala, é possível confirmar a semelhança entre o perfil cromatográfico das frações F4, F5 e bio-óleo. Particularmente a semelhança entre a fração F5 e o bio-óleo, que além de apresentarem concentrações próximas para os analitos quantificados, também apresentaram o siringaldeído como analito de concentração majoritária.

O **Anexo D** apresenta os cromatogramas referentes à fração F4, fração F5 e bio-óleo, respectivamente, divididos em faixas nas quais foram usados íons específicos para aumentar a sensibilidade e seletividade. A **Tabela VIII** apresenta os resultados para a análise quantitativa destas amostras.

Tabela VIII. Análise quantitativa de fenóis, acetonas e aldeídos nas frações e bio-óleo estudados

Pico	Composto	Concentração de cada analitos em cada amostra (mg L <sup>-1</sup> )				Limite (mg L <sup>-1</sup> )	
		Bio-óleo	Fração F4	Fração F5	∑F4F5	LD	LQ
1	2(5H)-furanona	29,7	28,8	70,9	99,8	0,8	1,9
2	Fenol	13,2	9,9	12,3	22,1	0,7	1,7
3	2-metilfenol	<b>79,8</b>	38,9	67,4	<b>106,2</b>	0,3	0,6
4	4-etilfenol	9,5	9,4	9,4	18,8	0,8	2,1
5	3-etilfenol	ND	ND	ND	ND	3,4	9,6
6	3,4-dimetilfenol	54,3	<b>118,7</b>	<b>75,1</b>	<b>193,8</b>	0,4	0,9
7	Catecol	48,5	<b>81,6</b>	33,4	115,0	0,8	2,1
8	Hidroquinona	27,3	74,2	23,4	97,6	3,2	8,9
9	4-metil Catecol	<b>73,0</b>	<b>98,6</b>	<b>94,9</b>	<b>193,5</b>	2,0	5,4
10	2,6-dimetoxifenol	27,4	53,9	54,2	108,1	0,9	1,9
11	4-hidróxi benzaldeido	27,5	72,5	83,3	<b>155,8</b>	1,8	4,2
12	Vanilina	21,3	66,4	51,7	118,1	1,3	2,8
13	Siringaldeido	<b>94,8</b>	58,7	<b>96,7</b>	<b>155,4</b>	0,7	1,8

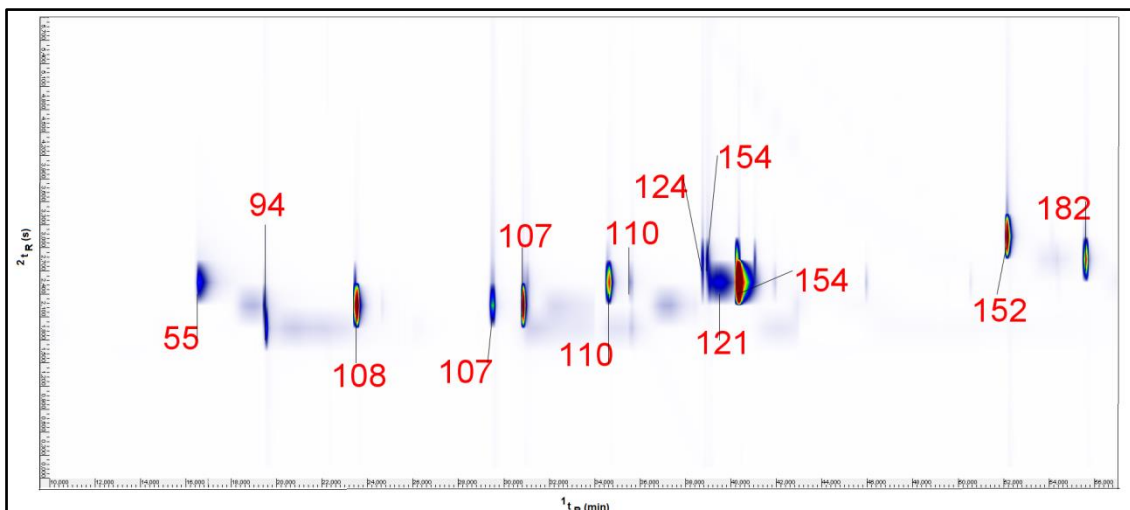
É possível observar na **Tabela VIII** que as frações F4 e F5 apresentaram concentrações mais elevadas para todos os analitos quantificados, quando comparadas ao bio-óleo. Provavelmente devido ao fracionamento que promoveu uma melhor separação entre compostos de diferentes polaridades, permitindo sua melhor identificação, sem interferência de outros analitos, pela técnica de cromatografia gasosa. Para analitos como o 3,4-dimetilfenol e a vanilina que no bio-óleo bruto apresentaram concentrações de 54,3 e 21,3 mg L<sup>-1</sup> respectivamente, após o fracionamento foram observadas concentrações cerca de 4 e 6 vezes maiores, considerando o somatório das frações F4 e F5.

Os analitos presentes em maior concentração no bio-óleo foram o 2-metilfenol, 4-metilcatecol e siringaldeído com 79,8 mg L<sup>-1</sup>, 73,0 mg L<sup>-1</sup> e 94,8 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a fração F4 o 3,4-dimetilfenol apresentou a maior concentração entre os compostos analisados, 118,7 mg L<sup>-1</sup>. Na F5 o siringaldeído apresentou a maior concentração entre os analitos, 96,7 mg L<sup>-1</sup>.

O somatório das frações F4 e F5, frações de maior polaridade, reflete um perfil bastante semelhante ao bio-óleo, formado por compostos polares, especialmente fenóis e aldeídos, além de promover uma caracterização e quantificação destes compostos.

#### **4.5.2 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente**

A **Figura 33** apresenta o perfil cromatográfico da mistura de padrões descrita na **Tabela II** juntamente com seus íons selecionados, em concentração de 20 a 60 mg L<sup>-1</sup> analisados por GC×GC/qMS.



**Figura 33.** Diagrama de cores obtido por GCxGC/qMS para a mistura de padrões na concentração de 20 a 60 mg L<sup>-1</sup>. Condições cromatográficas descritas na Parte experimental.

É possível observar que os 13 analitos, aqui estudados apresentaram uma boa separação já na primeira dimensão, não ocorrendo um ganho considerável na análise quantitativa através da GCxGC/qMS em comparação a GC/qMS. Porém para uma análise quantitativa de um maior número de compostos em uma amostra de bio-óleo com maior complexidade, esta técnica analítica seria primordial, pois a sobreposição e aproximação de picos seria somente solucionada por uma técnica bidimensional. Nas condições de método e número de analitos deste trabalho, a análise quantitativa foi realizada exclusivamente por GC/qMS e considerada satisfatória.

## *5 Conclusões*

---



## **5. CONCLUSÕES**

Neste estudo bio-óleo obtido na pirólise rápida da palha de cana-de-açúcar foi de forma inédita fracionado em coluna com sílica, através de um sistema pressurizado desenvolvido especificamente para esta finalidade. Foi identificada detalhadamente a composição deste bio-óleo e das suas frações geradas, aplicando a cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar. As principais conclusões do trabalho podem ser resumidas quanto a:

### **- Fracionamento**

O processo de fracionamento foi otimizado e a análise de seus resultados comprovou que o experimento onde foram aplicados 50 mL de solvente, 85 mg de massa de amostra, vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>, pressão de 1500 psi em temperatura ambiente, forneceu o melhor resultado em termos de separação de classes de compostos.

O fracionamento foi primordial para o enriquecimento das frações em determinadas classes de compostos, em especial separando-os em apolares, (majoritariamente hidrocarbonetos na Fração 1) e polares, constituídos de compostos oxigenados e concentrados nas frações F23 e F45.

### **- Análise Cromatográfica monodimensional (GC/qMS)**

As três principais frações mostraram perfis cromatográficos distintos com algumas sobreposições, especialmente entre álcoois e hidrocarbonetos, além de cetonas, fenóis e derivados de açúcares. Necessitando de uma técnica com maior resolução para as mesmas.

### **- GC×GC/qMS**

O uso da técnica de GC×GC/qMS aliada ao uso do índice de retenção com programação linear de temperatura permitiram a elucidação qualitativa da composição de cada fração, além da análise de dados por gráficos de dispersão (Microsoft Excel™) que foi usada como ferramenta para demonstrar as principais similaridades e diferenças entre as frações e entre as frações e o bio-óleo.

### **- Análise Quantitativa das amostras Fração 4, Fração 5 e Bio-óleo**

As frações F4 e F5 apresentaram concentrações mais elevadas de todos os analitos, quando comparadas com o bio-óleo bruto (sem fracionamento).

Para a fração F4 os compostos 3,4-dimetilfenol, catecol e 4-metilcatecol apresentaram concentrações mais elevadas entre os 13 analitos, 118,74, 81,63 e 98,591 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Na Fração F5 o 3,4-dimetilfenol, catecol e siringaldeído apresentaram maiores concentrações, 75,09, 94,86 e 96,67 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. E, o bio-óleo bruto apresentou como compostos com concentração majoritária os analitos 2-metilfenol, 4-metil catecol e siringaldeído, 79,75, 72,96 e 94,79 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### **- GC×GC/qMS e GC/qMS na análise quantitativa**

A utilização do monitoramento de íons selecionados da técnica de GC/qMS promoveu uma análise quantitativa satisfatória para os 13 analitos selecionados nas 3 amostras escolhidas, de acordo com a análise qualitativa.

Já a aplicação da GC×GC/qMS na quantificação destes analitos não agregou melhorias tão significativas à análise quantitativa como na análise qualitativa, pois os

13 analitos selecionados apresentarm separação satisfatória já na primeira dimensão espacial, não se fazendo necessária uma técnica bidimensional para este estudo de acordo as condições de método e número de analitos estudados. Porém para quantificar um maior número de compostos em uma amostra de complexidade elevada como o bio-óleo, a análise bidimensional seria indispensável, pois a análise monodimensional não suportaria a separação satisfatória de todos os analitos.

Com a identificação, separação e quantificação (compostos específicos e nas frações F4 e F5) dos constituintes da amostra de bio-óleo e suas frações, é possível acompanhar o processo de pirólise da biomassa, inclusive fornecendo informações sobre a qualidade do processo através da qualidade e quantidade dos compostos identificados.

*6 Referências bibliográficas*

---

## **6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Goyal, H.B.; Seal, D.; Saxena, R.C.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12, 2008, 504-517.
2. Stephanidis, S.; Nitsos, C.; Kalogiannis, K.; Iliopoulou, E.F.; Lappas, A.A.; Triantafyllidis, K.S.; *Catalysis Today* 167, 2011, 37-45.
3. Acikgoz, C.; Kochar, O. M.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85, 2009, 151-154.
4. Lievens, C.; Carleer, T.; Yperman, J.; *Fuel* 88, 2009, 1417-1425.
5. Goldemberg, J.; *Química Nova* 32, 2009, 582-587.
6. McKendry, P.; *Bioresource Technology* 83, 2002, 37-46.
7. Qi, Z.; Tiejun, W.; Ying, X.; *Energy Conversion and Management* 48, 2007, 87-92.
8. Nzihou, A.; Flamant, G.; Stanmore, B.; *Energy* 42, 2012, 121-131.
9. Özbay, N.; Apaydin-Varol, E.; Uzun, E.B.; Pütün, A.E.; *Energy* 33, 2008, 1233-1240.
10. Cao, J.P.; Xiao, X.B.; Zhang, S.Y.; Zhao, X.Y.; Sato, K.; Ogawa, Y.; Wei, X.Y.; Takarada, T.; *Bioresource Technnology* 102, 2011, 2009-2015.
11. Czernik, S.; Bridgwater, A.V.; *Energy & Fuels* 18, 2004, 590-598.
12. Busetto, L.; Fabbri, D.; Mazzoni, R.; Salmi, M.; Torri, C.; Zanotti, V.; *Fuel* 90, 2011, 1197-1207.
13. Zhang, L.; Liu, R.; Yin, R.; Mei, Y.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24, 2013, 66-72.
14. Patel, R.N.; Bandyopadhyay, S.; Ganesh, A.; *Energy* 36, 2011, 1535-1542.
15. Shen D.K.; Gu S.; *Bioresource Technology* 100, 2009, 6496-6504.
16. Shen, D.K.; Gu, S.; Luo, K.H.; Wang, S.R.; Fang, M.X.; *Bioresource Technology* 101, 2010, 6139-6146.
17. Amutio, M.; Lopez, G.; Aguado, R.; Artetxe, M.; Bilbao, J.; Olazar, M.; *Fuel* 95, 2012, 305-311.
18. Branca, C.; Giudicianni, P.; Di Blasi, C.; *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 2003, 3190-3202.
19. Moraes, M.S.A.; Migliorini, M.V.; Damasceno, F.C.; Georges, F.; Almeida, S.; Zini, C.A.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98, 2012, 51-64.
20. Pakdel, H.; Caumia, B.D.; Roy, C.; *Biomass and Bioenergy* 31, 1992, 31-40.
21. Marsman, J.H.; Wildshut, J.; Evers, P.; de Koning, S.; Heers, H.J.; *Journal of Chromatography A* 1188, 2008, 17-25.
22. Martins, A. F.; Diniz, J.; Stahl, J. A.; Cardoso, A. L.; *Química Nova* 30, 2007, 873-878.

23. Rulkens, W.; *Energy Fuels* 22, 2008, 9-15.
24. Jung, S.; Kang, B.S.; Kim, J.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82, 2008, 240-247.
25. Postens, C.; Schaub, G.; *Journal of Biotechnology* 142, 2009, 64-69.
26. Cunha, J. A.; Pereira, M. M.; Valente, L.M.M.; de la Piscina, P.R.; Homs, N.; Santos, M.R.L.; *Biomass and Bioenergy* 35, 2011, 2106-2116.
27. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Consultado em dezembro de 2013.
28. Xu, R.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91, 2011, 263-272.
29. Martins, A.F.; Cardoso, A.L.; Stahl, J.A.; Diniz, J.; *Bioresource Technology* 98, 2007, 1095-1100.
30. Sobeih, K.L.; Baron, M.; Gonzalez-Rodriguez, J.; *Journal of Chromatography A* 1186, 2008, 51-66.
31. Tsai, W.T.; Lee, M.K.; Chang, Y.M.; *Bio Technology* 98, 2007, 22-28.
32. Mohan, D.; Pittman Jr., C.U.; Steele, P.H.; *Energy & Fuels* 20, 2006, 848-889.
33. Silvério, F.O.; Barbosa, L.C.A.; Piló-Veloso, D.; *Química Nova* 31, 2008, 1543-1552.
34. Guedes, C.L.B.; Adão, D.C.; Quessada, T.P.; Borsato, D.; Galão, O.F.; Mauro, E.D.; Pérez, J.M.M.; Rocha, J.D.; *Química Nova* 33, 2010, 781-786.
35. Kawamoto, K.; Morisaki, H.; Saka, S.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85, 2009, 247-251.
36. Moraes, M.S.A.; Georges, F.; Almeida, S.R.; Damasceno, F.C.; Maciel, G.P.S.; Zini, C.A.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B.; *Fuel Processing Technology* 101, 2012, 35-43.
37. Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Solantausta, Y.; *Energy Fuel* 17, 2003, 433-443.
38. Amen-Chen, C.; *Bioresource Technology* 79, 2001, 277-299.
39. Mourant, D.; Wang, Z.; He, M.; Wang, X.S.; Garcia-Perez, M.; Ling, K.; Li, C-Z; *Fuel* 90, 2011, 2915-2922.
40. Guo, X.; Wang, S.; Guo, Z.; Liu, Q.; Luo, Z.; Cen, K.; *Applied Energy* 87, 2010, 2892-2898.
41. Zhang, Z.; Wang, Q.; Yang, X.; Chatterjee, S.; Pittman Jr, C.U.; *Bioresource Technology* 101, 2010, 3685-3695.
42. Zhao, C.; He, J.; Lemonidou, A.A.; Li, X.; Lercher, J.A.; *Journal of Catalysis* 280, 2011, 8-16.
43. Garcia-Pérez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78, 2007; 104-116.
44. Lu, R.; Sheng, G.; Hu, Y.; Zheng, P.; Jiang, H.; Tang, Y.; Yu, H.; *Biomass and Bioenergy* 351, 2011, 671-678.

