

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

**APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL  
ABRANGENTE ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM  
ANALISADOR QUADRUPOLAR NA CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO  
DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**JADERSON KLEVESTON SCHNEIDER**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Porto Alegre, abril de 2013**

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

**JADERSON KLEVESTON SCHNEIDER**

**Aplicação da Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a  
espectrometria de massas com analisador quadrupolar na caracterização do bio-  
óleo da palha de cana-de-açúcar**

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

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

**Porto Alegre, abril de 2013**

## **DECLARAÇÃO DE AUTORIA**

A presente Dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações às quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de março de 2011 a março de 2013, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão.

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

Orientadora

Jaderson Kleveston Schneider

Mestrando

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

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

**BANCA EXAMINADORA :**

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira – UFBA

Profa. Dra. Márcia Messias da Silva– PPGQ/UFRGS

Profa. Dra. Rosângela Assis Jacques – PPGQ/UFRGS

Profa. Dra. Maria Elisabete Machado – IQ/UFRGS

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Coordenador do PPGQ

**“O Amor por princípio, a Ordem por base e o  
Progresso por fim.” (Auguste Comte)**

## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho aos meus pais: Jorge Luiz e Maria Helena pelo apoio em todos os momentos desta caminhada.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, presença em todos os momentos, por todo o amor que me concede e, acima de tudo pela vida.

Ao apoio de meus familiares mais próximos pelo carinho, compreensão e incentivo recebido durante esse período. Em especial aos meus pais Jorge Luiz e Maria Helena pela força, confiança, dedicação e compreensão depositadas nesse e em todos os momentos da minha vida.

À Professora Dr<sup>a</sup>. Elina Bastos Caramão, orientadora deste trabalho, pela sua atenção, sugestões e amizade e, acima de tudo pela sua dedicação, sempre disposta a encontrar soluções e contribuir para o crescimento profissional. Também pela sua confiança depositada mesmo antes do início deste trabalho.

Às demais professoras do nosso grupo de pesquisa, Prof. Dr<sup>a</sup>. Claudia Alcaraz Zini e Prof. Dr<sup>a</sup>. Rosangela Assis Jacques pelas sugestões e colaborações nos momentos que se fizeram necessários.

Também agradeço à Professora Zuleica Souza dos Santos, durante a graduação na URI, pelo incentivo e força para iniciar essa etapa que está próxima do seu final.

Às colegas de trabalho e mais que amigas: Michele e Márcia, pelos momentos de aprendizado e de crescimento, mas também pela amizade deixada, que jamais será esquecida. Agradeço também pela força, confiança e incentivo depositados durante esse período.

Aos colegas de laboratório, pela paciência e colaboração durante essa caminhada, em especial aos amigos: Silvana, Daniela, Elisabete, Anaí, Janaína, Marcelo, Caroline e Juliana.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Enfim, a todos os amigos, parentes ou conhecidos que, de alguma maneira, contribuíram para a concretização deste trabalho.

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA NESSE PERÍODO**

### **Paper aceito para publicação:**

- 1- M. E. da CUNHA, J. K. SCHNEIDER, M. C. BRASIL, C. A. L. CARDOSO, L. R. MONTEIRO, F. L. MENDES, A. PINHO, R. A. JACQUES, M. E. MACHADO, L. S. FREITAS, E. B. CARAMÃO. "Analysis of fractions and bio-oil of sugarcane straw by one-dimensional and two-dimensional gas chromatography with quadrupole mass spectrometry (GC×GC/qMS)" Submetido ao periódico *Microchemical Journal*, e aceito em março/2013.

