

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

DÉBORA TOMASINI

**CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS OBTIDOS POR
PIRÓLISE DE BIOMASSAS UTILIZANDO TÉCNICAS
CROMATOGRÁFICAS BIDIMENSIONAIS ABRANGENTES**

Porto Alegre, setembro de 2015

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

DÉBORA TOMASINI

**CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS OBTIDOS POR
PIRÓLISE DE BIOMASSAS UTILIZANDO TÉCNICAS
CROMATOGRÁFICAS BIDIMENSIONAIS ABRANGENTES**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do Grau de Doutora em Química

Prof^ª. Dr^ª. Elina Bastos Caramão

Orientadora

Porto Alegre, setembro de 2015

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

A presente tese foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações, as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos e corpo do texto, no período entre 04/2011 a 08/2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão, e no *Dipartimento di Scienze del Farmaco e Prodotti per la Salute*, na *Università degli Studi di Messina* - Itália, sob co-orientação dos Professores Doutores Paola Dugo e Luigi Mondello.

Prof^a Dr^a Elina Bastos Caramão
Orientadora

Débora Tomasini
Doutoranda

“É justamente a possibilidade de realizar um sonho que torna a vida interessante”

Paulo Coelho (O Alquimista).

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pela proteção, pelas oportunidades em meu caminho e dificuldades que enfrentei, pois aprendi a seguir mais forte e jamais desistir.

Agradeço aos meus pais e ao meu irmão por serem eternamente meu porto seguro, por confiarem em mim e estarem sempre prontos quando eu precisei.

À minha orientadora, Professora Dr^a Elina B. Caramão, por ter aceitado me orientar, por toda a aprendizagem que eu tive ao longo destes últimos anos, pela paciência, pela convivência, enfim, muito obrigada por ter me dado a oportunidade de desenvolver este trabalho!

Às Professoras do grupo, Rosângela Jacques e Claudia Zini, pelos aprendizados nas técnicas de cromatografia. Agradeço à Professora Rosângela também pelas colaborações na minha banca de qualificação.

Às Professoras Maria Regina Rodrigues e Maria Inês Melecchi, e ao Professor Marco Ferrão pelas colaborações na banca de qualificação. E também à banca examinadora da defesa deste trabalho: Professoras Maria Inês, Rosângela e Claudia e ao Prof. Pedro Sanches pelas colaborações.

À Professora Paola Dugo pela oportunidade de realizar meu doutorado sanduíche junto ao seu grupo de pesquisa e ao Professor Luigi Mondello por permitir que eu utilizasse mais de uma técnica em seu laboratório para minhas análises. Foram muitos aprendizados, obrigada.

Aos amigos e colegas do laboratório, em especial: Bruna Onorevoli, Maria Elisabete Machado, Marcelo Migliorini, Tiago Schena, Carmem Primaz, Eliane Lazzari e Daniela Dal Molin, por terem me auxiliado em diversos momentos no desenvolvimento do trabalho. Agradeço também à Bruna, Elisabete, Marcelo, Daniela e à Isadora Dalla Vecchia por compartilharem comigo muitos momentos bons (e alguns difíceis também), obrigada pela amizade de vocês.

Aos demais colegas e amigos de laboratório, Silvana Aranda, Karine Nicolli, Fernando Fontanive, Janaína Barbará, Gabriela Maciel, Michele Cunha, Jaderson Shneider, Thiago Bjerk, Anaí Loreiro, Juliana Macedo, Allan Polidoro pela convivência e troca de aprendizagens.

Ao Mozart Daltro, pela grande ajuda nos processos de pirólise realizados na UNIT de Aracaju-SE.

Aos colegas da Universidade de Messina, em especial: Francesco Cacciola, Francesca Rigano e Marco Beccaria. Obrigada por toda a aprendizagem em LC, por me ensinarem muito sobre as técnicas que utilizamos e também pela amizade e momentos de descontração. Aos meus amigos e colegas do laboratório, que fizeram eu me sentir em casa durante o doutorado sanduíche: Simona Salivo, Elisa Grasso, Sebastiano Pantò, Mariosimone Zoccalli, Giusy Tripodo, Marina Russo, Mariarosa Maimone, Adriana Arigò, Ambra Albergamo, Veronica Inferrera, Antonio Zanotto, Flavio Franchina, Mariana Otteri.

Ao Gabriel Mazzi e a Gabriela Buglia, “i brasiliani a Italia”, além da Maria Elisabete que foi minha grande companheira em Messina, agradeço por tornarem o início da minha jornada no exterior de uma maneira tão agradável, e pelos momentos que juntos partilhamos.

Aos meus grandes amigos de longa data: Juli, Diego e Giovanni; e às minhas grandes amigas desde a época da FURG: Dani e Jacque. Obrigada pela amizade, pelos momentos convvidos, pelos conselhos e por estarem sempre ao meu lado.

À CAPES pelas bolsas de estudo, incluindo a do Programa de Doutorado Sanduíche, que foram muito importantes para o desenvolvimento do trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DESTE TRABALHO

Trabalhos publicados em anais de eventos

1. Tomasini, D.; Cacciola, F.; Rigano, F.; Sciarrone, D.; Donato, P.; Beccaria, M.; Caramão, E.B.; Dugo, P.; Mondello, L. Liquid Chromatography Methods for the Characterization of Aqueous Phase from Bio-oils. In: SIMCRO – Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins, Campos do Jordão, São Paulo, 2014.
2. Tomasini, D.; Cacciola, F.; Rigano, F.; Sciarrone, D.; Donato, P.; Beccaria, M.; Caramão, E.B.; Dugo, P.; Mondello, L. Complementary analytical liquid chromatography methods for the characterization of aqueous phase from pyrolysis of lignocellulosic biomasses. In: XV Congreso Latinoamericano de Cromatografía y Técnicas Afines, Bogotá, Colômbia, 2014.

Apresentação oral em eventos científicos

1. Tomasini, D.; Schena, T.; Bispo, M.D.; Krause, L.C.; Caramão, E. B. Characterization of Bio-oil from the Pyrolysis of Brazilian Coconut Fibers by GC×GC/TOFMS: Fractionation with Ion Exchange Resin. In: 38th International Symposium on Capillary Chromatography and 11th GCxGC Symposium, Riva Del Garda, Itália, 2013.

Artigos Completos Publicados em Periódicos Nacionais e Internacionais

1. Tomasini, D.; Cacciola, F.; Rigano, F.; Sciarrone, D.; Donato, P.; Beccaria, M.; Caramão, E.B.; Dugo, P.; Mondello, L. Complementary Analytical Liquid Chromatography Methods for the Characterization of Aqueous Phase from Pyrolysis of Lignocellulosic Biomasses. *Analytical Chemistry*, 2014, 86, 11255–11262.

Artigos Completos Submetidos em Periódicos Nacionais e Internacionais

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

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	<i>viii</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xi</i>
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	<i>xiii</i>
RESUMO	<i>xvi</i>
ABSTRACT	<i>xvii</i>
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 OBJETIVOS	4
1.1.1 Objetivo geral	4
1.1.2 Objetivos específicos	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 BIOMASSA	7
2.1.1 Fibra residual da casca do coco verde	11
2.1.2 Palha e bagaço da cana-de-açúcar	13
2.2 CONVERSÃO TÉRMICA DA BIOMASSA	14
2.2.1 Pirólise	15
2.3 PRINCIPAIS CONSTITUINTES E APLICAÇÕES DO BIO-ÓLEO	18
2.3.1 Fase aquosa do bio-óleo	21
2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE DO BIO-ÓLEO E DA FASE AQUOSA	23
2.4.1 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC)	24
2.4.2 Cromatografia líquida bidimensional abrangente (LC×LC)	27
2.4.3 Nano cromatografia líquida (NanoLC)	31
2.5 DESAFIOS DESTE TRABALHO	35
3 PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1 AMOSTRAS	38
3.2 MATERIAIS E REAGENTES	38
3.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	39
3.4 PROCESSOS DE PIRÓLISE	39
3.4.1 Pirólise da Fibra da Casca de Coco Verde em reator de quartzo	39
3.4.2 Pirólise das três biomassas em reator de aço inox, Modelo SDSLL	41
3.5 FRACIONAMENTO DO BIO-ÓLEO DA FIBRA DA CASCA DE COCO VERDE	43
3.5.1 Preparação da resina utilizada	43
3.5.2 Fracionamento da amostra	43

3.6 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	44
3.6.1 Análises por GC×GC/TOFMS	44
3.6.1.1 Preparação das amostras	44
3.6.1.2 Instrumentação e condições cromatográficas	44
3.6.1.3 Processamento de dados e classificação dos compostos	45
3.6.2 Análises por LC×LC-PDA-MS	47
3.6.2.1 Preparação das amostras	47
3.6.2.2 Instrumentação e condições cromatográficas	47
3.6.3 Análises por NanoLC-EI-MS	48
3.6.3.1 Preparação das amostras	49
3.6.3.2 Instrumentação e condições cromatográficas	49
3.7 RESUMO DA PARTE EXPERIMENTAL	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS BIOMASSAS ESTUDADAS	52
4.2 PRIMEIRA PARTE: PIRÓLISE DA FIBRA DE COCO VERDE EM REATOR DE QUARTZO, FRACIONAMENTO DO BIO-ÓLEO OBTIDO E CARACTERIZAÇÃO POR GC×GC/TOFMS	54
4.2.1 Rendimentos da pirólise da fibra de coco em reator de quartzo	54
4.2.2 Rendimentos da etapa de fracionamento do bio-óleo da fibra de coco	55
4.2.3 Análises cromatográficas do bio-óleo da fibra de coco, suas frações e extrato orgânico da fase aquosa por GC×GC/TOFMS	56
4.2.3.1 Bio-óleo da fibra de coco	62
4.2.3.2 Fração de hexano do bio-óleo	70
4.2.3.3 Fração de éter etílico do bio-óleo	72
4.2.3.4 Extrato orgânico da fase aquosa	74
4.2.4 Resumo dos resultados semi-quantitativos do bio-óleo da fibra de coco, suas frações e do extrato orgânico da fase aquosa obtidos na primeira parte do trabalho	76
4.3 SEGUNDA PARTE: PIRÓLISE DAS BIOMASSAS DA FIBRA DE COCO VERDE, PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR E BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR DE AÇO INOX: CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS POR GC×GC/TOFMS	78
4.3.1 Pirólise das biomassas em reator de aço inox, Modelo SDSLL	78
4.3.2 Caracterização cromatográfica dos bio-óleos obtidos em reator de aço inox utilizando GC×GC/TOFMS	80
4.4 TERCEIRA PARTE: CARACTERIZAÇÃO DAS FASES AQUOSAS OBTIDAS DAS PIRÓLISES DAS BIOMASSAS DA FIBRA DE COCO VERDE, PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR E BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO NanoLC-EI-MS E LC×LC-PDA-APCI-MS	93

4.4.1 Caracterização das fases aquosas utilizando NanoLC-EI-MS	93
4.4.2 Caracterização das fases aquosas utilizando LC×LC-PDA-APCI-MS	98
4.4.3 Comparação entre as análises por NanoLC-EI-MS e LC×LC-PDA-APCI-MS	106
4.5 RESUMO DOS RESULTADOS PARA OS BIO-ÓLEOS E FASES AQUOSAS OBTIDOS EM REATOR DE AÇO INOX	107
5 CONCLUSÕES	110
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
7 ANEXOS	124
ANEXO A: IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS	124
ANEXO B: INSTRUMENTAÇÃO DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA UTILIZADA	177

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1	Esquema representativo dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica	8
Fig. 2	Representação esquemática da parede celular com a localização dos principais componentes da biomassa	9
Fig. 3	Estruturas químicas dos constituintes da celulose, hemicelulose e lignina	10
Fig. 4	Coqueiro, estrutura do fruto e fibra de coco	12
Fig. 5	Cana-de-açúcar e bagaço da cana-de-açúcar	13
Fig. 6	Esquema de formação de alguns compostos a partir da pirólise da biomassa lignocelulósica	18
Fig. 7	Construção da representação gráfica gerada por um sistema de GC×GC	26
Fig. 8	Sistema típico de LC×LC e válvulas de comutação de alta pressão	29
Fig. 9	Visualização esquemática da interface direta de NanoLC-EI-MS	35
Fig. 10	Esquema do forno de pirólise acoplado ao reator de quartzo	40
Fig. 11	Esquema do pirolisador de aço inox, modelo SDSLL	42
Fig. 12	Organograma do procedimento experimental desenvolvido	50
Fig. 13	Termogramas das biomassas da fibra de coco, palha da cana-de-açúcar e bagaço da cana de açúcar	53
Fig. 14	Diagrama em cores 3D para análise por GC×GC/TOFMS do bio-óleo da fibra de coco; extrato orgânico da fase aquosa; fração do bio-óleo em hexano e fração do bio-óleo em éter acidificado	57
Fig. 15	Diagrama de cores bidimensional para análise por GC×GC/TOFMS das frações em hexano e éter do bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de quartzo	59
Fig. 16	Diagrama de cores bidimensional para a análise por GC×GC/TOFMS do bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de quartzo	62
Fig. 17	Exemplo de deconvolução espectral	63
Fig. 18	Distribuição percentual dos compostos majoritários no bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de quartzo	64
Fig. 19	Distribuição de classes dos compostos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco, de acordo com a área percentual e com o percentual de picos	65
Fig. 20	Gráficos de dispersão para os fenóis tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco	66
Fig. 21	Gráficos de dispersão para as classes de cetonas tentativamente identificadas no bio-óleo da fibra de coco	67
Fig. 22	Gráfico de dispersão para os ácidos e ésteres tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco	69

Fig. 23	Gráfico de dispersão para os hidrocarbonetos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco	69
Fig. 24	Gráfico de dispersão para classes majoritárias dos compostos tentativamente identificados na fração de hexano do bio-óleo da fibra de coco	72
Fig. 25	Gráfico de dispersão para classes majoritárias dos compostos tentativamente identificados na fração de éter acidificado do bio-óleo da fibra de coco	74
Fig. 26	Diagrama de cores bidimensional para a análise por GC×GC/TOFMS do extrato orgânico da fase aquosa do bio-óleo da fibra de coco	75
Fig. 27	Percentual de picos tentativamente identificados, de acordo com as classes químicas, para o bio-óleo da fibra de coco, suas frações em hexano e éter acidificado, e extrato orgânico da fase aquosa	76
Fig. 28	Percentual em área das classes químicas dos compostos tentativamente identificados nas amostras de bio-óleo da fibra de coco, suas frações em hexano e éter acidificado e no extrato orgânico da fase aquosa	77
Fig. 29	Diagrama em cores tridimensional e bidimensional, respectivamente, para análise por GC×GC/TOFMS dos bio-óleos da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar, obtidos em reator de aço inox	81
Fig. 30	Gráficos de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados, e classes químicas dos compostos tentativamente identificados e confirmados por LTPRI no bio-óleo da fibra de coco	82
Fig. 31	Áreas percentuais dos compostos tentativamente identificados de acordo com a classe química, nos bio-óleos da fibra de coco, palha da cana e bagaço da cana-de-açúcar, obtidos em reator de aço inox	83
Fig. 32	Compostos majoritários do bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de aço inox	89
Fig. 33	Compostos majoritários do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar obtido em reator de aço inox	89
Fig. 34	Compostos majoritários do bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar obtido em reator de aço inox	90
Fig. 35	Gráfico de dispersão para as cetonas tentativamente identificadas no bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de aço inox	91
Fig. 36	Gráfico de dispersão para os hidrocarbonetos tentativamente identificados no bio-óleo da palha da cana-de-açúcar obtido em reator de aço inox	92
Fig. 37	Gráfico de dispersão para os fenóis tentativamente identificados no bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar obtido em reator de aço inox	92
Fig. 38	Cromatogramas das fases aquosas obtidas nas pirólises em reator de aço inox da fibra de coco, palha da cana-de-açúcar e bagaço da cana-de-açúcar, utilizando NanoLC-EI-MS.	95

Fig. 39	Fórmulas estruturais dos padrões utilizados nas análises e o respectivo cromatograma LC×LC-PDA da mistura padrão.	99
Fig. 40	Cromatograma LC×LC-PDA para as fases aquosas da fibra de coco, palha da cana-de-açúcar e bagaço da cana-de-açúcar, obtidas em reator de aço inox.	102
Fig. 41	Espectros de absorvância obtidos através de LC×LC-PDA para os padrões de furfural e fenol.	103
Fig. 42	Diagrama de Venn contendo todos os compostos tentativamente identificados nas fases aquosas utilizando as técnicas de NanoLC-EI-MS e LC×LC-PDA-APCI-MS	106
Fig. B1	Sistema de LC×LC	177
Fig. B2	Sistema de NanoLC	178

LISTA DE TABELAS

Tab. I	Classificação das técnicas cromatográficas em função do diâmetro interno da coluna e fluxo de fase móvel	32
Tab. II	Método gradiente utilizado para as análises por LC×LC-PDA-APCI-MS	48
Tab. III	Rendimentos dos produtos obtidos da pirólise da fibra de coco em reator de quartzo	54
Tab. IV	Rendimentos da separação da fase aquosa do bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de quartzo	55
Tab. V	Rendimentos do fracionamento do bio-óleo da fibra de coco em coluna com Resina Amberlyst A27	56
Tab. VI	Distribuição em classes químicas dos compostos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco, extrato orgânico da fase aquosa, fração em hexano do bio-óleo e fração em éter acidificado do bio-óleo	61
Tab. VII	Compostos majoritários tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco, obtido em reator de quartzo, considerando o número de isômeros	64
Tab. VIII	Compostos majoritários tentativamente identificados na fração de hexano do bio-óleo da fibra de coco, considerando o número de isômeros	71
Tab. IX	Compostos majoritários tentativamente identificados na fração de éter acidificado do bio-óleo da fibra de coco, considerando o número de isômeros	73
Tab. X	Compostos majoritários tentativamente identificados no extrato orgânico da fase aquosa do bio-óleo da fibra de coco, considerando o número de isômeros	75
Tab. XI	Rendimentos dos produtos obtidos das pirólises realizadas das biomassas da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar, em reator de aço inox	78
Tab. XII	Rendimentos da separação de fases dos produtos líquidos das pirólises da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar, em reator de aço inox	80
Tab. XIII	Distribuição em classes químicas do total de compostos tentativamente identificados, e dos compostos tentativamente identificados e confirmados por LTPRI para os bio-óleos da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar, obtidos em reator de aço inox.	84
Tab. XIV	Composição percentual das subclasses das cetonas, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos tentativamente identificados nos bio-óleos da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar, obtidos em reator de aço inox	87
Tab. XV	Compostos tentativamente identificados nas fases aquosas das biomassas da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar, utilizando	96

	NanoLC-EI-MS	
Tab. XVI	Compostos identificados nas fases aquosas da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar utilizando LC×LC-PDA-APCI-MS	104
Tab. XVII	Semi-quantificação relativa dentro de cada classe química para os compostos tentativamente identificados nas fases aquosas da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar por LC×LC-PDA-MS.	105
Tab. A1	Compostos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco obtido por pirólise em reator de quartzo e caracterização por GC×GC/TOFMS	124
Tab. A2	Compostos tentativamente identificados na fração em hexano do bio-óleo da fibra de coco obtido por pirólise em reator de quartzo e caracterização por GC×GC/TOFMS	131
Tab. A3	Compostos tentativamente identificados na fração de éter acidificado do bio-óleo da fibra de coco obtido por pirólise em reator de quartzo e caracterização por GC×GC/TOFMS	137
Tab. A4	Compostos tentativamente identificados no extrato orgânico da fase aquosa do bio-óleo da fibra de coco, obtido por pirólise em reator de quartzo e caracterização por GC×GC/TOFMS	141
Tab. A5	Compostos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco obtido por pirólise em reator de aço inox e caracterização por GC×GC/TOFMS	144
Tab. A6	Compostos tentativamente identificados no bio-óleo da palha da cana-de-açúcar obtido por pirólise em reator de aço inox e caracterização por GC×GC/TOFMS	155
Tab. A7	Compostos tentativamente identificados no bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar obtido por pirólise em reator de aço inox e caracterização por GC×GC/TOFMS	165

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AMDIS	sistema automatizado de identificação e deconvolução de espectros de massas, do inglês “ <i>Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System</i> ”
A_o	ortogonalidade
APCI	ionização química a pressão atmosfrica, do ingls “ <i>atmospheric pressure chemical ionization</i> ”
CLC	cromatografia líquida capilar, do ingls “ <i>capillary liquid chromatography</i> ”
¹D	primeira dimensão
²D	segunda dimensão
1D-GC	cromatografia gasosa monodimensional, do ingls “ <i>monodimensional gas chromatography</i> ”
2D-GC	cromatografia gasosa bidimensional, do ingls “ <i>two-dimensional gas chromatography</i> ”
2D-LC	cromatografia líquida bidimensional, do ingls “ <i>two-dimensional gas chromatography</i> ”
d.i.	dimetro interno
d.p.	dimetro de partcula
EI	ionização por impacto eletrnico, do ingls “ <i>electron ionization</i> ”
ESI	ionização por eletrospray, do ingls “ <i>electrospray ionization</i> ”
FID	detector de ionização em chama, do ingls “ <i>flame ionization detector</i> ”
FM	fase móvel
GC	cromatografia gasosa, do inglês “ <i>gas chromatography</i> ”
GC/MS	cromatografia gasosa acoplada ao detector por espectrometria de massas, do inglês “ <i>gas chromatography/mass spectrometry</i> ”
GC×GC	cromatografia gasosa bidimensional abrangente , do inglês “ <i>comprehensive two dimensional gas chromatography</i> ”
GC×GC/qMS	cromatografia gasosa bidimensional abrangente associada a espectrometria de massas com analisador quadrupolar
GC×GC/TOFMS	cromatografia gasosa bidimensional abrangente associada a espectrometria de massas por tempo de voo, do inglês “ <i>comprehensive two dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry</i> ”
GD	gráfico de dispersão
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês “ <i>high performance liquid chromatography</i> ”

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	íon característico
LC	cromatografia líquida, do inglês “ <i>liquid chromatography</i> ”
LC-LC	cromatografia líquida bidimensional de frações parciais, do inglês “ <i>two dimensional heart-cut liquid chromatography</i> ”
LC×LC	cromatografia líquida bidimensional abrangente, do inglês “ <i>comprehensive two-dimensional liquid chromatography</i> ”
LC×LC-PDA-APCI-MS	cromatografia líquida bidimensional abrangente acoplada ao detector por arranjo de fotodiodos associado ao detector por espectrometria de massas com ionização química à pressão atmosférica, do inglês “ <i>comprehensive two-dimensional liquid chromatography-photodiode array detector-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry</i> ”
LC×SFC	cromatografia líquida acoplada à cromatografia por fluido supercrítico bidimensional abrangente, do inglês “ <i>on-line comprehensive reversed phase liquid chromatography × supercritical fluid chromatography</i> ”
LLE	extração líquido-líquido, do inglês “ <i>liquid-liquid extraction</i> ”
LTPRI	índice de retenção com programação linear de temperatura, do inglês “ <i>linear temperature programmed retention index</i> ”
m/z	razão massa/carga
MALDI	ionização e dessorção a laser assistida por matriz, do inglês “ <i>matrix assisted laser desorption ionization</i> ”
MS	detector de espectrometria de massas, do inglês “ <i>mass spectrometry</i> ”
¹n_C	capacidade de pico da primeira dimensão
²n_C	capacidade de pico da segunda dimensão
n_{2D}	capacidade de pico bidimensional
NanoLC	cromatografia líquida em escala nano, do inglês “ <i>nano-liquid chromatography</i> ”
NanoLC-EI-MS	cromatografia líquida em escala nano acoplada ao detector de espectrometria de massas com ionização eletrônica, do inglês “ <i>nano-liquid chromatography-electron ionization-mass spectrometry</i> ”
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
O	ortogonalidade
PDA	detector por arranjo de fotodiodos, do inglês “ <i>photodiode array detector</i> ”
PDA-APCI-MS	detector por arranjo de fotodiodos acoplado ao detector de espectrometria de massas com ionização química à pressão atmosférica, do inglês “ <i>photodiode array detector-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry</i> ”

PTFE	politetrafluoretileno
RP	fase reversa, do inglês “ <i>reversed phase</i> ”
RPA	amida de fase reversa, do inglês “ <i>reversed phase amide</i> ”
RP-LC×RP-LC	cromatografia líquida de fase reversa bidimensional abrangente, do inglês “ <i>comprehensive two-dimensional reversed phase-liquid chromatography</i> ”
RSD	desvio padrão relativo, do inglês “ <i>relative standard deviation</i> ”
S/N	sinal/ruído, do inglês “ <i>signal/noise</i> ”
¹t_R	tempo de retenção na primeira dimensão
²t_R	tempo de retenção na segunda dimensão
TGA	análise termogravimétrica, do inglês “ <i>thermogravimetric analysis</i> ”
TOFMS	detector de espectrometria de massas por tempo de voo, do inglês “ <i>time-of-flight mass spectrometry</i> ”

RESUMO

A utilização da biomassa como fonte de energia renovável pode ser considerada uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis. Através do processo de pirólise, produtos com maior valor agregado podem ser obtidos. Na primeira etapa deste trabalho realizou-se a pirólise em reator de quartzo da biomassa da fibra de coco e o fracionamento do bio-óleo obtido utilizando-se uma coluna de resina de troca iônica. A caracterização das frações e do bio-óleo não fracionado foi realizada através de cromatografia gasosa bidimensional abrangente. O fracionamento foi essencial para o enriquecimento das frações do bio-óleo, separando-o em classes específicas de compostos apolares e polares. Na segunda etapa, realizou-se a pirólise em reator de aço inox das biomassas da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar. A caracterização dos bio-óleos foi realizada utilizando-se cromatografia gasosa bidimensional abrangente, com confirmação de alguns compostos através de LTPRI (Índice de Retenção com Programação Linear de Temperatura). De acordo com os resultados, os bio-óleos apresentaram composição química semelhante, com grande variedade de compostos, principalmente compostos oxigenados como fenóis e cetonas, além de hidrocarbonetos aromáticos. As frações aquosas obtidas foram caracterizadas por cromatografia líquida bidimensional abrangente e por nano cromatografia líquida de forma complementar. Compostos de importância industrial como fenóis, cetonas, e furanos foram identificados também nas fases aquosas. Os resultados obtidos mostraram que as técnicas de cromatografia, especialmente as bidimensionais, proporcionaram uma boa caracterização das amostras. Também é possível concluir que os bio-óleos são interessantes fontes de produtos químicos como os fenóis, aldeídos e cetonas, além dos hidrocarbonetos.

ABSTRACT

The use of biomass as a renewable energy source can be considered a promising alternative to fossil fuels. Through the pyrolysis process, higher value-added products can be obtained. In the first step of this work, the pyrolysis in a quartz reactor of coconut fibers and the fractionation of bio-oil obtained using an ion exchange resin column, were realized. The characterization of the fractions and the crude bio-oil was performed by comprehensive two-dimensional gas chromatography. Fractionation was essential to the enrichment of bio-oil fractions, separating it into specific classes of non-polar and polar compounds. In the second step, the pyrolysis in a stainless steel reactor of coconut fibers, sugarcane straw and sugarcane bagasse were realized. The characterization of the bio-oils was realized using comprehensive two-dimensional gas chromatography. In these samples, some compounds were confirmed by LTPRI (Linear Temperature Programmed Retention Index). According to the results, the bio-oils showed a similar chemical composition, with a variety of compounds mainly oxygenates such as phenols and ketones, and also aromatic hydrocarbons. The aqueous fractions obtained were characterized by comprehensive two-dimensional liquid chromatography and nano liquid chromatography system. Compounds of industrial importance as phenols, ketones, and furans were also identified in these samples. The obtained results showed that the chromatographic techniques, specially the two-dimensional ones, produced a very good characterization of the samples. It is also possible to conclude that the bio-oils are interesting sources of chemicals like phenols, aldehydes and ketones, beside the hydrocarbons.

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A possível escassez de combustíveis fósseis e os problemas ambientais tem atraído atenção na utilização de energias limpas e renováveis. A biomassa é uma fonte de energia renovável e pode ser uma alternativa parcial aos combustíveis fósseis. O uso da biomassa, além de reduzir a dependência da utilização de combustíveis fósseis, possui a vantagem da redução de emissão de CO₂.^{1,2}

Por ser considerado um recurso alternativo para atender a futura demanda energética, o interesse em converter biomassa para formas de energia tem aumentado ao longo dos anos.³ Uma forma que pode ser utilizada para a produção de combustíveis líquidos a partir da biomassa é a pirólise. Neste processo, a biomassa é aquecida na ausência de oxigênio, rompendo as ligações carbono-hidrogênio de seus componentes para formar substâncias com moléculas menores, relacionadas à composição da matéria-prima de partida, como óleo, carvão e gás.⁴

Mundialmente existe uma grande diversidade de biomassa como, por exemplo, resíduo de madeira, serragem, resíduo agrícola e industrial, resíduo de processamento de alimentos e de papel, resíduo de animais, algas, entre outros. O Brasil é, sem dúvida, um dos países que possui a maior extensão territorial cultivável, e por isso alguns tipos de biomassa merecem destaque, como por exemplo, as cascas de coco verde e os resíduos da cana-de-açúcar.

O coqueiro é uma planta com ampla distribuição mundial e é cultivado em larga escala no litoral brasileiro, principalmente na Região Nordeste. O gênero *Cocus* é constituído pela espécie *Cocus nucifera L.* que, por sua vez, é composta por algumas variedades, dentre as quais a gigante (*Typica*) e a anã (*Nana*).⁵ Estima-se que o Brasil possua uma área plantada de 100 mil hectares de coqueiro-anão (*Cocus Nucifera L. Nana*), destinados à produção do fruto verde para o consumo da água-de-coco. As cascas geradas por este agronegócio representam 80% a 85% do peso bruto do fruto e cerca de 70% de todo lixo gerado nas praias.⁶ As cascas de coco verde, após a retirada da água, são normalmente descartadas em aterros, provocando um aumento de resíduo gerado a cada dia. O volume deste resíduo representa em algumas regiões do Brasil um alto impacto ambiental face à lenta degradação no solo.^{7,8}

O cultivo da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum L.*) tem sido relevante para a economia brasileira desde o início do século XVI. Atualmente, o Brasil não é somente o maior produtor mundial de cana, mas também é o maior produtor de açúcar e etanol da cana-de-açúcar.⁹ No caso da produção de cana de açúcar, para cada tonelada de cana são produzidas cerca de 145 Kg de sacarose, 140 Kg de bagaço e 140 Kg de palha, em base seca.

O bagaço pode ser utilizado na produção de energia para os processos no interior da usina; a palha da cana, que é constituída por folhas e ponteios, não é utilizada para fins energéticos, e em grande parte é queimada nos campos o que pode ocasionar problemas ambientais.¹⁰ Portanto, o aproveitamento destes resíduos, bem como dos resíduos do coco verde, tem grande valor para preservação ambiental, tanto pela redução dos volumes de lixo depositados em aterros quanto pela redução na poluição atmosférica proveniente da queima.

A pirólise da biomassa pode ser uma alternativa tecnológica adequada para a reutilização destes resíduos agrícolas para geração de energia, bem como para produção de outros produtos químicos de alto valor agregado. O produto líquido obtido da pirólise, denominado bio-óleo, pode ser usado como matéria-prima para combustíveis e produtos importantes para a indústria química.¹¹ O bio-óleo é uma mistura complexa contendo muitos compostos orgânicos formados pela degradação térmica de celulose, hemicelulose, lignina e outras biomoléculas presentes na biomassa vegetal, originando compostos de suma importância para a indústria química, como fenóis e outros compostos oxigenados.¹²

Devido à complexidade do bio-óleo, a utilização de técnicas cromatográficas de alta resolução, principalmente associadas à espectrometria de massas, é fundamental para a caracterização das amostras. A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC - do inglês “*comprehensive two-dimensional gas chromatography*”) vem ganhando destaque para análise de bio-óleos. Devido à separação cromatográfica bidimensional, um aumento significativo da resolução é alcançado, o que é de suma importância para a identificação e quantificação de misturas complexas.¹³ Além desta técnica, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – do inglês “*high performance liquid chromatography*”) torna-se uma ferramenta importante na separação e identificação de compostos presentes em frações não analisáveis por cromatografia gasosa, como a fase aquosa obtida no processo de pirólise. Técnicas de cromatografia líquida com alto poder de resolução também são requeridas devido à complexidade das amostras, e por isto a técnica de cromatografia líquida bidimensional abrangente (LC×LC – do inglês “*comprehensive two-dimensional liquid chromatography*”) torna-se também uma ferramenta importante na caracterização deste tipo de amostra.

No presente estudo foram realizadas as pirólises das biomassas da fibra da casca de coco, palha da cana-de-açúcar e bagaço da cana-de-açúcar. Os produtos líquidos obtidos (bio-óleo e fase aquosa) foram caracterizados utilizando-se a técnica de GC×GC acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (TOFMS – do inglês “*time-of-flight mass spectrometry*”) e a LC×LC acoplada ao detector por arranjo de fotodiodos e à espectrometria de massas com ionização à pressão atmosférica (PDA-APCI-MS – do inglês “*photodiode*”).

array detector-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry”) utilizando também a nano cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas por impacto eletrônico (NanoLC-EI-MS - do inglês “*nano-liquid chromatography-electron ionization-mass spectrometry*”) como ferramenta complementar na caracterização das fases aquosas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Caracterizar os bio-óleos e as fases aquosas obtidas em processos de pirólise da fibra da casca de coco verde, palha da cana-de-açúcar e bagaço da cana-de-açúcar, utilizando diferentes técnicas cromatográficas: cromatografia bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS), cromatografia líquida bidimensional abrangente acoplada ao detector por arranjo de diodos e espectrometria de massas com ionização química à pressão atmosférica (LC×LC-PDA-APCI-MS) e a nano cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas por ionização eletrônica (NanoLC-EI-MS).

1.1.2 Objetivos específicos

- Utilizar os processos de pirólise para a obtenção dos bio-óleos e fases aquosas da fibra da casca de coco verde, palha da cana-de-açúcar e bagaço da cana-de-açúcar.
- Separar as frações orgânicas e aquosas dos bio-óleos.
- Realizar o fracionamento da fração orgânica da amostra de bio-óleo da fibra da casca de coco verde, utilizando uma coluna com resina de troca iônica e solventes de diferentes polaridades, a fim de se obter frações com diferentes perfis.
- Analisar o bio-óleo e as frações do bio-óleo da fibra de coco obtidas no fracionamento em coluna, utilizando a GC×GC/TOFMS.
- Caracterizar qualitativamente e semi-quantitativamente os bio-óleos e as frações obtidas.
- Analisar os bio-óleos das três biomassas utilizando a GC×GC/TOFMS.
- Analisar as fases aquosas das três biomassas através da LC×LC-PDA-APCI-MS utilizando a NanoLC-EI-MS como técnica complementar.

- Caracterizar qualitativamente e semi-quantitativamente os bio-óleos e as frações aquosas obtidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

A produção de energia no século XX foi dominada por combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) que representavam ainda no início do século XXI, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo. Além dos combustíveis fósseis, energia nuclear e energia hidroelétrica tinham pequenas participações, bem como as novas fontes renováveis de energia (solar, eólica, geotérmica e pequenas centrais hidroelétricas), que são as mais atraentes do ponto de vista ambiental, mas que representavam apenas 1,5% da produção mundial.¹⁴

Atualmente, o esgotamento das reservas naturais de carvão e petróleo, aliado ao efeito estufa, tem atraído grande interesse para a produção de energia sustentável.^{15,16} A busca por combustíveis alternativos levou alguns países a optar por biocombustíveis, o que consequentemente levou a esse crescente interesse na energia da biomassa.¹⁷

Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de microorganismos, suscetível de ser transformada em energia (bioenergia). Esta é formada por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo possível também encontrar espécies inorgânicas e enxofre em menores proporções em alguns tipos de biomassa.¹⁸ Sua constituição por carboidratos é derivada da reação entre o CO₂ do ar, a água e a luz do sol, através da fotossíntese. Neste processo, a energia solar é armazenada nas ligações químicas dos componentes da biomassa.¹⁹

As fontes de biomassa incluem diversos materiais naturais e derivados, tais como resíduo de madeira, serragem, resíduos agrícolas e industriais, resíduos de processamento de alimentos e de papel, lodo de esgoto, resíduo de animais, plantas aquáticas, algas entre outros.²⁰ Tendo em conta que os resíduos das culturas são subprodutos da produção agrícola, a coleta destes não compete com as lavouras de alimentos. Além disso, as matérias-primas celulósicas para geração de energia podem oferecer maiores benefícios ambientais quando comparadas com o carvão mineral, por exemplo.²¹

A conversão de biomassa em combustíveis e produtos químicos pode economizar reservas fósseis em várias regiões do mundo e com isto impulsionar a pesquisa, atividades sociais e econômicas, principalmente em países onde os recursos petroquímicos são escassos e as fontes de biomassa são abundantes. O uso de fontes renováveis para obtenção de produtos químicos como bio-plásticos, bio-fertilizantes e bio-poliésteres pode compartilhar a

demanda com os de origem petroquímica. Da mesma forma, a conversão dos resíduos de biomassa mostra-se promissora, uma vez que reduz os custos de tratamento dos resíduos urbanos, diminuindo em até 90% o volume destes resíduos e minimizando as causas do efeito estufa.^{22,23}

A presença de grandes quantidades de oxigênio na composição química da biomassa é o que a difere das outras fontes fósseis de energia. Os principais constituintes moleculares da biomassa vegetal são celulose, hemicelulose e lignina, sendo que esta composição pode variar de acordo com a espécie de planta.²⁴ Os percentuais de celulose e hemicelulose na biomassa representam aproximadamente de 40 a 50% e de 20 a 30% do peso seco das plantas, respectivamente. Estes polissacarídeos podem ser hidrolisados a açúcares e consequentemente fermentados. A lignina é o terceiro componente em maior proporção. Esta consiste em redes poliméricas tridimensionais, que quando degradadas a frações de massas moleculares menores podem ser utilizadas na fabricação de espumas de poliuretano, resinas fenólicas e epóxi e como fontes de fenol e etileno²⁵ e podem ser convertidas em fibras de carbono.²⁶ Compostos de menor massa molecular como extrativos orgânicos e minerais estão presentes em alguns tipos de biomassa. Os principais componentes químicos constituintes da biomassa estão esquematizados na **Figura 1**.

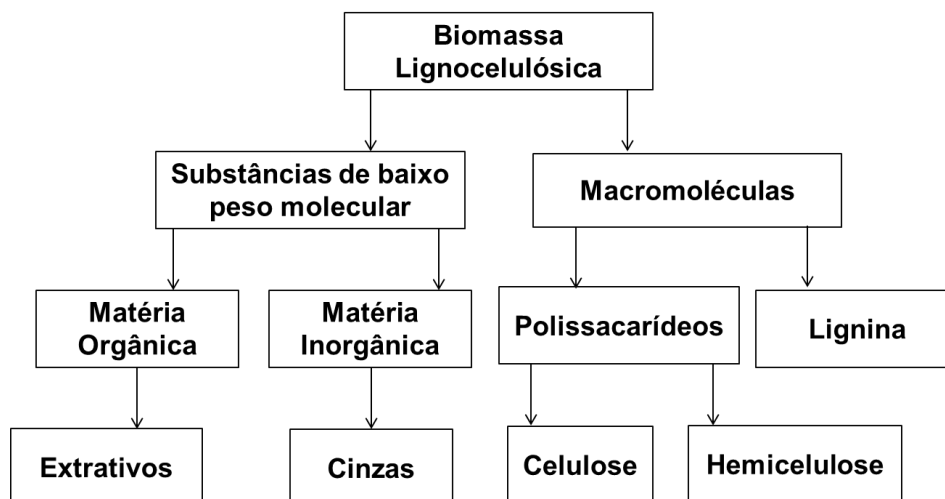


Figura 1. Esquema representativo dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica. Adaptado de Mohan, 2006.²⁷

Os extrativos orgânicos podem ser extraídos da biomassa lignocelulósica com solventes polares (como água, diclorometano ou álcoois) ou apolares (como hexano ou tolueno). Exemplos de extrativos incluem gorduras, ceras, alcaloides, proteínas, açúcares

simples, fenóis, pectinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais. Estes extrativos são intermediários no metabolismo das plantas, como reserva de energia, e como defesa microbiana e de insetos. Os compostos inorgânicos presentes na biomassa aparecem na forma de cinzas após a pirólise.²⁷

A parede celular das biomassas lignocelulósicas pode ser morfológicamente dividida em três áreas distintas: lamela média, parede celular primária e parede celular secundária. A lamela média é composta quase que inteiramente por substâncias pécnicas (ácido pectínico, pectico ou pectinas – polímeros de ácido glacturônico); a parede celular primária é composta por microfibrilas de celulose e uma matriz interpenetrante de hemiceluloses, pectinas, e proteínas; e as paredes das células secundárias são derivadas das paredes primárias por espessamento e inclusão de lignina na matriz da parede celular e ocorrem no interior da parede primária (**Figura 2**).²⁸

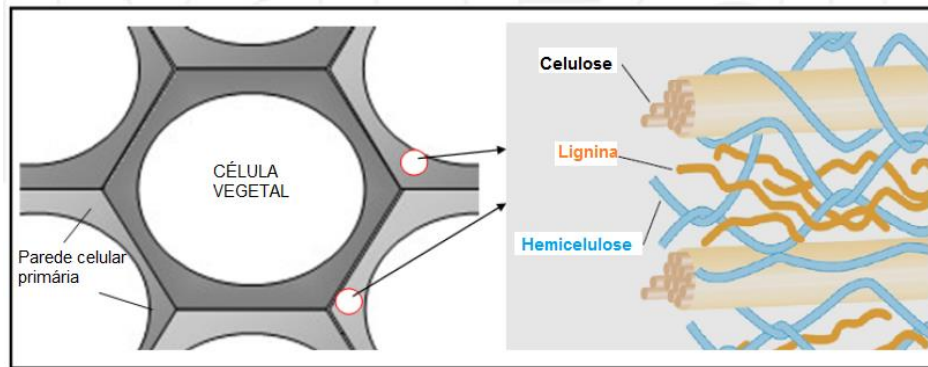


Figura 2. Representação esquemática da parede celular com a localização dos principais componentes da biomassa. Adaptado de Shen, 2013.²⁸

A celulose é um homopolímero natural e cristalino constituído por cadeias longas que contêm de 5000 a 10000 unidades de glicose. É o componente rígido e sustentador de peso da parede celular. A unidade de repetição básica do polímero de celulose consiste em duas unidades de glicose, ligadas através de ligações β -1,4-glicosídicas, que é chamada unidade de celobiose.²⁷

Essas longas fibras celulósicas são recobertas por hemiceluloses, que são polissacarídeos ramificados formados principalmente por D-xilose, com pequenas quantidades de L-arabinose, D-glicose, D-manose, D-galactose, ácido glucurônico e ácido manurônico.^{17,27} A hemicelulose também pode sofrer ataques a posições intermediárias ao longo de seu esqueleto, liberando oligômeros feitos de muitas moléculas de açúcares; que podem ser sucessivamente quebradas em oligômeros ainda menores, antes que uma molécula

de um açúcar simples possa ser formada.¹⁷ As hemiceluloses exibem pesos moleculares inferiores aos da celulose. O número de unidades repetidas de monômeros de sacarose é aproximadamente 150, o que é muito menor que na celulose (5000-10000).²⁷ Hemicelulose e celulose podem ser hidrolisadas a açúcares e fermentados microbianamente a vários produtos como o etanol, ou serem convertidas quimicamente em outros produtos.^{29,30}

A lignina é formada por unidades fenilpropano interligadas. Os precursores da lignina são os álcoois p-coumarílico, coniferílico e sinapílico, chamados também de monolignóis.¹² A lignina, rica em compostos aromáticos, é a responsável pela rigidez da parede celular em vegetais, por sua resistência ao impacto, compressão e dobra, sendo também um agente permanente de ligação entre as células.^{12,19} As estruturas químicas dos compostos constituintes da celulose, hemicelulose e lignina estão apresentadas na **Figura 3**.

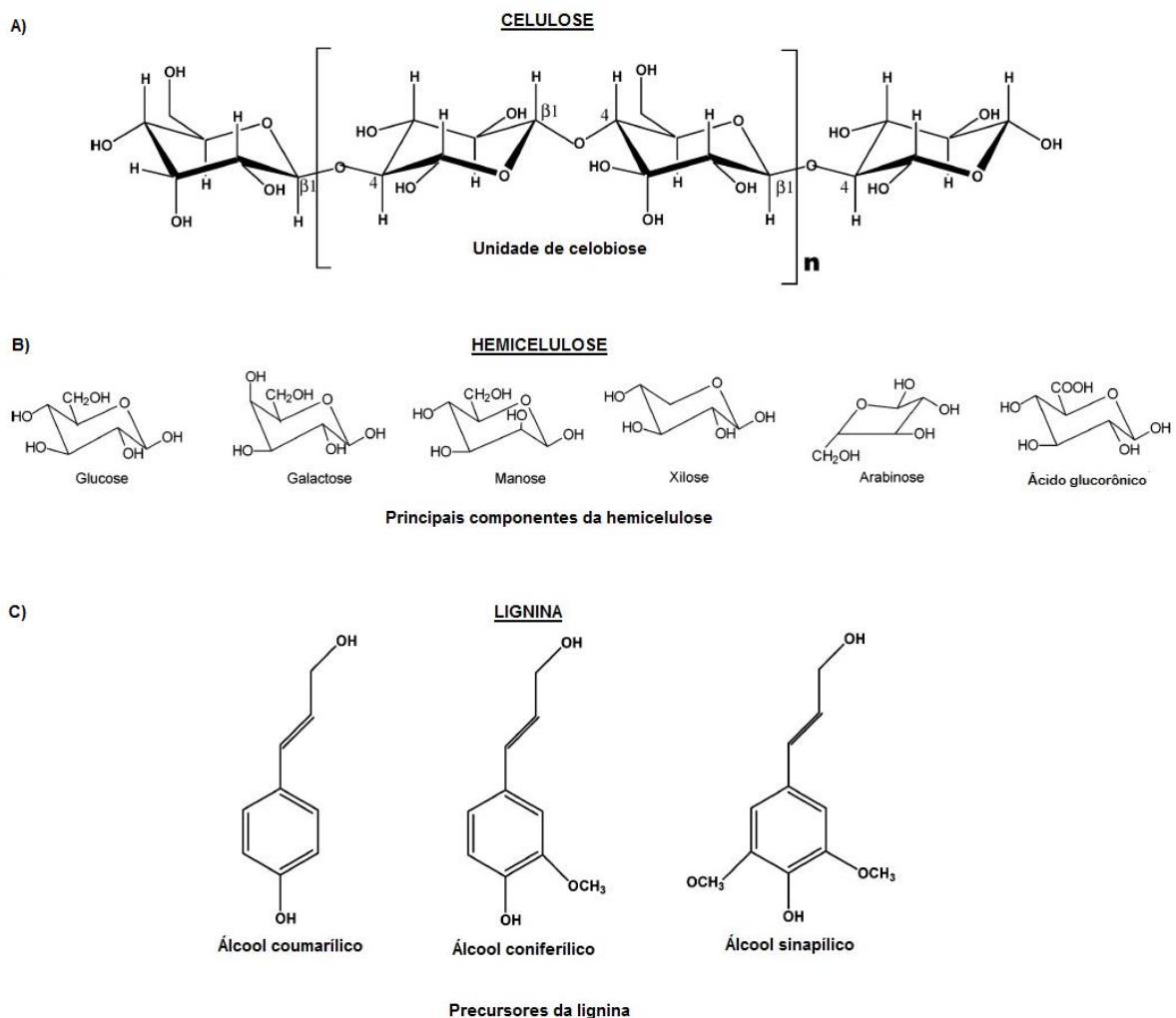


Figura 3. Estruturas químicas dos constituintes da celulose (A), hemicelulose (B) e lignina (C).

Devido à diversidade de biomassa disponível, a composição da mesma é um fator crucial para determinar seu comportamento térmico. Isso significa que, para que a biomassa lignocelulósica torne-se um combustível renovável e um substituto viável para os combustíveis fósseis, a sua composição exata deve ser analisada e especificada.^{31,32}

2.1.1 Fibra residual da casca do coco verde

O coqueiro é membro da família *Arecaceae* (palma). O gênero *Cocus* é constituído pela espécie *Cocus nucifera* L. que, por sua vez, é composta por algumas variedades, entre as quais as variedades *Typica* (Gigante) e *Nana* (Anã). No Brasil, a principal demanda de plantio da variedade anã é a cultivar verde, para consumo da água do fruto ainda imaturo. Embora esta variedade apresente também características para ser empregada como matéria-prima nas agroindústrias para produção de leite de coco, coco ralado e outros, seu mercado é essencialmente a água-de-coco, a qual tem maior demanda de consumo.⁶

O coqueiro gigante foi introduzido pela primeira vez no Brasil pelos portugueses em 1553, no Estado da Bahia, sendo procedente das ilhas de Cabo Verde. A origem remota desse material seria a Índia ou Sri Lanka. Já o coqueiro anão foi introduzido pela primeira vez em 1925, importado das Índias pelo Dr. Miguel Calmon (ex-ministro da Agricultura). Centenas de mudas do coqueiro anão verde foram distribuídas pelos Estados do Norte. Além dessa variedade, os mesmos interessados importaram da Malásia, em 1939, as cultivares amarelo e vermelho do coco anão.³³

As plantas de coco gigante tem vida útil de 60 a 80 anos e a produção dos primeiros frutos ocorre de 5 a 7 anos, enquanto as plantas de coco anão tem uma vida útil de 30 a 40 anos e a produção dos primeiros frutos ocorre de 2 a 3 anos. Além disso, a produtividade de frutos do coqueiro anão é de 30 a 40 mil frutos por hectare, enquanto o coco gigante produz de 8 a 12 mil frutos por hectare.⁸

Estima-se que o Brasil possua uma área plantada de 100 mil hectares de coqueiro-anão, destinados à produção do fruto verde para o consumo da água-de-coco. De acordo com dados do IBGE, a produção de coco no Brasil em 2014 foi de 1 851 293 frutos, sendo a Região Nordeste responsável por cerca de 73% de toda a produção.³⁴ As cascas geradas por este agronegócio representam de 80% a 85% do peso bruto do fruto e cerca de 70% de todo lixo gerado nas praias brasileiras do Nordeste.³⁵ O impacto ambiental destes resíduos se deve à lenta degradação no solo, levando mais de 8 anos para completa decomposição.³⁶

A estrutura do coco é formada por regiões designadas epicarpo, mesocarpo, endocarpo e albúmem ou endosperma (**Figura 4-B**). O epicarpo é a camada externa (epiderme); mesocarpo é a parte espessa e fibrosa do fruto; o endocarpo que é a camada pétrea que envolve a parte comestível e o albúmem (endosperma) que é o tecido contendo as substâncias nutritivas na semente. O albúmen líquido (água de coco) se forma em média dois meses após a inflorescência e atinge o volume máximo (300 a 600 mL, dependendo da variedade) nos frutos com idade de 6 e 7 meses. O volume decresce com a formação do albúmen sólido (polpa), ou seja, amadurecimento do fruto e a evaporação.^{5,6}

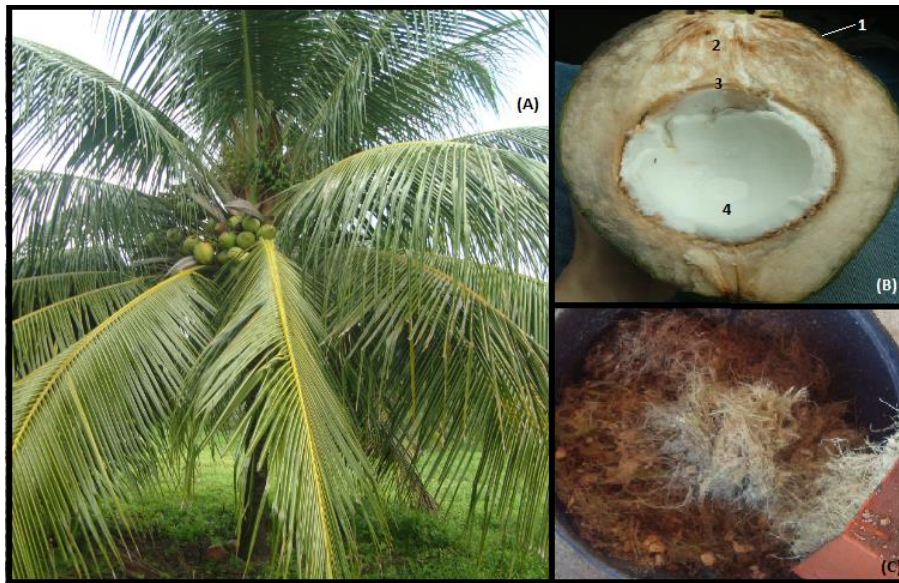


Figura 4. *Cocos nucifera L. var. nana* : (A) Coqueiro anão verde; (B) Fruto, onde: 1-epicarpo, 2-mesocarpo, 3-endocarpo, 4-endosperma; (C) Fibra de coco, após o processamento dos resíduos em um triturador. Fotos tiradas na EMBRAPA de Aracaju-SE, em julho de 2013.

A casca de coco verde é um resíduo poluente e ao mesmo tempo uma fonte renovável de biomassa. Suas fibras são constituídas por aproximadamente 27% de lignina, 32% de celulose, 26% de hemicelulose, 5% de extrativos e 3% de cinzas.³⁷ Estas, caracterizadas pela sua dureza e estabilidade face ao alto teor de celulose e lignina, são largamente empregadas em diversas áreas, como por exemplo, na agropecuária e construção civil.³⁶

As fibras de coco verde também possuem potencial para uso como combustível através da pirólise, além de ser fonte geradora de outras moléculas, tais como fenóis, com alto valor agregado.³⁸⁻⁴⁰ Também existem alguns estudos que apresentam o emprego do resíduo do coco como um substrato para a produção de bioprodutos, como por exemplo, etanol.^{41,42}

Assim, processos que visem o aproveitamento deste resíduo e a redução do seu volume final tornam-se relevantes de um ponto de vista ambiental e energético.

2.1.2 Palha e Bagaço da Cana-de-açúcar

A cana de açúcar pertence à família *Poaceae* e ao gênero *Saccharum*, e é representada pelas espécies *S. officinarum* L., *S. spontaneum* L., *S. robustum* J., *S. sinensis* R. e *S. Barberi* J. Cruzamentos interespecíficos permitiram o desenvolvimento de variedades modernas com melhores características agronômicas, tais como resistência a doenças e alta produção de açúcar.⁴³ A parte aérea da cana-de-açúcar é composta pelos colmos, nos quais se concentra a sacarose, e pelas pontas e folhas, que constituem a palha da cana (**Figura 5**). Além de sacarose (10-17%), os colmos são constituídos por açúcares redutores (0,5-1%), água (65-75%) e fibras (8-14%).⁴⁴



Figura 5. Cana-de-açúcar: (A) parte aérea da cana, com os colmos e as folhas da cana (palha); (B) bagaço da cana em pedaços, após a extração de açúcar; (C) bagaço triturado e seco utilizado nas pirólises. Fotos tiradas em Carmópolis-SE, em julho de 2013.

A cana-de-açúcar foi introduzida no Brasil em 1532, no estado de Pernambuco, logo após o descobrimento do país. Em menos de vinte anos as plantações se espalharam pelo litoral brasileiro, de forma que por volta de 1550 o país já era o maior produtor mundial de açúcar.¹⁰ Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de cana, de açúcar e de etanol derivados da cana-de-açúcar.⁹ Segundo dados do IBGE, no Brasil há uma área de 9 920 146

hectares de plantação de cana-de-açúcar, cuja produção no ano de 2014 foi de 689 962 235 toneladas. A Região Sudeste é a maior produtora, responsável por cerca de 60% de toda produção.³⁴

O etanol passou a ser utilizado como combustível a partir do século XX. Na primeira grande crise mundial do petróleo, em 1973, o país importava cerca de 80% de sua necessidade de consumo de combustível. Para enfrentar essa crise, em 1975 o governo federal idealizou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), com a função de regulamentar o uso do álcool anidro misturado à gasolina em todo o país.¹⁰ Atualmente, o Brasil se destaca no cenário energético internacional pelo uso do bioetanol como fonte alternativa de combustível “limpo”.

A grande produção de cana-de-açúcar para suprir a demanda de etanol como combustível também gera uma grande quantidade de resíduos, como o bagaço e a palha. Para cada tonelada de cana são produzidas cerca de 145 Kg de sacarose, 140 Kg de bagaço e 140 Kg de palha em base seca.¹⁰ O bagaço residual pode ser utilizado na produção de energia para os processos no interior da usina, através da queima para produção de eletricidade.^{45,46} A palha da cana, que é constituída por folhas e ponteiros, não é utilizada para fins energéticos, e em grande parte é queimada nos campos o que pode ocasionar problemas ambientais.¹⁰

A composição química da palha e do bagaço da cana-de-açúcar os torna potenciais para produção de combustíveis e de substâncias químicas com valor agregado, através do processo de pirólise e de obtenção de bio-óleo. A composição da palha da cana-de-açúcar é de 40 a 44% de celulose, 30 a 32% de hemicelulose e 22 a 25% de lignina. No caso do bagaço, a composição é de 32 a 48% de celulose, 19 a 24% de hemicelulose e 23 a 32% de lignina.⁴⁷ Alguns estudos já vem sendo realizados utilizando-se estas biomassas para produção de bio-óleos,⁴⁸⁻⁵¹ e o aproveitamento destes resíduos, além da importância econômica, torna-se interessante tanto pela redução dos volumes de lixo depositados em aterros quanto pela redução na poluição atmosférica proveniente da queima.

2.2 CONVERSÃO TÉRMICA DA BIOMASSA

A biomassa pode ser convertida em energia utilizando-se processos térmicos, biológicos, mecânicos ou físicos. O processamento biológico (catálise biológica) é muito seletivo e produz um número discreto de produtos com elevado rendimento, porém requer uma matéria-prima que contenha açúcares ou carboidratos e um teor de água superior a 40%.⁵² Os métodos termoquímicos são mais adequados para biomassa seca (teor de umidade

< 10%), que é rica em lignina (esta substância é menos adequada para conversão bioquímica, uma vez que é dificilmente quebrada através de atividades enzimáticas), tal como a madeira e resíduos agrícolas. Além disso, o processo de conversão térmica fornece frequentemente, múltiplos produtos em um pequeno tempo de reação, normalmente utilizando catalisador inorgânico para melhorar a qualidade do produto. Os principais processos térmicos utilizados para a conversão da biomassa em uma forma de energia mais útil são a combustão, gaseificação e a pirólise.^{52,53}

Neste trabalho utilizou-se a pirólise como processo termoquímico para a transformação da biomassa, que é o próximo item a ser discutido.

2.2.1 Pirólise

A pirólise é definida como uma decomposição térmica da biomassa que ocorre na ausência de oxigênio, com temperaturas entre 350 e 700 °C, produzindo produtos gasosos, líquidos e sólidos.^{52,54} Os processos que utilizam temperaturas mais baixas e longo tempo de residência favorecem a produção de carvão vegetal, enquanto os processos que utilizam temperaturas mais elevadas e longo tempo de residência aumentam a conversão de biomassa em gás, sendo que a produção de líquidos é favorecida utilizando processos com temperaturas moderadas e curtos tempo de residência.^{55,56} Cabe ressaltar, que os três produtos sempre são produzidos, mas as proporções podem ser variadas ajustando-se os parâmetros do processo, tais como taxa de aquecimento, fluxo de gás, pressão, tamanho das partículas e tempo de permanência da biomassa no reator.^{53,57} Também de acordo com estes parâmetros, a pirólise pode ser classificada como lenta, rápida, ultrarrápida (*flash* pirólise), catalítica ou a vácuo.^{52,58,59}

Na pirólise lenta ou carbonização, conforme citado acima, são empregadas baixas temperaturas e longos tempos de residência, favorecendo a produção de carvão vegetal. No caso da pirólise rápida, o aquecimento ocorre a taxas elevadas (superiores a 20 °C min⁻¹), enquanto na pirólise ultrarrápida são utilizadas taxas de aquecimento entre 500 a 1000°C s⁻¹.²⁷

A pirólise rápida produz de 60 a 75% em peso de bio-óleo líquido, 15 a 25% em peso de carvão sólido e 10 a 20% em peso de gases não condensáveis, dependendo das condições e da biomassa utilizada. O resíduo sólido deste processo pode ser carvão vegetal ou apenas cinzas, dependendo da temperatura final e do teor de matéria mineral da biomassa usada. Este resíduo pode ser utilizado como combustível ou como aditivo para solo ou ainda para a produção de material cerâmico. O gás produzido pode ser reciclado de volta para o processo

facilitando as reações de quebra da biomassa original.²⁷ Os principais gases produzidos na pirólise são H₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, além de quantidades traços de compostos orgânicos de baixo peso molecular e vapor de água.⁶⁰ O principal objetivo da pirólise rápida é evitar a decomposição primária dos produtos, termicamente ou cataliticamente (sobre o carvão já formado), em pequenas moléculas de gás não condensável; ou então evitar que sejam recombinados e polimerizados em carvão. Alguns compostos como açúcares, podem ser facilmente repolimerizados, aumentando assim o rendimento de carvão.⁵⁶

Para a realização da pirólise, podem-se utilizar reatores de leito fixo ou de leito fluidizado. O reator de leito fixo é constituído por estruturas tubulares de aço inox ou quartzo, sendo utilizado um forno ou grelha como suporte durante o aquecimento controlado do sistema. O gás de arraste atravessa o compartimento onde se encontra a biomassa (em estado estacionário), carreando os produtos para fora do leito de reação, durante o período de pirólise. O reator é simples, adequado a pequenas unidades (por exemplo, planta piloto em bancada de laboratório).¹¹ No caso do reator de leito fluidizado, a biomassa é aquecida a altas temperaturas na ausência de ar, e as partículas são suspensas em fluxos turbulentos de gases (fluidizado). Os produtos são coletados sob-resfriamento e a uma mistura homogênea da biomassa e dos gases conduz a eficiência de transferência de calor.⁶¹

As reações químicas do processo de pirólise são muito complexas, pois envolvem transferência de massa e calor, onde a degradação dos materiais lignocelulósicos é feita na ausência de oxigênio. Estudos prévios mostraram que a pirólise da biomassa pode ser dividida em quatro estágios individuais: remoção da umidade; decomposição da hemicelulose; decomposição da celulose e decomposição da lignina. Desta maneira, o conhecimento das características de pirólise dos três componentes principais da biomassa é de fundamental importância para uma melhor compreensão da sua conversão termoquímica.^{32,60}

Celulose e hemicelulose são polissacarídeos que são mais facilmente volatilizados, enquanto que a lignina, por possuir em sua estrutura anéis aromáticos, possui uma maior estabilidade térmica.^{60,62} Os produtos primários da decomposição da celulose (levoglucosano, por exemplo) também possuem maiores reatividades, ou seja, são mais facilmente transformados em espécies menores, do que os produtos provenientes da lignina (guaiacol, siringol), que são menos sensíveis às reações secundárias.⁶² As principais reações que ocorrem com a celulose são: (I) a fragmentação, originando hidroxiacetaldeído e outras carbonilas, ácidos e álcoois; (II) a despolimerização, originando levoglucosano e outros anidroaçúcares primários; e (III) a desidratação, formando carvão, gases e água. A desidratação domina em baixas temperaturas (< 350 °C) e lentas taxas de aquecimento; em

temperaturas mais elevadas, a despolimerização (entre 300 e 450 °C) e a fragmentação (aproximadamente a 600 °C) são dominantes. A hemicelulose se decompõe de forma semelhante à celulose: por desidratação, produzindo fragmentos de anidridos, ácidos solúveis em água, carvão, gases e água; e por despolimerização, produzindo compostos orgânicos voláteis, levoglucosano e outros anidroxoses, levoglucosenona e furanos. A pirólise da lignina produz vários produtos, tais como catecóis, vanilinas e carboidratos aromáticos. Os monômeros da lignina são formados em temperaturas mais elevadas, porém em temperaturas acima de 700 °C podem se decompor em vapores.⁵² Em temperaturas mais altas também há a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) como pireno, fenantreno, antraceno e naftaleno.⁵⁵

O ácido acético, no entanto, é o principal produto da decomposição térmica da biomassa. Este se forma através da eliminação do grupo acetila (originariamente ligado a unidades de xilose da hemicelulose). Além disso, ocorre a formação de furfural pela desidratação da xilose, de ácido fórmico a partir de grupos carboxílicos do ácido urônico, e de metanol a partir de grupos metoxilas também do ácido urônico.²⁴ Na **Figura 6** está representado um esquema de formação de alguns dos principais compostos durante a pirólise da biomassa lignocelulósica.

A ordem das reações que acontecem durante o processo de pirólise, bem como o rendimento dos compostos obtidos, vai depender de parâmetros como a taxa de aquecimento da pirólise, temperatura, pré-tratamento da biomassa, efeitos de catalisador, etc.^{32,63} O estudo destas reações e o efeito destes parâmetros são importantes para se obter altos rendimentos dos produtos desejados e evitar reações secundárias.⁵²

Assim, o produto de maior interesse no processo de pirólise é o bio-óleo, pois é a partir deste que vários derivados podem ser produzidos devido aos inúmeros compostos químicos presentes em sua composição.⁶⁴⁻⁶⁶

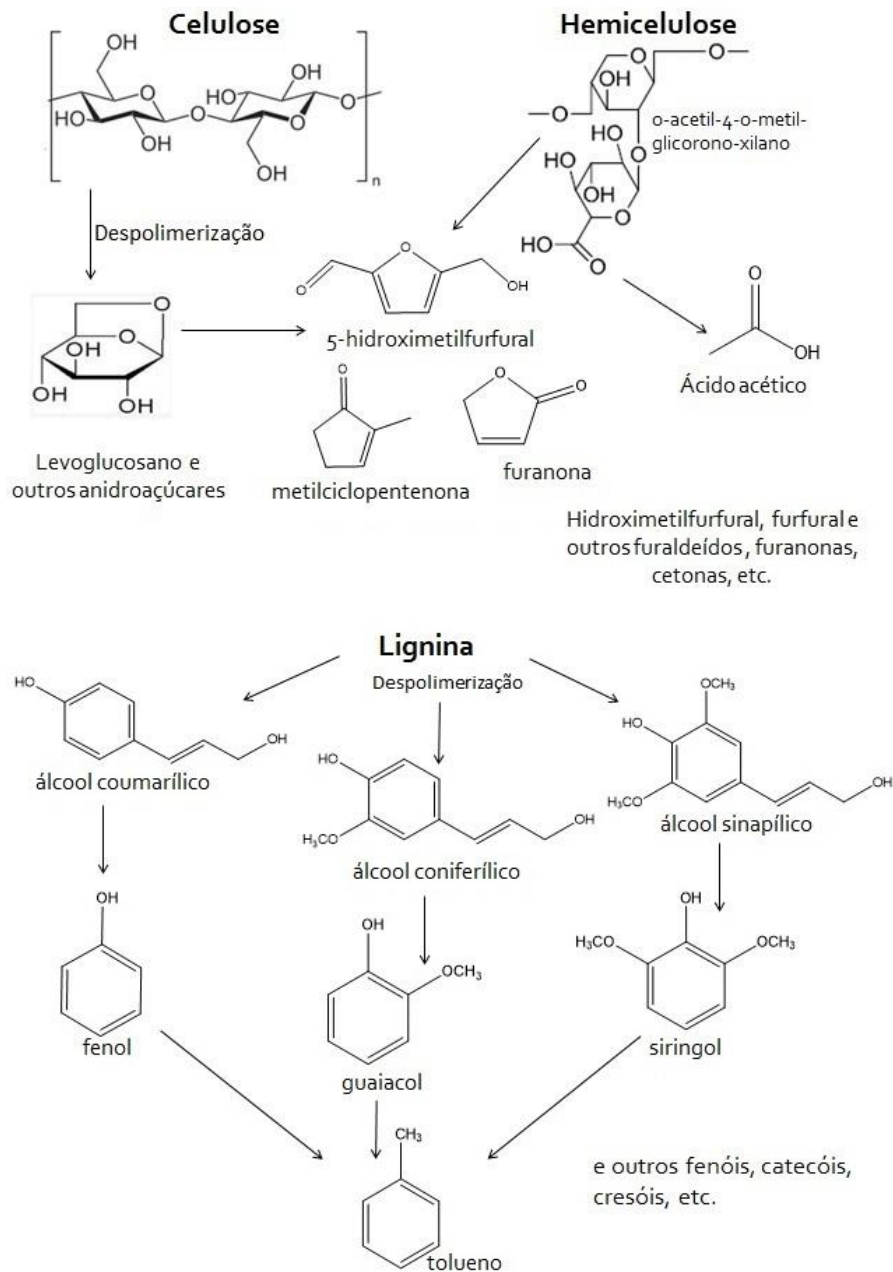


Figura 6. Esquema de formação de alguns compostos a partir da pirólise da biomassa lignocelulósica.^{24,52,62}

2.3 PRINCIPAIS CONSTITUINTES E APLICAÇÕES DO BIO-ÓLEO

O bio-óleo, ou óleo de pirólise, é um líquido de coloração marrom escura com odor característico e composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos oxigenados com uma apreciável quantidade de água, originada da umidade natural da biomassa e também como produto das reações que ocorreram durante o processo de pirólise.⁶⁷⁻⁶⁹

A literatura tem registrado que o bio-óleo pode conter cerca de 400 compostos químicos diferentes e entre as classes químicas estão presentes ácidos orgânicos, aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres, furanos, derivados de açúcares, fenóis, entre outras.^{70,71} Além dos compostos oxigenados, também se formam hidrocarbonetos alifáticos, como decano, tridecano e aromáticos como tolueno, benzeno e nafatleno.¹¹

O anidroaçúcar levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucopiranosose) é o principal componente do bio-óleo oriundo da despolimerização térmica da celulose, para formar vários derivados de anidroaçúcares. O rendimento deste anidroaçúcar 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 anidroaçúcar e os outros produtos.⁷²

A partir da lignina são formadas misturas de compostos como fenóis, catecóis e cresóis variados (monômeros e oligômeros).^{73,74} Os compostos fenólicos encontrados em bio-óleos são principalmente compostos por fenóis simples, com uma monossustituição no anel benzênico com álcool, aldeído ou ácido carboxílico.⁷⁰

Devido à presença dos ácidos, principalmente acético e fórmico, o bio-óleo pode apresentar valores de pH numa faixa de 2 a 4.^{69,75} No entanto, esta acidez constitui um problema, uma vez que irá implicar condições adversas para os equipamentos utilizados no armazenamento, transporte, e processamento do mesmo.^{75,76}

O teor de oxigenados no bio-óleos é de aproximadamente de 35 a 40% em peso. A composição específica depende, principalmente, do tipo de biomassa utilizada, das condições do processo de pirólise (temperatura, tempo de residência, e taxas de aquecimento) e das condições de armazenamento do bio-óleo.^{69,75,77} A alta concentração de oxigênio resulta em uma baixa densidade energética (taxa de aquecimento), que é inferior a 50% do valor para os óleos convencionais, na imiscibilidade com hidrocarbonetos, e ainda, na instabilidade do bio-óleo.^{69,76}

A água constitui de 10 a 30% do bio-óleo, e a quantidade vai depender da biomassa utilizada e das condições de pirólise, pois a água é proveniente da umidade da biomassa e também das reações de desidratação que ocorrem durante o processo de pirólise.^{69,70,75} Dependendo do tipo de matéria-prima e das condições do processo, a razão entre óleo e fase aquosa pode variar entre 50:50 e 30:70, e a presença destas duas fases pode dificultar a aplicação do bio-óleo. Em muitos casos, a secagem da biomassa antes da pirólise é suficiente pra reduzir este problema.⁵⁶ No entanto, o elevado teor de água pode causar problemas na

ignição de motores através da redução da taxa de vaporização do óleo, o que dificulta sua aplicação diretamente como combustível.⁷⁸

A instabilidade na composição do bio-óleo ocorre principalmente devido à presença de compostos orgânicos altamente reativos (cetonas, aldeídos e ácidos orgânicos), que podem sofrer reações e formar éteres, acetais ou hemiacetais.^{69,80} Estes tipos de reações podem aumentar efetivamente a massa molecular do óleo, o teor de água e a viscosidade, resultando em um óleo de baixa qualidade e que, quando armazenado, resulta em separação de fases. No entanto, através da adição de solventes polares, como metanol ou acetona, pode-se uma reduzir significativamente a viscosidade do bio-óleo.⁶⁹

O teor de cinzas de bio-óleo também pode causar problemas em algumas aplicações. A composição das cinzas é dominada por metais alcalinos (potássio e sódio), que são responsáveis pela corrosão severa de turbinas e deposição nas superfícies de aquecimento durante a combustão.^{78,79}

Todavia, o óleo bruto de pirólise antes de ser utilizado como combustível, deve ser modificado quimicamente através de complexos processos como a hidroxigenação, hidrocrackeamento, descarbonilação ou descarboxilação, para reduzir os teores de oxigênio, que é o principal constituinte desfavorável da composição do bio-óleo para fins energéticos.⁷⁵ Outra alternativa de melhoramento (*upgrading*) do bio-óleo é a pirólise catalítica, que pode ser realizada em reator de leito fixo ou fluidizado com fluxo de nitrogênio, utilizando-se zeólitas, alumina ou cobre como catalisadores.⁷⁶

Para a recuperação de compostos químicos pode-se utilizar técnicas de separação convencionais, tais como a extração com solvente, a cromatografia em coluna, e a destilação. Os solventes utilizados comumente para a extração de compostos de interesse do bio-óleo incluem água, álcoois, acetato de etila, hidrocarbonetos tais como tolueno e soluções de n-hexano, éteres, cetonas, diclorometano e alcalinas.⁷⁰

O fracionamento em coluna de separação cromatográfica também tem sido utilizado como um pré-tratamento para a separação dos compostos do bio-óleo. Cao e colaboradores⁸¹ utilizaram uma coluna de sílica gel com diferentes solventes de eluição para a separação de compostos nitrogenados do bio-óleo do lodo de esgoto; Cunha e colaboradores⁸² utilizaram fracionamento líquido pressurizado para a separação de compostos de diferentes polaridades do bio-óleo da palha de cana; e Sukhbaathar e colaboradores⁸³ utilizaram uma coluna de resina de troca iônica para a remoção dos ácidos acético e fórmico do bio-óleo da madeira de pinheiro.