45. Sipilä, K.; Kuoppale, E.; Fagernas, L.; Oasmaa, A.; *Biomass and Bioenergy* 14, 1998, 103-113.
46. Sheu, Y.H.; Philip, C.V.; Anthony, R.G.; Soltes, E.J.; *Journal of Chromatography Science* 22, 1984, 497-505.
47. Wang, G.; Li, W.; Li, B.Q.; Chen, H.K.; *Fuel* 874, 2008, 552-558.
48. Wisniewski, A. Jr.; Wiggers, V.R.; Simionato, E.L.; Meier, H.F.; Barros, A.A.C.; Madureira, L.A.S.; *Fuel* 893, 2010, 563-568.
49. Uçar, S.; Karagöz, S.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 84, 2009, 151-156.
50. Lee, M.; Tsai, W.; Tsai, Y.; Lin, S.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 882, 2010, 110-116.
51. Park, H.J.; Heo, H.S.; Park, Y.; Yim, J.; Jeon, J.; Park, J.; Ryu, C.; Kim, S.; *Bioresource Technology* 101, 2010, S83-S85.
52. Naik, S.; Goud, V.V.; Rout, P.K.; Dalai, A.K.; *Bioresource Technology* 101, 2010, 7605-7613.
53. Rout, P.K.; Naik, M.K.; Naik, S.N.; Goud, V.V.; Das, L.M.; Dalai, A.K.; *Energy Fuels* 2312, 2009, 6181-6188.
54. Mahinpey, N.; Murugan, P.; Mani, T.; Raina, R.; *Energy Fuels* 235, 2009, 2736-2742.
55. Li, J.; Wang, C.; Yang, Z.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89, 2010, 218-224.
56. Özçimen, D.; Ersoy-Meriçboyu, A.; *Renewable Energy* 356, 2010, 1319-1324.
57. Cao, J.; Zhao, X.; Morishita, K.; Wei, X.; Takarada, T.; *Bioresource Technology* 101, 2010, 7648-7652.
58. Xu, R.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 862, 2009, 58-65.
59. Liu, Z.Y.; Phillips, J.; *Journal of Chromatography Science* 29, 1991, 227-231.
60. Murray, J.A.; *Journal of Chromatography A* 1261, 2012, 58-68.
61. Cortes, H.J.; Winniford, B.; Luong, J.; Pursch, M.; *Journal of Separation Science* 32, 2009, 883-904.
62. Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R.J.J.; Brinkman; *Trends in Analytical Chemistry* 25, 2006, 821-840.
63. Moraes, M.S.A.; Zini, C.A.; Gomes, C.B.; Bortoluzzi, J.H.; von Mühlen, C.; Caramão, E.B.; *Química Nova* 34, 2011, 1188-1192.
64. Adam, F.; Bertoncini, F.; Coupard, V.; Charon, N.; Thiébaud, D.; Espinat, D.; Hennion, M.-C.; *Journal of Chromatography A* 1186, 2008, 236-244.
65. Dallüge, J.; Beens, J.; Brinkman, U.A.T.; *Journal of Chromatography A* 1000, 2003, 69-108.

66. von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *Química Nova* 30, 2007, 682-687.
67. da Silva, J.M.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Canizares, E.M.P.N.; Leal, K.A.; *Química Nova* 33, 2009, 591-597.
68. Tranchida, P.Q.; Dugo, P.; Dugo, G.; Mondello, L.; *Journal of Chromatography A* 1054, 2004, 3-16.
69. Cortes, H.J.; Winniford, B.; Luong, J.; Pursch, M.; *Journal of Separation Science* 32, 2009, 883-904.
70. von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *Journal of Chromatography A* 1105, 2006, 39-50.
71. Tranchida, P. Q.; Purcaro, G.; Dugo, P.; Mondello, L.; *Trends in Analytical Chemistry* 30, 2011, 1437-1461.
72. Ledford, E. B.; Billesbach, C.; Termaat, J.; Pittcon, 2002, 17-22, March 2002, New Orleans, LA, USA.
73. <http://zoex.com/wp-content/uploads/2012/07/ZX1-Product-Specs.pdf>. Consultado em março de 2012.
74. Ledford EB, TerMaat JR and Billesbach CA. Technical Note KT030606-1: Zoex Corporation.
75. Blomberg, P.J.; Beens, J.; Tijssen, R.; *Journal of High Resolution Chromatography* 20, 1997, 539-544.
76. Phillips, J.B.; Beens, J.; *Journal of Chromatography A* 856, 1999, 331.
77. Pedroso, M.P.; de Godoy, L.A.F.; Fidélis, C.H.V.; Ferreira, E.C.; Poppi, R.J.; Augusto, F.; *Química Nova* 32, 2009, 421-430.
78. Mostafa, A.; Edwards, M.; Górecki, T.; *Journal of Chromatography A* 1255, 2012, 38-55.
79. Silva, B. J. G.; Tranchida, P. Q.; Purcaro, G.; Queiroz, M. E. C.; Mondello, L.; Lanças, F. M.; *Journal of Chromatography A* 1255, 2012, 177-183.
80. Purcaro, G.; Tranchida, P.Q.; Conte, L.; Obiedznska, A.; Dugo, P.; Dugo, G.; Mondello, L.; *Journal of Separation Science* 34, 2011, 2411-2417.
81. Frysinger, G. S.; Gaines, R. B.; Ledford Jr, E. B.; *Journal of High Resolution Chromatography* 22, 1999, 195-200.
82. Liu, Z.; Sirimanne, S. R.; Patterson, D. G.; Needhon Jr, L. L.; Phillips, J. B.; *Analytical Chemistry* 66, 1994, 3086-3092.
83. Cordero, C.; Bicchi, C.; Joulain, D.; Rubiolo, P.; *Journal of Chromatography A* 1150, 2007, 37-49.
84. Kallio, M.; Hyöetyläinen, T.; Lehtonen, M.; Jussila, M.; Hartonen, K.; Shimmo, M.; Riekkola, M.-L.; *Journal of Chromatography A* 1019, 2003, 251-260.
85. LeDoux, M.; *Journal of Chromatography A* 1218, 2011, 1021-1036.



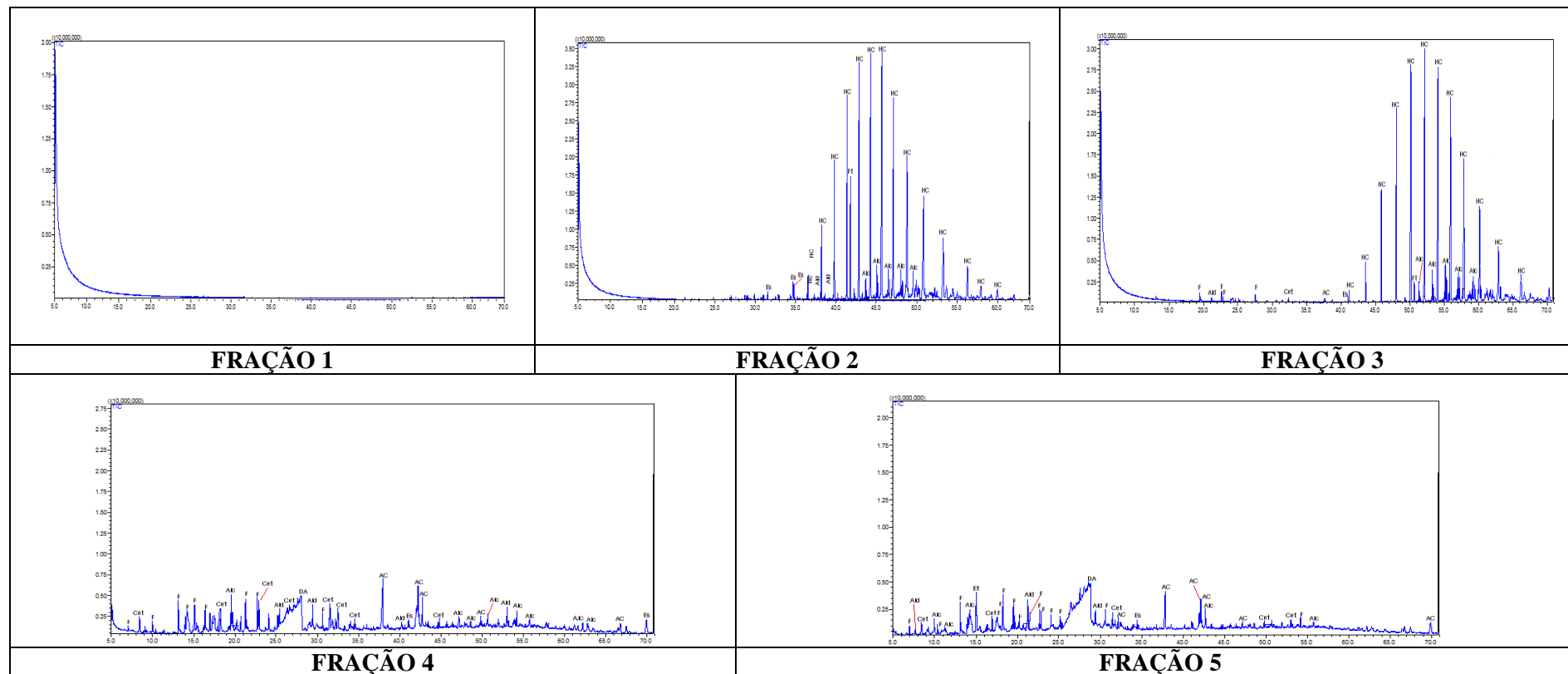
86. Pizzutti, I. R.; Vreuls, R. J. J.; de Kok, A.; Roehrs, R.; Martel, S.; Friggi, C. A.; Zanella, R.; *Journal of Chromatography A* 1216, 2009, 3305-3311.
87. Silva, J. M.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; *Journal of Chromatography A* 1218, 2011, 3166-3172.
88. von Muhlen, C.; de Oliveira, E. C.; Morrison, P. D.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J.; *Journal of Separation Science* 2007, 3223-3232.
89. Ryan, D.; Marriott, P. J.; *Journal of Separation Science* 29, 2006, 2375-2382.
90. Khummueng, W.; Trenerry, C.; Rose, G.; Marriott, P.J.; *Journal of Chromatography A* 1131, 2006, 203-214.
91. Ryan, D.; Watkins, P.; Smith, J.; Allen, M.; Marriott, P. J.; *Journal of Separation Science* 28, 2005, 1075-1082.
92. Przybylski, C.; Segard, C.; *Journal of Separation Science* 32, 2009, 1858-1867.
93. Marsman, J.H.; Wildschut, J.; Mahfud, F.; Heerers, H.J.; *Journal of Chromatography A* 1150, 2007, 21-27.
94. Borsch, W.; *Journal of High Resolution Chromatography* 23, 2000, 167-181.
95. Kinghorn, R.M.; Marriott, P.J.; *Journal of High Resolution Chromatography* 22, 1999, 235-238.
96. Mondello, L.; Zoccali, M.; Purcaro, G.; Franchina, F. A.; Sciarrone, D.; Moret, S.; Conte, L.; Tranchida, P. Q.; *Journal of Chromatography A* 1259, 2012, 221-226.
97. Krupcık, J.; Gorovenki, R.; Spánik, I.; Sandra, P.; Armstrong, D. W.; *Journal of Chromatography A* 1280, 2013, 104-111.
98. Fidelis, C. H. V.; Sampaio, P. T. B.; Krainovic, P. M.; Augusto, F.; Barata, L. E. S.; *Microchemical Journal* 109, 2013, 73-77.
99. Purcaro, G.; Tranchida, P. Q.; Ragonese, C.; Conte, L.; Dugo, P.; Dugo, G.; Mondello, L.; *Analytical Chemistry* 82, 2010, 8583-8590.
100. Purcaro, G.; Tranchida, P. Q.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B.; Moret, S.; Conte, L.; Dugo, P.; Dugo, G.; Mondello, L.; *Journal of Separation Science* 32, 2009, 3755-3763.
101. da Cunha, M.E.; Schneider, J. K.; Brasil, M.C.; Cardoso, C.A.; Monteiro, L.R.; Mendes, F.L.; Pinho, A.; Jacques, R.A.; Machado, M.E.; Freitas, L.S.; Caramão, E.B.; *Microchemical Journal* 110, 2013, 113-119.
102. Kovatz E.; *Helvetica Chimica Acta*, 41, 1958, 1915-1932.
103. van den Dool H, Kratz PD.; *Journal of Chromatography A* 11, 1963, 463-471.
104. Mondello, L.; Tranchida, P.Q.; Dugo, P.; Dugo, G.; *Mass Spectrometry Reviews* 27, 2008, 101-24.
105. von Mühlen, C.; Marriott, P.J.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 401, 2011, 2351-2360.
106. von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *Journal of Chromatography A* 1200, 2008, 34-42.

107. Garcia-Perez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C.; Biomass and Bioenergy 31, 2007, 222-242.
108. Schneider, J.K. Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar na caracterização do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar [dissertação de mestrado]. Porto Alegre (RS): Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2013.
109. Zhang, H.; Xiao, R.; Wang, D.; He, G.; Shao, S.; Zhang, J.; Zhong, Z.; Bio Technology 102, 2011, 4258-4264.
110. Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappasa, A.; Li, Q.; Kneale, B.; Journal of Chromatography A 1218, 2011, 3317-25.
111. Cunha, S.; Oliveira, C.C.; Química Nova 34, 8, 2011, 1425-1438.
112. Surmont, R.; Verniest, G.; De Kimpe, N. J.; Journal of Organic Chemistry 75, 2010, 5750-5753.
113. [NIST 11 Mass Spectral Library - <http://chemdata.nist.gov>].
114. Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C.; Química Nova 27, 2004, 771-780.
115. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br). Consultado em dezembro de 2013.
116. Lanças, Fernando M. Validação de métodos cromatográficos de análise. Ed. Rima, 2004, São Carlos, SP.
117. INMETRO; Orientação sobre validação de métodos Químicos – Documento de caráter orientativo, 2007.
118. Silva, J. M.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Química Nova 34, 2011, 962-967.
119. Hassan, E.B.; Abou-Yousef, H.; Steele, P.; Fuel Processing Technology 110, 2013, 65-72.
120. Majhi, A.; Sharma, Y.K.; Bal, R.; Behera, B.; Kumar, J.; Fuel 107, 2013, 131-137.

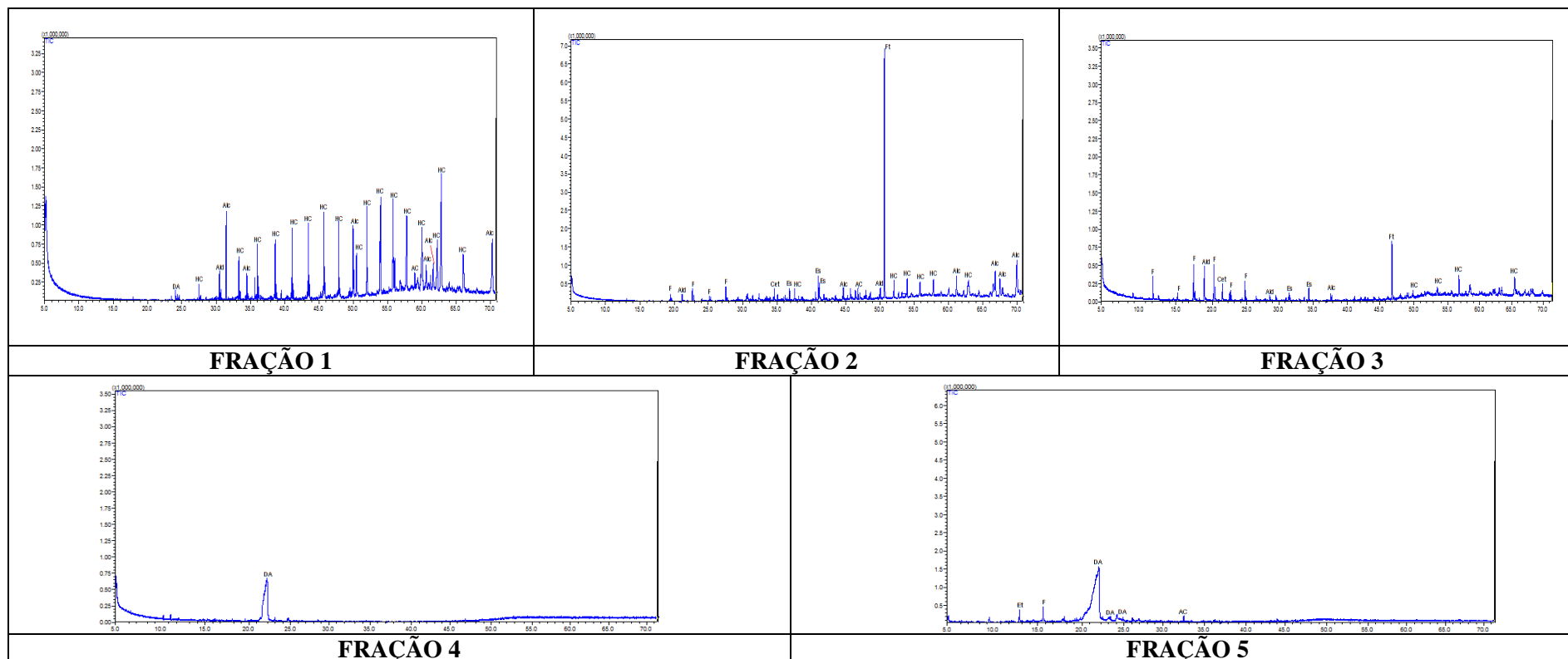
*7 Anexos*

---

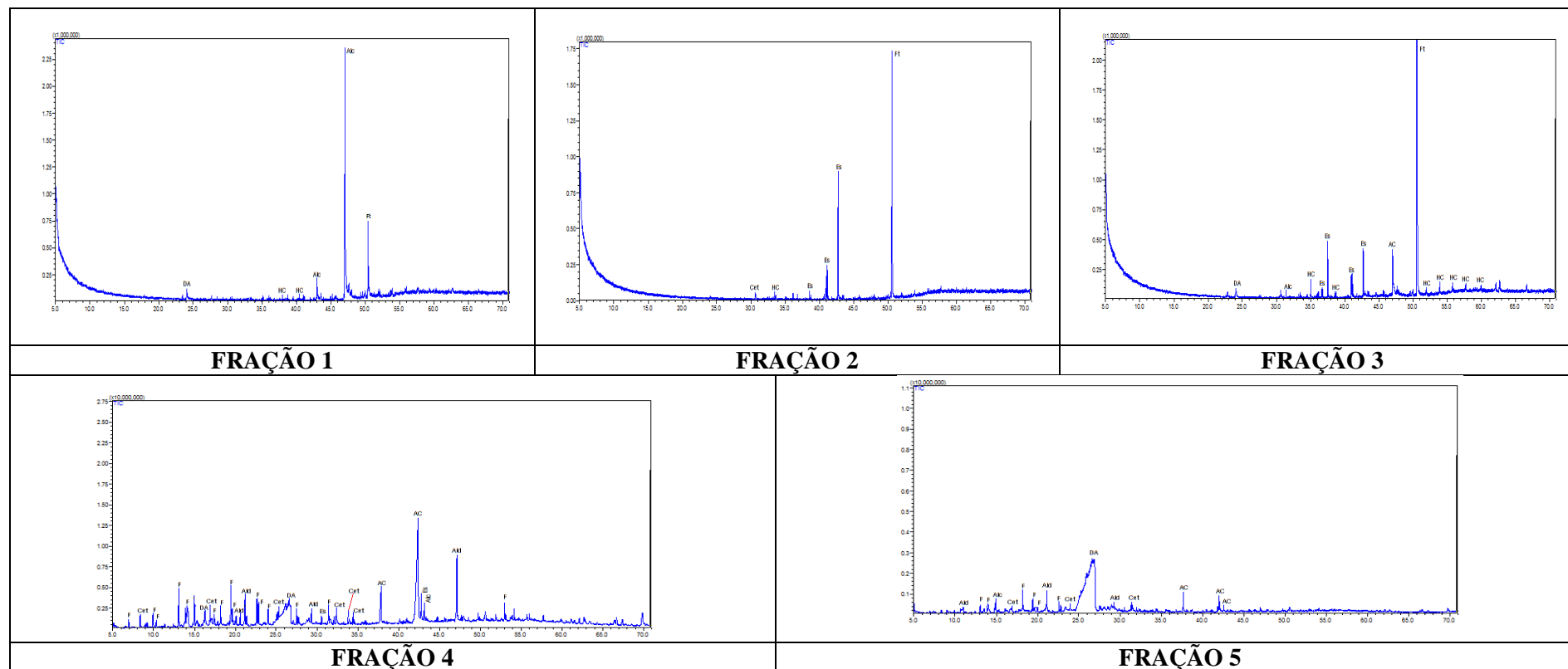




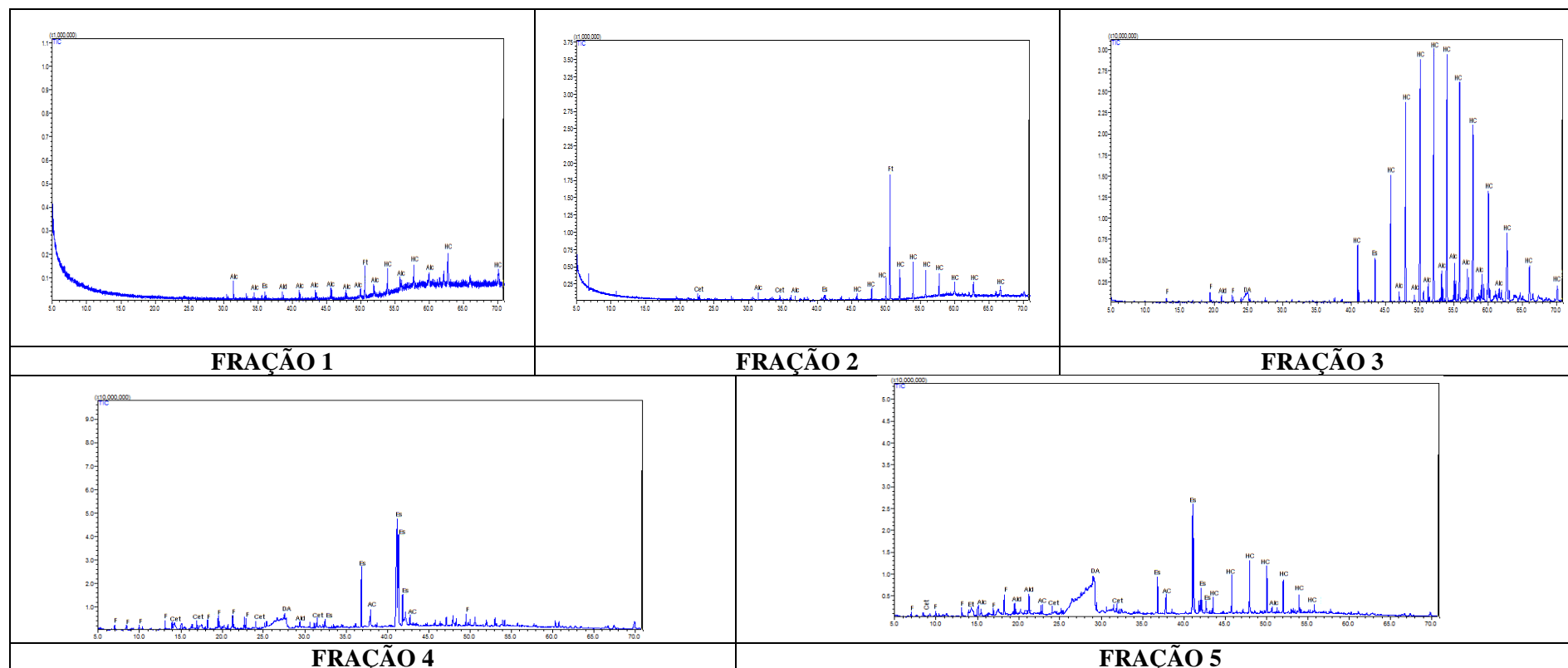
**Figura A2:** Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo de varredura SCAN) para as frações geradas no Experimento 2. *Condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.1 da Parte Experimental*



**Figura A3:** Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo de varredura SCAN) para as frações geradas no Experimento 3. *Condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.1 da Parte Experimental*

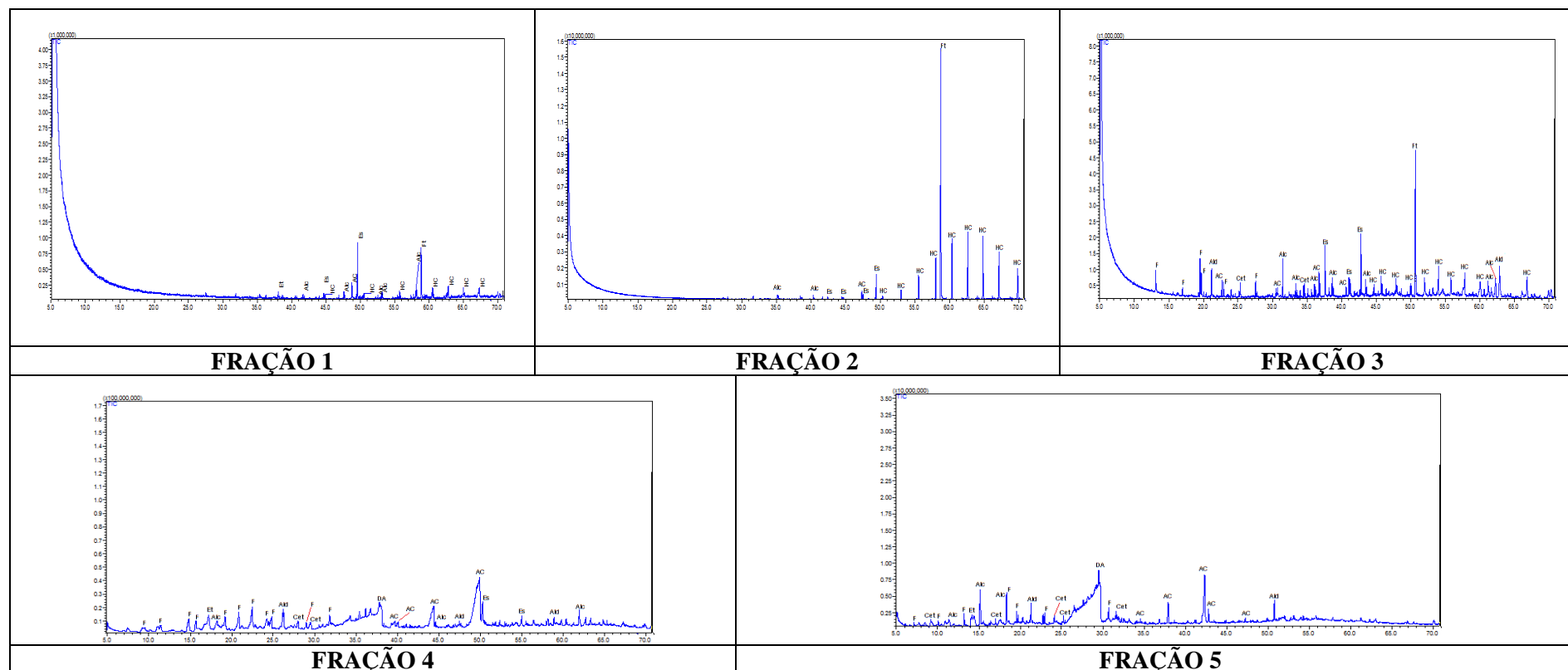


**Figura A4:** Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo de varredura SCAN) para as frações geradas no Experimento 4. *Condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.1 da Parte Experimental*

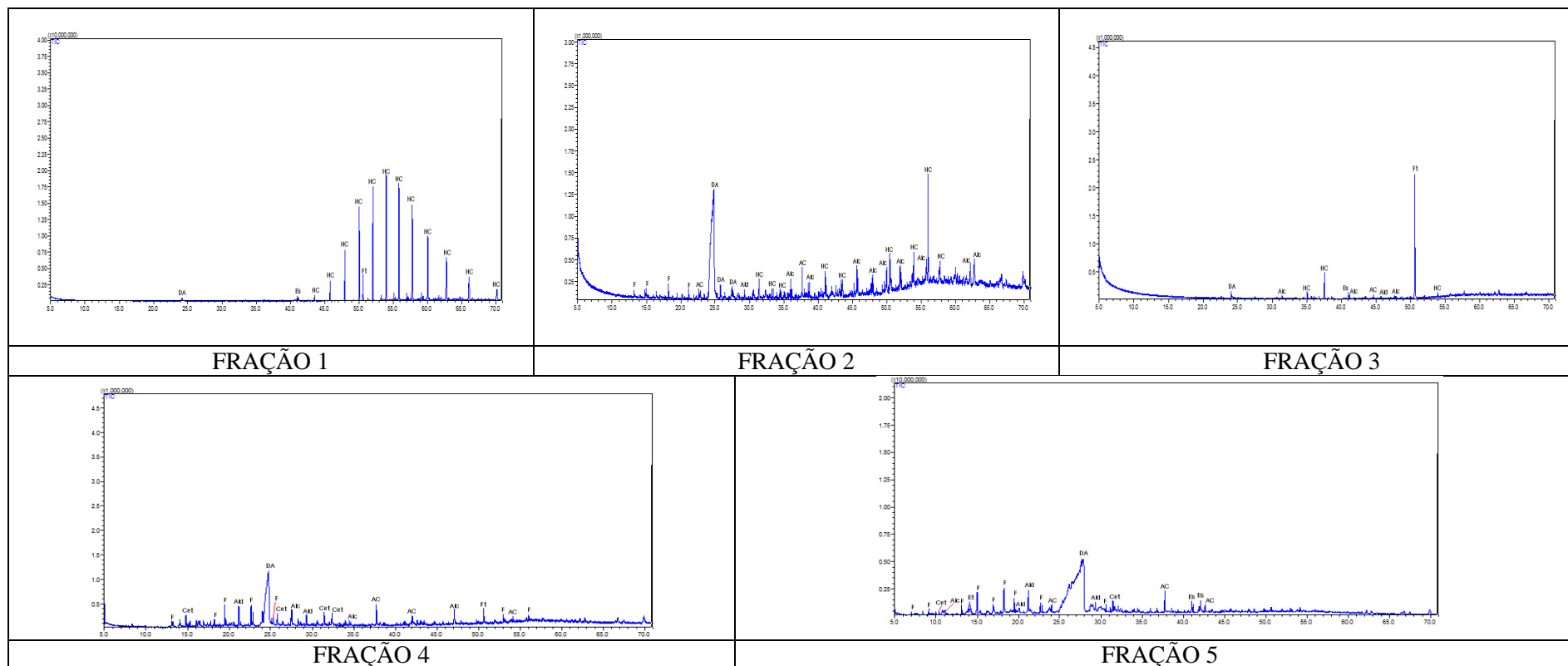


**Figura A5:** Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo de varredura SCAN) para as frações geradas no Experimento 5. *Condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.1 da Parte Experimental*