Entre as utilizações, os bio-óleos são potenciais combustíveis para motores a diesel, turbinas a gás e caldeiras, e matérias-primas para a obtenção de hidrocarbonetos através de transformação catalítica ou hidrotreatamento.⁶⁶ Considerando sua fração fenólica, o bio-óleo apresenta-se como um substituinte do fenol petroquímico na produção de resinas fenólicas (fenol-formaldeído) ou ainda, pode ser utilizado na indústria farmacêutica, de alimentos ou química fina.^{70,84} Além disso, o bio-óleo pode ser fracionado para a obtenção de diversos outros produtos de interesse comercial, como por exemplo, abrasivos, elementos filtrantes, separadores de bateria, componentes elétricos, refratários, colas para madeira, tintas, vernizes, esmaltes, etc.^{11,85}

A reação do bio-óleo com amônia, ureia, ou outros amino compostos produz amidas e aminas estáveis, não tóxicas para as plantas e que podem ser utilizadas como fertilizantes orgânicos. Os bio-óleos provenientes de resíduos da madeira podem ser comercialmente aplicados na defumação de alimentos.⁵⁶ No caso de bio-óleos com altas concentrações de açúcares hidrolisáveis, estes podem ser favoráveis à produção de bioetanol através de fermentação, enquanto que óleos de pirólise com elevados teores de mono-fenóis são indicados como material de partida atrativa para a produção de adesivos.⁸⁵

Como exemplos de aplicação de alguns dos mais importantes compostos do bio-óleo pode-se citar: o levoglucosano (aditivo de alimentos e na indústria farmacêutica); a levoglucosenona (síntese de antibióticos e açúcares raros); o furfural (indústria farmacêutica, pesticida); o ácido acético (substância química de amplo uso industrial); o ácido fórmico (conservante, agente antibacteriano); e o hidroxiacetaldeído (intermediário farmacêutico, fragrâncias).⁸⁶

2.3.1 Fase aquosa do bio-óleo

A quantidade de fase aquosa no bio-óleo dependerá da composição da biomassa original e de sua umidade inicial, além das condições de pirólise.^{70,75} No entanto, esta não pode ser removida por métodos convencionais, como a destilação.⁵⁶ A separação de fases irá ocorrer quando a quantidade de água exceder o seu teor máximo no bio-óleo (geralmente acima de 30 a 45%) ou através de métodos de extração.⁸⁷

A adição de água, um solvente inorgânico polar, permite que o bio-óleo seja facilmente separado em fase aquosa e fase orgânica. A fase aquosa contém principalmente os componentes de maior polaridade, tais como levoglucosano e outros anidroaçúcares (hexoses e pentoses), derivados de furano, ácidos orgânicos de baixo peso molecular, hidroxiacetona,

hidroxiacetaldeído, furfural, e guaicois em menores quantidades.⁸⁸⁻⁹⁰ A separação da fase aquosa do bio-óleo também é comumente realizada utilizando-se diclorometano e uma solução de bicarbonato de sódio para a obtenção do extrato ácido.^{91,92} Embora a extração com solventes seja amplamente utilizada na separação das fases de bio-óleo, esta pode afetar a composição qualitativa e quantitativa da amostra extraída devido à diferente afinidade dos solventes para cada classe química dos compostos presentes na amostra.⁹³

A fase aquosa do bio-óleo não pode ser descartada diretamente como água residual, pois alguns compostos podem estar acima dos limites de descarte. Diferentes processos podem ser aplicados para o tratamento das águas residuais em conjunto com o processo de pirólise ou posteriormente em uma estação de tratamento de águas residuais.^{48,94}

Atualmente, diversos estudos vêm sendo realizados para o tratamento da fase aquosa e a aplicação de seus compostos como matéria-prima industrial. Processos de *upgrading* como a hidredesoxigenação moderada e o craqueamento catalítico permitem a produção de hidrogênio, hidrocarbonetos, álcoois e olefinas a partir da fase aquosa.^{89,92,95} Aditivos oxigenados da gasolina, álcoois, e os dióis podem ser produzidos a partir de processos de hidrogenação da fase aquosa, pois esta contém uma ampla gama de compostos oxigenados de C2 a C6, tais como aldeídos, cetonas, ácidos e carboidratos.^{96,97} Alcanos leves de C1 a C6 e alcanos líquidos de C7 a C15 também podem ser produzidos a partir de carboidratos da fase aquosa, através de processos de *upgrading* como a desidratação e a hidrogenação.⁹⁸

Os açúcares presentes na fase aquosa (levoglucosano, hexoses e pentoses) são reconhecidos como compostos-chave para a produção de derivados de furano com valor agregado, como o furfural e o 5-(hidroximetil)-furfural.⁸⁸ Estes derivados de furano, além do álcool furfúrico, podem ser produzidos a partir de reações de desidratação de carboidratos (frutose, glicose, maltose, celobiose, celulose e amilose). A conversão de açúcares em derivados de furano pode melhorar a perspectiva econômica para utilização da fase aquosa, pois estes podem ser convertidos em uma grande variedade de produtos químicos, tais como aditivos de combustíveis e polímeros de base biológica.^{86,88}

A acidez da fase aquosa, conforme já citado, pode causar corrosão em equipamentos feitos de materiais de baixa qualidade (por exemplo aço carbono),⁸⁹ no entanto, os ácidos orgânicos também podem ser valiosos subprodutos que podem ser utilizados na indústria como solventes e conservantes.^{86,89}

2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE DO BIO-ÓLEO E DA FASE AQUOSA

A caracterização química completa dos óleos de pirólise é bastante complexa, por se tratar da degradação de pentoses, hexoses, e lignina, mostrando assim uma composição abundante em água, produtos orgânicos e uma pequena quantidade de cinzas.⁹⁹

A composição dos bio-óleos pode ser dividida em quatro frações distintas: monômeros medianamente polares, detectáveis por cromatografia gasosa – GC, do inglês “*gas chromatography*” - (40%); monômeros polares detectáveis diretamente por cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC, do inglês “*high performance liquid chromatography*” - ou por GC após derivatização (12%); água resultante da reação de pirólise e umidade da matéria-prima (28%) e material oligomérico ou lignina pirolítica (20%), não detectados por GC.¹⁰⁰

A cromatografia gasosa é uma das técnicas mais utilizadas para a análise química em termos industriais e na pesquisa científica dos constituintes de bio-óleo. Apesar das metodologias mais aplicadas para separação e identificação de bio-óleos serem desenvolvidas através de GC-MS (cromatografia gasosa acoplada ao detector de espectrometria de massas, do inglês “*gas chromatography–mass spectrometry*”),^{54,68,72,73} a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC – do inglês “*comprehensive two-dimensional gas chromatography*”) também tem sido recentemente aplicada para este tipo de amostra.^{11,13,82,101} Conhecida desde a década de 90, a GC×GC é uma ferramenta analítica que se diferencia das outras técnicas devido à utilização sequencial de duas colunas cromatográficas, que permite um significativo aumento de seletividade, o qual favorece a estruturação dos picos no espaço cromatográfico. Em relação à cromatografia gasosa monodimensional, a GC×GC apresenta sensibilidade superior com resolução mais expressiva, possibilitando maior capacidade de identificação de compostos em amostras complexas.¹⁰²

Estudos que empregam a cromatografia líquida para a caracterização de bio-óleos também vêm sendo recentemente realizados.¹⁰³⁻¹⁰⁹ Tendo em vista a complexidade das amostras, a cromatografia líquida bidimensional abrangente (LC×LC – do inglês “*comprehensive two-dimensional liquid chromatography*”) torna-se uma ferramenta importante na caracterização de bio-óleos, pois há um grande aumento no poder de resolução da técnica quando comparada à métodos unidimensionais. Recentemente, um método de separação de compostos da fase aquosa de bio-óleos utilizando LC×LC foi proposto.¹¹⁰ Este trabalho foi posteriormente comparado com a técnica de LC×SFC (cromatografia líquida acoplada à cromatografia por fluido supercrítico, do inglês “*on-line comprehensive reversed*

phase liquid chromatography×*supercritical fluid chromatography*”) para as análises da mesma amostra de fase aquosa pelo mesmo grupo de pesquisadores.¹¹¹

2.4.1 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC)

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação versátil empregada para a análise de compostos orgânicos voláteis e termicamente estáveis, e, aliada ao detector de espectrometria de massas, se torna eficiente para a separação e identificação de compostos.¹¹² Entretanto, considerando a necessidade de minimizar fenômenos de co-eluição e de identificar os componentes de uma amostra complexa completamente (o que requer maior capacidade de separação de seus constituintes), técnicas mais avançadas foram desenvolvidas, dentre elas a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC – do inglês “*comprehensive two-dimensional gas chromatography*”).¹¹³

A GC×GC é uma técnica caracterizada pela utilização sequencial de duas colunas cromatográficas conectadas em série, uma delas de tamanho convencional e outra mais curta (do tipo de coluna usada em *fast-GC*), de forma que todo o eluente da primeira coluna ou uma parte representativa do mesmo é conduzido para a segunda através de um modulador.¹¹⁴ O conjunto convencional de colunas é formado por uma coluna apolar na primeira dimensão (¹D) e uma de média polaridade na segunda dimensão (²D). As duas colunas apresentam diferentes mecanismos de separação (ortogonais), ou seja, a coluna da ¹D realiza a separação de compostos de acordo com a massa molecular ou volatilidade e a coluna da ²D por polaridade (interações π - π , ligações de hidrogênio ou efeitos estéricos), permitindo um grande avanço na separação de misturas complexas.¹¹⁵⁻¹¹⁸

O termo abrangente é usado para designar que todas as partes da amostra devem ser submetidas a duas separações diferentes: todo eluente da primeira dimensão, ou grande parte dele, deve ser introduzido na segunda dimensão e chegar ao detector, sendo preservadas todas as características da separação na ¹D.^{118,119}

No sistema GC×GC a amostra é inicialmente separada na coluna convencional da ¹D, e, através de um processo de modulação, é submetida a uma segunda separação na coluna da ²D, sendo esta bastante rápida (2 a 10 segundos), permitindo a introdução contínua de pequenas frações provenientes da primeira coluna sem interferências mútuas.¹²⁰ O modulador é posicionado entre as duas colunas, tendo como função a coleta contínua das frações do eluato da coluna da ¹D, reconcentrando-as e reinjetando-as rapidamente na coluna da ²D.^{121,122}

Esta modulação é responsável pelo aumento da relação sinal/ruído (S/N) e pelo decréscimo dos limites de detecção quando comparado com a GC monodimensional (1D-GC).^{123,124}

A técnica bidimensional apresenta certas vantagens em comparação à 1D-GC. Dentre elas se destacam: aumento da capacidade dos picos, e com isto, uma melhor separação entre os analitos, e entre estes e a matriz de origem. O aumento na detecção é devido ao estreitamento das bandas cromatográficas decorrente da modulação. Além disso, a técnica GC×GC, quando comparada à cromatografia gasosa convencional, proporciona um aumento na sensibilidade e na geração de cromatogramas estruturados, facilitando a identificação de compostos desconhecidos.^{125,126}

Na representação gráfica da GC×GC, o registro do sinal do detector em função do tempo é uma sequência contínua dos cromatogramas curtos para cada fração eluída na segunda dimensão. Dando seguimento a estes registros digitalizados, associado ao período de modulação (intervalo de tempo para cada ciclo de modulação), são construídos os gráficos tridimensionais do sinal do detector versus tempo de retenção na primeira dimensão (1t_R) versus tempo de retenção na segunda dimensão (2t_R).¹²⁶

Na **Figura 7** apresenta-se a construção da representação gráfica gerada por um sistema de GC×GC. Primeiramente, tem-se uma banda cromatográfica composta por três analitos que co-eluíram na primeira dimensão (**Fig. 7A**). Essa banda é amostrada e injetada na segunda coluna pelo modulador, na forma de pulsos estreitos e periódicos. O pico é fatiado e passa pela segunda coluna, gerando o cromatograma bruto da 2D (**Fig. 7B**). O cromatograma bruto é cortado de acordo com o período de modulação e as fatias são alinhadas paralelamente (**Fig. 7C**). O processo de reconstrução dos picos cromatográficos é realizado através do uso de *softwares* específicos, gerando um diagrama de contorno em duas dimensões (**Fig. 7D**) ou um diagrama de ápices tridimensional (**Fig. 7E**).¹²⁷

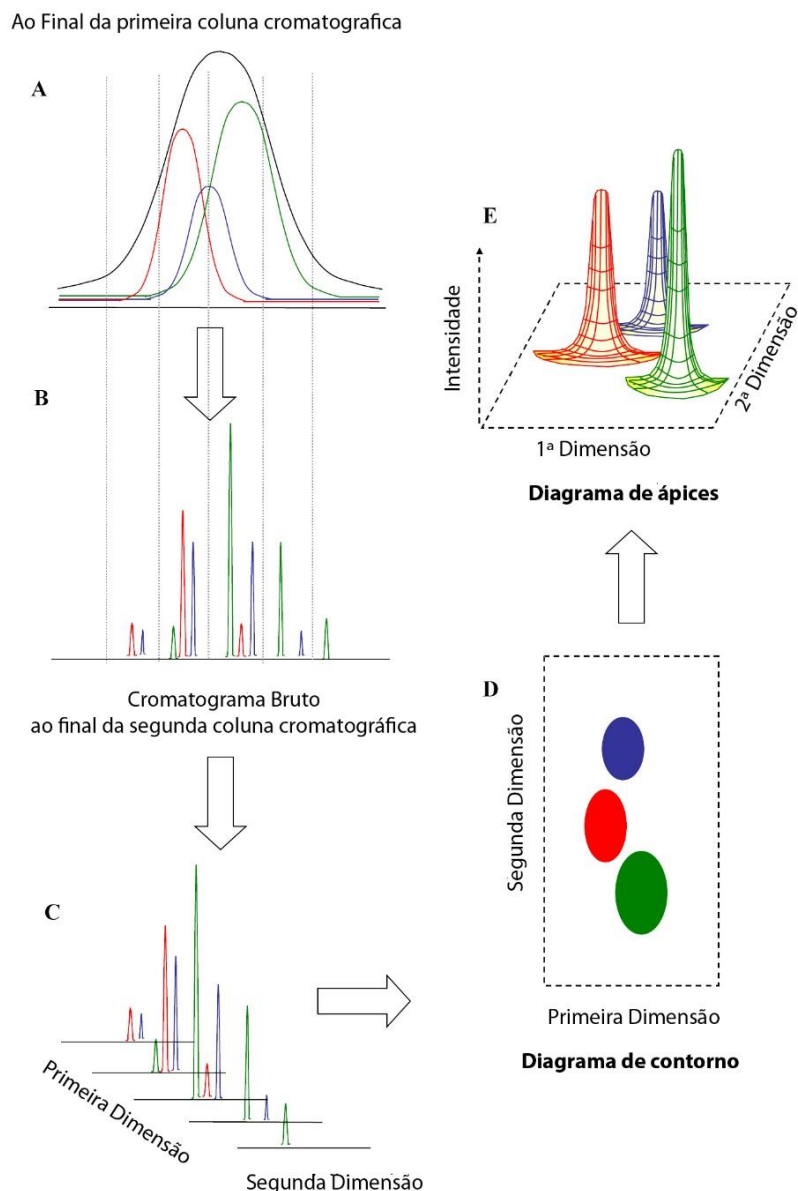


Figura 7. Construção da representação gráfica gerada por um sistema de GC×GC. (A) banda cromatográfica apresentando co-eluição de 3 componentes na 1^{D} ; (B) cromatograma bruto da separação na 2^{D} ; (C) alinhamento da separação; (D) diagrama de contorno bidimensional, após o processo de reconstrução dos picos e (E) diagrama tridimensional. Adaptado de Kallio, 2008.¹²⁷

A técnica GC×GC permite a utilização de diferentes detectores para separação e identificação de compostos. Entre eles estão o FID (detector de ionização em chama, do inglês “*flame ionization detector*”) e o TOFMS (detector de espectrometria de massas por tempo de voo, do inglês “*time-of-flight mass spectrometry*”). O segundo tipo é bastante eficiente para a GC×GC, uma vez que permite a obtenção de mais de 100 espectros de massas

por segundo, sendo esta uma taxa de aquisição compatível com a rapidez de separação da segunda coluna.¹²⁸⁻¹³⁰ Desde então, devido à crescente necessidade de identificação dos analitos, e devido à complexidade da maioria das amostras analisadas por GC×GC, o detector TOFMS tem se tornado cada vez mais popular e é considerado o detector preferencial para o sistema de GC×GC.¹³¹

Recentemente alguns trabalhos têm sido desenvolvidos para a caracterização de bio-óleos utilizando a GC×GC, dentre os quais podemos destacar: Djokic e colaboradores utilizaram GC×GC-FID e GC×GC/TOFMS para a identificação e quantificação de 150 compostos de bio-óleo da madeira de pinheiro;¹³ Sfetsas e colaboradores utilizaram GC-FID e GC×GC/TOFMS na identificação de aproximadamente 300 compostos em três diferentes bio-óleos;¹³² Marsman e colaboradores utilizaram GC×GC-FID e GC×GC/TOFMS na identificação dos compostos do bio-óleo de faia.^{133,134}

Nosso grupo de pesquisa no Laboratório de Química Analítica Ambiental da UFRGS também se dedica ao estudo de diferentes bio-óleos, dentre os quais o bio-óleo da palha da cana-de-açúcar,¹¹ da casca de arroz e do caroço de pêssego,¹⁰¹ e da fibra de coco³⁸ utilizando-se GC×GC/TOFMS e também dos bio-óleos de serragem¹³⁵ e da palha da cana-de-açúcar⁸² utilizando a GC×GC/qMS.

2.4.2 Cromatografia líquida bidimensional abrangente (LC×LC)

A cromatografia líquida monodimensional é amplamente empregada na análise de diferentes tipos de amostras, geralmente na análise de compostos polares e termo-lábeis.¹¹² No entanto, tal método de separação muitas vezes não proporciona uma resolução suficiente para a separação de todos os compostos de interesse, pois as amostras complexas demandam um grande número de pratos teóricos para sua completa caracterização.^{136,137}

Na cromatografia líquida bidimensional (2D-LC – do inglês “*two-dimensional liquid chromatography*”) a amostra é submetida a dois mecanismos de separação diferentes. O maior benefício da combinação de colunas numa configuração bidimensional é o aumento da capacidade de pico, o que se reflete na redução de picos que co-eluem.¹³⁸ Dependendo da forma que o eluente da primeira coluna é transferido para a segunda coluna, pode-se classificar a cromatografia líquida bidimensional em: *Off-line* 2D-LC e *On-line* 2D-LC.

Na *Off-line* 2D-LC as frações do eluente da primeira dimensão são recolhidas (manualmente ou através de um coletor de frações), e, após, são re-injetadas na segunda coluna. No entanto, as análises neste modo de 2D-LC tem um custo mais elevado, devido ao maior tempo de análise necessário e às dificuldades de armazenar corretamente o grande

número de frações recolhidas, preservá-las de contaminação ou perdas, e processá-las adequadamente.¹³⁹

A *On-line* 2D-LC divide-se em cromatografia líquida bidimensional de *heart-cut* (LC-LC – do inglês “*two dimensional heart-cut liquid chromatography*”) e cromatografia líquida bidimensional abrangente (LC×LC – do inglês “*comprehensive two-dimensional liquid chromatography*”). Em ambas, as colunas nas duas dimensões são conectadas através de uma interface apropriada. A principal diferença entre as duas técnicas é a quantidade de eluente que é transferida da primeira coluna para a segunda coluna. Na 2D-LC de *heart-cut* apenas partes relevantes do eluente, contendo os compostos de interesse, são direcionadas para a segunda dimensão, enquanto a LC×LC permite a separação de toda a amostra pelas duas dimensões.¹³⁸

Nos últimos anos, a cromatografia líquida bidimensional abrangente tem recebido muita atenção para sua utilização na separação de amostras complexas em vários campos de pesquisa. A técnica consiste no acoplamento de dois mecanismos independentes de separação por meio de uma válvula de comutação de alta pressão e é capaz de proporcionar uma separação completa de toda a amostra, uma vez que todas as frações que eluíram a partir da primeira dimensão são submetidas a uma segunda separação.¹⁴⁰

A **Figura 8** apresenta o sistema de LC×LC, composto por duas bombas de alta pressão utilizadas para bombear os solventes das fases móveis, uma válvula de comutação de alta pressão, que transfere o eluente da primeira coluna para a segunda coluna, e um detector.¹⁴¹ A válvula geralmente utilizada em sistemas de LC×LC é de 2-posições e 10-portas e tem a função de armazenar as frações eluídas da coluna da primeira dimensão e a subsequente injeção na coluna de segunda dimensão, onde geralmente uma separação rápida é executada.⁴³ Neste sistema o eluente passa pela coluna da ¹D e segue para um dos *loops* (alças de amostragem). Enquanto a fração é coletada no *loop* 1, a fração no *loop* 2 está sendo encaminhada para a separação na coluna da ²D. Após esta separação, a válvula é então modificada (Posição B) e a fração no *loop* 1 é transferida para a coluna da ²D, enquanto a próxima fração é coletada no *loop* 2. Este procedimento é repetido durante toda a análise. O tempo de análise na segunda dimensão deve ser o mesmo usado para preencher o *loop*.¹³⁷ As frações injetadas na segunda coluna devem ser totalmente eluídas antes de outra transferência do eluato da ¹D ser realizada.⁴³

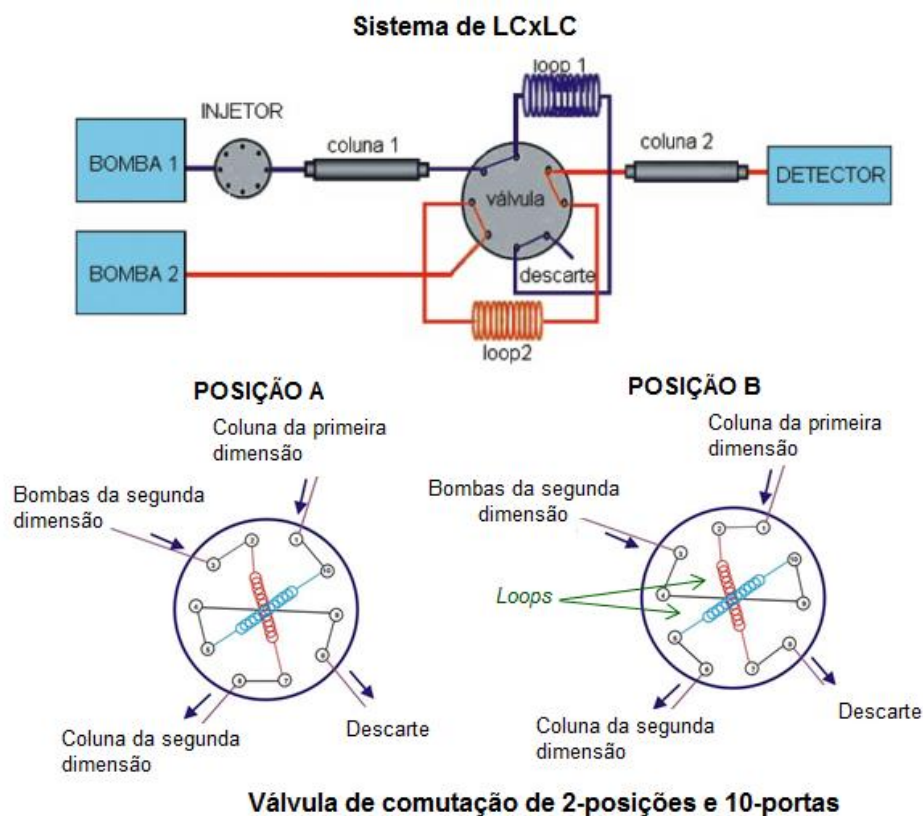


Figura 8. Sistema típico de LC×LC consistindo de duas bombas de HPLC, um injetor, duas colunas interfaciadas por uma válvula de transferência com dois *loops* (alças de amostragem) idênticos e um detector.¹⁴¹ Na Posição A, a válvula armazena o eluente da ¹D no *loop* de amostragem, enquanto na Posição B a fase móvel da segunda dimensão arrasta a amostra armazenada no *loop* para a segunda coluna. Esquema adaptado de Pól, 2008¹⁴¹ e *University of Messina*.

Para misturas complexas é necessário um valor elevado de capacidade de pico para a resolução adequada de todos os compostos. Sistemas cromatográficos bidimensionais líquidos com seletividades totalmente não correlacionadas são raramente encontrados na prática e, portanto, para obter um aumento significativo no poder de resolução, as condições operacionais em ambas as dimensões devem ser cuidadosamente escolhidas e otimizadas. Os aspectos mais importantes que afetam os resultados de um sistema LC×LC incluem:¹³⁶

1. Efeitos da fase estacionária e fase móvel e temperatura na seletividade de separação;
2. Gradientes de solventes ou temperatura na primeira e na segunda dimensão para aumentar a capacidade de pico;

3. Compatibilidade da fase móvel na primeira e na segunda dimensão e seus efeitos na transferência das frações entre as duas dimensões;

4. Correspondência entre as dimensões da coluna e as taxas de fluxo na primeira e na segunda dimensão, o volume das frações transferidas e a frequência dos ciclos de transferência da amostra;

5. Modulação da amostra, a fim de suprimir alargamentos de pico e picos fora de ciclo.

Na LC×LC a capacidade de pico (n_{2D}) e a ortogonalidade (O) são frequentemente utilizadas como parâmetros do poder de resolução, e podem auxiliar na comparação de diferentes combinações de colunas. A capacidade de pico descreve o número máximo de compostos separados em uma única corrida analítica,¹⁴² e, depende fortemente de todas as condições experimentais do desenvolvimento dos métodos: programa do gradiente de eluição (incluindo temperatura, vazão, composição inicial e final dos solventes), parâmetros das colunas e propriedades das amostras.¹⁴³ A máxima capacidade de pico bidimensional é alcançada quando todos os componentes da amostra são submetidos a dois diferentes métodos de separação, utilizando diferentes colunas e diferentes gradientes.¹⁴⁴

A maioria dos detectores tradicionais de HPLC pode ser utilizada em LC×LC. Se a segunda dimensão é rápida, a aquisição de dados deve ser suficientemente rápida para assegurar a aquisição de picos estreitos, e, em seguida, reconstruir apropriadamente o cromatograma bidimensional.¹³⁶ Os detectores convencionais mais utilizados em 2D-LC são o detector por arranjo de fotodiodos (PDA – do inglês “*photodiode array detector*”) e o detector de espectrometria de massas (MS – do inglês “*mass spectrometry detector*”) com interface de ionização química a pressão atmosférica (APCI – do inglês “*atmospheric pressure chemical ionization*”) ou ionização por eletrospray (ESI – do inglês “*electrospray ionization*”). ESI e APCI são mais frequentemente utilizados em análises *On-line*, enquanto que para análises com coleta de frações *Off-line*, a MALDI (ionização e dessorção a laser assistida por matriz, do inglês “*matrix assisted laser desorption ionization*”) tem sido mais empregada. O detector TOFMS (do inglês “*time-of-flight mass spectrometry detector*”) também é uma excelente escolha para a detecção em LC devido às altas taxas de aquisição.¹³⁸

O grande potencial em termos de separação e identificação justifica o uso da LC×LC. Dentre as diversas aplicações recentes da técnica, podemos citar principalmente na separação de extratos de plantas,^{143,145} polímeros¹⁴⁶ e mapeamento de proteínas.¹⁴⁷

Recentemente, um método para a separação de compostos na fase aquosa de bio-óleo por LC×LC-PDA foi desenvolvido por Le Masle e colaboradores,¹¹⁰ que utilizaram uma

solução padrão contendo 38 compostos representativos de bio-óleo, dentre os quais fenóis, ácidos, cetonas, aldeídos, álcoois e furanos, para o desenvolvimento do método de separação. Neste trabalho avaliou-se a capacidade de pico e a ortogonalidade de diferentes conjuntos de colunas. No entanto, não foram identificados os compostos presentes na amostra de fase aquosa, e um detector mais informativo como o MS seria necessário para tal.¹¹⁰ Este trabalho foi posteriormente comparado com a técnica de LC×SFC (cromatografia líquida acoplada à cromatografia por fluido supercrítico, do inglês “*on-line comprehensive reversed phase liquid chromatography*×*supercritical fluid chromatography*”) para as análises da mesma amostra de fase aquosa pelo mesmo grupo de pesquisadores, em que o novo método apresentou uma capacidade de pico ligeiramente maior do que o método anterior.¹¹¹

2.4.3 Nano cromatografia líquida (NanoLC)

A miniaturização em LC foi muito mais lenta que em GC. Geralmente, admite-se como um dos pilares da miniaturização em LC o trabalho pioneiro de Czaba Horvath, em 1967, com colunas empacotadas de aço-inox, de 1 mm de d.i. e 2 m de comprimento.¹⁴⁸ Entretanto, a verdadeira miniaturização da LC ocorreria em 1973, com Ishii e colaboradores, utilizando uma coluna de PTFE de 0,5 mm d.i. e 15 cm de comprimento para a separação de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares.¹⁴⁹ Outro salto importante na direção da miniaturização em LC foi o trabalho publicado em 1979, por Dandeneau e Zerenner, no qual descreveu-se, pela primeira vez, os tubos capilares flexíveis de sílica fundida, os quais se tornariam depois, o tubo padrão para preparo de colunas capilares e nano em cromatografia líquida.¹⁵⁰ Existem diversas classificações empregadas em LC, como as apresentadas na **Tabela I**, sendo a mais popular aquela que leva em consideração o d.i. da coluna e, como consequência a faixa de fluxo ou vazão da fase móvel.¹⁵¹

As colunas capilares em LC podem ser microempacotadas, tubulares abertas ou monolíticas. As colunas capilares microempacotadas são feitas preenchendo-se o tubo capilar com partículas de d.i. igual ou inferior a 5 µm. As colunas tubulares abertas, à semelhança de suas similares em GC, ao invés de apresentarem partículas preenchendo, possuem um filme fino da fase estacionária apenas na parede interna do tubo. Por fim, colunas monolíticas, por não possuírem partículas, mas sim um leito cromatográfico preenchido com um monolito, a restrição à passagem da fase móvel é menor, resultando em pressões menores e permitindo o uso com fluxos maiores.¹⁵¹ É importante ressaltar que as colunas capilares recheadas com partículas apresentam, tipicamente, 10 vezes mais pratos que as colunas recheadas de HPLC

convencionais.¹⁵² Mais recentemente, as partículas de 1,5 a 1,9 μm foram introduzidas em HPLC e NanoLC. O uso destas partículas (de diâmetro reduzido) permite a realização de separação de analito com maior eficiência e seletividade.¹⁵³

Tabela I. Classificação das técnicas cromatográficas em função do diâmetro interno da coluna e fluxo de fase móvel. Adaptado de Lanças, 2009.¹⁵¹

d.i. da coluna	Fluxo da F.M.	Nome da técnica
3,2 – 4,6 mm	0,5 – 2,0 mL min ⁻¹	HPLC convencional
1,5 – 3,2 mm	100 – 500 $\mu\text{L min}^{-1}$	LC “microbore”
0,5 – 1,5 mm	10 – 100 $\mu\text{L min}^{-1}$	LC em escala micro ($\mu\text{-LC}$)
150 – 500 μm (0,15 – 0,5 mm)	1 – 10 $\mu\text{L min}^{-1}$	LC capilar (c-LC)
10 – 150 μm (0,01- 0,15mm)	10 – 1000 nL min ⁻¹	NanoLC (n-LC)

O diâmetro interno (d.i.) da coluna, além de influenciar diretamente no volume de solvente consumido (utiliza-se um volume muito menor de fase móvel em comparação com a HPLC convencional), ocasiona um aumento de sensibilidade devido à redução do fluxo de fase móvel, responsável pela diminuição da diluição da amostra.¹⁵³ A redução do d.i. das colunas oferece algumas vantagens sobre a LC convencional: as análises são realizadas mais rapidamente, há um menor consumo de fases móveis e torna-se mais fácil o acoplamento com a espectrometria de massas (MS), devido, principalmente, às taxas de fluxo mais baixas.¹⁵³ No entanto, a utilização de pequenos d.i. em colunas capilares requer uma redução de efeitos “extra-coluna” que poderiam influenciar na eficiência. Isso geralmente é feito selecionando-se o arranjo instrumental adequado, tendo o cuidado de minimizar volumes mortos (dimensões dos tubos de ligações), e otimizar, por exemplo, as celas de detecção e válvulas de injeção.^{153,154}

A maioria dos detectores utilizados na HPLC convencional pode ser empregada na cromatografia líquida capilar (CLC – do inglês “*capillary liquid chromatography*”), porém todos devem ser modificados de modo que se adaptem ao baixo volume de injeção e fase móvel, evitando possíveis alargamentos da banda cromatográfica.¹⁵²

Recentemente, a detecção por MS tem chamado atenção quando se trabalha no campo da miniaturização, já que ela pode ser facilmente acoplada com a instrumentação da CLC utilizando-se diferentes interfaces.¹⁵⁵ A forma de ionização mais empregada atualmente no acoplamento entre HPLC e MS emprega uma interface do tipo *eletrospray*. Este acoplamento funciona de forma otimizada quando o fluxo da coluna de HPLC é entre 5 e 10 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Estes fluxos não são atingidos com boa reprodutibilidade empregando-se sistemas convencionais, otimizados para operarem em fluxos próximos a 1 mL min⁻¹. Assim, é bastante comum os sistemas convencionais utilizarem uma divisão do fluxo da fase móvel (*split*), fazendo com que apenas parte do fluxo entre no MS. Por outro lado, empregando-se colunas capilares, em especial com bombas as quais operam em microfluxos da fase móvel, a divisão *split* da fase móvel é desnecessária.¹⁵⁶

Em ionizações a pressão atmosférica apenas as espécies iônicas são admitidas na região de alto-vácuo do analisador. Este processo de ionização particular é considerado *soft* em termos de energia, e, normalmente, pouca ou nenhuma fragmentação é observada.¹⁵⁷ Além disso, em HPLC a fase móvel possui composição variável, e os componentes da amostra são conduzidos para o detector juntamente com o solvente. A separação e a ionização dos analitos muitas vezes vão depender desta composição da fase móvel. Isto se torna complicado uma vez que os analitos podem variar em peso molecular, polaridade e estabilidade, representando também uma variabilidade em termos de resposta.¹⁵⁸ A resposta do sinal pela ESI e APCI pode ser influenciada pela polaridade dos analitos, e afetadas pelo efeito de matriz em aplicações de pequenas moléculas.¹⁵⁹

A ionização por impacto eletrônico (EI - do inglês “*electron ionization*”) é o tipo de ionização padrão utilizada em GC/MS. As moléculas são ionizadas exclusivamente na fase gasosa através da interação com elétrons de alta energia. Os elétrons são emitidos normalmente por um filamento eletricamente aquecido em condições de alto vácuo, e são acelerados por um campo elétrico.¹⁵⁹ A energia em excesso é responsável pela extensa fragmentação da molécula, de modo que o íon molecular nem sempre é detectado em EI. Contudo, devido à fragmentação ser altamente reprodutível e característica para cada espécie molecular, uma comparação direta pode ser feita com milhares de espectros de referência disponíveis comercialmente (tais como *NIST* ou *Wiley*) para facilitar a identificação dos compostos.^{157,158} A EI não é influenciada pela polaridade nem pela composição de fase móvel, uma vez que todos os solventes são removidos antes da fonte de íons. Este princípio de funcionamento traz inúmeras vantagens em relação a outras técnicas de ionização: minimiza a influência da fase móvel no processo de ionização e reduz todos os inconvenientes que podem ser relacionados com a interface tais como a supressão de sinal, a influência da matriz, a necessidade de dessalinização da fase móvel, ou modificações pós-coluna. Além disso, como as substâncias são ionizadas em fase gasosa sob condições de vácuo, a probabilidade de reações molécula-molécula ou molécula-íon é próxima de zero, o que significa que, geralmente, não ocorrem interferências de sinal.^{157,160,161}

O mecanismo de interface direto NanoLC-EI-MS foi apresentado pela primeira vez em 2001.¹⁶² Desde então, e especialmente nos últimos anos, tem sido objeto de constantes avanços tecnológicos que permitiram aplicações desafiadoras. Esta é uma moderna abordagem para a detecção quase universal de pequenas moléculas através de uma separação por HPLC. É um sistema simples e robusto que não exige uma instrumentação complicada. Várias vantagens já descritas na literatura são bem reconhecidas atualmente.¹⁵⁹

Graças aos volumes reduzidos de eluatos em uma coluna NanoLC, a fase líquida pode ser diretamente introduzida num espectrômetro de massas com ionização eletrônica (EI-MS), simplesmente através de um tubo capilar de sílica fundida, de d.i. menor do que 30 μm .¹⁶² O fluxo em nanolitros gera um volume de fase móvel vaporizado compatível com o volume da fonte de íons e capacidade da bomba de vácuo, preservando o nível de vácuo, e evitando assim a supressão de íons.

Um esquema da interface deste tipo é ilustrado na **Figura 9**. O mecanismo é baseado em duas ações distintas: uma redução drástica no fluxo de fase móvel que entra na fonte de íons, seguida por uma rápida vaporização dos analitos antes da ionização. O aerossol produzido em baixo fluxo permite uma remoção mais rápida do solvente, e produz gotas menores. Isto promove uma exposição de soluto para a fonte de calor, e limita a decomposição térmica, acelerando a conversão para a fase gasosa. Desta forma, resultados espectrais não são influenciados por interações químicas com resíduo de vapores do solvente.¹⁵⁹ A alta temperatura da fonte de íons (200 a 300 °C) tem dupla função: compensar o calor latente de vaporização durante a dessolvatação da gota e converter o soluto em fase gasosa quando em contato com a superfície quente. O nebulizador está ligado à nanocoluna, e é mantido isolado da fonte de calor para evitar vaporização prematura de fase móvel e possível degradação do soluto. Uma abertura adicional, em frente à ponta do nebulizador, acelera a remoção de vapor do solvente e evita reações íon-molécula.¹⁵⁷

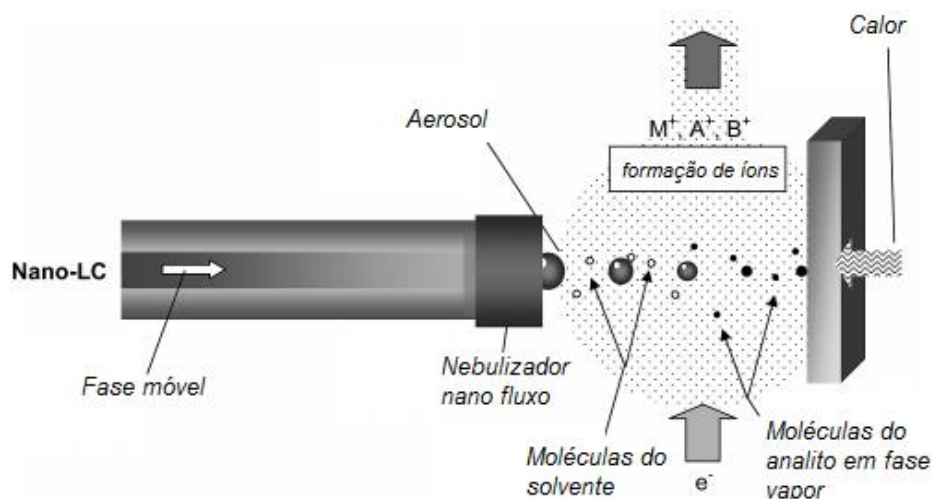


Figura 9. Visualização esquemática da interface direta de NanoLC-EI-MS. Adaptado de Cappiello, 2011.¹⁵⁹

Como o número de colunas produzidas para a CLC e NanoLC ainda é pequeno comparado com HPLC convencional, existe um número limitado de trabalhos descritos na literatura. No entanto, graças aos bons resultados obtidos, a NanoLC tem sido aplicada com sucesso em vários campos, tais como biomédico, farmacêutico, agroquímico e de alimentos.¹⁶³⁻¹⁶⁶

Trabalhos utilizando o acoplamento direto de NanoLC-EI-MS são ainda mais recentes, e tem sido desenvolvidos principalmente na Universidade de Urbino (Itália) no grupo de pesquisa do Professor Achille Cappiello. Entre os quais, pode-se citar análise de dietilenoglicol em águas residuais e marinhas¹⁶⁷ e análise de disruptores endócrinos em águas marinhas.¹⁶⁸

Este tipo de acoplamento entre NanoLC e EI-MS representa uma ferramenta nova e útil para a caracterização de amostras aquosas que não podem ser diretamente injetadas num sistema de GC/MS. A interface mostra um desempenho superior na análise de compostos de pequeno e médio peso molecular, quando em comparação com as técnicas de ionização a pressão atmosférica.^{158,162} Métodos desenvolvidos por LC-EI-MS não são substitutos, mas sim complementares aos métodos de LC-API-MS.¹⁵⁷

2.5 DESAFIOS DESTE TRABALHO

A partir do exposto acima delineou-se o presente trabalho, onde a técnica de pirólise foi aplicada a três distintas biomassas (fibra da casca de coco verde, palha da cana-de-açúcar e

bagaço da cana-de açúcar) e seus produtos líquidos foram analisados por diferentes técnicas cromatográficas de análise. Foram exploradas as principais características de cada biomassa e seus produtos, bem como as diferenças e potencialidades das técnicas empregadas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 AMOSTRAS

A biomassa da fibra de coco verde anão (*Cocos nucifera L. var. nana*) foi obtida da Empresa Brasileira de Agropecuária (EMBRAPA) da região dos Tabuleiros Costeiros, Aracaju, SE. Após a retirada da água, as cascas do coco verde foram processadas mecanicamente para a obtenção da fibra, utilizando-se um moinho de facas fixas da EMBRAPA (Agroindústria Tropical/FORTALMAG). Após a etapa de trituração, foi realizada uma separação manual das fibras e do pó.

As biomassas de palha e bagaço da cana-de-açúcar para uso industrial foram obtidas em Carmópolis-SE, e previamente trituradas em um moinho de facas (MA340MF Marconi, São Paulo).

As três biomassas foram então submetidas ao processo de secagem em estufa separadamente, por um período de 48 horas a 120°C. O material seco foi armazenado em recipientes de vidro, recobertos com papel alumínio para evitar a ação da luz, para a sua conservação até ser submetido ao processo de pirólise.

3.2 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes utilizados para a etapa de fracionamento do bio-óleo de coco foram: acetona, diclorometano, metanol, hexano (estes previamente destilados), éter etílico, ácido fórmico, hidróxido de amônio e sulfato de sódio anidro, todos de grau analítico (JT Baker e Merck). A resina Amberlyst A-27TM foi adquirida da Sigma-Aldrich.

Para as análises cromatográficas por GC×GC utilizou-se hélio como gás de arraste e no modulador do sistema foi empregado o nitrogênio líquido, sendo o nitrogênio gasoso ultra puro empregado para a evaporação das amostras. A pureza destes gases é superior a 99,999%. Todos os gases e o nitrogênio líquido foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil). Os padrões de referência de alcanos lineares (C8 a C23) foram adquiridos da Sigma Aldrich.

Para as análises por cromatografia líquida bidimensional foram utilizadas água e acetonitrila de grau LC-MS - Chromasolv (Sigma-Aldrich, St Louis, MO) e para as análises por NanoLC água “Trace Select Ultra” (para análises de ultra-traços) e acetonitrila “Trace Select” (para análises de traços), ambas da Sigma-Aldrich (St Louis, MO). Os padrões 5-

(hidroximetil)-furfural, furfural, 5-metil-furfural, 1-(2-furanil)-etanona, 2-hidróxi-3-metil-2-ciclopentenona, 1,4-benzenodiol, 4-metil-1,2-benzenodiol, 2,6-dimetoxi-fenol, fenol, 4-metil-fenol, 2-metil-fenol, 4-hidróxi-3,5-dimetóxi-benzaldeído, 4-hidróxi-benzaldeído e 2-metóxi-fenol foram adquiridos da Sigma Aldrich (St Louis, MO). A mistura de padrões empregada para a avaliação da ortogonalidade do sistema foi preparada em acetonitrila com uma concentração de 0,05 mg mL⁻¹. Os reagentes e padrões utilizados para as análises por cromatografia líquida foram fornecidos pelo Laboratório do “*Dipartimento di Scienze del Farmaco e Prodotti per la Salute*” da Universidade de Messina, Itália.

3.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Amostras das três biomassas foram encaminhadas para análise termogravimétrica (TGA, do inglês, *thermogravimetric analysis*) com o objetivo de determinar a faixa de temperatura onde ocorrem perdas de massa para os resíduos em questão. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio ultra-puro (99,999%, Linde Gases) com vazão de 25 mL min⁻¹, no equipamento modelo TGAQ5000 IR (TA Instruments, New Castle, DE, EUA). Usou-se uma rampa de aquecimento iniciando em 25 °C com taxa de 10 °C min⁻¹ até 1000 °C. Foram utilizadas as seguintes massas para análise: 5,58 mg de fibra de coco, 5,16 mg de bagaço e 6,22 mg de palha de cana-de-açúcar.

3.4 PROCESSOS DE PIRÓLISE

3.4.1 Pirólise da Fibra da Casca de Coco Verde em reator de quartzo

O processo de pirólise foi realizado em um reator de quartzo com forno vertical (Instituto de Química-UFRGS). A **Figura 10** apresenta um esquema completo do forno, acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura. O forno é um modelo tubular, com diâmetro de 40 mm, comprimento de 200 mm, controlador de temperatura do tipo N-480 Novus com termopar tipo-K, potência de 1,7 KW, voltagem de 220 V, podendo ser utilizado até 1050°C. As paredes do forno são de aço inox, com pintura epóxi e revestimento térmico de massa refrataria e resistência do tipo Kanthal. Este equipamento possui opções para trabalhar com dois controladores de temperatura, sendo um dos termostatos localizado no forno e o outro na parte interna do reator. O reator inclui três

peças de ligação de quartzo e um condensador de vidro (10 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro), e o bio-óleo é coletado em sua extremidade em um frasco de vidro. O sistema também contém medidor de fluxo de nitrogênio e um termopar interno para medir a temperatura das amostras.

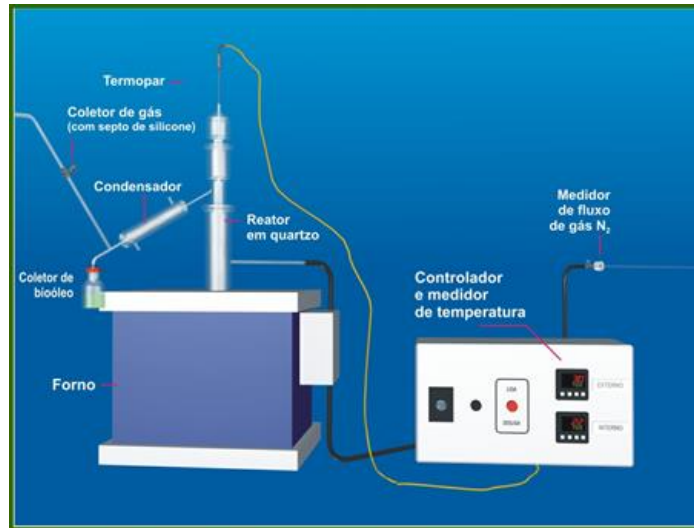


Figura 10. Esquema completo do forno de pirólise acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura. Adaptado de Moraes, 2012.¹¹

As condições utilizadas na pirólise da fibra de coco foram adaptadas da otimização realizada por Almeida e colaboradores³⁸, utilizando o mesmo reator. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 700°C , com atmosfera de nitrogênio (1 mL min^{-1}) para evitar a ação de oxidantes, e com um tempo de residência de 5 min. Utilizou-se 5 g de biomassa da fibra de coco para cada pirólise realizada. Gases e vapores foram condensados em uma série de dois condensadores, visando reduzir as perdas da fração mais volátil.

Bio-óleo e fase aquosa obtidos da pirólise foram separados por extração líquido-líquido (LLE - do inglês “*liquid-liquid extraction*”), utilizando-se diclorometano como solvente. Sulfato de sódio anidro foi utilizado para secar a água residual da fração orgânica (bio-óleo) e o solvente foi evaporado em fluxo de nitrogênio.

A fase aquosa produzida durante a pirólise é constituída de compostos mais polares, e consequentemente mais solúveis em água, foi submetida a uma extração líquido-líquido usando 5 mL de diclorometano, após ajuste do pH em 2 com ácido clorídrico.¹⁶⁹ O procedimento foi repetido com mais 5 mL de diclorometano, e após, sulfato de sódio anidro

foi utilizado para retirar a água residual do extrato orgânico. O solvente do extrato foi evaporado em fluxo de nitrogênio.

3.4.2 Pirólise das três biomassas em reator de aço inox, Modelo SDSLL

O processo de pirólise das três biomassas foi realizado num reator de leito fixo de aço inox, Modelo SDSLL, com capacidade para aproximadamente 400 g de biomassa (UNIT, Aracaju-SE). O sistema foi projetado visando altas taxas de transferências de calor em um espaço anular dentro do reator, onde a biomassa sofre o processo de pirólise. As potências das resistências podem variar entre 3000 – 6000 W. O fluxo de calor acontece na direção radial desde a superfície externa até o centro e desde a parte interna do anel até o centro, ou seja, o calor é transferido desde as duas superfícies do anel até o centro do mesmo.

A **Figura 11** apresenta um esquema completo do pirolisador em leito fixo, contendo o espaço em forma de anel para armazenar a biomassa. As linhas em vermelho indicam a superfície da qual o calor é transferido até a biomassa. A espessura do espaço anular onde a biomassa é colocada é de aproximadamente 2 cm. O sistema é composto por três condensadores onde uma primeira fração do bio-óleo é separada pelo efeito da diminuição da temperatura; um sistema com uma centrífuga separa uma segunda fração que se encontra em forma de névoas, ou seja, compostos mais voláteis que não conseguem ser condensados pela primeira etapa; e finalmente outro condensador com o mesmo princípio do primeiro, onde uma terceira fração do bio-óleo que não foi condensada pelo primeiro nem pelo segundo processo de condensação, é separada pelo efeito da diminuição da temperatura. As medidas de temperatura são tomadas nas entradas e saída dos equipamentos usando termopares tipos K simples e multipontos. Um transdutor de pressão é instalado para controlar a pressão do reator. As resistências elétricas apresentam controladores de temperatura que possibilitam mudar a taxa de aquecimento do processo de pirólise.

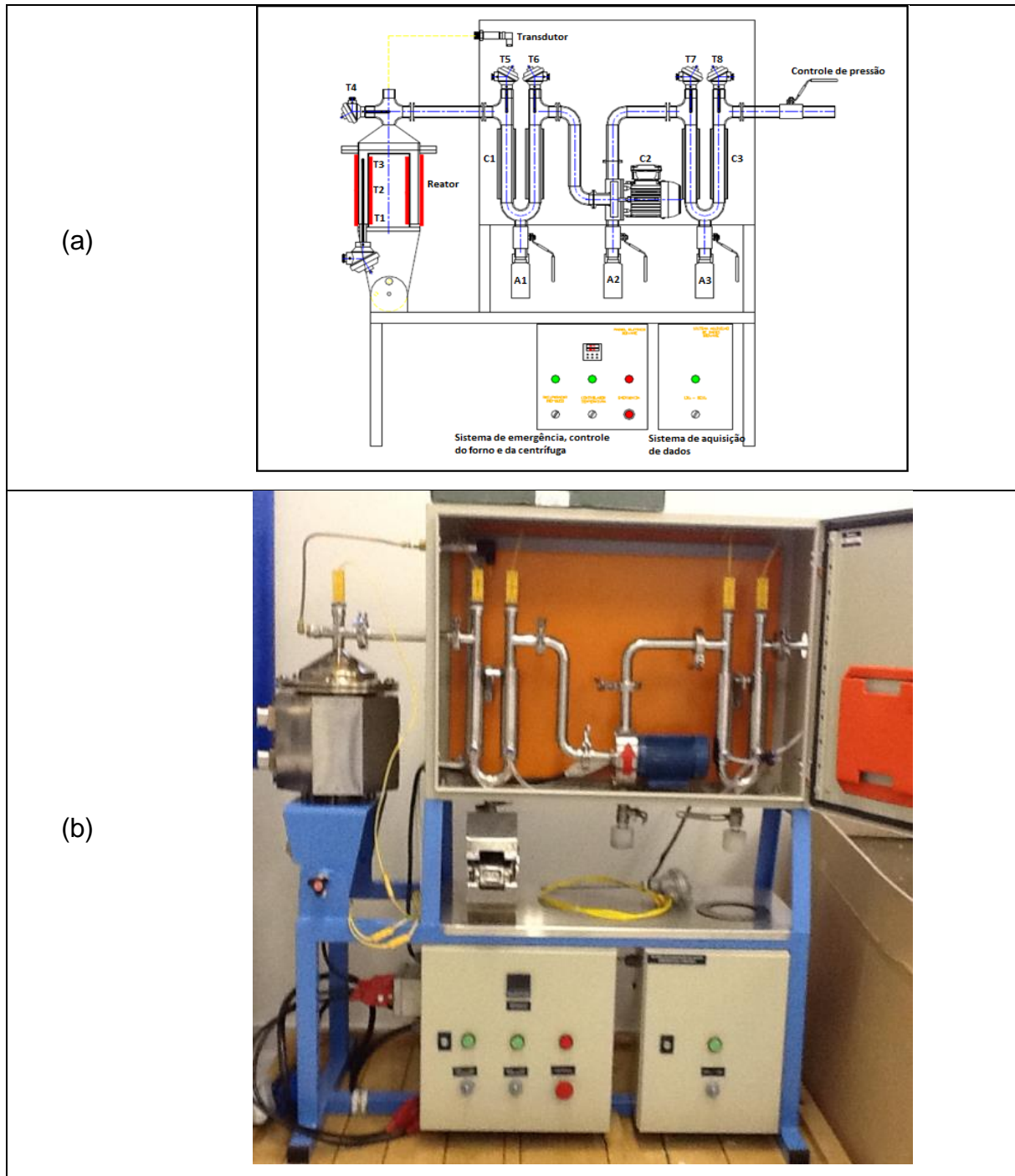


Figura 11. (a) Esquema do pirólizador de aço inox, modelo SDSLL. T1 a T8 são os termopares; C1 e C3 são condensadores utilizados em baixa temperatura; C2 condensador em centrífuga; A1, A2, A3 coleta das amostras; (b) Foto do sistema completo.

Foram utilizadas as mesmas condições do processo anterior de pirólise, porém utilizando uma maior quantidade de biomassa (400 g) e uma menor taxa de aquecimento ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$). A temperatura final de 700°C e o tempo de residência de 5 minutos foram mantidos. Este pirolisador é operado a vácuo, e não possui um canal de gás nitrogênio de atmosfera inerte.

Bio-óleos e fases aquosas obtidos das pirólises foram separados por decantação. As fases aquosas foram filtradas em funil de vidro, para a remoção de partículas, e foram coletadas e armazenadas sem nenhuma diluição ou extração, apenas com o ajuste de $\text{pH} < 4$, utilizando-se ácido clorídrico. Todos os produtos foram armazenados em frascos âmbar e mantidos sob-refrigeração até a data das análises.

3.5 FRACIONAMENTO DO BIO-ÓLEO DA FIBRA DA CASCA DE COCO VERDE

A etapa de fracionamento do bio-óleo foi adaptada da metodologia descrita por Caramão e Nascimento Filho, 2004.¹⁷⁰

3.5.1 Preparação da resina utilizada

10 g da resina Amberlyst A-27TM foram misturados com 50 mL de uma solução 5% de hidróxido de amônio em metanol. Agitou-se por 3 minutos e deixou-se em repouso por 5 minutos. A resina foi filtrada em funil de vidro e deixada secar em temperatura ambiente. Em seguida, foi lavada com 25 mL de metanol, filtrada e seca novamente. Foram realizadas mais três lavagens, utilizando 25 mL de água deionizada (até $\text{pH} 7$), 25 mL de acetona e 25 mL hexano, sempre com etapa de filtração e secagem antes da troca de solvente.

3.5.2 Fracionamento da amostra

A etapa de fracionamento do bio-óleo foi realizada utilizando-se uma coluna de vidro (15 cm de comprimento \times 11 mm de diâmetro interno), empacotada com a resina Amberlyst A-27TM tratada, conforme descrito no item anterior.

Aproximadamente 200 mg do bio-óleo foram dissolvidos em diclorometano e adicionado ao topo da coluna. Os compostos básicos e neutros foram eluídos com 60 mL de hexano, e a fração ácida (compostos fenólicos) foi eluída com 70 mL de uma mistura de ácido

fórmico e éter etílico (1+6 v/v). A fração ácida foi seca com sulfato de sódio anidro e ambas as frações foram concentradas sob fluxo de nitrogênio.

3.6 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

3.6.1 ANÁLISES POR GC×GC/TOFMS

3.6.1.1 Preparação das amostras

As amostras de bio-óleos, extrato orgânico da fase aquosa, fração neutra e fração ácida foram pesadas, diluídas em diclorometano e transferidas para balões volumétricos. Foram preparadas soluções com concentração de 3000 mg L⁻¹ em frascos específicos para o injetor automático do cromatógrafo, através da diluição das soluções-mãe, para as análises cromatográficas.

3.6.1.2 Instrumentação e condições cromatográficas

As análises foram realizadas num cromatógrafo Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) equipado com amostrador automático Combi PAL (CTC Analytics AG, Zwingen, Suíça), e detector TOFMS. O cromatógrafo também possui forno secundário e modulador térmico de dois estágios com quatro jatos de nitrogênio (dois jatos quentes e dois frios) que são resfriados por vapor de nitrogênio líquido (LECO, St. Joseph, MI, EUA). Foi utilizado um conjunto convencional de colunas capilares, constituído por uma coluna DB-5 na primeira dimensão, com fase estacionária 5 % fenil e 95 % polidimetilsiloxano, e uma coluna DB-17 na segunda dimensão, com fase estacionária de 50 % fenil 50 % metil polisiloxano, de acordo com trabalhos anteriores desenvolvidos para análise de bio-óleos por GC×GC.^{11,38,101}

a) Para as amostras de bio-óleo e frações da fibra de coco verde, realizadas na primeira etapa do trabalho, as seguintes condições foram adotadas:

Coluna DB-5 de 60 m × 0,25 mm d.i. × 0,10 μm de espessura de fase estacionária e coluna DB-17 de 2,1 m × 0,18 mm d.i. × 0,18 μm de espessura de fase estacionária, ambas adquiridas da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA).

A programação da temperatura do forno de GC começou em 50 °C durante 0,2 min, aumentando 4 °C min⁻¹ até 290 °C, permanecendo nesta temperatura durante 20 min. A

diferença de temperatura entre o forno primário e secundário foi de 10,0 °C. O período de modulação utilizado foi de 7,0 s.

b) Para as amostras de bio-óleo das três biomassas, realizadas na segunda etapa do trabalho, as seguintes condições foram adotadas:

Coluna DB-5 de 60 m × 0,25 mm d.i. × 0,25 µm de espessura de fase estacionária e coluna DB-17 de 2,0 m × 0,18 mm d.i. × 0,18 µm de espessura de fase estacionária, ambas adquiridas da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA).

A programação da temperatura do forno de GC começou em 50 °C durante 0,2 min, aumentando 4 °C min⁻¹ até 275 °C. A diferença de temperatura entre o forno primário e secundário foi de 10,0 °C. O período de modulação utilizado foi de 6,0 s.

Para as análises de ambas as etapas, a temperatura do injetor e detector foi de 280 °C e a injeção foi realizada em modo *splitless*, com um volume injetado de 1 µL de amostra. Hélio (ultrapuro) foi usado como gás de arraste com razão de fluxo de 1,0 mL min⁻¹, sendo a temperatura na transfer line de 300 °C e temperatura da fonte de íons de 250 °C com energia de colisão de - 70 eV. A taxa de aquisição de dados utilizada foi de 100 Hz e a voltagem aplicada de - 1780 V. A faixa de massa analisada foi de 50 - 500 Daltons.

3.6.1.3 Processamento de dados e classificação dos compostos

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

No processamento de dados, o *software* fornece uma Tabela de picos com 1000 componentes, entre os quais se encontram picos considerados desconhecidos pelo programa, picos de solvente, de sangria da coluna e picos de intensidade muito baixa que apresentam áreas e similaridades pouco significativas. A identificação dos compostos no diagrama bidimensional foi realizada levando-se em consideração alguns parâmetros, tais como: tempo de retenção na ¹D e ²D; estruturação das regiões no espaço bidimensional; estruturação das regiões com m/z selecionada; biblioteca de massas (*NIST*) e deconvolução espectral. Em função da estruturação espacial que a GC×GC proporciona, foram considerados identificados alguns compostos com similaridade abaixo de 700, visto que a região de eluição no espaço bidimensional, bem como outros parâmetros já citados, possibilitam um maior grau de confiabilidade para a identificação do analito.

Para as amostras de bio-óleo da segunda etapa do trabalho, também foi realizada a confirmação da identidade dos compostos através de índices de retenção, outra ferramenta poderosa que auxilia na identificação tentativa dos compostos. O índice de retenção baseia-se na comparação dos tempos de retenção de série homologas (hidrocarbonetos lineares, ésteres metílicos de ácidos graxos, álcoois, entre outros) com os tempos de retenção dos compostos tentativamente identificados na amostra. Tal comparação é realizada através de fórmulas matemáticas que intercalam os analitos de interesse com a série homóloga previamente escolhida.¹⁷¹ O primeiro índice formulado refere-se ao de Kovatz o qual foi proposto para análises utilizando isotermas de temperaturas.¹⁷² Entretanto quando a análise cromatográfica realizada utiliza programação linear de temperaturas (LTPRI do inglês, *Linear Temperature Programmed Retention Index*) utiliza-se o cálculo de acordo com a equação de Van der Dool & Kratz, **Equação 1.**¹⁷³

$$LTPRI = 100 N + 100 \frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \quad \text{Equação 1}$$

onde: N se refere ao número de carbonos do hidrocarboneto linear que é mais retido na fase estacionária que o analito; $t_{R(i)}$ é o tempo de retenção do analito, $t_{R(n)}$ é o tempo de retenção do hidrocarboneto linear menos retido pela fase estacionária do que o analito, $t_{R(n+1)}$ é o tempo de retenção do hidrocarboneto linear que é mais retido.

Os índices de retenção foram calculados para as amostras diretamente pelo *software ChromaTOF*, após a injeção dos hidrocarbonetos lineares e comparados com os valores da literatura da biblioteca *NIST*. A diferença máxima considerada entre os índices experimentais e da literatura foi de 20 unidades.

Os dados gerados na tabela de picos foram transferidos para o programa *Microsoft ExcelTM*, onde foi possível a construção de gráficos de dispersão para as amostras, permitindo uma melhor visualização da distribuição dos compostos no espaço bidimensional. Para avaliar a contribuição de cada composto para área total foi utilizada uma abordagem semi-quantitativa, em que a soma de todas as áreas dos picos transferidos para o Excel foi considerada 100,00 % da amostra e para cada pico foi calculado a área percentual relativa. As áreas correspondentes à sangria da coluna e solvente não foram consideradas para este cálculo.

3.6.2 ANÁLISES POR LC×LC-PDA-MS

Esta etapa do trabalho foi realizada na *Università degli Studi di Messina*, durante o estágio de doutorado sanduíche (PDSE), através do programa *Ciências Sem Fronteiras* (CAPES), sob a orientação dos Professores Doutores Paola Dugo e Luigi Mondello.

3.6.2.1 Preparação das amostras

As amostras das fases aquosas das três biomassas foram filtradas em membrana de *nylon* Acrodisc de 0,45 µm (Pall Life Sciences, Ann Arbor, MI) e estocadas em frascos (*vials*) de 1,5 mL para as análises. As amostras foram injetadas sem prévia diluição ou pré-tratamento.

3.6.2.2 Instrumentação e condições cromatográficas

As análises de cromatografia líquida bidimensional foram realizadas num cromatógrafo Shimadzu Prominence (Shimadzu, Milão, Itália) equipado com controlador CBM-20A, duas bombas de fluxo paralelo LC-20AD para a separação na primeira dimensão, duas bombas LC-20AB de fluxo “*tandem*” para a separação na segunda dimensão, degaseificador online DGU-20A3, forno de colunas CTO-20A, amostrador automático SIL-20AC, detector por arranjo de fotodiodos SPD-M20A (com volume de célula de 2,5 µL) e um espectrômetro de massas de quadrupolo LC-MS2020. O sistema é apresentado na **Figura B1** do **Anexo B**.

Para a separação na primeira dimensão foi utilizada uma coluna Ascentis RP-Amide (250 mm × 1 mm, 5 µm d.p.) e na segunda dimensão Ascentis Express C₈ (30 mm × 3.0 mm, 2.7 µm d.p.). As colunas utilizadas foram cedidas pela Supelco (Bellefonte, PA). As duas dimensões foram conectadas utilizando-se uma válvula de transferência eletrônica de 2-posições e 10-vias (Supelco, Bellefonte, PA), localizada dentro do forno das colunas e constituída por dois *loops* idênticos de amostragem, com volume de 10 µL.

O método de separação foi otimizado utilizando-se como fase móvel água (A) e acetonitrila (B) em ambas as dimensões. O volume de injeção de amostra foi 2 µL, e a temperatura do forno de colunas 40 °C. O fluxo de fase móvel utilizado foi de 10 µL min⁻¹, precisamente verificado com uma seringa e um cronômetro.

Na segunda dimensão utilizou-se o gradiente no modo segmentado, em que são utilizados dois métodos diferentes em uma mesma análise cromatográfica. O tempo de análise para cada fração coletada foi de 1 min. A vazão empregada foi de 3,0 mL min⁻¹, sendo reduzida a 1,0 mL min⁻¹ na saída do detector por arranjo de fotodiodos (PDA) e antes do espectrômetro de massas (MS), utilizando-se um redutor de fluxo (união em “T”). O método gradiente utilizado para as análises das fases aquosas encontra-se na **Tabela II**:

Tabela II. Método gradiente utilizado para as análises por LC×LC-PDA-APCI-MS.

Primeira Dimensão		Segunda Dimensão			
		Até 80 minutos (80 repetições)		De 80 à 150 minutos (70 repetições)	
Tempo (min)	% Acetonitrila	Tempo (min)	% Acetonitrila	Tempo (min)	% Acetonitrila
0	5	0	2	0	5
120	100	0,70	10	0,79	15
150	100	0,79	10	0,80	5
-	-	0,80	2	1,00	5
-	-	1,00	2	-	-

A aquisição de dados no PDA foi realizada na faixa de 200 a 350 nm, utilizando uma razão de amostragem de 12,5 Hz e 0,08 s durante todo o tempo de análise. Os cromatogramas foram obtidos com um comprimento de onda de 280 nm. No MS utilizou-se a interface APCI (do inglês, *atmospheric pressure chemical ionization*) operando em ambos os modos de ionização (positiva e negativa), com as seguintes condições: faixa coletada do espectro de massas, 50–400 m/z; tempo de evento, 0,3 s; velocidade da varredura, 1250 u/s; fluxo do gás de nebulização (N₂), 2,0 L min⁻¹; fluxo do gás de evaporação (N₂), 10 L min⁻¹; temperatura do bloco de aquecimento, 200 °C; temperatura de dessolvatação (“*desolvation line*” - DL), 250 °C; voltagem da DL, -34 V; voltagem da probe, -4.5 kV; voltagem “*Qarray dc*”, 1.0 V; voltagem “*Qarray rf*”, 60 V; “*detection gain*”, 1.0 kV.

O sistema foi controlado pelo *software* LabSolution versão 5.41 SP1 (Shimadzu, Milão, Itália). Os dados obtidos da LC×LC foram visualizados em duas e três dimensões utilizando o *software* Chromsquare versão 2.0 (Shimadzu, Kyoto, Japão).

3.6.3 ANÁLISES POR NanoLC-EI-MS

Esta etapa do trabalho também foi realizada na *Università degli Studi di Messina*, durante o estágio de doutorado sanduíche (PDSE), através do programa *Ciências Sem Fronteiras* (CAPES), sob a orientação dos Professores Doutores Paola Dugo e Luigi Mondello.

3.6.3.1 Preparação das amostras

As amostras foram filtradas e injetadas conforme descrito no *item 3.6.2.1*.

3.6.3.2 Instrumentação e condições cromatográficas

As análises de NanoLC-EI-MS foram realizadas num sistema constituído por um HPLC Nano Prominence acoplado à um GCMS-QP2010nc Ultra System, ambos da Shimadzu (Kyoto, Japão). NanoLC equipado com duas nano bombas LC-20AD, controlador CBM-20A, degaseificador DGU-20A3R e uma nano válvula de 2-posições e 6-vias FCV para injeções de nano quantidades de amostra. A válvula equipada com um *loop* de 74 nL (tubo capilar inerte - “*peeksil tubing*”- 15 cm × 25 µm i.d., SGE Analytical Science, Ringwood Victoria, Australia). O volume de injeção foi regulado via *software* pelo controle do tempo de comutação da válvula em relação ao fluxo de fase móvel. O sistema é apresentado na **Figura B2 do Anexo B**.

As análises foram realizadas utilizando-se uma coluna empacotada “*lab-made*”, ReproSyl-Pur C₁₈ (300 mm × 0,075 mm, 3 µm d.p.). Esta coluna foi fornecida pelo Prof. Francesco Gasparrini, da *Sapienza Università di Roma*, Itália. Foram utilizados como fase móvel água (A) e acetonitrila (B), de acordo com o seguinte método gradiente otimizado: 0-30 min, 0-25% B; 30-40 min, 25-50% B; mantido em 50% de B por 10 min, e então reduzido a 0% de B em 2 min. O fluxo utilizado foi 150 nL min⁻¹ e o volume de injeção 10 nL. A temperatura do forno utilizada foi 40 °C.

O interfaciamento entre o LC e o espectrômetro de massas de GC foi realizado conectando-se a saída da coluna do NanoLC diretamente à fonte de íons do MS, utilizando-se um tubo capilar de sílica fundida de 50 µm i.d., com um orifício final menor que 10 µm i.d., e aproximadamente 1 mm deste dentro da fonte de íons. A temperatura de interface foi ajustada em 60 °C e a temperatura da fonte de íons em 300 °C. *Tuning* e calibração do MS foram realizados automaticamente a 300 °C, utilizando-se perfluorotributilamina (PFTBA) e monitorando-se os íons *m/z* 69, 219 e 502, como realizado normalmente em calibrações de

GC-MS. A sensibilidade foi ajustada em relação ao íon m/z 131, que apresenta os melhores resultados levando-se em consideração que o maior peso molecular dos compostos analisados foi 154 Da. A faixa de massas empregada foi 80-200 m/z . A voltagem do detector foi ajustada em relação ao resultado do *tuning*; a voltagem da ionização foi mantida em 70 eV, permitindo assim uma comparação entre os espectros de massas obtidos experimentalmente e os comercialmente disponíveis na base de dados: FFNSC 2.0 (Shimadzu), NIST 11 e WILEY 9. Todas as análises foram realizadas no modo *scan* utilizando-se uma taxa de aquisição de 0,5 Hz, a fim de adquirir-se um número suficiente de pontos de dados para uma reconstrução precisa dos picos e para obter um menor sinal de ruído.

As condições do LC foram controladas pelo *software* Nano-Assist versão 1.00 (Shimadzu Co.), enquanto as condições do MS foram controladas pelo *software* GCMS Solution versão 2.70 (Shimadzu, Kyoto, Japão). O *software* de deconvolução espectral AMDIS (*Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System*), desenvolvido pela NIST (*National Institute of Standards and Technology*), foi utilizado como auxílio na identificação dos picos.

3.7 RESUMO DA PARTE EXPERIMENTAL

A **Figura 12** apresenta um organograma com as principais etapas do trabalho experimental desenvolvido nesta tese.

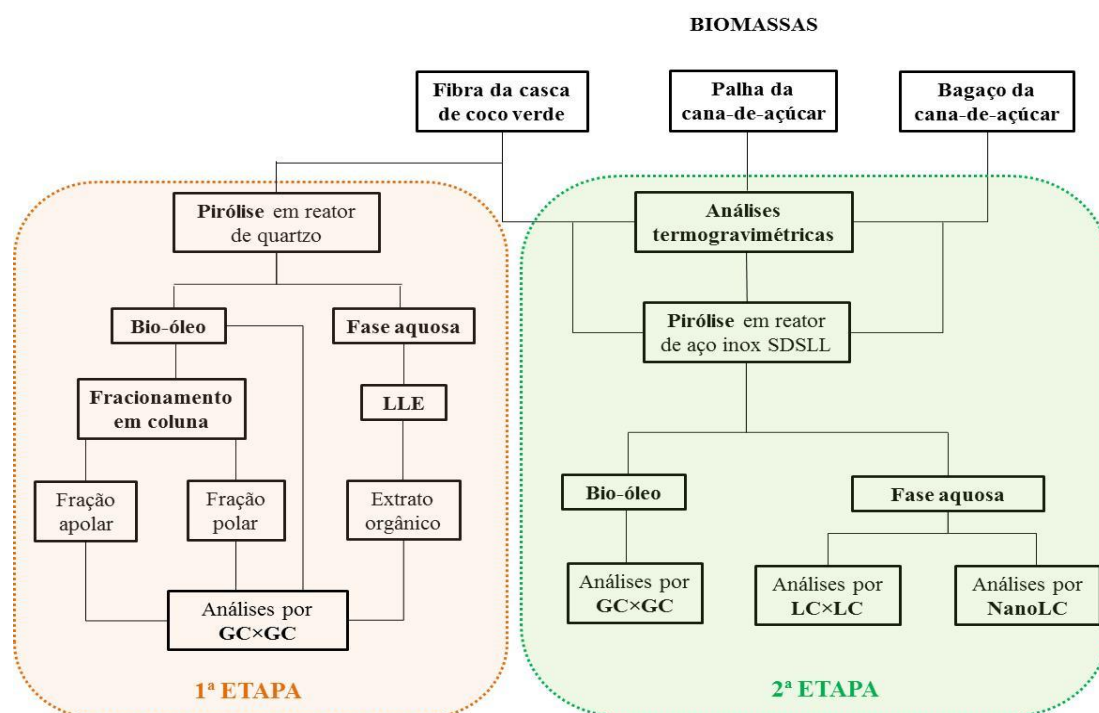


Figura 12. Organograma do procedimento experimental desenvolvido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS BIOMASSAS ESTUDADAS

As análises termogravimétricas fornecem a temperatura inicial e final para a degradação térmica da biomassa, além de informações sobre as trocas de calor nos processos de degradação térmica. Na **Figura 13** são apresentados os termogramas das biomassas da fibra de coco (**a**), palha da cana-de-açúcar (**b**) e bagaço da cana-de-açúcar (**c**), onde é possível observar a decomposição dos principais constituintes das biomassas de acordo com o processo de aquecimento de cada uma.

De acordo com a literatura, a decomposição dos carboidratos (hemicelulose e celulose) ocorre aproximadamente entre 220 e 380 °C.¹⁷⁴ A primeira perda de massa é referente à degradação da hemicelulose, visto que esta é um polímero amorfo e apresenta uma estrutura química que pode ser decomposta em temperaturas mais baixas. Em seguida há a degradação da celulose, que é um homopolímero cristalino constituído de unidades de glicose e, portanto, possui uma maior estabilidade estrutural, demandando maior temperatura para degradá-la. A degradação da lignina, que é o componente mais resistente ao calor, inicia por volta de 230 °C, com a ruptura das ligações das cadeias propanóicas, e finaliza em torno de 650 °C, por possuir em sua estrutura diferentes ramificações e tamanhos de cadeia.^{73,174,175}

No primeiro termograma, em que está apresentada a biomassa da fibra de coco (**a**), observa-se uma perda de massa de 19,4% referente à degradação da hemicelulose, que ocorre em uma temperatura máxima de degradação de 275 °C. Em seguida, há a degradação da celulose, em uma temperatura máxima de 345 °C e com uma perda de massa de 30,3%. Neste caso não foi possível calcular a perda de massa da lignina, visto que seu intervalo de degradação é bastante amplo e sua curva de degradação encontra-se sobreposta a curva da celulose e hemicelulose. As perdas iniciais de massa, que totalizam 12,8%, correspondem à quantidade de água e CO₂ adsorvidos na amostra.

No caso da biomassa da palha da cana-de-açúcar (**b**), não é possível observar as curvas de degradação para hemicelulose e celulose separadamente. No entanto, pode-se concluir que há uma perda de massa de 59,8% correspondente a estes carboidratos, cuja temperatura máxima de degradação é de 345 °C. Também se observa uma perda de massa de 26,5%, referente à lignina, já que a temperatura de degradação encontra-se acima de 450 °C. A perda de massa correspondente à umidade adsorvida na amostra foi de 7,3%.

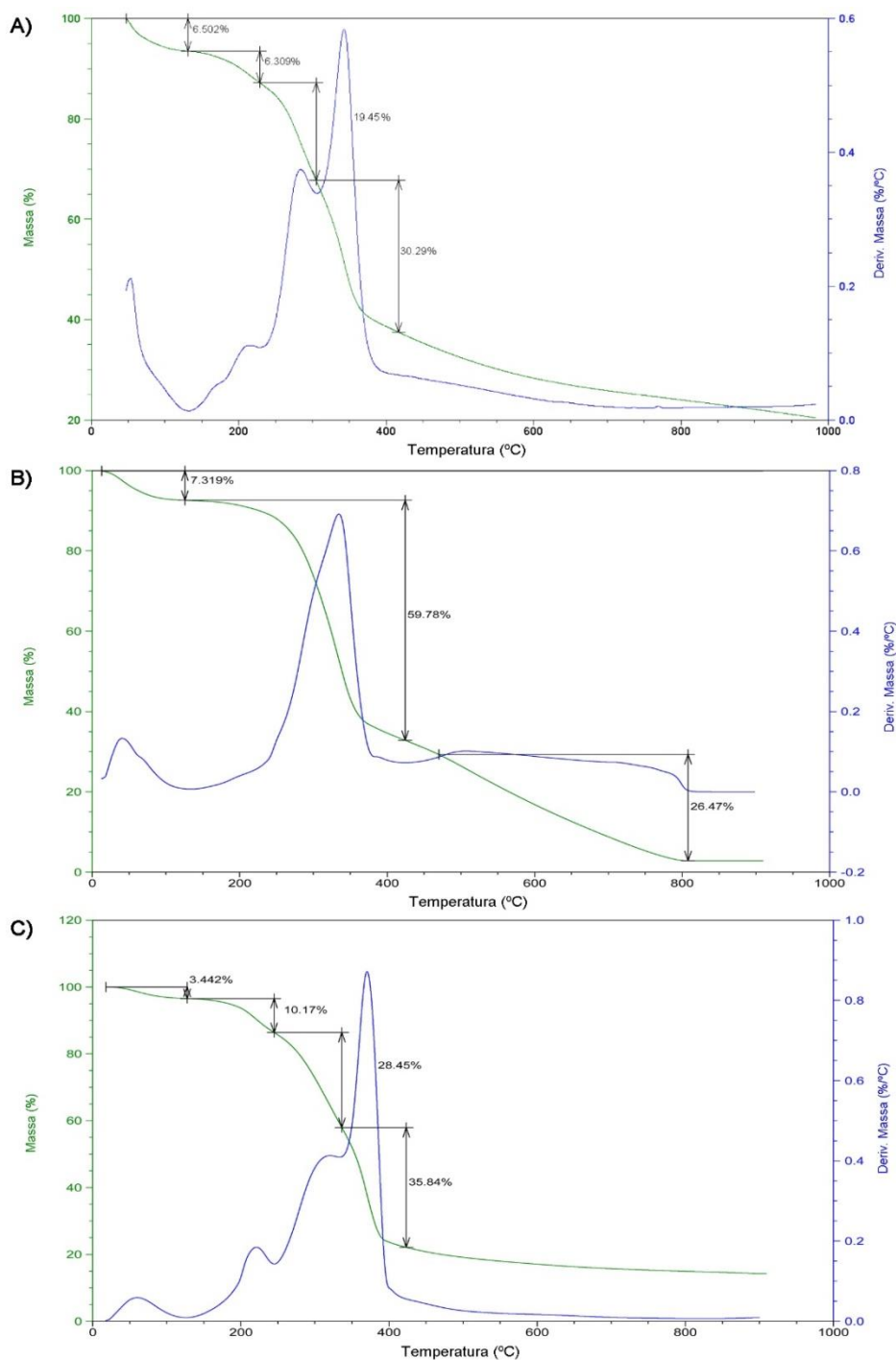


Figura 13. Termogramas das biomassas da fibra de coco (A), palha da cana-de-açúcar (B) e bagaço da cana de açúcar (C). Condições experimentais descritas no *Item 3.3*.

Já a biomassa do bagaço da cana-de-açúcar (c) apresentou um perfil de degradação semelhante à da fibra de coco (a). Houve uma perda de massa de 28,4%, correspondente à hemicelulose e 35,8% correspondente à celulose. As temperaturas máximas de degradação foram 320 e 375 °C, respectivamente, para estes carboidratos. Neste caso também não foi possível calcular a perda de massa para a lignina. As perdas iniciais de massa, totalizando 13,6%, são correspondentes à água e CO₂ da amostra.

4.2 PRIMEIRA PARTE: PIRÓLISE DA FIBRA DE COCO VERDE EM REATOR DE QUARTZO, FRACIONAMENTO DO BIO-ÓLEO OBTIDO E CARACTERIZAÇÃO POR GC×GCTOFMS

4.2.1 Rendimentos da pirólise da fibra de coco em reator de quartzo

O procedimento de pirólise, conforme descrito no item 3.5 da Parte Experimental usando o reator de quartzo foi realizado em quadruplicata e as frações obtidas foram secas sob um suave fluxo de nitrogênio gasoso e suas respectivas massas foram calculadas por diferença de peso (peso de frascos cheios – peso de frascos vazios), obtendo-se os resultados apresentados na **Tabela III**.

O rendimento médio de produtos líquidos obtidos (bio-óleo e água) foi de 37,2% em relação à biomassa inicial. O resíduo sólido gerado no processo apresentou um rendimento médio de 27,2%, correspondente às cinzas formadas durante a pirólise e carbono residual após a degradação térmica da biomassa vegetal (carvão vegetal). É importante também destacar que, em média, 35,6% da biomassa foi convertida em compostos altamente voláteis que não foram recuperados neste processo (gases como H₂, CO₂, CO, CH₄).⁶⁰ Os valores médios de rendimento estão próximos aos valores encontrados no trabalho desenvolvido por Almeida e colaboradores, que também realizou pirólise rápida da fibra da casca de coco verde.³⁸

Tabela III. Rendimentos dos produtos obtidos da pirólise da fibra de coco em reator de quartzo

Experimento	Massa inicial (g)	Bio-óleo + água		Resíduo sólido		Perdas e gases	
		Massa (g)	Rend %	Massa (g)	Rend %	Massa (g)	Rend %
1	5,0056	1,9991	39,9	1,3257	26,5	1,6808	33,6
2	5,0031	1,7523	35,0	1,3848	27,7	1,8660	37,3
3	5,0012	1,8701	37,4	1,3859	27,7	1,7452	34,9
4	5,0070	1,8319	36,6	1,3479	26,9	1,8272	36,5
Média	5,0042	1,8634	37,2	1,3611	27,2	1,7798	35,6
DVP	0,0026	0,1029	2,0	0,0295	0,6	0,0830	1,6
DPR%	0,05	5,5	5,5	2,2	2,2	4,7	4,6

DVP: desvio padrão; DPR%: desvio padrão relativo.

Na **Tabela IV** são apresentados os valores de rendimento de bio-óleo e fase aquosa, após a separação de fases utilizando extração líquido-líquido (LLE) com diclorometano. Pode se observar que a fração orgânica de bio-óleo corresponde a um valor médio de 14,8% dos produtos líquidos obtidos e a fase aquosa corresponde a um valor médio de 62,7%. Algumas perdas foram observadas neste processo, principalmente devido ao bio-óleo aderir-se às paredes do funil de separação e não ser possível sua total remoção com diclorometano. Em relação à biomassa inicial se obteve um rendimento médio de 5,5% de fase orgânica do bio-óleo e 23,4% de fase aquosa. O extrato da fase aquosa foi obtido em triplicata, sendo obtido um valor médio de 3,5% de extrato orgânico referente à fase aquosa.

Tabela IV. Rendimentos da separação da fase aquosa do bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de quartzo

Exp.	Massa inicial (g)	Bio-óleo			Fase aquosa					
		Massa (g)	Rend1(*) %	Rend2(**) %	Massa (g)	Rend1 %	Rend2 %	Perdas	Extrato orgânico (mg)	Rend3 (***)%
1	1,9991	0,2463	12,3	4,9	1,3842	69,2	27,6	18,4	57,0	4,1
2	1,7523	0,2613	14,9	5,2	1,0131	57,8	20,2	27,3	30,7	3,0
3	1,8701	0,3175	17,0	6,3	1,1549	61,8	23,1	21,3	40,2	3,5
4	1,8319	0,2706	14,8	5,4	1,1372	62,1	22,7	23,1	---	---
Média	1,8633	0,2739	14,7	5,5	1,1724	62,7	23,4	22,5	42,6	3,5
DVP	0,1029	0,0307	1,9	0,6	0,1547	4,7	3,1	3,7	13,3	0,5
DPR%	5,5	11,2	13,0	11,0	13,1	7,5	13,1	16,5	31,2	15,5

(*) Rend. 1: rendimento em relação ao produto obtido (bio-óleo + fase aquosa); (**) Rend. 2: rendimento em relação à biomassa inicial; (***) Rend. 3: rendimento em relação à fase aquosa; DVP: desvio padrão; DPR%: desvio padrão relativo

4.2.2 Rendimentos da etapa de fracionamento do bio-óleo da fibra de coco

A **Tabela V** apresenta os resultados em triplicata da etapa de fracionamento da fração orgânica do bio-óleo da fibra de coco verde, obtido em reator de quartzo, conforme descrito no *item 3.5* da Parte Experimental.

A fração de *n*-hexano corresponde à separação e enriquecimento da fração mais apolar presente na amostra (compostos neutros e básicos), enquanto que a fração de éter acidificado representa a fração ácida, em que os compostos são mais polares, e em grande parte oxigenados. A fração de hexano apresentou um rendimento médio de 11,4%, enquanto que a

fração de éter acidificado apresentou um rendimento médio de 54,0%. O rendimento médio mais elevado para a fração de éter confirma que o bio-óleo é constituído majoritariamente por compostos mais polares e oxigenados.

Tabela V. Rendimentos do fracionamento do bio-óleo da fibra de coco em coluna com Resina Amberlyst A27

Frações	Exp 1 (g)	Rend1 %	Exp 2 (g)	Rend2 %	Exp 3(g)	Rend3 %	Média*	DVP	DPR%
Bio-óleo	0,2463	-----	0,2613	-----	0,2706	-----	-----	-----	-----
Fração hexano	0,0274	11,1	0,0307	11,7	0,0314	11,4	11,4	0,3	2,6
Fração éter acidificado	0,1385	56,2	0,1347	51,5	0,1468	54,2	54,0	2,3	4,4
Recuperado	0,1659	67,4	0,1654	63,3	0,1782	65,7	65,5	2,0	3,1

Rend%: Rendimento; *: média das recuperações; DVP: desvio padrão; DPR%: desvio padrão relativo.

O fracionamento em coluna com resina de troca iônica para a separação dos compostos do bio-óleo já foi relatado na literatura. Sukhbaathar e colaboradores⁸³ utilizaram uma coluna de resina de troca iônica (Dowex-22) para a remoção dos ácidos acético e fórmico do bio-óleo da madeira de pinheiro. O bio-óleo recuperado apresentou apenas 0,2% de ácido acético e nenhuma quantidade de ácido fórmico, o que demonstrou a eficiência da resina para a remoção dos ácidos de bio-óleo. Os autores também observaram que após a regeneração da resina, sua capacidade de troca iônica foi reduzida, o que também afetou a diminuição das recuperações dos ácidos, devido às substâncias do bio-óleo que permaneceram adsorvidas na resina.

De acordo com as recuperações obtidas na **Tabela V**, os compostos identificados após o fracionamento representam em média 65,5% do bio-óleo, proporcionando uma visão parcial da composição química total do bio-óleo. O material restante (cerca de 34,5%) foi determinado por diferença a partir das frações neutras e ácidas. Este material é constituído provavelmente por substâncias de peso molecular elevado ou muito polares (incluindo ácidos orgânicos), que ficaram retidos de forma irreversível na coluna, resultando na perda de compostos do bio-óleo, bem como na redução da capacidade de troca iônica da resina, conforme descrito no trabalho de Sukhbaathar e colaboradores.⁸³

4.2.3 Análises cromatográficas do bio-óleo da fibra de coco, suas frações e extrato orgânico da fase aquosa por GC×GC/TOFMS

A **Figura 14** apresenta os cromatogramas tridimensionais das análises por GC×GC/TOFMS do bio-óleo da fibra de coco (a), extrato orgânico da fase aquosa (b), fração do bio-óleo em hexano (c) e fração do bio-óleo em éter acidificado (d).

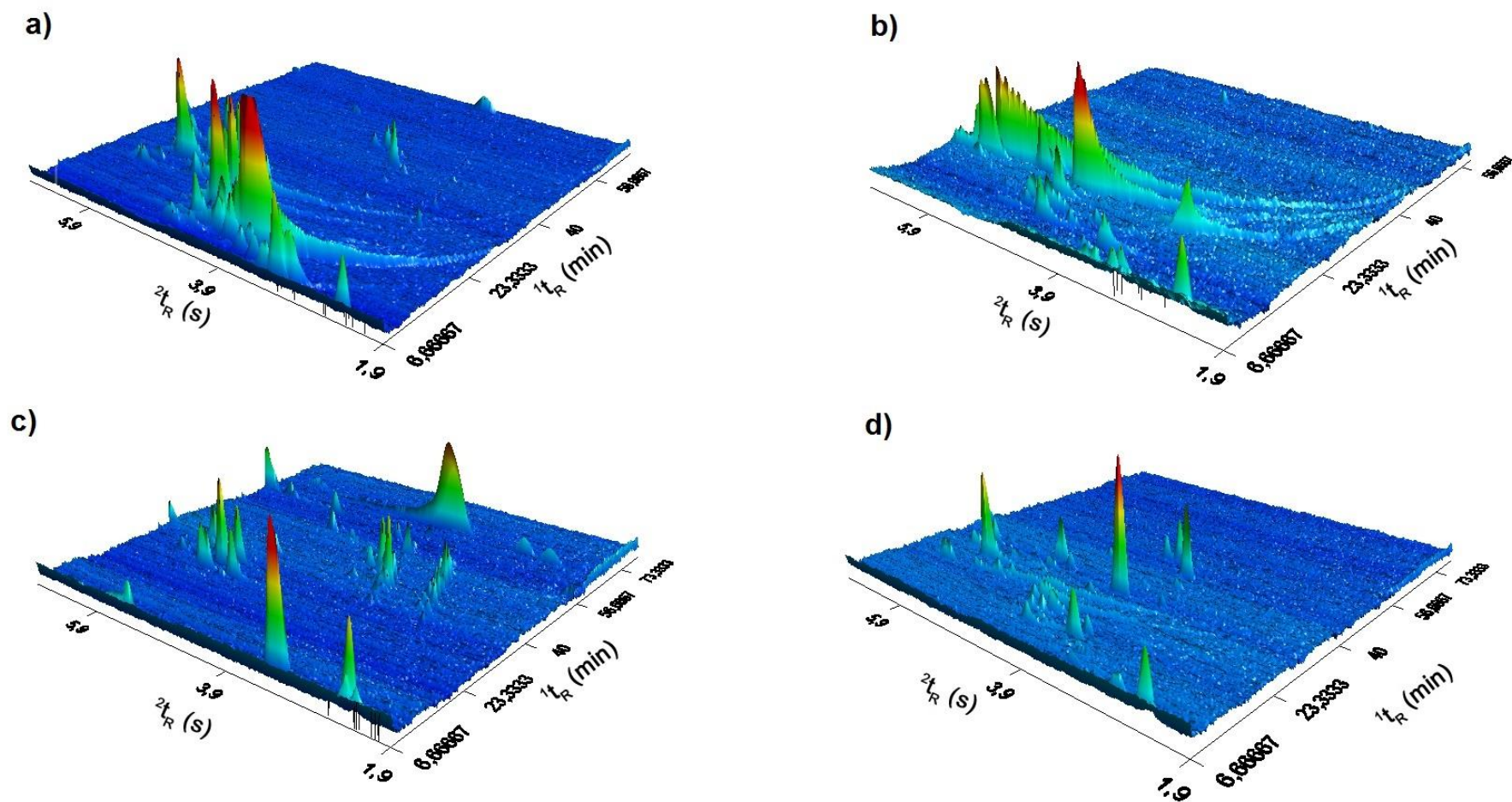


Figura 14: Diagrama em cores 3D para análise por GC×GC/TOFMS do bio-óleo da fibra de coco (a); extrato orgânico da fase aquosa (b); fração do bio-óleo em hexano (c) e fração do bio-óleo em éter acidificado (d). Condições cromatográficas descritas no item 3.6.1 da Parte experimental

Na análise da **Figura 14 (a)** o bio-óleo bruto demonstra a alta complexidade em sua composição, principalmente na região inicial do diagrama de cores 3D, justificando o fracionamento sugerido. Também é possível observar que haveria co-eluição nesta região se o bio-óleo fosse analisado por cromatografia monodimensional, confirmando assim a maior eficiência da técnica bidimensional para a caracterização deste tipo de amostra.

Na **Figura 14 (b)** é apresentado o diagrama de cores 3D para o extrato da fração aquosa e observa-se que a maior parte dos compostos também se concentra 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. Neste diagrama a maioria dos picos apresenta caudas devido à polaridade dos compostos, que interagem fortemente com a coluna da segunda dimensão. Uma possível solução para estas caudas seria derivatização da amostra. Entretanto, este procedimento leva a dificuldades analíticas maiores, pois mascara a presença de compostos apolares e aumenta a possibilidade de perdas. Como as colunas cromatográficas escolhidas são bastante eficientes e resistentes, optamos por não realizar a derivatização e analisar os diagramas diretamente. Para uma análise quantitativa pormenorizada, recomenda-se que seja feita a derivatização da amostra.

O fracionamento do bio-óleo isolando a fração mais apolar (**Figura 14 (c)**) possibilitou a identificação de um maior número de picos de hidrocarbonetos e também a visualização e identificação tentativa de compostos nas regiões de menor polaridade, devido à pré-concentração da etapa de fracionamento da amostra. Os picos nesta amostra apresentaram-se bem distribuídos no espaço cromatográfico.

Na outra fração (**Figura 14 (d)**) foi possível a identificação de compostos mais polares com maior intensidade, ou seja, houve um enriquecimento destes compostos (principalmente fenóis).

Na **Figura 15** observa-se o diagrama de cores bidimensional para as frações do bio-óleo, onde é possível uma melhor visualização das diferenças na distribuição dos compostos identificados em cada fração.

No **Anexo A** as **Tabelas A1-A4** apresentam os compostos tentativamente identificados para o bio-óleo, as frações e o extrato orgânico da fase aquosa. Para todas as amostras, a maioria dos compostos foi tentativamente identificada quando a similaridade entre o espectro da amostra e o da biblioteca foi superior a 700. Para os compostos cuja similaridade foi inferior a 700, levou-se em consideração parâmetros como a estruturação

das regiões no espaço bidimensional e deconvolução espectral. Quanto às ramificações dos compostos, não foram definidas suas posições, apenas o número de carbonos. Por exemplo: 3-etil fenol é tentativamente identificado como C2 fenol, isto é, um fenol com uma ramificação de dois carbonos que pode ser 1 grupo etil ou 2 grupos metil. Não é possível precisar exatamente a ramificação, levando-se em consideração apenas a informação que consta do espectro de massas.

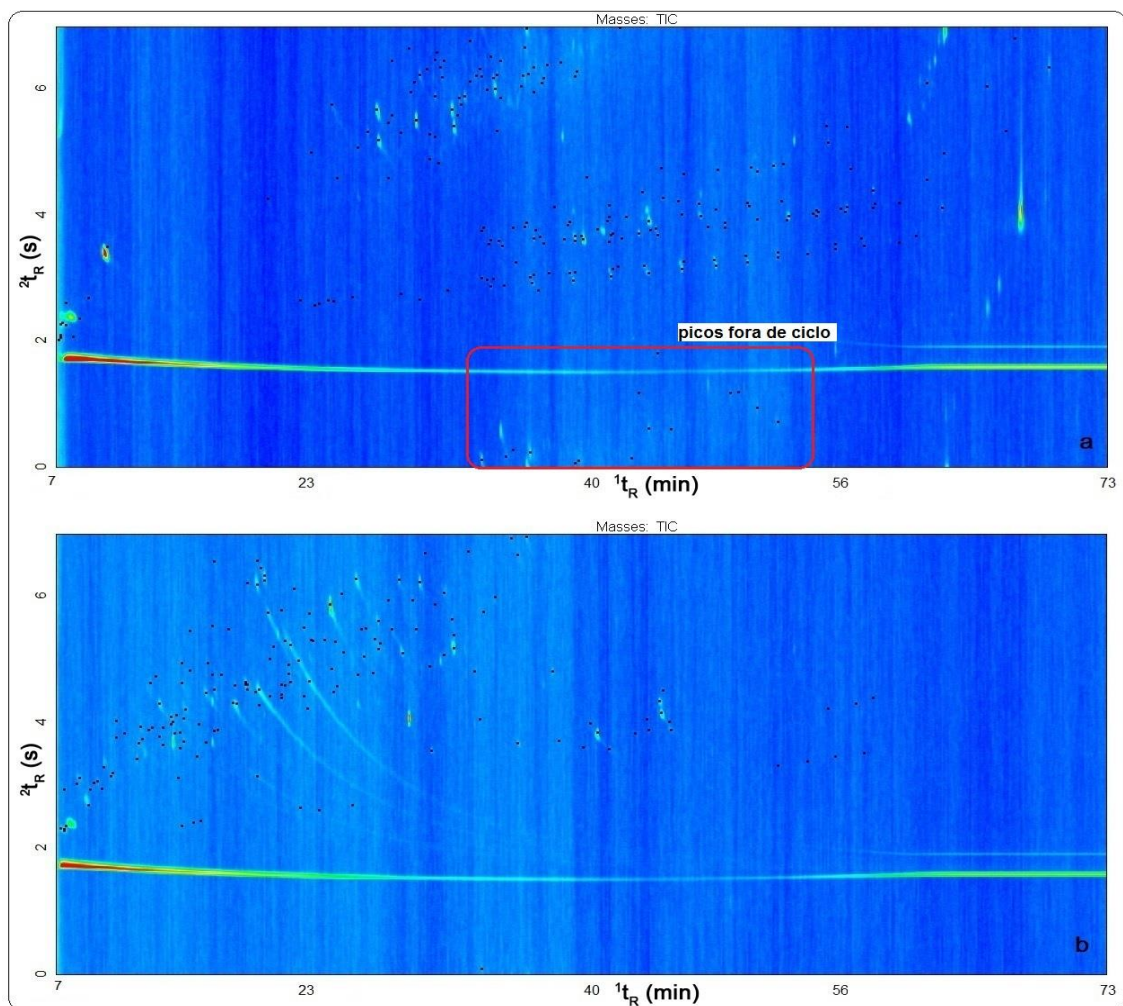


Figura 15: Diagrama de cores bidimensional para análise por GC×GC/TOFMS das frações em hexano (a) e éter (b) do bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de quartzo. Condições experimentais e cromatográficas descritas nos itens 3.5 e 3.6.1.

No bio-óleo (**Tabela A1**) foram tentativamente identificados 277 compostos dentre os quais os fenóis, representando mais da metade em relação à área total (56,6%) com 53 picos, seguido pelas cetonas, com 16,9%, com 87 picos, e os aldeídos representando 11,4% das áreas com 19 picos. Embora os hidrocarbonetos totais tenham apresentado grande número de picos (50), sua área relativa corresponde a apenas 1,9%.

A **Tabela A2** mostra os resultados obtidos na identificação dos picos para a fração de hexano. Do total de 252 picos tentativamente identificados, foi possível observar um enriquecimento dos compostos mais apolares, principalmente hidrocarbonetos. Foram identificados 109 hidrocarbonetos, dentre os quais alifáticos, olefinas e aromáticos, representando uma área relativa de 19,8%. No entanto, a maior representação em área foi de compostos classificados como fitosteróis (22,2%), que são compostos naturais presentes em plantas. Os esteróides de plantas que se encontram sob a forma conjugada com açúcares são submetidos à degradação térmica através de pirólise a vácuo, originando assim esteróides livres. No trabalho de Pakdel e Roy,¹⁷⁶ foi relatada a presença de esteroides em bio-óleo de algumas biomassas, incluindo o *Eucalyptus camadulensis brasileiro*. Das e colaboradores⁹¹ também relatam a presença dos esteroides dihidro-sitosterol e etil-colesteno em bio-óleo de resíduos de frango obtido por pirólise rápida. Na fração de hexano do bio-óleo da fibra de coco foram tentativamente identificados 11 compostos classificados como fitosteróis, provavelmente provenientes do albúmen do fruto. Também é importante observar que nesta fração houve um enriquecimento de ésteres (14,5%), com 28 compostos identificados, e uma significativa diminuição dos fenóis e das cetonas, com 14 fenóis identificados (13,7% das áreas) e 37 cetonas (8,1%).

Na fração de éter (**Tabela A3**) foram identificados um total de 164 picos. Esta fração apresentou majoritariamente fenóis (40,6% de área, 37 picos), aldeídos (14,6% em área, 9 picos), ácidos (12,1% em área, 13 picos) e cetonas (11,0% em área, 33 picos). Embora seja também uma fração enriquecida de bio-óleo, o número de fenóis, cetonas e aldeídos foi menor do que no bio-óleo bruto, o que pode ser justificado por algumas perdas no processo experimental e também por alguns compostos de caráter ácido permanecerem mais fortemente retidos na resina, não sendo eluídos de maneira eficiente.⁸³

Na fase aquosa extraída com diclorometano (**Tabela A4**) foram identificados 95 compostos, sendo a maior parte compostos polares. Este extrato apresentou 19 fenóis (31,5% em área) e 20 cetonas (20,6% em área). Apesar de terem sido identificados apenas 6 aldeídos, a área correspondente para estes foi de 31,3%, isto porque o composto 5-(hidroximetil)-furfural possui uma área correspondente à 29,4% das áreas totais, sendo o composto majoritário desta amostra.

Na **Tabela VI** são apresentados os resultados para as principais classes de compostos identificados nas amostras, com percentual de área e de picos para cada uma. A descrição detalhada dos dados para cada uma das amostras será apresentada a seguir, de acordo com cada amostra analisada.

Tabela VI. Distribuição em classes químicas dos compostos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco, extrato orgânico da fase aquosa, fração em hexano do bio-óleo e fração em éter acidificado do bio-óleo.

Bio-óleo				Extrato da fração aquosa		
classes químicas	nº picos	% picos	% área	nº picos	% picos	% área
Ácidos	9	3,2	1,3	2	2,1	0,4
Álcoois	9	3,2	2,8	5	5,6	0,6
Aldeídos	19	6,9	12,0	6	6,3	31,3
Anidridos	6	2,2	0,6	4	4,2	1,8
Cetonas	87	31,4	16,9	20	21,1	20,6
Derivados de açúcares	6	2,2	1,3	11	11,6	10,3
Ésteres	16	5,8	2,9	2	2,1	0,6
Éteres	19	6,9	3,1	6	6,3	1,0
Fenóis	53	19,1	56,6	19	20,0	31,5
Hidrocarbonetos	50	18,0	1,9	14	14,7	0,2
Nitrogenados	3	1,1	0,6	6	6,3	1,7
total	277	100	100	95	100	100
Fração hexano				Fração éter		
classes químicas	nº picos	% picos	% área	nº picos	% picos	% área
Ácidos	2	0,8	0,9	13	7,9	12,1
Álcoois	16	6,4	1,8	20	12,2	8,4
Aldeídos	15	5,9	6,4	9	5,5	14,6
Anidridos	1	0,4	traços	4	2,4	1,2
Cetonas	37	14,7	8,1	33	20,1	11,0
Derivados de açúcares	1	0,4	0,4	7	4,3	4,3
Ésteres	28	11,1	14,5	7	4,3	1,2
Éteres	16	6,3	12,3	15	9,1	3,3
Fenóis	14	5,5	13,7	37	22,6	40,6
Hidrocarbonetos	109	43,2	19,8	19	11,6	3,3
Nitrogenados	2	0,8	0,2	-	-	-
Fitosteróis	11	4,4	22,2	-	-	-
total	252	100	100	164	100	100

4.2.3.1 Bio-óleo da fibra de coco

O diagrama de cores bidimensional obtido por GC×GC/TOFMS para a amostra de bio-óleo da fibra de coco é visualizado na **Figura 16**:

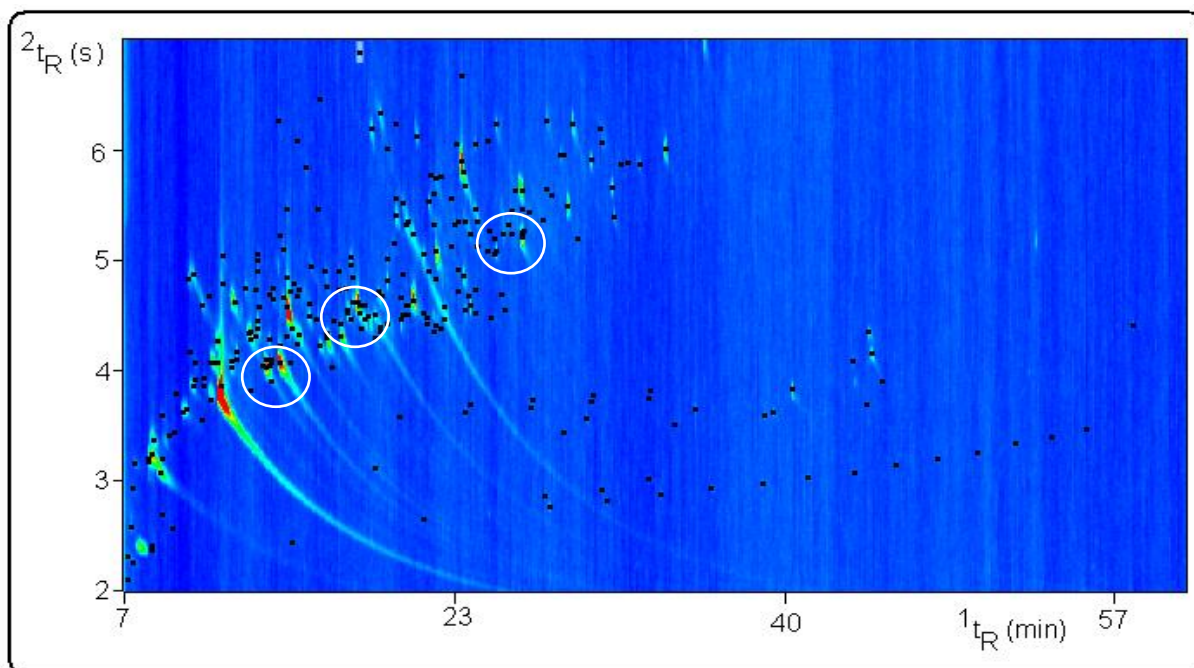


Figura 16. Diagrama de cores bidimensional para a análise por GC×GC/TOFMS do bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de quartzo. *Condições cromatográficas descritas no item 3.6.1.*

Embora a seletividade superior da GC×GC seja conferida por duas colunas com fases estacionárias diferentes, isto não é suficiente para separar compostos co-eluídos em ambas as dimensões, como pode ser observado na figura acima (as regiões dentro dos círculos brancos têm um acúmulo de picos com baixa resolução no que se refere à separação). Nestas situações, o emprego do TOFMS permite o uso do *software* de deconvolução, o qual permite resolver dois ou mais compostos minimamente separados, através das diferenças existentes em seus espectros de massas. Isto assegura um processo de deconvolução bem sucedido, onde se obtém um espectro de massas de qualidade, mesmo com uma separação cromatográfica não eficiente. Na **Figura 17** é apresentado um exemplo de deconvolução espectral realizado para compostos na amostra de bio-óleo co-eluídos na primeira dimensão, em que é possível verificar espectros totalmente diferentes e com uma alta similaridade, o que permite identificá-los separadamente.

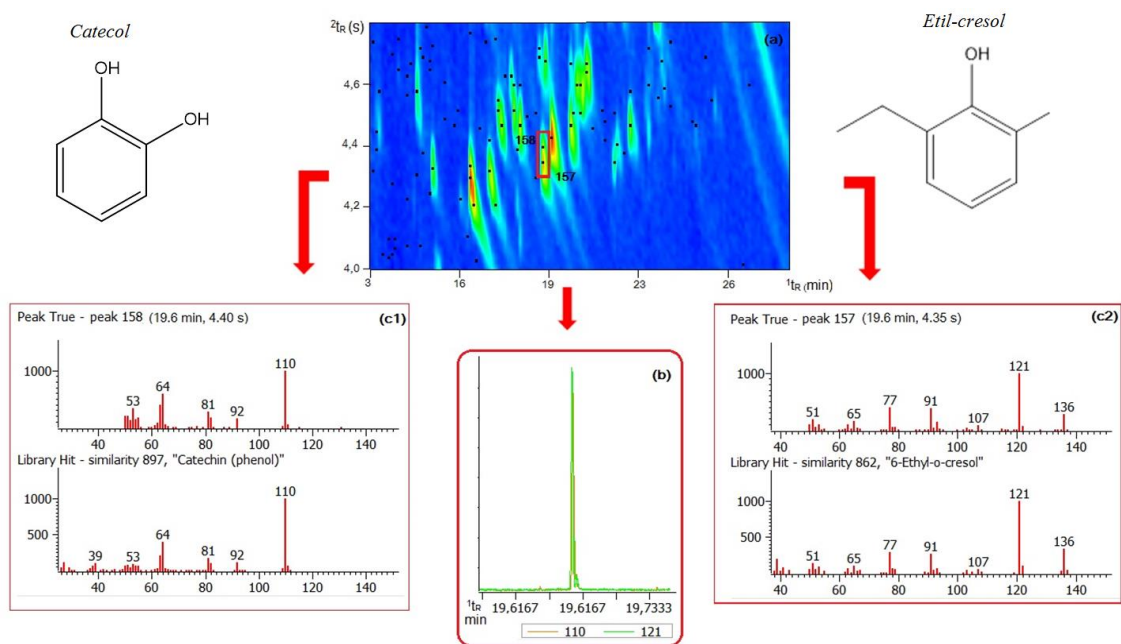


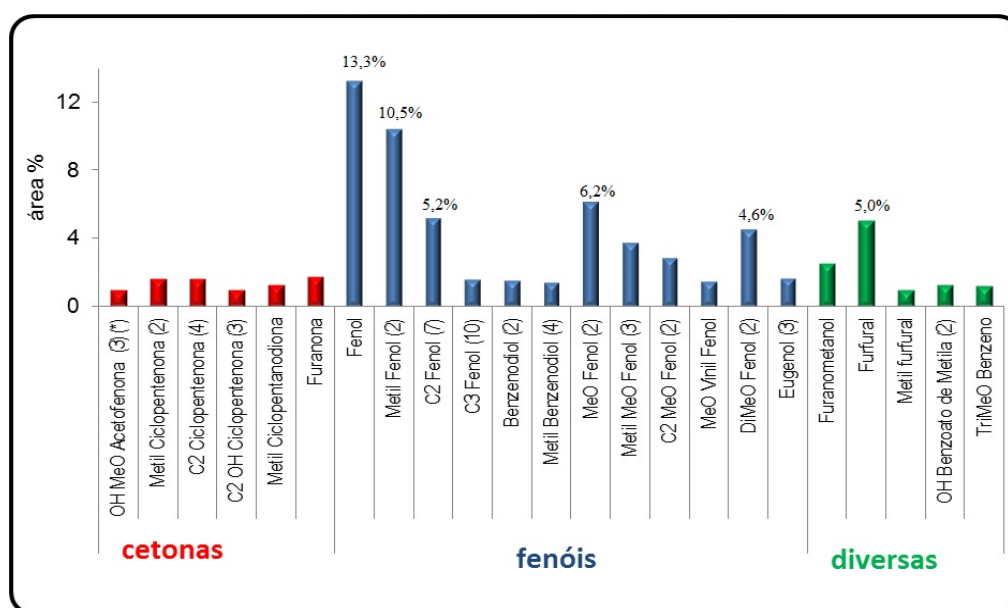
Figura 17. Exemplo de deconvolução espectral: região do diagrama de cores contendo os picos de interesse da amostra de bio-óleo (a); cromatograma reconstruído da região de co-eluição dos picos selecionados (b); comparação dos espectros de cada pico com os espectros da biblioteca (c1 e c2).

Na análise via GC×GC/TOFMS da amostra de bio-óleo, foi possível identificar um total de 23 compostos considerados majoritários, isto é com área percentual relativa maior que 0,9%. O composto majoritário para esta amostra é o fenol, com um total de área de 13,3% e perfazendo um total de 23,5% do total da classe dos fenóis encontrados nesta amostra. Na **Tabela VII** são apresentados os compostos majoritários encontrados no bio-óleo e a área percentual correspondente.

Na **Figura 18** pode-se visualizar melhor a distribuição dos compostos majoritários do bio-óleo em relação com a área percentual de cada um. Observa-se que os fenóis são os compostos majoritários que possuem um maior percentual em área no bio-óleo, seguidos pelas cetonas, cuja soma das áreas percentuais das majoritárias é de 10,1%. Além disto, compostos de outras classes merecem ser destacados, como o furfural (aldeído) e o furanometanol (álcool), pois apresentaram áreas de 5,0% e 2,5% respectivamente. Fenóis são originados da degradação térmica da lignina,^{73,74} enquanto que as cetonas principalmente da degradação da celulose e hemicelulose.⁵² Compostos como o furfural e o furanometanol são originados da desidratação de carboidratos ou androaçucares, como o levoglucosano por exemplo.^{86,88}

Tabela VII. Compostos majoritários tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco, obtido em reator de quartzo, considerando o número de isômeros

Classes	Nome	Area %
Cetonas	Hidróxi Metóxi Acetofenona (3 isômeros)	0,9
	Metil Ciclopentenona (2 isômeros)	1,6
	C2 Ciclopentenona (4 isômeros)	1,6
	C2 Hidróxi Ciclopentenona (3 isômeros)	1,0
	Metil Ciclopentanodiona	1,3
	Furanona	1,7
Fenóis	Fenol	13,3
	Metil Fenol (2 isômeros)	10,5
	C2 Fenol (7 isômeros)	5,2
	C3 Fenol (10 isômeros)	1,6
	Benzenodiol (2 isômeros)	1,5
	Metil Benzenodiol (4 isômeros)	1,5
	Metóxi Fenol (2 isômeros)	6,2
	Metil Metóxi Fenol (3 isômeros)	3,8
	C2 Metóxi Fenol (2 isômeros)	2,9
	Metóxi Vinil Fenol	1,5
	Dimetóxi Fenol (2 isômeros)	4,6
	Propenil Metóxi Fenol (Eugenol) (3 isômeros)	1,7
	Diversas	Álcool Furanometanol
Aldeídos Furfural		5,0
		Metil furfural
Ésteres Hidróxi Benzoato de Metila (2 isômeros)		1,2
Éteres Trimetóxi Benzeno		1,2
% total de área dos compostos majoritários		73,2

**Figura 18.** Distribuição percentual dos compostos majoritários no bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de quartzo

Na **Figura 19** são apresentadas todas as classes químicas encontradas no bio-óleo, com os percentuais em área e de picos de cada uma. Como já discutido anteriormente, os fenóis apresentaram maior proporção em área na amostra, seguidos pelas cetonas e aldeídos. Os fenóis e cetonas são importantes matérias-primas para a indústria,^{84,85} podendo assim indicar uma potencial aplicação do bio-óleo da fibra de coco verde para a obtenção dos mesmos. Em relação ao número de picos tentativamente identificados, observa-se que além dos fenóis e cetonas, houve um grande número de hidrocarbonetos tentativamente identificados, porém estes apresentaram menores áreas.

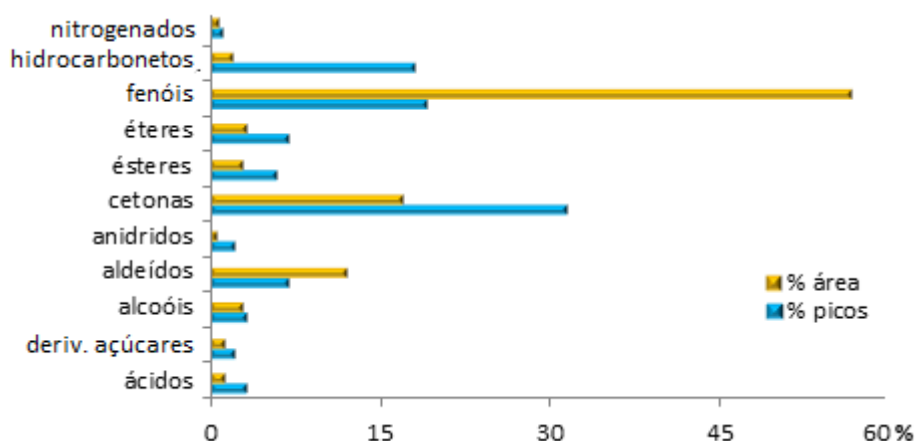


Figura 19. Distribuição de classes dos compostos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco, de acordo com a área percentual e com o percentual de picos.

A partir da classificação química atribuída a cada composto foi possível construir diagramas de dispersão para as principais classes químicas encontradas no bio-óleo. Os diagramas foram construídos a partir dos dados de tempo de retenção na primeira dimensão (eixo x) *versus* tempos de retenção na segunda dimensão (eixo y).

A **Figura 20** apresenta o gráfico de dispersão para a classe dos fenóis, onde se observa algumas regiões de sobreposição dos picos cromatográficos. A similaridade estrutural é a principal responsável pela posição muito próxima no espaço de separação, considerando que muitos compostos são isômeros, portanto, possuem peso molecular e a polaridade muito semelhantes. Este comportamento também é observado para as outras classes de compostos, como as cetonas por exemplo.

Através do gráfico de dispersão para os fenóis percebe-se a importância da cromatografia bidimensional para a separação destes compostos, pois muitos se apresentariam co-eluídos, se caso fosse utilizada apenas a cromatografia

monodimensional. A separação na segunda dimensão se deve principalmente à presença dos grupos carboxi e às insaturações, o que faz com que estes compostos possuam maior polaridade, maior interação com a coluna da segunda dimensão e se encontrem numa região mais acima do diagrama em comparação com os alquil fenóis. Os dimetóxi-fenóis estão separados em 2 subgrupos: 2 isômeros do dimetóxi-fenol que eluem em torno de 24 minutos na primeira dimensão, e 3 isômeros do propenil dimetóxi fenol (metóxi-eugenol), que eluem a partir de 31 minutos na primeira dimensão.

Os alquil fenóis distribuíram-se de acordo principalmente com o número de átomos de carbonos nas cadeias laterais, onde se tem desde o fenol (11,6 min; 3,87 s) até isômeros contendo 4 átomos de carbono na cadeia lateral como o C4 fenol (24,1 min; 4,68 s), como pode ser observado na **Figura 20 (B)**.

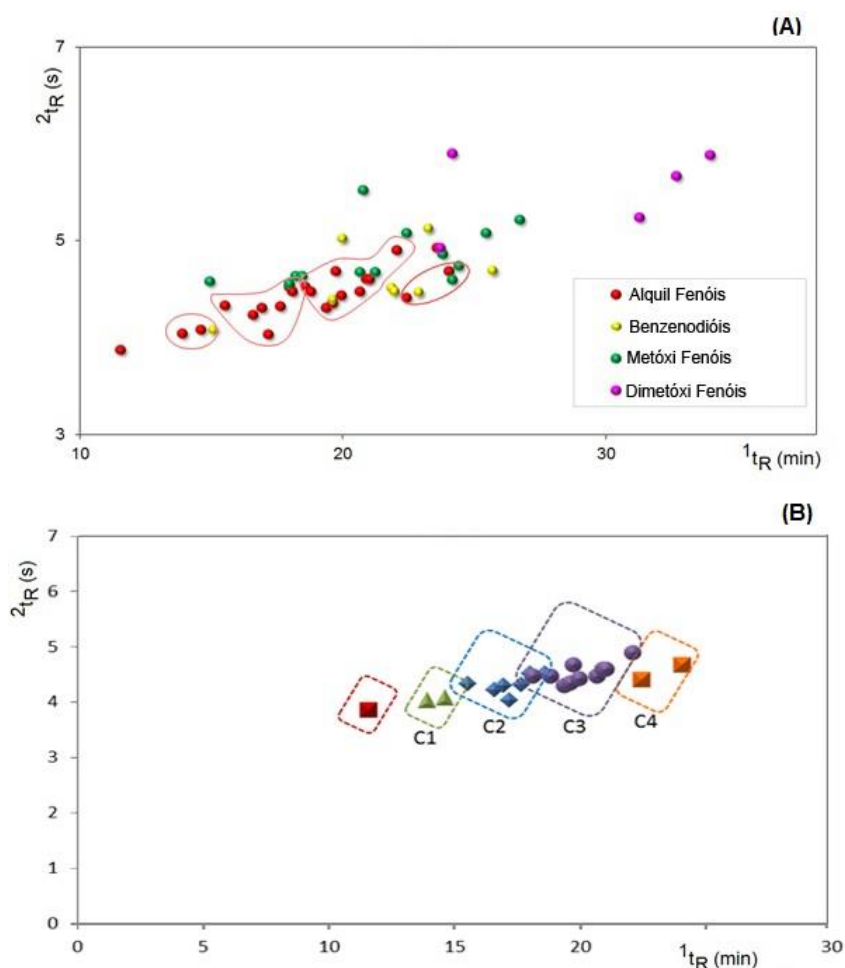


Figura 20. Gráficos de dispersão para os fenóis tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco. (A) Distribuição das diferentes classes de fenóis tentativamente identificados; (B) Distribuição dos alquil-fenóis de acordo com o número de carbonos da cadeia lateral.

Na **Figura 21** têm-se os gráficos de dispersão das cetonas. No gráfico (A) estão as cetonas alicíclicas saturadas e insaturadas. Observa-se que as cetonas alicíclicas encontram-se em tempos de retenção de até 17 minutos na primeira dimensão, em que é possível observar cetonas com cadeias carbônicas de 4 a 9 átomos de carbono.

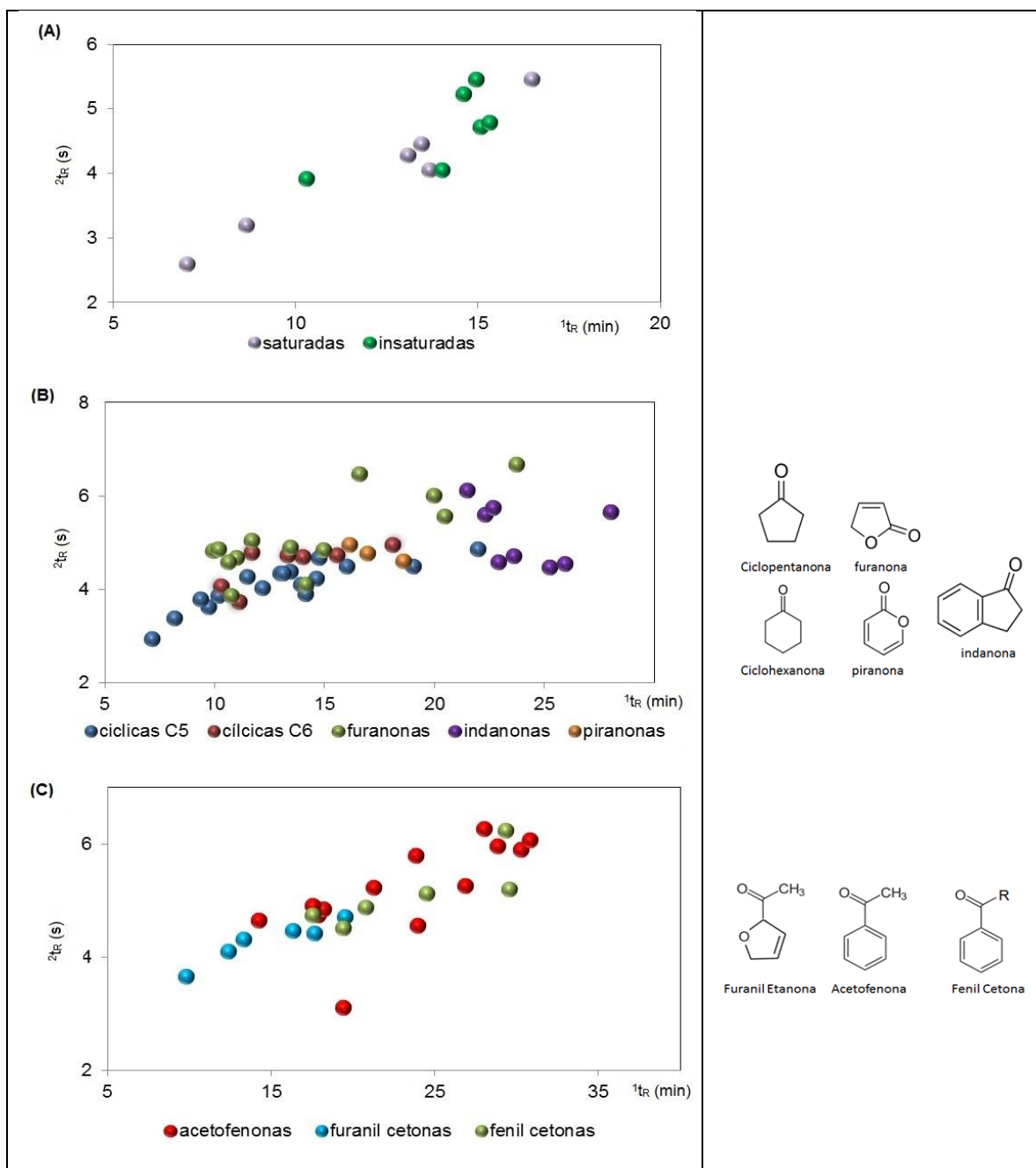


Figura 21. Gráficos de dispersão para as principais classes de compostos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco: (a) cetonas alicíclicas, (b) cetonas cíclicas e (c) furanil e fenil cetonas.

No gráfico **(B)** é possível visualizar a distribuição das cetonas cíclicas com 5 carbonos (derivadas da ciclopentanona e ciclopentenona) e 6 carbonos (derivadas da ciclohexanona), as furanonas (derivadas do furano), as piranonas (derivadas do pirano) e as indanonas (derivadas do indano). Neste caso se observa um comportamento de sobreposição semelhante aos fenóis, devido à semelhança nas estruturas e nas propriedades químicas dos compostos. As furanonas e piranonas situam-se um pouco acima das cetonas cíclicas, pois possuem anéis com insaturações e um oxigênio com dois pares de elétrons livres, e, portanto interagem mais fortemente com a coluna da 2D . As cetonas aromáticas (indanonas) apresentam maiores tempos de retenção na primeira dimensão por possuírem maior peso molecular e assim, menor volatilidade.

No gráfico **(C)** estão distribuídas as furanilcetonas e as cetonas aromáticas: acetofenonas e fenilcetonas, sendo que as furanilcetonas (derivadas do furano) apresentam tempos de retenção menores, pois possuem um menor número de carbonos do que as cetonas aromáticas, que apresentam estruturas químicas muito semelhantes.

Na **Figura 22** visualiza-se o gráfico de dispersão para os ácidos e ésteres graxos. É possível observar 2 regiões bem distintas e estruturadas: a região dos ésteres aromáticos, que apresentam maiores tempos de retenção na segunda dimensão devido à aromaticidade do anel benzênico, sendo possível também observar a eluição de pares de isômeros (ver **Tabela A1** do Anexo); e a região dos ácidos graxos e seus respectivos ésteres, com cadeias carbônicas contendo de 12 a 18 átomos de carbono. Os ésteres aromáticos possuem maior volatilidade e por isso apresentam menores tempos de retenção na primeira dimensão, enquanto que os ácidos e ésteres graxos por possuírem longas cadeias carbônicas lineares, são menos voláteis, e apresentam ordem de eluição de acordo com o tamanho da cadeia carbônica.

A **Figura 23** apresenta o gráfico de dispersão para os hidrocarbonetos, que foram identificados em cinco subclasses: alifáticos saturados, olefínicos, cíclicos, monoaromáticos e poliaromáticos. É possível observar uma distribuição estruturada para os compostos, de acordo com cada subclasse. Os alifáticos saturados seguem uma tendência ao longo do eixo x (tempo de retenção na primeira dimensão) no gráfico de dispersão, e apresentam desde 12 carbonos (dodecano: 15,2 min; 2,44 s) a 27 carbonos (heptacosano: 55,2 min; 3,47 s). Alguns respectivos olefínicos (C15-C17) aparecem um pouco acima, separados na segunda dimensão devido às suas insaturações.

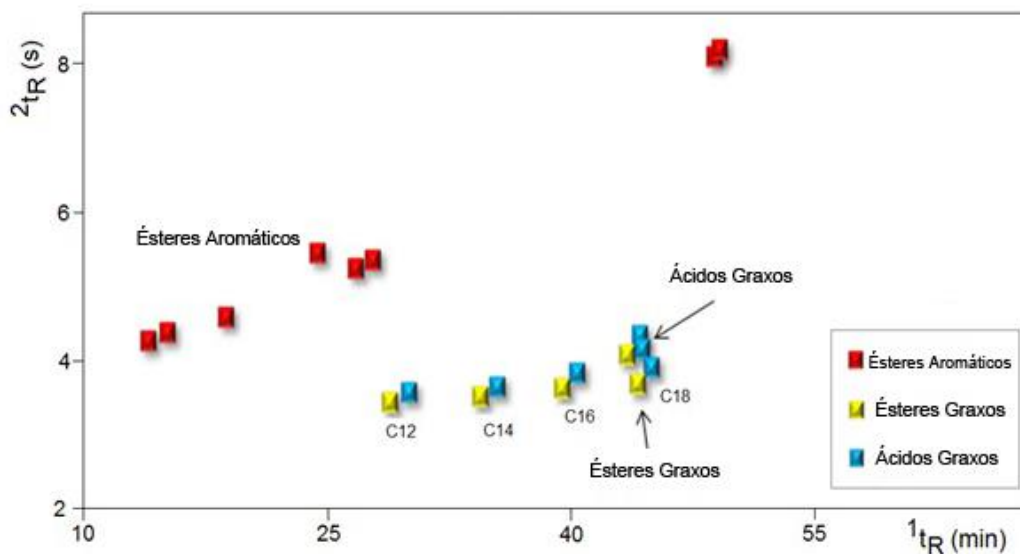


Figura 22. Gráfico de dispersão para os ácidos e ésteres tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco.

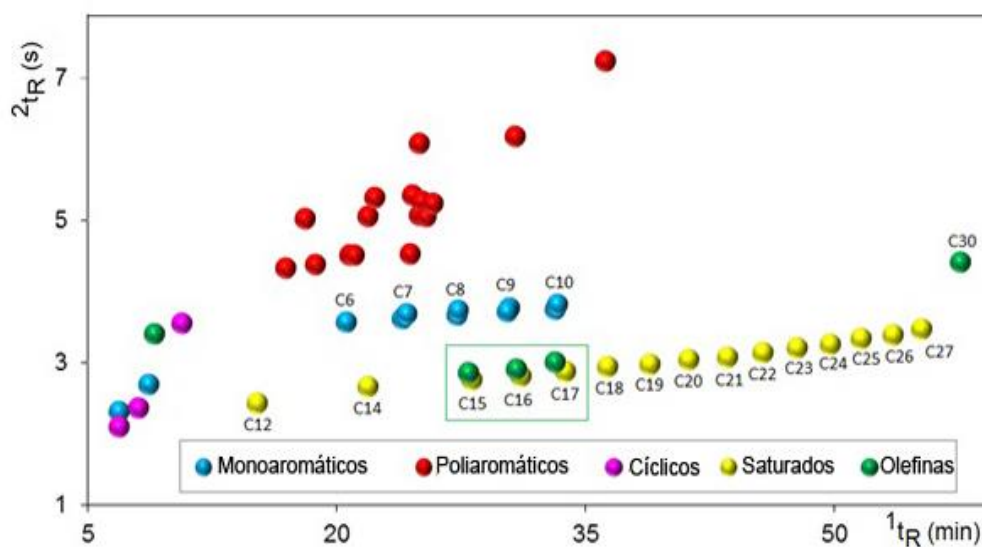


Figura 23. Gráfico de dispersão para os hidrocarbonetos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco.

Já os hidrocarbonetos cíclicos (na Figura 23) são insaturados, possuem 5 e 6 carbonos no cadeia cíclica e aparecem logo no início do gráfico de dispersão, por serem compostos mais voláteis e possuírem menor número de carbonos. Os hidrocarbonetos monoaromáticos encontram-se em uma região acima dos alifáticos, e estão distribuídos de acordo com o tamanho das cadeias alquila ligadas ao anel benzênico. Os poliaromáticos estão distribuídos em uma região mais acima, com maior tempo de

retenção na segunda dimensão, e foram encontrados indenos, naftalenos, fluoreno e fenantreno. Estes se encontram na região superior do diagrama devido à presença de dois ou mais anéis aromáticos na estrutura (interagem mais fortemente com a coluna cromatográfica da ²D). Hidrocarbonetos poliaromáticos estão presentes no bio-óleo devido às altas temperaturas do processo de pirólise.⁵⁵

4.2.3.2 Fração de hexano do bio-óleo

Para as frações obtidas, serão enfatizados os compostos majoritários de cada uma e por fim uma comparação qualitativa das amostras. Na análise via GC×GC/TOFMS da fração de hexano, foi possível identificar um total de 23 compostos majoritários com área percentual relativa maior que 0,9%. O composto majoritário desta fração é o sitosterol, com uma área de 10,0%, seguido pelo trimetóxi-tolueno com uma área de 7,7%. Na **Tabela VIII** são apresentados os compostos majoritários encontrados no bio-óleo e a área percentual correspondente.

É importante observar que na fração de hexano houve um enriquecimento na fração mais apolar do bio-óleo, com um aumento das áreas de hidrocarbonetos e ésteres, por exemplo. O número de hidrocarbonetos identificados nesta fração foi maior do que para a amostra de bio-óleo, devido à pré-concentração da amostra realizada na etapa de fracionamento em coluna de troca iônica.

Na **Figura 24** é apresentado o gráfico de dispersão para as 3 classes majoritárias da fração de hexano, onde se observa um grande número de picos tentativamente identificados com maiores tempos de retenção, na região mais apolar do diagrama de cores. Estes compostos possuem baixa e média polaridade e peso molecular alto, e em sua maioria eluem em tempos de retenção maiores que 20 minutos.

Verifica-se a maior presença de hidrocarbonetos com uma distribuição regular e organizada, onde é possível a distinção entre saturados, olefínicos, monoaromáticos e poliaromáticos. Os hidrocarbonetos poliaromáticos apresentaram picos fora de ciclo, mas que não interferiram na análise visual da distribuição das classes. Para melhorar a visibilidade da separação, os picos fora de ciclo tiveram seus tempos de retenção na segunda dimensão recalculados, somando-se o período de modulação.

Tabela VIII. Compostos majoritários tentativamente identificados na fração de hexano do bio-óleo da fibra de coco, considerando o número de isômeros

Classes	Nome	Area %	
Fenóis	Dimetóxi Fenol	0,9	
	Propenil Metóxi Fenol (Eugenol) (2 isômeros)	4,3	
	Propenil Dimetóxi Fenol (Metóxi-eugenol) (4 isômeros)	7,5	
Fitosteróis	Dihidrostigmastadieno (3 isômeros)	2,3	
	Hidroxipregnona	1,4	
	Sitosterol (2 isômeros)	10,0	
	Stigmastadieno	6,7	
	Stigmasterol	1,3	
Hidrocarbonetos	Docosano	1,9	
	Eicosano	1,0	
	Fenantreno	1,1	
	Fluoreno	1,3	
	Tolueno	1,8	
Diversas	Aldeídos	Hidroxi Dimetóxi Benzaldeído	2,4
		Docosanal	1,3
	Cetonas	Hidroxi Metoxi Fenil Propanona	0,9
		Tetradecanona	1,1
		Trihidroxi Fenil Pentanona	2,2
	Ésteres	Decanoato de Etila	4,1
		Linoleato de Metila	3,9
		Pentadecanoato de Metila	3,3
	Éteres	Trimetóxi Benzeno	2,3
		Trimetóxi Tolueno	7,7
% total de área dos compostos majoritários		70,7	

A ordem de eluição na primeira dimensão para os hidrocarbonetos alifáticos saturados e olefinas ocorre de acordo com o número de carbonos da cadeia principal, de C14 a C31. As classes das olefinas, hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos se apresentam separadas na segunda dimensão e em regiões específicas. Isto ocorre devido às insaturações e à polaridade do anel benzênico, havendo assim maior interação com a coluna da segunda dimensão, o que faz com que estes possuam maiores tempos de retenção na segunda dimensão e se encontrem em regiões mais altas do diagrama.

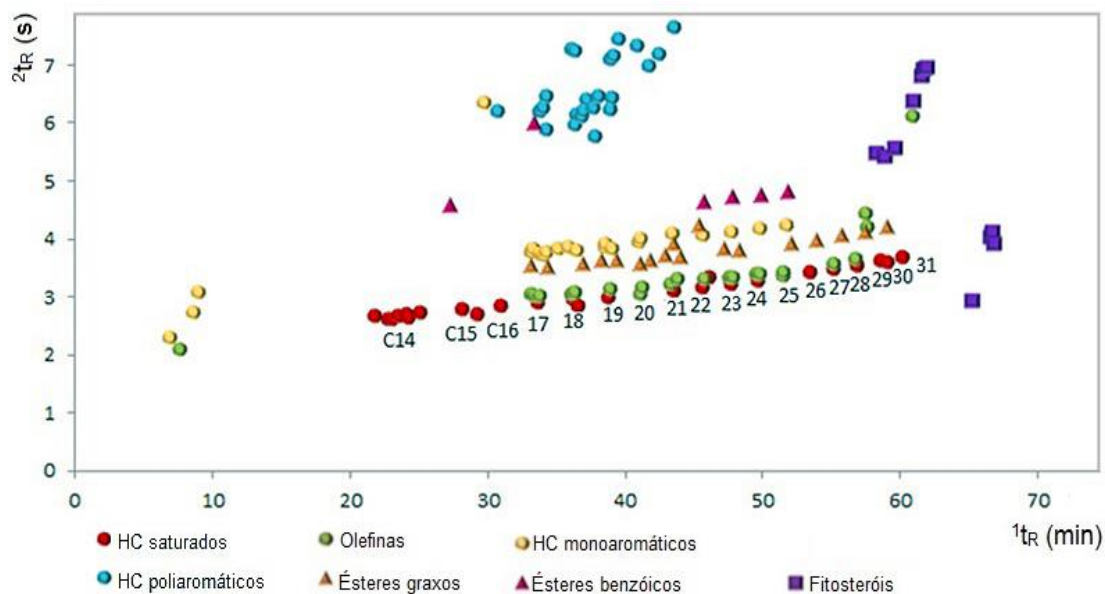


Figura 24. Gráfico de dispersão para classes majoritárias dos compostos tentativamente identificados na fração em hexano do bio-óleo da fibra de coco

Além disso, são apresentados os ésteres graxos e benzóicos, que se situam acima da região dos hidrocarbonetos, devido à presença do seu grupo funcional ($R'-COOR''$), que possui dois átomos de oxigênio e uma insaturação, interagindo mais com a coluna da segunda dimensão. Ésteres graxos distribuem-se na 1^{D} de acordo com o tamanho da cadeia carbônica principal e os ésteres benzóicos encontram-se separados na segunda dimensão e na parte superior do diagrama, devido à interação do anel benzênico com a segunda coluna. Os fitosteróis são compostos com maior peso molecular, menor volatilidade e menor polaridade, por isso apresentam maiores tempos de retenção, estando situados ao final da análise cromatográfica.

4.2.3.3 Fração de éter etílico do bio-óleo

Na fração etérea foi possível identificar um total de 24 compostos majoritários com área percentual relativa maior que 0,9%. O composto majoritário para esta amostra é o siringol, com um total de área de 11,6%, seguido pelo aldeído hidroximetilfurfural, com um total de área de 11,5% e pelo catecol (fenol) com 11,1%. A relação dos compostos majoritários da fração de éter está apresentada na **Tabela IX**.

Tabela IX. Compostos majoritários tentativamente identificados na fração de éter acidificado do bio-óleo da fibra de coco, considerando o número de isômeros

Classes	Nome	Area %	
Cetonas	C1 Ciclopentanodiona (2 isômeros)	1,5	
	C2 Hidróxi Ciclopentenona	0,9	
	Dihidróxiacetofenona	1,9	
	Hidróxi Metóxi Fenil Etanona	3,8	
Fenóis	Acetil Guaiacol	1,0	
	Carbóxi Metóxi Fenol	2,1	
	Catecol	11,1	
	C1 Catecol (2 isômeros)	2,7	
	C2 Fenol (2 isômeros)	2,3	
	Guaiacilacetona	1,9	
	Siringol	11,6	
	Vanilina	2,3	
Ácidos	Ácido Benzóico	2,1	
	Ácido Hexadecanóico (Palmítico)	4,8	
	Ácido Octadecenóico (Oléico)	3,0	
Aldeídos	Acetoximetilfurfural	2,2	
	Hidroximetilfurfural	11,5	
Diversas	C2 Hexenol	1,0	
	Álcoois	C4 Hexenol	1,1
		C2 Heptanol (3 isômeros)	3,5
	Deriv.açúcares	Anidrogactosan	1,7
		Dianidrogactopiranosose	2,2
	Éter	C1 Dihidropirano	1,2
	Hidrocarboneto	Octadecatrieno	1,5
	% total de área dos compostos majoritários		78,8%

Na **Figura 25** é apresentado o gráfico de dispersão para as classes majoritárias da fração de éter do bio-óleo da fibra de coco, em que se observa uma distribuição na região superior do diagrama de cores, onde eluem compostos mais polares. A maioria destes compostos elui em tempos de retenção de até 35 minutos na primeira dimensão e 3 segundos na segunda dimensão, pois são compostos que apresentam maior polaridade e menor peso molecular. Observa-se que apenas os ácidos graxos ocupam a região inferior do diagrama, devido às longas cadeias carbônicas destes compostos, o que confere aos mesmos um caráter apolar. Estes se encontram distribuídos na primeira dimensão de acordo com o tamanho da cadeia carbônica (de C11 à C27).