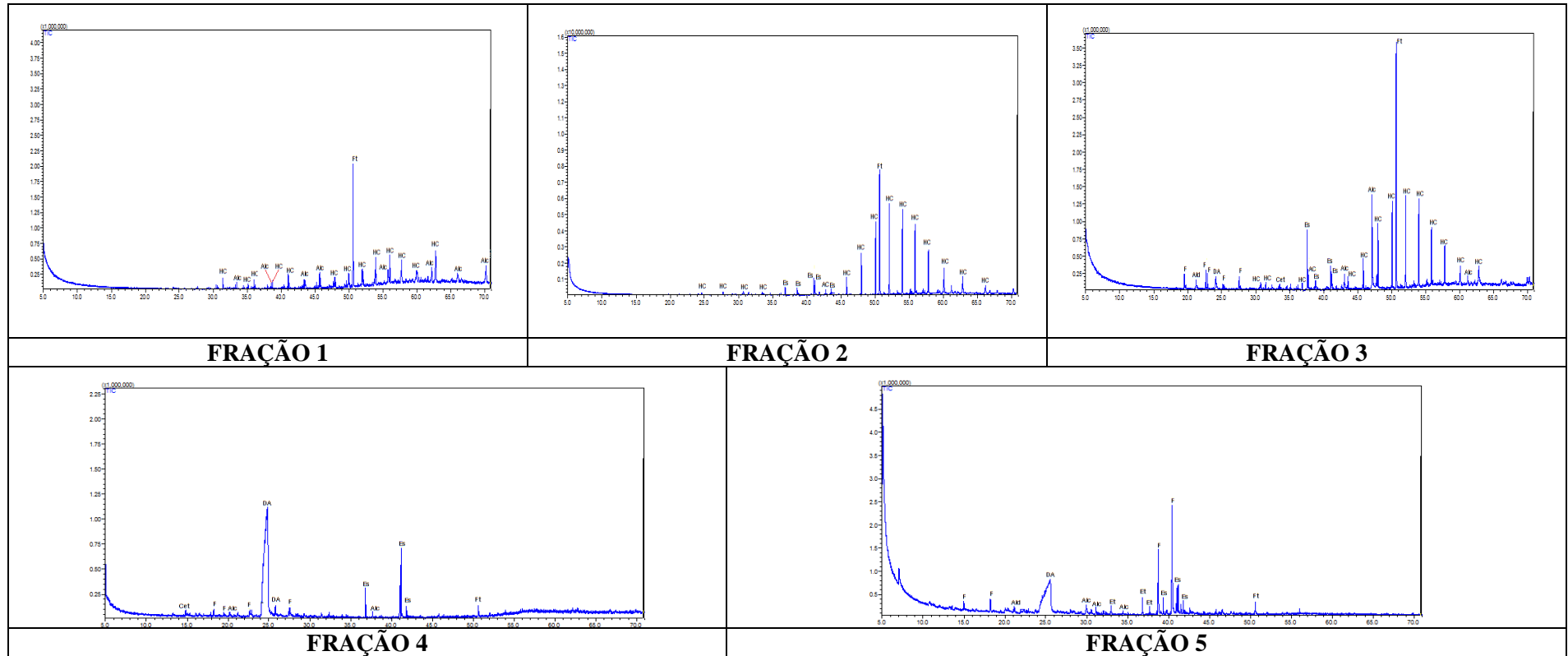




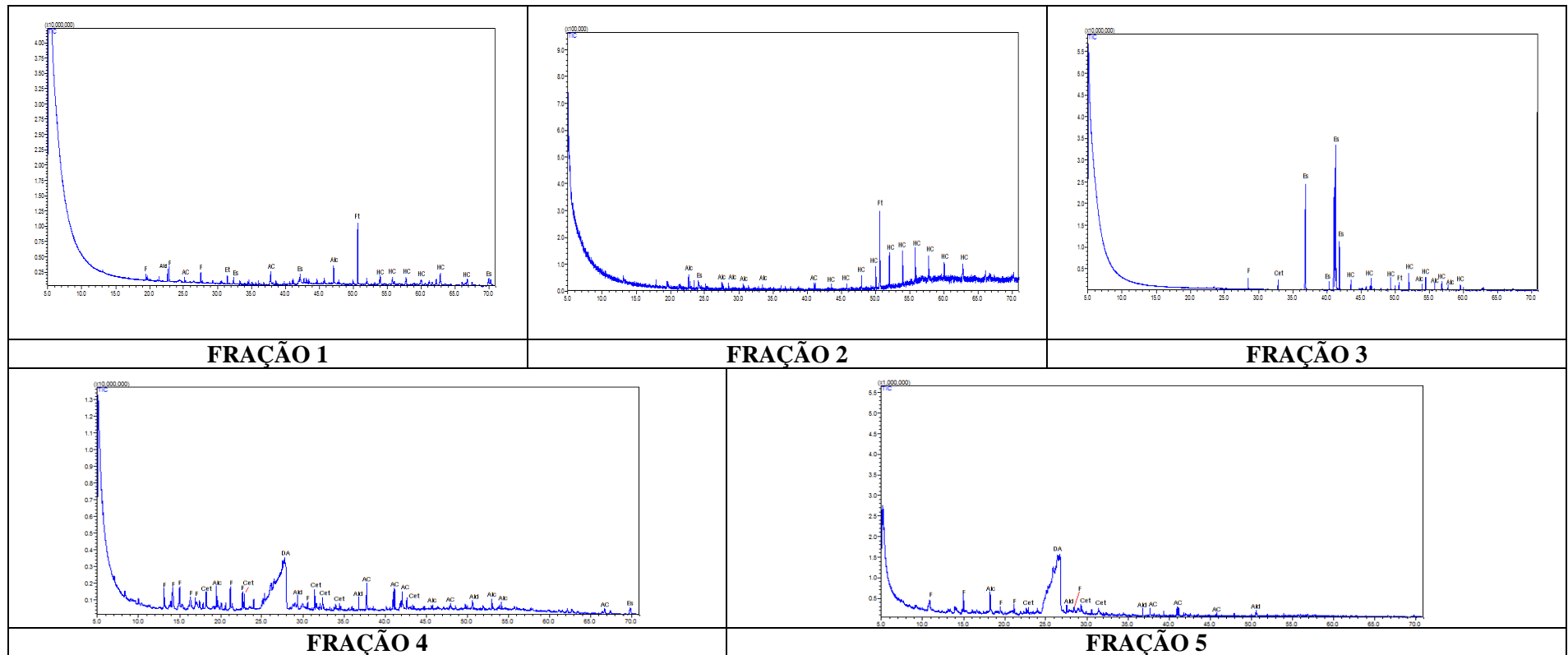
**Figura A6:** Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo de varredura SCAN) para as frações geradas no Experimento 6. *Condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.1 da Parte Experimental*



**Figura A7:** Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo de varredura SCAN) para as frações geradas no Experimento 7. Condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.1 da Parte Experimental



**Figura A8:** Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo de varredura SCAN) para as frações geradas no Experimento 8. *Condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.1 da Parte Experimental*



**Figura A9:** Cromatogramas monodimensionais (GC/qMS, modo de varredura SCAN) para as frações geradas no Experimento 9. *Condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.1 da Parte Experimental*

## ANEXO B

Tabela B1. Identificação tentativa dos picos de compostos do bio-óleo bruto, analisado por GCxGC/qMS.\*

$^1t_R^a$	$^2t_R^b$	Nome do composto	vol%	Fórmula
22.40	2.52	Ácido Benzoico	0.15	C7H6O2
10.40	1.71	Ácido Butênico	0.50	C4H6O2
12.50	1.83	Ácido Pentenóico	0.52	C5H8O2
16.00	2.43	Ácido Hexenóico	0.24	C6H10O2
18.30	2.04	Ácido Heptenóico	0.06	C7H12O2
26.70	2.16	Ácido Nonenoico	0.08	C9H16O2
39.00	2.19	Ácido Dodecanóico	0.21	C12H24O2
40.00	2.61	Ácido Tetradecenóico	0.18	C14H26O2
52.00	2.43	Ácido Hexadecenóico	0.17	C16H30O2
57.80	2.55	Ácido Octadecênico	1.06	C18H34O2
58.40	2.85	Ácido Octadecadienóico	0.24	C18H32O2
61.00	2.46	Ácido Octadecenóico	0.19	C18H34O2
61.20	2.46	Ácido Octadecadienóico	0.16	C18H32O2
62.40	2.46	Ácido Eicosenóico	0.30	C20H38O2
63.80	3.24	Ácido Eicosenóico	0.19	C20H38O2
74.00	3.30	Ácido Erúico	0.43	C22H42O2
14.80	1.86	Ácido Hexanóico	0.20	C6H12O2
13.60	1.80	Ácido Hexanóico	0.11	C6H12O2
18.60	1.98	Ácido Heptanóico	0.14	C7H14O2
22.80	2.04	Ácido Octanóico	0.23	C8H16O2
27.00	2.10	Ácido Nonanóico	0.15	C9H18O2
31.80	2.19	Ácido Hidróxi Tetradecanóico	0.05	C14H28O3
46.10	2.28	Ácido Tetradecanóico	0.25	C14H28O2
49.40	2.31	Ácido Pentadecanóico	0.12	C15H30O2
52.60	2.37	Ácido Hexadecanóico	1.28	C16H32O2
58.50	2.46	Ácido Octadecanóico	0.77	C18H36O2
63.90	2.52	Ácido Eicosanóico	0.15	C20H40O2
<b>Ácidos</b>			<b>8.16</b>	<b>27 picos</b>
22.80	3.27	Sucrose	0.80	C12H22O11
23.80	3.81	Deóxi Galactose	0.13	C6H12O5
24.80	3.21	Dianidro Glucopiranoze	1.02	C6H8O4
25.30	3.21	Anidro Galactosano	0.37	C6H8O4
25.60	3.15	Anidro Manosano	0.61	C6H8O4
26.30	3.30	Deóxi Galactose	0.24	C6H12O5
26.50	2.85	Glicero Heptose	0.45	C7H14O7
26.70	3.51	Anidro Manosano	0.22	C6H10O5
26.80	3.36	Ribose	0.76	C5H10O5
27.50	3.18	Pentose	0.37	C5H10O5
28.30	3.78	Deoxi Manitol	0.50	C6H14O5
28.50	3.24	Manose	0.53	C6H12O6
28.60	2.88	Galacto Glicero Heptose	0.07	C7H14O7
28.90	3.09	Arabinose	0.24	C5H10O5

31.10	3.57	Glicero Mano Heptitol	0.15	C7H16O7
31.40	3.57	Anidro Talopirano	0.29	C6H10O5
31.60	3.51	Altrosano	0.36	C6H10O5
32.40	3.30	Galacto Heptulose	0.45	C7H14O7
33.50	3.45	Deóxi Galactose	0.16	C7H14O2
34.40	3.66	Glucose	0.21	C6H12O6
36.30	3.51	Alose	0.46	C6H12O6
37.20	3.81	Anidro Glucopirano (Levogluco)	0.67	C6H10O5
38.60	3.60	Anidro Galacto Heptulofurano	0.50	C7H12O6
40.40	3.48	Glucose Glucopiranosil	0.47	C12H22O11
40.40	3.78	Anidro Galactofurano	0.16	C6H10O5
40.50	3.42	Anidro Galactosano	0.58	C6H8O4
40.50	3.72	Talo Glicero Heptose	0.24	C7H14O7
41.60	3.51	Glucopirano Galactopiranosil	0.15	C12H22O11
<b>Derivados de açúcares</b>			<b>11.14</b>	<b>28 picos</b>
20.00	1.98	Nonenol	0.09	C9H18O
30.70	1.83	Dodecanol	0.04	C12H26O
37.20	1.86	Tetradecanol	0.06	C14H30O
37.70	1.86	Tetradecanol	0.08	C14H30O
38.00	1.86	Tetradecanol	0.07	C14H30O
38.70	1.89	Tetradecanol	0.08	C14H30O
43.00	2.04	Pentadecenol	0.07	C15H30O
43.30	2.01	Hexadecanol	0.15	C16H34O
45.50	1.95	Hexadecanol	0.14	C16H34O
43.50	2.01	Heptadecanol	0.09	C17H36O
45.10	1.98	Heptadecanol	0.35	C17H36O
46.40	1.95	Heptadecanol	0.23	C17H36O
49.00	2.01	Heptadecanol	0.13	C17H36O
50.10	2.25	Heptadecanol	0.20	C17H36O
49.70	2.28	Nonadecadienol	0.11	C19H36O
63.00	2.43	Nonadecenol	0.34	C19H38O
63.80	2.82	Nonadecadienol	0.32	C19H36O
52.30	2.04	Nonadecanol	0.15	C19H40O
48.80	2.04	Eicosenol	0.29	C20H40O
50.20	2.10	Eicosenol	0.26	C20H40O
59.80	2.37	Eicosanol	0.26	C20H42O
61.60	2.22	Eicosanol	0.21	C20H42O
65.20	2.43	Docosanol	0.25	C22H46O
64.80	2.25	Heneicosanol	0.95	C21H44O
66.80	2.31	Tricosanol	0.43	C23H48O
69.70	2.34	Tetracosanol	0.70	C24H50O
79.10	2.91	Heptacosanol	0.06	C27H56O
82.30	3.72	Octacosanol	1.14	C28H58O
83.90	3.84	Octacosanol	0.50	C28H58O
85.40	3.63	Nonacosanol	0.54	C29H60O
90.00	4.89	Triacontanol	0.74	C30H62O

92.20	5.07	Triacontanol	0.36	C30H62O
97.40	6.06	Pentatriacontanol	1.31	C35H72O
87.30	4.47	Triacontanodiol	1.18	C30H62O2
18.50	2.58	Tetrahidro Furanmetanol	0.12	C5H10O2
<b>Álcoois</b>			<b>12.01</b>	<b>35 picos</b>
19.80	3.09	Pentanal	0.28	C5H10O
44.60	2.22	Undecanal	0.11	C11H22O
65.70	2.49	Tetradecanal	0.33	C14H28O
68.20	2.52	Pentadecanal	0.64	C15H30O
70.60	2.58	Hexadecanal	0.35	C16H32O
80.30	4.05	Octadecanal	1.62	C18H36O
72.90	2.64	Octadecenal	0.37	C18H34O
33.50	3.72	C3 Benzaldeído	0.12	C10H12O
40.00	3.96	Etóxi Metóxi Benzaldeído	0.04	C10H12O3
17.70	3.72	Ciclopentanal	0.39	C6H10O
24.50	2.61	Ciclohexenal	0.17	C7H10O
32.30	2.70	C2 Ciclohexenal	0.08	C10H16O
15.50	3.27	Butanodial	0.25	C4H6O2
33.10	3.96	Fenil Butenal	0.12	C10H10O
33.40	3.99	Toluil Propenal	0.10	C10H10O
31.20	3.12	Hidróxi Benzaldeído	0.62	C7H6O2
32.90	3.12	Hidróxi Metóxi Benzaldeído	0.72	C8H8O3
32.90	4.26	Hidróxi Metóxi Benzaldeído	0.11	C8H8O3
34.00	4.23	Metil Hidróxi Benzaldeído	0.05	C8H8O2
42.10	3.51	Propenil Hidróxi Benzaldeído	0.12	C10H10O2
42.90	3.48	Dimetóxi Hidróxi Benzaldeído	0.70	C9H10O4
45.60	3.63	Propenil Hidróxi Benzaldeído	0.25	C10H10O2
46.50	2.70	C8 Hidróxi Benzaldeído	0.18	C15H22O2
53.50	3.72	Dimetóxi Hidróxi Cinamaldeído	0.28	C11H12O4
31.20	4.23	Hidróxi Benzaldeído	0.06	C7H6O2
<b>Aldeídos</b>			<b>8.08</b>	<b>25 Picos</b>
32.60	4.14	Hidróxi Acetofenona	0.11	C8H8O2
32.60	3.06	Hidróxi Acetofenona	0.08	C8H8O2
34.50	3.18	Hidróxi Acetofenona	0.24	C8H8O2
36.40	3.12	Hidróxi Metóxi Acetofenona	0.26	C9H10O3
36.40	4.20	Hidróxi Metóxi Acetofenona	0.44	C9H10O3
36.50	3.06	Hidróxi Metóxi Acetofenona	0.52	C9H10O3
37.20	3.15	Dihidróxi Acetofenona	0.46	C8H8O3
27.60	2.73	Dihidróxi Acetofenona	0.22	C8H8O3
45.50	3.42	Hidróxi Dimetóxi Acetofenona	0.65	C10H12O4
24.60	2.25	Dimetóxi Acetofenona	0.13	C10H12O3
65.00	4.86	Tetrahidro Antracenodiona	0.30	C14H12O2
13.10	2.58	Furanona	0.56	C4H4O2
13.90	2.49	Metil Furanona	0.10	C5H6O2
15.20	2.61	Metil Furanona	0.50	C5H6O2
15.60	2.88	Hidróxi Dihidro Furanona	0.08	C4H6O3

16.40	3.06	Metil Furanodione	0.05	C5H4O3
16.50	3.27	Dihidro Furandione	0.08	C4H4O3
16.70	3.45	Metil Dihidro Furanodione	0.16	C5H6O3
17.80	2.97	Metil Furanona	0.20	C5H6O2
18.30	3.09	Metil Dihidro Furanona	0.04	C5H8O2
18.50	3.27	C2 Dihidro Furanona	0.20	C6H10O2
19.20	3.00	C2 Furanona	0.24	C6H8O2
19.30	2.91	C2 Furanona	0.17	C6H8O2
20.50	3.18	C2 Furanona	0.07	C6H8O2
20.80	3.15	C2 Dihidro Furanona	0.25	C6H10O2
21.00	3.69	Metil Furanodione	0.36	C5H6O3
22.50	3.57	Dihidro Hidróxi Furanona	0.41	C4H6O3
30.40	3.39	C7 Dihidro Furanona	0.16	C11H20O2
25.00	2.40	Metil Indanona	0.06	C10H10O
35.60	2.76	Metóxi Metil Indanona	0.11	C11H12O2
40.90	3.63	Hidróxi Indanona	0.24	C9H8O2
43.30	3.75	Hidróxi Indanona	0.14	C9H8O2
39.40	3.60	Hidróxi Dihidro Naftalenona	0.17	C10H10O2
46.90	3.24	C3 Dihidro Naftalenona	0.17	C13H16O
50.10	4.14	C2 Dihidro Naftalenona	0.13	C12H14O
55.20	4.26	Metil Hidróxi Naftalenodiona	0.18	C11H8O3
20.60	2.70	Maltol	0.36	C6H6O3
22.30	3.36	Tetrahidro Piranona	0.14	C5H8O2
39.40	3.54	Hidróxi Benzopiranona	0.22	C9H6O3
48.50	4.20	Hidróxi Benzopiranona	0.16	C9H6O3
38.10	4.17	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	0.38	C10H12O3
48.20	3.36	Hidróxi Metóxi Fenil Butenona	0.56	C11H12O3
14.80	3.06	Hidróxi Butanona	0.05	C4H8O2
15.70	3.18	Hidróxi pentanona	0.19	C5H10O2
14.50	2.13	Pentanodiona	0.15	C5H8O2
13.50	2.19	Hidróxi Hexanona	0.19	C6H12O2
21.90	3.57	Hidróxi Hexanona	0.11	C6H12O2
17.80	3.57	Hexenona	0.31	C6H10O
27.80	3.45	Octanodiona	0.11	C8H14O2
49.00	2.19	Octadecanona	0.27	C18H36O
51.20	2.19	Octadecanona	0.09	C18H36O
12.90	2.07	C2 Ciclopentenona	0.45	C7H10O
14.80	2.37	Metil Ciclopentenona	0.40	C6H8O
15.90	2.22	C2 Ciclopentenona	0.33	C7H10O
16.90	2.37	Metil Ciclopentanodiona	1.30	C6H8O2
20.70	2.43	C2 Hidróxi Ciclopentenona	0.37	C7H10O2
16.50	2.61	Ciclohexanodiona	0.06	C6H8O2
13.10	2.34	Benzoquinona	0.13	C6H4O2
16.40	2.43	Metil Benzoquinona	0.14	C7H6O2
26.40	3.12	C3 Ciclohexenona	0.16	C9H14O
29.70	3.99	C4 Ciclohexenona	0.17	C10H16O



35.60	3.51	C5 Ciclohexanona	0.23	C11H18O
30.20	3.78	Hidróxi Ciclohexanona	0.08	C6H10O2
<b>Cetonas</b>			<b>15.36</b>	<b>63 picos</b>
53.60	2.28	Etil Hexadecanoato	0.45	C18H36O2
60.60	2.61	Etil Hidróxi Hexadecanoato	0.21	C18H36O3
34.10	2.55	Metil Hidróxi Decanoato	0.14	C11H22O3
39.90	3.12	Metil Hidróxi Benzenopropanoato	0.54	C10H12O3
39.90	4.17	Metil Hidróxi Benzenopropanoato	0.09	C10H12O3
42.50	3.36	Metil Hidróxi Benzenopropanoato	0.18	C10H10O3
44.90	2.19	Metil tetradecanoato	0.18	C15H30O2
45.90	3.39	Metil Hidróxi Benzenopropenoato	0.87	C10H10O3
48.30	2.22	Metil Pentadecanoato	0.12	C16H32O2
50.90	2.31	Metil Hexadecenoato	0.30	C17H32O2
51.50	2.28	Metil Hexadecenoato	1.14	C17H34O2
54.60	2.28	Metil Heptadecenoato	0.26	C18H36O2
56.60	2.46	Metil Octadecadienoato	0.36	C19H34O2
56.80	2.40	Metil Octadecenoato	1.13	C19H36O2
57.00	2.40	Metil Octadecenoato	0.52	C19H36O2
57.50	2.34	Metil Octadecenoato	0.47	C19H38O2
57.70	2.61	MetilEicosadienoato	0.25	C21H38O2
62.10	2.73	Metil Octadecenoato	0.56	C19H36O3
<b>Ésteres</b>			<b>7.77</b>	<b>18 picos</b>
30.50	2.73	C6 Dihidro Furano	0.08	C10H18O
25.00	2.64	Dihidro Benzofurano	0.65	C8H8O
29.00	2.70	Metil Dihidro Benzofurano	0.16	C9H10O
34.60	2.73	Metil Dimetóxi Benzeno	0.23	C9H12O2
38.70	2.70	Propenil Dimetóxi Benzeno	0.27	C11H14O2
48.40	3.72	Propenil Dimetóxi Benzeno	0.14	C11H14O2
39.30	3.66	C4 Hidróxi Anisole	0.11	C11H16O2
34.70	3.18	Trimetóxi Benzeno	1.70	C9H12O3
37.90	2.82	Metil Trimetóxi Benzeno	0.32	C10H14O3
42.40	3.93	Propenil Benzodioxole	0.13	C10H10O2
<b>Éteres</b>			<b>3.78</b>	<b>10 Picos</b>
15.00	2.16	Fenol	1.02	C6H6O
17.90	2.28	Metil Fenol	0.54	C7H8O
18.70	2.34	Metil Fenol	0.83	C7H8O
21.90	2.40	C2 Fenol	0.19	C8H10O
22.70	2.43	C2 Fenol	1.08	C8H10O
25.30	2.46	C3 Fenol	0.16	C9H12O
25.80	2.46	C3 Fenol	0.26	C9H12O
26.70	2.49	C3 Fenol	0.26	C9H12O
44.40	2.52	C4 Fenol	0.13	C10H14O
44.70	2.55	C5 Fenol	0.12	C11H16O
44.10	2.52	C6 Fenol	0.11	C12H18O
45.40	2.58	C8 Fenol	0.10	C14H22O
45.70	2.61	C9 Fenol	0.12	C15H24O

26.50	2.58	Propenil Fenol	0.14	C9H10O
30.30	2.73	Propenil Fenol	0.25	C9H10O
49.60	3.78	Bifenildiol	0.12	C12H10O2
41.30	3.63	Tetrahidro Naftol	0.26	C10H12O
43.10	3.30	Metóxi Naftol	0.17	C11H10O2
24.10	2.67	Benzenodiol	0.92	C6H6O2
27.30	4.08	Benzenodiol	0.61	C6H6O2
27.40	3.03	Benzenodiol	0.23	C6H6O2
26.80	2.70	Metil Benzenodiol	0.44	C7H8O2
28.10	2.73	Metil Benzenodiol	0.55	C7H8O2
30.40	3.06	Metil Benzenodiol	0.24	C7H8O2
30.40	4.05	Metil Benzenodiol	0.36	C7H8O2
30.80	2.73	C2 Benzenodiol	0.10	C8H10O2
32.10	2.73	C2 Benzenodiol	0.54	C8H10O2
35.80	2.73	C3 Benzenodiol	0.23	C9H12O2
26.90	2.85	Metóxi Benzenodiol	0.30	C7H8O3
27.00	2.82	Metóxi Benzenodiol	0.19	C7H8O3
19.50	2.43	Metóxi Fenol	0.81	C7H8O2
23.30	2.46	Metil Metóxi Fenol	0.17	C8H10O2
24.00	2.49	Metil Metóxi Fenol	0.87	C8H10O2
27.70	2.52	C2 Metóxi Fenol	0.63	C9H12O2
31.50	2.46	C3 Metóxi Fenol	0.16	C10H14O2
29.20	2.70	Vinil Metóxi Fenol	0.75	C9H10O2
31.10	2.55	Propenil Metóxi Fenol	0.70	C10H12O2
33.20	2.64	Propenil Metóxi Fenol	0.48	C10H12O2
34.90	2.70	Propenil Metóxi Fenol	0.94	C10H12O2
30.80	3.60	Dimetóxi Fenol	1.60	C8H10O3
30.80	2.97	Dimetóxi Fenol	0.30	C8H10O3
31.20	2.76	Dimetóxi Fenol	0.18	C8H10O3
40.70	3.18	Propenil Dimetóxi Fenol	0.85	C11H14O3
40.80	2.88	Propenil Dimetóxi Fenol	0.16	C11H14O3
42.50	3.60	Propenil Dimetóxi Fenol	0.37	C11H14O3
<b>Fenóis</b>			<b>19.53</b>	<b>45 Picos</b>
31.70	1.80	Tridecano	0.05	C15H32
32.70	1.83	Tridecano	0.09	C14H30
35.20	1.83	Tetradecano	0.06	C15H32
35.50	1.83	Tetradecano	0.06	C15H32
36.00	1.83	Tetradecano	0.06	C15H32
38.30	1.86	Pentadecano	0.09	C16H34
39.10	1.89	Pentadecano	0.09	C16H34
39.40	1.89	Pentadecano	0.06	C16H34
40.50	1.92	Hexadecene	0.13	C16H34
40.80	1.89	Hexadecene	0.03	C17H36
41.00	1.92	Hexadecene	0.09	C17H36
41.80	1.89	Hexadecene	0.07	C17H36
42.20	1.92	Heptadecano	0.11	C18H38

44.00	1.98	Heptadecano	0.15	C17H36
44.30	1.92	Heptadecano	0.10	C19H40
44.50	1.89	Heptadecano	0.12	C19H40
47.40	2.01	Octadecano	0.21	C19H40
47.80	1.95	Octadecano	0.17	C18H38
50.70	2.04	Nonadecano	0.16	C19H40
51.20	2.01	Nonadecano	0.11	C20H42
51.50	1.95	Nonadecano	0.12	C20H42
53.30	2.01	Eicosano	0.16	C20H42
53.80	2.07	Eicosano	0.17	C20H42
54.00	2.07	Eicosano	0.18	C20H42
56.70	2.10	Heneicosano	0.03	C21H44
57.20	2.10	Heneicosano	0.34	C23H48
58.00	2.10	Heneicosano	0.28	C25H52
59.60	2.16	Docosano	0.28	C25H52
59.80	2.16	Docosano	0.22	C22H46
60.60	2.13	Docosano	0.33	C26H54
60.80	2.10	Docosano	0.19	C26H54
62.30	2.19	Tricosano	0.35	C23H48
64.90	2.22	Tetracosano	0.04	C24H50
67.40	2.25	Pentacosano	0.05	C25H52
69.80	2.31	Hexacosano	0.05	C26H54
70.10	2.34	Hexacosano	0.27	C28H58
72.10	2.37	Heptacosano	0.95	C27H56
74.30	2.46	Octacosano	1.05	C28H58
74.70	2.46	Octacosano	0.30	C28H58
76.60	2.64	Nonacosano	0.92	C29H60
79.20	2.85	Triacotano	0.04	C30H62
82.10	3.18	Hentriacotano	1.44	C21H64
86.30	3.63	Dotriacotano	0.19	C32H67
89.60	4.02	Tritriacotano	1.36	C33H68
94.50	4.59	Tetratriacotano	0.12	C34H70
<b>Hidrocarbonetos alifáticos</b>			<b>11.43</b>	<b>45 Picos</b>
32.30	1.86	Tetradeceno	0.08	C14H28
40.20	1.95	Hexadeceno	0.12	C16H32
43.80	2.01	Heptadeceno	0.14	C17H34
47.20	2.04	Octadeceno	0.22	C18H36
50.50	2.07	Nonadeceno	0.27	C19H38
53.60	2.10	Eicoseno	0.38	C20H40
56.60	2.16	Heneicoseno	0.03	C21H42
59.40	2.19	Docoseno	0.34	C22H44
62.10	2.22	Tricoseno	0.48	C23H46
64.80	2.25	Tetracoseno	0.04	C24H48
67.30	2.31	Pentacoseno	0.05	C25H50
69.70	2.34	Hexacoseno	0.06	C26H52
<b>Hidrocarbonetos olefínicos</b>			<b>2.22</b>	<b>12 Picos</b>

11.50	1.71	Etilbenzeno	0.32	C8H10
19.60	2.10	Metil Indano	0.03	C10H12
23.70	2.61	Naftaleno	0.17	C10H8
<b>Hidrocarbonetos aromáticos</b>			<b>0.52</b>	<b>3 Picos</b>
<b>Total</b>			<b>100.00</b>	<b>311 Picos</b>

<sup>1</sup>t<sub>R</sub><sup>a</sup>: tempo de retenção na primeira dimensão em minutos    <sup>2</sup>t<sub>R</sub><sup>b</sup>: tempo de retenção na segunda dimensão em segundos

\* Identificação somente por comparação com os espectros da biblioteca do GC×GC/qMS e análise detalhada de cada espectro, não especificando posições de ramificações e insaturações.

**Tabela B2:** Identificação tentativa dos picos de compostos da Fração F1 usando LTPRI e comparação com a literatura, analisado por GC×GC/qMS.

<sup>1</sup> t <sub>R</sub> <sup>a</sup>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub> <sup>b</sup>	Nome composto	Vol %	LTPRI <sup>C</sup>		
				Calc.	Teor.	Δ <sub>calc-teor</sub>
40,50	1,92	<i>n</i> -Hexadecano	0,06	1600	1600	0
44,10	1,95	<i>n</i> -Heptadecano	0,17	1700	1700	0
44,40	1,89	2,6,10,14-tetrametil pentadecano	0,16	1709	1704	5
46,60	1,95	3-metil heptadecano	0,10	1771	1770	1
47,60	1,98	<i>n</i> -Octadecano	0,35	1800	1800	0
47,90	1,95	2,6,10,14-tetrametil hexadecano	0,26	1809	1810	-1
49,70	1,98	2-metil octadecano	0,06	1866	1867	-1
50,90	2,01	<i>n</i> -Nonadecano	0,29	1900	1900	0
53,10	2,04	2-metil nonadecano	0,11	1972	1966	6
54,00	2,04	<i>n</i> -Eicosano	0,27	2000	2000	0
55,80	2,10	10-metil eicosano	0,14	2062	2045	17
56,90	2,10	<i>n</i> -Heneicosano	0,49	2100	2100	0
58,60	2,13	5-metil heneicosane	0,15	2159	2151	8
59,80	2,13	<i>n</i> -Docosano	0,82	2200	2200	0
62,50	2,16	<i>n</i> -Tricosano	1,91	2300	2300	0
64,10	2,19	2-metil tricosane	0,26	2363	2365	-2
65,10	2,22	<i>n</i> -Tetracosano	2,59	2400	2400	0
66,60	2,22	9-octil heptadecane	0,49	2462	2442	20
67,60	2,31	<i>n</i> -Pentacosano	5,03	2500	2500	0
70,00	2,37	<i>n</i> -Hexacosano	6,36	2600	2600	0
72,30	2,43	<i>n</i> -Heptacosano	7,04	2700	2700	0
74,50	2,49	<i>n</i> -Octacosano	7,84	2800	2800	0
76,80	2,70	<i>n</i> -Nonacosano	8,68	2900	2900	0
79,30	2,91	<i>n</i> -Triacontano	9,72	3000	3000	0
82,20	3,21	<i>n</i> -Hentriacontano	9,73	3100	3100	0
85,70	3,54	<i>n</i> -Dotriacontano	7,64	3200	3200	0
89,80	4,05	<i>n</i> -Tritriacontano	4,79	3300	3300	0
94,80	4,56	<i>n</i> -Tetratriacontano	2,39	3400	3400	0
<b>Hidrocarbonetos alifáticos</b>						
<b>LTPRI</b>			<b>77,88</b>	<b>28 picos</b>		
42,30	1,89	C18	0,10	1650	-	-
61,50	2,13	C23	0,13	2265	-	-
69,10	2,28	C26	0,90	2564	-	-
69,30	2,28	C26	0,26	2572	-	-

71,40	2,31	C26	1,08	2664	-	-
71,70	2,34	C26	0,61	2677	-	-
73,70	2,37	C28	1,51	2765	-	-
73,90	2,40	C30	0,75	2774	-	-
75,90	2,52	C30	1,72	2864	-	-
76,20	2,55	C28	1,32	2877	-	-
78,30	2,73	C25	2,39	2962	-	-
78,60	2,79	C30	1,47	2973	-	-
81,10	3,03	C33	2,50	3064	-	-
84,30	3,60	C33	2,25	3161	-	-
88,20	3,78	C35	1,40	3262	-	-
<b>Hidrocarbonetos alifáticos T.I.<sup>d</sup></b>			<b>18,39</b>	<b>15 picos</b>		
46,30	2,07	Undecil ciclohexano	0,06	1763	1775	-12
<b>Hidrocarboneto ciclico LTPRI</b>			<b>0,06</b>	<b>1 pico</b>		
86,20	3,93	C26	1,04	3212	-	-
<b>Hidrocarboneto cíclico T.I.<sup>d</sup></b>			<b>1,04</b>	<b>1 pico</b>		
43,90	1,98	1-Tetradecanol	0,22	1694	1676	18
56,00	2,19	1-Octadecanol	0,14	2069	2086	-17
61,80	2,25	1-Eicosanol	0,13	2277	2292	-15
67,10	2,34	1-Docosanol	0,05	2483	2501	-18
<b>Álcoois LTPRI</b>			<b>0,54</b>	<b>4 picos</b>		
50,60	2,04	Hexadecanol	0,14	1894	-	-
72,00	2,46	Tetracosanol	0,22	2691	-	-
76,60	2,76	Hexacosanol	0,37	2896	-	-
<b>Álcoois T.I.</b>			<b>0,73</b>	<b>3 picos</b>		
29,20	2,67	2-metóxi-4-vinilfenol	0,12	1318	1312	6
35,90	3,93	1,6-anidro-d-glucopiranoose	0,88	1441	1441	0
49,10	2,16	6,10,14-trimetil-2-pentadecanona	0,11	1847	1848	-1
50,90	2,37	Hexadecil-oxirano	0,14	1903	1901	2
50,90	2,25	2,15-hexadecanodiona	0,13	1903	1884	19
<b>Outros LTPRI</b>			<b>1,37</b>	<b>5 picos</b>		
<b>Total LTPRI</b>			<b>79,85</b>	<b>38 picos</b>		
<b>Total T.I.</b>			<b>20,15</b>	<b>19 picos</b>		
<b>Total</b>			<b>100</b>	<b>57 picos</b>		

<sup>1</sup>t<sub>R</sub><sup>a</sup>: tempo de retenção na primeira dimensão em minutos<sup>2</sup>t<sub>R</sub><sup>b</sup>: tempo de retenção na segunda dimensão em segundos  
LTPRI<sup>c</sup>: índice de retenção: calc = calculado para cada compost usando coluna OV-5; teor. = referente à literatura (NIST) usando a mesma coluna; Δ<sub>calc-teor</sub> = diferença entre o índice de retenção linear calculado e o teórico T.I.<sup>d</sup>: Picos não confirmados por LTPRI

**Tabela B3:** Identificação tentativa dos picos de compostos da Fração F23 usando LTPRI e comparação com a literatura, analisado por GCxGC/qMS.