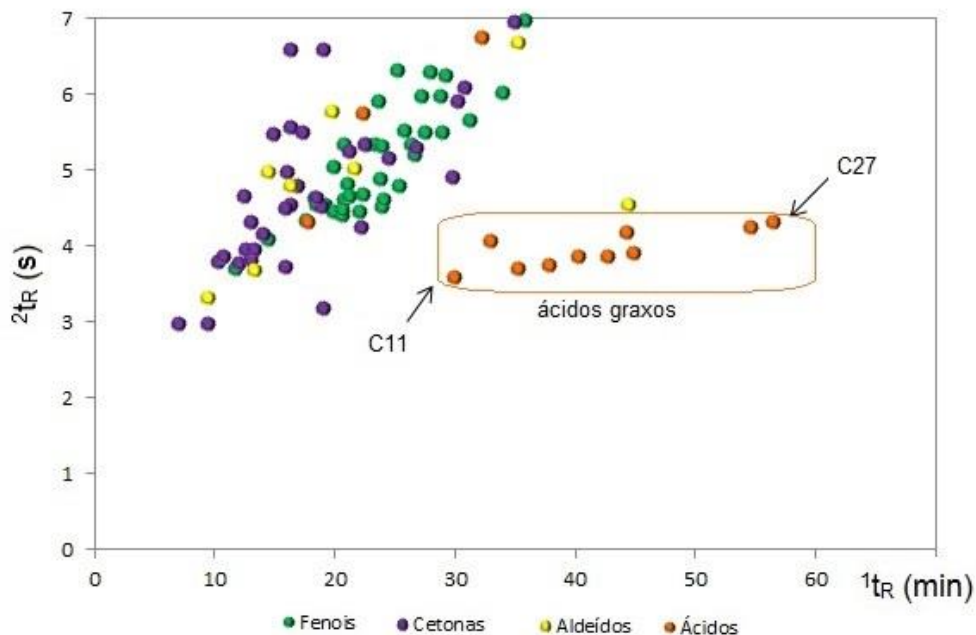


Figura 25. Gráfico de dispersão para classes majoritárias dos compostos tentativamente identificados na fração de éter acidificado do bio-óleo da fibra de coco.

4.2.3.4 Extrato orgânico da fase aquosa

O extrato da fase aquosa corresponde à fração extraída com diclorometano da fração aquosa obtida no processo de pirólise. Na **Figura 26** é apresentado o diagrama de cores do extrato, em que se observa um número menor de picos tentativamente identificados do que na amostra de bio-óleo e suas frações. Também é possível observar picos com caudas, o que é um forte indicativo da maior polaridade destes compostos e da sua grande interação com as fases estacionárias presentes no jogo de colunas utilizado na análise cromatográfica.

Os compostos majoritários extraídos da fração aquosa estão apresentados na **Tabela X**. Foram identificados tentativamente 95 compostos no extrato da fase aquosa, sendo 14 majoritários, com área percentual relativa maior que 0,9%. Os compostos majoritários do extrato da fase aquosa do bio-óleo são o hidroximetilfurfural, com um total de área de 29,4%, e o catecol, com 20,3% de área. É importante ressaltar que neste caso, os compostos majoritários correspondem à 92,0% em área da amostra.

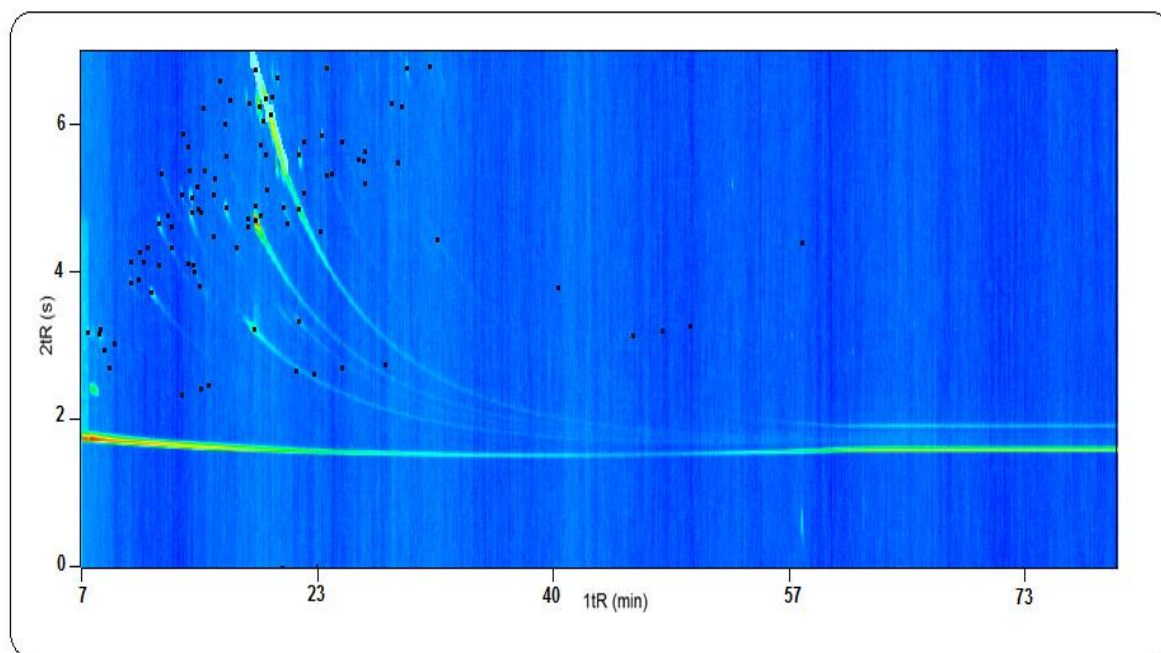


Figura 26. Diagrama de cores bidimensional para a análise por GCxGC/TOFMS do extrato orgânico da fase aquosa do bio-óleo da fibra de coco.

Tabela X. Compostos majoritários tentativamente identificados no extrato orgânico da fase aquosa do bio-óleo da fibra de coco, considerando o número de isômeros

Classes	Nome	Area %	
Cetonas	Hidroximetoxiacetofenona	8,3	
	C1 Hidroxi Dihidro Furanona	8,3	
	C1 Dihidróxi Dihidro Piranona	1,3	
	C2 Heptanona	1,3	
Fenóis	C1 Benzenodiol (2 isômeros)	7,3	
	Catecol	20,3	
	Fenol	1,6	
Aldeídos	Hidroximetilfurfural	29,4	
	C2 Hidróxi Metóxi Benzaldeído	1,7	
Diversas	Anidromanosan	4,0	
	Deriv. Açúcares	Di-Acetil Ribopiranosose	1,0
		Dianidrido Glucopiranosose	4,6
	Anidrido	Anidrido propanoico	1,1
	Nitrogenado	C4 terc-Butilamina	1,6
% total de área dos compostos majoritários		92,0	

Na fase aquosa podem estar presentes compostos que apresentam caráter mais polar, porém que não são analisáveis por GC, como derivados de açúcares de maior peso molecular, por exemplo. Aldeídos, fenóis, cetonas e derivados de açúcares de menor peso molecular também estão presentes na fase aquosa do bio-óleo. Compostos como o

hidroximetilfurfural (majoritário desta fração) podem melhorar a perspectiva econômica para utilização da fase aquosa, pois podem ser convertidos em uma grande variedade de produtos químicos.^{86,88}

No entanto, a etapa de extração, que geralmente é realizada com diclorometano, pode afetar a composição qualitativa da amostra extraída, devido às diferentes afinidades entre os grupos químicos da amostra e o solvente utilizado.⁹³ É importante salientar que para uma análise mais completa da fração aquosa do bio-óleo é necessário o emprego de outras técnicas de análise, como a cromatografia líquida, onde é possível analisar compostos com maior peso molecular e polaridade, diretamente na fase aquosa sem procedimentos de extração que induzem à perdas.

4.2.4 Resumo dos resultados semi-quantitativos do bio-óleo da fibra de coco, suas frações e do extrato orgânico da fase aquosa obtidos na primeira parte do trabalho

Na **Figura 27** visualiza-se o gráfico de barras com o percentual de picos tentativamente identificados de cada classe química, para o bio-óleo da fibra de coco, suas frações e o extrato orgânico da fase aquosa. Cetonas, fenóis e hidrocarbonetos merecem destaque, pois apresentaram maior número de compostos identificados para quase todas as amostras.

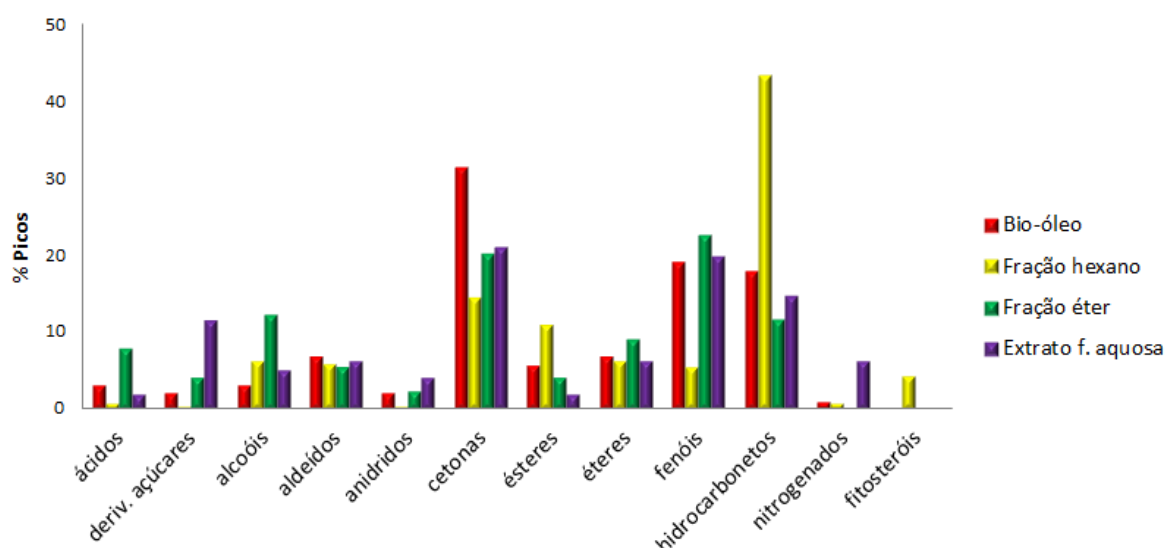


Figura 27. Percentual de picos tentativamente identificados, de acordo com as classes químicas, para o bio-óleo da fibra de coco, suas frações em hexano e éter acidificado, e extrato orgânico da fase aquosa.

A maior diferença observada está na fração de hexano onde houve uma diminuição de fenóis e um grande aumento no número de hidrocarbonetos tentativamente identificados. O fracionamento foi primordial para o enriquecimento das frações em determinadas classes de compostos, em especial separando os mais apolares dos polares. Na fração etérea, por exemplo, fenóis são predominantes e estes podem ser utilizados como matéria-prima para a indústria, na fabricação de produtos químicos e em resinas fenólicas.^{70,84} Na fração de hexano, há a predominância de hidrocarbonetos, que podem ser utilizados como combustíveis após *upgrading*.⁶⁶

Na **Figura 28** visualiza-se o gráfico de colunas com o percentual em área das classes químicas identificadas no bio-óleo da fibra de coco, suas frações e no extrato orgânico da fase aquosa. Observa-se que os fenóis são os compostos majoritários do bio-óleo (56,6%), da fração de éter (40,6%) e do extrato da fase aquosa (31,5%). Nesta última, além de fenóis, os aldeídos também são majoritários (31,3%). Na fração de hexano, houve uma significativa diminuição dos fenóis e um enriquecimento de hidrocarbonetos, éteres e ésteres, sendo as classes predominantes os hidrocarbonetos (19,8%) e os fitosteróis (22,2%).

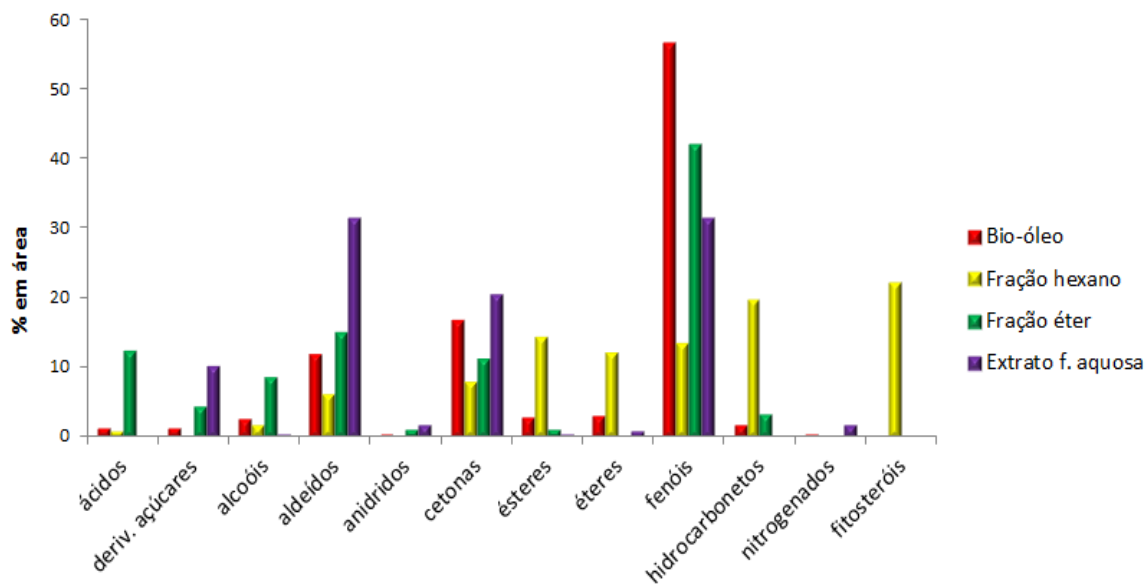


Figura 28. Percentual em área das classes químicas dos compostos tentativamente identificados nas amostras de bio-óleo da fibra de coco, suas frações em hexano e éter acidificado e no extrato orgânico da fase aquosa.

4.3 SEGUNDA PARTE: PIRÓLISE DAS BIOMASSAS DA FIBRA DE COCO VERDE, PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR E BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR EM REATOR DE AÇO INOX: CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS POR GC×GCTOFMS

4.3.1 Pirólise das biomassas em reator de aço inox, Modelo SDSLL

As pirólises no reator de aço inox, Modelo SDSLL (UNIT-Aracaju-SE), foram realizadas apenas uma vez para cada biomassa, devido à maior quantidade de biomassa inicial utilizada (necessária no caso deste reator específico) e à disponibilidade das mesmas. Na **Tabela XI** são apresentados os rendimentos obtidos, em que as respectivas massas foram calculadas por diferença de peso (peso dos frascos contendo os produtos líquidos menos o peso dos frascos vazios), e os rendimentos em gases e as perdas foram calculados por diferença de peso entre a biomassa inicial e a soma dos materiais líquidos e sólidos coletados.

Tabela XI. Rendimentos dos produtos obtidos das pirólises realizadas das biomassas da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar, em reator de aço inox.

Produtos		Fibra de Coco	Cana-de-Açúcar	
			Palha	Bagaço
Biomassa inicial	(g)	150	400	450
Bio-óleo + Fase aquosa	Massa (g)	28,7	119,6	163,2
	Rend. (%)	19,1	29,9	36,3
Resíduo sólido	Massa (g)	45,9	103,7	68,6
	Rend. (%)	30,6	25,9	15,2
Perdas e gases	Massa (g)	75,4	176,7	218,2
	(%)	50,3	44,2	48,5

De acordo com os resultados obtidos para as três biomassas, o maior rendimento observado foi de gases (deve-se ter em conta que as perdas também estão incluídas neste valor). A alta temperatura (700 °C) empregada no processo justifica uma maior produção de gases, pois ocorre um maior craqueamento da matéria presente na biomassa.¹⁷⁷ Além disso, as perdas durante o processo (principalmente relacionadas aos líquidos que ficaram aderidos na parede interna do reator) estão incluídas neste valor.

Se compararmos os resultados obtidos para a biomassa da fibra de coco neste reator com os resultados do reator de quartzo (*Item 4.2.1*) observa-se que o rendimento de produtos líquidos foi praticamente a metade (37,2% para o reator de quartzo e 19,1% para o reator Modelo SDSLL), o que pode ser justificado devido às diferenças entre os reatores. O reator Modelo SDSLL não possui um gás inerte e a quantidade de amostra é muito maior se comparada ao reator de quartzo. A limpeza do material que fica aderido nas paredes internas do reator também é mais difícil, o que pode ter interferido na diferença de rendimento. No entanto, o rendimento de resíduo sólido (30,6%) foi próximo ao obtido pelo reator de quartzo (27,2%), o que confirma que a diferença nos rendimentos líquidos se deve às perdas e à maior produção de gases (50,3% neste processo e 35,6% no processo anterior).

No que se refere à comparação entre as três biomassas, verifica-se que o bagaço da cana-de-açúcar foi o que apresentou um maior rendimento de produtos líquidos (36,3%), seguido pela palha (29,9%) e fibra de coco (19,1%). O bagaço possui um maior teor de umidade de acordo com os dados das análises termogravimétricas e também um maior teor de celulose e hemicelulose, o que pode estar relacionado com este maior rendimento de líquidos. O rendimento de resíduo sólido gerado foi menor para o bagaço (15,2%), seguido pela palha (25,9%) e fibra de coco (30,6%).

Na **Tabela XII** são apresentados os valores de rendimento de bio-óleo e fase aquosa, após a separação de fases por decantação. É importante observar que o rendimento de fase aquosa corresponde a cerca de 85% do líquido obtido (bio-óleo + fase aquosa) para as três biomassas, ou seja, a fase aquosa corresponde à maior parte do líquido produzido neste processo de pirólise. A quantidade de fase aquosa no bio-óleo depende da composição da biomassa original e de sua umidade inicial, além das condições de pirólise,^{70,75} como descrito anteriormente.

Embora o rendimento de fase aquosa seja semelhante para as três biomassas, a fração orgânica recuperada da fibra de coco foi maior (7,5%) do que para a palha da cana-de-açúcar (3,3%) e bagaço da cana-de-açúcar (3,5%). Além disso, a separação de fases por decantação recuperou uma maior quantidade de fase aquosa e menor de fração orgânica do que a separação por LLE realizada anteriormente (*Item 4.2.1*).

Tabela XII. Rendimentos da separação de fases dos produtos líquidos das pirólises da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar, em reator de aço inox.

Produtos		Fibra de Coco	Cana-de-Açúcar	
			Palha	Bagaço
Biomassa inicial	(g)	150,0	400,0	450,0
Bio-óleo + Fase Aquosa	Massa (g)	28,7	119,6	163,2
Bio-óleo	Massa (g)	2,2	4,0	5,8
	Rend. 1 (%) [*]	7,5	3,3	3,5
	Rend. 2 (%) ^{**}	1,4	1,0	1,3
Fase Aquosa	Massa (g)	24,0	102,4	147,4
	Rend. 1 (%) [*]	83,3	85,7	90,3
	Rend. 2 (%) ^{**}	16,0	25,6	32,8
Perdas na separação	Massa (g)	2,5	13,2	10,0
	(%)	8,6	11,0	6,1

^{*}Rend. 1: Rendimento em relação ao produto líquido obtido (bio-óleo + fase aquosa); ^{**}Rend. 2: Rendimento em relação à biomassa inicial

4.3.2 Caracterização cromatográfica dos bio-óleos obtidos em reator de aço inox utilizando GC×GC/TOFMS

Os três bio-óleos obtidos foram analisados por GC×GC/TOFMS e os perfis cromatográficos tridimensionais e bidimensionais podem ser visualizados, respectivamente, na **Figura 29**, em que são apresentadas as amostras do bio-óleo da fibra de coco (**A,B**) da palha da cana-de-açúcar (**C,D**) e do bagaço da cana-de-açúcar (**E,F**).

Observa-se que as três amostras apresentaram perfis cromatográficos semelhantes, por serem constituídas por compostos pertencentes às mesmas classes químicas, diferindo apenas nas áreas percentuais dos compostos identificados. As três amostras apresentaram um perfil bastante complexo, em que foi possível a identificação tentativa de 459 compostos para o bio-óleo da fibra de coco, 432 compostos para o bio-óleo da palha da cana-de-açúcar e 446 compostos para o bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar. Além disso, todos os compostos tentativamente identificados apresentaram uma similaridade espectral acima de 600, sendo que para o bio-óleo do coco 101 compostos apresentaram similaridade maior que 900, 122 compostos para o bio-óleo da palha de cana-de açúcar e 112 compostos para o bio-óleo do bagaço de cana-de açúcar.

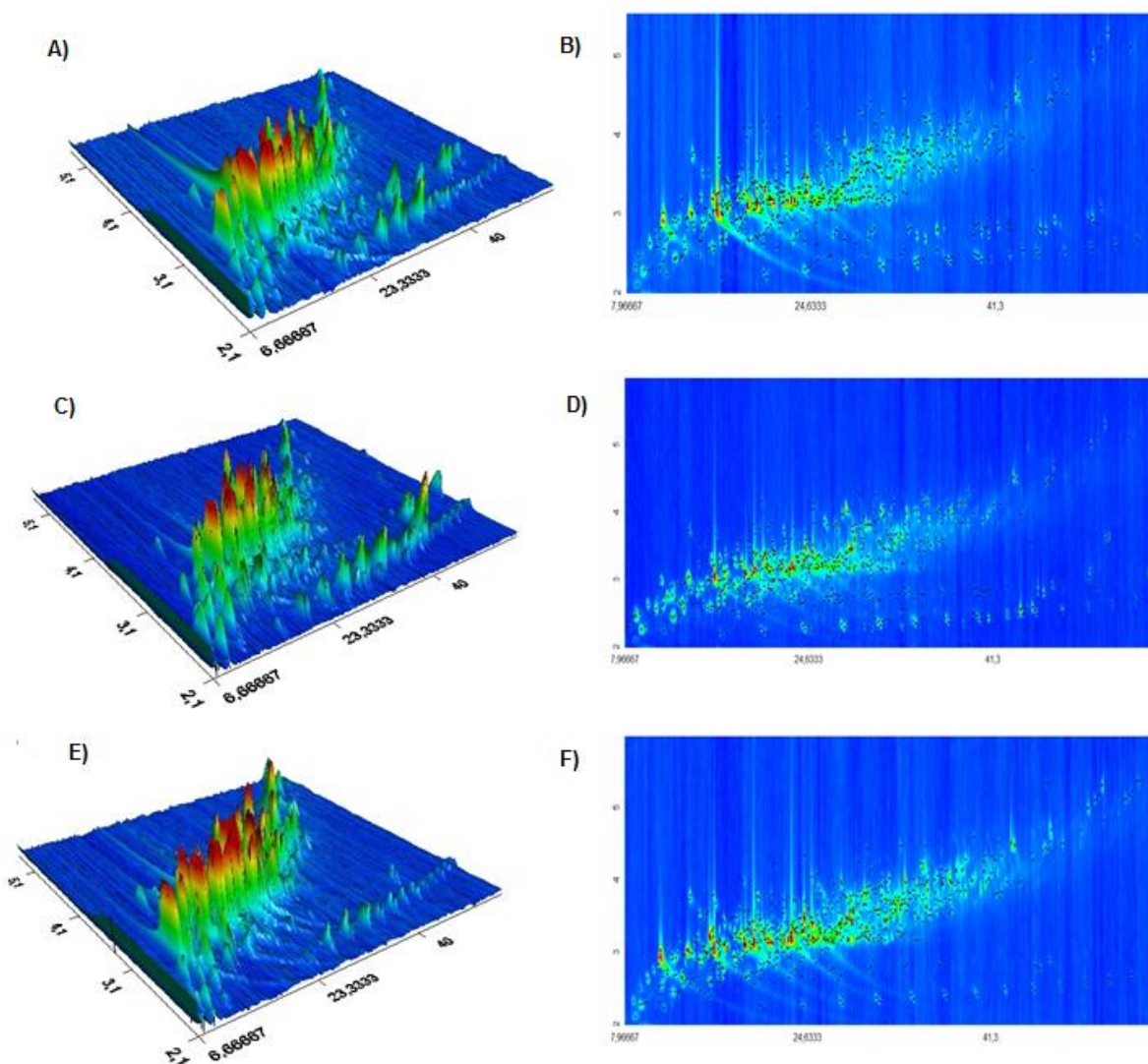


Figura 29. Diagrama em cores tridimensional e bidimensional, respectivamente, para análise por GC×GC/TOFMS dos bio-óleos da fibra de coco (A,B); da palha da cana-de-açúcar (C,D) e do bagaço da cana-de-açúcar (E,F), obtidos em reator de aço inox. Condições cromatográficas descritas no item 3.6.1 da Parte experimental

A identificação tentativa dos compostos foi confirmada por comparação do LTPRI calculado para cada composto com o encontrado na literatura (NIST n°69, 2011). No bio-óleo do coco, 227 compostos foram confirmados pelo LTPRI, o que equivale à 49,4% dos compostos da amostra e corresponde à uma área percentual de 60,9%. Para o bio-óleo da palha de cana-de açúcar, 206 compostos foram confirmados pelo LTPRI, equivalendo à 47,7% dos compostos da amostra e 62,4% em área percentual. Por fim, para o bio-óleo do bagaço de cana-de açúcar, 192 compostos foram confirmados por LTPRI, correspondendo à 43,0% dos compostos da amostra e à 54,5% da área percentual.

Na **Figura 30** são apresentados os gráficos de dispersão do bio-óleo de coco, construídos a partir dos dados de tempo de retenção na segunda dimensão (eixo y) versus tempo de retenção na primeira dimensão (eixo x). Neste gráfico os compostos tentativamente identificados apresentam-se distribuídos (de acordo com suas classes) no espaço bidimensional, sendo esta uma forma de visualização qualitativa. Os compostos tentativamente identificados (em sua totalidade) estão representados no GD da **Fig. 30 a**, enquanto que apenas os compostos confirmados por LTPRI estão apresentados no GD da **Fig. 30 b**.

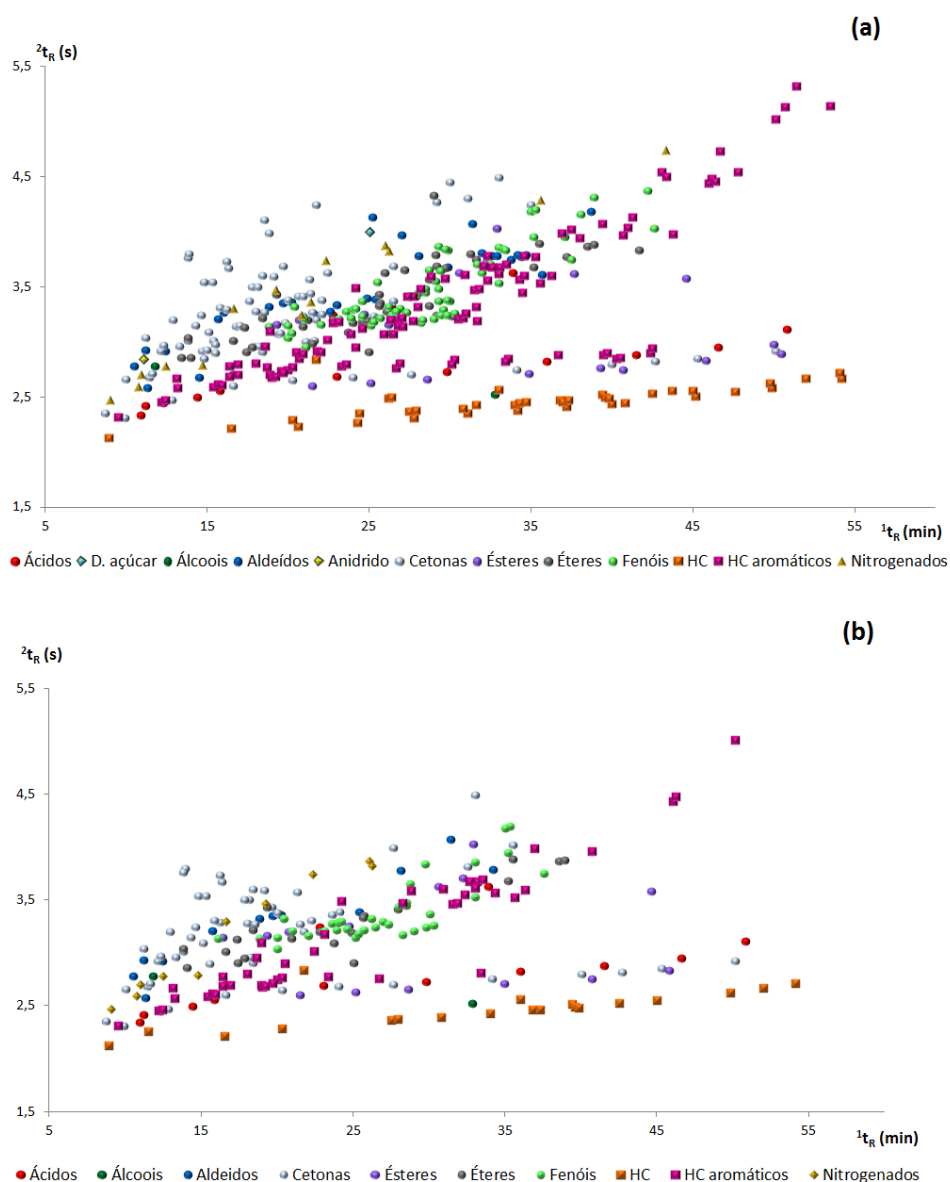


Figura 30. Gráficos de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco (a) e classes químicas dos compostos tentativamente identificados e confirmados por LTPRI (b).

Comparando-se os gráficos, observa-se que houve um grande número de compostos identificados e confirmados por LTPRI (**Fig. 30 b**), pertencentes a todas as classes identificadas, com exceção dos derivados de açúcares, em que foi tentativamente identificado apenas 1 composto, sem a confirmação do índice (**Fig. 30 a**).

Ainda na **Figura 30**, visualiza-se um grande número de cetonas, fenóis e os hidrocarbonetos aromáticos que se encontram distribuídos na região central dos diagramas, e também é possível visualizar a distribuição linear dos hidrocarbonetos alifáticos ao longo do eixo x, de acordo com os tempos de retenção da primeira dimensão.

De acordo com as áreas percentuais calculadas, podem-se avaliar as classes químicas majoritárias para cada amostra. Na **Figura 31 e na Tabela XIII** estão apresentadas as classes químicas para cada bio-óleo. A **Tabela XIII** apresenta o número de compostos tentativamente identificados de cada classe, o percentual de picos correspondente à cada classe e a área percentual relativa. Além disso, são apresentados também os valores de cada classe para os compostos confirmados por LTPRI. Na **Figura 31**, pode-se melhor observar, através do gráfico de barras, a constituição dos três bio-óleos de acordo com a área percentual de cada classe química tentativamente identificada.

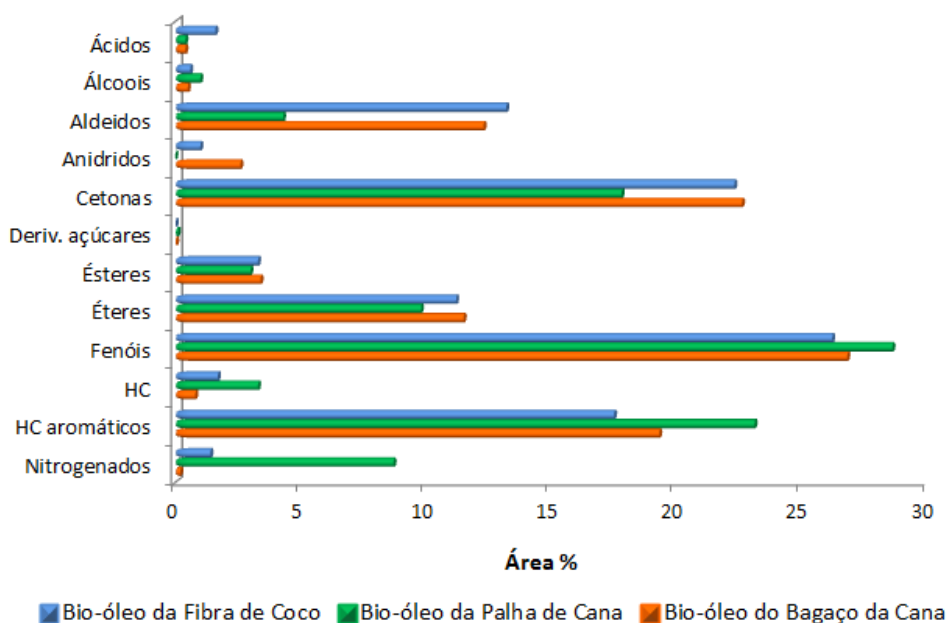


Figura 31: Áreas percentuais dos compostos tentativamente identificados de acordo com a classe química, nos bio-óleos da fibra de coco, palha da cana e bagaço da cana-de-açúcar, obtidos em reator de aço inox.

Tabela XIII. Distribuição em classes químicas do total de compostos tentativamente identificados, e dos compostos tentativamente identificados e confirmados por LTPRI para os bio-óleos da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar, obtidos em reator de aço inox.

Classes	Bio-óleo da Fibra de Coco						Bio-óleo da Palha de Cana						Bio-óleo do Bagaço da Cana					
	Identificação total			Identificação LTPRI			Identificação total			Identificação LTPRI			Identificação total			Identificação LTPRI		
	Picos	% Picos	% Area	Picos	% Picos	%Area	Picos	% Picos	% Area	Picos	% Picos	%Area	Picos	% Picos	% Area	Picos	% Picos	%Area
Ácidos	14	3,0	1,6	13	5,7	2,0	5	1,2	0,4	3	1,5	0,4	7	1,6	0,4	6	3,1	0,7
Álcoois	3	0,6	0,6	3	1,3	0,9	6	1,4	1	3	1,5	1,4	2	0,4	0,5	2	1,0	0,9
Aldeidos	30	6,5	13,2	12	5,3	6,8	14	3,2	4,3	5	2,4	4,9	42	9,4	12,3	15	8,3	14,0
Anidridos	1	0,2	1,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0,9	2,6	0	0	0
Cetonas	122	26,6	22,3	53	23,3	19,5	96	22,2	17,8	47	22,4	13,5	119	26,7	22,6	48	25,0	19,6
Deriv.açúcares	1	0,2	traços	0	0	0	1	0,2	0,1	0	0	0	1	0,2	traços	0	0	0
Ésteres	20	4,3	3,3	14	6,2	4,4	15	3,5	3,0	8	3,9	1,2	11	2,5	3,4	6	3,1	1,9
Éteres	43	9,4	11,2	20	8,8	10,9	24	5,6	9,8	15	7,3	10,9	43	9,7	11,5	14	7,3	9,8
Fenóis	64	13,9	26,2	37	16,3	33,9	50	11,6	28,6	31	15,2	40,3	61	13,7	26,8	32	16,7	38,8
HC	42	9,1	1,7	20	8,8	1,4	60	13,9	3,3	20	9,8	4,2	32	7,1	0,8	15	7,8	0,6
HC aromáticos	105	23,1	17,5	45	19,8	18,3	116	26,7	23,1	45	21,9	13,6	122	27,4	19,3	53	27,6	13,5
Nitrogenados	14	3,0	1,4	10	4,4	1,9	45	10,5	8,7	29	14,1	9,6	2	0,4	0,2	1	0,5	0,2
TOTAL	459	100	100	227	100	100	432	100	100	206	100	100	446	100	100	192	100	100

Os compostos tentativamente identificados nos bio-óleos foram classificados de acordo com os grupos químicos a que pertencem, sendo identificados ácidos, derivados de açúcares, álcoois, aldeídos, anidridos, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, hidrocarbonetos e nitrogenados. Observa-se na **Figura 31** que os bio-óleos apresentam um maior percentual em área de compostos pertencentes à classe dos fenóis, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos, aldeídos e éteres.

As três classes majoritárias dos bio-óleos são os fenóis, as cetonas e os hidrocarbonetos aromáticos. Para o bio-óleo da fibra de coco, os fenóis correspondem a 26,2% em área, as cetonas 22,3% e os hidrocarbonetos aromáticos 17,5%. No caso do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar, 28,6% em área correspondem aos fenóis, 23,1% de hidrocarbonetos aromáticos e 17,8% de cetonas. Por fim, para o bio-óleo de bagaço da cana-de-açúcar, 26,8% em área correspondem aos fenóis, 22,6% às cetonas e 19,3% aos hidrocarbonetos aromáticos.

Fenóis são originados da degradação térmica da lignina,^{73,74} enquanto que as cetonas principalmente da degradação da celulose e hemicelulose.⁵² Fenóis e cetonas também são classes majoritárias no bio-óleo da fibra de coco obtido no processo de pirólise anterior (*Item 4.2.3.1*), em que 56,6% correspondem à área de fenóis, 16,9% de cetonas e 11,4% de aldeídos.

A principal diferença observada entre os bio-óleos obtidos neste processo e o bio-óleo da fibra de coco do processo anterior, é que há um menor teor de fenóis e um maior teor de hidrocarbonetos aromáticos nos bio-óleos obtidos da pirólise em reator SDSLL (*Item 4.3.1*), o que pode ser justificado pelo diferente processo de pirólise utilizado. Devido aos teores de lignina das três biomassas (27% para a fibra de coco, 22-25% para a palha da cana-de-açúcar e 23-32% para o bagaço da cana-de-açúcar)^{37,47}, aliado às condições de pirólise empregadas, ocorre a formação de um maior percentual dos hidrocarbonetos aromáticos. Em geral, a temperatura elevada aumenta o conteúdo de carbono dos compostos dos bio-óleos e reduz a concentração de compostos oxigenados, devido às reações de desidratação e descarboxilação que ocorrem nestas condições.⁵⁵ Em altas temperaturas (acima de 700 °C) há a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, como pirenos, fenantrenos, antracenos, naftalenos, e a concentração destes compostos aumenta com o aumento da temperatura.⁵⁵ Estes compostos podem ser utilizados como componentes de combustíveis, solventes ou na síntese de vários produtos como detergentes, poliuretanos, plásticos e fibras sintéticas.¹⁷⁸ Atualmente, estes

compostos são obtidos, principalmente, a partir do petróleo, que é uma fonte não renovável e esgotável.

Outro aspecto importante a ser considerado, é que nestes três bio-óleos foi detectado apenas um derivado de açúcar, em nível de traços (menor que 0,1%), o que confirma que o processo de pirólise utilizado é eficiente, já que um grande percentual de açúcar na composição do bio-óleo é justificado pela ineficiência do processo de pirólise na quebra das macromoléculas da biomassa⁸², e derivados de açúcares são formados da despolimerização térmica da celulose e convertidos em outros produtos como furanos e aldeídos, de acordo com o aumento de temperatura do processo.^{72,86,88}

Observa-se também um maior teor de compostos nitrogenados para o bio-óleo da palha da cana-de-açúcar, o que está de acordo com a literatura. No trabalho de Cunha e colaboradores, o bio-óleo da palha apresentou um teor de nitrogenados de 12,2%,⁸² enquanto o bio-óleo obtido neste processo apresentou um teor de 10,5%.

Em comparação com bio-óleos provenientes das mesmas biomassas, mas obtidos com diferentes condições de pirólise, os bio-óleos obtidos neste processo apresentaram as mesmas classes de compostos, porém algumas diferenças em relação às classes majoritárias. Almeida e colaboradores, utilizando as mesmas condições de pirólise utilizadas na primeira parte deste trabalho, encontraram um teor de 55,2% de fenóis, 14,2% de aldeídos e 11,5% de hidrocarbonetos no bio-óleo da fibra de coco.³⁸ Para o bio-óleo da palha da cana-de-açúcar, de acordo com o trabalho de Moraes e colaboradores,¹¹ as classes majoritárias foram ácidos (30,0%), aldeídos (24,8%), e fenóis (14,5%). No trabalho de Mantilla e colaboradores, em que a temperatura de pirólise utilizada foi de 560 °C e o tempo de residência de 77 s, os compostos que apresentaram maior área percentual no bio-óleo de bagaço da cana-de-açúcar foram furfural (32,3%), ácido acético (15,3%) e 5-metil furfural (7,8%), além de outros compostos da classe de fenóis, cetonas, ácidos e ésteres.⁵⁰

Na **Tabela XIV** estão apresentadas as subclasses das cetonas, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos para cada bio-óleo, com o percentual em área correspondente à amostra e o percentual em área correspondente à classe química pertencente.

Alquil fenóis se destacam nas três amostras por apresentarem as maiores áreas percentuais: 14,5% no bio-óleo da fibra de coco, 21,1% no bio-óleo da palha da cana-de-açúcar e 18,5% no bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar. Esta é a subclasse predominante da classe dos fenóis nestas amostras, com 55,3, 73,8 e 69,0%,

respectivamente. Além dos alquil fenóis, merecem destaque os metóxi fenóis, que são a segunda subclasse majoritária dos fenóis identificados. Estes fenóis são originados dos precursores da lignina, que são os álcoois p-coumarílico, coniferílico e sinapílico, chamados também de monolignóis.¹²

Tabela XIV. Composição percentual das subclasses das cetonas, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos tentativamente identificados nos bio-óleos da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar, obtidos em reator de aço inox

Subclasses	Cetonas					
	Bio-óleo da fibra de coco		Bio-óleo da palha da cana		Bio-óleo do bagaço da cana	
	% total	% na classe	% total	% na classe	% total	% na classe
Alifáticas	1,9	8,5	2,8	15,7	1,1	4,9
Ciclocetonas	2,3	10,3	4,0	22,5	0,6	2,7
Cicloinsaturadas	9,7	43,5	5,8	32,6	8,1	35,8
Lactonas	0,2	0,9	0,2	1,1	n.d.	n.d.
Furanonas	0,5	2,2	0,9	5,1	0,8	3,5
Piranonas	0,4	1,8	n.d.	n.d.	0,4	1,8
Indenonas	2,9	13,0	1,4	7,9	3,0	13,3
Aromáticas	4,3	19,3	2,6	14,6	8,4	37,2
Poliaromáticas	0,1	0,4	0,1	0,6	0,2	0,9
Total	22,3	100	17,8	100	22,6	100
Subclasses	Fenóis					
	Bio-óleo da fibra de coco		Bio-óleo da palha da cana		Bio-óleo do bagaço da cana	
	% total	% na classe	% total	% na classe	% total	% na classe
Alquil fenóis	14,5	55,3	21,1	73,8	18,5	69,0
Indenóis	1,0	3,8	1,2	4,2	1,1	4,1
Benzenodióis	1,4	5,3	0,4	1,4	0,5	1,9
Metóxi fenóis	7,3	27,9	5,2	18,2	5,6	20,9
Benzofenóis	1,1	4,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Naftóis	0,9	3,4	0,7	2,4	1,1	4,1
Total	26,2	100	28,6	100	26,8	100
Subclasses	HC aromáticos					
	Bio-óleo da fibra de coco		Bio-óleo da palha da cana		Bio-óleo do bagaço da cana	
	% total	% na classe	% total	% na classe	% total	% na classe
Alquil benzeno	4,0	22,9	9,6	41,6	6,0	31,1
Indenos	4,0	22,9	5,6	24,2	3,0	15,5
Bifenilas	0,7	4,0	0,9	3,9	2,1	10,9
Naftalenos	7,5	42,9	5,6	24,2	5,7	29,5
Outros poliaromáticos*	1,3	7,4	1,4	6,1	2,5	13,0
Total	17,5	100	23,1	100	19,3	100

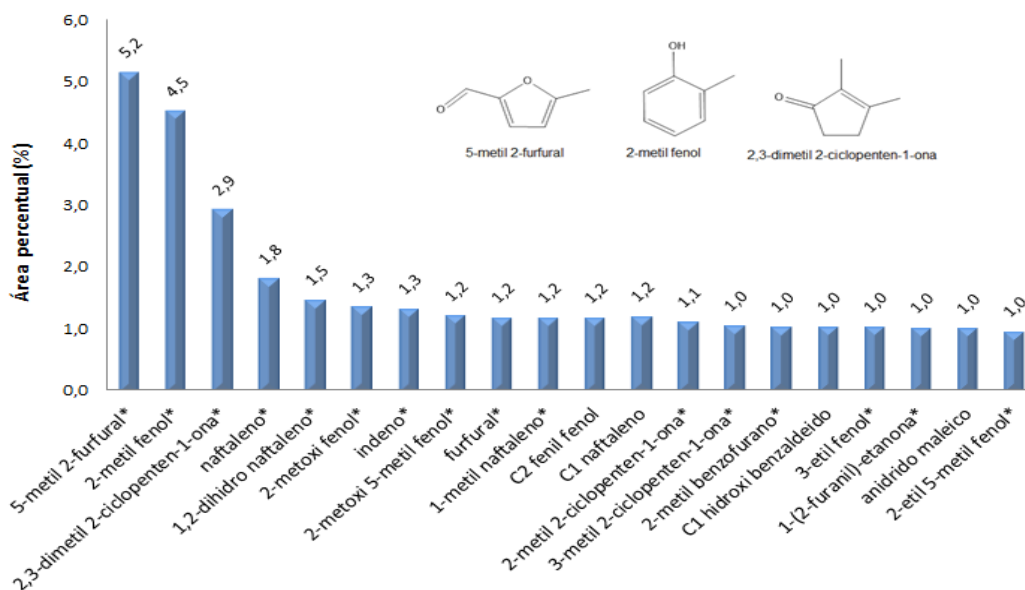
n.d.: não detectado; *poliaromáticos com mais de 2 anéis benzênicos

Na classe das cetonas se destacam as cetonas cicloinsaturadas para os três bio-óleos, pois correspondem à 43,5% das cetonas do bio-óleo da fibra de coco, 32,6% das cetonas do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar e 35,8% das cetonas do bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar. Além desta subclasse, as cetonas aromáticas também se destacam no bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar, pois representam 37,2% das cetonas deste bio-óleo.

No caso dos hidrocarbonetos aromáticos, três subclasses merecem destaque: alquilbenzenos, naftalenos (em que estão incluídos hidronaftalenos) e indenos. No bio-óleo da fibra de coco, a subclasse majoritária é de naftalenos, com 42,9%, seguida pelos alquil benzenos e indenos (22,9% cada). No bio-óleo da palha de cana destacam-se alquil benzenos (41,6%), seguido dos naftalenos e indenos, com 24,2% cada. No bio-óleo de bagaço, destacam-se alquil benzenos (31,1%), naftalenos (29,5%) e indenos (15,5%).

Além dos compostos das classes majoritárias, é importante ressaltar a presença dos aldeídos derivados do furano (furfurais, furanoaldeídos), que são originados principalmente através da desidratação de carboidratos ou anidroaçúcares, como o levoglucosano por exemplo.⁸⁶ Estes compostos representam 8,1% das áreas totais da amostra do bio-óleo da fibra de coco, 3,0% do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar e 5,7% do bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar. Além da classe dos aldeídos também temos os éteres furanos e benzofuranos, também derivados da desidratação de carboidratos, que correspondem à 8,0% das áreas totais do bio-óleo de coco, 7,0% do bio-óleo de palha e 7,5% do bio-óleo do bagaço. Estes compostos podem ser convertidos em uma grande variedade de produtos químicos, tais como aditivos de combustíveis e polímeros de base biológica.^{86,88}

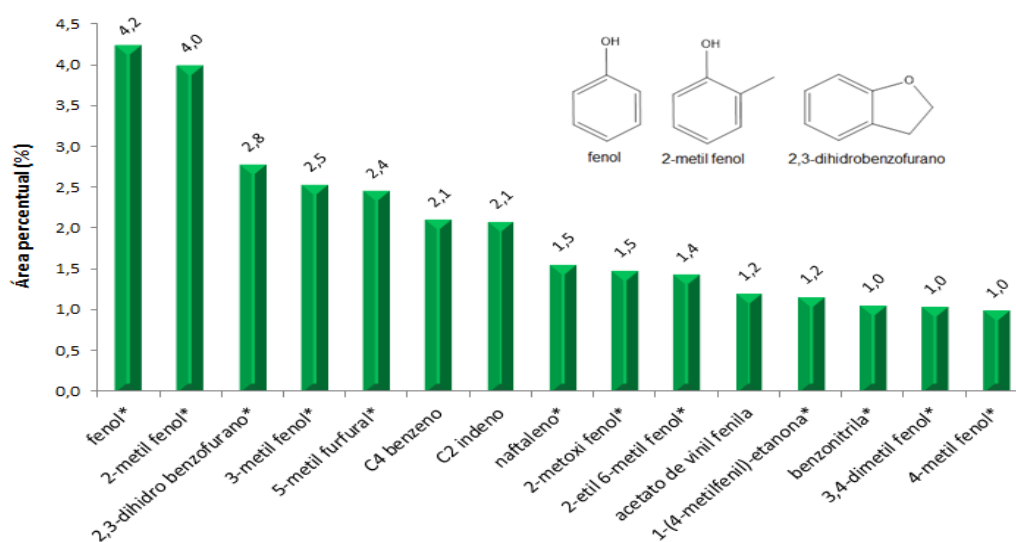
Da totalidade de compostos identificados, foram considerados compostos majoritários aqueles que apresentaram uma área percentual relativa superior a 1,0%, devido ao grande número de compostos tentativamente identificados. Para o bio-óleo da fibra de coco, 20 compostos majoritários foram identificados, sendo o 2-metil furfural o que apresentou maior área percentual, correspondendo à 5,2%, seguido pelo 2-metil fenol (4,5%) e 2,3-dimetil 2-ciclopenten-1-ona (2,9%). Além destes, também são majoritários naftalenos, outros fenóis, cetonas e derivados de furano. A **Figura 32** apresenta um gráfico de colunas com as áreas percentuais para os compostos majoritários do bio-óleo da fibra de coco.



*compostos confirmados por LTPRI

Figura 32. Compostos majoritários do bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de aço inox.

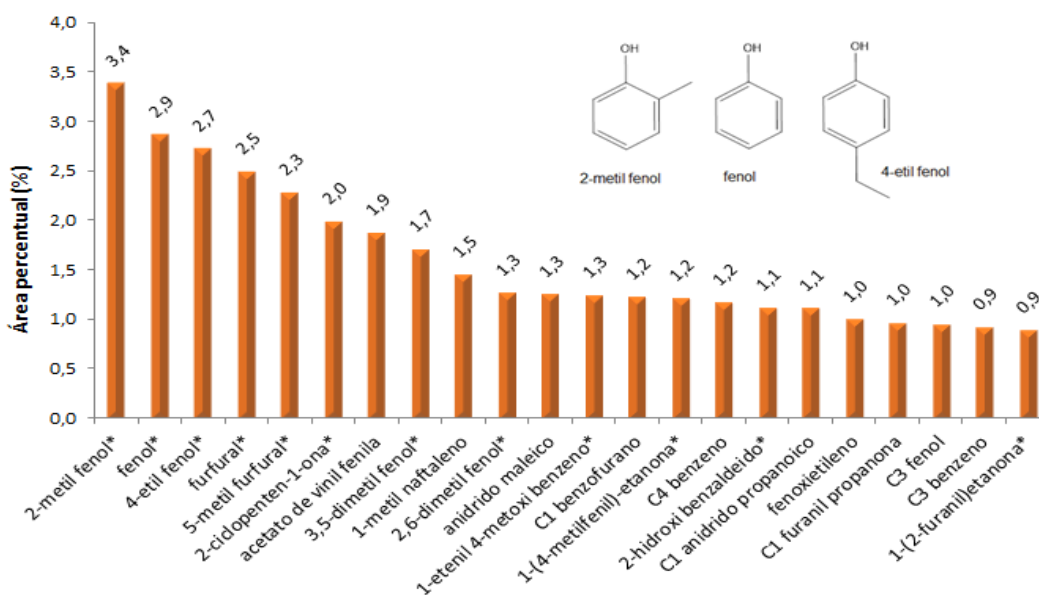
Para o bio-óleo da palha da cana-de-açúcar, 15 compostos majoritários foram identificados, sendo o fenol o que apresentou maior área percentual, correspondendo à 4,2%, seguido pelo 2-metil fenol (4,0%) e 2,3-dihidrobzofurano (2,8%). Além destes, também são majoritários outros fenóis, hidrocarbonetos aromáticos cetonas e furanos. A **Figura 33** apresenta um gráfico de colunas com as áreas percentuais para os compostos majoritários do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar.



*compostos confirmados por LTPRI

Figura 33. Compostos majoritários do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar obtido em reator de aço inox.

Por fim, para o bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar, 20 compostos majoritários também foram identificados, sendo o 2-metil fenol o que apresentou maior área percentual, correspondendo à 3,4%, seguido pelo fenol (2,9%) e o 4-etil fenol (2,7%). A **Figura 34** apresenta um gráfico de colunas com as áreas percentuais para os compostos majoritários do bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar. Observa-se que compostos como, por exemplo, o 2-metil fenol, fenol e 5-metil furfural são majoritários que estão presentes nas três amostras com maiores áreas percentuais.



*compostos confirmados por LTPRI

Figura 34. Compostos majoritários do bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar obtido em reator de aço inox.

Tendo em vista que a distribuição dos compostos no espaço cromatográfico bidimensional segue um mesmo padrão de separação, já que foram utilizadas as mesmas colunas no equipamento, e que os gráficos de dispersão (GD) já foram apresentados e discutidos anteriormente neste trabalho, foram construídos GD somente para as classes majoritárias. Estes gráficos foram contruídos com algumas subclasses, visto que o grande número de compostos identificados ocupa uma maior região do diagrama, e como estes possuem polaridades semelhantes, as subclasses aparecem sobrepostas em alguns casos.

Na **Figura 35** é apresentado o GD para cetonas do bio-óleo da fibra de coco. Compostos das subclasses das cetonas alifáticas saturadas, cetonas ciclo insaturadas (subclasse majoritária) e indenonas encontram-se distribuídos no espaço cromatográfico,

ocupando regiões definidas. As alifáticas apresentam de 7 a 19 carbonos na cadeia, e estão distribuídas de maneira linear ao longo do eixo x (1t_R), na região de baixa polaridade (menores tempos de retenção na segunda dimensão). As cetonas ciclo insaturadas, possuem menor peso molecular do que as indenonas e por isso encontram-se distribuídas no início do diagrama. Ambas as subclasses encontram-se em uma região superior do diagrama, por apresentarem maior polaridade devido às insaturações dos anéis.

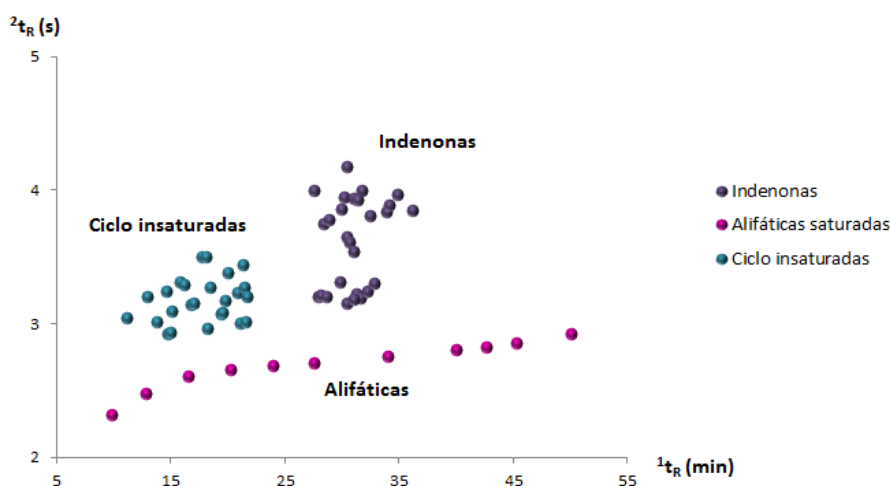


Figura 35. Gráfico de dispersão para as cetonas tentativamente identificadas no bio-óleo da fibra de coco obtido em reator de aço inox.

Na **Figura 36** é apresentado o GD dos hidrocarbonetos para a amostra de palha da cana-de-açúcar, que foi a amostra que apresentou um maior número de compostos tentativamente identificados (176) e maior área percentual desta classe (26,4%). A classe dos hidrocarbonetos possui uma grande variedade de compostos, cuja distribuição no espaço cromatográfico, se apresenta ordenada de acordo com as subclasses. Abaixo no cromatograma situam-se os hidrocarbonetos alifáticos, entretanto nesta mesma região também é possível identificar a subclasse dos hidrocarbonetos alifáticos insaturados que se distinguem dos primeiros por possuírem um tempo de retenção levemente superior na segunda dimensão em razão de suas insaturações. Com tempos de retenção mais longos na segunda dimensão, observa-se a estruturação dos hidrocarbonetos aromáticos, com grupos alquila de C1 à C11, seguido pelos indenos que são hidrocarbonetos policíclicos e apresentaram também grupos alquila de C1 à C3, em seguida naftalenos e por fim, numa

região mais alta do diagrama os outros hidrocarbonetos poliaromáticos, que apresentam 3 ou mais anéis aromáticos, como pirenos, fluorenos e antracenos.

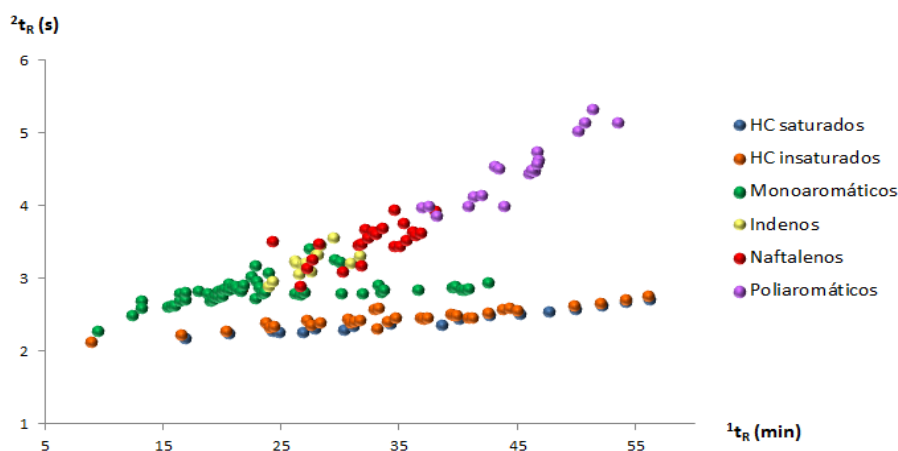


Figura 36. Gráfico de dispersão para os hidrocarbonetos tentativamente identificados no bio-óleo da palha da cana-de-açúcar obtido em reator de aço inox.

Na **Figura 37** é apresentado o GD para algumas subclasses de fenóis do bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar. Observa-se a distribuição dos alquil fenóis ao longo da primeira dimensão, de acordo com o número de carbonos das ramificações (de C1 a C4), e em uma região mais baixa da segunda dimensão. Os indenóis, que apresentam um anel ciclopenteno fundido ao anel aromático, possuem maior polaridade, e encontram-se numa região acima dos alquil fenóis. Por fim, os naftóis, que possuem dois anéis aromáticos, apresentam-se ao final do diagrama, na região de mais alta polaridade.

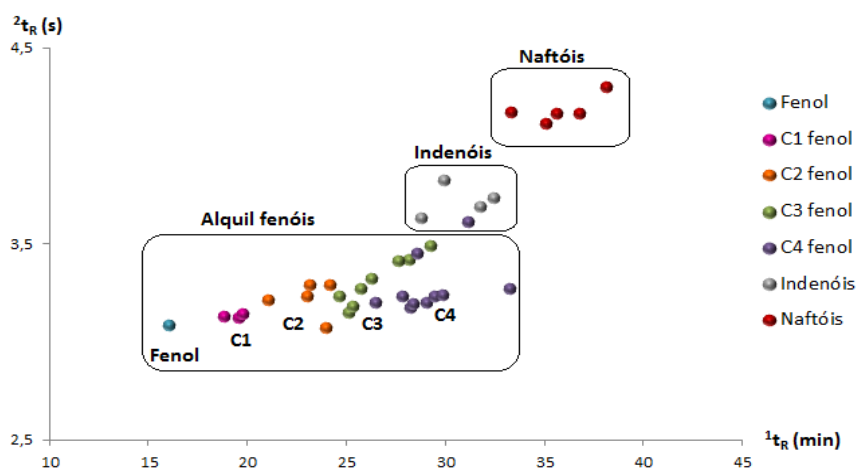


Figura 37. Gráfico de dispersão para os fenóis tentativamente identificados no bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar obtido em reator de aço inox.

A partir dos dados cromatográficos obtidos para os bio-óleos das três biomassas, observou-se que a composição das amostras apresentou-se semelhante, visto que todas foram obtidas utilizando o mesmo processo e as mesmas condições de pirólise, diferindo apenas nas áreas percentuais de compostos majoritários.

4.4 TERCEIRA PARTE: CARACTERIZAÇÃO DAS FASES AQUOSAS OBTIDAS DAS PIRÓLISES DAS BIOMASSAS DA FIBRA DE COCO VERDE, PALHA DA CANA-DE-AÇÚCAR E BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO NanoLC-EI-MS E LC×LC-PDA-APCI-MS

Uma das principais limitações da utilização de técnicas de cromatografia gasosa para a análise de amostras aquosas é que se torna necessária a realização prévia de uma extração líquido-líquido para tais análises. Estas extrações podem apresentar diferentes rendimentos devido à presença de compostos pertencentes a diferentes classes químicas na amostra.

Como exemplo, pode-se citar o trabalho desenvolvido por Almeida e colaboradores³⁸, em que se determinou a composição de um extrato de diclorometano da fase aquosa obtida do bio-óleo da fibra de coco por GC-MS: 33 compostos foram tentativamente identificados, e entre estes apenas 15 foram detectados com uma área relativamente maior do que 1,0%. Fenóis, cetonas e éteres foram identificados. Compostos que apresentam uma maior polaridade, como furfurais, não foram identificados provavelmente porque não foram extraídos eficientemente da amostra de água.⁹³

Por esta razão, o principal objetivo na utilização de técnicas de cromatografia líquida deve-se à possibilidade de injeção direta das fases aquosas obtidas, evitando assim qualquer procedimento preliminar de extração, e permitindo que a amostra seja analisada em sua totalidade.

4.4.1 Caracterização das fases aquosas utilizando NanoLC-EI-MS

A principal vantagem na utilização de um sistema de NanoLC-EI-MS, além da possibilidade de injeção direta da amostra, é a identificação dos compostos utilizando espectrometria de massas por impacto eletrônico. Além disto, o volume de solvente utilizado nas análises é muito pequeno em relação a outras técnicas de cromatografia

líquida: em uma única análise por nano-LC se utiliza apenas 10,8 µL de solvente (levando-se também em consideração o tempo de condicionamento do equipamento).

As análises das três amostras de fase aquosa utilizando NanoLC apresentaram uma composição semelhante, com compostos pertencentes às famílias de cetonas, fenóis, e furanos. De acordo com Zhang e colaboradores,¹⁷⁹ compostos contendo anéis de furano e cetonas cíclicas são primariamente produzidos da celulose e hemicelulose. Assim, quando a temperatura de pirólise é suficientemente alta, celulose e hemicelulose podem se decompor diretamente em alguns anidroaçúcares, que são então convertidos em furanos, enquanto fenóis (incluindo metóxi-fenóis e fenóis monofuncionais) são produzidos principalmente da lignina.¹⁸⁰

A **Figura 38** apresenta o perfil das três amostras analisadas, que resultaram em uma composição similar, diferenciando-se apenas nas concentrações relativas de alguns compostos. Como pode se observar, a fase aquosa da fibra de coco (**Fig. 38A**) é a amostra mais rica em fenol (pico 14), enquanto a fase aquosa do bagaço da cana-de-açúcar (**Fig. 38C**) é a mais rica em furfural (pico 8). Já a fase aquosa da palha da cana-de-açúcar (**Fig. 38B**) apresentou uma menor concentração de praticamente todos os componentes.

Na **Tabela XV** são apresentados os compostos identificados em cada amostra, bem como dados de precisão - tempos de retenção médios entre as amostras “*intersamples*” (t_R), desvio padrão relativo percentual (RSD%) para os tempos de retenção de um mesmo dia de análises “*intraday*” (n=6) e para diferentes dias de análises “*interday*”(n=9) – além da similaridade dos espectros de massas obtidos experimentalmente por EI, comparados às bibliotecas disponíveis comercialmente para EI. Além disso, um *software* de deconvolução espectral (AMDIS, do inglês “*Automated Mass spectral Deconvolution and Identification System*”) foi utilizado para a separação dos espectros de massas de substâncias co-eluídas (dados entre parêntesis).

Vinte e três compostos foram identificados, dentre os quais 16 foram confirmados através da injeção de padrão e pelo espectro de massas, e os 7 restantes foram tentativamente identificados devido à ausência de padrões, porém foram selecionados tendo por base dados de literatura, correspondência entre as amostras e a deconvolução espectral. Os valores de similaridade espectral foram altos para praticamente todos os compostos tentativamente identificados. Baixos valores de similaridade estão relacionados a um baixo sinal de do detector de espectrometria de massas ou à co-

eluições de compostos. Em ambos os casos, o algoritmo AMDIS foi aplicado com sucesso.

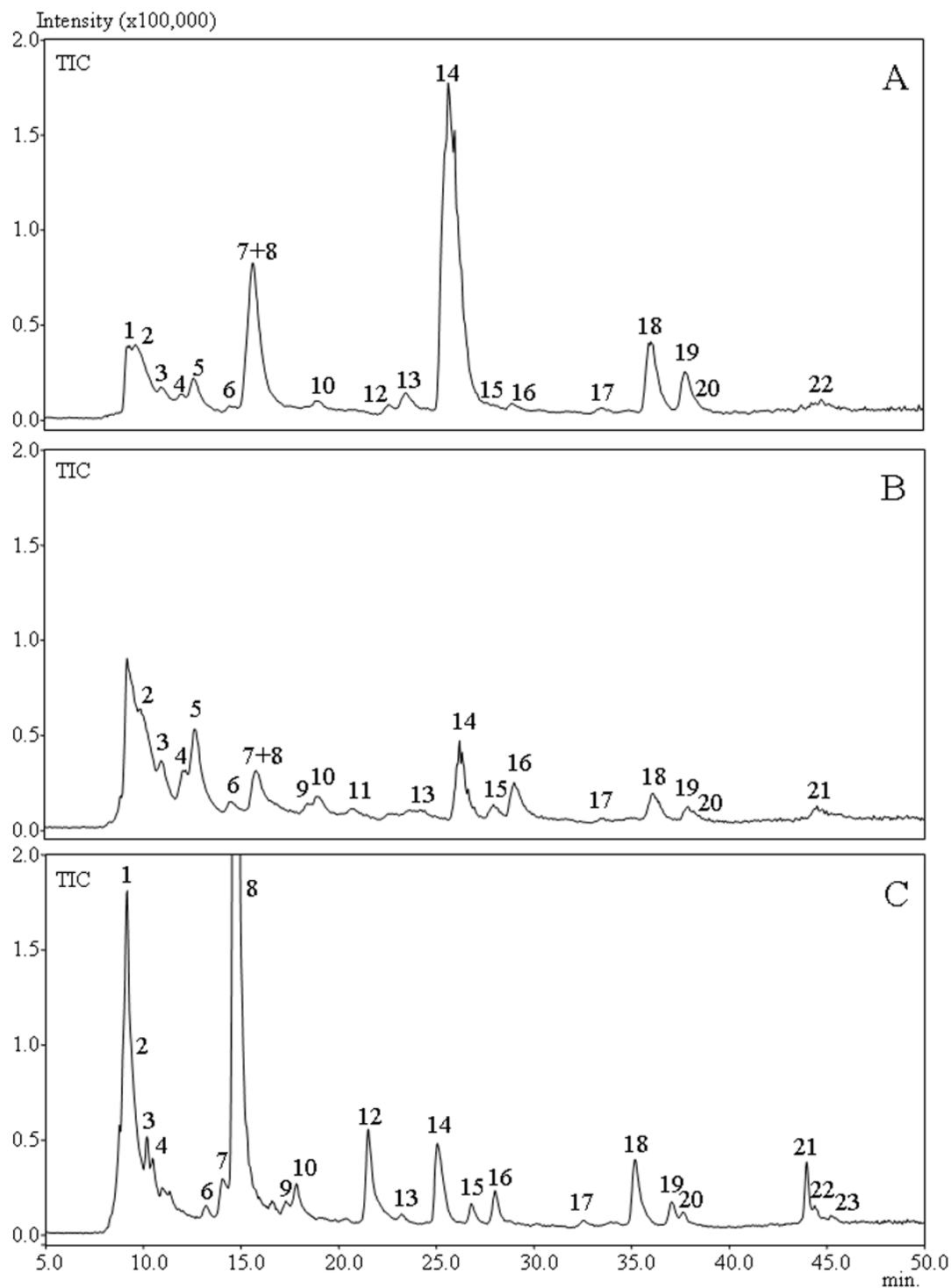


Figura 38. Cromatogramas das fases aquosas obtidas nas pirólises em reator de aço inox da fibra de coco (A), palha da cana-de-açúcar (B) e bagaço da cana-de-açúcar (C), utilizando NanoLC-EI-MS. Condições cromatográficas descritas no *Item 3.6.3*.

Tabela XV. Compostos tentativamente identificados nas fases aquosas das biomassas da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar, utilizando NanoLC-EI-MS.

#	t _R (min) n=9	RSD% <i>intraday</i> n=6	RSD% <i>interday</i> n=9	Compostos	Similaridade Espectral		
					Fibra de Coco	Palha da Cana	Bagaço da Cana
1	9,39	2,71	3,18	5-(hidroximetil)-furfural	n.d. (82%) ^a	n.d.	90%
2	9,99	3,46	4,39	1,4-benzenodiol	94% ^a	82% ^a	92% ^a
3	10,97	3,04	4,70	2-ciclopenten-1-ona*	99%	99%	99%
4	11,98	3,40	6,59	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	89% (92%) ^a	81% (81%) ^a	86% (89%) ^a
5	13,02	2,87	2,87	2-furano-metanol	98%	98%	n.d
6	14,49	2,74	4,92	3-metil-2-ciclopenten-1-ona*	96%	96%	89% (91%) ^a
7	15,55	2,14	5,63	1,2-benzenodiol*	97%	n.d (87%) ^a	94%
8	15,72	2,22	3,93	furfural	95%	86% (96%) ^a	98%
9	17,99	0,61	2,93	2-metil-2-ciclopenten-1-ona*	n.d.	93% ^a	87% ^a
10	18,93	1,69	3,24	1-(2-furanyl)-etanona	95%	92%	93%
11	20,90	1,15	1,15	3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona*	n.d	87% (92%) ^a	n.d
12	22,49	1,14	2,80	5-metil-furfural	95%	n.d	96%
13	23,50	1,44	3,25	4-metil-1,2-benzenodiol	92% (95%) ^a	77% (94%) ^a	n.d (87%) ^a
14	25,94	1,11	1,77	fenol	99%	95%	95%
15	27,58	0,68	2,01	2,6-dimetóxi-fenol	78% (91%) ^a	88%	92%
16	28,97	0,87	1,74	2-metóxi-fenol	96%	92%	97%
17	33,51	0,71	1,49	4-etil-1,3-benzenodiol*	85% (94%) ^a	85% (89%) ^a	82% (95%) ^a
18	36,04	0,55	1,23	4-metilfenol	96%	91%	96%
19	37,84	0,45	1,02	2-metilfenol	97%	93%	97%
20	38,15	0,74	0,84	2-metóxi-4-metilfenol	84%	89%	95%
21	44,33	0,27	0,61	4-etilfenol	n.d	91%	96%
22	44,79	0,38	0,51	2,4-dimetilfenol	91%	n.d	93%
23	45,50	0,30	0,30	4-etil-2-metóxi-fenol*	n.d	n.d	89%

RSD% *intraday*: desvio padrão relativo para análises em um mesmo dia; RSD% *interday*: desvio padrão relativo para análises realizadas em diferentes dias; *compostos tentativamente identificados, sem confirmação de padrão; n.d. não detectado; ^a similaridade obtida após deconvolução espectral com o *software* AMDIS.

Para a fase aquosa da pirólise da fibra de coco (**Figura 38A**) foram identificados 19 compostos. Destes, 17 apresentaram uma similaridade espectral maior do que 90% e 2 entre 82 e 84%. Particularmente, o 5-(hidroximetil)-furfural (pico 1), 1,4-benzenodiol (pico 2) e o 2,6-dimetóxi-fenol (pico 15) foram confirmados pelo uso do *software* de deconvolução AMDIS, possibilitando a identificação com uma maior similaridade destes picos, já que apresentavam-se co-eluídos. Para os compostos que foram tentativamente identificados com base em dados de literatura, a 2-ciclopenten-1-ona (pico 4) e a 3-metil-

2-ciclopenten-1-ona (pico 6) foram caracterizados com uma alta similaridade espectral (99 e 96% respectivamente). Por outro lado, o 4-etil-1,3-benzenodiol (pico 17) apresentou uma baixa similaridade espectral, provavelmente devido ao seu baixo sinal de espectro de massas em todas as amostras. No entanto, sua similaridade foi melhorada pelo AMDIS (94%). Por fim, o 2-metóxi-4-metilfenol (pico 20), mesmo apresentando uma similaridade espectral de 84%, foi tentativamente identificado devido à sua presença nas amostras de fase aquosa de palha da cana-de-açúcar e de bagaço da cana-de-açúcar, em que foi identificado com uma similaridade espectral de 89 e 95%, respectivamente.

Para a fase aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar (**Figura 38B**), foram identificados também 19 compostos. Destes, 13 apresentaram uma similaridade espectral maior do que 90% e 6 entre 81 e 89%. Os compostos 1,4-benzenodiol (pico 2), 1,2-benzenodiol (pico 7) e 2-metil-2-ciclo-penten-1-ona (pico 9) foram identificados apenas após o uso do AMDIS. A amostra apresentou uma menor concentração dos compostos identificados em relação às outras duas amostras, e caracterizou-se também pela presença do composto 3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona (pico 11), que foi tentativamente identificado apenas nesta amostra. O composto 2-hidróxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona (pico 4) foi identificado através da injeção de padrão: neste caso, a baixa similaridade espectral (81%) está relacionada à co-eluição parcial com os compostos 2-ciclopenten-1-ona (pico 3) e 2-furan-metanol (pico 5). O 4-metil-1,2-benzenodiol (pico 13) foi identificado também através da injeção de padrão, devido à baixa similaridade espectral relacionada com sua baixa concentração na amostra. Neste caso, o uso da deconvolução espectral proporcionou a confirmação do composto com uma alta similaridade (94%).

Para a fase aquosa da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar (**Figura 38C**), foram identificados 21 compostos. Destes, 17 apresentaram uma similaridade espectral maior do que 90% e 4 entre 87 e 89%. A amostra foi caracterizada pela alta concentração de diversos compostos e pela presença do 4-etil-2-metóxi-fenol (pico 23), que foi identificado apenas nesta amostra. Assim como para a fase aquosa da palha da cana-de-açúcar, os compostos 1,4-benzenodiol (pico 2) e 2-metil-2-ciclopenten-1-ona (pico 9) foram apenas identificados pelo AMDIS.

A precisão do método foi calculada em termos das médias (n=9), desvio padrão *intraday* (n=6) e *interday* (n=9) dos tempos de retenção, cujos valores são encontrados na **Tabela XV**. Os dados de repetibilidade apresentaram valores de RSD menores que 3,25%, exceto para os compostos 2 à 4 e 6 à 8, provavelmente devido às co-eluições

destes com outros componentes. Por exemplo, valores de RSD para os picos 4 (6,59%) e 7 (5,63%), podem ser justificados devido à co-eluição com os picos 5 e 8 respectivamente.

As análises das fases aquosas utilizando NanoLC-EI-MS apresentaram um enriquecimento nas informações para a caracterização das amostras, devido aos espectros de massas obtidos por impacto eletrônico, que foram ponto de partida para uma elucidação complementar da composição das amostras, utilizando-se o sistema de cromatografia líquida bidimensional LC×LC-PDA-APCI-MS.

4.4.2 Caracterização das fases aquosas utilizando LC×LC-PDA-APCI-MS

A partir dos resultados obtidos no sistema de NanoLC, foram realizadas as análises das mesmas amostras utilizando-se um sistema de cromatografia líquida bidimensional (LC×LC) acoplado à um detector por arranjo de diodos (PDA) e espectrometria de massas (MS). Para isto, foi utilizada uma coluna de fase reversa do tipo amida (RPA) na primeira dimensão e uma coluna de octil-sílica parcialmente porosa (C₈) na segunda dimensão. Para uma otimização na separação dos compostos presentes nas amostras, uma mistura contendo 14 padrões foi empregada.

A utilização de um sistema de cromatografia líquida bidimensional de fase reversa (RP-LC×RP-LC) já foi reportada anteriormente em alguns trabalhos. No trabalho de Dugo e colaboradores¹⁴⁵, por exemplo, foi possível obter uma separação eficiente de compostos antioxidantes do extrato de erva-mate, utilizando uma coluna RPA na primeira dimensão, em combinação com uma coluna de C₁₈ na segunda. Para as análises de fase aquosa de bio-óleo deste trabalho utilizou-se uma coluna de C₈ na segunda dimensão devido à polaridade dos compostos presentes nas fases aquosas, e também com base no trabalho de Hájek e colaboradores¹⁸¹, em que a mesma foi utilizada com sucesso para análises de antioxidantes fenólicos e flavonas em amostras de cerveja.

Na **Figura 39A** são apresentadas as fórmulas estruturais dos padrões utilizados na otimização do método por LC×LC e na **Figura 39B** o cromatograma correspondente (extraído a 280 nm). Todos os compostos aqui utilizados podem ser considerados representativos para as três amostras estudadas, pois pertencem às classes químicas encontradas anteriormente por NanoLC, e a separação destes apresentou um satisfatório grau de ortogonalidade.

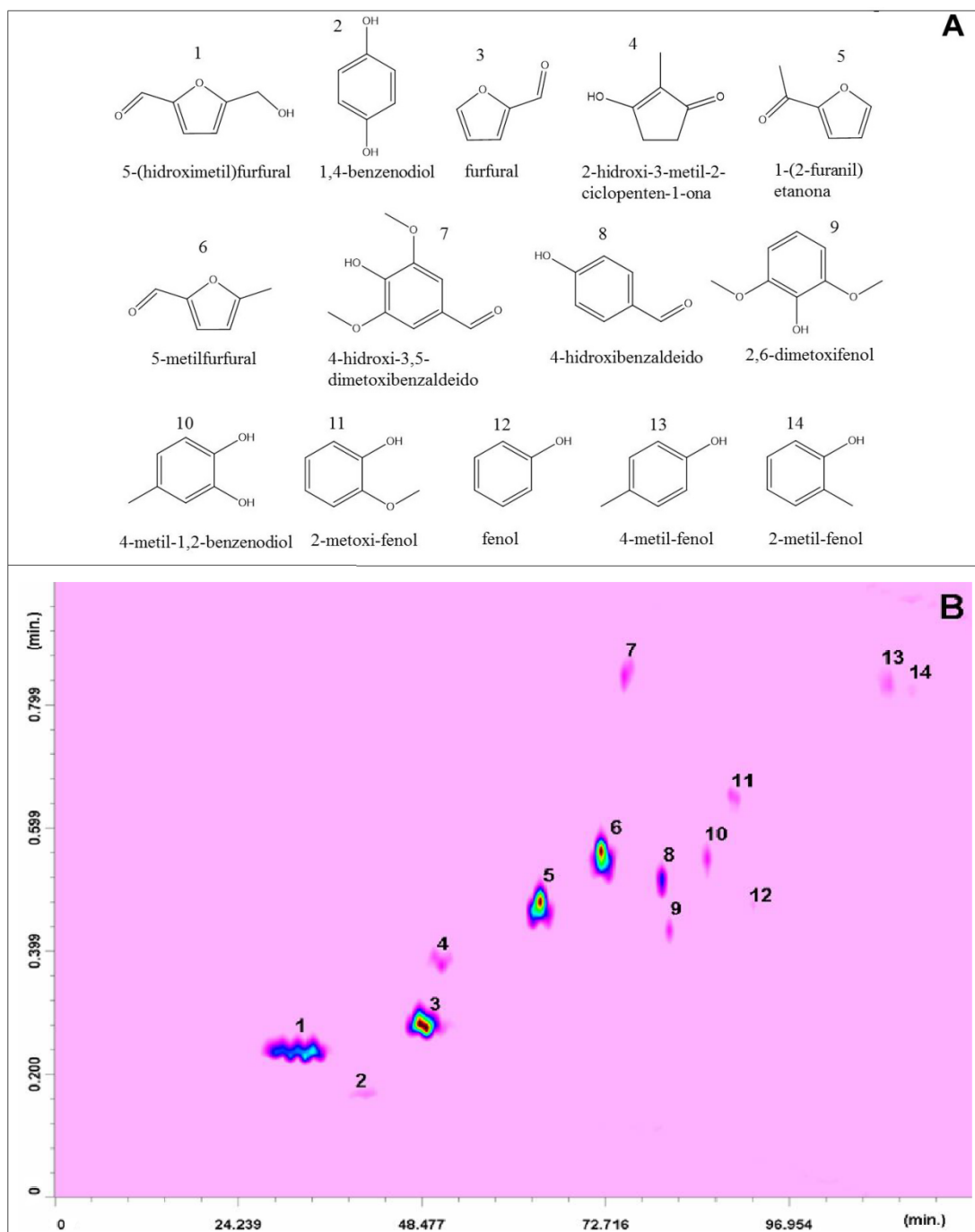


Figura 39. Fórmulas estruturais dos padrões utilizados nas análises (A) e o respectivo cromatograma LC×LC-PDA ($\lambda = 280$ nm) da mistura padrão (B). Condições cromatográficas descritas no *Item 3.6.2*.

A otimização do método foi realizada levando-se em consideração que cada fração injetada na segunda coluna foi completamente eluída antes da transferência, mantendo-se o tempo de análise na segunda dimensão o menor possível (1 min) e sem interferir na separação alcançada na primeira dimensão.¹⁸² Para isto, um alto fluxo de fase móvel foi utilizado na segunda dimensão (3 mL min^{-1}). Diferentes gradientes foram

testados, aumentando-se a concentração de acetonitrila em ambas as dimensões. O uso de um modo gradiente segmentado apresentou-se mais efetivo, ocasionando uma maior capacidade de pico e aumentando o grau de ortogonalidade, de acordo com trabalhos anteriores realizados em RP-LC×RP-LC.^{43,144} Para garantir a focalização da amostra na entrada da coluna da segunda dimensão, a programação de gradiente da ²D iniciou com 98% de concentração do solvente mais fraco (água), considerando-se o curto período de recondicionamento (12 s), o que permitiu a aplicação de um rápido gradiente repetitivo (a cada 1 min).^{183,184} Como demonstrado em estudos prévios, aproximadamente 1 volume de coluna é suficiente para se obter o recondicionamento de colunas RP parcialmente porosas e com dimensões similares, e 6 s são suficientes para reequilibrar a coluna nas condições iniciais e obter tempos de retenção perfeitamente repetíveis para os mesmos picos em análises consecutivas.¹⁸⁵⁻¹⁸⁹

Para avaliar o desempenho do sistema, valores de capacidade de pico (n_c) de cada dimensão foram calculados utilizando-se o método definido por Neue,¹⁹⁰ de acordo com a **Equação 2**:

$$n_c = 1 + \frac{t_g}{\left(\frac{1}{n}\right) \sum_1^n \omega} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: t_g corresponde ao tempo total do gradiente utilizado, n é o número de picos utilizados para o cálculo, e ω é a largura média dos picos.

O valor de capacidade de pico teórico para um sistema bidimensional é obtido multiplicando-se os valores individuais das duas dimensões ($^1n_c \times ^2n_c$) encontrados na equação acima. Assim, o valor de capacidade de pico teórico bidimensional obtido para este método foi de 865.

No entanto, o espaço de separação bidimensional não é totalmente ocupado. A fim de se obter um valor mais exato de capacidade de pico, novos cálculos foram realizados corrigindo-se efeitos de amostragem “*under-sampling*”¹⁹¹ e ortogonalidade.¹⁹² Primeiramente, o efeito de amostragem, que corresponde à efetividade da transferência das frações da primeira para a segunda dimensão, foi calculado.¹⁹¹ Considera-se o tempo do ciclo da segunda dimensão ($^2t_c = 1$ min) e a média das larguras de pico da primeira dimensão ($^1\omega = 3$ min), de acordo com a **Equação 3**:

$$\beta = \sqrt{1 + 3,35 \left(\frac{t_c}{\omega} \right)^2} \quad \text{Equação 3}$$

O valor obtido para correção do efeito de amostragem deste método foi 1,17.

Em seguida, para uma avaliação quantitativa da ortogonalidade entre as duas dimensões foi utilizado o método proposto no trabalho de Camenzuli e Schoenmakers.¹⁹² Tal método utiliza uma série de equações baseadas nos tempos de retenção encontrados experimentalmente, utilizando o *software Microsoft Excel*[®]. Estas equações permitem avaliar a propagação dos picos em torno de 4 linhas do espaço bidimensional. A aplicação deste sistema de equações resultou em uma ortogonalidade do sistema (A_o) igual a 47%.

O valor prático de capacidade de pico foi determinado através da multiplicação da capacidade de pico teórico (corrigido com o valor de amostragem) pela ortogonalidade do sistema,¹⁹¹ de acordo com a **Equação 4**.

$$n_{c2D} = {}^1n_c \times {}^2n_c \times \frac{1}{\beta} \times f_{\text{distribuição}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: 1n_c e 2n_c correspondem às capacidades de pico da primeira e segunda dimensão, respectivamente; β corresponde ao valor encontrado para a correção do efeito de amostragem e $f_{\text{distribuição}}$ corresponde à distribuição dos picos no espaço de separação bidimensional, em que neste caso, foi utilizado o valor de ortogonalidade do sistema ($A_o=0,47$).

Assim, o valor prático de capacidade de pico bidimensional obtido para este método, considerando os efeitos cumulativos de amostragem e ortogonalidade, foi de 347.

Na **Figura 40** são apresentados os cromatogramas obtidos para as fases aquosas da fibra de coco (**A**), palha da cana-de-açúcar (**B**) e bagaço da cana (**C**), respectivamente. Para a identificação dos compostos foram utilizados os padrões, a detecção por PDA e MS, e os dados disponíveis na literatura.^{38,50,110,193,194}

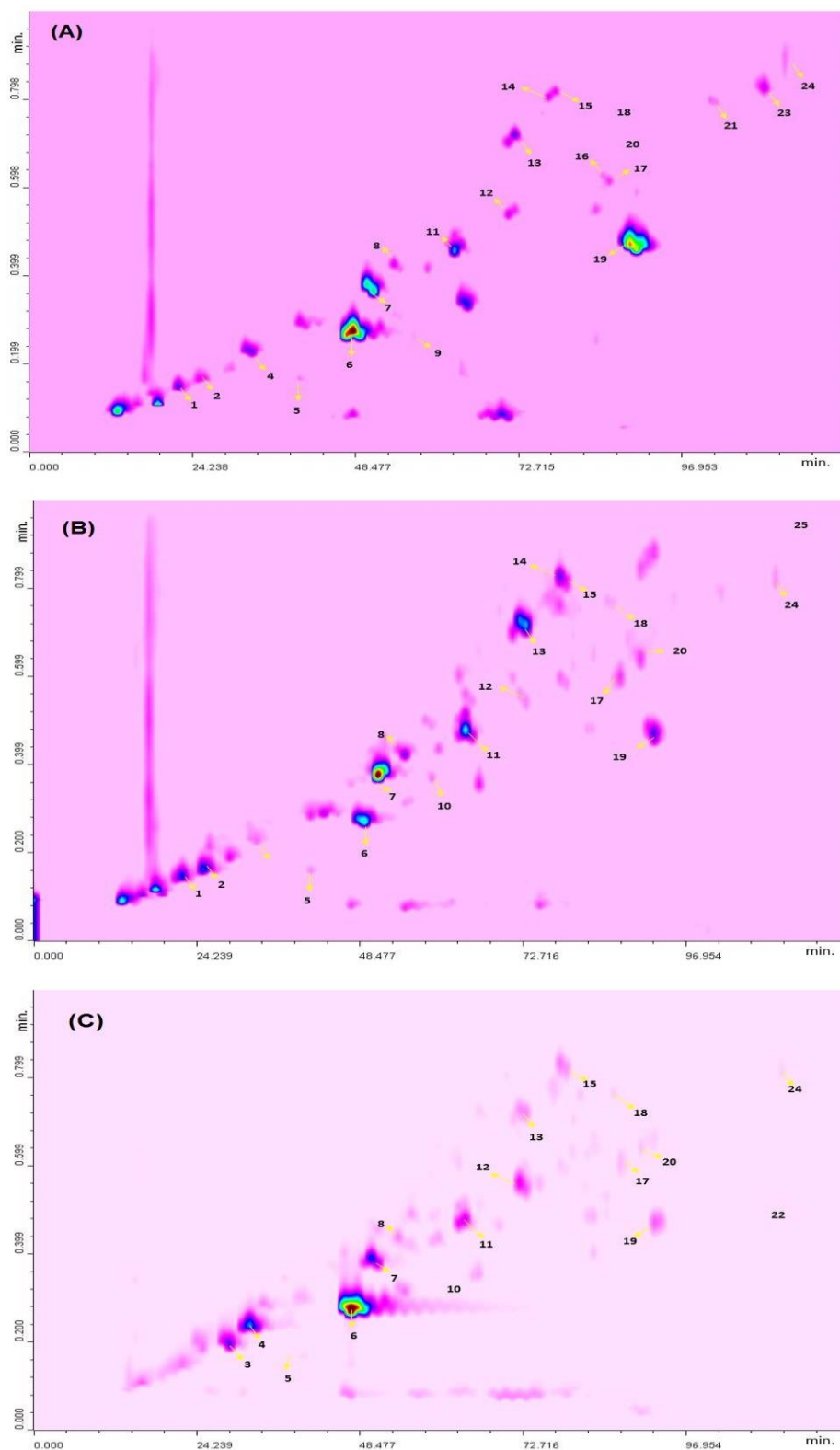


Figura 40. Cromatogramas LCxLC-PDA ($\lambda = 280$ nm) para as fases aquosas da fibra de coco (A), palha da cana-de-açúcar (B) e bagaço da cana-de-açúcar (C), obtidas em reator de aço inox. Os números indicam os compostos identificados, disponíveis na **Tabela XVI**. Condições cromatográficas descritas no *Item 3.6.2*.

Nos cromatogramas é possível observar que alguns compostos apresentam uma maior intensidade na coloração. No entanto, não é possível relacionar o aspecto dos picos com a concentração presente na amostra, pois os cromatogramas são originados da detecção por PDA em 280 nm, comprimento de onda selecionado para que fosse visualizado o maior número de compostos possíveis em cada amostra. Compostos como furfurais apresentam espectro com maior absorção na região de 280 nm, enquanto fenóis apresentam maior absorção na região de 210 nm, como pode ser visualizado na **Figura 41**.

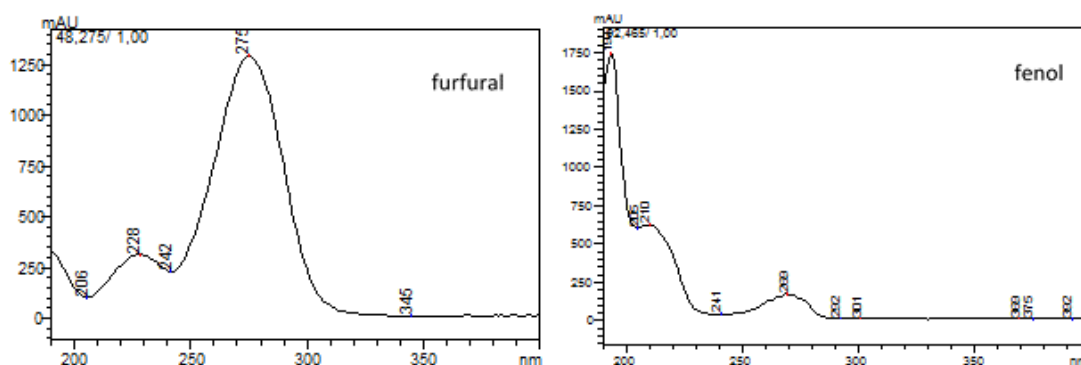


Figura 41. Espectros de absorvância obtidos através de LC×LC-PDA para os padrões de furfural e fenol.

Os compostos identificados estão apresentados na **Tabela XVI**, em que se observa a presença de compostos oxigenados como furanos, cetonas, fenóis e álcoois nas três amostras. A utilização de uma detecção por MS através da APCI foi reportada pela primeira vez para determinação de compostos polares e com baixo peso molecular ($m/z \leq 179$) em fase aquosa de bio-óleos por LC×LC. Para compostos polares, comumente é empregada a detecção por ESI-MS, após uma etapa de derivatização de amostra.¹⁹⁵

Fenóis e álcoois foram detectados por APCI-MS no modo de ionização negativo como $[M-H]^-$ devido à presença do grupo funcional hidroxila, enquanto cetonas e furanos no modo de ionização positivo como $[M]^+$ ou $[M+H]^+$. Para todas as amostras, uma composição similar é observada de acordo com os compostos identificados por NanoLC-EI-MS. Por esta razão, alguns compostos tentativamente identificados por LC×LC-PDA-MS podem ser confirmados pelo uso das bibliotecas comerciais disponíveis para EI-MS do sistema NanoLC.

Tabela XVI. Compostos identificados nas fases aquosas da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar utilizando LC×LC-PDA-APCI-MS

#	Total t_R (min)	RSD% (n=9)	λ_{max} (nm)	[M-H] ⁻	Fórmula Molecular	Compostos Tentativamente Identificados	Família Química	Amostras		
								Fibra de Coco	Palha da Cana	Bagaço da Cana
1	22,16	3,14	261	96 (+)	C ₆ H ₈ O	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	cetona	+	+	-
2	23,15	3,08	247,279	127 (+)	C ₆ H ₆ O ₃	furanil-hidroxietanona	furano	+	+	-
3	29,20	2,56	254	97	C ₅ H ₆ O ₂	metil-furanona	cetona	-	-	+
4	33,24	4,59	222,283	125	C ₆ H ₆ O ₃	5-(hidroximetil)-furfural*	furano	+	+	+
5	42,16	2,74	220,288	109	C ₆ H ₆ O ₂	1,4-benzenodiol*	fenol	+	+	+
6	49,28	2,02	228,276	96 (+)	C ₅ H ₄ O ₂	furfural*	furano	+	+	+
7	52,38	1,90	256	111	C ₆ H ₈ O ₂	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona*	cetona	+	+	+
8	56,43	2,04	230	137 (+)	C ₈ H ₈ O ₂	hidróxi-acetofenona	cetona	+	+	+
9	64,32	0,04	285	123	C ₇ H ₈ O ₂	metil-1,4-benzenodiol	fenol	-	+	+
10	66,46	0,86	275	109	C ₆ H ₆ O ₂	1-(2-furanil)-etanona *	furano	+	+	+
11	67,36	0,02	273	109	C ₆ H ₆ O ₂	1,2-benzenodiol	fenol	+	+	+
12	74,55	1,34	227,291	110 (+)	C ₆ H ₆ O ₂	5-metil-furfural*	furano	+	+	+
13	74,72	1,35	258	125	C ₇ H ₁₀ O ₂	3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona	cetona	+	+	+
14	79,79	0,73	268	149	C ₉ H ₁₀ O ₂	álcool coumarílico	álcool	+	+	+
15	80,75	0,65	238,267	179	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	álcool coniferílico	álcool	+	+	+
16	87,54	0,66	279	123	C ₇ H ₈ O ₂	4-metil-1,2-benzenodiol*	fenol	+	+	+
17	87,60	0,66	213,266	135	C ₉ H ₁₂ O	fenil-propanol	álcool	+	+	+
18	87,77	1,15	200,266	153	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,6-dimetóxi-fenol*	fenol	+	+	+
19	92,63	0,60	213,273	123	C ₇ H ₈ O ₂	2-metóxi-fenol*	fenol	+	+	+
20	93,50	0,06	210,269	93	C ₆ H ₆ O	fenol*	fenol	+	+	+
21	104,80	1,34	255	151	C ₈ H ₈ O ₃	dihidroxiacetofenona	cetona	+	+	-
22	107,82	1,33	238,266	133	C ₉ H ₁₀ O	indanol	álcool	+	-	+
23	108,39	1,65	279	137	C ₈ H ₁₀ O ₂	4-etil-1,3-benzenodiol	fenol	-	-	+
24	111,83	0,52	213,271	107	C ₇ H ₈ O	4-metil-fenol*	fenol	+	+	+
25	115,91	0,48	213,271	107	C ₇ H ₈ O	2-metil-fenol*	fenol	+	+	+
26	126,56	0,75	213,271	121	C ₈ H ₁₀ O	4-etil-fenol	fenol	-	-	+

RSD%: desvio padrão relativo; λ_{max} : comprimento de onda de máxima absorvância; [M-H]⁻: íon molecular negativo, (+) íon molecular positivo; * compostos confirmados através dos padrões injetados; + detectado; - não detectado.

A avaliação quantitativa das três amostras não foi realizada devido à ausência de alguns padrões. No entanto, realizou-se uma semi-quantificação através da integração das áreas cromatográficas por MS, já que os compostos possuem semelhantes absorvidades molares. Na **Tabela XVII** é apresentada a semi-quantificação relativa para as três amostras, de acordo com as classes químicas presentes.

Tabela XVII. Semi-quantificação relativa dentro de cada classe química para os compostos tentativamente identificados nas fases aquosas da fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar por LC×LC-PDA-MS.

Classe Química	Compostos	Área %	Área %	Área %
		Fibra de Coco	Palha da Cana	Bagaço da Cana
Cetonas	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	19,1	6,8	n.d.
	metil-furanona	n.d.	n.d.	41,9
	2-hidróxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	58,5	63,5	51,1
	hidróxi-acetofenona	2,6	6,5	1,9
	3-etil-2-hidróxi-2-ciclopenten-1-ona	11,3	20,3	5,1
	dihidroxiacetofenona	8,6	2,9	n.d.
Furanos	furanil-hidróxietanona	0,6	6,4	n.d.
	5-(hidróximetil)-furfural	9,6	6,8	8,4
	furfural	83,6	36,7	88,3
	1-(2-furanil)-etanona	5,7	42,9	1,4
	5-metilfurfural	0,5	7,1	1,9
Fenóis	1,4-benzenodiol	1,7	4,9	10,6
	metil-1,4-benzenodiol	n.d.	4,0	6,4
	1,2-benzenodiol	15,9	10,3	5,7
	4-metil-1,2-benzenodiol	7,2	1,4	12,5
	2,6-dimetóxi-fenol	0,2	1,7	3,8
	2-metóxi-fenol	0,9	8,9	18,8
	fenol	62,7	38,7	33,3
	4-etil-1,3-benzenodiol	n.d.	n.d.	0,3
	4-metil-fenol	9,4	21,4	5,5
	2-metil-fenol	2,0	8,8	1,3
	4-etil-fenol	n.d.	n.d.	1,6
Álcoois	álcool coumarílico	38,4	20,9	21,9
	álcool coniferílico	19,3	52,0	46,9
	fenil-propanol	39,7	27,0	28,6
	indanol	2,5	n.d.	3,3

n.d.: não detectado

Observa-se que da classe das cetonas o composto 2-hidróxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona está presente em maior abundância para todas as amostras; o fenol também é majoritário nas três amostras. Da classe dos furanos, o furfural é mais abundante na amostra de fase aquosa de fibra de coco e do bagaço de cana, enquanto a 1-(2-furanil)-etanona encontra-se em maior abundância na palha da cana. O álcool fenilpropanol é o mais abundante dos álcoois na fase aquosa da fibra de coco, enquanto que para as amostras de palha e bagaço de cana o álcool coniferílico é o mais abundante. Estes compostos possuem importantes utilizações na indústria, como por exemplo, cetonas na síntese de produtos, fenóis como resinas e pesticidas, furanos como lubrificantes, adesivos, plásticos e nylons.¹⁹⁶⁻¹⁹⁸

4.4.3 Comparação entre as análises por NanoLC-EI-MS e LC×LC-PDA-APCI-MS

Para uma melhor compreensão entre as diferenças dos compostos detectados por ambos os métodos, construiu-se o diagrama de Venn, apresentado na **Figura 42**. Os compostos presentes na intersecção do diagrama foram detectados em ambos os métodos. Embora alguns problemas de co-eluição no sistema de NanoLC tenham sido resolvidos pelo *software* de deconvolução espectral, a LC×LC apresentou como principal vantagem a possibilidade de identificar cada composto em um cromatograma bidimensional (diagrama de cores) construído com tempos de retenção da primeira e da segunda dimensão.

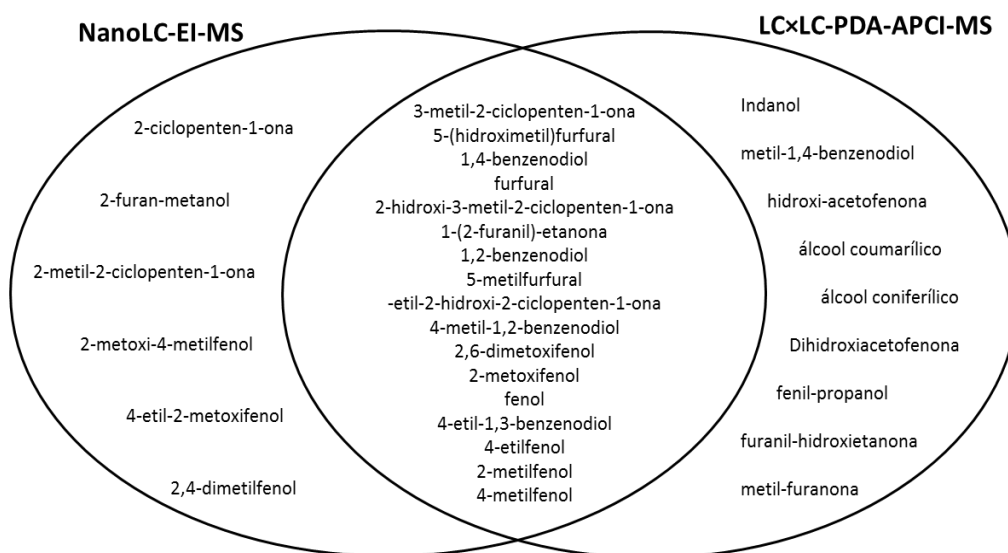


Figura 42. Diagrama de Venn contendo todos os compostos tentativamente identificados nas fases aquosas utilizando as técnicas de NanoLC-EI-MS e LC×LC-PDA-APCI-MS.

Do total de 32 compostos identificados nas amostras, 16 foram detectados por ambas as técnicas, sendo desta forma confirmados através das bibliotecas de espectros de massas, com uma alta similaridade. Seis compostos foram identificados apenas por EI-MS e 9 apenas por PDA-APCI-MS.

As fases aquosas obtidas no processo de pirólise para as três biomassas possuem compostos de diferentes classes químicas e de grande importância para aplicações industriais, dentre os quais cetonas, fenóis, álcoois e furanos (principalmente furfurais, que são derivados da desidratação de carboidratos).⁸⁸ Como discutido anteriormente, a conversão de açúcares em derivados de furano pode melhorar a perspectiva econômica para utilização da fase aquosa, pois estes podem ser convertidos em uma grande variedade de produtos químicos, tais como aditivos de combustíveis e polímeros de base biológica.^{86,88}

Além disso, tendo em vista sua composição química, a fase aquosa do bio-óleo não pode ser descartada diretamente como água residual, pois alguns além da importância industrial, alguns compostos podem estar acima dos limites ambientalmente aceitáveis para descarte.^{48,94} É importante destacar que a caracterização das amostras de fase aquosa de bio-óleo através de técnicas de cromatografia líquida foi realizada pela primeira vez neste trabalho.

4.5 RESUMO DOS RESULTADOS PARA OS BIO-ÓLEOS E FASES AQUOSAS OBTIDOS EM REATOR DE AÇO INOX

O emprego do GC×GC/TOFMS para a análise dos bio-óleos possibilitou a identificação tentativa de um número significativo de compostos, tendo sido tentativamente identificados 459 compostos no bio-óleo da fibra de coco, 432 compostos no bio-óleo da palha da cana-de-açúcar e 446 no bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar. Para os três bio-óleos, um grande número de compostos foi confirmado através de LTPRI (227, 206 e 196 compostos, respectivamente). Foram identificados compostos de diferentes classes químicas, como ácidos, aldeídos, álcoois, açúcar, cetonas, éteres, éteres, fenóis, hidrocarbonetos e nitrogenados. Para as três amostras analisadas, as classes majoritárias foram de fenóis, cetonas e hidrocarbonetos aromáticos.

A utilização do LC×LC-PDA-APCI-MS para a análise das fases aquosas destes bio-óleos possibilitou a identificação tentativa 22 compostos na fase aquosa do bio-óleo da fibra de coco, 22 na fase aquosa do bio-óleo da palha da cana-de-açúcar e 23 na fase aquosa do bio-

óleo do bagaço da cana-de-açúcar. Foram identificados compostos de diferentes classes químicas, como fenóis, cetonas, álcoois e furanos. Para as três amostras analisadas, foram identificadas as classes químicas de fenóis, cetonas e hidrocarbonetos aromáticos. A técnica de NanoLC-EI-MS foi utilizada como método complementar na identificação dos compostos, devido à disponibilidade de uma biblioteca de espectros de massas. As mesmas classes químicas foram identificadas, e 19 compostos para a fase aquosa do bio-óleo da fibra de coco, 19 para a fase aquosa do bio-óleo da palha de cana e 21 compostos para a fase aquosa do bio-óleo do bagaço da cana.

Compostos oxigenados polares de baixo peso molecular foram identificados nas fases aquosas, enquanto que no bio-óleo foram identificados compostos de diferentes polaridades e maiores pesos moleculares. Além disso, um número maior de compostos foi identificado utilizando a GC×GC, devido à suas características de equipamento, como o processo de modulação não envolver qualquer diluição dos analitos, como ocorre na LC×LC. Além disso, o alto poder de resolução e sensibilidade do TOFMS torna possível a detecção de compostos em baixos níveis de concentração.

No entanto, a injeção de amostras aquosas em equipamentos de cromatografia gasosa não é possível sem uma etapa prévia de extração, que pode apresentar diferentes rendimentos devido à presença de compostos pertencentes a diferentes classes químicas na amostra, ou ainda pode resultar em contaminações, além de uma maior demanda de material e tempo.

5. CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizadas as pirólises de três biomassas: fibra de coco, palha e bagaço da cana-de-açúcar. A caracterização dos produtos líquidos obtidos foi realizada utilizando-se diferentes técnicas cromatográficas.

Na primeira parte do trabalho, foi identificada a composição do bio-óleo obtido da pirólise da fibra da casca de coco em reator de quartzo e das frações geradas por fracionamento em coluna com resina de troca iônica. O fracionamento foi primordial para o enriquecimento das frações em determinadas classes de compostos, em especial separando-os em mais apolares (majoritariamente hidrocarbonetos na fração de hexano) e polares (compostos oxigenados concentrados na fração de éter). A análise de dados por gráficos de dispersão (Microsoft ExcelTM) foi usada como ferramenta para demonstrar as principais similaridades e diferenças entre as frações e o bio-óleo.

Na segunda parte deste estudo, os bio-óleos obtidos da pirólise das três biomassas em reator de aço inox foram caracterizados utilizando-se a técnica de GC×GC-TOFMS. Um grande número de compostos foi identificado para os três bio-óleos, sendo muitos deles confirmados através de LTPRI. O uso desta ferramenta confere maior certeza na identificação dos compostos do que somente através da avaliação do espectro de massas e posição relativa no diagrama bidimensional. O grande número de compostos identificados nas amostras demonstra a eficiência da GC×GC na caracterização de amostras complexas. Os três bio-óleos apresentaram uma constituição qualitativa semelhante, diferindo apenas nas áreas percentuais de alguns compostos, mas que pertencem às mesmas classes químicas, entre as quais fenóis, cetonas e hidrocarbonetos aromáticos.

As fases aquosas destes bio-óleos foram analisadas utilizando-se duas técnicas de cromatografia líquida, que se mostraram complementares devido à disponibilidade de uma biblioteca para a identificação dos compostos por EI-MS e à capacidade de separação da LC×LC. Além das vantagens apresentadas pela detecção do sistema de NanoLC, é importante ressaltar a abordagem “*green chemistry*” da técnica, devido ao reduzido volume de solvente utilizado nas análises. Por outro lado, o uso da LC×LC permitiu resolver problemas de co-eluição devido ao aumento na capacidade de pico, o que resultou em um maior número de compostos identificados. As principais classes de compostos identificados nas fases aquosas foram fenóis, cetonas e furanos, que podem também ser utilizados em aplicações na indústria química.

A completa caracterização de uma amostra tão complexa como é o bio-óleo só pode ser obtida usando-se mais de uma técnica de separação e análise. As técnicas usadas representam o estado da arte em termos de cromatografia e permitiram uma classificação quase completa das amostras, de uma forma complementar. A GC×GC permitiu a separação e identificação de um número elevado de compostos em cada amostra, mas foi necessária a LC (em escala *nano* ou bidimensional) para melhor caracterizar compostos mais polares que se mantêm em uma fase aquosa que normalmente seria descartada. Este descarte ocasionaria um prejuízo ambiental e econômico, uma vez que os compostos identificados têm ampla utilização industrial.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mythili, R.; Venkatachalam, P.; Subramanian, P.; Uma, D. *Bioresource Technol.* **2013**, *138*, 71.
2. Venderbosch, R.H.; Prins, W. *Biofuels Bioprod. Bioref.* **2010**, *4*, 178.
3. Thangalazhy-Gopakumar, S.; Adhikari, S.; Gupta, R.B.; Fernando, S.D. *Energ. Fuel.* **2011**, *25*, 1191.
4. Nzihou, A.; Flamant, G.; Stanmore, B. *Energy* **2012**, *42*, 121.
5. Aragão, W.M.; Cruz, E.M.O.; Helvécio, J.S. *Caracterização morfológica do fruto e química da água de coco em cultivares de coqueiro anão*. Embrapa: Aracaju, 2002.
6. Mattos, A.L.A.; Rosa, M.F.; Crisóstomo, L.A.; Bezerra, F.C.; Correia, D.; Veras, L.G.C. *Beneficiamento da casca de coco verde*. EMBRAPA Documentos. Disponível em: http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf. Acessado em maio de 2015.
7. Carvalho, E.X.; Anunciação Filho, C.J.; Aragão, W.M.; Musser, R.S.; Ferraz, L.G.B.; Reis, O.V.; Bastos, G.Q.; Oliveira, F.J. *Variabilidade e comportamento de cultivares de coqueiro anão nos tabuleiros costeiros do norte de Sergipe*. Bragantia, Campinas, 2008, *67*, 91.
8. Martins, C.R.; Jesus Jr. L.A. *Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional – panorama 2010*. EMBRAPA, 2011. Documentos 164 (ISSN 1678-1953), Aracaju, SE.
9. CONAB Companhia Nacional de Abastecimento. *Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar*, v. 2 – Safra 2015/16, n. 1 - Primeiro Levantamento, Brasília, 2015.
10. Vieira, M.C.A.; Lima, J.F.; Braga, N.M. *Setor Sucroalcooleiro Brasileiro: Evolução e Perspectivas*. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br> Acessado em maio de 2015.
11. Moraes, M.S.A.; Georges, F.; Almeida, S.R.; Damasceno, F.C.; Maciel, G.P.S.; Zini, C.A.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *101*, 35.
12. Amen-Chen, C.; Pakdel, H.; Roy, C. *Bioresource Technol.* **2001**, *79*, 277.
13. Djokic, M.R.; Dijkmans, T.; Yildiz, G.; Prins, W.; Van Geem, K.M. *J. Chromatogr. A.* **2012**, *1257*, 131.
14. Goldenberg, J. *Quim. Nova.* **2009**, *32-3*, 582.
15. Ji-Lu, Z. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2008**, *83*, 205.
16. Fu, D.; Fara, S.; Chaouki, J.; Jessop, P.G. *Bioresource Technol.* **2014**, *154*, 101.
17. Ogeda, T.L.; Petri, D.F.S. *Quim. Nova*, **2010**, *33-7*, 1549.
18. Yaman, S. *Energ. Convers. Manage.* **2004**, *45*, 651.

19. McKendry, P. *Bioresource Technol.* **2002**, 83, 37.
20. Demirbas, A. *Energy Convers. Manage.* **2001**, 42, 1357.
21. Chen, X. *Assessment of the Potential Biomass Supply from Crop Residues in China.* Environmental Development, 2015, 15-06.
22. Akhtar, J.; Amin, N.A.S. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2011**, 15, 1615.
23. Ji-Lu, Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, 80, 30.
24. Guedes, C.L.B.; Adão, D.C.; Quessada, T.P.; Borsato, D.; Galão, O.F.; Mauro, E.D.; Pérez, J.M.M.; Rocha, J.D. *Quim. Nova* **2010**, 33, 781.
25. Lora, J.S.; Glasser, W.G. *J. Polym. Environ.* **2002**, 10, 39.
26. Kadla, J.K.; Kubo, S.; Venditti, R.A.; Gilbert, R.D.; Compere, A.L.; Griffith, W. *Carbon* **2002**, 40, 2913.
27. Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H. *Energ. Fuel.* **2006**, 20, 848.
28. Shen, D.; Xiao, R.; Gu, S.; Zhang, H. *The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass - Cellulose: Biomass Conversion.* INTECH, 2013. Disponível em: <http://www.intechopen.com>.
29. Radovanovic, M.; Venderbosch, R. H.; Prins, W.; van Swaaij, W.M. *Biomass Bioenerg.* **2000**, 18, 209.
30. Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Selin, J.-F.; Gust, S.; Solantausta, Y. *Energ. Fuel.* **2004**, 18, 1578.
31. Faravelli, T.; Frassoldati, A.; Migliavacca, G.; Ranzi, E. *Biomass Bioenerg.* **2010**, 34, 290.
32. Garcia-Maraver, A.; Salvachúa, D.; Martínez, M.J.; Diaz, L.F.; Zamorano, M. *Waste Manage.* **2013**, 33, 2245.
33. Siqueira, L.A.; Aragão, W.M.; Tupinambá, E.A. *A introdução do coqueiro no Brasil. Importância histórica e agrônômica.* EMBRAPA, 2002. Documentos, 47 (ISSN 1678-1953), Aracaju, SE.
34. IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Levant. Sistem. Prod. Agríc.* v.29 n.1 Rio de Janeiro, 2015.
35. Rosa, M.F.; Abreu, F.A.P.; Furtado, A.A.L.; Brígido, A.K.L.; Norões, E.R.V. *Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde.* Comunicado Técnico 2001, 61, Fortaleza, CE.
36. Carrijo, O.A.; Liz, R.S.; Makishima, N. *Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola.* Horticultura Brasileira, 2002, 20, 533-535.

37. Gonçalves, F.A.; Ruiz, H.A.; Nogueira, C.C.; dos Santos, E.S.; Teixeira, J.A.; de Macedo, G.R. *Fuel* **2014**, *131*, 66.
38. Almeida, T.M.; Bispo, M.D.; Cardoso, A.R.T.; Migliorini, M.V.; Schena, T.; de Campos, M.C.V.; Machado, M.E.; López, J.A.; Krause, L.C.; Caramão, E.B. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 6812.
39. Siengchum, T.; Isenberg, M.; Chuang, S.S.C. *Fuel* **2013**, *105*, 559.
40. Liu, Z.; Balasubramanian, R. *Bioresource Technol.* **2014**, *151*, 85.
41. Vaithanomsat, P.; Apiwatanapiwat, W.; Chumchuent, N.; Kongtud, W.; Sundhrarajun, S. *Nat. Sci.* **2011**, *45*, 159.
42. Gonçalves, F.A.; dos Santos, E.S.; de Macedo, G.R. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *50*, 1287.
43. Leme, G.M.; Cacciola, F.; Donato, P.; Cavalheiro, A.J.; Dugo, P.; Mondello, L. *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, *406*, 4315.
44. Nogueira, L.A.H. *Bioetanol de Cana-de-Açúcar: energia para o desenvolvimento Sustentável*, 1ª edição BNDES, Rio de Janeiro, 2008.
45. Hofsetz, K.; Silva, M.A. *Biomass Bioenerg.* **2012**, *46*, 564.
46. Khatiwada, D.; Seabra, J.; Silveira, S.; Walter, A. *Energy.* **2012**, *48*, 241.
47. Santos, F.A.; de Queiróz, J.H.; Colodette, J.L.; Fernandes, S.A.; Guimarães, V.M.; Rezende, S.T. *Quim. Nov.* **2012**, *35-5*, 1004.
48. Xu, R.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2011**, *91*, 263.
49. Cunha, J.A.; Pereira, M.M.; Valente, L.M.M.; de la Piscina, P.R.; Homs, N.; Santos, M.R.L. *Biomass Bioenerg.* **2011**, *35*, 2106.
50. Mantilla, S.V.; Gauthier-Maradei, P.; Gil, P.A.; Cárdenas, S.T. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2014**, *108*, 284.
51. García-Pérez, M.; Chaala, Roy, C. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2002**, *65*, 111.
52. Van de Velden, M.; Baeyens, J.; Brems, A.; Janssens, B.; Dewil, R. *Renew. Energ.* **2010**, *35*, 232.
53. Bridgwater, A.V. *Biomass Bioenerg.* **2012**, *38*, 68.
54. Cao, J.P.; Xiao, X.B.; Zhang, S.Y.; Zhao, X.Y.; Sato, K.; Ogawa, Y.; Wei, X.Y.; Takarada, T. *Bior. Techn.* **2011**, *102*, 2009.
55. Akhtar, J.; Amin, N.S. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 5101.
56. Venderbosch, R.H.; Prins, W. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2010**, *4*, 178.
57. Tsai, W.T.; Lee, M.K.; Chang, Y.M. *Bioresource Technol.* **2007**, *98*, 22.

58. Ferdinand, F.W.; Steene, L.V.; Blaise, K.K.; Siaka T. *Fuel* **2012**, *96*, 141.
59. Zhang, K.; Chang, J.; Guan, Y.; Chen, H.; Yang, Y.; Jiang, J. *Renew. Energ.* **2013**, *49*, 175.
60. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H.; Zheng, C. *Fuel*. **2007**,*86*, 1781.
61. Rozainee, M.; Ngo, S.P.; Salema A.A.; Tan, K.G.; Ariffin, M.; Zainura, Z.N. *Bioresource Technol.* **2008**, *99*, 703.
62. Granada, E.; Míguez, J.L.; Febrero, L.; Collazo, J.; Eguía, P. *Renew. Energ.* **2013**, *60*, 179.
63. Piskorz, J.; Majerski, P.; Radlein, D.; Vladars-Usas, A.; Scott, D.S. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2000**, *56*, 145.
64. Goyal, H.B.; Seal, D.; Saxena, R.C. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2008**, *12*, 504.
65. Mourant, D.; Lievens, SC.; Gunawan, R.; Wang, Y.; Hu, X.; Wu, L.; Syed-Hassan, S.S.A.; Li C. *Fuel* **2013**, *108*, 400. -
66. Bertero, M.; Gorostegui, H.A.; Orrabalis, C.J.; Guzmán, C.A.; Calandri, E.L.; Sedran, U. *Fuel* **2014**, *116*, 409.
67. Bridgwater, A.V. *Chem. Eng. J.* **2003**, *91*, 87.
68. Garcia-Perez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C. *Biomass Bioenerg.* **2007**, *31*, 222.
69. Czernik S.; Bridgwater, A.V. *Energ. Fuel.* **2004**, *18*, 590.
70. Kim, J-S. *Bioresource Technol.* **2015**, *178*, 90.
71. Kim, T-S.; Kim, J-Y.; Kim, K.H.; Lee, S.; Choi, D.; Choi, I-G.; Choi, J.W. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2012, *95*, 118.
72. Shen D.K.; Gu S. *Bioresource Technol.* **2009**, *100*, 6496.
73. Shen, D.K.; Gu, S.; Luo, K.H.; Wang, S.R.; Fang, M.X. *Bioresource Technol.* **2010**, *101*, 6136.
74. Kanaujia, P.K.; Sharma, Y.K.; Garg, M.O.; Tripathi, D.; Singh, R. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2014**, *105*, 55.
75. Mortensen, P.M.; Grunwaldt, J.D.; Jensen, P.A.; Knudsen, K.G.; Jensen, D.A. *Appl. Catal. A-Gen.* **2011**, *407*, 1.
76. Zhang, L.; Liu, R.; Yin, R.; Mei, Y. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, *24*, 66.
77. Jacobson, K.; Maheria, K.C.; Dalai, A.K. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, *23*, 91.
78. Lehto, J.; Oasmaa, A.; Solantausta, Y.; Kytö, M.; Chiaramonti, D. *Appl. Energ.* **2014**, *116*, 178.

79. Yang, Z.; Kumar, A.; Huhnke, R.L. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015, 50, 859.
80. Chiaramonti, D.; Oasmaa, A.; Solantausta, Y. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2007, 11, 1056.
81. Cao, J.P.; Zhao, X.Y.; Morishita, K.; Wei, X.Y.; Takarada T. *Bioresource Technol.* 2010, 101, 7648.
82. 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. *Microchem. J.* 2013, 110, 113.
83. Sukhbaatar, B.; Steele, P.H.; Ingram, L.L.; Kim, M.G. *Bioresources* 2009, 4, 1319.
84. Sukhbaatar, B.; Steele, P.H.; Kim, M.G. *Bioresources.* 2009, 4, 789.
85. Mourant, D.; Wang, Z.; He, M.; Wang, X.S.; Garcia-Perez, M.; Ling, K.; Li, C-Z. *Fuel* 2011, 90, 2915.
86. Isahak, W.N.R.W.; Hisham, M.W.M.; Yarmo, M.A.; Hin, T.Y. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2012, 16, 5910.
87. Vitasari, C.R.; Meindersma, G.W.; de Haan, A.B. *Bioresource Technol.* 2011, 102, 7204.
88. Abou-Yousef, H.; Hassan, E.B. *Fuel* 2014, 137, 115.
89. Teella, A.; Huber, G.W.; Ford, D.M. *J. Membrane Sci.* 2011, 378, 495.
90. Bharti, A.; Banerjee, T. *Fluid Phase Equilibr.* 2015, 400, 27.
91. Das, D.D.; Schnitzer, M.I.; Monreal, C.M.; Mayer, P. *Bioresource Technol.* 2009, 100, 6524.
92. Wang, S.; Wang, Y.; Cai, Q.; Wang, X.; Jin, H.; Luo, Z. *Sep. Purif. Technol.* 2014, 122, 248.
93. de Oliveira, A. M.; Biajoli, A. F. P.; Fidelis, C. H. V.; Silva, R. G.C.; Augusto, F. Trends in Sample Preparation; Arruda, M. A. Z., Ed.; Nova Science: New York, 2006; p 142.
94. Xu, R.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2009, 86, 58.
95. Xie, J.; Su, D.; Yin, X.; Wu, C.; Zhu, J. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2011, 36, 15561.
96. Sanna, A.; Vispute, T.P.; Huber, G.W. *Appl. Catal. B-Environ.* 2015, 165, 446.
97. Vispute, T.P.; Huber, G.W. *Green Chem.* 2009, 11, 1433.
98. Huber, G.W. Dumesic, J.A. *Catal. Today* 2006, 111, 119.
99. Gerdes, C.; Simon, C.M.; Ollesch, T.; Kaminsky, W. *Eng. Life Sci.* 2002, 2, 167.
100. Bayerbach, R.; Meier, D. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2009, 85, 98.
101. Moraes, M.S.A.; Migliorini, M.V.; Damasceno, F.C.; Georges, F.; Almeida, S.; Zini, C.A.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2012, 98, 51.

102. Von Mühlen, C. *Caracterização química de compostos nitrogenados do petróleo brasileiro e de óleos voláteis de plantas brasileiras usando cromatografia gasosa bidimensional abrangente* (Tese de doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Brasil, 2007.
103. Tessini, C.; Müller, N.; Mardones, C.; Meier, D.; Berg, A.; von Baer, D. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1219*, 154.
104. Andersson, T.; Hyotylainen, T.; Riekkola, M-L. *J. Chromatogr. A* **2000**, *896*, 343.
105. Tienpont, B.; David, F.; Pereira, A.; Sandra, P. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8303.
106. Yanik, J.; Stahl, R.; Troeger, N.; Sinag, A. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2013**, *103*, 134.
107. Johnston, P.A.; Brown, R.C. *J. Agr. Food Chem.* **2014**, *62*, 8129.
108. Choi, Y.S.; Johnston, P.A.; Brown, R.C.; Shanks, B.H.; Lee, K-H. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2014**, *110*, 147.
109. Undri, A.; Abou-Zaid, M.; Briens, C.; Berruti, F.; Rosi, L.; Bartoli, M.; Frediani, M.; Frediani, P. *J. Anal. Appl.* **2015**, *114*, 208.
110. Le Masle, A.; Angot, D.; Gouin, C.; D'Attoma, A.; Ponthus, J.; Quignard, A.; Heinisch, S. *J. Chromatogr. A* **2014**, *1340*, 90.
111. Sarrut, M.; Corgier, A.; Crétier, G.; Le Masle, A.; Dubant, S.; Heinisch, S. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1402*, 124.
112. Kanaujia, P.K.; Sharma, Y.K.; Agrawal, U.C.; Garg, M.O. *Trend. Anal. Chem.* **2013**, *42*, 125.
113. Shellie, R.; Marriott, P.; Morrison, P. *J. Chromatogr. Sci.* **2004**, *42*, 417.
114. Von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 765.
115. Welthagen, W; Schnelle-Kreis, J.; Zimmermann, R. *J. Chromatogr. A* **2003**, *1019*, 233.
116. Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R. J.; Brinkman, J. *Trend. Anal. Chem.* **2006**, *25*, 438.
117. Murray, J.A. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1261*, 58.
118. Adam, F.; Bertoncini, F.; Coupard, V.; Charon, N.; Thiébaud, D.; Espinat, D.; Hennion, M.-C. *J. J. Chromatogr. A* **2008**, *1178*, 171.
119. Von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 682.
120. Cortes, H.J.; Winniford, B.; Luong, J.; Pursch, M. *J. Sep. Sci.* **2009**, *32*, 883.
121. Pedroso, M.P.; de Godoy, L.A.F.; Fidélis, C.H.V.; Ferreira, E.C.; Poppi, R.J.; Augusto, F. *Quím Nova* **2009**, *32*, 421.
122. Von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J. *J. Chromat. A* **2006**, *1105*, 39.

123. Moraes, M.S.A.; Zini, C.A.; Gomes, C.B.; Bortoluzzi, J.H.; von Mühlen, C.; Caramão, E.B. *Quím. Nova* **2011**, *34*, 1188.
124. Silva, J.M. *Desenvolvimento de metodologia para a análise de pesticidas usando cromatografia gasosa bidimensional abrangente* (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Brasil, 2009.
125. Wannapeera, J.; Fungtammasan, B.; Worasuwannarak, N. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2011**, *92*, 99.
126. Wang, Y.; Chen, Q.; Norwood, D.L.; McCaffrey, J. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **2010**, *33*, 1082.
127. Kallio, M.K. *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: Instrumental and Methodological Development* (Academic Dissertation), Faculty of Science of the University of Helsinki, Finland, 2008.
128. Striebich, R.C.; Contreras, J.; Balster, L.M.; West, Z.; Shafer, L.M.; Zabarnick, S. *Energ. Fuel.* **2009**, *23*, 5474.
129. Adahchour, M.; Beens, J.; Brinkman, U.A.T. *J. Chromatogr. A.* **2008**, *1186*, 67.
130. Von Mühlen, C.; de Oliveira, E.C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *Energ. Fuel.* **2010**, *24*, 3572.
131. Mostafa, A.; Edwards, M.; Gorecki, T. *J. Chromatogr. A.* **2012**, *1255*, 38.
132. Sfetsasa, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q.; Kneale, B. *J. Chromatogr. A.* **2011**, *1218*, 3317.
133. Marsman, J.H.; Wildschut, J.; Mahfud, F.; Heeres, H.J. *J. Chromatogr. A.* **2007**, *1150*, 21.
134. Marsman, J.H.; Wildschut, J.; Evers, P.; de Koning, S.; Heeres, H.J. *J. Chromatogr. A.* **2008**, *1188*, 17.
135. Schneider, J.K.; da Cunha, M.E.; dos Santos, A.L.; Maciel, G.P.S.; Brasil, M.C.; Pinho, A.R.; Mendes, F.L.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B. *J. Chromatogr. A.* **2014**, *1356*, 236.
136. Dugo, P.; Cacciola, F.; Kumm, T.; Dugo, G.; Mondello, L. *J. Chromatogr. A.* **2008**, *1184*, 353.
137. Jacques, R.A.; Caramão, E.B. *Sci. Chromatogr.* **2009**, *1*, 73.
138. François, I.; Sandra, K.; Sandra, P. *Anal. Chim. Acta.* **2009**, *641*, 14.
139. Horváth, K.; Fairchild, J.; Guiochon, G. *J. Chromatogr. A.* **2009**, *1216*, 2511.
140. François, I. de Villiers, A.; Tienpont, B.; David, F.; Sandra, P. *J. Chromatogr. A.* **2008**, *1178*, 33.

141. Pól, J.; Hyötyläinen, T. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391*, 21.
142. Dück, R.; Sonderfeld, H.; Schmitz, O.J. *J. Chromatogr.A.* **2012**, *1246*, 69.
143. Kivilompolo, M.; Hyötyläinen, T. *J. Chromatogr. A.* **2007**, *1145*, 155.
144. Jandera, P. *J. Chromatogr. A.* **2012**, *1255*, 112.
145. Dugo, P.; Cacciola, F.; Donato, P.; Jacques, R. A.; Caramão, E.B.; Mondello, L. *J. Chromatogr. A.* **2009**, *1216*, 7213.
146. Baumgaertel, A.; Altuntas, E.; Schubert, U.S. *J. Chromatogr. A.* **2012**, *1240*, 1.
147. Wu, Q.; Yuan, H.; Zhang, L.; Zhang, Y. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *731*, 1.
148. Lanças, F.M. *Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*, Ed. Átomo: Campinas, 2009.
149. Takeushi, T. *Chromatography* **2005**, *26*, 7.
150. Dandeneau, R.D.; Zerenner, E.H. *J. High. Res. Chromatog.* **1979**, *1*, 351.
151. Lanças, F.M. *Sci. Chromatogr.* **2009**, *1*, 51.
152. Silva, R.G.C.; Collins, C.H.; Bottoli, C.B.G. *Quim. Nova*, **2011**, *34*, 841.
153. Fanali, C.; Dugo, L.; Dugo, P.; Mondello, L. *Trend. Anal. Chem.* **2013**, *52*, 226.
154. Vissers, J.P.C.; Claessens, H.A.; Cramers, C.A. *J. Chromatogr. A* **1997**, *779*, 1.
155. Hernandez-Borges, J.; Aturki, Z.; Rocco, A.; Fanali, S.; *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 1589.
156. Lanças, F.M. *Sci. Chromatogr.* **2013**, *5*, 27.
157. Cappiello, A.; Famiglioni, G.; Palma, P. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 497A.
158. Cappiello, A.; Famiglioni, G.; Palma, P.; Trufelli, H. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 5364.
159. Cappiello, A.; Famiglioni, G.; Palma, P.; Pierini, E.; Termopoli, V.; Trufelli, H. *Mass Spectrom. Rev.* **2011**, *30*, 1242.
160. Cappiello, A.; Famiglioni, G.; Palma, P.; Termopoli, V.; Trufelli, H. *J. Chromatogr. A*, **2012**, *1255*, 286.
161. Trufelli, G.; Famiglioni, V.; Termopoli, A.; Cappiello, A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400*, 2933.
162. Cappiello, A.; Famiglioni, G.; Mangani, F.; Palma, P. *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, *20*, 88.
163. Fanali, C.; Dugo, L.; D’Orazio, G.; Lirangi, M.; Dachá, M.; Dugo, P.; Mondello, L. *J. Sep. Sci.* **2011**, *34*, 150.
164. Hu, F.; Deng, C.; Liu, Y.; Zhang, X. *Talanta* **2009**, *77*, 1299.
165. Si-Ahmed, K.; Tazerouti, F.; Badjah-Hadj-Ahmed, A.Y.; Aturki, Z.; D’Orazio, G.; Rocco, A.; Fanali, S. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2010**, *51*, 225.
166. Buonasera, K.; D’Orazio, G.; Fanali, S.; Dugo, P.; Mondello, L. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 3970.

167. Cappiello, A.; Famiglini, G.; Palma, P.; Pierini, E.; Trufelli, H.; Maggi, C.; Manfra, L.; Mannozi, M. *Chemosphere* **2007**, *69*, 554.
168. Famiglini, G.; Palma, P.; Siviero, A.; Attaran Rezai, M.; Cappiello, A. *Anal Chem* **2005**, *77*, 7654.
169. Maciel, G.P.S. *Estudo da fração aquosa proveniente da pirólise da palha da cana de açúcar*. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2011.
170. Caramão, E.B.; Nascimento Filho, I. *Quim. Nova*, **2004**, *27*, 193.
171. Torri, I. D.V. *Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise da serragem de Eucalyptus sp. (hardwood) e Picea abies (softwood) utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas*. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2013.
172. Kovatz, E. *Helv. Chem. Acta*. **1958**, *41*, 1915.
173. Van den Dool, H.; Kratz, P.D. *J. Chromatogr.* **1963**, *11*, 463.
174. Slopiecka, K.; Bartocci, P.; Fantozzi, F. *Appl. Energ.* **2012**, *97*, 491.
175. Mészáros, E.; Várhegyi, G.; Jakab, E.; Marosvölgyi, B. *Energ. Fuel*. **2004**, *18*, 497.
176. Pakdel, H.; Roy, C. *Bioresour. Technol.* **1996**, *58*, 83.
177. Zhou, H.; Meng, A.; Long, Y.; Li, Q.; Zhang, Y. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2014**, *108*, 19.
178. Carlson, T.R.; Tompsett, G.A.; Conner, W.C.; Huber, G.W. *Top Catal.* **2009**, *52*, 241.
179. Zhang, H.; Xiao, R.; Wang, D.; He, G.; Shao, S.; Zhang, J.; Zhong, Z. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 4258.
180. Carlson, T. R.; Jae, J.; Lin, Y. C.; Tompsett, G. A.; Huber, G. W. *J. Catal.* **2010**, *270*, 110.
181. Hájek, T.; Škeřiková, V.; Česla, P.; Výchucalová, K.; Jandera, P. *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 3309.
182. Murphy, R. E.; Schure, M. R.; Foley, J. P. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 1585.
183. Schellinger, A. P.; Stoll, D. R.; Carr, P. W. *J. Chromatogr. A*. **2005**, *1064*, 143.
184. Stoll, D. R.; Cohen, J. D.; Carr, P. W. *J. Chromatogr. A*. **2006**, *1122*, 123.
185. Dugo, P.; Cacciola, F.; Herrero, M.; Donato, P.; Mondello, L. *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 3297.
186. Česla, P.; Hájek, T.; Jandera, P. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 3443.
187. Jandera, P.; Hájek, T.; Česla, P. *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 1382.

- 188.** Russo, M.; Cacciola, F.; Bonaccorsi, I.; Dugo, P.; Mondello, L. *J. Sep. Sci.* **2011**, *34*, 681.
- 189.** Donato, P.; Cacciola, F.; Sommella, E.; Fanali, C.; Dugo, L.; Dach, M.; Campiglia, P.; Novellino, E.; Dugo, P.; Mondello, L. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 2485.
- 190.** Neue, U.W. *J. Chromatogr. A.* **2005**, *1079*, 153.
- 191.** Gu, H.; Huang, Y.; Carr, P.W. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 64.
- 192.** Camenzuli, M.; Schoenmakers, P.J. *Anal. Chim. Acta* **2014**, *838*, 93.
- 193.** Pattiya, A.; Sukkasi, S.; Goodwin, V. *Energy* **2012**, *44*, 1067.
- 194.** Tsai, W.T.; Lee, M.K.; Chang, Y.M. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2006**, *76*, 230.
- 195.** Prieto-Blanco, M.C.; Moliner-Martínez, Y.; López-Mahía, P.; Campíns-Falcó, P. *Talanta* **2013**, *115*, 876.
- 196.** Surmont, R.; Verniest, G.; Kimpe, N. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5750.
- 197.** Jianhan, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 3717.
- 198.** Li, Q.; Lam, L.K.M.; Xun, L. *Biodegradation* **2011**, *22*, 1215.