<sup>1</sup> t <sub>R</sub> <sup>a</sup>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub> <sup>b</sup>	Nome composto	Vol %	LTPRI <sup>c</sup>		
				Calc.	Teor.	Δ <sub>calc-teor</sub>
30,70	3,60	2,6-dimetóxi fenol	0,34	1353	1355	2

34,80	2,70	2-metóxi-4-(1-propenil) fenol	0,60	1453	1452	-1
40,80	3,15	2,6-dimetóxi-4-(2-propenil) fenol	0,76	1609	1609	0
44,80	3,42	p-Hidróxi bifenil	0,24	1721	1717	-3
<b>Fenóis LTPRI</b>			<b>1,93</b>	<b>4 picos</b>		
22,60	2,43	C2 fenol	0,34	1163	-	-
29,20	2,67	C4 fenol	0,68	1318	-	-
30,20	2,76	C3 fenol	0,27	1341	-	-
39,30	3,66	C5 metóxi fenol	0,30	1568	-	-
44,30	3,87	C5 dimetóxi fenol	0,51	1707	-	-
48,30	3,39	C1 fenil fenol	0,24	1823	-	-
<b>Fenóis T.I.<sup>d</sup></b>			<b>2,34</b>	<b>6 picos</b>		
24,70	3,21	1,4:3,6-dianidro-D-Glucitol	0,42	1213	1216	3
26,60	3,36	2-deoxi-D-arabinose	0,57	1257	1274	17
<b>Derivados de açúcares LTPRI</b>			<b>0,99</b>	<b>2 picos</b>		
22,70	3,27	Anidro galactosano	0,54	1083	-	-
25,30	3,21	Anidro galactosano	0,22	1214	-	-
25,50	3,18	Anidro manosano	0,23	1217	-	-
27,10	3,24	Xilose	0,35	1235	-	-
28,50	3,18	Glucose	0,30	1251	-	-
30,90	3,45	Anidro galactosano	0,14	1279	-	-
31,20	3,60	Alose	0,27	1283	-	-
35,30	3,66	Anidro manosano	0,30	1434	-	-
35,90	3,96	Anidro Glucopiranoose (Levoglucosano)	6,51	1443	-	-
38,30	3,36	Altrosano	0,91	1472	-	-
39,70	3,90	Anidro galactofuranose	0,24	1490	-	-
40,30	3,42	Anidro galactofuranose	0,52	1498	-	-
<b>Derivados de açúcares T.I.</b>			<b>10,54</b>	<b>12 picos</b>		
40,50	1,92	<i>n</i> -Hexadecano	0,14	1600	1600	-11
44,10	1,95	<i>n</i> -Heptadecano	0,14	1700	1700	-10
46,00	1,89	3-metil heptadecano	0,24	1754	1746	-10
47,50	1,98	<i>n</i> -Octadecano	0,51	1800	1800	-8
50,80	2,01	<i>n</i> -Nonadecano	0,47	1900	1900	-6
52,20	2,01	10-metil nonadecano	0,56	1944	1945	-5
52,60	2,04	2-metil nonadecano	0,31	1956	1966	-4
53,00	2,04	2,3-dimetil nonadecano	0,42	1969	1980	-3
53,90	2,04	<i>n</i> -Eicosano	0,58	2000	2000	-1
55,20	2,07	10-metil eicosano	1,00	2041	2045	0
55,80	2,10	2-metil eicosano	0,44	2062	2045	0
56,90	2,10	<i>n</i> -Heneicosano	0,71	2100	2100	0
58,10	2,10	8-heptil pentadecano	1,13	2141	2144	0
58,60	2,13	5-metil heneicosano	0,79	2159	2151	0
59,70	2,13	<i>n</i> -Docosano	1,26	2200	2200	0
60,70	2,13	9-hexil heptadecano	1,43	2235	2243	0
62,40	2,16	<i>n</i> -Tricosano	1,02	2300	2300	0
65,00	2,22	<i>n</i> -Tetracosano	0,82	2400	2400	0
65,30	2,22	3-etil-5-(2-etil-butil) octadecano	0,93	2408	2413	0
66,80	2,28	11-(1-etil-propil) heneicosano	0,84	2471	2477	0
67,50	2,25	<i>n</i> -Pentacosano	1,22	2500	2500	0
69,90	2,31	<i>n</i> -Hexacosano	1,27	2600	2600	0
70,20	2,31	<i>n</i> -Esqualano	1,15	2609	2619	0

72,20	2,34	<i>n</i> -Heptacosano	1,72	2700	2700	0
74,80	2,46	<i>n</i> -Octacosano	1,25	2800	2800	0
76,70	2,61	<i>n</i> -Nonacosano	1,34	2900	2900	0
79,30	2,85	<i>n</i> -Triacontano	1,15	3000	3000	0
82,10	3,15	<i>n</i> -Hentriacontano	2,77	3100	3100	8
85,50	3,60	<i>n</i> -Dotriacontano	3,08	3200	3200	8
89,70	3,99	<i>n</i> -Tritriacontano	1,41	3300	3300	17
<b>Hidrocarbonetos alifáticos LTPRI</b>			<b>30,08</b>	<b>30 picos</b>		
47,90	1,95	C21	0,16	1809	-	-
51,20	2,01	C19	0,21	1912	-	-
58,90	2,13	C22	0,61	2169	-	-
65,80	2,28	C25	0,55	2429	-	-
69,10	2,31	C26	0,90	2564	-	-
69,30	2,28	C26	1,53	2572	-	-
70,70	2,31	C26	0,66	2632	-	-
75,50	2,73	C28	0,35	2846	-	-
79,80	2,91	C31	1,25	3018	-	-
<b>Hidrocarbonetos alifáticos T.I.</b>			<b>6,24</b>	<b>9 picos</b>		
50,60	2,04	1-Nonadeceno	0,58	1894	1895	-1
54,50	2,07	1-Eicoseno	0,33	2017	1999	18
59,50	2,16	1-Docoseno	0,87	2190	2194	-4
62,30	2,19	9-Tricoseno	2,10	2296	2315	-19
67,40	2,28	12-Pentacoseno	2,18	2496	2514	-18
75,20	2,82	Esqualeno	3,26	2832	2818	14
<b>Hidrocarbonetos olefinicos LTPRI</b>			<b>9,32</b>	<b>6 picos</b>		
43,80	1,98	C17	0,13	1692	-	-
47,30	2,01	C18	0,28	1791	-	-
53,70	2,07	C20	0,70	1991	-	-
56,70	2,13	C21	1,39	2093	-	-
69,80	2,34	C26	1,91	2592	-	-
<b>Hidrocarbonetos olefinicos T.I.</b>			<b>4,40</b>	<b>5 picos</b>		
53,00	2,16	Tridecil ciclohexano	0,28	1969	1973	-4
59,10	2,25	Pentadecil ciclohexano	0,52	2176	2172	4
<b>Hidrocarbonetos ciclicos LTPRI</b>			<b>0,80</b>	<b>2 picos</b>		
62,50	2,49	Hexadecil benzeno	0,53	2304	2285	19
67,80	2,58	(3-octil-undecil) benzeno	0,54	2512	2519	-7
<b>Hidrocarbonetos aromáticos LTPRI</b>			<b>1,07</b>	<b>2 picos</b>		
37,80	2,91	C2 bifenil	0,29	1530	-	-
<b>Hidrocarbonetos aromáticos T.I.</b>			<b>0,29</b>	<b>1 pico</b>		
49,60	2,10	<i>trans</i> -9-hexadecen-1-ol	0,31	1863	1868	-5
50,20	2,25	1-hexadecanol	0,91	1881	1868	13
50,30	2,07	14-metil-8-hexadecen-1-ol	0,43	1884	1898	-14
51,90	2,22	1-heptadecanol	0,16	1934	1954	-20
56,00	2,19	1-octadecanol	0,60	2069	2053	16
57,20	2,10	2-hexadecil-oxi etanol	0,73	2110	2129	-19
61,10	2,46	1,3,12-nonadecatrieno-5,14-diol	0,36	2250	2241	9
61,80	2,25	1-heneicosanol	1,36	2277	2280	-3
62,80	2,16	2-octadecil-óxi etanol	1,02	2315	2328	-13
64,90	2,25	1-docosanol	2,24	2393	2379	14
77,50	2,67	1-heptacosanol	1,08	2931	2949	-18



77,90	2,73	1-heptacosanol	1,20	2946	2948	-2
<b>Álcoois LTPRI</b>			<b>10,40</b>	<b>12 picos</b>		
45,20	1,95	C6 decanol	0,33	1731	-	-
47,10	2,01	C6 decanol	0,20	1786	-	-
48,90	2,04	C1 hexadecanol	0,30	1841	-	-
49,10	2,01	C1 hexadecanol	0,18	1847	-	-
53,20	2,31	C3 tetradecatrienol	0,40	1975	-	-
53,50	2,10	Heptadecanol	0,48	1984	-	-
59,30	2,13	Nonadecanol	0,73	2183	-	-
65,50	2,25	Tricosanol	0,49	2417	-	-
65,80	2,46	Octadecenilóxi etanol	0,69	2429	-	-
68,30	2,52	Octadecenilóxi etanol	0,26	2532	-	-
72,10	2,40	Pentacosanol	1,89	2696	-	-
74,50	2,58	Hexacosanol	0,48	2800	-	-
76,60	2,67	Hexacosanol	2,10	2896	-	-
79,20	2,91	Heptacosanol	2,09	2996	-	-
<b>Álcoois T.I.</b>			<b>10,61</b>	<b>14 picos</b>		
39,00	2,19	Ácido undecanóico	0,24	1561	1561	0
39,90	3,12	Ácido 4-hidróxi benzenopropanóico	0,21	1584	1569	15
44,70	3,21	Ácido 3-(2,3-dimetoxi fenil) 2-propenóico	0,15	1718	1735	-17
46,10	2,25	Ácido pentadecanóico	0,18	1872	1869	3
49,10	3,27	Ácido 3-[4-(acetil-oxi)-3-metóxi fenil] 2-propenóico	0,40	1848	1836	12
52,70	2,34	Ácido hexadecanóico	0,63	1960	1957	3
58,60	2,82	Ácido 9,12-octadecadienóico	0,32	2159	2157	2
<b>Ácidos carboxílicos LTPRI</b>			<b>2,13</b>	<b>7 picos</b>		
42,60	2,58	Ester metil 3-oxo-2-pentil ciclopentanoacético	0,11	1659	1657	2
<b>Éster LTPRI</b>			<b>0,11</b>	<b>1 pico</b>		
37,80	2,64	C4 hidróxi benzoato	0,20	1530	-	-
<b>Éster T.I.</b>			<b>0,20</b>	<b>1 pico</b>		
24,90	2,64	Dihidro benzofurano	0,56	1218	1224	-6
<b>Éter LTPRI</b>			<b>0,56</b>	<b>1 pico</b>		
32,90	3,09	4-hidróxi-3-metóxi benzaldeído (vanilina)	0,43	1403	1406	-3
42,30	3,33	1-hidróxi-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-8-carboxaldeído	0,10	1651	1656	-5
50,20	2,25	14-hexadecenal	0,91	1881	1868	13
67,00	2,37	1-heneicosil formato	1,32	2479	2472	7
<b>Aldeidos LTPRI</b>			<b>2,76</b>	<b>4 picos</b>		
34,50	3,15	4-hidróxi acetofenona	0,20	1445	1442	3
42,50	3,15	4-(4-hidróxi-3-metóxi fenil) 2-butanona	0,17	1656	1653	3
45,60	3,39	1-(4-hidróxi-3,5-dimetóxi fenil) etanona	0,56	1744	1741	3
49,10	2,16	6,10,14-trimetil 2-pentadecanona	0,51	1847	1846	1
50,90	2,25	2-heptadecanona	0,39	1903	1910	-7
58,00	2,49	2-hidróxi ciclopentadecanona	0,67	2138	2158	-20
<b>Cetonas LTPRI</b>			<b>2,51</b>	<b>6 picos</b>		
36,40	3,09	Metóxi hidróxi acetofenona	0,61	1494	-	-
38,10	4,17	C3 dihidróxi cicloheptatrienona	0,40	1538	-	-
38,10	3,09	C6 hidróxi metóxi propanona	0,27	1538	-	-
40,50	2,34	C4 benzofuranona	0,14	1600	-	-



41,30	3,63	C2 dimetóxi benzofuranona	0,17	1623	-	-
48,60	3,33	C4 metóxi indanona	0,53	1832	-	-
<b>Cetonas T.I.</b>			<b>2,13</b>	<b>6 picos</b>		
44,70	3,60	Fenil hidrazona furaldeído	0,27	1718	1730	-12
<b>Nitrogenado LTPRI</b>			<b>0,27</b>	<b>1 pico</b>		
56,40	2,55	C18 amida	0,33	2083	-	-
<b>Nitrogenado T.I.</b>			<b>0,33</b>	<b>1 pico</b>		
<b>Total LTPRI</b>			<b>62,94</b>	<b>78 picos</b>		
<b>Total tentativamente</b>			<b>37,06</b>	<b>55 picos</b>		
<b>Total</b>			<b>133 picos</b>			

<sup>1</sup>t<sub>R</sub><sup>a</sup>: tempo de retenção na primeira dimensão em minutos <sup>2</sup>t<sub>R</sub><sup>b</sup>: tempo de retenção na segunda dimensão em segundos LTPRI<sup>c</sup>: índice de retenção: calc = calculado para cada compost usando coluna OV-5; teor. = referente à literatura (NIST) usando a mesma coluna; Δ<sub>calc-teor</sub> = diferença entre o índice de retenção linear calculado e o teórico T.I.<sup>d</sup>: Picos não confirmados por LTPRI

**Tabela B4:** Identificação tentativa dos picos de compostos da Fração F45 usando LTPRI e comparação com a literatura, analisado por GCxGC/qMS.

<sup>1</sup> t <sub>R</sub> <sup>a</sup>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub> <sup>b</sup>	Nome composto	Vol %	LTPRI <sup>c</sup>		
				Calc.	Teor.	Δ <sub>calc-teor</sub>
18,80	2,31	2-metil fenol	0,20	1072	1079	-7
22,60	2,43	4-etil fenol	0,15	1164	1156	8
22,70	2,43	2-etil fenol	0,15	1166	1175	-9
24,00	2,67	1,2-Benzenodiol	1,60	1198	1197	1
26,40	2,58	4-(2-propenil) fenol	0,08	1254	1254	0
26,90	2,82	3-metóxi-1,2-benzenodiol	0,36	1266	1268	-2
27,20	4,08	1,3-benzenodiol	0,73	1273	1254	19
27,60	2,52	4-etil-2-metóxi fenol	0,13	1282	1285	-3
29,10	2,70	4-etenil-2-metóxi fenol	1,24	1317	1317	0
30,70	3,60	2,6-dimetóxi fenol	1,88	1354	1355	-1
30,70	2,73	2,5-dimetil-1,4-benzenodiol	0,22	1354	1348	6
33,10	2,64	2-metóxi-4-(1-propenil) fenol	0,20	1410	1428	-18
34,80	2,70	2-metóxi-4-(1-propenil) fenol	0,73	1454	1452	2
40,70	3,24	2,6-dimetóxi-4-(2-propenil) fenol	1,12	1606	1609	-3
<b>Fenóis LTPRI</b>			<b>8,80</b>	<b>14 picos</b>		
15,20	2,16	C0 fenol	0,18	-	-	-
31,00	2,58	C3 metóxi fenol	0,32	1361	-	-
26,80	2,73	C1 benzenodiol	0,46	1263	-	-
26,60	2,49	C3 fenol	0,31	1258	-	-
32,00	2,73	C2 fenol diol	0,74	1384	-	-
28,00	2,73	C1 benzenodiol	0,59	1291	-	-
28,90	2,70	C3 fenol	0,15	1312	-	-
30,70	2,97	C0 dimetóxi fenol	0,30	1354	-	-
30,20	2,73	C3 fenol	0,36	1342	-	-
44,30	3,06	C3 dimetóxi fenol	0,42	1706	-	-
44,30	3,87	C3 dimetóxi fenol	1,04	1707	-	-
35,20	4,17	C3 metóxi fenol	0,13	1465	-	-
34,80	3,15	C4 fenol	0,32	1454	-	-

27,30	3,06	C0 benzenodiol (hidroquinona)	0,34	1275	-	-
<b>Fenóis T.I.<sup>d</sup></b>			<b>5,66</b>	<b>14 picos</b>		
22,70	3,27	Sucrose	1,15	1084	-	-
24,70	3,99	Dianidro manitol	0,25	1285	-	-
24,70	3,18	Dianidro glucopiranoose	1,52	1208	-	-
25,20	3,21	Anidro galactosano	0,51	1213	-	-
25,50	3,15	Anidro manosano	0,88	1217	-	-
26,20	3,30	Deóxi galactose	0,86	1225	-	-
26,40	3,36	Anidro manosano	0,16	1227	-	-
26,60	3,39	Metil ribofuranosídeo	1,54	1230	-	-
27,30	3,18	Lixose	0,56	1238	-	-
28,40	3,24	Diacetil ribopiranoose	0,34	1251	-	-
28,50	3,15	Metil ribopiranosídeo	0,51	1252	-	-
28,80	3,09	Diacetil ribopiranoose	0,33	1255	-	-
31,30	3,57	Alose	0,87	1284	-	-
36,90	3,87	Anidro glucopiranoose (Levoglucoosano)	27,64	1455	-	-
38,30	3,42	Altrosano	2,56	1473	-	-
38,80	3,81	Manose	0,47	1479	-	-
40,30	3,81	Anhidro galactofuranose	1,02	1498	-	-
40,30	3,48	Glucopiranoose galactopiranosil	1,15	1698	-	-
40,60	3,96	Anidro glucofuranose	0,40	1605	-	-
41,20	3,96	Ácido deóxi manônico	0,28	1621	-	-
<b>Derivados de açúcares T.I.</b>			<b>43,00</b>	<b>20 picos</b>		
32,60	1,83	<i>n</i> -Tetradecano	0,04	1399	1400	-1
40,40	1,92	<i>n</i> -Hexadecano	0,09	1599	1600	-1
44,10	1,95	<i>n</i> -Heptadecano	0,08	1700	1700	0
47,50	1,98	<i>n</i> -Octadecano	0,12	1797	1800	-3
50,80	2,01	<i>n</i> -Nonadecano	0,13	1900	1900	0
53,90	2,04	<i>n</i> -Eicosano	0,16	1997	2000	-3
56,70	2,13	<i>n</i> -Heneicosano	0,41	2093	2100	-7
59,70	2,13	<i>n</i> -Docosano	0,26	2197	2200	-3
62,40	2,16	<i>n</i> -Tricosano	0,26	2300	2300	0
64,90	2,25	<i>n</i> -Tetracosano	0,72	2393	2400	-7
67,50	2,25	<i>n</i> -Pentacosano	0,25	2500	2500	0
69,90	2,31	<i>n</i> -Hexacosano	0,17	2596	2600	-4
72,20	2,34	<i>n</i> -Heptacosano	0,35	2700	2700	0
74,40	2,46	<i>n</i> -Octacosano	0,56	2796	2800	-4
76,70	2,61	<i>n</i> -Nonacosano	0,59	2900	2900	0
82,10	3,15	<i>n</i> -Hentriacontano	0,54	3100	3100	0
85,50	3,60	<i>n</i> -Dotriacontano	0,12	3194	3200	-6
89,70	3,99	<i>n</i> -Tritriacontano	0,40	3300	3300	0
46,00	1,89	2-metil heptadecano	0,12	1754	1765	-11
<b>Hidrocarbonetos alifáticos LTPRI</b>			<b>5,36</b>	<b>19 picos</b>		
44,50	1,89	C18	0,06	1711	-	-
56,80	2,10	C21	0,22	2097	-	-
<b>Hidrocarbonetos alifáticos T.I.</b>			<b>0,29</b>	<b>2 picos</b>		
50,60	2,0400002	1-Nonadeceno	0,19	1894	1895	-1
59,50	2,1600002	1-Docoseno	0,44	2190	2196	-6
<b>Hidrocarbonetos olefinicos LTPRI</b>			<b>0,63</b>	<b>2 picos</b>		
43,80	1,9800002	C17	0,07	1692	-	-

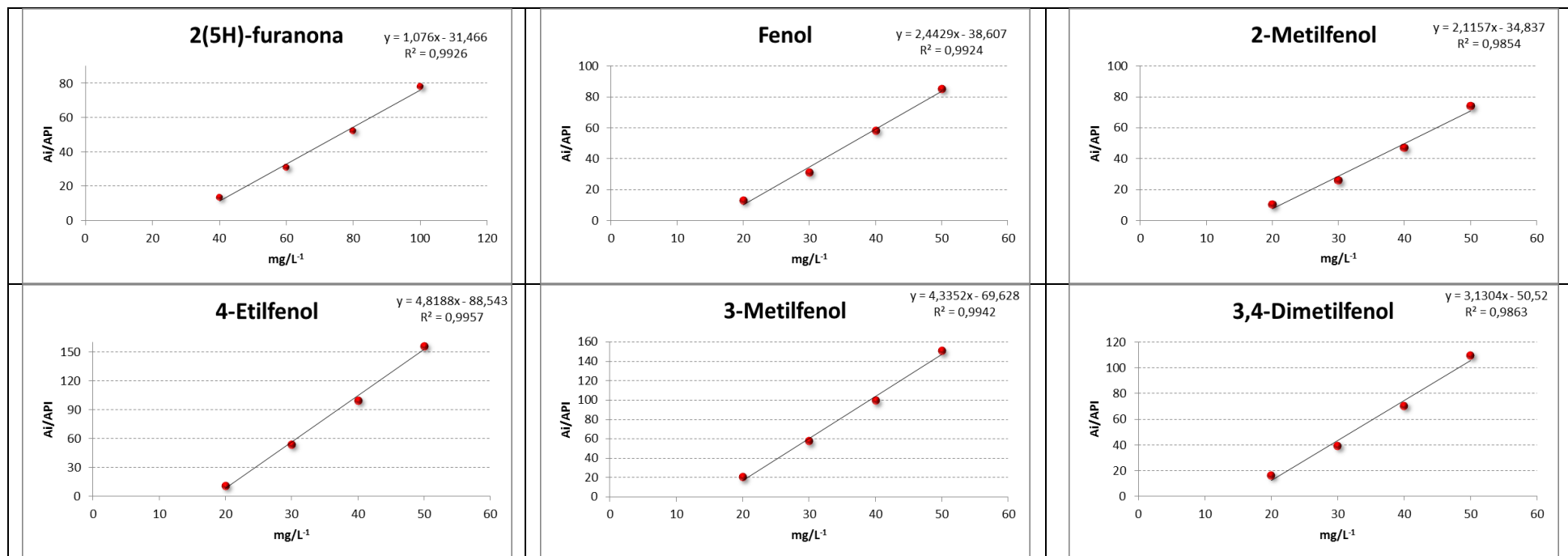
47,30	2,0100002	C18	0,22	1791	-	-
69,80	2,3400002	C26	0,41	2592	-	-
75,20	2,8200003	C30	0,24	2832	-	-
<b>Hidrocarbonetos olefinicos T.I.</b>			<b>0,95</b>	<b>4 picos</b>		
50,20	2,07	14-metil-8-hexadecen-1-ol	0,14	1881	1898	-17
53,70	2,10	1-Octadecanol	0,25	1991	2005	-14
62,30	2,19	1-Eicosanol	0,70	2296	2292	4
35,60	2,13	1-Dodecanol	0,16	1475	1457	18
<b>Álcoois LTPRI</b>			<b>1,24</b>	<b>4 picos</b>		
34,70	2,85	C6 dimetóxi metanol	2,12	1450	-	-
45,20	1,95	Hexadecanol	0,20	1731	-	-
67,40	2,28	Tetracosanol	0,47	2496	-	-
72,10	2,40	Pentacosanol	0,28	2696	-	-
<b>Álcoois T.I.</b>			<b>3,07</b>	<b>4 picos</b>		
21,20	2,31	Ácido 5-metóxi-5-oxo pentanóico (isômero)	0,15	1130	1141	-11
21,70	2,34	Ácido 5-metóxi-5-oxo pentanóico	0,11	1142	1141	1
22,40	2,49	Ácido benzóico	0,16	1159	1150	9
<b>Ácidos carboxílicos LTPRI</b>			<b>0,42</b>	<b>3 picos</b>		
17,90	2,43	Ácido oxo pentanóico	0,30	1051	-	-
19,70	2,40	Ácido metóxi-oxo butanóico	0,81	1094	-	-
<b>Ácidos carboxílicos T.I.</b>			<b>1,11</b>	<b>2 picos</b>		
37,70	2,67	C2 etóxi benzoato	0,28	1528	-	-
39,90	3,12	C1 hidróxi fenil propanoato	0,82	1585	-	-
42,50	3,36	C1 hidróxi fenil propenoato	0,27	1656	-	-
45,90	3,39	C1 hidróxi fenil propenoato	1,25	1752	-	-
49,00	3,30	C1 hidróxi metóxi fenil propenoato	1,00	1844	-	-
<b>Esteres T.I.</b>			<b>3,62</b>	<b>5 picos</b>		
24,90	2,64	2,3-dihidro Benzofurano	1,63	1219	1224	-5
<b>Éter LTPRI</b>			<b>1,63</b>	<b>1 pico</b>		
28,00	3,81	C2 dioxolano	0,87	1291	-	-
28,20	3,75	C2 dioxolano	0,65	1305	-	-
29,30	3,75	Hidróxi dioxolano	0,71	1322	-	-
29,40	3,69	Hidróxi dioxolano	0,43	1324	-	-
30,40	2,76	C6 dihidro furano	0,11	1347	-	-
37,80	2,88	C1 trimetóxi benzeno	0,42	1531	-	-
<b>Éter T.I.</b>			<b>3,20</b>	<b>6 picos</b>		
32,80	3,12	4-hidróxi-3-metóxi benzaldeído (Vanilina)	0,72	1402	1412	-10
32,80	3,15	3-hidróxi-4-metóxi benzaldeído (Isovanilina)	0,57	1402	1412	-10
32,80	4,26	3-hidróxi-4-metóxi benzaldeído	0,21	1403	1392	11
42,90	3,51	4-hidróxi-3,5-dimetóxi benzaldeído	1,36	1667	1670	-3
<b>Aldeídos LTPRI</b>			<b>2,87</b>	<b>4 picos</b>		
31,10	4,23	Hidróxi benzaldeído	0,17	1363	-	-
31,20	3,09	Hidróxi benzaldeído	1,18	1382	-	-
41,20	2,88	C1 dimetóxil acetal benzaldeído	0,28	1620	-	-
44,90	3,60	C3 hidróxi benzaldeído	0,15	1724	-	-
65,80	2,46	Hexadecanal	0,34	2429	-	-
68,30	2,52	Octadecanal	0,45	2532	-	-
70,70	2,55	Octadecenal	0,22	2632	-	-

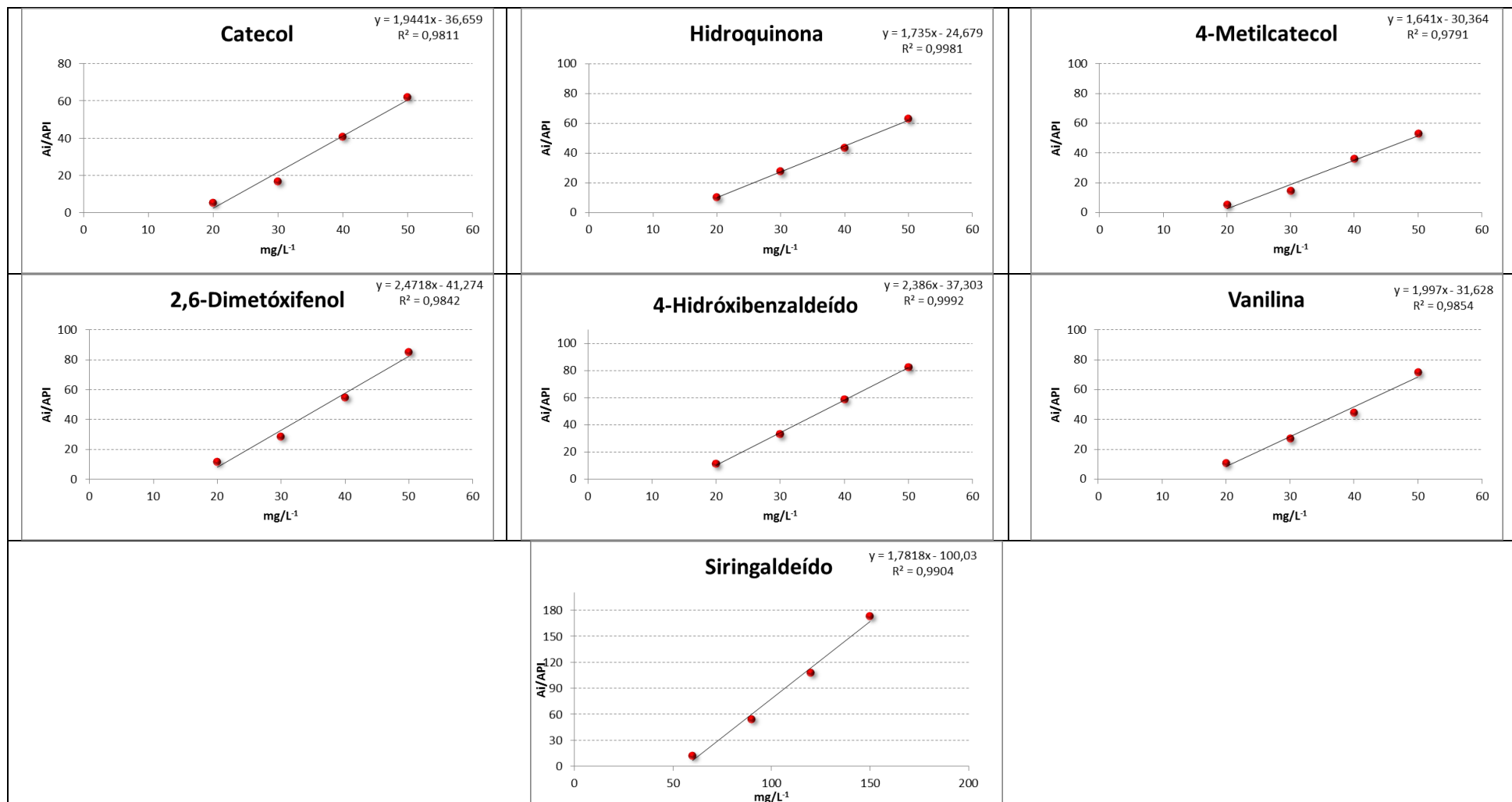
73,40	3,03	Octadecenal	0,28	2753	-	-
<b>Aldeídos T.I.</b>			<b>3,08</b>		<b>8 picos</b>	
16,90	2,37	3-metil-1,2 ciclopentanodiona	0,61	1026	1043	-17
21,20	3,24	5-acetildihidro-2(3H)-furanona	0,17	1124	1122	2
34,40	3,18	4-hidróxi acetofenona	0,36	1444	1442	2
36,40	3,09	(3-hidróxi-4-metóxi) acetofenona	1,25	1495	1491	4
38,00	4,23	1-(4-hidróxi-3-metóxfenil) 2-propanona	0,37	1536	1538	-2
38,10	3,09	1-(4-hidróxi-3-metóxfenil) 2-propanona	0,44	1539	1538	1
45,50	3,42	(4-hidróxi-3,5-dimetóxi) acetofenona	1,12	1741	1741	0
<b>Cetonas LTPRI</b>			<b>4,32</b>		<b>7 picos</b>	
13,30	2,58	Furanona	0,20	-	-	-
13,40	2,19	C1 ciclopentanona	0,37	-	-	-
20,70	2,43	C2 hidróxi ciclopentenona	0,14	1118	-	-
20,90	3,69	C1 furanodiona	0,21	1124	-	-
22,20	3,36	Dihidro piranona	0,07	1154	-	-
22,40	3,57	Hidróxi dihidro furanona	0,80	1159	-	-
23,80	3,57	C1 hidróxi dihidro furanona	0,21	1193	-	-
23,80	3,51	C3 dihidro furanona	0,69	1193	-	-
32,50	4,14	Hidróxi acetofenona	0,20	1396	-	-
32,60	3,06	Hidróxi acetofenona	0,10	1398	-	-
36,30	4,23	Hidróxi metóxi acetophenona	0,84	1493	-	-
37,10	3,18	Dihidróxi acetofenona	0,40	1513	-	-
37,30	3,12	C1 hidróxi acetofenona	0,24	1518	-	-
40,90	3,66	Hidróxi indanona	0,30	1612	-	-
41,30	3,63	Hidróxi indanona	0,45	1623	-	-
43,30	3,78	Hidróxi indanona	0,26	1679	-	-
46,80	3,42	C6 trihidróxi pentanona	1,68	1778	-	-
48,30	3,39	C6 hidróxi metóxi butenona	0,60	1823	-	-
<b>Cetonas T.I.</b>			<b>7,75</b>		<b>18 picos</b>	
59,10	2,85	Hexadecanamida	0,41	2176	2182	-6
<b>Nitrogenado LTPRI</b>			<b>0,41</b>		<b>1 pico</b>	
64,10	3,21	C18 amida insat.	2,32	2364	-	-
64,70	2,91	C18 amida	0,28	2386	-	-
<b>Nitrogenado T.I.</b>			<b>2,60</b>		<b>2 picos</b>	
<b>Total LTPRI</b>			<b>25,68</b>		<b>55 picos</b>	
<b>Total tentativamente</b>			<b>74,32</b>		<b>85 picos</b>	
<b>Total</b>					<b>140 picos</b>	