7. ANEXOS

ANEXO A: IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

Tabela A1: Compostos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco obtido por pirólise em reator de quartzo e caracterização por GC×GC/TOFMS (Amostra do Item 4.2.3.1)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	Sim*	Formula	Area	Area %	PM**	IC***
7,13	2,26	Ácido Pentanóico (Isômero 1)	845	C5H10O2	215977	0,056	102	60
8,07	2,42	Ácido Pentanóico (Isômero 2)	880	C5H10O2	217587	0,056	102	60
9,12	2,57	Ácido Pentanóico (Isômero 3)	787	C5H10O2	105326	0,027	102	60
30,00	3,57	Ácido Dodecanóico	788	C12H24O2	201341	0,052	172	60
35,48	3,66	Ácido Tetradecanóico (Mirístico)	759	C14H28O2	162133	0,042	186	73
40,38	3,84	Ácido Hexadecanóico (Palmítico)	885	C16H32O2	2037304	0,525	256	60
44,23	4,35	Ácido Octadecadienóico (Linoléico)	843	C18H32O2	687591	0,177	280	67
44,35	4,16	Ácido Octadecenóico (Oléico)	861	C18H34O2	1352533	0,349	282	83
44,93	3,91	Ácido Octadecanóico (Esteárico)	661	C18H36O2	73608	0,019	158	73
Ácidos			9 compostos			1,30%		
15,18	4,38	Benzoato de Metila	867	C8H8O2	1776991	0,458	136	105
18,80	4,60	Metil Benzoato de Metila	647	C9H10O2	21627	0,006	150	119
24,40	5,46	Metóxi Benzoato de Metila	725	C9H10O3	1209260	0,312	166	135
26,73	5,25	Hidróxi Benzoato de Metila (Isômero 1)	646	C8H8O3	4222601	1,088	152	152
27,78	5,37	Hidróxi Benzoato de Metila (Isômero 2)	893	C8H8O3	586749	0,151	152	121
48,78	8,10	Hidróxi Metóxi Benzenoacetato de Metila (Homovanilato De Metila)	651	C10H12O4	36407	0,009	196	137
49,13	8,20	Hidróxi Metóxi Benzenoacetato de Etila (Homovanilato De Etila)	814	C11H14O4	96342	0,025	210	137
14,02	4,28	Acetato de Fenila	905	C8H8O2	692267	0,178	136	94
31,40	5,40	Hexadienodiato de Di-Etila	697	C10H14O4	650028	0,167	226	167
11,45	4,08	Furoato de Metila (Isômero 1)	871	C6H6O3	1028521	0,265	126	126
15,42	4,68	Furoato de Metila (Isômero 2)	675	C6H6O3	229585	0,059	126	95
28,83	3,45	Dodecanoato de Metila	777	C13H26O2	28847	0,007	172	74
34,43	3,52	Tetradecanoato de Metila	716	C15H30O2	27321	0,007	200	74
44,12	3,70	Hexadecanoato de Metila	737	C17H34O2	7068	0,002	200	74
39,45	3,63	Octadecanoato de Metila	867	C19H36O2	249290	0,064	228	74
43,42	4,09	Linoleato de Metila	813	C19H32O2	304148	0,078	294	67
Ésteres			16 compostos			2,88%		
8,53	3,08	Furanometanol	940	C5H6O2	9655288	2,488	98	98
7,25	3,16	Propanodiol	868	C3H8O2	504569	0,130	76	58
9,23	3,45	Butenol	729	C4H8O	100387	0,026	72	57
10,05	4,17	Butadienol	776	C4H6O	50409	0,013	70	70
14,48	6,27	Pentanol	722	C5H12O	84342	0,022	88	55
15,42	6,09	Pentenol	920	C5H10O	15391	0,004	86	57
16,00	4,61	Álcool Fenil Etilico	840	C8H10O	208153	0,054	122	91
22,65	4,38	C3 Benzenemetanol	749	C10H14O	3377	0,001	150	107
22,30	4,35	Hidróxi Benzenemetanol	694	C7H8O2	164272	0,042	124	121
Álcoois			9 compostos			2,78%		

7,95	3,21	Hexenal	623	C6H10O	631646	0,163	98	53
8,65	3,60	Heptanal	811	C7H14O	466638	0,120	114	72
13,55	4,58	Benzenoacetaldeído	859	C8H8O	172079	0,044	120	91
11,10	4,08	Benzaldeído	608	C7H6O	2973951	0,766	106	77
19,50	4,69	Metil Benzaldeído (Isômero 1)	811	C8H8O	1488817	0,384	120	120
17,28	4,46	Metil Benzaldeído (Isômero 2)	650	C8H8O	135279	0,035	120	91
23,47	6,06	Metil Benzaldeído (Isômero 3)	626	C8H8O	66596	0,017	120	91
15,42	4,25	Fenil Propenal (Cinamaldeído)	851	C9H8O	131982	0,034	132	131
25,45	6,24	Hidróxi Metóxi Benzaldeído (Vanilina)	863	C8H8O3	983696	0,253	152	151
23,93	5,35	Metil Benzenedicarboxaldeído	855	C9H8O2	263338	0,068	148	148
26,27	5,24	C2 Benzenedicarboxaldeído(Isômero 1)	710	C10H10O2	78976	0,020	162	161
27,08	5,44	C2 Benzenedicarboxaldeído(Isômero 2)	715	C10H10O2	114789	0,030	162	161
28,25	5,59	C2 Benzenedicarboxaldeído(Isômero 3)	718	C10H10O2	25081	0,006	162	162
21,95	4,42	Benzofuranilacetaldeído	575	C10H8O2	127760	0,033	160	131
8,07	3,24	Furfural	970	C5H4O2	19562648	5,041	96	96
11,22	4,08	Metil Furfural	923	C6H6O2	3600023	0,928	110	110
22,42	5,74	Hidróxi Metil Furfural	847	C8H8O4	620281	0,160	168	126
21,02	5,36	Acetóxi Metil Furfural	833	C6H6O3	14985963	3,861	126	69
13,43	5,06	Dihidro Pirano Carboxaldeído	758	C6H8O2	112717	0,029	112	83
Aldeídos			19 compostos			11,39%		
7,95	3,17	Anidrido Maleico	712	C4H2O3	1129684	0,291	98	54
10,75	3,94	Anidrido Propenóico	814	C6H6O3	147704	0,038	126	55
12,38	4,18	Anidrido Butanóico	841	C8H14O3	685029	0,177	158	71
13,43	5,00	Anidrido Pentanóico	547	C10H18O3	108199	0,028	186	85
22,18	5,77	Anidrido Furanóico	748	C10H6O5	81277	0,021	206	95
24,40	6,06	Anidrido Metacrilico	814	C8H10O3	154188	0,040	154	69
Anidridos			6 compostos			0,59%		
7,02	2,59	Hidróxi Butanona (isômero 1)	926	C4H8O2	280180	0,072	88	57
8,65	3,20	Hidróxi Butanona (isômero 2)	793	C4H8O2	196912	0,051	88	57
13,08	4,28	Heptanona (isômero 1)	582	C7H14O	1176727	0,303	114	58
13,43	4,45	Heptanona (isômero 2)	554	C7H14O	799337	0,206	128	58
13,67	4,05	Heptanona (isômero 3)	562	C7H14O	796835	0,205	156	95
16,47	5,46	Nonanona	726	C9H18O	60554	0,016	142	57
10,28	3,92	Hexanediona	840	C6H10O2	97339	0,025	114	99
14,02	4,05	Heptenona (isômero 1)	687	C7H12O	261474	0,067	112	55
14,60	5,23	Heptenona (isômero 2)	758	C7H12O	39030	0,010	112	55
14,95	5,46	Heptenona (isômero 3)	788	C7H12O	166523	0,043	112	69
15,07	4,72	Octenona (isômero 2)	711	C8H14O	895072	0,231	126	83
15,30	4,79	Octenona (isômero 2)	794	C8H14O	75582	0,019	126	97
14,25	4,65	Acetofenona	885	C8H8O	510021	0,131	120	105
17,87	4,75	Metil Acetofenona (Isômero 1)	787	C9H10O	342447	0,088	134	119
18,22	4,85	Metil Acetofenona (Isômero 2)	811	C9H10O	35960	0,009	134	91
17,52	4,91	Hidróxi Acetofenona	826	C8H8O2	73956	0,019	136	121

19,38	3,12	Hidróxi Metóxi Acetofenona (Isômero 1)	759	C9H10O3	2770102	0,714	166	151
23,93	4,56	Hidróxi Metóxi Acetofenona (Isômero 2)	756	C9H10O3	355209	0,092	166	151
28,02	6,27	Hidróxi Metóxi Acetofenona (Isômero 3)	874	C9H10O3	456941	0,118	166	151
23,82	5,80	Metóxi Acetofenona	545	C9H10O2	2318158	0,597	150	135
30,23	5,91	Di-Metóxi Acetofenona	706	C10H12O3	734699	0,189	180	180
21,25	5,24	Di-Hidróxi Acetofenona	675	C8H8O3	1313667	0,338	152	97
28,83	5,96	Di-Hidróxi Metóxi Acetofenona (Isôm.1)	603	C9H10O4	35020	0,009	182	151
30,82	6,07	Di-Hidróxi Metóxi Acetofenona (Isôm. 2)	743	C9H10O4	179663	0,046	182	151
26,85	5,27	Tri-Hidróxi Acetofenona	654	C8H8O4	137975	0,036	168	153
13,08	3,82	Ciclohexenil Etanona	699	C8H12O	147172	0,038	124	81
9,82	3,66	Furanil Etanona	922	C6H6O2	2095886	0,540	110	95
13,32	4,32	Metil Furanil Etanona	864	C7H8O2	401725	0,104	124	109
17,52	4,74	Fenil Propanona	815	C9H10O	6514	0,002	134	105
20,78	4,88	Hidróxi Fenil Propanona	552	C9H10O2	18337	0,005	150	121
24,52	5,13	Di Hidróxi Fenil Propanona	711	C9H10O3	76689	0,020	166	137
29,30	6,24	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	830	C10H12O3	1258402	0,324	180	137
29,53	5,20	Tri-Hidróxi Fenil Propanona	701	C9H10O4	24164	0,006	182	153
12,38	4,10	Furanil Propanona	775	C7H8O2	163619	0,042	124	95
16,35	4,47	Metil Furanil Propanona	674	C8H10O2	163515	0,042	138	109
17,63	4,42	Metil Furanil Butanona (Isômero 1)	721	C9H12O2	185529	0,048	152	95
19,50	4,72	Metil Furanil Butanona (Isômero 2)	776	C9H12O2	416351	0,107	152	81
19,38	4,51	Fenil Butenona	626	C10H10O	815575	0,210	146	131
7,13	2,94	Ciclopentanona	866	C5H8O	112261	0,029	84	55
8,18	3,38	Ciclopentenona	932	C5H6O	3214868	0,828	82	82
9,70	3,63	Metil Ciclopentenona (Isômero 1)	933	C6H8O	2903095	0,748	96	67
11,45	4,27	Metil Ciclopentenona (Isômero 2)	938	C6H8O	3265986	0,842	96	96
12,15	4,03	C2 Ciclopentenona (Isômero 1)	868	C7H10O	1404863	0,362	110	67
12,97	4,34	C2 Ciclopentenona (Isômero 2)	735	C7H10O	1309737	0,337	110	57
13,43	4,39	C2 Ciclopentenona (Isômero 3)	837	C7H10O	2987802	0,770	110	67
14,72	4,67	C2 Ciclopentenona (Isômero 4)	879	C7H10O	517491	0,133	110	81
14,13	4,07	C3 Ciclopentenona	835	C8H12O	301753	0,078	124	109
10,17	3,86	Hidróxi Ciclopentenona	893	C5H6O2	1762541	0,454	98	55
14,13	3,91	Metil Hidróxi Ciclopentenona	573	C6H8O2	922089	0,238	112	58
13,90	4,10	C2 Hidróxi Ciclopentenona (Isômero 1)	703	C7H10O2	1151749	0,297	126	57
14,60	4,23	C2 Hidróxi Ciclopentenona (Isômero 2)	807	C7H10O2	535310	0,138	126	83
16,00	4,49	C2 Hidróxi Ciclopentenona (Isômero 3)	871	C7H10O2	2040971	0,526	126	55
19,03	4,50	C3 Hidróxi Ciclopentenona	601	C8H12O2	1350177	0,348	140	55
9,35	3,80	Ciclopentenediona	723	C5H4O2	117981	0,030	96	96
13,08	4,35	Metil Ciclopentanodiona	907	C6H8O2	4920597	1,268	112	112
21,95	4,86	C2 Ciclopentanodiona	619	C7H10O2	204492	0,053	126	125
10,28	4,07	Ciclohexenona	841	C6H8O	301617	0,078	96	68
14,02	4,70	Metil Ciclohexenona	796	C7H10O	41532	0,011	110	82
15,53	4,73	C2 Ciclohexenona	735	C8H12O	345387	0,089	124	68

18,10	4,96	C2 Ciclohexadienona	732	C8H10O	84229	0,022	122	79
11,68	4,79	Ciclohexenodiona (Isômero 1)	699	C6H6O2	293681	0,076	110	110
13,32	4,74	Ciclohexenodiona (Isômero 2)	845	C6H6O2	148299	0,038	110	54
11,10	3,74	Metil Ciclohexanona	574	C7H12O	617102	0,159	112	69
9,93	4,83	Dihidro Furanona (Butirolactona)	962	C4H6O2	854092	0,220	86	56
10,98	4,68	Metil Dihidro Furanona	761	C5H8O2	58779	0,015	100	56
23,70	6,67	C4 Dihidro Furanona	728	C8H14O2	99961	0,026	142	85
16,58	6,47	Acetil Dihidro Furanona (Isômero 1)	859	C6H8O3	62142	0,016	128	85
10,17	4,87	Furanona	950	C4H4O2	6639067	1,711	84	55
10,63	4,59	Metil Furanona (Isômero 1)	878	C5H6O2	2165818	0,558	98	83
11,68	5,04	Metil Furanona (Isômero 2)	860	C5H6O2	357674	0,092	98	69
14,13	4,10	C2 Hidróxi Furanona (Isômero 1)	624	C8H12O	322236	0,083	128	57
14,95	4,85	C2 Hidróxi Furanona (Isômero 2)	724	C6H8O3	505380	0,130	128	128
10,75	3,87	Metil Furanodiona	721	C5H4O3	155622	0,040	112	68
13,43	4,90	C2 Furanodiona	859	C6H6O3	263928	0,068	126	50
19,97	6,01	Benzofuranona (Coumaranona)	624	C8H6O2	64182	0,017	134	78
20,43	5,56	Metil Benzofuranona	822	C9H8O2	57561	0,015	148	91
21,48	6,13	Indanona	907	C9H8O	844425	0,218	132	104
22,30	5,61	Metil Indanona (Isômero 1)	821	C10H10O	137001	0,035	146	131
22,65	5,76	Metil Indanona (Isômero 2)	782	C10H10O	47192	0,012	146	131
22,88	4,58	C2 Indanona (Isômero 1)	714	C11H12O	276572	0,071	160	145
23,58	4,72	C2 Indanona (Isômero 2)	643	C11H12O	73707	0,019	160	145
25,22	4,48	C3 Indanona (Isômero 3)	738	C12H14O	53952	0,014	174	159
25,92	4,55	C3 Indanona (Isômero 4)	746	C12H14O	48871	0,013	174	159
28,02	5,65	Metóxi Indanona	676	C10H10O2	11627	0,003	162	161
16,12	4,95	Metil Hidróxi Piranona (Maltol)	809	C6H6O3	829576	0,214	126	126
16,93	4,77	Metil Hidróxi Dihidro Piranona	801	C6H8O4	229647	0,059	144	101
18,57	4,60	Metil Di-Hidróxi Piranona	619	C6H6O4	816462	0,210	142	68
Cetonas			87 compostos			16,93%		
15,88	5,85	Levoglucosan	796	C6H6O3	127946	0,033	126	68
19,15	6,19	Dianidro Glucopiranosose	899	C6H8O4	1325713	0,342	144	69
19,62	6,33	Anidro Manosan	761	C6H10O5	1334540	0,344	162	71
20,43	5,41	Levoglucosan (Isômero)	642	C6H6O3	1123040	0,289	126	68
22,07	5,53	Di-Acetil Ribopiranosose (Isômero 1)	649	C9H14O7	983850	0,254	234	69
26,03	5,33	Di-Acetil Ribopiranosose (Isômero 2)	653	C9H14O7	202830	0,052	234	69
Derivados de Açúcares			6 compostos			1,31%		
12,27	4,62	Metil Pirazolidinona	777	C5H10N2O	1992947	0,514	114	69
14,25	4,75	Piridinol	766	C5H5NO	125220	0,032	95	95
14,72	5,10	C2 Triazinamina	758	C5H8N4	297396	0,077	124	54
Nitrogenados			3 compostos			0,62%		
16,82	4,90	Dimetóxi Benzeno	862	C8H10O2	314871	0,081	138	95
19,97	4,82	Dimetóxi Tolueno (Isômero 1)	843	C9H12O2	829966	0,214	152	109
22,42	4,83	Dimetóxi Tolueno (Isômero 2)	716	C9H12O2	54067	0,014	152	137

26,73	5,63	Trimetóxi Benzeno	778	C9H12O3	4484962	1,156	168	168
25,33	5,20	Trimetóxi Tolueno (Isômero 1)	760	C10H14O3	6169	0,002	182	53
29,07	5,50	Trimetóxi Tolueno (Isômero 2)	773	C10H14O3	2361077	0,608	182	167
18,57	6,88	Dihidro Pirano	691	C5H8O	74504	0,019	84	55
12,15	4,09	Benzodioxol	626	C7H6O2	1035355	0,267	122	121
31,75	5,87	Xanteno	848	C13H10O	24670	0,006	182	181
12,85	4,75	Furano	748	C4H4O	520362	0,134	68	68
14,95	4,31	C2 Furano (Isômero 1)	752	C6H8O	46471	0,012	96	96
20,43	6,24	C2 Furano (Isômero 2)	541	C6H8O	28506	0,007	96	96
38,98	3,60	C8 Furano	842	C12H20O	81878	0,021	180	81
20,32	5,16	Bifurano	691	C8H6O2	186824	0,048	134	134
23,93	5,67	Metil Benzofurano	586	C9H8O	1415533	0,365	132	132
26,38	5,64	C2 Benzofurano	721	C10H10O	101197	0,026	146	131
26,27	5,45	Metil Hidróxi Benzofurano	696	C9H8O2	73769	0,019	148	147
28,72	5,96	Dibenzofurano	886	C12H8O	277333	0,071	168	168
32,10	5,89	Metil Dibenzofurano	804	C13H10O	126171	0,033	182	181
Éteres			19 compostos			3,10%		
11,57	3,87	Fenol	926	C6H6O	51652062	13,309	94	94
13,90	4,04	Metil Fenol (Isômero 1)	924	C7H8O	12820255	3,303	108	108
14,60	4,08	Metil Fenol (Isômero 2)	949	C7H8O	27821826	7,169	108	108
15,53	4,33	C2 Fenol (Isômero 1)	885	C8H10O	2610185	0,673	122	107
16,58	4,23	C2 Fenol (Isômero 2)	893	C8H10O	1352022	0,348	122	107
16,93	4,30	C2 Fenol (Isômero 3)	948	C8H10O	5111488	1,317	122	107
17,17	4,03	C2 Fenol (Isômero 4)	589	C8H10O	26970	0,007	122	107
17,63	4,32	C2 Fenol (Isômero 5)	939	C8H10O	6437065	1,659	122	107
17,98	4,52	C2 Fenol (Isômero 6)	890	C8H10O	1349646	0,348	122	107
18,57	4,52	C2 Fenol (Isômero 7)	861	C8H10O	3323070	0,856	122	107
18,10	4,47	C3 Fenol (Isômero 1)	790	C9H12O	266249	0,069	136	121
18,80	4,47	C3 Fenol (Isômero 2)	665	C9H12O	2104696	0,542	136	121
19,38	4,30	C3 Fenol (Isômero 3)	818	C9H12O	255295	0,066	136	107
19,62	4,35	C3 Fenol (Isômero 4)	862	C9H12O	1721018	0,443	136	121
19,73	4,68	C3 Fenol (Isômero 5)	860	C9H12O	157524	0,041	136	121
19,97	4,43	C3 Fenol (Isômero 6)	893	C9H12O	1048269	0,270	136	121
20,67	4,47	C3 Fenol (Isômero 7)	887	C9H12O	377676	0,097	136	121
20,90	4,60	C3 Fenol (Isômero 8)	866	C9H12O	180817	0,047	136	136
21,02	4,60	C3 Fenol (Isômero 9)	773	C9H12O	92949	0,024	136	121
22,07	4,90	C3 Fenol (Isômero 10)	625	C9H12O	134932	0,035	136	121
22,42	4,41	C4 Fenol (Isômero 1)	725	C10H14O	42425	0,011	150	135
24,05	4,68	C4 Fenol (Isômero 2)	691	C10H14O	50149	0,013	150	135
23,58	4,92	Propenil Fenol	801	C9H10O	1177173	0,303	134	133
23,70	5,90	Dimetóxi Fenol (Isômero 1)	954	C8H10O3	17025803	4,387	154	154
24,17	5,24	Dimetóxi Fenol (Isômero 2)	628	C8H10O3	687829	0,177	154	139
31,28	5,66	Dimetóxi Propenil Fenol (Isômero 1)	853	C11H14O3	835697	0,215	194	91

32,68	5,88	Dimetóxi Propenil Fenol (Isômero 2)	775	C11H14O3	321073	0,083	194	194
33,97	6,01	Dimetóxi Propenil Fenol (Isômero 3)	852	C11H14O3	2115925	0,545	194	194
19,62	4,40	Benzenodiol (Catecol)	897	C6H6O2	5725765	1,475	110	110
19,97	5,02	Benzenodiol (Resorcinol)	854	C6H6O2	280801	0,072	110	110
21,83	4,52	Metil Benzenodiol (Isômero 1)	737	C7H8O2	297211	0,077	124	78
21,95	4,48	Metil Benzenodiol (Isômero 2)	638	C7H8O2	411942	0,106	124	145
22,88	4,47	Metil Benzenodiol (Isômero 3)	727	C7H8O2	4891855	1,260	124	121
23,23	5,13	Metil Benzenodiol (Isômero 4)	740	C7H8O2	57158	0,015	124	124
15,07	4,08	C2 Benzenodiol (Isômero 1)	699	C8H10O2	6210	0,002	138	123
25,68	4,69	C2 Benzenodiol (Isômero 2)	566	C8H10O2	99943	0,026	138	123
20,90	5,33	Metóxi Benzenodiol	883	C7H8O3	2544104	0,656	140	97
14,95	4,58	Metóxi Fenol (Guaiacol)	954	C7H8O2	23745332	6,118	124	81
20,78	5,52	Metóxi Fenol (Mequinol)	687	C7H8O2	363355	0,094	124	109
17,98	4,55	Metil Metóxi Fenol (Isômero 1)	902	C8H10O2	1403140	0,362	138	123
18,22	4,63	Metil Metóxi Fenol (Isômero 2)	893	C8H10O2	927385	0,239	138	123
18,45	4,63	Metil Metóxi Fenol (Isômero 3)	946	C8H10O2	12326964	3,176	138	138
20,67	4,67	C2 Metóxi Fenol (Isômero 1)	732	C9H12O2	158309	0,041	152	137
21,25	4,67	C2 Metóxi Fenol (Isômero 2)	931	C9H12O2	11002494	2,835	152	137
24,17	4,59	C3 Metóxi Fenol (Isômero 1)	958	C10H14O2	1393713	0,359	166	137
24,40	4,74	C3 Metóxi Fenol (Isômero 2)	753	C10H14O2	32595	0,008	166	137
26,73	5,21	Propenil Metóxi Fenol (Eugenol) (Isôm. 1)	935	C10H12O2	4347772	1,120	164	164
23,82	4,86	Propenil Metóxi Fenol (Eugenol) (Isôm. 2)	882	C10H12O2	1406600	0,362	164	164
25,45	5,08	Propenil Metóxi Fenol (Eugenol) (Isôm. 3)	843	C10H12O2	805390	0,208	164	164
22,42	5,08	Metóxi Vinil Fenol	927	C9H10O2	5937727	1,530	150	135
23,35	5,32	Indanol	847	C9H10O	225275	0,058	134	133
26,73	5,47	Metil Indanol	590	C10H12O	74787	0,019	148	133
23,23	5,56	Indenol	830	C9H8O	73620	0,019	132	131
Fenóis			53 compostos			56,59%		
6,90	2,32	Tolueno	891	C7H8	361123	0,093	92	91
8,65	2,70	C2 Benzeno	912	C8H10	183182	0,047	106	91
20,55	3,58	C6 Benzeno	780	C12H18	10222	0,003	162	91
23,93	3,63	C7 Benzeno (Isômero 1)	857	C13H20	56651	0,015	176	91
24,17	3,69	C7 Benzeno (Isômero 2)	781	C10H14	43442	0,011	294	105
27,20	3,67	C8 Benzeno (Isômero 1)	828	C14H22	149934	0,039	190	91
27,32	3,74	C8 Benzeno (Isômero 2)	777	C12H18	54580	0,014	162	105
30,35	3,78	C9 Benzeno (Isômero 1)	824	C12H18	6320	0,002	162	105
30,23	3,72	C9 Benzeno (Isômero 2)	791	C15H24	58371	0,015	204	92
33,15	3,75	C10 Benzeno (Isômero 1)	813	C7H8	39778	0,010	92	92
33,27	3,82	C10 Benzeno (Isômero 2)	796	C12H18	9662	0,002	162	105
24,52	5,36	Bifenila	736	C12H10	411928	0,106	154	154
36,18	7,25	Fenantreno	784	C14H10	4478	0,001	178	178
30,70	6,19	Fluoreno	890	C13H10	83345	0,021	166	166
18,68	4,39	C2 Indano (Isômero 1)	729	C11H14	92953	0,024	146	131

24,98	6,08	C2 Indano (Isômero 1)	769	C11H14	5873	0,002	146	117
16,93	4,34	Metil Indeno	724	C10H10	787376	0,203	130	130
20,78	4,51	C2 Indeno (Isômero 1)	781	C11H12	58381	0,015	144	129
21,02	4,51	C2 Indeno (Isômero 2)	715	C11H12	238572	0,061	144	129
21,83	5,06	C2 Indeno (Isômero 2)	898	C11H10	1056819	0,272	142	142
24,40	4,53	C3 Indeno	668	C12H14	49408	0,013	158	143
18,10	5,03	Naftaleno	935	C10H8	395472	0,102	128	128
22,30	5,33	Metil Naftaleno	873	C11H10	416738	0,107	142	141
24,98	5,08	C2 Naftaleno (Isômero 1)	679	C12H12	142786	0,037	156	141
25,10	5,27	C2 Naftaleno (Isômero 2)	790	C12H12	18729	0,005	156	141
25,33	5,06	C2 Naftaleno (Isômero 3)	795	C12H12	82699	0,021	156	156
25,80	5,24	C2 Naftaleno (Isômero 4)	866	C12H12	300136	0,077	156	141
6,90	2,11	Metil Ciclohexadieno	724	C7H10	23703	0,006	94	79
8,07	2,37	C2 Ciclohexadieno	758	C8H12	78731	0,020	108	93
10,63	3,56	Metil Ciclopenteno	767	C6H10	10551	0,003	82	67
9,00	3,41	Heptadieno	733	C7H12	50470	0,013	96	55
27,90	2,87	Pentadeceno	800	C15H30	54266	0,014	212	55
30,82	2,92	Hexadeceno	823	C16H32	64095	0,017	224	55
33,15	3,02	Heptadeceno	875	C17H34	190900	0,049	238	55
57,53	4,41	Esqualeno	776	C30H50	99666	0,026	410	69
15,18	2,44	Dodecano	863	C12H26	165847	0,043	170	57
21,83	2,66	Tetradecano	858	C14H30	133905	0,035	198	57
28,13	2,77	Pentadecano	914	C15H32	269277	0,069	212	57
31,05	2,82	Hexadecano	872	C16H34	138379	0,036	226	57
33,73	2,88	Heptadecano	872	C17H36	197540	0,051	240	57
36,30	2,94	Octadecano	879	C18H38	104494	0,027	254	57
38,87	2,98	Nonadecano	868	C19H40	103738	0,027	268	57
41,20	3,04	Eicosano	870	C20H42	104984	0,027	282	57
43,53	3,08	Eneicosano	781	C21H44	82687	0,021	296	57
45,63	3,15	Docosano	885	C22H46	69331	0,018	310	57
47,73	3,21	Tricosano	831	C23H48	98057	0,025	324	57
49,72	3,26	Tetracosano	809	C24H50	61781	0,016	338	57
51,58	3,34	Pentacosano	778	C25H52	23027	0,006	352	57
53,45	3,40	Hexacosano	724	C26H54	14118	0,004	366	57
55,20	3,47	Heptacosano	691	C27H56	67.078	0,017	380	57
Hidrocarbonetos			50 compostos			1,89%		

(*) SIM = similaridade entre o espectro do pico da amostra e da biblioteca do equipamento

(**) PM = peso molecular

(***) IC = íon característico usado para identificar o composto

Tabela A2: Compostos tentativamente identificados na fração em hexano do bio-óleo da fibra de coco obtido por pirólise em reator de quartzo e caracterização por GC×GC/TOFMS (Amostra do Item 4.2.3.2)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	Sim.*	Formula	Area	Area %	PM**	IC***
40,38	3,79	Ácido Hexadecanóico (Palmítico)	695	C16H32O2	2037304	0,525	256	60
51,35	4,80	Ácido Octadecanedióico	659	C18H34O4	216126	0,337	314	55
Ácidos			2 compostos			0,86%		
27,32	4,60	Hidroxibenzoato de Metila	790	C11H14O4	12731	0,020	210	137
30,12	6,23	C1 Furancarboxilato de Metila	622	C6H6O3	101361	0,158	126	71
45,75	4,66	Benzoato de Octila (Isômero 1)	775	C15H22O2	39457	0,062	234	123
47,85	4,73	Benzoato de Octila (Isômero 2)	756	C15H22O2	27539	0,043	234	123
49,95	4,77	Benzoato de Octila (Isômero 3)	762	C15H22O2	70703	0,110	234	123
49,13	8,21	Hidróxi Metóxi Benzeno Acetato de Etila (Homovanilato de Etila)	768	C11H14O4	95485	0,149	210	137
33,50	6,00	Homovanilato de Etila (Isômero)	749	C11H14O4	86393	0,135	210	137
41,20	3,74	Butirato de Vinila	999	C6H10O2	54004	0,084	114	71
51,93	4,82	Benzoato de Pentila	688	C12H16O2	24792	0,039	192	123
31,40	5,42	Decanoato de Etila	733	C12H36O2	2618211	4,086	226	167
33,15	3,54	Decanoato de Propila	770	C13H24O2	27068	0,042	212	55
34,43	3,53	Tetradecanoato de Metila	848	C15H30O2	108660	0,170	242	74
37,00	3,57	Tetradecanoato de Etila	775	C16H32O2	26264	0,041	186	74
38,28	3,63	Tetradecanoato de Propila	756	C17H34O2	99294	0,155	212	55
39,45	3,63	Pentadecanoato de Metila	903	C16H32O2	2134286	3,33	214	74
41,08	3,59	Pentadecanoato de Etila	772	C17H34O2	25122	0,039	228	88
41,90	3,64	Pentadecanoato de Propila	850	C18H36O2	83739	0,131	228	74
42,95	3,73	Hexadecanoato de Metila	800	C17H34O2	525976	0,821	212	55
43,53	3,92	Linoleato de Metila	890	C19H34O2	2527906	3,946	268	55
44,12	3,70	Octadecanoato de Metila	860	C19H38O2	185556	0,290	242	74
45,40	4,24	Octadecatrienoato de Metila	823	C19H32O2	47928	0,075	294	67
47,27	3,83	Eneicosanoato de Metila	760	C22H44O2	54513	0,085	212	55
48,32	3,82	Docosanoato de Metila	798	C23H46O2	9238,3	0,014	200	74
52,17	3,94	Tetracosanoato de Metila	767	C25H50O2	14027	0,022	228	74
54,03	4,00	Pentacosanoato de Metila	820	C26H52O2	79524	0,124	242	74
55,78	4,07	Hexacosanoato de Metila	836	C27H54O2	143520	0,224	284	74
57,53	4,13	Heptacosanoato de Metila	755	C28H56O2	26036	0,041	284	74
59,17	4,21	Octacosanoato de Metila	781	C29H58O2	15984	0,025	172	74
Ésteres			28 compostos			14,46%		
6,78	2,03	C2 Butanol	776	C6H14O	9524,3	0,015	102	59
6,90	2,12	C1 Pentanol	715	C6H14O	63922	0,100	102	73
7,25	2,27	Hexanol	796	C6H14O	328986	0,513	102	55
7,37	2,28	Hexanol (Isômero)	809	C6H14O	137399	0,214	102	69
7,60	2,33	C1 Ciclopentanol	820	C6H12O	116109	0,181	100	71
8,18	2,64	C1 Ciclopentanol (Isômero)	741	C6H12O	37187	0,058	100	57
8,30	2,64	Octanol	785	C8H18O	32926	0,051	130	59

15,42	3,29	Nonanol	765	C9H18O	31627	0,049	142	57
19,85	4,27	C2 Pentenol	810	C7H14O	50862	0,079	114	71
25,92	4,20	Heptanol	723	C7H16O	24904	0,039	116	129
31,40	5,19	C2 Heptanol	657	C9H20O	91922	0,143	144	58
33,62	3,56	Dodecanol	751	C12H26O	40148	0,063	186	55
35,25	3,27	Dodecanol (Isômero)	834	C12H26O	24266	0,038	142	67
36,77	3,67	Dodecenol	888	C12H24O	41876	0,065	184	57
39,33	3,69	Dodecenol (Isômero)	889	C12H24O	102333	0,160	184	55
41,67	3,20	Tridecanol	791	C13H28O	5619,2	0,009	130	55
Álcoois			16 compostos			1,78%		
33,15	7,14	Hidróxi Dimetóxi Benzaldeído	867	C9H10O4	1511558	2,359	182	182
7,25	2,63	C1 Butenal	842	C5H8O	80842	0,126	84	55
34,20	3,60	Pentadecanal	905	C15H30O	143276	0,224	226	57
41,20	3,70	Heptadecanal	813	C17H34O	52463	0,082	128	57
44,00	3,80	Octadecanal	907	C18H36O	211252	0,330	226	55
48,32	3,89	Icosanal	875	C20H40O	122668	0,191	226	57
50,30	3,95	Eneicosanal	831	C21H42O	74287	0,116	226	57
50,30	4,70	Eneicosanal (Isômero)	827	C21H42O	183238	0,286	266	55
52,28	4,00	Docosanal	929	C22H44O	832568	1,299	226	57
54,03	4,09	Tricosanal	818	C23H46O	102764	0,160	226	82
54,15	4,06	Tetracosanal	900	C24H48O	213421	0,333	226	57
54,73	5,17	Tetracosanal (Isômero)	816	C24H48O	188008	0,293	266	55
55,90	4,14	Pentacosanal	892	C25H50O	217097	0,339	226	57
60,92	4,58	Heptacosanal	821	C27H54O	58529	0,091	226	57
64,65	6,05	Triacontanal	817	C30H60O	79862	0,125	226	57
Aldeídos			15 compostos			6,35%		
27,32	5,48	Anidrido Hexanóico	864	C12H22O3	12618	0,020	214	99
Anidridos			1 composto			0,02%		
9,70	3,66	Metil Ciclopentenona	757	C6H8O	14522	0,023	96	67
22,53	5,01	C1 Hidróxi Acetofenona	789	C9H10O2	18475	0,029	150	77
27,55	5,59	C1 Hidróxi Fenil Etanona	753	C9H10O2	16740	0,026	150	150
28,95	6,12	Fenil Pentenona	780	C11H12O	10773	0,017	160	117
29,30	6,24	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	835	C10H12O3	589485	0,920	180	137
30,23	5,25	Hidróxi Dimetóxi Fenil Etanona	709	C10H12O4	24727	0,039	196	181
30,23	5,90	Dimetóxi Acetofenona	707	C10H12O3	342457	0,535	180	180
30,23	6,47	Dimetóxi Fenil Etanona	824	C10H12O3	80926	0,126	180	165
30,35	6,59	C2 Dihidro Indenona	771	C11H12O	12026	0,019	160	117
30,58	6,35	Dimetóxi Fenil Acetona	780	C11H14O3	51371	0,080	194	151
30,82	6,46	C2 Benzopiranona	790	C11H10O2	30227	0,047	174	145
31,87	5,76	Hidróxi Metóxi Fenil Ciclopentenona	711	C12H12O2	77735	0,121	188	115
31,98	6,51	C2 Benzopiranona	769	C11H10O2	157329	0,246	174	145
32,45	6,78	C1 Hidróxi Naftalenodiona	600	C11H8O3	51725	0,081	188	63
32,68	6,87	C1 Hidróxi Naftalenodiona (Isômero)	659	C11H8O3	77959	0,122	188	63

32,80	6,23	Dimetóxi Propiofenona	802	C11H14O3	204015	0,318	194	165
34,67	0,19	C2 Benzopirana	674	C11H10O2	46625	0,073	174	145
34,78	6,01	C1 Acetilfuranona	757	C7H8O2	73619	0,115	124	109
35,48	6,09	Bifenil Etanona	780	C14H12O	38715	0,060	196	181
35,95	6,97	Trihidróxi Fenil Pentanona	682	C11H14O4	1396265	2,179	210	167
36,77	6,98	C3 Coumarinona	667	C12H12O2	14731	0,023	188	145
38,75	6,60	C5 Indanona	642	C14H18O	32297	0,050	202	202
7,25	2,35	Hexanona	769	C6H12O	412044	0,643	100	57
13,78	2,35	C2 Hexanona	824	C8H16O	66268	0,103	128	57
21,25	2,51	C2 Hexanona (Isômero)	751	C8H16O	7850,3	0,012	128	57
27,32	5,87	C1 Heptenona	752	C8H14O	7179,8	0,011	126	69
29,88	4,90	Undecanona	712	C11H22O	24116	0,038	170	59
30,47	4,84	C3 Octanona	854	C11H22O	18237	0,028	156	72
33,73	3,62	Dodecanona	772	C12H24O	58488	0,091	156	58
36,42	3,64	Tridecanona	830	C13H26O	219671	0,343	156	58
38,98	3,68	Tetradecanona	804	C14H28O	714652	1,115	156	58
41,32	3,73	Pentadecanona	756	C15H30O	22191	0,035	156	58
42,13	3,99	Pentadecanona (Isômero)	965	C15H30O	113323	0,177	84	69
43,65	3,77	Hexadecanona	830	C16H32O	14569	0,023	156	58
53,80	4,04	Icosanona	754	C20H40O	41851	0,065	282	59
55,55	4,12	Docosanona	754	C22H44O	49259	0,077	184	58
66,40	6,81	Hexacosanona	758	C26H52O	29625	0,046	282	59
Cetonas			37 compostos			8,06%		
26,03	5,34	Di acetil ribopirana	656	C9H14O7	221675	0,346	234	69
Derivados de Açúcares			1 composto			0,35%		
6,90	1,90	Metil Pirrolidina	809	C5H11N	46245	0,072	85	57
30,23	5,68	Metil Quinolinol	724	C10H9NO	58089	0,091	159	159
Nitrogenados			2 compostos			0,16%		
8,42	2,31	Vinilfurano	806	C6H6O	48430	0,076	94	94
38,98	3,61	C5 Furano	838	C9H14O	521834	0,814	180	81
44,93	7,62	C7 Furano	663	C11H18O	59608	0,093	110	81
49,37	4,48	C8 Furano	754	C12H20O	5220,1	0,008	138	81
28,72	5,96	Dibenzofurano	848	C12H8O	9855,8	0,015	168	168
32,45	6,13	C1 Dibenzofurano	837	C13H10O	46244	0,072	182	181
36,42	6,35	C2 Naftofurano	716	C14H12O	12477	0,019	196	196
36,53	6,41	C2 Naftofurano (Isômero)	724	C14H12O	103157	0,161	196	196
26,62	5,69	Trimetóxi benzeno	774	C9H12O3	1481572	2,312	168	168
29,07	5,52	Trimetóxitolueno	791	C10H14O3	4932115	7,698	182	167
29,88	5,30	C2 Metóxi Benzopirano	788	C12H14O2	29101	0,045	190	175
35,83	6,67	Dimetóxi Naftaleno	710	C12H12O2	103000	0,161	188	188
31,75	5,87	Xanteno	891	C13H10O	194975	0,304	182	181
32,57	6,32	C1 Xanteno	826	C14H12O	176726	0,276	182	181
38,05	5,84	C2 Xanteno (Isômero 1)	707	C15H14O	34544	0,054	210	195

38,63	6,16	C2 Xanteno (Isômero 2)	697	C15H14O	92555	0,144	210	210
39,10	6,29	C2 Xanteno (Isômero 3)	670	C15H14O	11282	0,018	210	195
Éteres			16 compostos			12,27%		
39,68	4,62	C3 Fenol	787	C9H12O	9326,1	0,015	136	107
23,82	5,77	Dimetóxi Fenol	835	C8H10O3	588657	0,919	154	154
31,28	5,69	Propenil Dimetóxi Fenol (Metóxi-Eugenol) (Isômero 1)	905	C11H14O3	2939255	4,588	194	91
33,15	6,21	Propenil Dimetóxi Fenol (Metóxi-Eugenol) (Isômero 2)	710	C11H14O3	192680	0,301	194	91
33,97	6,01	Propenil Dimetóxi Fenol (Metóxi-Eugenol) (Isômero 3)	846	C11H14O3	1668646	2,604	194	194
36,77	6,28	Propenil Dimetóxi Fenol (Metóxi-Eugenol) (Isômero 4)	715	C11H14O3	4520,7	0,007	194	194
25,45	5,08	PropenilMetóxi Fenol Eugenol(Isômero1)	843	C10H12O2	84076	0,131	164	77
26,73	5,20	PropenilMetóxi Fenol(Eugenol)(Isômero2)	918	C10H12O2	2639865	4,120	164	77
24,17	4,60	C3 Metóxi Fenol	821	C10H14O2	27262	0,043	166	137
51,58	7,74	C3 Metóxi Fenol (Isômero)	762	C10H14O2	155815	0,243	166	137
35,37	5,84	C2 Fluorenol	758	C15H14O	316543	0,494	210	195
36,07	6,25	C2 Fluorenol (Isômero)	666	C15H14O	36808	0,057	210	195
33,03	6,33	Hidróxifluoreno	788	C13H10O	104454	0,163	182	182
33,03	6,73	Metóxi Naftalenol	769	C11H10O2	23134	0,036	174	131
Fenóis			14 compostos			13,71%		
6,90	2,29	Tolueno	852	C7H8	1142250	1,783	92	91
8,65	2,70	C2 Benzeno	875	C8H10	166443	0,260	106	91
9,00	3,06	Estireno	798	C8H8	16394	0,026	104	104
29,77	6,33	C8 Benzeno	784	C14H22	40161	0,063	132	117
33,15	3,76	C10 Benzeno (Isômero 1)	803	C16H26	60470	0,094	176	92
33,27	3,82	C10 Benzeno (Isômero 2)	810	C16H26	19183	0,030	218	105
33,85	3,72	C10 Benzeno (Isômero 3)	892	C16H26	11744	0,018	136	105
34,08	3,71	C11 Benzeno (Isômero 1)	806	C17H28	27391	0,043	218	105
34,32	3,75	C11 Benzeno (Isômero 2)	632	C17H28	5808,9	0,009	232	105
35,95	3,89	C11 Benzeno (Isômero 3)	807	C17H28	94378	0,147	232	105
35,13	3,82	C12 Benzeno (Isômero 1)	801	C18H30	17605	0,027	246	119
35,83	3,83	C12 Benzeno (Isômero 2)	814	C18H30	48611	0,076	232	92
36,53	3,77	C12 Benzeno (Isômero 3)	819	C18H30	20001	0,031	174	105
38,52	3,85	C12 Benzeno (Isômero 4)	816	C18H30	83851	0,131	232	92
38,63	3,91	C12 Benzeno (Isômero 5)	823	C18H30	53324	0,083	162	105
39,10	3,81	C13 Benzeno (Isômero 1)	971	C19H32	23492	0,037	136	105
40,97	3,92	C13 Benzeno (Isômero 2)	797	C19H32	48975	0,076	232	92
41,08	3,98	C16 Benzeno	652	C23H40	16656	0,026	316	105
43,42	4,06	C20 Benzeno	632	C26H46	480132	0,749		105
45,63	4,03	C13 Fenil Benzeno	748	C25H36	78189	0,122	190	92
47,73	4,11	C19 Benzeno (Isômero 1)	793	C25H44	13661	0,021	148	92
49,83	4,16	C19 Benzeno (Isômero 2)	760	C25H44	17578	0,027	204	92
51,82	4,23	C19 Benzeno (Isômero 3)	614	C25H44	23456	0,037	162	92

30,70	6,20	Fluoreno	878	C13H10	123399	0,193	166	166
33,85	6,18	C1 Fluoreno (Isômero 1)	900	C14H12	446047	0,696	180	76
34,08	6,24	C1 Fluoreno (Isômero 2)	869	C14H12	202724	0,316	180	165
34,32	6,46	C1 Fluoreno (Isômero 3)	853	C14H12	172634	0,269	180	165
36,42	5,96	C2 Fluoreno (Isômero 1)	727	C15H14	7838,4	0,012	194	165
36,53	6,12	C2 Fluoreno (Isômero 2)	662	C15H14	29398	0,046	194	165
36,88	6,11	C2 Fluoreno (Isômero 3)	860	C15H14	113886	0,178	194	179
37,00	6,19	C2 Fluoreno (Isômero 4)	876	C15H14	110755	0,173	194	179
37,23	6,39	C2 Fluoreno (Isômero 5)	751	C15H14	51866	0,081	194	194
37,70	6,25	C2 Fluoreno (Isômero 6)	749	C15H14	27012	0,042	194	179
38,05	6,44	C2 Fluoreno (Isômero 7)	808	C15H14	53316	0,083	194	179
36,18	7,25	Fenantreno	930	C14H10	687068	1,072	178	178
36,42	7,22	C1 Fenantreno (Isômero 1)	887	C15H12	148295	0,231	178	178
38,98	7,08	C1 Fenantreno (Isômero 2)	848	C15H12	74586	0,116	192	192
39,22	7,13	C1 Fenantreno (Isômero 3)	910	C15H12	145725	0,227	192	192
39,10	6,41	Metóxi Fenantreno	657	C15H12O	5648,2	0,009	208	208
37,82	5,75	C4 Bifenila	728	C16H18	40549	0,063	210	195
34,32	5,87	C2 Dihidro Antraceno	826	C16H16	17744	0,028	208	179
38,98	6,21	C2 Antraceno	677	C16H18	25748	0,040	210	210
39,57	7,44	Fenil Indeno	841	C15H12	3607,3	0,006	192	192
40,85	7,30	Fenil Naftaleno	781	C16H12	46187	0,072	204	204
41,78	6,98	C2 Fenantreno (Isômero 1)	733	C16H14	9605,9	0,015	206	206
42,48	7,17	C2 Fenantreno (Isômero 2)	778	C16H14	61418	0,096	206	206
43,53	7,64	C2 Fenantreno (Isômero 3)	860	C16H14	221776	0,346	206	206
42,95	8,20	Pireno	907	C16H10	24941	0,039	202	202
44,12	8,83	Pireno (Isômero 1)	921	C16H10	95800	0,150	202	202
46,22	8,39	Benzofluoreno	839	C17H12	6356,8	0,010	216	215
47,27	8,91	C1 Pireno	782	C17H12	19606	0,031	216	216
6,90	2,08	Metil Ciclo Hexadieno	901	C7H10	123140	0,192	94	79
7,72	2,09	Trimetil Hexeno	792	C9H18	23781	0,037	126	57
33,15	3,02	C1 Hexadeceno (Isômero 1)	886	C17H34	118071	0,184	182	55
33,50	2,99	C1 Hexadeceno (Isômero 2)	844	C17H34	53935	0,084	126	55
33,85	3,01	Heptadeceno	809	C17H34	21815	0,034	168	55
36,18	3,03	C1 Heptadeceno	867	C18H36	138097	0,216	252	55
36,42	3,07	Octadeceno	798	C18H36	22550	0,035	154	55
38,98	3,11	Nonadeceno	857	C19H38	39378	0,061	252	55
40,15	3,95	Nonadecadieno	724	C19H36	21832	0,034	138	69
41,32	3,16	Eicoseno	804	C20H40	20117	0,031	396	55
43,30	3,21	Eneicoseno	885	C21H42	246250	0,384	280	55
43,88	3,28	Eneicoseno	812	C21H42	17081	0,027	354	55
45,75	3,28	C1 Eneicoseno	876	C22H44	27547	0,043	396	55
47,62	3,31	Docoseno (Isômero 1)	904	C22H44	414566	0,647	308	55
47,85	3,33	Docoseno (Isômero 2)	858	C22H44	20710	0,032	354	55

49,60	3,37	Tetracoseno (Isômero 1)	880	C24H48	229304	0,358	354	55
49,83	3,38	Tetracoseno (Isômero 2)	784	C24H48	14250	0,022	324	55
51,58	3,42	Pentacoseno	820	C25H50	111422	0,174	252	97
55,20	3,56	Heptacoseno	759	C27H54	61669	0,096	140	83
56,83	3,65	Octacoseno	834	C28H56	68705	0,107	354	57
57,53	4,41	Esqualeno (Isômero 1)	855	C30H50	359614	0,561	410	69
57,65	4,20	Esqualeno (Isômero 2)	785	C30H50	9524,1	0,015	278	57
60,92	6,11	C1 Etileno Nonadieno	677	C12H18	183468	0,286	162	91
21,83	2,66	Tetradecano	810	C14H30	26252	0,041	142	57
22,77	2,59	C1 Tridecano (Isômero 1)	846	C14H30	28226	0,044	170	57
23,00	2,61	C1 Tridecano (Isômero 2)	820	C14H30	16567	0,026	184	57
23,58	2,66	Tetradecano (Isômero 1)	819	C14H30	24186	0,038	256	57
24,17	2,69	Tetradecano (Isômero 2)	635	C14H30	7402,9	0,012	184	57
24,28	2,64	Tetradecano (Isômero 3)	871	C14H30	17930	0,028	192	57
25,10	2,71	Tetradecano (Isômero 4)	807	C14H30	42249	0,066	226	57
28,13	2,77	Pentadecano (Isômero 1)	816	C15H32	25536	0,040	184	57
29,30	2,68	Pentadecano (Isômero 2)	820	C15H32	30858	0,048	296	57
31,05	2,82	Hexadecano	854	C16H34	3141,5	0,005	142	57
33,73	2,88	Heptadecano	892	C17H36	114158	0,178	226	57
36,30	2,94	Octadecano (Isômero 1)	880	C18H38	319870	0,499	226	57
36,65	2,82	Octadecano (Isômero 2)	884	C18H38	31043	0,048	226	57
38,87	2,98	Nonadecano	890	C19H40	372776	0,582	254	57
41,20	3,04	Eicosano	899	C20H42	654137	1,021	254	57
43,53	3,09	Eneicosano	887	C21H44	527174	0,823	380	71
45,63	3,16	Docosano (Isômero 1)	927	C22H46	1240990	1,937	380	71
46,10	3,32	Docosano (Isômero 2)	804	C22H46	15288	0,024	270	71
47,73	3,21	Tricosano	915	C23H48	544269	0,849	380	57
49,72	3,27	Tetracosano	887	C24H50	254477	0,397	380	57
51,58	3,34	Pentacosano	845	C25H52	113401	0,177	268	71
53,45	3,40	Hexacosano	829	C26H54	108445	0,169	380	57
55,20	3,47	Heptacosano	851	C27H56	116051	0,181	380	57
56,95	3,53	Octacosano	820	C28H58	104697	0,163	184	57
58,58	3,61	Nonacosano	804	C29H60	95340	0,149	226	57
59,17	3,58	Triacontano	793	C30H62	10600	0,017	296	57
60,22	3,68	Entriacontano	831	C31H64	27490	0,043	380	71
Hidrocarbonetos			109 compostos			19,83%		
58,35	5,46	Hidróxi Pregnenona (Isômero 1)	655	C21H32O2	22763	0,036	316	55
61,73	6,92	Hidróxi Pregnenona (Isômero 2)	547	C21H32O2	99731	0,156	316	55
66,87	3,90	Hidróxi Pregnenona (Isômero 3)	668	C21H32O2	766243	1,196	316	57
58,93	5,41	Dihidro Stigmastandieno (Isômero 1)	657	C29H46	32407	0,051	394	55
59,75	5,55	Dihidro Stigmastandieno (Isômero 2)	729	C29H46	1181356	1,844	394	55
61,03	6,36	Dihidro Stigmastandieno (Isômero 3)	753	C29H46	272435	0,425	394	81
61,62	6,78	Colestadienol	739	C27H44O	315270	0,492	384	57

62,08	6,95	Stigmastandieno	770	C ₂₉ H ₄₈	4320889	6,744	396	91
65,35	2,92	Stigmasterol	780	C ₂₉ H ₄₈ O	803934	1,255	412	55
66,63	4,02	Sitosterol (Isômero 1)	746	C ₂₉ H ₅₀ O	5743371	8,964	414	55
66,75	4,11	Sitosterol (Isômero 2)	841	C ₂₉ H ₅₀ O	677317	1,057	414	57
Fitosteróis			11 compostos			22,22%		

(*) SIM = similaridade entre o espectro do pico da amostra e da biblioteca do equipamento

(**) PM = peso molecular

(***) IC = íon característico usado para identificar o composto

Tabela A3: Compostos tentativamente identificados na fração de éter acidificado do bio-óleo da fibra de coco obtido por pirólise em reator de quartzo e caracterização por GC×GC/TOFMS (Amostra do Item 4.2.3.3)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	Sim.*	Formula	Area	Area %	PM**	IC** *
17,86	4,31	Ácido Benzenocarboxílico	913	C ₇ H ₆ O ₂	1510956	2,136	122	77
22,41	5,74	Ácido C1 Furoico	553	C ₆ H ₆ O ₃	96384	0,136	126	126
32,33	6,72	Ácido Benzenoacético	654	C ₉ H ₁₀ O ₅	64607	0,091	198	93
33,03	4,06	Ácido Hidróxi Benzoico	665	C ₇ H ₆ O ₃	207609	0,294	138	121
30	3,57	Ácido Undecanoico	816	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	308363	0,436	186	60
35,36	3,69	Ácido Tetradecanoico (Mirístico)	811	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	285307	0,403	228	60
37,93	3,73	Ácido Pentadecanóico	751	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	50858	0,072	186	60
40,38	3,85	Ácido Hexadecanóico (Palmítico)	885	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	3391459	4,795	256	60
42,71	3,84	Ácido Heptadecanóico	598	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	56757	0,080	172	60
44,93	3,9	Ácido Octadecanóico (Estearico)	783	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	379697	0,537	256	60
44,35	4,17	Ácido Octadecenóico	862	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	2115378	2,991	226	83
54,73	4,24	Ácido Hexacosanóico	659	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	18137	0,026	256	60
56,48	4,31	Ácido Heptacosanóico	603	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	26379	0,037	228	60
Ácidos			13 compostos			12,06%		
10,16	3,21	Formiato de alila	794	C ₄ H ₆ O ₂	134214	0,190	86	57
14,25	3,14	Dimetoxi Acetato de Metila	622	C ₅ H ₁₀ O ₄	3432.9	0,005	134	75
14,48	4,64	Butirato de vinila	903	C ₆ H ₁₀ O ₂	385048	0,544	114	71
31,4	5,40	Decanoato de Etila	657	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	52597	0,074	226	167
39,45	3,62	Pentadecanoato de Metila	621	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	18339	0,026	186	74
41,08	3,59	Pentadecanoato de Etila	823	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	213674	0,302	228	88
43,53	3,90	Linoleato de Metila	675	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	44725	0,063	198	55
Ésteres			7 compostos			1,20%		
7,25	2,37	Hexanol	692	C ₆ H ₁₄ O	120191	0,170	102	59
8,76	2,95	Butenol (Isômero 1)	823	C ₄ H ₈ O	184553	0,261	72	57
9,23	3,08	Butenol (Isômero 2)	829	C ₄ H ₈ O	146004	0,206	72	57
10,05	3,16	C1 Butanol	864	C ₅ H ₁₂ O	75373	0,107	88	73
11,68	3,43	Metóxi Butanol	820	C ₅ H ₁₂ O ₂	142033	0,201	104	59
11,91	3,95	C1 Ciclopentenodiol	720	C ₆ H ₁₂ O ₂	82380	0,116	116	71
12,38	3,90	Butanol	892	C ₄ H ₁₀ O	46885	0,066	74	56
13,78	4,10	Hexenodiol	779	C ₆ H ₁₂ O ₂	453162	0,641	116	55

14,36	3,85	C2 Pentanol	634	C7H16O	132790	0,188	116	56
14,36	3,60	Octanol	642	C8H18O	24064	0,034	130	59
16,7	3,90	Metóxi Hexanol	660	C7H16O2	8688.6	0,012	132	56
17,75	4,60	Propeniloxi Propanol	760	C6H12O2	208468	0,295	116	59
18,45	4,65	C2 Hexenol	707	C8H16O	684272	0,967	128	73
21,13	4,93	C1 Octanol	717	C9H20O	52503	0,074	144	73
26,38	4,80	C2 Nonanol	606	C11H24O	69571	0,098	172	83
28,25	5,11	C4 Hexenol	681	C10H20O	793731	1,122	156	101
30,81	5,08	C2 Heptanol (Isômero 1)	609	C9H20O	89058	0,126	144	58
31,4	5,19	C2 Heptanol (Isômero 2)	638	C9H20O	2318295	3,278	144	57
32,68	4,82	C2 Heptanol (Isômero 3)	611	C9H20O	71169	0,101	144	59
37,58	4,83	C1 Nonanol	622	C10H22O	227497	0,322	130	101
Álcoois			20 compostos			8,39%		
33,15	7,11	Hidróxi Dimetóxi Benzaldeído	824	C9H10O4	184136	0,260	182	182
35,37	6,67	Hidróxi Metóxi Cinamaldeído	556	C10H10O3	159355	0,225	178	77
19,85	5,75	C1 Acetóxi Furaldeído	869	C8H8O4	1530218	2,163	168	126
21,72	5,00	Hidróxi Metil Furfuraldeído	832	C6H6O3	8125550	11,49	126	97
9,58	3,30	C2 Hidróxi Propionaldeído	624	C5H10O2	30584	0,043	102	56
13,32	3,66	Butanal	735	C4H8O	52829	0,075	72	72
14,48	4,96	Pentinal	796	C5H6O	127724	0,181	82	81
44,47	4,52	Octadecatrienal	733	C18H30O	81842	0,116	262	79
Aldeídos			9 compostos			14,59%		
7,95	3,04	Anidrido Propanoico	951	C8H14O3	92190	0,130	158	71
8,07	3,14	Anidrido Maleico	756	C4H2O3	390194	0,552	98	54
19,62	6,27	Anidrido Valerico	626	C10H18O3	301134	0,426	186	85
24,40	6,05	Anidrido Metacrílico	824	C8H10O3	39027	0,055	154	69
Anidridos			4 compostos			1,16%		
19,15	3,16	Hidróxi Metóxi Fenil Etanona	785	C9H10O3	2670786	3,776	166	151
21,25	5,24	Dihidróxi Acetofenona	683	C8H8O3	1334384	1,887	152	137
24,52	5,13	Dihidróxi Fenil Benzenona	619	C14H12O3	27300	0,039	228	137
26,85	5,27	Trihidróxi Fenil Etanona	712	C8H8O4	58190	0,082	168	153
30,23	5,88	Dimetóxi Acetofenona	609	C10H12O3	18958	0,027	180	180
30,82	6,07	Dihidróxi Metóxi Acetofenona	760	C9H10O4	302000	0,427	182	151
35,02	6,93	Hidróxi Dimetóxi Fenil Etanona	853	C10H12O4	170617	0,241	196	181
9,47	2,96	C1 Hidróxi Butanona	839	C5H10O2	82519	0,117	102	59
12,50	4,64	C1 Hexenona (Isômero 1)	632	C7H12O	88625	0,125	112	69
14,95	5,46	C1 Hexenona (Isômero 2)	664	C7H12O	53736	0,076	112	69
13,32	3,93	C1 Heptenona	807	C8H14O	359.27	0,001	126	57
16,00	3,70	Butanone	774	C4H8O	22042	0,031	72	72
16,35	5,54	C4 Pentanona	687	C9H18O	18753	0,027	142	57
16,47	4,53	Metóxi Pentanona	802	C6H12O2	334710	0,473	116	58
29,88	4,90	Undecanona	674	C11H22O	60824	0,086	170	59
7,13	2,95	Ciclopentanona	769	C5H8O	55439	0,078	84	55

10,40	3,77	Hidróxi Ciclopentenona	726	C5H6O2	14193	0,020	98	55
12,03	3,75	C2 Ciclobutanona	802	C6H10O	3342.0	0,005	98	56
13,08	4,31	C1 Ciclopentanediona	877	C6H8O2	970631	1,372	112	112
16,00	4,48	C2 Hidróxi Ciclopentenona	823	C7H10O2	656332	0,928	126	55
17,40	5,49	C1 Ciclopentanediona	533	C6H8O2	76102	0,108	112	69
19,03	4,50	C3 Hidróxi Ciclopentenona	753	C8H12O2	52419	0,074	140	55
10,87	3,84	C1 Furanodiona	801	C5H4O3	59375	0,084	112	68
12,62	3,93	Furanona	645	C4H4O2	1268.8	0,002	84	55
13,08	3,79	Furanona	610	C4H4O2	81570	0,115	84	55
14,13	4,13	C2 Hidróxi Furanona	737	C6H8O3	18676	0,026	128	57
16,47	6,56	Acetil Dihidro Furanona	876	C6H8O3	131815	0,186	128	85
19,15	6,58	C1 Hidróxi Furanona	699	C5H8O3	77825	0,110	116	85
22,30	4,23	Isocitrico Lactona	691	C6H6O6	35159	0,050	174	83
22,53	5,32	Coumaranona	679	C8H6O2	31245	0,044	134	78
16,12	4,96	C1 Hidróxi Piranona	795	C6H6O3	90201	0,128	126	126
16,93	4,77	C1 Dihidróxi Piranona (Isômero 1)	781	C6H8O4	55420	0,078	144	101
18,57	4,62	C1 Dihidróxi Piranona (Isômero 2)	601	C6H6O4	110127	0,156	142	142
Cetonas			33 compostos			11,00%		
18,57	6,23	1,4:3,6-Dianidro-à-d-glucopiranoose	741	C6H8O4	46085	0,065	144	69
19,15	6,2	1,4:3,6-Dianidro-à-d-glucopiranoose	877	C6H8O4	1480894	2,094	144	69
19,38	6,46	2,3-Anidro-d-galactosan	800	C6H8O4	335201	0,474	144	71
19,62	6,34	3,4-Anidro-d-galactosan	838	C6H8O4	876628	1,239	144	71
21,48	6,13	1,4:3,6-Dianidro-à-d-glucopiranoose	720	C6H8O4	72639	0,103	144	69
22,07	5,52	1,3-Di-O-acetil-à-à-d-ribopiranoose	599	C9H14O7	155256	0,220	234	69
29,65	6,69	1,6-Anidro-à-D-glucopiranoose (levoglucosano)	649	C6H10O5	59643	0,084	162	60
Derivados de Açúcares			7 compostos			4,29%		
14,72	4,22	Propenolóxi Propanol	806	C6H12O2	422538	0,597	116	59
14,02	3,84	Etóxi Buteno	775	C6H12O	152102	0,215	100	85
14,60	3,71	Propóxi Propeno	713	C6H12O	87186	0,123	100	58
14,95	4,84	Butóxi Buteno	631	C8H16O	14112	0,020	128	128
15,42	3,48	Metóxi Etóxi Eteno	749	C5H10O2	40854	0,058	102	58
16,47	3,88	Metóxi Hexanol	704	C7H16O2	15592	0,022	132	56
25,80	5,06	Metóxi Etóxi Eteno	744	C5H10O2	205911	0,291	102	58
20,67	4,61	C1 Fenóxi Benzeno	778	C13H12O	6622.2	0,009	184	91
20,67	5,79	Benzodioxol	606	C7H6O2	528.82	0,001	122	121
26,73	5,62	Trimetóxi Benzeno	755	C9H12O3	523277	0,740	168	168
12,85	4,75	Furano	806	C4H4O	82327	0,116	68	68
25,68	5,49	C1 Hidróxi Benzofurano	700	C9H8O2	2516.3	0,004	148	147
7,13	2,30	C1 Dihidro Pirano	844	C6H10O	818472	1,157	98	55
Éteres			15 compostos			3,35%		
11,80	3,68	Fenol	904	C8H10O3	558650	0,790	94	94
14,60	4,08	C1 Fenol	820	C10H12O2	262155	0,371	108	107

17,63	4,32	C2 Fenol (Isômero 1)	866	C10H14O	1505316	2,128	122	107
18,57	4,53	C2 Fenol (Isômero 2)	844	C10H14O2	134307	0,190	122	77
19,97	4,43	C3 Fenol (Isômero 1)	828	C8H10O2	29866	0,042	136	121
20,67	4,4	C3 Fenol (Isômero 2)	915	C8H8O3	83293	0,118	136	107
20,67	4,46	C3 Fenol (Isômero 3)	787	C10H12O2	23741	0,034	136	121
20,90	4,60	C3 Fenol (Isômero 4)	676	C10H14O	0.0000	0.0000	136	121
23,93	4,50	C4 Fenol (Isômero 1)	565	C10H12O2	4005	0,006	150	107
27,32	5,95	C4 Fenol (Isômero 2)	741	C10H12O2	130684	0,185	150	107
22,65	5,31	Indenol (Isômero 1)	567	C11H14O3	43129	0,061	134	134
23,35	5,32	Indenol (Isômero 2)	800	C11H14O3	40738	0,058	134	133
25,92	5,51	Hidróxi Acetofenona	507	C8H10O2	24693	0,035	136	121
26,50	5,33	Metilparabeno	874	C8H8O2	510848	0,722	152	121
27,55	5,49	Carbometóxi Fenol	899	C8H8O3	1521710	2,151	152	121
19,27	4,53	Benzenodiol (Catecol)	925	C8H8O3	7879280	11,14	110	110
21,13	4,79	C1 Benzenodiol (Isômero 1)	845	C9H10O3	89305	0,126	124	78
22,42	4,66	C1 Benzenodiol (Isômero 2)	746	C10H12O3	1814589	2,566	124	71
29,07	5,49	C4 Pirogalol	728	C9H10O4	166645	0,236	182	167
22,07	4,43	Álcool Salicílico	570	C10H14O3	2576.8	0,004	124	78
23,82	4,86	Eugenol	675	C8H10O3	56559	0,080	164	55
31,28	5,65	C3 Metóxi Eugenol (Isômero 1)	782	C10H12O3	122674	0,173	194	91
33,97	6,00	C3 Metóxi Eugenol (Isômero 2)	678	C11H14O3	19104	0,027	194	91
18,45	4,61	C1 Guaiacol	670	C8H10O3	485449	0,686	138	123
21,25	4,65	C2 Guaiacol	706	C9H10O4	117717	0,166	152	137
26,73	5,18	C3 Guaiacol	743	C8H8O3	215503	0,305	164	164
28,02	6,28	Acetil Guaiacol	876	C9H10O3	713711	1,009	166	151
19,97	5,02	Propóxi Fenol	806	C8H8O2	16886	0,024	152	110
20,90	5,31	Metóxi Resorcinol	814	C7H8O3	303147	0,429	140	125
25,45	4,77	C2 Resorcinol	581	C8H8O3	24704	0,035	138	123
23,70	5,89	Dimetóxi Fenol (Siringol)	952	C11H14O4	8176204	11,56	154	154
24,05	5,30	Dimetóxi Fenol	654	C10H14O	22599	0,032	154	154
24,17	4,59	C3 Dimetóxi Fenol	726	C8H10O3	14823	0,021	166	137
25,33	6,29	Vanilina	899	C10H14O2	1644699	2,325	152	151
28,83	5,95	Hidróxiacetil Metóxi Fenol	695	C9H10O3	30423	0,043	182	151
29,30	6,24	Guaiacilacetona	849	C10H14O3	1326828	1,876	180	137
35,95	6,96	Desaspidinol	659	C11H14O3	553994	0,783	210	167
Fenóis			37 compostos			40,63%		
6,90	2,33	Tolueno	698	C7H8	270994	0,383	92	91
8,65	2,70	C2 Benzeno	871	C8H10	146577	0,207	106	91
9,00	3,05	Estireno	715	C8H8	10646	0,015	104	104
7,13	2,32	Cicloheptatrieno	788	C7H8	280021	0,396	92	91
13,90	4,03	C3 Ciclohexano	732	C9H18	248488	0,351	126	69
39,92	4,00	Tetradeceno	708	C14H28	72269	0,102	196	55
43,42	4,07	Dodecatrieno	691	C12H20	49871	0,071	164	67

44,23	4,35	Octadecatrieno	841	C18H32	1045930	1,479	248	67
57,53	4,40	C2 Heptadieno	768	C9H16	17754	0,025	124	69
14,48	2,38	Decano	601	C10H22	67151	0,095	170	57
15,18	2,43	Undecano	688	C11H24	68528	0,097	156	57
15,65	2,46	C2 Undecano	584	C13H28	12136	0,017	184	57
21,83	2,66	C2 Undecano	655	C13H28	14129	0,020	184	57
23,00	2,62	C3 Decano	607	C13H28	13050	0,018	184	57
25,10	2,70	C2 Undecano	755	C13H28	19908	0,028	184	57
51,58	3,33	Pentacosano	649	C25H52	4520.7	0,006	198	57
53,45	3,40	Hexacosano	577	C26H54	7343.3	0,010	170	57
55,20	3,47	Heptacosano	635	C27H56	3856.9	0,005	380	57
56,95	3,53	Octacosano	557	C28H58	2705.1	0,004	282	57
Hidrocarbonetos			19 compostos			3,31%		

(*) SIM = similaridade entre o espectro do pico da amostra e da biblioteca do equipamento

(**) PM = peso molecular

(***) IC = íon característico usado para identificar o composto

Tabela A4: Compostos tentativamente identificados no extrato orgânico da fase aquosa do bio-óleo da fibra de coco, obtido por pirólise em reator de quartzo e caracterização por GC×GC/TOFMS (Amostra do Item 4.2.3.4)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	Sim.*	Formula	Area	Area %	PM**	IC***
14,72	4,02	Ácido Acetil Propiônico	837	C5H8O3	902008	0,347	116	56
40,38	3,79	Ácido Hexadecanóico (Palmítico)	744	C16H32O2	61383	0,024	256	60
Ácidos			2 compostos			0,37%		
12,38	5,34	Formiato de alila	912	C4H6O2	1249826	0,481	86	57
19,03	4,90	Butirato de vinila	706	C7H12O2	293382	0,113	128	71
Ésteres			2 compostos			0,59%		
7,13	3,20	Propanediol	918	C3H8O2	1241663	0,478	76	58
10,17	4,15	Butadienol	787	C4H6O	229864	0,088	70	70
15,30	6,22	Pentenol	936	C5H10O	101271	0,039	86	57
16,93	5,58	C1 Heptanol	739	C8H18O	10964	0,004	130	87
19,38	5,73	C2 Pentanol	742	C7H16O	3296.1	0,001	116	87
Álcoois			5 compostos			0,61%		
8,30	2,96	Butanedial	680	C4H6O2	15643	0,006	86	58
8,07	3,24	Furfural	899	C5H4O2	177903	0,068	96	96
15,42	5,38	Furandicarboxialdeído	818	C6H4O3	129991	0,050	124	124
20,08	6,13	Hidróxi Metil Furfuraldeído	882	C6H6O3	76413029	29,419	126	97
22,42	5,76	C1 Acetóxi Furaldeído	766	C8H8O4	31747	0,012	168	126
22,07	3,34	C2 Hidróxi Metóxi Benzaldeído	699	C10H12O3	4517984	1,739	180	180
Aldeídos			6 compostos			31,31%		
7,95	3,17	Anidrido Maleico	759	C4H2O3	1621480	0,624	98	54
10,75	3,91	Anidrido Propenóico	717	C6H6O3	49342	0,019	126	55
14,37	5,37	C1 Anidrido Butanóico	843	C10H18O3	136464	0,053	186	85

14,48	4,81	C1 Anidrido Propanóico	888	C8H14O3	2820900	1,086	158	71
Anidridos			4 compostos			1,78%		
13,78	5,06	C2 Heptanona	762	C9H18O	3277093	1,262	142	57
18,92	3,23	Hidróxi Metóxi Acetofenona	740	C9H10O3	21682747	8,348	166	151
29,07	5,49	Dihidróxi Metóxi Fenil Etanona	719	C9H10O4	43163	0,017	182	167
29,30	6,24	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	704	C10H12O3	31809	0,012	180	137
10,17	3,87	Hidróxi Ciclopentanona	891	C5H6O2	978202	0,377	98	55
13,08	4,33	C1 Ciclopentanodiona	882	C6H8O2	1114006	0,429	112	55
13,90	5,87	Ciclopentanona	732	C5H8O	21174	0,008	84	55
16,00	4,50	C2 Hidróxi Ciclopentenona	724	C7H10O2	32458	0,012	126	55
19,73	5,60	Ciclohexenona	573	C6H8O	20967	0,008	96	68
20,20	6,38	C2 Ciclobutanona	710	C6H10O	45091	0,017	98	56
11,33	4,33	Acetil Dihidro Furanona (Isômero 1)	887	C6H8O3	33984	0,013	128	85
16,47	6,60	Acetil Dihidro Furanona (Isômero 2)	824	C6H8O3	33922	0,013	128	85
14,25	4,13	C2 Hidróxi Furanona (Isômero 1)	875	C6H8O3	95487	0,037	128	57
14,95	4,86	C2 Hidróxi Furanona (Isômero 2)	739	C6H8O3	75322	0,029	128	128
19,03	6,75	C1 Hidróxi Dihidro Furanona	932	C5H8O3	21690363	8,351	116	85
19,50	6,05	C3 Dihidro Furanona	687	C7H12O2	83632	0,032	128	85
13,08	4,62	C1 Dihidro Piranona	711	C6H8O2	147651	0,057	112	55
16,00	5,05	C1Hidróxi Piranona	721	C6H6O3	332101	0,128	126	126
16,93	4,88	C1 Dihidróxi Dihidro Piranona	859	C6H8O4	3370839	1,298	144	101
18,45	4,72	C1 Dihidróxi Piranona	851	C6H6O4	310636	0,120	142	142
Cetonas			20 compostos			20,58%		
14,83	5,17	Anidro Dideoxi Hexopirranose	778	C6H10O3	115293	0,044	130	56
18,57	6,28	Dianidro Glucopirranose	820	C6H8O4	403360	0,155	144	69
19,27	6,24	Dianidro Glucopirranose	913	C6H8O4	11556090	4,449	144	69
19,73	6,36	Anidro Manosana	850	C6H10O5	9857317	3,795	162	71
20,55	6,63	Anidro Manosana	886	C6H8O4	518217	0,200	144	71
20,90	0,01	Anidro Galactosana	677	C6H8O4	36302	0,014	144	71
22,07	5,59	Diacetil Ribopirranose	648	C9H14O7	2682591	1,033	234	69
24,05	6,77	Anidro Galactosana	802	C6H8O4	65166	0,025	144	71
28,60	6,28	Anidro Galactofuranose	755	C6H10O5	67068	0,026	162	73
29,65	6,77	Anidro Glucopirranose (levoglucosana)	784	C6H10O5	1081253	0,416	162	60
31,28	6,79	Anidro Glucopirranose (levoglucosana)	684	C6H10O5	248125	0,096	162	73
Derivados de Açúcares			11 compostos			10,26%		
10,87	4,28	C1 Acetamida	775	C3H7NO	73838	0,028	73	73
11,10	4,15	Aminocarbonil Propenamida	711	C4H6N2O2	35384	0,014	114	55
12,15	4,67	C4 terc-Butilamina	755	C8H19N	4173697	1,607	129	58
16,12	5,27	Pirolidinona	787	C4H7NO	13225	0,005	85	85
16,82	6,00	C4 Nitrosamina	710	C4H10N2O	214918	0,083	102	56
17,17	6,32	Pirolidinediona	909	C4H5NO2	37252	0,014	99	56
Nitrogenados			6 compostos			1,75%		
12,85	4,78	Furano	866	C4H4O	76355	0,029	68	68

14,25	5,70	Dihidrofurano	789	C4H6O	17563	0,007	70	70
14,48	5,01	C1 Furano	699	C5H6O	1422053	0,547	82	81
15,07	3,83	Ácido Furanocarboxílico	849	C5H4O3	884176	0,340	112	112
15,18	4,81	Hidróxi Acetil Furano	732	C6H6O3	156869	0,060	126	95
19,38	4,77	Dihidro Benzofurano	675	C8H8O	88761	0,034	120	120
Éteres			6 compostos			1,02%		
11,68	3,73	Fenol	935	C6H6O	4292836	1,653	94	94
14,60	4,10	C1 Fenol	777	C7H8O	651459	0,251	108	107
17,63	4,34	C2 Fenol	803	C8H10O	204716	0,079	122	107
25,10	5,76	C3 Fenol	804	C9H12O	480490	0,185	136	107
31,87	4,44	Carboxifenol	846	C7H6O3	1406619	0,542	138	121
19,03	4,71	Benzenediol	945	C6H6O2	52634025	20,26	110	110
21,02	4,87	C1 Benzenediol (Isômero 1)	900	C7H8O2	1703426	0,656	124	78
22,07	4,85	C1 Benzenediol (Isômero 2)	921	C7H8O2	17385005	6,693	124	124
26,27	5,52	C2 Benzenediol (Isômero 1)	664	C8H10O2	87282	0,034	138	138
26,62	5,50	C2 Benzenediol (Isômero 2)	705	C8H10O2	94836	0,037	138	123
23,58	4,56	Hidroquinona	745	C6H6O2	616192	0,237	110	110
24,40	5,33	Metilresorcinol	735	C7H8O2	955253	0,368	124	124
18,45	4,62	Metilguaiacol	793	C8H10O2	36504	0,014	138	123
21,25	4,66	Etilguaiacol	865	C9H12O2	122740	0,047	152	137
26,73	5,20	Propenilguaiacol	771	C10H12O2	141025	0,054	164	164
19,85	5,11	Isopropoxi Fenol	811	C9H12O2	91240	0,035	152	110
22,42	5,08	Metóxi Vinilfenol	863	C9H10O2	70817	0,027	150	135
23,70	5,86	Siringol	846	C8H10O3	647531	0,249	154	154
24,05	5,32	Dimetóxi Fenol	670	C8H10O3	45247	0,017	154	154
Fenóis			19 compostos			31,46%		
8,65	2,71	C2 Benzeno	876	C8H10	121856	0,047	106	91
9,00	3,05	Estireno	693	C8H8	33062	0,013	104	104
26,73	5,63	Trimetóxi Benzeno	643	C9H12O3	54363	0,021	168	168
13,78	2,34	Decano	661	C10H22	24807	0,010	144	57
15,18	2,44	Undecano	752	C11H24	91898	0,035	156	57
15,65	2,47	C2 Undecano (Isômero 1)	583	C13H28	18984	0,007	184	57
21,83	2,67	C2 Undecano (Isômero 2)	784	C13H28	60400	0,023	184	57
23,12	2,63	C2 Undecano (Isômero 3)	561	C13H28	11015	0,004	184	57
25,10	2,71	C2 Undecano (Isômero 4)	718	C13H28	151953	0,059	184	57
28,13	2,77	Pentadecano	647	C15H32	2391	0,001	184	57
45,63	3,15	Docosano	719	C22H46	21146	0,008	170	57
47,73	3,21	Tricosano	596	C23H48	39720	0,015	184	57
49,72	3,27	Tetracosano	607	C24H50	12856	0,005	380	57
57,53	4,40	C2 Heptadieno	764	C9H16	15361	0,006	124	69
Hidrocarbonetos			14 compostos			0,25%		

(*) Sim = similaridade entre o espectro do pico da amostra e da biblioteca do equipamento