<sup>1</sup>t<sub>R</sub><sup>a</sup>: tempo de retenção na primeira dimensão em minutos <sup>2</sup>t<sub>R</sub><sup>b</sup>: tempo de retenção na segunda dimensão em segundos LTPRI<sup>c</sup>: índice de retenção: calc = calculado para cada compost usando coluna OV-5; teor. = referente à literatura (NIST) usando a mesma coluna; Δ<sub>calc-teor</sub> = diferença entre o índice de retenção linear calculado e o teórico T.I.<sup>d</sup>: Picos não confirmados por LTPRI

## ANEXO C

## Curvas analíticas obtidas para a determinação quantitativa por GC/qMS

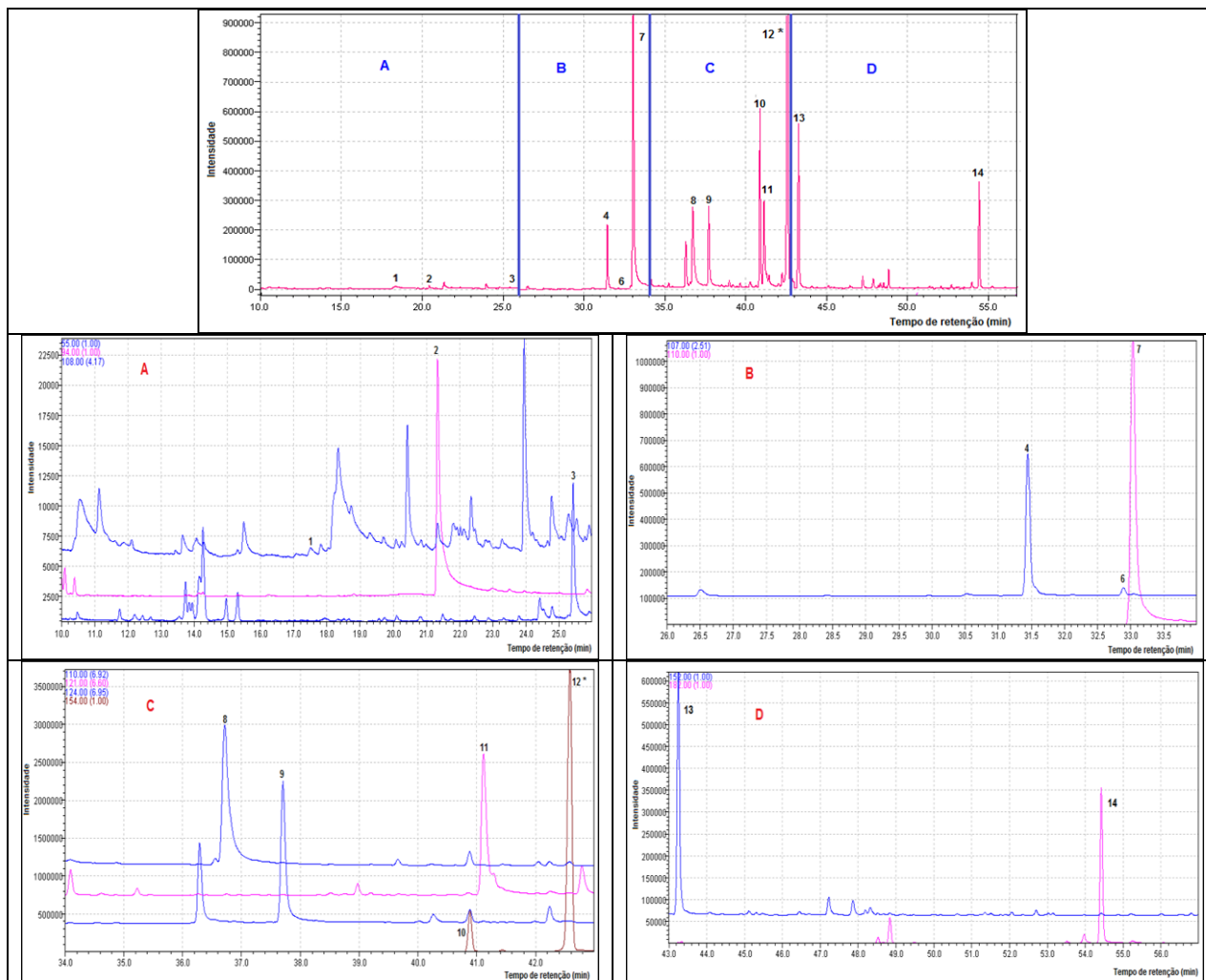




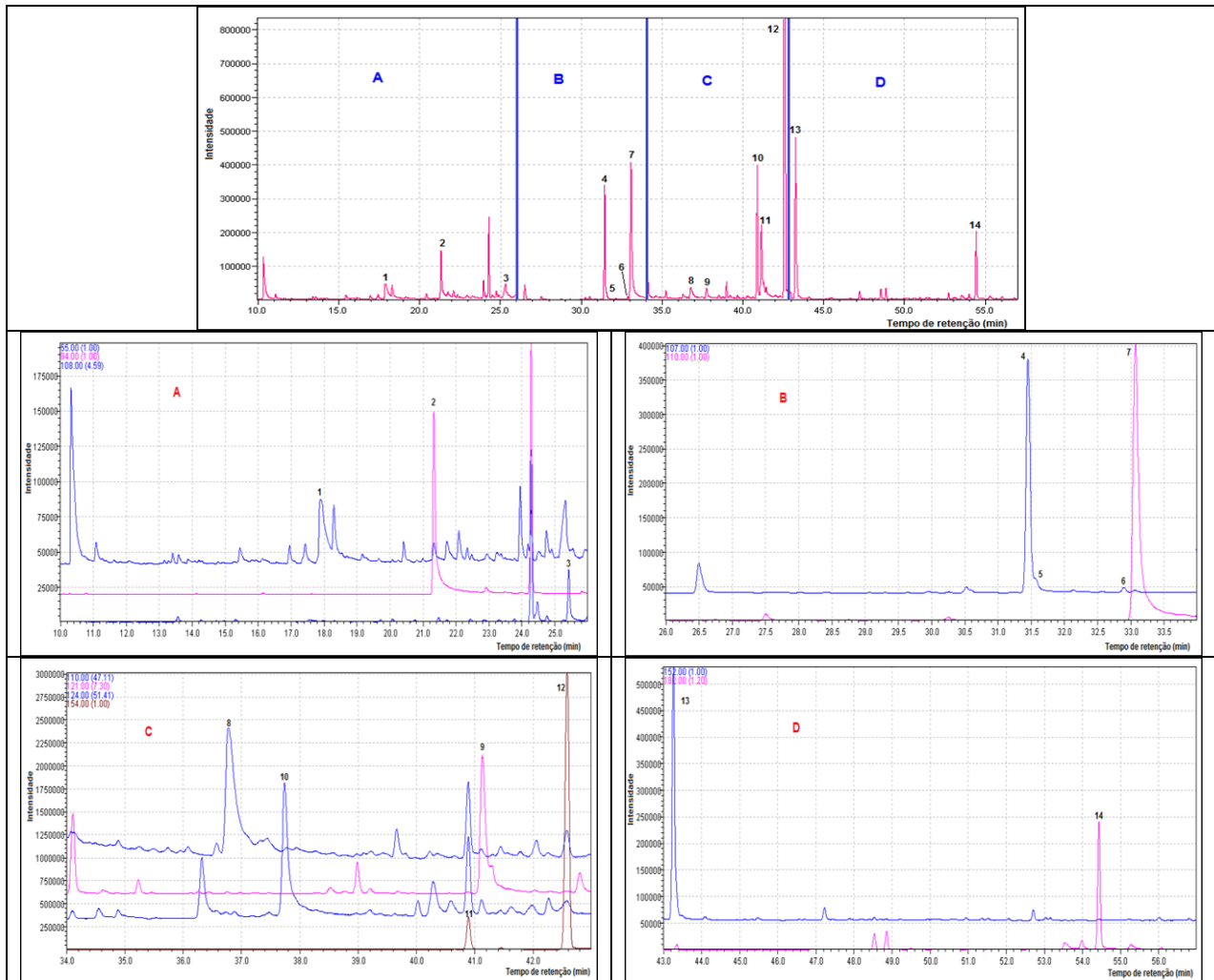
**Figura C.** Curvas analíticas obtidas para os compostos padrões determinados por GC/qMS. Condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.2.

## ANEXO D

Cromatogramas referentes as frações F4, F5 e bio-óleo, respectivamente, divididos em faixas, utilizando íons específicos na análise quantitativa por GC/qMS

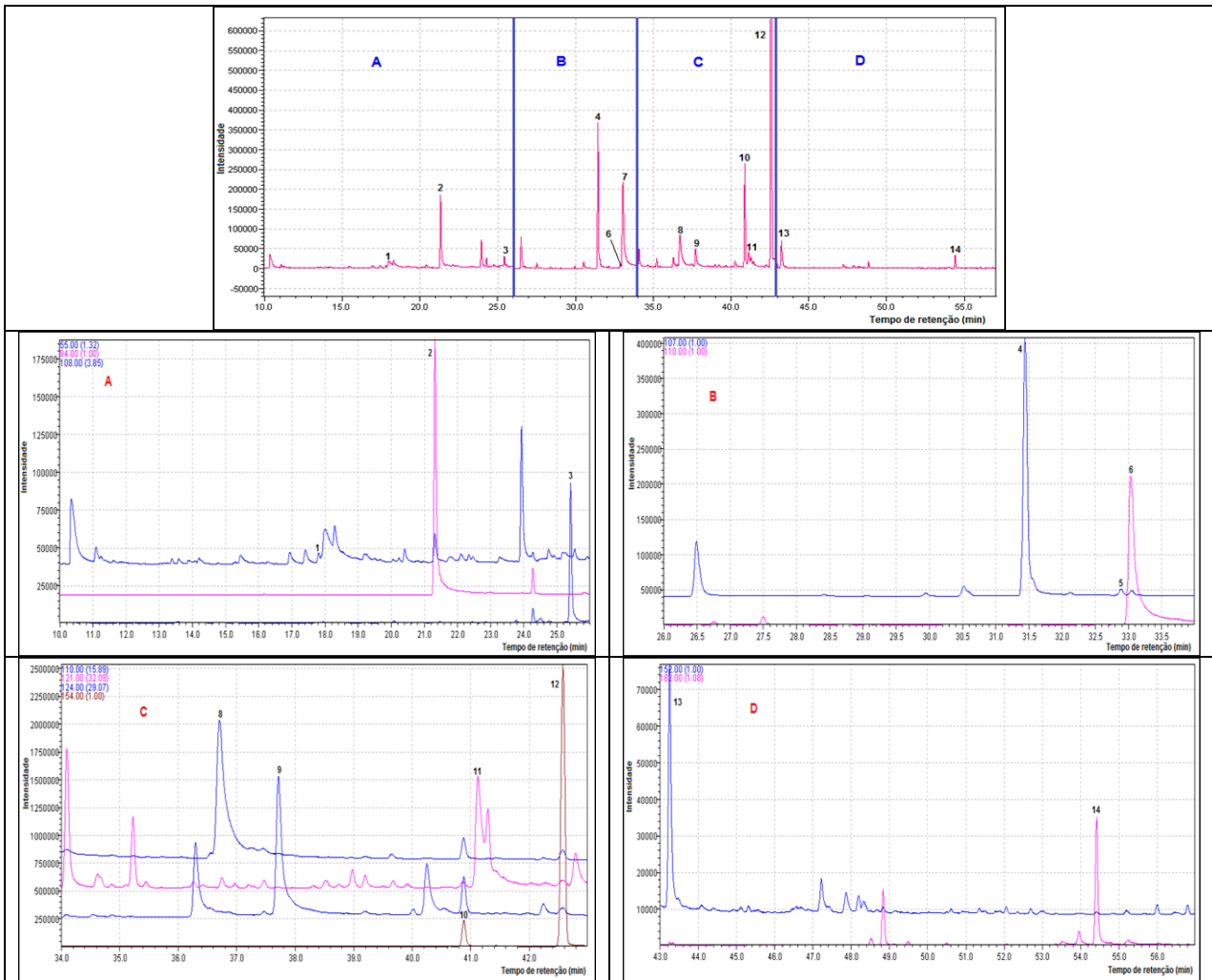


**Figura D1:** Cromatograma obtido do monitoramento de íons (GC/qMS modo de varredura SIM) para a fração F4 com o padrão interno (Bifenila). As regiões A, B, C e D estão ampliadas para melhor visualização da separação entre os compostos. *Identificação dos picos de acordo com a Tabela II e condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.2.*



**Figuras D2.** Cromatograma obtido do monitoramento de íons (GC/qMS modo SIM) para a fração F5 com o padrão interno (Bifenila). As regiões A, B, C e D estão ampliadas para melhor visualização da separação entre os compostos. *Identificação dos picos de acordo com a Tabela II e condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.2.*





**Figura D3.** Cromatograma obtido do monitoramento de íons (GC/qMS modo SIM) para o bio-óleo com o padrão interno (Bifenila). As regiões A, B, C e D estão ampliadas para melhor visualização da separação entre os compostos. *Identificação dos picos de acordo com a Tabela II e condições cromatográficas descritas no item 3.7.1.2.*