(**) PM = peso molecular

(***) IC = íon característico usado para identificar o composto

Tabela A5: Compostos tentativamente identificados no bio-óleo da fibra de coco obtido por pirólise em reator de aço inox e caracterização por GC×GC/TOFMS (Amostra do Item 4.3.2)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	Sim. ^a	Fórmula	Area %	LTPRI _{Calc} ^b	LTPRI _{Lit} ^c
26,47	3,31	C2 Ácido Benzoico	730	C9H10O2	0,02	1260,5	-
22,87	3,23	Ácido Benzenocarboxílico*	765	C7H6O2	0,29	1159,9	1159
33,97	3,62	Ácido 2-Metóxi-Benzóico*	794	C8H8O3	0,41	1491	1490
11,27	2,41	Ácido 2-Metil-Butanóico*	777	C5H10O2	0,05	837,7	846
10,97	10,97	Ácido 3-Metil-Butanóico*	871	C5H10O2	0,03	828,3	839
12,37	12,37	Ácido Pentanóico*	931	C5H10O2	0,12	872	879
15,87	15,87	Ácido Hexanóico*	889	C6H12O2	0,02	972,4	978
14,47	2,49	Ácido 3-Metil-Pentanóico*	628	C6H12O2	0,22	933,5	946
23,01	2,68	Ácido Octanóico*	720	C8H16O2	0,05	1165	1182
29,87	2,72	Ácido Decanóico*	810	C10H20O2	0,07	1360,8	1373
36,01	2,81	Ácido Dodecanóico*	906	C12H24O2	0,03	1560,2	1567
41,57	41,57	Ácido Tetradecanóico*	875	C14H28O2	0,03	1755,8	1763
46,67	46,67	Ácido Hexadecanóico*	885	C16H32O2	0,12	1958,6	1958
50,87	50,87	Ácido Oleico*	849	C18H34O2	0,12	2141,3	2140
Ácidos			14 compostos			1,6 %	
11,87	2,77	2-Furanmetanol*	892	C5H6O2	0,01	856,61	855
16,67	2,69	6-Metil-5-Hepten-2-ol*	692	C8H16O	0,54	994,66	994
32,87	2,51	Dodecanol*	795	C12H26O	0,02	1454,9	1466
Álcoois			3 compostos			0,6 %	
18,87	3,31	2-Hidróxi-Benzaldeído*	869	C7H6O2	0,60	1053,1	1057
19,77	3,34	3-Metil- Benzaldeído*	870	C8H8O	0,61	1076,8	1059
20,27	3,35	4-Metil- Benzaldeído*	860	C8H8O	0,09	1090	1079
22,67	3,27	2-Metil- Benzaldeído*	855	C8H8O	0,07	1154,5	1067
23,07	3,33	Hidróxi C1 Benzaldeído	832	C8H8O2	1,03	1165,3	-
24,97	3,39	Propenilóxi Benzaldeído	699	C10H10O2	0,61	1217,7	-
25,47	3,38	4-(1-Metil-Etil)- Benzaldeído*	626	C10H12O	0,17	1231,9	1239
27,07	3,96	Benzoacetaldéido	873	C8H8O	0,01	1277,9	-
29,97	3,67	C1 Benzenodicarboxaldeído	779	C9H8O2	0,28	1364,3	-
31,47	4,06	Vanilina*	906	C8H8O3	0,05	1410,6	1422
32,07	3,8	C3 Benzaldeído	727	C10H12O	0,23	1429,8	-
32,67	3,77	C1 Fenil Propenal (Isômero 1)	793	C10H10O	0,36	1449,1	-
32,97	3,77	C1 Fenil Propenal (Isômero 2)	784	C10H10O	0,23	1458,8	-
33,87	3,74	C2 Benzenodicarboxaldeído (Isômero 1)	767	C10H10O2	0,10	1487,8	-
34,47	3,76	C2 Benzenodicarboxaldeído (Isômero 2)	767	C10H10O2	0,04	1507,4	-
34,77	3,78	C2 Benzenodicarboxaldeído (Isômero 3)	779	C10H10O2	0,13	1517,4	-
34,27	3,78	(Z)-2-Metóxicinamalaldeído*	753	C10H10O2	0,08	1500,8	1505
35,77	3,6	C5 Benzaldeído	746	C12H16O	0,06	1550,7	-
28,17	3,77	5-Acetóximetil-2-Furaldeído*	831	C8H8O4	0,11	1309,8	1304,1
10,57	2,77	3-Furaldeído*	883	C5H4O2	0,03	816,01	815
11,27	2,92	Furfural*	951	C5H4O2	1,18	837,95	835

15,77	3,2	C1 Furfural	897	C6H6O2	0,89	969,91	-
16,07	3,26	5-Metil 2-Furfural*	701	C6H6O2	5,17	978,27	966
20,87	3,19	C2 Furfural	772	C7H8O2	0,59	1105,8	-
21,87	3,23	C1 Furanil Propionaldeído	713	C8H10O2	0,07	1132,9	-
25,27	4,12	Furanil Propenal	715	C7H6O2	0,03	1226,6	-
11,37	2,57	(E) 2-Hexenal*	892	C6H10O	0,12	840,89	850
12,47	2,91	(E,E) 2,4-Hexadienal*	841	C6H8O	0,17	875,42	879
14,57	2,67	Dihidropirancarboxaldeído	822	C6H8O2	0,02	936,35	-
38,77	4,17	Fluorencarboxaldeído	886	C13H10	0,04	1654,6	-
Aldeídos			30 compostos			13,2 %	
11,07	2,84	Anidrido maleico	744	C4H2O3	1,00	831,6	-
Anidrido			1 composto			1,0 %	
12,17	2,91	1-(Acetoxi)-2-Propanona*	893	C5H8O3	0,22	866,05	862
12,87	2,46	2-Heptanona*	887	C7H14O	0,09	887,68	887
16,67	2,59	2-Octanona*	896	C8H16O	0,02	994,62	990
20,37	2,64	2-Nonanona*	889	C9H18O	0,03	1092,3	1091
24,07	2,67	2-Decanona*	870	C10H20O	0,03	1192,1	1193,7
27,67	2,69	2-Undecanona*	863	C11H22O	0,01	1294,5	1291
34,17	2,74	Tridecanona*	886	C13H26O	0,07	1497	1505
40,07	2,79	2-Pentadecanona*	858	C15H30O	0,04	1700,2	1699
42,77	2,81	Hexadecanona*	832	C16H32O	0,01	1800,2	1800
45,37	2,84	2-Heptadecanona*	883	C17H34O	0,08	1904,4	1902
50,17	2,91	Nonadecanona*	745	C19H38O	0,02	2109,3	2106
9,97	2,3	2-Hexanona*	849	C6H12O	0,02	797,02	798
14,37	3,14	2,5-Hexanodiona*	907	C6H10O2	0,06	931,01	920
8,77	2,34	(E) 3-Penten-2-ona*	933	C5H8O	0,09	759,56	739
15,47	3	Pentanodiona	731	C5H8O2	0,29	961,49	-
17,97	2,95	C2 Hexenona (Isômero 1)	762	C8H12O	0,10	1029,3	-
20,67	3,4	C2 Hexenona (Isômero 2)	788	C8H14O	0,59	1100,5	-
22,47	3,62	C1 Heptenona	792	C8H14O	0,12	1149,3	-
10,07	2,65	Ciclopentanona*	952	C5H8O	0,18	800,33	797
11,47	2,67	2-Metil-Ciclopentanona*	814	C6H10O	0,08	844,06	847
11,67	2,7	3-Metil-Ciclopentanona*	905	C6H10O	0,23	850,33	847,6
13,37	2,95	Ciclohexanona*	904	C6H10O	0,02	903,16	896,8
14,87	2,84	C2 Ciclopentanona (Isômero 1)	877	C7H12O	0,17	944,75	-
15,57	2,97	C2 Ciclopentanona (Isômero 2)	716	C7H8O	0,16	964,25	-
15,57	2,89	3-Etil-Ciclopentanona*	876	C7H12O	0,14	964,21	967
18,47	2,9	2,2,6-Trimetil-Ciclohexanona*	777	C9H16O	0,03	1042,4	1035
20,97	3,4	C3 Ciclopentanona	785	C8H12O	0,04	1108,6	-
22,17	3,24	C2 Ciclohexanona	835	C8H12O	0,20	1141	-
22,17	3,37	Tetrahidropentalenona	765	C8H10O	0,05	1141	-
18,07	3,27	3-Metil-1,2-Ciclopentanediona*	905	C6H8O2	0,23	1032	1043
25,37	3,22	C4 Ciclopentanona	636	C9H14O	0,75	1229	-

11,27	3,03	2-Ciclopenten-1-ona*	933	C5H6O	0,95	838	834,9
12,97	3,19	2-Ciclopentene-1,4-diona*	847	C5H4O2	0,01	891,18	884
13,87	3	2-Metil-2-Ciclopenten-1-ona*	817	C6H8O	1,11	917,06	910
14,67	3,23	2-Ciclohexen-1-ona*	927	C6H8O	0,07	939,38	939
14,77	2,91	C2 Ciclopentenona (Isômero 1)	863	C7H10O	0,19	942,01	-
15,07	2,92	C2 Ciclopentenona (Isômero 2)	823	C7H10O	0,09	950,34	-
16,87	3,13	C2 Ciclopentenona (Isômero 3)	888	C7H10O	0,17	1000,4	-
15,17	3,08	3-Metil 2,5-Furandiona*	679	C5H4O3	0,04	953,2	949
15,87	3,3	3-Metil 2-Ciclopenten-1-ona*	924	C6H8O	1,05	972,73	973
16,27	3,28	C1 Ciclopentenona	961	C6H8O	0,02	983,83	-
17,07	3,14	C1 Ciclohexenona	816	C7H10O	0,69	1005,7	-
18,17	3,49	2-Ciclohexene-1,4-diona*	865	C6H6O2	0,07	1034,8	1032
18,27	2,95	1-(1-Ciclohexen-1-il)-Etanona*	842	C8H12O	0,06	1037,2	1023
18,57	3,26	2,3-Dimetil-2-Ciclopenten-1-ona*	887	C7H10O	2,93	1045,2	1052
19,47	3,06	C3 Ciclopentenona	853	C8H12O	0,21	1068,8	-
19,57	3,07	C2 Ciclohexenona	675	C8H12O	0,07	1071,4	-
19,87	3,16	C2 Hidroxi Ciclopentenona	823	C7H10O2	0,42	1079,3	-
20,07	3,37	3-Etil-2-Ciclopenten-1-one*	827	C7H10O	0,18	1084,7	1082
20,97	3,22	C2 Ciclohexadienona	732	C8H10O	0,55	1108,5	-
21,17	2,99	C4 Ciclopentenona	660	C9H14O	0,05	1113,8	-
21,47	3,43	C2 Ciclohexenona (Isômero 2)	748	C8H12O	0,17	1122,1	-
21,57	3,26	3-Etil-2-Hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona*	878	C7H10O2	0,23	1124,8	1140
21,67	3	C4 Ciclopentenona (Isômero 2)	719	C9H14O	0,10	1127,4	-
21,77	3,19	3,5,5-Trimetil 2-Ciclohexen-1-ona*	703	C9H14O	0,06	1130,1	1122
26,57	3,36	Hidroxietileno Ciclopentadienil Etanona	713	C9H10O2	0,20	1263,4	-
18,47	3,59	2-Hidroxi 3-Metil 2-Ciclopenten-1-ona*	831	C6H8O2	0,05	1042,7	1038
13,87	3,75	Butirolactona*	917	C4H6O2	0,16	917,41	915
12,37	2,96	5-Metil-2(3H)-Furanona*	765	C5H6O2	0,09	872,32	885
13,97	3,79	2(5H)-Furanona*	945	C4H4O2	0,15	920,2	915,6
14,87	3,53	5-Metil -2(5H)-Furanona*	869	C5H6O2	0,05	945,07	938
15,37	3,53	Dihidro-5-Metil-2(3H)-Furanona*	919	C5H8O2	0,03	958,96	954
16,37	3,66	3-Metil-2(5H)-Furanona*	898	C5H6O2	0,06	986,78	989
17,67	3,36	Tetrahidro Benzofurandiona	787	C8H8O3	0,01	1021,5	-
18,87	3,98	C1 (5H)-Furanona	897	C5H6O2	0,02	1053,4	-
19,17	3,58	5-Etildihidro -2(3H)-Furanona*	886	C6H10O2	0,03	1061,1	1056
21,77	4,23	Acetil Dihidrofuranona	893	C6H8O3	0,01	1130,6	-
26,57	3,68	C2 Dihidrobenzofurandiona	735	C10H8O3	0,03	1263,5	-
29,27	4,26	Acetil Dihidrofuranona (Isômero)	758	C6H8O3	0,03	1343,4	-
30,07	4,44	Isobenzofuranona	882	C8H6O2	0,01	1367,7	-
19,77	3,68	C2 Furanona	806	C6H8O2	0,07	1076,9	-
16,27	3,72	2H-Piran-2-ona*	911	C5H4O2	0,01	984,03	983
18,57	4,1	Dihidro Piranona	888	C5H6O2	traços	1045,6	-
21,37	3,56	3-Hidroxi-2-Metil-4H-Piran-4-ona(Maltol)*	863	C6H6O3	0,08	1119,5	1114

31,17	4,29	Dihidro Benzopiranona	867	C9H8O2	0,04	1401	-
33,07	4,48	2H-1-Benzopiran-2-ona*	917	C9H6O2	0,03	1462,4	1456
35,07	4,23	C1 2H-Benzopiranona	880	C10H8O2	0,09	1527,7	-
27,67	3,98	2,3-Dihidro-1H-Inden-1-ona*	953	C9H8O	0,34	1295,1	1307
27,97	3,19	C2 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 1)	702	C11H12O	0,03	1303,5	-
28,27	3,2	C2 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 2)	840	C11H12O	0,19	1312,6	-
28,67	3,19	C2 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 3)	808	C11H12O	0,37	1324,7	-
29,97	3,3	C2 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 4)	779	C11H12O	0,08	1364,1	-
28,47	3,74	C1 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 1)	871	C10H10O	0,09	1318,9	-
28,97	3,77	C1 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 2)	840	C10H10O	0,06	1334,1	-
30,07	3,84	C1 Indanona (Isômero 1)	829	C10H10O	0,18	1367,4	-
31,87	3,98	C1 Indanona (Isômero 2)	826	C10H10O	0,10	1423,4	-
31,47	3,91	C1 Indanona (Isômero 3)	790	C10H10O	0,06	1410,5	-
32,57	3,8	4-Metil-Indanona*	826	C10H10O	0,20	1445,9	1444
30,27	3,93	Hidroxi Indanona	818	C9H8O2	0,08	1373,5	-
30,47	3,64	Metoxi Indanona	690	C10H10O2	0,05	1379,4	-
30,47	4,16	(3H)-Isobenzofuranona	726	C10H12O	0,01	1379,7	-
30,77	3,6	C2 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 1)	663	C11H12O	0,19	1388,5	-
33,97	3,82	C2 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 2)	826	C11H12O	0,07	1491,1	-
34,97	3,95	C2 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 3)	801	C11H12O	0,06	1524,2	-
34,27	3,87	C2 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 4)	777	C11H12O	0,19	1500,8	-
31,07	3,53	C2 Fenil Etanona	704	C10H12O	0,09	1397,6	-
31,17	3,92	Hidroxi Fenil Etanona	857	C8H8O2	0,08	1400,8	-
30,57	3,14	C3 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 1)	810	C12H14O	0,06	1382,2	-
31,37	3,21	C3 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 2)	803	C12H14O	0,04	1406,9	-
31,67	3,18	C3 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 3)	834	C12H14O	0,05	1416,6	-
32,27	3,23	C3 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 4)	802	C12H14O	0,05	1435,9	-
32,97	3,29	C3 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 5)	771	C12H14O	0,02	1458,5	-
31,07	3,17	C3 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 6)	718	C12H14O	0,04	1397,4	-
35,07	3,81	Hidróxi Benzil Acetona	784	C10H10O2	0,13	1527,4	-
36,17	4,02	(2H)-Acenaftilenona (Isômero 1)	887	C12H8O	0,03	1564,2	-
36,47	4,07	(2H)-Acenaftilenona (Isômero 2)	749	C12H8O	0,06	1574,2	-
37,17	4,14	(2H)-Acenaftilenona (Isômero 3)	863	C12H8O	0,03	1597,6	-
36,97	3,75	Alil Hidróxi Acetofenona	729	C11H12O2	0,08	1590,7	-
36,27	3,83	1-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-Etanona*	740	C11H12O	0,09	1567,4	1546
17,07	3,07	Benzociclobutenona	908	C8H6O	0,82	1005,6	-
19,67	3,42	Acetofenona*	930	C8H8O	0,90	1074,2	1078
21,97	3,39	Benzyl metil cetona*	912	C9H10O	0,04	1135,6	1110,3
22,27	3,3	1-(3-metilfenil)-Etanona*	806	C9H10O	0,05	1143,7	1157
22,97	2,94	C1 Fenil Pentanona	797	C12H16O	0,01	1162,5	-
23,67	3,35	1-(2-metilfenil)-Ethanona*	878	C9H10O	0,44	1181,6	1170
24,17	3,38	1-(4-metilfenil)-Etanona*	841	C9H10O	0,47	1195,1	1190
27,37	3,35	C2 Fenil Etanona	711	C10H12O	0,61	1286,2	-

27,47	3,56	Dihidróxi Acetofenona	767	C8H8O3	0,14	1289,2	-
27,57	3,36	C1 Fenil Etanona	754	C9H10O	0,34	1291,9	-
28,97	3,21	C1 Fenil Butenona	707	C11H12O	0,12	1333,8	-
35,57	4,01	1-(4-hidróxi-3-metóxi-fenil)-2-Propanona*	825	C10H12O3	0,10	1544,2	1531,7
Cetonas			122 compostos			22,3 %	
25,07	3,99	1,4:3,6-Dianidro-à-d-glucopiranosose	836	C6H8O4	0,02	1220,8	-
Derivado de Açúcar			1 composto			traços	
16,47	3,14	4-oxo-Pentanoato de metila*	639	C6H10O3	0,06	989,32	981
21,57	2,59	Octanoato de metila*	893	C9H18O2	0,66	1124,5	1122
25,17	2,62	Nonanoato de metila*	788	C10H20O2	0,24	1223	1229,4
28,67	2,65	Decanoato de metila*	864	C10H20O2	0,01	1324,4	1324
34,97	2,7	Dodecanoato de metila*	908	C13H26O2	0,50	1523,5	1527
37,77	3,61	C4, Hexadienoato de metila	697	C12H18O4	traços	1618,6	-
39,37	2,75	Decanoato de propenila	775	C13H24O2	0,32	1675,2	-
40,77	2,74	Tetradecanoato de metila*	880	C15H30O2	0,18	1726,1	1719
45,87	2,822	Hexadecanoato de metila*	882	C17H34O2	0,01	1925,2	1926
50,07	2,97	Hexadecenoato de metila	885	C17H32O2	0,10	2104,8	-
50,57	2,88	C1 Tridecanoato de metila	882	C15H30O2	0,42	2127,5	-
19,37	3,15	Etanoato de fenila*	908	C8H8O2	0,46	1066,2	1068
20,77	3,19	Benzoato de metila*	863	C8H8O2	0,08	1103,1	1095
24,77	3,24	4-metil benzoato de metila*	771	C9H10O2	0,10	1211,9	1215
26,27	3,15	Butanoato de fenila	755	C10H12O2	0,01	1254,7	-
26,77	3,21	Acetato de etilfenila	879	C10H12O2	0,04	1269	-
30,67	3,62	4-Metóxi Benzoato de metila*	914	C9H10O3	traços	1385,5	1373
32,27	3,7	3-Hidróxi Benzoato de metila*	859	C8H8O3	0,02	1436,2	1415
32,97	4,02	4- Hidróxi Benzoato de metila*	819	C8H8O3	0,07	1458,9	1465
44,67	3,57	Éster <i>bis</i> (2-metilpropílico) do ácido benzeno-1,2-dicarboxílico*	882	C16H22O4	0,01	1876,7	1874,3
Ésteres			20 compostos			3,3 %	
14,07	2,85	Metóxi Benzeno*	885	C7H8O	0,39	922,55	920
17,47	2,9	1-Metóxi-3-Metil-Benzeno*	827	C8H10O	0,08	1016,1	1028
17,87	2,94	1-Metóxi-4-Metil-Benzeno*	901	C8H10O	0,13	1026,6	1024
21,57	2,98	C2 Metóxi Benzeno	651	C9H12O	0,09	1124,6	-
22,87	3,19	1-Etenil-4-Metóxi Benzeno*	628	C9H10O	0,55	1159,9	1154,4
25,07	2,9	2-Metóxi-4-Metil-1-(1-metiletil) Benzeno*	754	C11H16O	0,07	1220,3	1235
25,67	3,42	Metil Benzil Vinil Éter	715	C10H12O	0,39	1237,7	-
25,77	3,34	3,4-Dimetóxitolueno*	915	C9H12O2	0,66	1240,5	1230
27,27	3,64	Butóxi Benzeno	673	C10H14O	0,02	1283,5	-
29,07	4,32	Dihidro Benzodioxina	759	C8H8O2	0,01	1337,4	-
29,27	3,23	Metóxi Dihidro Naftaleno	798	C11H12O	0,13	1342,9	-
28,77	3,32	C2 Dimetóxi Benzeno (Isômero 1)	728	C10H14O2	0,13	1327,8	-
30,17	3,22	C2 Dimetóxi Benzeno (Isômero 2)	785	C10H14O2	0,09	1370,1	-
35,27	3,67	2,3,5-Trimetóxi Tolueno*	751	C10H14O3	0,16	1534	1527

38,57	3,86	4-Metil-Dibenzofurano*	907	C13H10O	0,09	1647,3	1639
38,97	3,87	9H-Xanteno*	863	C13H10O	0,17	1661,6	1661
13,47	2,85	Formiato de furfurila	873	C6H6O3	0,05	905,89	-
13,87	3,03	Acetilfurano*	955	C6H6O2	1,02	917,08	914
16,67	3	Acetóximetil Furano*	931	C7H8O3	0,26	994,81	991
17,37	3,12	2-Propionilfurano*	870	C7H8O2	0,06	1013,6	1019
18,47	3,21	2-Acetil-5-metilfurano*	933	C7H8O2	0,70	1042,5	1054
19,37	3,42	2-(Hidróxiacetil)furano*	728	C6H6O3	0,06	1066,3	1086,3
20,97	3,13	2-Metil-Benzofurano*	862	C9H8O	0,62	1108,5	1109
21,27	3,19	C1 Dihidro Benzofurano	749	C9H10O	1,03	1116,6	-
27,97	3,4	2,3-Dihidro-2-Metil-Benzofurano*	704	C9H10O	0,07	1303,6	1306
23,77	3,08	2-(2-Furanilmetil)-5-metil-Furano*	707	C10H10O2	0,07	1184,1	1195
24,07	3,16	Etil-2-Benzofurano*	673	C10H10O	0,17	1192,3	-
24,67	3,17	C2 Benzofurano (Isômero 2)	866	C10H10O	0,22	1209	-
24,77	3,16	C2 Benzofurano (Isômero 3)	814	C10H10O	0,50	1211,8	-
25,57	3,21	C2 Benzofurano (Isômero 4)	854	C10H10O	0,37	1234,7	-
26,17	3,27	C2 Benzofurano (Isômero 5)	801	C10H10O	0,10	1251,9	-
24,97	3,18	4,7-Dimetil-Benzofurano*	797	C8H8O	0,39	1217,6	1220,4
25,67	3,32	3-Fenil Furano*	794	C10H8O	0,50	1237,6	1238
26,07	3,62	Bifurano	754	C8H6O2	0,08	1249,2	-
29,17	3,78	Benzofuran, 7-metil-	872	C9H8O	0,20	1340,1	-
29,27	3,68	Benzodifurano	763	C9H6N2O	0,05	1343,1	-
29,77	3,66	C1 Hidróxi Benzofurano (Isômero 1)	693	C9H8O2	0,54	1358,2	-
31,67	3,74	C1 Hidróxi Benzofuran (Isômero 2)	836	C9H8O2	0,35	1416,9	-
28,77	3,56	C1 Hidróxi Benzofurano (Isômero 3)	753	C9H8O2	0,13	1327,9	-
31,37	3,79	C1 Hidróxi Benzofurano (Isômero 4)	790	C9H8O2	0,07	1407,2	-
35,57	3,88	Dibenzofurano*	914	C12H8O	0,28	1544,1	1526
37,27	3,766	C2 Metóxi Benzofurano	676	C11H12O2	0,00	1600,8	-
41,77	3,82	C2 Naftofurano	779	C14H12O	0,07	1763,8	-
Éteres			43 compostos			11,2 %	
16,17	3,129	Fenol*	883	C6H6O	0,31	981	981
18,87	3,13	2-Metil-Fenol*	918	C7H8O	4,53	1053	1052
20,07	3,03	4-Metil-Fenol*	878	C7H8O	0,19	1084,6	1075
20,07	3,14	3-Metil-Fenol*	660	C7H8O	0,10	1084,6	1084
21,07	3,2	2,6-Dimetil Fenol*	888	C8H10O	0,72	1111,2	1105,5
22,07	3,15	2-Etil-Fenol*	912	C8H10O	0,61	1138,2	1138
23,17	3,2	3-Etil-Fenol*	898	C8H10O	1,03	1168	1166
23,67	3,27	2,3-Dimetil-Fenol*	939	C8H10O	0,75	1181,5	1181
23,97	3,21	2-(1-Metiletil)-Fenol*	901	C9H12O	0,89	1189,6	1184
24,17	3,29	3,4-Dimetil-Fenol*	881	C8H10O	0,47	1195	1195,4
24,67	3,22	2,4,6-Trimetil-Fenol*	908	C9H12O	0,35	1209	1204,1
21,17	2,94	C3 Fenol	798	C9H12O	0,07	1113,8	-
24,67	3,36	C2 Acetato Fenol	858	C10H10O2	0,11	1209,1	-

25,17	3,14	2-Propil-Fenol*	858	C9H12O	0,53	1223,3	1224
25,37	3,17	2-Etil-5-Metil-Fenol*	714	C9H12O	0,96	1229	1236
25,77	3,21	2-Etil-6-Metil Fenol*	876	C9H12O	0,46	1240,4	1236
26,27	3,31	4-(2-Propenil) Fenol*	834	C9H10O	0,14	1254,8	1254
26,47	3,23	4- Propil Fenol*	927	C9H12O	0,33	1260,4	1260,4
26,97	3,29	2,3,5-Trimetil-Fenol*	894	C9H12O	0,45	1274,7	1274
28,07	3,43	3,4,5-Trimetil-Fenol*	819	C9H12O	0,12	1306,6	1320
28,27	3,16	2-Metil-5-(1-Metiletil)-Fenol*	721	C10H14O	0,10	1312,5	1298
28,37	3,19	C4 Fenol (Isômero 1)	823	C10H14O	0,12	1315,6	-
29,37	3,47	C4 Fenol (Isômero 2)	841	C9H10O	0,43	1346	-
29,47	3,23	C4 Fenol (Isômero 3)	757	C10H14O	0,15	1348,9	-
29,67	3,28	C4 Fenol (Isômero 4)	708	C10H14O	0,13	1355	-
28,57	3,44	4-(1-Metilpropil)-Fenol*	702	C10H14O	0,24	1321,8	1313,7
29,07	3,2	2-Metil-6-Propil Fenol*	738	C10H14O	0,09	1336,8	1320
29,87	3,23	2,3,5,6-tetrametil Fenol*	716	C10H14O	0,02	1361	1361
32,57	3,69	C1 Alil Fenol	780	C10H12O	0,15	1445,9	-
32,07	3,62	C1 Indanol	773	C10H12O	0,21	1429,7	-
28,77	3,64	2,3-dihidro-1H-Inden-5-ol*	860	C9H10O	0,44	1327,9	1335
29,47	3,635	Dihidro 1H-Indenol	907	C9H10O	traços	1349,1	-
29,97	3,82	1H-Indenol (Isômero 1)	842	C9H8O	0,28	1364,4	-
31,77	3,69	1H-Indenol (Isômero 2)	746	C9H8O	0,12	1420,1	-
35,27	3,94	o-Hidróxibifenila*	888	C12H10O	0,04	1534,2	1515
42,67	4,02	C2 Fenil Fenol	843	C14H12O	1,18	1797,3	-
26,37	3,07	1,2-Benzenediol*	781	C6H6O2	0,47	1257,5	1197
29,37	3,86	C1 Benzenediol (Isômero 1)	843	C7H8O2	0,91	1346,2	-
29,17	3,54	C1 Benzenediol (Isômero 2)	616	C7H8O2	0,07	1340	-
20,27	3,07	C1 Metóxi Fenol	701	C8H10O2	0,29	1089,8	-
20,47	3,31	2-Metóxi Fenol*	921	C7H8O2	1,35	1095,2	1095
24,07	3,28	2-Metóxi-4-Metil-Fenol*	838	C8H10O2	0,52	1192,3	1193
24,27	3,29	2-Metoxi-5-Metil-Fenol*	904	C8H10O2	1,21	1197,7	1201,7
26,77	3,27	C2 Metoxi Fenol	820	C9H12O2	0,39	1269	-
27,37	3,259	4-Etil-2-Metoxi-Fenol*	737	C9H12O2	0,62	1286,2	1282
28,57	3,47	2-Metoxi-4-Vinil Fenol*	919	C9H10O2	0,29	1321,8	1311
29,77	3,83	2,6-Dimetoxi-Fenol*	950	C8H10O3	0,78	1358,3	1367
30,07	3,36	2-Metoxi-3-(2-propenil)-Fenol*	896	C10H12O2	0,20	1367,2	1362
30,37	3,25	2-Metoxi-4-propil-Fenol*	913	C10H14O2	0,14	1376,2	1382
31,77	3,46	C3 Metóxi Fenol	877	C10H12O2	0,13	1419,9	-
33,07	3,52	2-Metoxi-4-(1-Propenil)-Fenol*	933	C10H12O2	0,60	1461,9	1452
33,07	3,85	5-Formilguaiacol*	749	C8H8O3	0,37	1462,1	1468,6
37,17	3,94	Acetovanilona	721	C9H10O3	0,05	1597,5	-
37,57	3,74	2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-Fenol*	862	C11H14O3	0,13	1611,5	1602
25,57	3,53	Isopropoxifenol	871	C9H12O2	0,16	1234,9	-
42,27	4,36	Desaspidinol	664	C11H14O4	0,07	1782,7	-

29,37	3,36	C1 Naftol (Isômero 1)	819	C11H10O	0,12	1346	-
29,87	3,37	C1 Naftol (Isômero 2)	729	C11H10O	0,04	1361,1	-
38,17	4,15	C1 Naftol (Isômero 3)	750	C11H10O	0,23	1633,2	-
38,97	4,3	C1 Naftalenol (Isômero 4)	785	C11H10O	0,08	1661,8	-
33,37	3,83	Dihidroxi Tetrahydro Naftaleno	804	C10H12O2	0,20	1471,7	-
35,07	4,17	1-Naftalenol*	884	C10H8O	0,04	1527,6	1510
35,37	4,19	2-Naftalenol*	927	C10H8O	0,06	1537,7	1520,5
33,47	3,82	Dihidro Naftalenol	790	C10H10O	0,08	1475	-
Fenóis			64 compostos			26,2 %	
20,67	2,22	Undecano	934	C11H24	0,03	1100	-
24,37	2,26	Dodecano	885	C12H26	0,03	1200	-
27,87	2,3	Tridecano	919	C13H28	0,10	1300	-
31,17	2,34	Tetradecano	925	C14H30	0,07	1400	-
34,27	2,37	Pentadecano	931	C15H32	0,13	1500	-
37,27	2,4	Hexadecano	927	C16H34	0,04	1600	-
40,07	2,43	Heptadecano	916	C17H36	0,03	1700	-
45,27	2,5	Nonadecano	890	C19H40	0,01	1900	-
47,67	2,54	Eicosano	898	C20H42	0,03	2000	-
49,97	2,57	Heneicosano	910	C21H44	0,01	2100	-
54,27	2,66	Tricosano	917	C23H48	0,01	2300	-
8,97	2,12	(E,E) 1,3,5-Heptatrieno*	896	C7H10	0,10	765,7	781
16,57	2,21	1-Deceno*	890	C10H20	0,02	991,67	993
20,37	2,28	Undeceno*	887	C11H22	0,03	1092,1	1092
21,77	2,83	(E,E) 2,6-Dimetil-1,3,5,7-octatetraeno*	698	C10H14	0,20	1130	1134
24,47	2,34	Dodeceno	884	C12H24	0,01	1202,9	-
26,27	2,48	Dodecadieno (Isômero 1)	793	C12H22	0,01	1254,4	-
26,47	2,49	Dodecadieno (Isômero 2)	821	C12H22	0,01	1260,1	-
27,57	2,36	Trideceno*	913	C13H26	0,07	1291,4	1290
27,97	2,37	(E) 2-Trideceno*	887	C13H26	0,01	1303	1305
30,87	2,39	(E) 5-Tetradeceno*	928	C14H28	0,11	1390,9	1391
31,67	2,42	Tetradeceno	876	C14H28	0,01	1416,2	-
33,07	2,56	Pentadeceno (Isômero 2)	815	C15H30	0,01	1461,4	-
34,07	2,42	Pentadeceno*	922	C15H30	0,07	1493,6	1492,3
34,37	2,44	Pentadeceno (Isômero 3)	823	C15H30	0,01	1503,4	-
34,77	2,45	Pentadeceno (Isômero 4)	841	C15H30	0,01	1516,7	-
36,87	2,46	2-Metil-1-Pentadeceno*	905	C16H32	0,02	1586,7	1587
37,07	2,45	Hexadeceno	915	C16H32	0,04	1593,3	-
37,37	2,46	(E)-2-Hexadeceno*	871	C16H32	traços	1603,6	1607
39,47	2,51	8-Heptadeceno*	862	C17H34	0,03	1678,6	1677
39,67	2,49	cis-8-Heptadeceno*	891	C17H34	0,03	1685,7	1666
39,87	2,48	Heptadeceno*	917	C17H34	0,02	1692,9	1673
40,87	2,44	Heptadeceno (Isômero 2)	864	C17H34	0,02	1729,6	-
42,57	2,52	1-Octadeceno*	903	C18H36	0,03	1792,6	1794

43,77	2,55	Octadeceno	816	C18H34	0,01	1840	-
45,07	2,55	Nonadeceno*	908	C19H38	0,01	1892	1892
49,87	2,62	1-Heneicoseno*	885	C21H42	0,01	2095,7	2089,1
52,07	2,66	1-Docoseno*	904	C22H44	0,03	2195,5	2195
54,17	2,71	Tricoseno*	910	C23H46	0,01	2295,3	2296
36,07	2,56	n-Nonilciclohexano*	850	C15H30	0,01	1560,1	1556
11,57	2,25	4-Etenil-Ciclohexeno*	875	C8H12	0,05	846,97	838,1
17,97	3,25	C3 Ciclopenteno	736	C8H14	0,26	1029,4	-
Hidrocarbonetos			42 compostos			1,7 %	
9,57	2,31	Tolueno*	747	C7H8	0,18	784,5	769
12,27	2,45	Etilbenzeno*	658	C8H10	0,07	868,9	864,1
12,47	2,46	p-Xileno*	936	C8H10	0,08	875,2	860
13,17	2,66	Estireno*	875	C8H8	0,19	897,1	897
13,27	2,57	o-Xileno*	895	C8H10	0,19	900,2	908
15,47	2,58	Propil-Benzeno*	825	C9H12	0,04	961,3	962
15,77	2,61	1-Etil-4-Metil-Benzeno*	920	C9H12	0,10	969,6	965,3
15,97	2,6	1,2,4-Trimetil-Benzeno*	927	C9H12	0,02	975,2	976
16,47	2,77	à-Metilestireno*	858	C9H10	0,07	989,1	987,9
16,47	2,68	1-Etil-2-Metil-Benzeno*	883	C9H12	0,06	989,1	994
16,97	2,69	1,3,5-Trimetil-Benzeno*	932	C9H12	0,08	1002,8	996
16,97	2,79	C3Benzeno (Isômero)	919	C9H10	0,50	1002,9	-
18,07	2,8	1,2,3-Trimetil-Benzeno*	913	C9H12	0,15	1031,8	1034
18,77	2,76	C4 Benzeno (Isômero 6)	865	C10H12	0,04	1050,2	-
18,97	2,69	1,4-Dietil-Benzeno*	895	C10H14	0,05	1055,5	1056
19,07	2,67	1-Metil-3-propil-Benzeno*	725	C10H14	0,06	1058,1	1065,3
19,27	2,68	Butil-Benzeno*	837	C10H14	0,12	1063,3	1068
19,67	2,73	C4 Benzeno (Isômero 7)	888	C10H14	0,04	1073,9	-
20,07	2,74	2-Etil-1,4-dimetil-Benzeno*	802	C10H14	0,04	1084,4	1086,9
20,37	2,76	2-Etil-1,3-dimetil-Benzeno*	834	C10H14	0,07	1092,3	1099,2
20,57	2,9	1-Metil-4-(1-Metiletenil)-Benzeno*	824	C10H12	0,05	1097,6	1094
20,77	2,84	C4 Benzeno (Isômero 8)	894	C10H12	0,08	1103	-
20,97	2,88	C1 propenil Benzeno (Isômero 1)	782	C10H12	0,03	1108,4	-
21,87	2,91	C1 propenil Benzeno (Isômero 2)	908	C10H12	0,11	1132,7	-
22,07	2,9	Butenil Benzeno	870	C10H12	0,05	1138,1	-
22,87	3,16	Butinil Benzene	933	C10H10	0,79	1159,9	-
19,77	2,71	1-Metil-4-propil-Benzeno*	847	C10H14	traços	1076,5	1061,3
23,37	2,77	Pentil-Benzeno*	840	C11H16	0,04	1173,2	1160,1
23,97	3,06	C1 Butinil Benzeno	782	C11H12	0,09	1189,5	-
25,97	3,06	C2 propenil Benzeno	680	C11H14	0,07	1246,1	-
23,67	2,79	C5 Benzeno (Isômero 1)	780	C11H16	0,01	1181,3	-
27,77	3,18	C5Benzeno (Isômero 2)	682	C11H14	0,08	1297,5	-
26,77	2,75	HexilBenzeno*	778	C12H18	0,01	1268,8	1260,9
29,77	3,57	C4 Etenil Benzene	709	C12H16	0,03	1358,2	-

32,37	3,77	C5 Metileno Benzeno	706	C12H16	0,08	1439,5	-
26,97	2,8	C6 Benzeno (Isômero 1)	863	C12H18	0,02	1274,5	-
30,37	2,83	C6 Benzene (Isômero 2)	829	C12H18	0,01	1376	-
33,67	2,84	C6 Benzeno (Isômero 3)	819	C12H18	0,01	1480,9	-
34,67	3,77	C6 Benzeno (Isômero 4)	666	C12H18	0,13	1514,1	-
36,77	2,87	C6 Benzeno (Isômero 5)	837	C12H18	0,01	1583,6	-
30,17	2,79	C7 Benzene	915	C13H20	0,03	1369,9	-
33,47	2,81	1-Octil Fenil*	904	C14H22	0,02	1474,4	1466,5
39,57	2,87	C8 Benzeno	843	C14H22	0,01	1682,4	-
39,77	2,89	C9 Benzeno	830	C15H24	0,01	1689,5	-
40,37	2,84	C11 Benzeno	806	C17H28	traços	1711,4	-
40,57	2,85	C12 Benzeno	833	C18H30	traços	1718,8	-
42,47	2,89	C13 Benzeno (Isômero 1)	834	C17H28	0,01	1789,1	-
42,57	2,93	C13 Benzeno (Isômero 2)	827	C12H18	traços	1792,9	-
18,67	2,95	Indano*	901	C9H10	0,05	1047,7	1051
18,97	3,09	Indeno*	897	C9H8	1,32	1055,6	1060
22,47	3,01	2,3-Dihidro-4-Metil-1H-Indeno*	887	C10H12	0,54	1149	1151,4
24,27	2,94	C2 Dihidro 1H-Indeno (Isômero 1)	847	C11H14	0,03	1197,6	-
26,57	3,06	C2 Dihidro 1H-Indeno (Isômero 2)	712	C11H14	0,03	1263,2	-
24,67	3,11	C2 1H-Indeno (Isômero 1)	902	C11H12	0,19	1209	-
26,37	3,19	C2 1H-Indeno (Isômero 2)	740	C11H12	0,39	1257,6	-
26,87	3,18	C2 1H-Indeno (Isômero 3)	874	C11H12	0,39	1271,8	-
27,07	3,21	C2 1H-Indeno (Isômero 4)	926	C11H12	0,37	1277,6	-
28,07	3,31	C2 1H-Indeno (Isômero 5)	891	C11H12	0,33	1306,6	-
27,77	3,4	Etileno 1H-Indeno	844	C11H10	0,07	1297,7	-
30,57	3,2	C3 Indeno (Isômero 1)	807	C12H14	0,04	1382,2	-
30,87	3,21	C3 Indeno (Isômero 2)	879	C12H14	0,04	1391,3	-
31,07	3,25	C3 Indeno (Isômero 3)	856	C12H14	0,07	1397,4	-
31,67	3,31	C3 1H-Indeno	802	C12H14	0,07	1416,6	-
27,47	3,4	Benzocicloheptatrieno	747	C11H10	0,34	1289,1	-
30,97	3,6	Bifenila*	945	C12H10	0,24	1394,6	1381,8
34,37	3,56	4-metil-1,1'-Bifenila*	885	C13H12	0,09	1504	1497,3
34,67	3,59	C1 Bifenila (Isômero 2)	893	C13H12	0,05	1514	-
23,17	3,17	1,2-Dihidro-Naftaleno*	880	C10H10	1,47	1168	1166
24,27	3,48	Naftaleno*	896	C10H8	1,81	1197,8	1208
26,87	3,14	C2 Tetrahidro Naftaleno	719	C11H12	0,29	1271,8	-
27,17	3,13	C1 Tetrahidro Naftaleno	706	C11H14	0,09	1280,4	-
28,27	3,47	1-Metil-Naftaleno*	907	C11H10	1,18	1312,7	1306,8
28,87	3,58	2-Metil-Naftaleno*	911	C11H10	0,45	1330,9	1315,3
31,57	3,46	1-Etil-Naftaleno*	885	C12H12	0,22	1413,5	1400
31,77	3,18	C3 Tetrahidro Naftaleno	707	C13H18	0,06	1419,8	-
31,87	3,47	2,6-Dimetil-Naftaleno*	884	C12H12	0,16	1423,2	1407,3
32,17	3,68	Etenil Naftaleno	740	C12H10	0,13	1433	-

32,37	3,55	2,3-Dimetil-Naftaleno*	920	C12H12	0,34	1439,3	1446
32,67	3,67	Acenafteno*	858	C12H10	0,32	1449,1	1468
33,07	3,61	1,2-Dimetil-Naftaleno*	856	C12H12	0,35	1461,9	1452,2
33,17	3,67	1,4-Dimetil-Naftaleno*	760	C12H12	0,12	1465,2	1447
33,57	3,69	1,8-Dimetil-Naftaleno*	814	C12H12	0,10	1478,1	1480
34,57	3,44	C3 Naftaleno (Isômero 4)	767	C13H14	0,03	1510,6	-
35,37	3,76	C3 Naftaleno (Isômero 5)	693	C13H12	0,18	1537,4	-
38,07	3,93	C3 Naftaleno (Isômero 6)	793	C13H12	0,06	1629,5	-
35,67	3,52	1,2,5-Trimetil-Naftaleno*	877	C13H14	0,06	1547,3	1556
36,37	3,59	1,4,6-Trimetil-Naftaleno*	894	C13H14	0,08	1570,6	1572
36,97	3,98	Fluoreno*	843	C13H10	0,09	1590,9	1587,9
37,57	4,01	1H-Fenaleno	862	C13H10	0,24	1611,6	-
39,47	4,06	C1 Furanil benzeno	934	C13H10O	0,10	1679,5	-
40,77	3,96	2-Metil-9H-Fluoreno*	881	C14H12	0,12	1726,9	1720
41,07	4,03	C1 9H-Fluoreno (Isômero 1)	893	C14H12	0,06	1738	-
41,37	4,12	C1 9H-Fluoreno (Isômero 2)	884	C14H12	0,03	1749,2	-
43,17	4,53	Fenantreno*	953	C14H10	0,18	1817,4	1794,1
43,47	4,49	Antraceno*	948	C14H10	0,13	1829,3	1806
43,87	3,97	C2 9H-Fluorene	857	C15H14	0,02	1845	-
46,07	4,43	1-Metil Fenantreno*	910	C15H12	0,02	1934,7	1944
46,27	4,47	1-Metil-Antraceno*	915	C15H12	0,03	1943	1934,8
46,47	4,45	C1 Fenantreno	918	C15H12	0,02	1951,3	-
46,77	4,72	4H-Ciclopentafenantreno	891	C15H10	0,03	1964	-
47,87	4,53	2-Fenilnaftaleno*	925	C16H12	0,04	2010,1	1987
50,17	5,01	Pireno*	922	C16H10	0,06	2110,9	2113,4
50,77	5,12	Pireno (Isômero 2)	912	C16H10	0,01	2138,3	-
51,47	5,31	Pireno (Isômero 3)	922	C16H10	0,06	2170,2	-
53,57	5,13	C1 Fluoranteno	879	C17H12	0,02	2268,6	-
Hidrocarbonetos aromáticos			105 compostos			17,5 %	
9,07	2,47	Piridina*	947	C5H5N	0,04	769	750
10,77	2,59	2-Metil-Piridina*	875	C6H7N	0,06	822,16	821
10,97	2,7	1-Metil-Pirazina*	911	C5H6N2	0,02	828,46	827
12,47	2,78	3-Meilyl-Piridina*	928	C6H7N	0,18	875,35	861
14,77	2,79	2,4-Dimetil-Piridina*	925	C7H9N	0,17	941,95	932
19,27	3,47	1-(1H-pirrol-2-il)-Etanona*	848	C6H7NO	0,07	1063,7	1065
20,87	3,24	C1 1H-Pirazol	819	C4H6N2	0,07	1105,8	-
21,47	3,36	C1 Benzoxazol	626	C8H7NO	0,19	1122,1	-
16,67	3,3	Benzonitrila*	947	C7H5N	0,27	994,95	987,9
22,37	3,74	Benzyl nitrila*	915	C8H7N	0,12	1146,6	1160
26,07	3,87	Benzenopropanonitrila*	916	C9H9N	0,06	1249,3	1242,6
26,27	3,82	Isoquinolina*	935	C9H7N	0,17	1255	1255
43,37	4,74	Benzo[h]quinolina*	912	C13H9N	0,02	1825,5	1805
35,67	4,28	Naftalenocarbonitrila	853	C11H7N	0,02	1547,7	-

Nitrogenados	14 compostos	1,4 %
---------------------	---------------------	--------------

^a Sim: similaridade entre o espectro do pico da amostra e da biblioteca do equipamento

^b LTPRI_{calc}: Índice de retenção calculado pelo Software Chromatof

^c LTPRI_{lit}: índice de retenção teórico referente à literatura (NIST)

* Identificação confirmada pelo LTPRI. A identificação dos demais compostos foi somente por comparação com os espectros da biblioteca do GC×GC/TOFMS (biblioteca Nist) e análise detalhada de cada espectro, não especificando as posições das ramificações e insaturações

Tabela A6: Compostos tentativamente identificados no bio-óleo da palha da cana-de-açúcar obtido por pirólise em reator de aço inox e caracterização por GC×GC/TOFMS (Amostra do Item 4.3.2)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	Sim. ^a	Fórmula	Area %	LTPRI _{Calc} ^b	LTPRI _{Lit} ^c
14,47	2,51	Ácido 3-Metil-Pentanóico*	730	C6H12O2	0,05	933,5	946
15,77	2,57	C3 Ácido Propanodióico	932	C6H10O4	0,17	969,6	-
22,97	2,68	Ácido Octanóico*	707	C8H16O2	0,11	1162,3	1182
26,47	2,7	Ácido Nonanóico*	710	C9H18O2	0,02	1260,2	1272
46,67	2,94	Ácido n-Hexadecanóico*	885	C16H32O2	0,08	1958,6	1958
Ácidos			5 compostos			0,4 %	
9,87	2,32	2-Penten-1-ol*	675	C5H10O	0,08	793,9	780
43,67	2,5	C3 Dodecanol (Isômero 1)	875	C15H32O	0,04	1836	-
43,97	2,51	C3 Dodecanol (Isômero 2)	877	C15H32O	0,07	1848	-
51,57	3,63	Nonadecanol*	849	C19H40O	0,03	2173,5	2156
11,87	2,77	2-Furanmethanol*	945	C5H6O2	0,74	856,6	855
30,37	2,82	C1 Benzenoetanol	839	C9H12O	0,02	1376	-
Álcoois			6 compostos			1,0 %	
12,67	2,94	(E,E)-2,4-Hexadienal*	810	C6H8O	0,02	881,68	879
19,07	3,02	Etenil Butenal	717	C6H8O	0,31	1058,2	-
11,27	2,9	3-Furaldeido*	941	C5H4O2	0,15	837,94	835
16,07	3,23	5-metil-2-Furancarboxaldeido*	889	C6H6O3	2,44	978,25	966
20,87	3,19	C2 Furaldeido	768	C7H8O2	0,33	1105,8	-
25,17	4,16	Furanil Propenal	786	C7H6O2	0,03	1223,7	-
14,57	2,68	Dihidro 2H-Pirancarboxaldeido	781	C6H8O2	0,08	936,35	-
20,27	3,37	4-Metil-Benzaldeido	838	C8H8O	0,06	1090	1079
22,67	3,29	C1 Benzaldeido (Isômero)	860	C8H8O	0,16	1154,5	-
25,47	3,37	4-(1-metiletil)-Benzaldeido*	628	C10H12O	0,37	1231,9	1239
26,07	3,28	C1 Fenil Propenal	755	C10H10O	0,21	1249	-
32,07	3,81	C3 Benzaldeido	772	C10H12O	0,05	1429,8	-
39,57	4	Bifenil Carboxaldeido	859	C13H10O	0,07	1683,1	-
38,77	4,16	Fluorenocarboxaldeido	885	C13H10	0,06	1654,6	-
Aldeídos			14 compostos			4,3 %	
9,37	2,52	Hidroxil Butanona	840	C4H8O2	0,10	778,4	-
11,87	2,4	5-Metil-2-Hexanona*	793	C7H14O	0,03	856,4	857
12,17	2,91	1-(acetiloxi)-2-Propanona*	898	C5H8O3	0,19	866	862
12,87	2,46	3-Heptanona*	768	C7H14O	0,04	887,7	887

12,97	2,49	2-Heptanona*	925	C7H14O	0,20	890,8	884
16,47	2,58	3-Octanona*	859	C8H16O	0,15	989,1	986
16,57	2,61	2-Octanona*	906	C8H16O	0,06	991,8	990
20,37	2,65	2-Nonanona*	913	C9H18O	0,09	1092,3	1091
23,87	2,66	3-Decanona*	935	C10H20O	0,01	1186,7	1195
24,07	2,67	2-Decanona*	870	C10H20O	0,03	1192,1	1193,7
27,47	2,68	3-Undecanona*	704	C11H22O	traços	1288,7	1298
27,67	2,7	2-Undecanona*	869	C10H20O	0,02	1294,5	1291
31,07	2,7	Dodecanone	854	C12H24O	0,02	1397,1	-
34,17	2,74	Tridecanona*	886	C13H26O	0,08	1497	1505
40,07	2,79	2-Pentadecanona*	858	C15H30O	0,04	1700,2	1699
45,37	2,84	2-Heptadecanona*	883	C17H34O	0,09	1904,4	1902
50,17	2,91	Nonadecanona*	745	C19H38O	0,02	2109,3	2106
8,77	2,34	3-Penten-2-ona*	759	C5H8O	0,30	759,6	739
20,67	3,39	(E,Z)-3,5-octadien-2-ona*	701	C7H8O2	0,32	1100,5	1096
20,67	3,42	C2 Hexenona	841	C8H14O	0,46	1100,5	-
20,97	3,23	C1 Metileno Hexenona	815	C8H12O	0,51	1108,5	-
23,77	2,78	Decenona	757	C10H18O	0,01	1184	-
27,37	2,79	Undecanona*	692	C8H14O	0,02	1285,9	1294
10,07	2,65	Ciclopentanona*	952	C5H8O	0,15	800,3	797
11,47	2,68	2-Metil-Ciclopentanona*	757	C6H10O	0,39	844,1	847
13,37	2,96	Ciclohexanona*	870	C6H10O	0,03	903,2	896,8
14,87	2,83	C2 Ciclopentanona	912	C7H12O	0,19	944,7	-
15,57	2,9	3-Etilciclopentanona*	865	C7H12O	0,10	964,2	967
18,07	3,27	3-Metil-1,2-Ciclopentanediona*	861	C6H8O2	0,16	1032	1043
18,47	2,92	2,2,6-Trimetil-Ciclohexanona*	829	C9H16O	0,06	1042,4	1035
20,97	3,39	C1 Etenil Ciclopentanona (Isômero 1)	773	C8H12O	0,14	1108,6	-
22,47	3,55	C1 Etenil Ciclopentanona (Isômero 2)	676	C8H12O	0,07	1149,2	-
22,07	3,29	Etilideno Ciclohexanona (Isômero 1)	833	C8H12O	0,54	1138,3	-
23,47	3,37	Etilideno Ciclohexanona (Isômero 2)	823	C8H12O	0,75	1176,2	-
22,47	3,63	Ciclohexil Etanona	705	C8H14O	0,11	1149,3	-
24,37	3,61	Tetrahydro (1H)-Pentalenona	647	C8H10O	0,62	1200,6	-
25,37	3,24	C1 Propilideno Ciclopentanona	698	C9H14O	0,66	1229	-
11,27	3,01	2-Ciclopenten-1-ona*	925	C5H6O	0,15	838	834,9
13,67	3,04	2-Metil-2-Ciclopenten-1-ona*	960	C6H8O	0,58	911,5	910
14,67	3,24	2-Ciclohexen-1-ona*	882	C6H8O	0,02	939,4	939
14,77	2,91	C2 Ciclopentenona (Isômero 1)	861	C7H10O	0,22	942	-
15,07	2,92	C2 Ciclopentenona (Isômero 2)	713	C7H10O	0,12	950,3	-
16,87	3,13	C2 Ciclopentenona (Isômero 3)	894	C7H10O	0,26	1000,4	-
15,87	3,31	3-Metil-2-Ciclopenten-1-ona*	954	C6H8O	0,52	972,7	973
17,07	3,14	C1 Ciclohexenona	833	C7H10O	0,46	1005,7	-
17,87	3,28	6-Metil-5,6-dihidropiran-2-ona*	818	C7H10O	0,11	1026,8	1043
18,17	3,51	2-Ciclohexeno-1,4-diona*	851	C6H6O2	0,05	1034,8	1032

18,27	2,99	1-(1-ciclohexen-1-il)-Etanona*	793	C8H12O	0,09	1037,2	1023
18,47	3,6	2-Hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona*	853	C6H8O2	0,02	1042,7	1038
18,57	3,28	2,3-Dimetil-2-Ciclopenten-1-ona*	891	C7H10O	0,86	1045,2	1052
18,87	3,1	3-(1-metiletil)-2-Ciclopenten-1-ona*	769	C8H12O	0,41	1053	1070
19,27	3,42	C1 Ciclohexenona	907	C7H10O	0,04	1063,7	-
19,47	3,08	C3 Ciclopentenona	859	C8H12O	0,21	1068,8	-
19,97	3,41	C2 Ciclopentenona	854	C7H10O	0,17	1082,1	-
21,37	3,47	C2 Ciclohexenona	667	C8H12O	0,06	1119,5	-
21,57	3,02	C4 Ciclopentenona	791	C9H14O	0,11	1124,7	-
21,57	3,27	3-Etil-2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona*	870	C7H10O2	0,18	1124,8	1140
21,77	3,17	3,5,5-Trimetil-2-Ciclohexen-1-ona*	817	C9H14O	0,06	1130,1	1122
24,17	3,21	4-(1-metiletil)-2-Ciclohexen-1-ona*	746	C9H14O	0,48	1195	1185
24,87	3,24	C3 Hidroxi Ciclopentenona	805	C8H12O2	0,25	1214,7	-
26,67	3,38	C3 Metileno Ciclopentenona	808	C9H12O	0,18	1266,2	-
28,37	3,26	C4 Hidroxi Ciclopentenona	848	C9H14O2	0,15	1315,6	-
13,77	3,06	1-(2-furanil)-Etanona*	920	C6H6O2	0,62	914,3	914
13,97	3,79	2(5H)-Furanona*	941	C4H4O2	0,07	920,2	915,6
14,77	3,56	5-Metil-2(5H)-Furanona*	898	C5H6O2	0,00	942,3	938
15,37	3,54	5-Metil-Dihidro-2(3H)-Furanona*	913	C5H8O2	0,01	959	954
16,27	3,69	3-Metil-2(5H)-Furanona*	833	C5H6O2	0,03	984,02	989
17,07	3,42	C2 Dihidro Furanona (Isômero 1)	890	C6H8O2	0,07	1005,8	-
20,17	3,78	C2 Dihidro Furanona (Isômero 2)	765	C6H8O2	0,02	1087,5	-
19,17	3,02	5-Etildihidro-2(3H)-Furanona*	886	C6H10O2	0,01	1061,1	1047
29,27	4,27	Acetil dihidro 2(3H)-Furanona	819	C6H8O3	0,01	1343,4	-
13,87	3,75	Butirolactona*	959	C4H6O2	0,07	917,4	915
17,57	3,01	Pantolactona	667	C6H10O3	0,12	1018,8	-
19,77	3,69	C2 2(5H)-furanona	798	C6H8O2	0,04	1076,9	-
19,67	3,42	Acetofenona*	948	C8H8O	0,32	1074,2	1078
21,97	3,4	C1 Benzil Cetona	864	C9H10O	0,13	1135,6	-
22,27	3,31	1-(2-metilfenil)-Etanona*	826	C9H10O	0,07	1143,7	1157
23,67	3,36	1-(3-metilfenil)-Etanona*	882	C9H10O	0,45	1181,6	1183
24,17	3,39	1-(4-metilfenil)-Etanona*	786	C9H10O	1,15	1195,1	1190
26,87	3,35	C2 Fenil Etanona (Isômero)	743	C10H12O	0,19	1271,9	-
31,07	3,53	C2 Fenil Etanona (Isômero 2)	758	C10H12O	0,12	1397,6	-
28,57	3,8	Isobenzofuranona	755	C8H6O2	0,19	1322	-
27,67	3,98	2,3-dihidro-1H-Inden-1-ona*	950	C9H8O	0,15	1295,1	1307
28,07	3,19	C2 Dihidro 1H-Inden-1-ona (Isômero2)	732	C11H12O	0,07	1306,5	-
28,27	3,2	C2 Dihidro 1H-Inden-1-ona (Isômero3)	725	C11H12O	0,18	1312,6	-
28,67	3,19	C2 Dihidro 1H-Inden-1-ona (Isômero4)	796	C11H12O	0,35	1324,7	-
28,57	3,73	C1 Dihidro 1H-Inden-1-ona (Isômero1)	844	C10H10O	0,14	1321,9	-
28,97	3,77	C1 Dihidro 1H-Inden-1-ona (Isômero2)	837	C10H10O	0,08	1334,1	-
31,07	3,17	C3 Dihidro 1H-Inden-1-ona (Isômero1)	667	C12H14O	0,12	1397,4	-
31,57	3,19	C3 Dihidro 1H-Inden-1-ona (Isômero2)	833	C12H14O	0,06	1413,3	-

30,07	3,84	C1 Indanona (Isômero 1)	855	C10H10O	0,12	1367,4	-
31,37	3,94	C1 Indanona (Isômero 2)	773	C10H10O	0,14	1407,3	-
34,67	3,19	C4 Dihidro 1-Indenona	790	C13H16O	0,01	1513,8	-
36,17	4,01	1(2H)-Acenaftilenona (Isômero 1)	879	C12H8O	0,08	1564,2	-
36,47	4,06	1(2H)-Acenaftilenona (Isômero 2)	781	C12H8O	0,03	1574,2	-
37,17	4,13	1(2H)-Acenaftilenona (Isômero 3)	839	C12H8O	0,03	1597,6	-
Cetonas			96 compostos			17,8 %	
24,97	4,06	1,4:3,6-Dianidro-à-d-glucopiranosose	863	C6H8O4	0,1	1218	-
Derivado de Açúcar			1 composto			0,1 %	
17,77	2,56	Heptanoato de Metila*	814	C8H16O2	0,02	1023,8	1023,9
19,37	3,16	Acetato de Fenila*	834	C8H8O2	0,13	1066,2	1068
20,77	3,2	Benzoato de Metila*	870	C8H8O2	0,17	1103,1	1095
21,57	2,6	Octanoato de Metila*	901	C9H18O2	0,01	1124,5	1122
24,67	3,37	Acetato de etilfenila (Isômero 1)	830	C10H10O2	0,13	1209,1	-
24,97	3,43	Acetato de etilfenila (Isômero 2)	866	C10H10O2	1,19	1217,7	-
26,77	3,22	Acetato de etilfenila (Isômero 3)	925	C10H12O2	0,29	1269	-
26,57	3,12	Acetato de etilfenila (Isômero 4)	749	C10H10O2	0,60	1263,2	-
25,17	2,63	Nonanoato de Metila*	855	C10H20O2	0,01	1223	1229,4
27,17	3,34	Benzenopropanoato de Metila*	632	C10H12O2	0,34	1280,5	1280
30,67	4,27	Hexanoato de vinil etila	767	C10H18O2	0,02	1385,8	-
45,87	2,822	Hexadecanoato de Metila*	882	C17H34O2	0,02	1925,2	1926
49,97	3,06	Octadecanoato de Metila	905	C19H34O2	0,05	2100,4	-
50,17	3,15	9,12,15-Octadecatrienoato de Metila*	893	C19H32O2	0,05	2109,5	2108
50,57	2,89	Tetradecanoato de Metila	868	C15H30O2	0,01	2127,5	-
Ésteres			15 compostos			3,0 %	
22,87	3,11	Metoxi Ciclohexadieno	622	C7H10O	0,66	1159,8	-
16,67	3,01	Acetoximetilfurano*	919	C7H8O3	0,17	994,81	991
18,47	3,22	2-Acetil-5-metilfurano*	905	C7H8O2	0,41	1042,5	1054
21,97	3,22	2-Metil-5-propionilfurano*	663	C8H10O2	0,02	1135,6	1151
26,37	3,07	2-Hexanoilfurano*	761	C10H14O2	0,29	1257,5	1239
20,97	3,15	2-Metil-Benzofurano*	895	C9H8O	0,27	1108,5	1109
21,17	3,14	C1 Benzofurano (Isômero)	893	C9H8O	0,72	1113,9	-
24,07	3,17	C2 Benzofurano (Isômero 1)	673	C10H10O	0,04	1192,3	-
24,67	3,18	C2 Benzofurano (Isômero 2)	881	C10H10O	0,53	1209	-
25,57	3,21	C2 Benzofurano (Isômero 3)	839	C10H10O	0,23	1234,7	-
26,17	3,28	C2 Benzofurano (Isômero 4)	759	C10H10O	0,13	1251,9	-
24,97	3,53	2,3-dihydro-Benzofurano*	673	C8H8O	2,77	1217,7	1223
25,27	3,19	4,7-dimetil-Benzofurano*	894	C10H10O	0,73	1226,1	1220,4
27,97	3,42	2,3-dihidro-2-metil-Benzofurano*	708	C9H10O	0,41	1303,6	1306
31,67	3,75	C1 Hidroxi benzofurano	791	C9H8O2	0,11	1416,9	-
35,57	3,87	Dibenzofurano*	894	C12H8O	0,15	1544,1	1526
17,87	2,95	1-metoxi-4-metil-Benzeno*	896	C8H10O	0,50	1026,6	1024
21,37	3,02	C2 Metoxi Benzeno (Isômero 1)	888	C9H12O	0,22	1119,3	-

22,87	3,2	1-etenil-4-metoxi-Benzeno*	882	C9H10O	0,66	1159,9	1154,4
25,07	2,94	2-metoxi-4-metil-1-(1-metiletil)Benzeno*	842	C11H16O	0,19	1220,3	1235
25,87	3,24	Etilenoxi Benzeno	705	C8H8O	0,29	1243,3	-
35,37	3,64	2,3,5-Trimetoxi-tolueno*	737	C10H14O3	0,11	1537,3	1527
38,57	3,86	4-metil-Dibenzofurano*	904	C13H10O	0,05	1647,3	1639
38,97	3,86	9H-Xanteno*	871	C13H10O	0,09	1661,6	1661
Éteres			24 compostos			9,8 %	
16,07	3,08	Fenol*	945	C6H6O	4,24	978,2	981
18,97	3,1	2-metil-Fenol*	734	C7H8O	3,98	1055,6	1052
19,57	3,12	4-metil-Fenol*	776	C7H8O	0,98	1071,4	1077
19,77	3,19	3-metil-Fenol*	876	C7H8O	2,53	1076,7	1084
21,17	3,2	2,6-dimetil-Fenol*	851	C8H10O	0,80	1113,9	1102,3
21,47	3	C3 Fenol	626	C9H12O	0,18	1122	-
22,07	3,16	2-etil-Fenol*	907	C8H10O	0,65	1138,2	1138
23,17	3,235	3-etil-Fenol*	886	C8H10O	0,44	1168	1166
23,67	3,28	2,3-dimetil-Fenol*	929	C8H10O	0,71	1181,5	1181
23,97	3,22	2-(1-metiletil)-Fenol*	914	C9H12O	0,20	1189,6	1184
24,17	3,3	3,4-dimetil-Fenol*	833	C8H10O	1,02	1195,1	1195,4
24,67	3,23	2,4,6-trimetil-Fenol*	910	C9H12O	0,29	1209	1204,1
25,37	3,18	2-etil-5-metil-Fenol*	799	C9H12O	0,66	1229	1236
25,77	3,26	2-etil-6-metil-Fenol*	850	C9H12O	1,42	1240,5	1236
26,47	3,31	4-Propil Fenol*	821	C9H12O	0,42	1260,5	1260,4
26,87	3,28	2,3,5-trimetil-Fenol*	896	C9H12O	0,32	1271,9	1274
28,17	3,42	3,4,5-trimetil-Fenol*	870	C9H12O	0,42	1309,6	1320
27,07	3,28	C3 Fenol (Isômero 7)	905	C9H12O	0,42	1277,6	-
27,87	3,23	C3 Fenol (Isômero 8)	871	C10H14O	0,06	1300,5	-
28,27	3,16	2-Metil-6-propil Fenol*	771	C10H14O	0,18	1312,5	1320
28,57	3,46	4-(1-metilpropil)-Fenol*	728	C10H14O	0,53	1321,8	1313,7
28,87	3,22	C4 Fenol (Isômero 3)	623	C10H14O	0,15	1330,7	-
29,37	3,47	Propenil Fenol	834	C9H10O	0,11	1346	-
32,57	3,69	C1 Alil Fenol	692	C10H12O	0,42	1445,9	-
26,97	3,79	Hidroquinona	803	C6H6O2	0,14	1275	-
29,37	3,86	C1 Benzenodiol	819	C7H8O2	0,10	1346,2	-
32,07	3,85	C2 Benzenodiol	759	C8H10O2	0,11	1429,8	-
28,77	3,64	2,3-dihidro-1H-Inden-5-ol*	865	C9H10O	0,68	1327,9	1335
29,47	3,63	Dihidro 1H-Indenol	885	C9H10O	0,09	1349,1	-
29,97	3,82	1H-Indenol (Isômero 1)	876	C9H8O	0,26	1364,4	-
31,77	3,68	1H-Indenol (Isômero 2)	770	C9H8O	0,05	1420,1	-
32,07	3,62	C1 Indanol	785	C10H12O	0,12	1429,7	-
20,47	3,32	2-metoxi-Fenol*	924	C7H8O2	1,48	1095,2	1095
23,77	3,27	2-metoxi-3-metil-Fenol*	749	C8H10O2	0,09	1184,2	1192
24,27	3,3	2-metoxi-5-metil-Fenol*	873	C8H10O2	0,42	1197,8	1201,7
27,37	3,28	4-etil-2-metoxi-Fenol*	915	C9H12O2	0,95	1286,2	1282

28,57	3,49	2-Metoxi-4-vinil Fenol*	933	C9H10O2	0,79	1321,8	1311
29,77	3,82	2,6-dimetoxi-Fenol*	941	C8H10O3	0,46	1358,3	1367
30,07	3,36	Eugenol*	824	C10H12O2	0,12	1367,2	1362
30,37	3,24	2-metoxi-4-propil-Fenol*	695	C10H14O2	0,30	1376,2	1382
32,87	3,71	4-metil-2,6-dimetoxi Fenol*	735	C9H12O3	0,14	1455,6	1447,5
33,07	3,51	2-metoxi-4-(1-propenil)-(Z)-Fenol*	918	C10H12O2	0,32	1461,9	1452
35,57	4	Guaicilcetona*	817	C10H12O3	0,19	1544,2	1531,7
33,37	3,83	Dihidroxi Tetrahydro Naftalenol	785	C10H10O	0,11	1471,7	-
35,07	4,16	1-Naftalenol*	894	C10H8O	0,06	1527,6	1510
35,37	4,18	2-Naftalenol*	931	C10H8O	0,10	1537,6	1520,5
29,87	3,37	C1 Naftalenol	756	C11H10O	0,20	1361,1	-
29,37	3,36	C1 Naftol (Isômero 1)	792	C11H10O	0,11	1346	-
38,17	4,15	C1 Naftol (Isômero 2)	745	C11H10O	0,08	1633,2	-
38,47	4,16	C1 Naftol (Isômero 3)	792	C11H10O	0,02	1643,9	-
Fenóis			50 compostos			28,6 %	
16,87	2,17	Decano	914	C10H22	0,02	999,98	-
20,67	2,24	Undecano	936	C11H24	0,04	1100	-
24,27	2,28	Dodecano	894	C12H26	0,06	1197,3	-
24,87	2,25	2,6-dimetil-Undecano*	844	C13H28	0,03	1214,3	1213,6
26,87	2,25	C3 Octano	929	C11H24	0,02	1271,4	-
27,87	2,31	Tridecano	924	C13H28	0,10	1300	-
30,37	2,29	C3 Dodecano	893	C15H32	0,02	1375,7	-
31,17	2,34	Tetradecano	934	C14H30	0,10	1400	-
34,27	2,37	Pentadecano	933	C15H32	0,14	1500	-
38,67	2,36	C3 Decano	898	C13H28	0,03	1649,9	-
40,07	2,43	Heptadecano	916	C17H36	0,03	1700	-
42,67	2,48	Octadecano	914	C16H34	0,03	1796,3	-
45,27	2,5	Nonadecano	890	C19H40	0,01	1900	-
47,67	2,54	Eicosano	907	C20H42	0,05	2000	-
49,97	2,57	Heneicosano	910	C21H44	0,01	2100	-
52,17	2,62	Docosano	908	C27H56	0,02	2200	-
54,27	2,67	Tricosano	913	C23H48	0,02	2300	-
56,27	2,71	Tetracosano	890	C24H50	0,01	2395,2	-
8,97	2,12	(E,E)-1,3,5-Heptatrieno*	906	C7H10	0,24	765,7	781
16,57	2,23	1-Deceno*	899	C11H22	0,03	991,7	993
20,37	2,28	Undeceno*	887	C11H22	0,03	1092,1	1092
21,77	2,85	E,E-2,6-Dimetil-1,3,5,7-octatetraeno*	812	C10H14	0,25	1130	1134
23,77	2,39	Dodecadieno	889	C12H22	0,01	1183,8	-
24,07	2,33	Dodeceno	909	C10H20	0,08	1191,9	-
24,47	2,34	(E)-3-Dodecene*	910	C12H24	0,02	1202,9	1211
26,27	2,49	Dodecadieno	794	C12H22	0,01	1254,4	-
27,27	2,42	Undecadieno	908	C11H20	0,01	1282,9	-
27,57	2,36	Trideceno*	913	C13H26	0,08	1291,4	1290

28,37	2,39	Trideceno	904	C13H26	0,01	1315,2	-
30,67	2,44	Tetradecadieno	858	C14H26	0,02	1384,9	-
30,87	2,39	(E)-5-Tetradeceno*	928	C14H28	0,12	1390,9	1391
31,27	2,4	Tetradeceno (Isômero)	903	C14H28	0,02	1403,2	-
31,67	2,42	Dodeceno	886	C12H24	0,01	1416,2	-
32,97	2,57	C3 Undecatrieno	804	C14H24	0,01	1458,2	-
33,17	2,3	C4 Decatrieno	881	C21H44	0,04	1464,5	-
33,27	2,58	C3 Undecatriene	812	C14H24	0,01	1467,8	-
34,07	2,41	Tetradeceno	924	C14H28	0,13	1493,6	-
34,77	2,45	Trideceno	879	C13H26	0,01	1516,7	-
36,87	2,46	2-metil-1-Pentadeceno*	905	C16H32	0,02	1586,7	1587
37,07	2,44	Hexadeceno	914	C16H32	0,08	1593,3	-
37,37	2,46	(E)-2-Hexadeceno*	871	C16H32	0,00	1603,6	1607
39,47	2,51	8-Heptadeceno*	862	C17H34	0,04	1678,6	1677
39,67	2,49	cis-8-Heptadeceno*	891	C17H34	0,03	1685,7	1666
39,87	2,48	Heptadeceno*	917	C17H34	0,02	1692,9	1673
40,87	2,45	Undeceno (Isômero 1)	875	C12H24	0,07	1729,6	-
41,17	2,46	Undeceno (Isômero 2)	830	C12H24	0,01	1740,7	-
42,57	2,52	1-Octadeceno*	903	C18H36	0,03	1792,6	1794
43,77	2,57	Octadeceno (Isômero 1)	847	C18H34	0,34	1840,1	-
44,37	2,59	Octadeceno (Isômero 2)	841	C18H34	0,03	1864,1	-
45,07	2,55	Nonadeceno*	908	C19H38	0,01	1892	1892
49,87	2,62	1-Heneicosano*	885	C21H42	0,01	2095,7	2089,1
52,07	2,66	1-Docoseno*	904	C22H44	0,03	2195,5	2195
54,17	2,71	Tricoseno*	910	C23H46	0,01	2295,3	2296
56,17	2,76	Tetracoseno*	902	C24H48	0,01	2390,5	2390,2
11,57	2,26	4-etil-Ciclohexeno*	873	C8H12	0,04	847	838,1
12,27	2,32	C2 Ciclohexadieno	845	C8H12	0,32	868,9	-
23,87	3,48	C2 ciclopentadieno	726	C7H10	0,10	1187	-
21,37	2,98	C1 Metiletilideno Ciclohexano	788	C10H18	0,09	1119,2	-
43,97	2,59	C1 Metiletilideno Ciclopentano	790	C10H18	0,08	1848,1	-
45,47	2,63	C1 Propenil Ciclohexano	724	C10H18	0,01	1908,4	-
Hidrocarbonetos			60 compostos			3,3 %	
9,47	2,28	Tolueno*	904	C7H8	0,36	781,4	769
12,47	2,48	p-Xileno*	930	C8H10	0,30	875,2	860
13,17	2,69	Estireno*	952	C8H8	0,76	897,17	897
13,27	2,59	o-Xileno*	902	C8H10	0,50	900,21	908
15,47	2,6	Propil-Benzeno*	920	C9H12	0,07	961,3	962
15,77	2,62	1-etil-4-metil-Benzeno*	925	C9H12	0,18	969,6	965,3
15,97	2,62	1,2,4-trimetil-Benzeno*	925	C9H12	0,05	975,2	976
16,47	2,69	1-etil-2-metil-Benzeno*	918	C9H12	0,15	989,11	994
16,47	2,78	à-Metilestirene*	897	C9H10	0,15	989,15	987,9
16,97	2,7	1,3,5-trimetil-Benzeno*	927	C9H12	0,53	1002,8	996

16,97	2,81	C1 etenil Benzeno	935	C9H10	0,63	1002,9	-
18,07	2,82	1,2,3-trimetil-Benzeno*	904	C9H12	0,25	1031,8	1034
18,77	2,78	Butenil Benzeno (Isômero 1)	905	C10H12	0,04	1050,2	-
20,07	2,84	Butenil Benzeno (Isômero 2)	871	C10H12	0,16	1084,5	-
19,07	2,68	1-metil-3-propil-Benzeno*	878	C10H14	0,14	1058,1	1065,3
19,27	2,7	Butil-Benzeno*	876	C10H14	0,23	1063,4	1068
19,47	2,76	1,4-dietil-Benzeno*	824	C10H14	0,03	1068,6	1070,1
19,67	2,74	1-metil-3-propil-Benzeno*	918	C10H14	0,05	1073,9	1058,2
19,67	2,82	C2 Etenil Benzeno	751	C10H12	0,05	1073,9	-
20,07	2,76	2-etil-1,4-dimetil-Benzeno*	830	C10H14	0,16	1084,4	1086,9
20,27	2,86	C1 Propenil Benzeno	883	C10H12	0,20	1089,7	-
20,97	2,89	C1 Propenil Benzeno (Isômero 2)	898	C10H12	0,07	1108,4	-
21,87	2,9	C1 Propenil Benzeno (Isômero 3)	951	C10H12	0,14	1132,7	-
22,47	3,02	C1 Propenil Benzeno (Isômero 4)	876	C10H12	0,48	1149	-
20,57	2,92	1-metil-4-(1-metiletetil)-Benzeno*	845	C10H12	0,13	1097,7	1094
20,67	2,83	C4 Benzeno	735	C10H14	0,19	1100,3	-
21,17	2,88	2-etil-1,3-dimetil-Benzeno*	717	C10H14	0,06	1113,8	1099,2
21,27	2,86	1,2,4,5-tetrametil-Benzeno*	868	C10H14	0,12	1116,5	1109,7
21,57	2,82	1,2,3,5-tetrametil Benzeno*	856	C10H14	0,13	1124,6	1118,1
22,87	3,17	Butinil Benzeno	937	C10H10	2,09	1159,9	-
22,87	2,72	1,3-dietil-5-metil-Benzeno*	737	C11H16	0,03	1159,7	1150,8
23,17	2,87	C2 Propenil Benzeno	754	C11H14	0,04	1167,8	-
23,37	2,78	Pentil-Benzeno*	831	C11H16	0,09	1173,2	1160,1
23,67	2,8	C5 Benzeno	835	C11H16	0,08	1181,3	-
23,97	3,07	C1 Butinil Benzeno	725	C11H12	0,08	1189,5	-
26,67	2,77	Hexil-Benzeno*	911	C12H18	0,09	1265,9	1254,6
26,17	2,78	C6 Benzeno (Isômero 2)	707	C10H14	0,05	1251,7	-
26,97	2,8	C6 Benzeno (Isômero 3)	846	C12H18	0,06	1274,5	-
33,67	2,84	C6 Benzene (Isômero 4)	803	C9H12O	0,03	1480,9	-
27,47	3,4	Benzocicloheptatrieno	778	C11H10	0,05	1289,1	-
29,57	3,26	C4 Etenil Benzeno	662	C12H16	0,20	1352	-
29,97	3,22	Metilenopentenil Benzeno	724	C12H14	0,21	1364,1	-
30,17	2,79	C7 Benzeno	890	C13H20	0,04	1369,9	-
31,97	2,79	C8 Benzeno (Isômero 2)	766	C14H22	0,01	1426	-
39,57	2,87	C8 benzeno (Isômero 3)	797	C14H22	0,01	1682,4	-
33,47	2,81	OctilBenzeno*	897	C14H22	0,03	1474,4	1466,5
33,27	2,9	Hexenil Benzeno	819	C12H16	0,01	1468	-
36,67	2,83	Nonil Benzeno*	908	C15H24	0,02	1580,2	1586
39,77	2,89	C9 benzeno	833	C15H24	0,01	1689,5	-
40,37	2,84	C11 benzeno (Isômero 1)	804	C17H28	traços	1711,4	-
40,87	2,86	C11 Benzeno (Isômero 2)	755	C17H28	0,01	1729,9	-
40,57	2,84	C12 Benzeno	796	C18H30	traços	1718,8	-
42,57	2,93	C13 Benzene	812	C12H18	0,01	1792,9	-

18,17	2,87	Indano*	934	C9H10	0,35	1034,5	1051
18,67	2,96	Indeno*	904	C9H10	0,11	1047,7	1060
23,97	2,88	C2 Dihidro 1H-Indeno (Isômero 1)	805	C11H14	0,11	1189,5	-
24,27	2,95	C2 Dihidro 1H-Indeno (Isômero 2)	882	C11H14	0,10	1197,6	-
26,57	3,06	C2 Dihidro 1H-Indeno (Isômero 3)	797	C11H14	0,25	1263,2	-
26,17	3,23	C2 1-H-Indeno (Isômero 1)	821	C11H12	0,13	1251,9	-
26,37	3,2	C2 1H-Indeno (Isômero 2)	760	C11H12	0,42	1257,6	-
26,87	3,18	C2 1H-Indeno (Isômero 3)	877	C11H12	0,48	1271,8	-
27,07	3,21	C2 1H-Indeno (Isômero 4)	920	C11H12	0,28	1277,6	-
27,97	3,32	C2 1H-Indeno (Isômero 5)	827	C11H12	0,18	1303,5	-
28,07	3,32	C2 1H-Indeno (Isômero 6)	884	C11H12	0,34	1306,6	-
27,57	3,08	C3 Indeno	830	C12H14	0,26	1291,8	-
30,87	3,21	C3 Indeno (Isômero 2)	889	C12H14	0,15	1391,3	-
31,67	3,31	C3 Indeno (Isômero 2)	811	C12H14	0,13	1416,6	-
28,37	3,45	Etilideno 1H-Indeno (Isômero 1)	805	C11H10	2,07	1315,7	-
29,47	3,56	Etilideno 1H-Indeno (Isômero 2)	840	C11H10	0,26	1349,1	-
30,97	3,59	Bifenila*	944	C12H10	0,35	1394,6	1381,8
33,47	4	Bifenileno	926	C12H8	0,39	1475,1	-
34,37	3,56	4-metil-1,1'-Bifenila*	914	C13H12	0,10	1504	1497,3
34,67	3,59	C1 Bifenila (Isômero)	893	C13H12	0,05	1514	-
24,27	3,5	Naftaleno*	872	C10H8	1,55	1197,8	1208
26,67	2,88	C2 Tetrahidro Naftaleno (Isômero 1)	652	C12H16	0,08	1266	-
31,77	3,17	C2 Tetrahidro Naftaleno (Isômero 2)	686	C13H18	0,13	1419,8	-
27,17	3,13	C1 Tetrahidro Naftaleno	767	C11H14	0,28	1280,4	-
30,27	3,08	C3 Tetrahidro Naftaleno	924	C13H18	0,23	1373,1	-
27,67	3,26	C1 Dihidro Naftaleno	704	C11H12	0,13	1294,7	-
28,27	3,47	1-metil-Naftaleno*	900	C11H10	0,65	1312,7	1306,8
31,57	3,46	1-etil-Naftaleno*	907	C12H12	0,42	1413,5	1400
31,87	3,47	2,6-dimetil-Naftaleno*	924	C12H12	0,21	1423,2	1407,3
32,37	3,55	2,3-dimetil-Naftaleno*	930	C12H12	0,60	1439,3	1446
34,57	3,93	C2 Naftaleno (Isômero 3)	940	C12H10	0,11	1510,8	-
33,07	3,6	C2 Naftaleno (Isômero 4)	877	C12H12	0,24	1461,9	1452,2
33,57	3,69	C2 Naftaleno (Isômero 5)	885	C12H12	0,13	1478,1	1480
32,17	3,67	Etenil Naftaleno	848	C12H10	0,13	1433	-
32,77	3,64	Acenafteno*	879	C12H10	0,05	1452,3	1468
35,67	3,52	1,2,5-trimetil-Naftaleno*	902	C13H14	0,14	1547,3	1556
36,37	3,58	1,6,7-trimetil-Naftaleno*	911	C13H14	0,11	1570,6	1573
34,57	3,44	C3 Naftaleno (Isômero 3)	785	C13H14	0,05	1510,6	-
35,07	3,44	C3 Naftaleno (Isômero 4)	860	C13H14	0,03	1527,2	-
36,87	3,62	C3 Naftaleno (Isômero 5)	894	C13H14	0,07	1587,3	-
35,37	3,75	Isopropenil Naftaleno	712	C13H12	0,05	1537,4	-
38,07	3,92	Isopropenil Naftaleno (Isômero 2)	866	C13H12	0,13	1629,5	-
36,17	3,64	Propenil Naftaleno	818	C13H12	0,04	1564	-

36,97	3,97	Fluoreno*	834	C13H10	0,11	1590,9	1587,9
37,57	3,99	1H-Fenaleno	858	C13H10	0,30	1611,6	-
40,87	3,99	1-metil-9H-Fluoreno	905	C14H12	0,15	1730,6	1719
38,17	3,86	C1 9H-Fluoreno (Isômero 2)	804	C14H12	0,07	1633	-
41,37	4,12	C1 9H-Fluoreno (Isômero 3)	870	C14H12	0,12	1749,2	-
41,97	4,13	C1 9H-Fluoreno (Isômero 4)	881	C14H12	0,05	1771,4	-
43,87	3,98	C2 9H-Fluoreno	873	C15H14	0,01	1845	-
43,17	4,53	Fenantreno	953	C14H10	0,23	1817,4	-
46,07	4,44	1-Metil-Fenantreno*	919	C15H12	0,02	1934,7	1944
46,47	4,46	C1 fenantreno (Isômero 2)	910	C15H12	0,02	1951,3	-
46,87	4,61	C1 fenantreno (Isômero 3)	920	C15H12	0,04	1968,1	-
46,77	4,73	4H-Ciclopentafenantreno	880	C15H10	0,03	1964	-
43,47	4,5	Antraceno	939	C14H10	0,11	1829,3	-
46,27	4,48	1-metil-Antraceno*	917	C15H12	0,03	1943	1934,8
46,77	4,56	9-metil-Antraceno*	862	C15H12	0,02	1963,9	1980
50,17	5,02	Pireno*	921	C16H10	0,04	2110,9	2113,4
50,77	5,13	Pireno (Isômero 2)	915	C16H10	0,01	2138,3	-
51,47	5,32	Pireno (Isômero 3)	924	C16H10	0,03	2170,2	-
53,57	5,14	C1 Fluoranteno	887	C17H12	0,03	2268,6	-
Hidrocarbonetos aromáticos			116 compostos			23,1 %	
10,97	2,71	Metil-Pirazina*	926	C5H6N2	0,55	828,47	827
13,97	2,87	Etil-Pirazina*	881	C6H8N2	0,19	919,8	920
16,47	2,9	2-etil-5-metil-Pirazina*	697	C7H10N2	0,22	989,21	1002
16,97	2,94	2-etil-6-metil-Pirazina*	847	C7H10N2	0,61	1002,9	1008
17,17	2,96	Trimetil-Pirazina*	792	C7H10N2	0,26	1008,2	1005
20,07	2,94	2,6-dietil-Pirazina*	705	C8H12N2	0,18	1084,5	1081
20,87	3,24	C1 1H-Pirazol	851	C4H6N2	0,10	1105,8	-
12,87	2,67	2,6-dimetil-Piridina*	842	C7H9N	0,04	887,8	874
13,57	2,76	2-etil-Piridina*	905	C7H9N	0,10	908,6	906
14,47	2,83	2,4-dimetil-Piridina*	936	C7H9N	0,07	933,6	932
15,67	2,94	3-Etil-Piridina*	875	C7H9N	0,07	967	964
16,77	2,85	2,4,6-trimetil-Piridina*	899	C8H11N	0,20	997,5	993
16,87	2,87	C3 Piridina	802	C8H11N	0,52	1000,3	-
17,37	2,89	2,3,6-Trimetil-Piridina*	864	C8H11N	0,06	1013,4	1009
17,67	2,9	C3 Piridina	849	C8H11N	0,12	1021,3	-
19,27	3,03	2,3,5-trimetil-Piridina*	827	C8H11N	0,08	1063,5	1076
19,57	3,83	2-Piridinacarbonitrila*	933	C6H4N2	0,06	1071,7	1079
21,57	3,44	Ciclopentenopiridina	863	C8H9N	0,08	1124,9	-
8,77	2,38	1-metil-1H-Pirrol*	904	C5H7N	0,30	759,6	750
8,97	2,51	Pirrol*	810	C4H5N	0,85	765,9	751
11,37	2,76	2-metil-1H-Pirrol*	852	C5H7N	0,16	841	850
14,27	2,92	2-etil-1H-Pirrol*	692	C6H9N	0,03	928,1	934
19,27	3,49	1-(1H-pirrol-2-il)-Etanona*	715	C6H7NO	0,05	1063,7	1065

23,87	3,4	1-(2-furanilmetil)-1H-Pirrol*	862	C9H9NO	0,12	1187	1195
27,27	3,81	1-metil-1H-Indol*	831	C9H9N	0,03	1283,6	1273
30,47	4,06	3-metil-1H-Indol*	895	C9H9N	0,03	1379,6	1381
30,57	3,72	C2 1H-Indol (Isômero 1)	847	C10H11N	0,05	1382,5	-
34,47	4,05	C2 1H-Indol (Isômero2)	889	C10H11N	0,14	1507,6	-
31,17	4,03	C1 1H-Indol	923	C9H9N	0,25	1400,9	-
31,37	4,09	5-metil-1H-Indol*	910	C9H9N	0,18	1407,4	1392
32,37	4,18	2-metil-1H-Isoindol-1,3(2H)-diona*	851	C9H7NO2	0,01	1439,7	1425
16,57	3,33	Benzonitrila*	966	C7H5N	1,05	992,18	994
20,57	3,37	C1 Benzonitrila (Isômero 1)	938	C8H7N	0,46	1097,9	-
21,07	3,43	C1 Benzonitrila (Isômero 2)	907	C8H7N	0,08	1111,3	-
22,37	3,75	Benzil nitrila*	909	C8H7N	0,12	1146,6	1160
24,47	3,36	C2 Benzonitrila	707	C9H9N	0,12	1203,4	-
26,07	3,88	Benzenopropanonitrila*	952	C9H9N	0,07	1249,3	1244
34,17	4,03	C3 Benzonitrila	817	C10H11N	0,12	1497,7	-
21,47	3,38	C1 Benzoxazol	648	C8H7NO	0,29	1122,1	-
26,27	3,82	Isoquinolina (Isômero)	942	C9H7N	0,21	1255	1255
27,07	3,84	Isoquinolina*	884	C9H7N	0,09	1277,9	1261
28,67	3,72	2-metil-Quinolina*	853	C10H9N	0,16	1324,9	1312
30,17	3,82	5-metil-Quinolina*	868	C10H9N	0,08	1370,4	1361
28,97	3,72	C1 Quinolina (Isômero 3)	899	C10H9N	0,07	1334	-
35,67	4,27	Naftalenocarbonitrila	855	C11H7N	0,04	1547,7	-
Nitrogenados			45 compostos			8,7 %	

^a Sim: similaridade entre o espectro do pico da amostra e da biblioteca do equipamento

^b LTPRI_{calc}: Índice de retenção calculado pelo Software Chromatof

^c LTPRI_{Lit}: índice de retenção teórico referente à literatura (NIST)

* Identificação confirmada pelo LTPRI. A identificação dos demais compostos foi somente por comparação com os espectros da biblioteca do GC×GC/TOFMS (biblioteca Nist) e análise detalhada de cada espectro, não especificando as posições das ramificações e insaturações

Tabela A7: Compostos tentativamente identificados no bio-óleo do bagaço da cana-de-açúcar obtido por pirólise em reator de aço inox e caracterização por GC×GC/TOFMS (Amostra do Item 4.3.2)

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	Sim. ^a	Fórmula	Area %	LTPRI _{Calc} ^b	LTPRI _{Lit} ^c
7,47	2,11	Ácido Propanoico*	817	C3H6O2	0,26	718,8	700
10,97	2,32	Ácido 3-metil butanoico*	806	C5H10O2	0,01	828,3	839
11,27	2,43	Ácido 2-metil butanoico*	736	C6H12O2	0,04	837,7	846
13,67	2,65	(E) Ácido 2-metil butenóico*	885	C5H8O2	0,03	911,3	921
15,77	2,59	Ácido propil propanodióico	920	C6H10O4	0,03	969,6	-
22,97	2,67	Ácido Octanóico*	666	C8H16O2	0,03	1162,3	1182
46,67	2,92	Ácido n-hexanodióico*	878	C16H32O2	0,02	1958,6	1958
Ácidos			7 compostos			0,4 %	
9,87	2,31	2 Penten-1-ol*	801	C5H10O	0,01	793,9	780
11,87	2,77	2 Furanometanol*	947	C5H6O2	0,47	856,6	855

Álcoois			2compostos			0,5 %	
12,67	2,94	(E,E) 2,4-Hexadienal*	828	C6H8O	0,07	881,7	879
13,47	2,98	4- Metileno 5-Hexenal*	872	C7H10O	0,39	905,9	896,8
16,37	3,16	(E,E) 2,4-Heptadienal*	673	C7H10O	0,26	986,5	971
19,07	3,02	Vinil Butenal	734	C6H8O	0,24	1058,2	-
10,57	2,78	3-Furaldeído*	945	C5H4O2	0,04	816	815
11,17	2,95	Furfural*	948	C5H4O2	2,51	834,8	835
15,27	3,1	5- Metil 2-Furfural*	890	C6H6O2	2,29	956	954
19,17	3,24	C2 Furfural	904	C7H8O2	0,10	1061	-
19,97	3,88	Furandicarboxaldeído	811	C6H4O3	0,07	1082,3	-
20,87	3,19	C2 Furano	804	C7H8O2	0,36	1105,8	-
25,47	3,82	C1 Acetoxi-furano	810	C8H8O4	0,03	1232,2	-
25,67	3,91	5- Hidroxi metil 2-furfural*	846	C6H6O3	0,16	1237,9	1224
28,17	3,78	5- Acetoximetil-2-furfural*	875	C8H8O4	0,13	1309,8	1304,1
14,57	2,68	Dihidro pirano carboxialdeído	811	C6H8O2	0,03	936,3	-
18,77	3,35	Benzenoacetaldeído*	897	C8H8O	0,04	1050,5	1044
18,87	3,31	2-Hidróxi Benzaldeído*	878	C7H6O2	1,13	1053,1	1057
19,17	3,34	4- Hidróxi Benzaldeído*	821	C7H6O2	0,12	1061	1057
19,77	3,32	4-Metil Benzaldeído*	947	C8H8O	0,33	1076,8	1079
22,67	3,29	C1 Benzaldeído (Isômero 1)	860	C8H8O	0,45	1154,5	-
27,07	3,96	C1 Benzaldeído (Isômero 2)	793	C8H8O	0,01	1277,9	-
23,47	2,78	C1Benzenopropanal	835	C10H12O	0,02	1175,9	-
29,67	3,66	C1 Benzenodicarboxaldeído (Isômero 1)	863	C9H8O2	0,44	1355,2	-
29,97	3,67	C1 Benzenodicarboxaldeído (Isômero 2)	804	C9H8O2	0,18	1364,3	-
30,07	3,92	Hidroxi Benzaldeído	902	C7H6O2	0,35	1367,5	-
31,47	4,06	Vanilina*	850	C8H8O3	0,02	1410,6	1422
32,67	3,58	Metoxicinamaldeído	780	C10H10O2	0,34	1449	-
32,67	3,78	C1 Fenil Propenal (Isômero 1)	795	C10H10O	0,63	1449,1	-
32,97	3,78	C1 Fenil Propenal (Isômero 2)	788	C10H10O	0,10	1458,8	-
33,37	3,69	(Z)-2-Metoxicinamaldeído*	777	C10H10O2	0,07	1471,7	1463,1
33,87	3,75	C2 Benzenocarboxialdeído	733	C10H10O2	0,07	1487,8	-
33,87	3,84	C2 Benzenodicarboxaldeído (Isômero 1)	775	C9H8O2	0,11	1487,9	-
34,47	3,76	C2- Benzenodicarboxaldeído (Isômero 2)	689	C10H10O2	0,03	1507,4	-
34,77	3,79	C2- Benzenodicarboxaldeído (Isômero 3)	759	C10H10O2	0,14	1517,4	-
35,17	3,81	C2- Benzenodicarboxaldeído (Isômero 4)	727	C10H10O2	0,38	1530,8	-
34,27	3,79	3- (metoxifenil)-2-propenal*	665	C10H10O2	0,08	1500,8	1505
34,77	3,19	C4 Fenil Propanal	707	C13H16O	0,01	1517,1	-
39,57	4	Bifenil carboxialdeído (Isômero 1)	865	C13H10O	0,09	1683,1	-
40,77	4,12	Bifenil carboxialdeído (Isômero 2)	686	C13H10O	0,08	1727	-
31,37	3,72	Naftalenocarboxialdeído	798	C11H8O	0,09	1407,2	-
34,07	3,76	Hydroxy Naftaldeído	805	C11H8O2	0,08	1494,3	-
35,07	3,74	C1- Naftaleno carboxialdeído	666	C12H10O	0,11	1527,4	-
38,77	4,17	Fluorenocarboxialdeído	916	C13H10	0,16	1654,6	-

Aldeídos			42 compostos			12,3 %	
11,07	2,85	Anidrido Maleico	748	C4H2O3	1,26	831,66	-
11,17	2,77	C1 Anidrido Propanoico	918	C8H14O3	1,12	834,75	-
15,57	3,58	Anidrido Succinico	878	C4H4O3	traços	964,53	-
17,27	3,17	Anidrido Butanoico	784	C8H14O3	0,26	1010,9	-
Anidridos			4 compostos			2,6 %	
9,97	2,31	2- Hexanona*	817	C6H12O	0,01	797	798
12,97	2,49	2- Heptanona*	808	C7H14O	0,03	890,8	887
16,57	2,6	2- Octanona*	873	C8H16O	0,01	991,8	990
24,07	2,68	2- Decanona*	812	C10H20O	0,00	1192,1	1193,7
27,67	2,69	2- Undecanona*	848	C10H20O	0,00	1294,5	1291
45,37	2,83	2- Heptadecanona*	831	C17H34O	0,01	1904,4	1902
15,47	2,99	Pentanediona	725	C5H8O2	0,59	961,5	-
17,87	3,22	Heptanediona	914	C7H12O2	0,10	1026,7	-
8,77	2,34	(E) 3- Penten-2-ona*	949	C5H8O	0,06	759	739
11,87	3,11	C2 Dodecadienona	787	C14H24O	0,13	856,8	-
17,97	2,96	C1 Metileno Hexenona	799	C8H12O	0,12	1029,3	-
10,07	2,65	Ciclopentanona*	949	C5H8O	0,06	800,3	797
11,47	2,68	2- Metil Ciclopentanona*	844	C6H10O	0,13	844,1	847
13,37	2,96	Ciclohexanona*	826	C6H10O	0,04	903,2	896,8
14,87	2,83	C2 Ciclopentanona	897	C7H12O	0,18	944,7	-
15,07	3,1	3-metil Ciclohexanona*	615	C7H12O	0,02	950,4	945
18,47	2,91	2,2,6-trimetil- Ciclohexanona*	772	C9H16O	0,03	1042,4	1035
18,47	3,6	2-hidroxi-3-metil 2- Ciclopenten-1-ona*	811	C6H8O2	0,05	1042,7	1038
20,97	3,39	C1 Etenil Ciclopentanona (Isômero 1)	793	C8H12O	0,08	1108,6	-
22,47	3,56	C1 Etenil Ciclopentanona (Isômero 2)	720	C8H12O	0,07	1149,2	-
11,27	3,05	2-Ciclopenten-1-ona*	935	C5H6O	2,00	838	834,9
12,87	3,21	2-Ciclopenteno-1,4-diona*	877	C5H4O2	0,03	888,1	884
13,67	3,04	2-Metil 2-Ciclopenten-1-ona*	960	C6H8O	0,82	911,5	910
14,17	3,16	Hidroxi Ciclopentenona	895	C5H6O2	0,05	925,5	-
14,67	3,23	2-Ciclohexenona*	939	C6H8O	0,04	939,4	939
14,77	2,92	C2 Ciclopentenona (Isômero 1)	845	C7H10O	0,26	942	-
15,07	2,92	C2 Ciclopentenona (Isômero 2)	831	C7H10O	0,06	950,3	-
16,97	3,12	C2 Ciclopentenona (Isômero 3)	909	C7H10O	0,19	1003	-
17,97	3,26	C2 Ciclopentenona (Isômero 4)	907	C7H10O	0,19	1029,4	-
26,37	3,08	C2 Ciclopentenona (Isômero 5)	695	C7H10O	0,26	1257,5	-
15,87	3,31	3- Metil 2-Ciclopentenona*	957	C6H8O	0,53	972,7	973
15,97	2,78	C1 Ciclopentenil etanona	809	C8H12O	0,01	975,3	-
17,07	3,15	C1 Ciclohexenona	780	C7H10O	0,54	1005,7	-
17,87	3,5	Ciclohexenodiona	776	C6H6O2	0,10	1026,9	-
18,07	3,28	3-Metil- 1,2-Ciclopentanodiona*	917	C6H8O2	0,17	1032	1043
18,17	3,5	2-Ciclohexeno-1,4-diona*	877	C6H6O2	0,03	1034,8	1032
18,27	2,94	1-(1-Ciclohexen-1-il) Etanona*	803	C8H12O	0,05	1037,2	1023

18,57	3,27	2,3- Dimetil-2-Ciclopentenona*	894	C7H10O	0,58	1045,2	1052
19,47	3,07	C3 Ciclopentenona	832	C8H12O	0,21	1068,8	-
20,07	3,38	3- Etil-2-Ciclopentenona*	869	C7H10O	0,14	1084,7	1082
21,07	3,32	C2 Ciclohexenona (Isômero 1)	736	C8H12O	0,70	1111,3	-
21,47	3,44	C2 Ciclohexenona (Isômero 2)	756	C8H12O	0,11	1122,2	-
21,17	3	C4 Ciclopentenona (Isômero 1)	691	C9H14O	0,46	1113,8	-
21,67	3,01	C4 Ciclopentenona (Isômero 2)	793	C9H14O	0,06	1127,4	-
22,77	3,07	C4 Ciclopentenona (Isômero 3)	799	C9H14O	0,20	1157,1	-
21,57	3,25	3- Etil-2-Hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona*	790	C7H10O2	0,09	1124,8	1140
21,77	3,2	3,5,5- Trimetil-2-Ciclohexen-1-ona*	810	C9H14O	0,04	1130,1	1122
22,17	3,37	Tetrahidro Pentalenona	720	C8H10O	0,16	1141	-
12,37	2,98	5-metil- 2(3H)-Furanona*	894	C5H6O2	0,05	872,33	885
13,97	3,8	2(5H)-Furanona*	944	C4H4O2	0,25	920,2	915,6
14,77	3,548	5-Metil 2(5H)-Furanona*	903	C5H6O2	traços	942,3	938
15,37	3,54	5- Metil Dihidro 2(3H)-Furanona*	914	C5H8O2	0,01	959	954
16,27	3,69	3- Metil 2(5H)-Furanona*	859	C5H6O2	0,06	984,02	983
17,07	3,42	C2Dihidro Furanona	828	C6H8O2	0,10	1005,8	-
18,77	4,01	C1 Hidro Furanona	903	C5H6O2	0,03	1050,8	-
19,17	3,59	5-Etilidihidro-2(3H)-Furanona*	861	C6H10O2	0,02	1061,1	1056
20,27	3,47	2,5-Dimetil-4-hidroxi-3(2H)-Furanona*	682	C6H8O3	0,08	1090	1077
21,37	3,81	C2 2-(5H)-Furanona	885	C6H8O2	0,02	1119,6	-
21,77	4,24	Acetil Dihidro Furanona	902	C6H8O3	0,01	1130,6	-
30,07	4,45	Isobenzofuranona	910	C8H6O2	0,01	1367,7	-
26,57	3,69	C2 Dihidro Benzofuranona	673	C10H8O3	0,03	1263,5	-
36,27	3,67	C3 Hidrobenzofuranona	622	C11H12O2	0,09	1567,4	-
13,77	3,06	1- (2-furanil)-Etanona*	930	C6H6O2	0,91	914,3	914
17,37	3,09	1- (2-furanil)-1-Propanona*	898	C7H8O2	0,06	1013,5	1019
20,37	3,48	Hidroximetil Furil Cetona*	905	C6H6O3	0,57	1092,6	1086,3
21,97	3,21	1-(5-metil-2-furanil)-1-Propanona*	922	C8H10O2	0,23	1135,6	1151
23,97	3,49	C1 Furanil Propanona	712	C8H10O2	0,99	1189,7	-
16,07	3,8	(2H)-Piranona	895	C5H4O2	0,06	978,52	-
21,37	3,57	3-Hidróxi-2-Metil-4H-Piran-4-ona(Maltol)*	813	C6H6O3	0,08	1119,5	1114
33,07	4,48	Hidro Benzopiranona	930	C9H6O2	0,04	1462,4	-
35,07	4,24	C1 Hidro Benzopiranona	846	C10H8O2	0,26	1527,7	-
17,07	3,11	Benzociclobutenona	840	C8H6O	0,71	1005,7	-
19,67	3,44	Acetofenona*	944	C8H8O	0,74	1074,2	1078
21,97	3,4	Benzil Metil Cetona	875	C9H10O	0,05	1135,6	-
22,97	2,95	C1 Fenil Pentanona	799	C12H16O	0,01	1162,5	-
23,37	3,34	Fenil Propanona	875	C9H10O	0,19	1173,4	-
23,37	3,44	Hidroxi Fenil Etanona	855	C8H8O2	0,17	1173,5	-
23,67	3,36	1-(2-metilfenil)-Etanona*	919	C9H10O	0,44	1181,6	1170
24,17	3,39	1-(4-metilfenil)-Etanona*	889	C9H10O	1,22	1195,1	1190
25,57	3,39	1-Fenil-1-Butanona*	703	C10H12O	0,21	1234,8	1253

26,57	3,37	Hidroxi Etilideno Ciclopentadienil Etanona	761	C9H10O2	0,08	1263,4	-
26,87	3,33	1-(4-etilfenil)-Etanone*	681	C9H12O2	0,28	1271,9	1273,8
27,47	3,56	Dihidroxi Fenil Etanona	754	C8H8O3	0,32	1289,2	-
27,57	3,43	C1 Hidroxi acetofenona	710	C9H10O2	0,34	1292	-
29,97	3,3	Metil Fenil Butenona	778	C11H12O	0,15	1364,1	-
30,27	3,57	Hidroxi benzilideno acetona	771	C10H10O2	0,04	1373,3	-
31,07	3,53	C2 Fenil Etanona	677	C10H12O	0,18	1397,6	-
31,17	3,92	Hidroxi Fenil Etanona	884	C8H8O2	0,24	1400,8	-
34,27	4,03	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-Etanone*	890	C9H10O3	0,03	1500,9	1480
34,87	4,03	C1 Hidroxi Acetofenona	767	C9H10O2	0,05	1520,9	-
35,57	4,01	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-Propanona*	821	C10H12O3	0,20	1544,2	1531,7
41,37	4,34	1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-Etanona*	920	C10H12O4	0,03	1749,3	1740,7
28,87	3,8	C1 Indanona (Isômero 1)	807	C10H10O	0,06	1331	-
30,07	3,84	C1 Indanona (Isômero 2)	867	C10H10O	0,26	1367,4	-
31,47	3,92	C1 Indanona (isômero 3)	779	C10H10O	0,20	1410,5	-
31,87	3,99	C1 Indanona (isômero 4)	834	C10H10O	0,10	1423,4	-
30,27	3,93	Hidroxi Indanona	777	C9H8O2	0,09	1373,5	-
32,77	3,31	C2 Metileno Indanona	787	C12H12O	0,05	1452,1	-
34,27	3,87	C2 Indanona	740	C11H12O	0,21	1500,8	-
27,67	3,18	C2 Dihidro 1H-Indenona (Isômero 1)	742	C11H12O	0,07	1294,7	-
27,67	3,99	2,3-dihidro-1H-Inden-1-ona*	952	C9H8O	0,58	1295,1	1307
28,27	3,21	C3 Dihidro-1H-Indenona (Isômero 1)	800	C11H12O	0,13	1312,6	-
28,57	3,73	C1 Dihidro-1H-Indenona	883	C10H10O	0,82	1321,9	-
30,67	3,16	C3 Dihidro-1H-Indenona (Isômero 2)	744	C12H14O	0,05	1385,3	-
30,77	3,6	C2 Dihidro-1H-Indenona (Isômero 2)	811	C11H12O	0,07	1388,5	-
31,07	3,17	C3 Dihidro-1H-Indenona (Isômero 3)	734	C12H14O	0,04	1397,4	-
31,37	3,21	C3 Dihidro-1H-Indenona (Isômero 4)	806	C12H14O	0,03	1406,9	-
31,67	3,18	C3 Dihidro-1H-Indenona (isômero 5)	844	C12H14O	0,05	1416,6	-
32,97	3,3	C3 Dihidro-1H-Indenona (isômero 6)	784	C12H14O	0,06	1458,6	-
33,97	3,83	C2 Dihidro-1H-Indenona (Isômero 3)	833	C11H12O	0,08	1491,1	-
34,47	3,18	C4 Dihidro-1H-Indenona	788	C13H16O	0,01	1507,1	-
34,97	3,95	C2 Dihidro-1H-Indenona (Isômero 4)	776	C11H12O	0,05	1524,2	-
36,27	3,84	1-(2,3-dihidro-1H-inden-5-il)-Etanona*	743	C11H12O	0,04	1567,5	1546
36,17	4,02	1(2H)-Acenaftilenona (Isômero 1)	911	C12H8O	0,11	1564,2	-
36,47	4,07	1(2H)-Acenaftilenona (Isômero 2)	885	C12H8O	0,07	1574,2	-
37,17	4,14	1(2H)-Acenaftilenona (Isômero 3)	895	C12H8O	0,03	1597,6	-
39,77	4,61	1(2H)-Acenaftilenona (Isômero 4)	900	C12H8O	0,02	1690,6	-
41,97	4,53	9H-Fluoren-9-ona*	901	C13H8O	0,02	1771,6	1752
46,37	5,35	1H-Fenaleno	922	C13H8O	0,01	1947,8	-
Cetonas			119 compostos			22,6 %	
24,97	4,06	1,4:3,6-Dianidro-à-d-glucopiranosose	899	C6H8O4	0,04	1218	-
Derivado de Açúcar			1 composto			traços	
12,17	2,91	1-(acetiloxi)-2-Propanona*	895	C5H8O3	0,22	866	862

21,57	2,6	Octanoato de Metila*	796	C9H18O2	0,00	1124,5	1122
45,87	2,8	Hexadecanoato de Metila*	855	C17H34O2	0,02	1925,2	1926
37,77	3,6	C2 Hexadienoato de etila	677	C12H18O4	0,05	1618,5	-
20,77	3,2	Benzoato de Metila*	902	C8H8O2	0,23	1103,1	1095
24,77	3,25	4-Metil-Benzoato de Metila*	826	C9H10O2	0,21	1211,9	1215
24,67	3,37	Etenil Acetato de Fenila	863	C10H10O2	0,22	1209,1	-
24,97	3,43	Acetoxiestireno	858	C10H10O2	1,89	1217,7	-
26,77	3,22	C2 Acetato de Fenila	833	C10H12O2	0,23	1269	-
33,77	3,66	Acetoxi Metoxi Estireno	813	C11H12O3	0,03	1484,6	-
36,87	3,96	4-Hidróxi-Benzopropanoato de Metila*	777	C10H12O3	0,37	1587,5	1595,2
Ésteres			11 compostos			3,4 %	
15,27	3,03	C4 Furano	842	C8H12O	0,02	955,9	-
16,67	3,01	Acetoximetil Furano*	905	C7H8O3	0,13	994,8	991
18,07	3,16	2-Acetil-5-metilfurano*	873	C7H8O2	0,12	1032	1042
18,47	3,21	C1 Acetil Furano (Isômero)	945	C7H8O2	0,44	1042,5	-
21,37	3,15	2-Metil Benzofurano*	905	C9H8O	0,57	1119,3	1109
21,17	3,14	C1 Benzofurano	889	C9H8O	1,24	1113,9	-
25,17	3,21	4,7-dimetil-Benzofurano*	858	C10H10O	0,57	1223,3	1220,4
24,07	3,17	C2 Benzofurano (Isômero 2)	811	C10H10O	0,33	1192,3	-
24,67	3,18	C2 Benzofurano (Isômero 3)	895	C10H10O	0,42	1209	-
24,97	3,18	C2 Benzofurano (Isômero 4)	851	C10H10O	0,26	1217,6	-
24,47	3,18	C2 Benzofurano (Isômero 5)	680	C10H10O	0,05	1203,3	-
26,17	3,28	C2 Benzofurano (Isômero 6)	827	C10H10O	0,13	1251,9	-
25,67	3,34	3-Fenil-Furano*	820	C10H8O	0,81	1237,6	1238
35,57	3,88	Dibenzofurano*	912	C12H8O	0,34	1544,1	1526
26,07	3,2	2,3- Dihidro Benzofurano*	773	C8H8O	0,16	1249	1224
26,87	3,62	Metoxi Benzofurano	643	C9H8O2	0,20	1272	-
28,57	3,79	Benzofuranona	779	C8H6O2	0,19	1321,9	-
29,17	3,79	C1Benzofurano	884	C9H8O	0,16	1340,1	-
28,77	3,56	C1 Hidroxi Benzofurano (Isômero 1)	836	C9H8O2	0,18	1327,9	-
31,37	3,8	C1 Hidroxi Benzofurano (Isômero 2)	801	C9H8O2	0,11	1407,2	-
31,67	3,75	C1 Hidroxi Benzofurano (Isômero 3)	814	C9H8O2	0,13	1416,9	-
31,97	3,84	C1 Hidroxi Benzofurano (Isômero 4)	841	C9H8O2	0,24	1426,6	-
33,07	3,38	C2 Etenil Benzofurano	803	C12H12O	0,08	1461,8	-
40,67	4,14	C1 Dibenzofurano	790	C13H10O	0,11	1723,3	-
35,77	3,6	C2- Metoxi Benzofurano	691	C11H12O2	0,03	1550,7	-
26,07	3,63	Bifurano	811	C8H6O2	0,13	1249,2	-
27,07	3,14	C1 bis Metileno Furano (Isômero 1)	768	C11H12O2	0,22	1277,5	-
33,67	3,59	C1 bis Metileno Furano (Isômero 2)	703	C11H12O2	0,07	1481,3	-
41,77	3,81	C2 Naftofurano (Isômero 1)	781	C14H12O	0,06	1763,8	-
42,77	3,99	C2 Naftofurano (Isômero 2)	843	C14H12O	0,06	1801	-
38,57	3,86	4- Metil Dibenzofurano*	904	C13H10O	0,11	1647,3	1639
38,97	3,87	9H-Xanteno*	851	C13H10O	0,18	1661,6	1661

39,47	4,05	C1 Dibenzofurano	914	C13H10O	0,07	1679,5	-
17,87	2,95	1-metoxi-4-metil- Benzeno*	909	C8H10O	0,07	1026,6	1024
22,87	3,21	1-etenil-4-metoxi Benzeno*	858	C9H10O	1,26	1159,9	1154,4
25,07	2,94	2-metoxi-4-metil-1-(1-metiletil) Benzeno*	735	C11H16O	0,03	1220,3	1235
25,57	3,21	C2 Benzofurano	856	C10H10O	0,27	1234,7	-
25,77	3,35	3,4-Dimetoxitolueno*	629	C9H12O2	0,54	1240,5	1230
26,27	3,17	Eteniloxi Benzeno	725	C8H8O	1,01	1254,7	-
30,17	3,21	C2 Dimetoxi Benzeno	774	C10H14O2	0,07	1370,1	-
35,37	3,65	2,3,5-Trimetoxi-Tolueno*	762	C10H14O3	0,16	1537,4	1527
29,27	3,22	Dihidro Metoxi Naftaleno	786	C11H12O	0,19	1342,9	-
51,57	4,84	Benzoxanteno	920	C16H10O	0,03	2174,4	-
Éteres			43 compostos			11,5 %	
16,07	3,08	Fenol*	947	C6H6O	2,88	978,2	981
18,87	3,13	2-metil-Fenol*	855	C7H8O	3,39	1053	1052
19,57	3,12	4-metil-Fenol*	851	C7H8O	0,07	1071,4	1075
19,77	3,14	3-metil-Fenol*	918	C7H8O	0,70	1076,7	1084
21,07	3,21	2,6-dimetil-Fenol*	902	C8H10O	1,28	1111,2	1105,5
23,07	3,23	4-etil-Fenol*	899	C8H10O	2,73	1165,3	1163
23,17	3,29	3,5-dimetil-Fenol*	734	C8H10O	1,72	1168	1169
23,97	3,07	3-etil-Fenol*	732	C8H10O	0,14	1189,5	1166
24,17	3,29	3,4-dimetil-Fenol*	913	C8H10O	0,27	1195	1195,4
21,17	2,95	C3 Fenol (Isômero 6)	792	C9H12O	0,05	1113,8	-
24,67	3,23	2,4,6-trimetil-Fenol,	924	C9H12O	0,34	1209	1204,1
25,17	3,15	2-propil-Fenol*	836	C9H12O	0,57	1223,3	1224
25,37	3,18	C3 Fenol (Isômero)	725	C9H12O	0,97	1229	-
25,77	3,27	2-etil-6-metil-Fenol*	712	C9H12O	0,63	1240,5	1236
28,17	3,42	2,4,6-trimetil-Fenol*	618	C9H12O	0,41	1309,6	1320
26,27	3,32	4-(2-propenil)-Fenol*	844	C9H10O	0,20	1254,8	1254
27,67	3,41	Isopropenilfenol	768	C9H10O	0,54	1294,8	-
29,27	3,49	4-(2-propenil)-Fenol*	863	C9H10O	0,34	1343	1369
26,47	3,2	4-propil-Fenol*	885	C9H12O	0,23	1260,4	1260,4
28,27	3,17	2-metil-6-propyl-Fenol*	600	C10H14O	0,09	1312,5	1320
28,57	3,45	4-(1-metilpropil)-Fenol*	658	C10H14O	0,46	1321,8	1313,7
29,87	3,24	2,3,5,6-tetrametil Fenol*	845	C10H14O	0,02	1361,1	1361
27,87	3,23	C4 Fenol (Isômero 4)	828	C10H14O	0,06	1300,5	-
28,37	3,19	C4 Fenol (Isômero 5)	855	C10H14O	0,06	1315,6	-
29,07	3,2	C4 Fenol (Isômero 6)	721	C10H14O	0,16	1336,8	-
29,47	3,23	C4 Fenol (Isômero 7)	690	C10H14O	0,10	1348,9	-
31,17	3,61	C1 Propenil Fenol	797	C10H12O	0,06	1400,7	-
33,27	3,27	C1 Pentinil Fenol	765	C12H14O	0,04	1468,2	-
26,97	3,79	Hidroquinona	853	C6H6O2	0,02	1275	-
27,27	3,26	Dihidroxi Fenil Etanona	788	C8H8O3	0,10	1283,3	-
27,37	3,71	Benzenodiol (Isômero)	850	C6H6O2	0,20	1286,4	-

29,37	3,86	1,4-Benzenediol, 2-metil-	892	C7H8O2	0,07	1346,2	-
37,57	3,8	Bifenildiol	640	C12H10O2	0,11	1611,5	-
20,47	3,3	2-metoxi-Fenol*	942	C7H8O2	0,83	1095,2	1095
23,77	3,27	2-metoxi-4-metil-Fenol*	739	C8H10O2	0,10	1184,2	1193
24,27	3,31	2-metoxi-5-metil-Fenol*	893	C8H10O2	0,52	1197,8	1201,7
20,27	3,08	C1 Metoxi Fenol (Isômero 3)	652	C8H10O2	0,25	1089,8	-
28,57	3,59	C1 Metoxi Fenol (Isômero 4)	711	C8H10O2	0,46	1321,8	-
27,37	3,28	4-etil-2-metoxi-Fenol*	903	C9H12O2	0,59	1286,2	1282
26,77	3,28	C2 Metoxi Fenol (Isômero 2)	774	C9H12O2	0,73	1269	-
29,67	3,24	2-etil-4,5-dimetil-Fenol*	702	C10H14O2	0,08	1355	1313
28,57	3,48	2-Metoxi-4-vinil Fenol*	934	C9H10O2	0,55	1321,8	1311
29,77	3,83	2,6-dimetoxi Fenol*	939	C8H10O3	0,73	1358,3	1367
30,07	3,36	2-metoxi-3-(2-propenil) Fenol*	844	C10H12O2	0,17	1367,2	1362
30,37	3,25	2-metoxi-4-propil-Fenol*	943	C10H14O2	0,06	1376,2	1382
31,77	3,46	2-metoxi-4-(1-propenil)-Fenol*	803	C10H12O2	0,11	1419,9	1403
37,57	3,74	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-Fenol*	867	C11H14O3	0,11	1611,5	1602
28,77	3,63	2,3-dihidro-1H-Inden-5-ol*	826	C9H10O	0,61	1327,9	1313
29,97	3,82	1H-Indenol (Isômero 1)	887	C9H8O	0,32	1364,4	-
31,77	3,69	1H-Indenol (Isômero 2)	657	C9H8O	0,07	1420,1	-
32,47	3,73	C1 Dihidro 1H-Indenol	673	C10H12O	0,09	1442,7	-
42,27	4,35	Desaspidinol	695	C11H14O4	0,07	1782,6	-
25,57	3,53	Isopropoxi Fenol	872	C9H12O2	0,19	1234,9	-
31,77	3,35	C1 Naftalenometanol	728	C12H12O	0,07	1419,9	-
33,37	3,83	Dihidroxi Tetrahidro Naftaleno	794	C10H12O2	0,12	1471,7	-
35,07	4,17	1-Naftalenol*	913	C10H8O	0,11	1527,6	1510
35,67	4,11	2-Naftalenol*	753	C10H8O	0,10	1547,6	1525
29,37	3,36	C1 Naftol (Isômero 1)	833	C11H10O	0,19	1346	-
36,77	4,16	C1 Naftol (Isômero 2)	920	C11H10O	0,21	1584,3	-
38,17	4,16	C1 Naftol (Isômero 3)	911	C11H10O	0,14	1633,2	-
38,97	4,3	C1 Naftalenol (Isômero 1)	722	C11H10O	0,17	1661,8	-
Fenóis			61 compostos			26,8 %	
20,67	2,23	Undecano	899	C11H24	traços	1100	-
24,27	2,27	Dodecano	786	C12H26	0,01	1197,3	-
27,87	2,3	Tridecano	867	C13H28	0,01	1300	-
31,17	2,34	Tetradecano	911	C14H30	0,02	1400	-
34,27	2,37	Pentadecano	936	C15H32	0,04	1500	-
37,27	2,4	Hexadecano*	918	C16H34	0,01	1600	1607
40,07	2,43	Heptadecano	914	C17H36	0,03	1700	-
45,27	2,49	Nonadecano	891	C19H40	0,01	1900	-
47,67	2,53	Eicosano	891	C20H42	0,01	2000	-
49,97	2,57	Heneicosano	899	C21H44	0,01	2100	-
52,17	2,62	Docosano	910	C22H46	0,01	2200	-
54,17	2,71	Tricoseno	907	C22H44	0,01	2295,3	-

54,27	2,66	Tricosano	896	C23H48	traços	2300	-
56,27	2,7	Tetracosano	898	C24H50	0,01	2395,2	-
8,97	2,13	(E,E)-1,3,5-Heptatrieno*	901	C7H10	0,07	765,7	781
21,57	2,82	E,E-2,6-Dimetil-1,3,5,7-octatetraeno*	740	C10H14	0,02	1124,6	1134
21,77	2,84	2,6-Dimetil-1,3,5,7-octatetraeno*	730	C10H14	0,04	1130	1137
23,97	2,33	Doodeceno	869	C10H20	traços	1189,2	-
27,57	2,35	Trideceno*	911	C13H26	0,03	1291,4	1290
30,87	2,39	(E)-5-Tetradeceno*	919	C14H28	0,04	1390,9	1391
34,07	2,42	Pentadeceno*	919	C15H30	0,03	1493,6	1492,3
37,07	2,45	Hexadeceno	916	C16H32	0,03	1593,3	-
42,57	2,51	1-Octadeceno	908	C18H36	0,02	1792,6	1794
45,07	2,55	Nonadeceno*	910	C19H38	0,02	1892	1892
47,57	2,57	Eicoseno*	908	C20H40	0,01	1995,8	1990
49,87	2,62	1-Heneicoseno*	904	C21H42	0,01	2095,7	2089,1
52,07	2,66	1-Docoseno*	903	C22H44	0,01	2195,5	2195
56,17	2,75	Tetracoseno*	894	C24H48	0,01	2390,5	2390,2
11,57	2,25	4-Etenil-Ciclohexeno*	876	C8H12	0,02	846,97	838,1
20,07	3,15	C4 Ciclohexeno	622	C10H18	0,17	1084,6	-
21,27	3,35	Ciclododeceno	741	C10H18	0,04	1116,7	-
23,87	3,48	C2 Ciclopentadieno	782	C7H10	0,07	1187	-
Hidrocarbonetos			32 compostos			0,8 %	
9,37	2,283	Tolueno*	686	C7H8	0,01	778,3	769
12,17	2,47	Etilbenzeno*	800	C8H10	0,02	865,8	864,1
12,47	2,47	p-Xileno*	912	C8H10	0,07	875,2	860
12,67	2,7	Feniletino*	699	C8H6	0,30	881,6	881
13,17	2,68	Estireno*	943	C8H8	0,21	897,2	897
13,27	2,58	o-Xileno*	874	C8H10	0,24	900,2	908
15,47	2,59	Propil-Benzeno*	802	C9H12	0,01	961,3	962
15,77	2,62	1-etil-4-metil-Benzeno*	919	C9H12	0,06	969,6	965,3
15,97	2,61	1,2,4-trimetil-Benzeno*	904	C9H12	0,01	975,2	976
16,47	2,69	1-etil-2-metil-Benzeno*	869	C9H12	0,06	989,1	994
16,47	2,78	à-Metilestireno*	874	C9H10	0,05	989,1	987,9
16,47	2,86	C1 Etil Benzeno	914	C9H8	0,29	989,2	-
16,97	2,69	1,3,5-Trimetil-Benzeno*	926	C9H12	0,32	1002,8	996
16,97	2,8	C1 etenil Benzeno	931	C9H10	0,51	1002,9	-
18,07	2,81	1,2,3-trimetil-Benzeno*	897	C9H12	0,09	1031,8	1034
18,77	2,77	Butenil Benzeno	723	C10H12	0,01	1050,2	-
18,97	3,12	C1 Etil Benzeno	894	C9H8	0,94	1055,6	-
19,07	2,68	1-metil-3-propil Benzeno*	818	C10H14	0,04	1058,1	1065,3
19,27	2,69	Butil Benzeno*	778	C10H14	0,05	1063,4	1068
19,67	2,73	1-metil-3-propil-Benzeno*	771	C10H14	0,01	1073,9	1058,2
20,07	2,75	2-etil-1,4-dimetil-Benzeno*	836	C10H14	0,04	1084,4	1086,9
20,37	2,77	2-etil-1,3-dimetil-Benzeno*	838	C10H14	0,05	1092,3	1100

20,67	2,86	C4 Benzeno	869	C10H12	0,09	1100,3	-
20,97	2,89	C1 Propenil Benzeno (Isômero 1)	852	C10H12	0,03	1108,4	-
21,87	2,94	C1 Propenil Benzeno (Isômero 2)	920	C10H12	0,14	1132,7	-
21,97	3,01	Dietenil Benzeno	637	C10H10	0,34	1135,5	-
22,87	3,17	Butinil Benzeno	937	C10H10	1,18	1159,9	-
23,07	2,73	Pentil-Benzeno*	869	C11H16	0,02	1165,1	1159
23,57	3,29	Metileno Propenil Benzeno	707	C10H10	0,40	1178,8	-
25,97	3,05	C2 Propenil Benzeno	625	C11H14	0,07	1246,1	-
26,67	2,76	Hexil-Benzeno*	885	C12H18	0,02	1265,9	1254,6
26,97	2,8	C6 Benzeno (Isômero 1)	867	C12H18	0,01	1274,5	-
33,67	2,85	C6 Benzene (Isômero 2)	823	C12H18	traços	1480,9	-
27,47	3,4	Benzocciucloheptatrieno	781	C11H10	0,22	1289,1	-
29,97	3,22	Metilenopentenilbenzeno	624	C12H14	0,11	1364,1	-
30,17	2,78	C7 Benzeno	887	C13H20	0,01	1369,9	-
33,47	2,82	Octil Benzeno*	886	C14H22	traços	1474,4	1466,5
36,67	2,83	Nonil-Benzeno*	893	C15H24	traços	1580,2	1586
18,17	2,86	Indano*	914	C9H10	0,08	1034,5	1048
18,67	2,95	Indeno*	915	C9H10	0,04	1047,7	1060
22,47	3,02	2,3-dihidro-4-metil-1H-Indeno*	849	C10H12	0,10	1149	1141,6
23,97	2,88	C2 Dihidro 1H-Indeno (Isômero 1)	800	C11H14	0,01	1189,5	-
24,27	2,95	C2 Dihidro 1H-Indeno (Isômero 2)	836	C11H14	0,05	1197,6	-
26,57	3,06	C2 Dihidro 1H-Indeno (Isômero 3)	724	C11H14	0,17	1263,2	-
24,67	3,12	C2 1H-Indeno (Isômero 1)	875	C11H12	0,18	1209	-
26,37	3,19	C2 1H-Indeno (Isômero 2)	775	C11H12	0,32	1257,6	-
26,87	3,15	C2 1H-Indene (Isômero 3)	867	C11H12	0,28	1271,8	-
27,07	3,21	C2 1H-Indene (Isômero 4)	916	C11H12	0,22	1277,6	-
27,57	3,27	C2 1H-Indene	802	C11H12	0,18	1291,9	-
28,07	3,31	C2 1H-Indene	871	C11H12	0,41	1306,6	-
26,17	3,23	Etenil Dihidro 1H-Indeno	717	C11H12	0,10	1251,9	-
27,17	3,37	Etilideno 1H-Indeno (Isômero)	837	C11H10	0,18	1280,5	-
29,47	3,56	Etilideno 1H-Indeno (Isômero 2)	876	C11H10	0,31	1349,1	-
30,57	3,2	C3 Indeno (Isômero 1)	822	C12H14	0,08	1382,2	-
30,87	3,21	C3 Indeno (Isômero 2)	886	C12H14	0,04	1391,3	-
31,07	3,25	C3 Indeno (Isômero 3)	856	C12H14	0,12	1397,4	-
31,67	3,32	C3 Indeno (Isômero 4)	829	C12H14	0,07	1416,6	-
45,17	4,29	Fenil 1-H Indeno	878	C15H12	0,02	1897,2	-
30,97	3,6	Bifenila*	943	C12H10	0,39	1394,6	1381,8
31,67	3,43	2-metil-1,1'-Bifenila*	780	C13H12	0,15	1416,7	1402,3
31,87	3,74	Bifenileno	704	C12H8	0,17	1423,3	-
32,67	3,61	Difenilmetano*	871	C13H12	0,27	1449	1474
33,57	3,98	Bifenileno (Isômero)	923	C12H8	0,76	1478,3	-
34,37	3,56	4-metil-1,1'-Bifenila*	937	C13H12	0,10	1504	1497,3
35,27	3,94	o-Hidroxibifenila*	871	C12H10O	0,02	1534,2	1515

37,47	3,55	4,4'-dimetil-Bifenila*	883	C14H14	0,03	1607,8	1607,6
38,07	3,72	Etenil Bifenila	851	C14H12	0,01	1629,3	-
40,67	4,26	m-Hidroxibifenila*	855	C12H10O	0,08	1723,3	1704
40,87	4,35	p-Hidroxibifenila*	885	C12H10O	0,12	1730,8	1713
23,27	3,36	Naftaleno*	921	C10H8	0,64	1170,8	1177
28,17	3,49	1-metil-Naftaleno*	907	C11H10	1,46	1309,7	1306,8
28,77	3,59	2-metil-Naphthaleno*	931	C11H10	0,65	1327,9	1315,3
31,57	3,47	1-etil-Naftaleno*	906	C12H12	0,13	1413,5	1400
31,67	3,56	2-etil-Naftaleno*	910	C12H12	0,07	1416,8	1398
31,87	3,47	2,6-dimetil-Naftaleno*	918	C12H12	0,23	1423,2	1407,3
32,37	3,55	2,3-dimetil-Naftaleno*	927	C12H12	0,30	1439,3	1446
33,07	3,61	1,2dimetil-Naftaleno*	870	C12H12	0,57	1461,9	1452,2
33,17	3,67	1,4-dimetil-Naftaleno*	784	C12H12	0,08	1465,2	1447
33,57	3,69	1,8-dimetil-Naftaleno*	843	C12H12	0,12	1478,1	1480
32,67	3,67	C2 Naftaleno (Isômero 8)	908	C12H10	0,27	1449,1	-
32,17	3,6	Etenil Naftaleno (Isômero 2)	706	C12H10	0,13	1432,9	-
34,57	3,93	2-Etenil-Naftaleno*	926	C12H10	0,23	1510,8	1493
33,27	3,74	Acenafteno*	850	C12H10	0,12	1468,5	1468
35,87	3,52	1,2,5-trimetil-Naftaleno*	916	C13H14	0,03	1553,9	1556
36,37	3,59	1,6,7-Trimetil-Naftaleno*	891	C13H14	0,07	1570,6	1573
34,77	3,49	C3 Naftaleno (Isômero 3)	833	C13H14	0,03	1517,3	-
35,07	3,44	C3 Naftaleno (Isômero 4)	837	C13H14	0,02	1527,2	-
35,37	3,55	C3 Naftaleno (Isômero 5)	859	C13H14	0,09	1537,3	-
35,67	3,52	C3 Naftaleno (Isômero 6)	853	C13H14	0,07	1547,3	-
36,87	3,62	C3 Naftaleno (Isômero 7)	895	C13H14	0,07	1587,3	-
35,37	3,76	Propenil Naftaleno (Isômero 1)	740	C13H12	0,12	1537,4	-
35,47	3,63	Propenil Naftaleno (Isômero 2)	711	C13H12	0,05	1540,7	-
36,27	3,74	Propenil Naftaleno (Isômero 3)	689	C13H12	0,09	1567,4	-
38,07	3,93	Propenil Naftaleno (Isômero 4)	798	C13H12	0,10	1629,5	-
38,27	3,98	Propenil Naftaleno (Isômero 5)	785	C13H12	0,04	1636,6	-
36,97	3,98	Fluoreno*	872	C13H10	0,15	1590,9	1594
37,57	4,01	1H-Fenaleno	904	C13H10	0,38	1611,6	-
37,77	3,97	C1 Acenaftileno	853	C13H10	0,05	1618,8	-
40,87	3,99	1-metil-9H-Fluoreno*	911	C14H12	0,20	1730,6	1719
41,07	4,03	2-metil-9H-Fluoreno*	910	C14H12	0,07	1738	1720
38,17	3,86	C1 9H-Fluoreno (Isômero 3)	794	C14H12	0,08	1633	-
41,67	4,29	Fenantreno*	811	C14H10	0,02	1760,4	1756,9
43,17	4,53	Fenantreno (Isômero)	918	C14H10	0,43	1817,4	-
43,47	4,49	Antraceno	955	C14H10	0,21	1829,3	-
43,87	3,97	C2 9H-Fluoreno (Isômero 1)	852	C15H14	0,02	1845	-
44,07	4	C2 9H-Fluoreno (Isômero 2)	865	C15H14	0,03	1853	-
44,97	4,39	1-Fenil-Naftaleno*	885	C16H12	0,05	1889,3	1872
47,87	4,52	Fenil Naftaleno (Isômero 2)	924	C16H12	0,07	2010,1	-

46,07	4,42	1-Metil-Fenantreno*	925	C15H12	0,04	1934,6	1944
46,47	4,44	C1 Fenantreno (Isômero 2)	916	C15H12	0,02	1951,3	-
46,27	4,46	1-Metil-Antraceno*	914	C15H12	0,03	1943	1934,8
46,77	4,55	9-Metil-Antraceno*	869	C15H12	0,06	1963,9	1980
46,77	4,71	4H-Ciclopentafenantreno	896	C15H10	0,09	1964	-
49,57	4,71	Dipropinil Naftaleno	850	C16H12	0,05	2084,1	-
50,17	5,01	Pireno*	930	C16H10	0,11	2110,9	2113,4
50,77	5,12	Pireno (Isômero 2)	920	C16H10	0,04	2138,3	-
51,47	5,32	Pireno (Isômero 3)	926	C16H10	0,07	2170,2	-
53,57	5,14	C1 Fluoranteno (Isômero 1)	880	C17H12	0,05	2268,6	-
53,97	5,18	C1 Fluoranteno (Isômero 2)	885	C17H12	0,02	2287,7	-
54,17	5,24	C1 Pireno (Isômero 1)	915	C17H12	0,02	2297,3	-
54,67	5,38	C1 Pireno (Isômero 2)	904	C17H12	0,02	2321,2	-
54,87	5,39	C1 Pireno (Isômero 3)	886	C17H12	0,01	2330,7	-
Hidrocarbonetos aromáticos			122 compostos			19,3 %	
20,67	3,34	1H-Imidazol-carboxaldeido	660	C4H4N2O	0,11	1100,5	-
22,37	3,74	Benzilnitrila*	907	C8H7N	0,09	1146,6	1160
Nitrogenados			2 compostos			0,2 %	

^a Sim: similaridade entre o espectro do pico da amostra e da biblioteca do equipamento;

^b $LTPRI_{calc}$: Índice de retenção calculado pelo Software Chromatof;

^c $LTPRI_{Lit}$: índice de retenção teórico referente à literatura (NIST);

* Identificação confirmada pelo LTPRI. A identificação dos demais compostos foi somente por comparação com os espectros da biblioteca do GC×GC/TOFMS (biblioteca Nist) e análise detalhada de cada espectro, não especificando as posições das ramificações e insaturações.

ANEXO B: INSTRUMENTAÇÃO DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA UTILIZADA

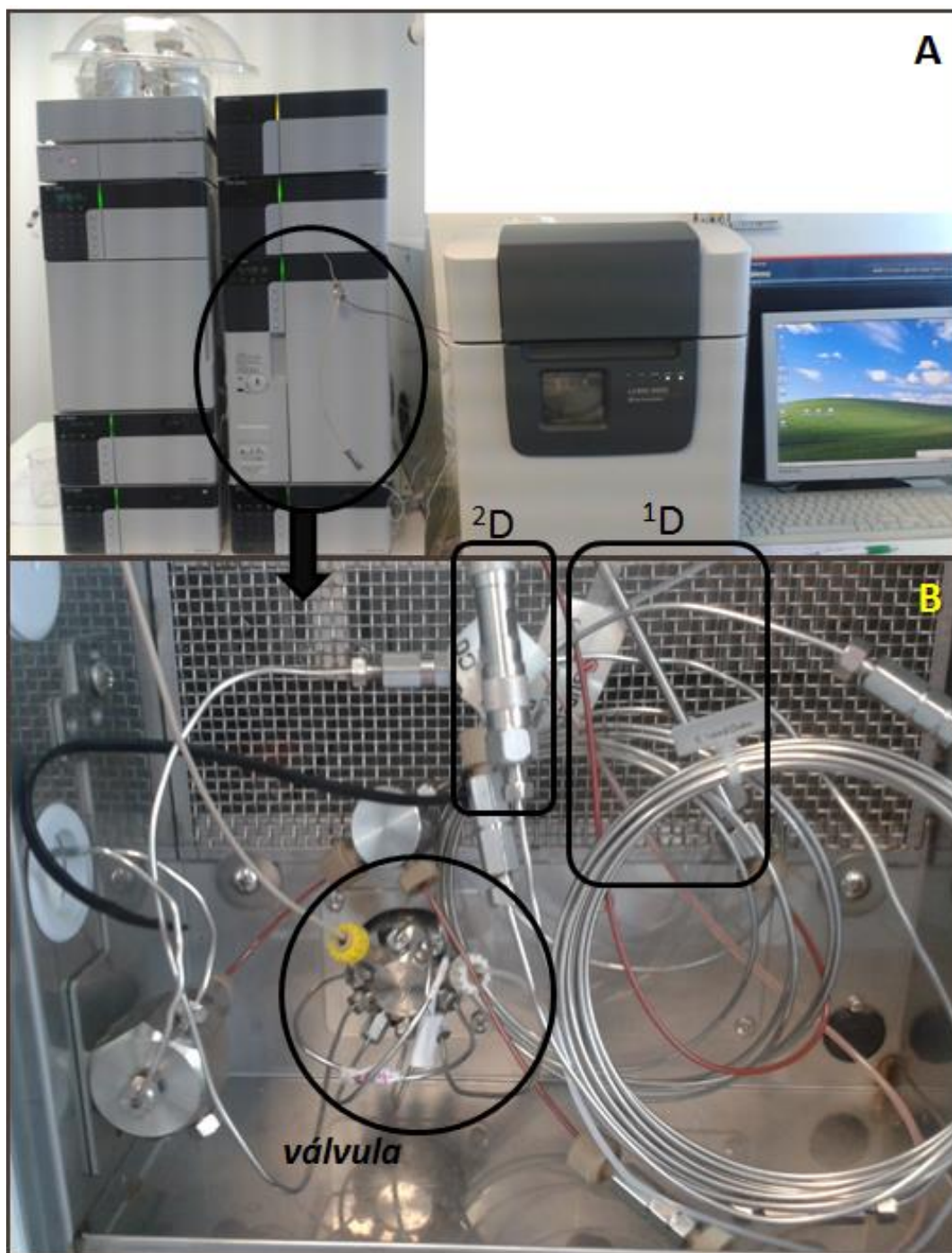


Figura B1: Sistema de LC×LC: (A) Instrumento utilizado - Shimadzu Prominence; (B) Forno da coluna, em que se destacam: a válvula de comutação de 2-posições e 10-vias e as colunas da primeira e segunda dimensão. (*University of Messina - Italia*).

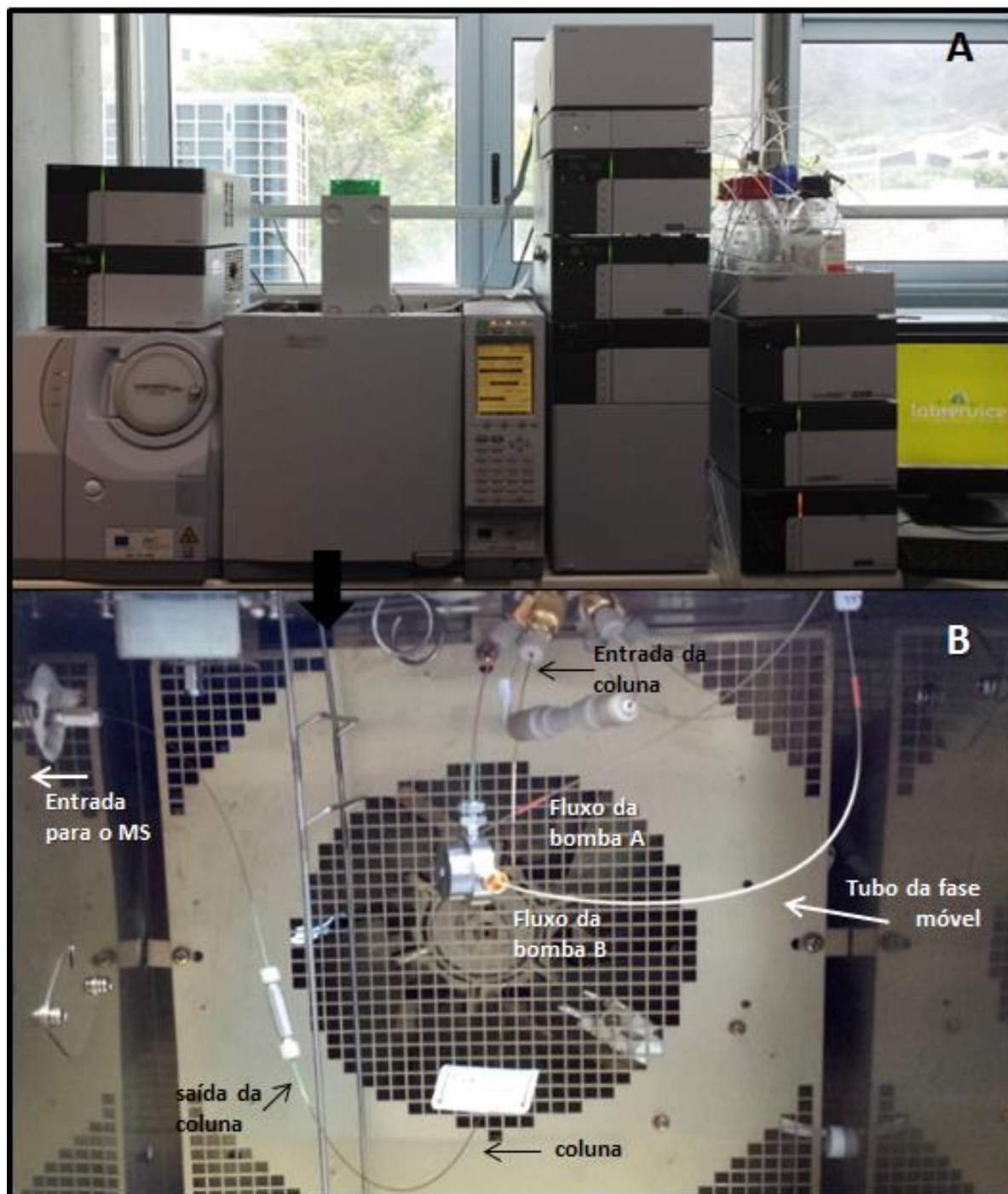


Figura B2: Sistema de NanoLC: (A) Instrumento utilizado - HPLC Nano Prominence Shimadzu acoplado à GCMS-QP2010nc Ultra System Shimadzu; (B) Forno da coluna, em que estão especificadas as entradas de fase móvel; entrada e saída da coluna; e entrada para o espectrômetro de massas. (*University of Messina - Italia*).