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

- 1- SCHNEIDER, J. K.; da CUNHA, M. E.; BRASIL, M. C.; ZINI, C. A.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. "Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography with quadrupole mass spectrometric detector for the characterization of sugar cane straw bio-oil." Apresentação de pôster no 10th GC×GC Symposium em 2013.
- 2- SCHNEIDER, J. K.; da CUNHA, M. E.; MACHADO, M. E.; BRASIL, M. C.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. "Estudo comparativo de tratamento de dados de GC×GC/TOFMS de bio-óleo usando dois softwares: GC Image e ChromaTOF". Apresentação de forma oral e pôster no XIV Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO XIV) em 2012.
- 3- SCHNEIDER, J. K.; da CUNHA, M. E.; BRASIL, M. C.; JACQUES, R. A.; FREITAS, L. S.; CARAMÃO, E. B. "Análise do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar obtido através de pirólise rápida por GC/qMS e GC×GC/qMS". Apresentação de pôster no XIV Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO XIV) em 2012.
- 4- da CUNHA, M. E.; FREITAS, L. S.; BRASIL, M. C., SCHNEIDER, J. K.; GALEANO, M. F. S.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A. "Analysis of Bio-oil from the fast pyrolysis of sugar cane straw by GC/qMS and GC×GC/qMS". Apresentação de pôster no 9th GC×GC Symposium em 2012.
- 5- dos SANTOS, A. L.; SAUCIER, C.; JACQUES, R. A.; CARDOSO, C. A. L.; SCHNEIDER, J. K.; VIEIRA, M. C.; CARAMÃO, E. B. "Análise qualitativa de extratos apolares das folhas de *campomanesia adamantium* por cromatografia gasosa". Apresentação de pôster no XIV Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO XIV) em 2012.

## SUMÁRIO

	Pag.
<b>LISTA DE TABELAS</b>	ix
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	x
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS</b>	xii
<b>RESUMO</b>	xiv
<b>ABSTRACT</b>	xv
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 OBJETIVOS	4
1.1.1 Objetivo Geral	4
1.1.2 Objetivos Específicos	4
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	6
2.1 A BIOMASSA E MEIO AMBIENTE	6
2.2 COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA	8
2.3 A PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO FONTE DE BIOMASSA	10
2.4 BIO-ÓLEO	12
2.4.1 Caracterização de Bio-óleos	16
2.5 CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE	20
2.5.1 Moduladores usados em GCxGC	22
2.5.2 Detectores Utilizados na GCxGC	24
2.6 IDENTIFICAÇÃO POR ÍNDICE DE RETENÇÃO	27
<b>3 EXPERIMENTAL</b>	30
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	30
3.2 AMOSTRA: ORIGEM, CARACTERIZAÇÃO INICIAL E PREPARAÇÃO PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	30
3.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	31

3.3.1 Cromatografia Gasosa Monodimensional	31
3.3.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente	32
3.3.2.1 Tratamento de Dados	32
3.4 RESUMO DO TRABALHO EXPERIMENTAL	34
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>37</b>
4.1 RENDIMENTO OBTIDO NA EXTRAÇÃO ALCALINA	37
4.2 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	37
4.2.1 Fase Oleosa	38
4.2.1.1 Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar	38
4.2.1.2 Análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar	40
4.2.1.3 Comparação entre as análises monodimensional e bidimensional	49
4.2.2 Fase Aquosa Alcalina	53
4.2.2.1 Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar.	53
4.2.2.2 Análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar	55
4.2.2.3 Comparação entre as análises monodimensional e bidimensional	62
4.2.3 Comparação entre as análises bidimensionais: Fase Oleosa e Fase Aquosa Alcalina	65
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>71</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>73</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>75</b>
<b>8 ANEXOS</b>	<b>88</b>

## LISTA DE TABELAS

	Pag.	
<b>Tab. I</b>	Resumo dos resultados encontrados em termos de identificação e semi-quantificação de classes químicas para a análise monodimensional (GC/qMS) da fase oleosa (FO) do bio-óleo.	39
<b>Tab. II</b>	Resumo dos resultados encontrados em termos de identificação e semi-quantificação de classes químicas para a análise bidimensional (GCxGC/qMS) da fase oleosa (FO) do bio-óleo.	42
<b>Tab. III</b>	Comparação entre as áreas dos picos cromatográficos levando-se em consideração apenas os compostos tentativamente identificados por 1D-GC para a FO do bio-óleo.	50
<b>Tab. IV</b>	Resumo dos resultados encontrados em termos de identificação e semi-quantificação de classes químicas para a análise monodimensional (GC/qMS) da fase aquosa alcalina (FAAL) obtida a partir do bio-óleo.	54
<b>Tab. V</b>	Resumo dos resultados encontrados em termos de identificação e semi-quantificação de classes químicas para a análise bidimensional (GCxGCq/MS) da fase aquosa alcalina (FAAL) obtida a partir do bio-óleo.	57
<b>Tab. VI</b>	Comparação entre as áreas dos picos cromatográficos levando-se em consideração apenas os compostos tentativamente identificados por 1D-GC para a FAAL do bio-óleo.	63
<b>Tab. VII</b>	Resumo dos resultados obtidos das amostras FO e FAAL para a análise bidimensional.	66

## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
<b>Fig. 1</b> Representação esquemática do equipamento de cromatografia gasosa bidimensional abrangente.	20
<b>Fig. 2</b> Representação esquemática do registro dos dados obtidos por GC×GC.	22
<b>Fig. 3</b> Esquema operacional do loop modulador.	23
<b>Fig. 4</b> Organograma com o resumo da parte experimental do trabalho.	35
<b>Fig. 5</b> Cromatograma de íons totais para a análise monodimensional (GC/qMS) da fase oleosa (FO) do bio-óleo. (a) cromatograma total com destaque para os compostos majoritários: (A) tolueno, (B) furfural, (C) 4 hidroxí 4 metil pentan-2-ona e (D) 5 metil furfural; (b) ampliação da região assinalada em (a).	38
<b>Fig. 6</b> Diagrama de cores obtido na análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente da fase oleosa (FO) do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, com destaque para os compostos majoritários.	41
<b>Fig. 7</b> Gráfico de dispersão total para a análise bidimensional da fase oleosa (FO) do bio-óleo.	43
<b>Fig. 8</b> Gráficos de dispersão dos fenóis da fase oleosa (FO) do Bio-óleo analisado por GC×GC/qMS. (a) gráficos de dispersão (círculos = alquil fenóis e quadrados = alquil benzenodióis); (b) estruturas básicas dos fenóis. C <sub>n</sub> = número de carbonos na cadeia lateral.	44
<b>Fig. 9</b> Gráficos de dispersão das cetonas da fase oleosa (FO) do bio-óleo analisado por GC×GC/qMS. (a) gráficos de dispersão; (b) estruturas básicas das cetonas.	45
<b>Fig. 10</b> Gráficos de dispersão dos éteres da fase oleosa (FO) do Bio-óleo analisado por GC×GC/qMS. (a) gráficos de dispersão; (b) estruturas básicas dos éteres.	46

- Fig. 11** Gráficos de dispersão dos hidrocarbonetos da fase oleosa (FO) do bio-óleo analisado por GCxGC/qMS. (a) hidrocarbonetos totais; (b) ampliação da região de eluição dos alquil benzenos. 48
- Fig. 12** Exemplo de separação na segunda dimensão para três compostos que coeluíram parcialmente na 1D e foram separados na 2D. 52
- Fig. 13** Cromatograma do íon total da análise monodimensional (GC/qMS) da fase aquosa alcalina (FAAL) com destaque para os compostos majoritários: (A) fenol, (B) 1,2 benzenodiol, (C) 4 metil 1,2 benzenodiol e (D) C2 benzenodiol. 53
- Fig. 14** Diagrama de cores obtido na análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente da fase aquosa (FAAL) do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, com destaque para os compostos majoritários e os picos fora de ciclo. 55
- Fig. 15** Gráfico de dispersão total para a análise bidimensional da fase aquosa alcalina (FAAL) do bio-óleo. 57
- Fig. 16** Gráfico de dispersão para a análise bidimensional da fase aquosa alcalina (FAAL) do bio-óleo: (a) fenóis totais, (b) alquil fenóis e (c) alquil benzenodióis. 58
- Fig. 17** Gráfico de dispersão para a análise bidimensional da fase aquosa alcalina (FAAL) do bio-óleo: (a) cetonas totais, (b) furanonas, (c) ciclopentenonas e ciclohexanonas, (d) acetofenonas, indanonas e piranonas. 61
- Fig. 18** Gráfico de dispersão para a análise bidimensional da fase aquosa alcalina (FAAL) do bio-óleo: (a) ácidos e aldeídos e (b) alcoóis e éteres derivados do furano. 62
- Fig. 19** Exemplo de separação na segunda dimensão para três compostos que coeluíram na 1D e foram separados na 2D. 65

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\Delta$ IR: Diferença em módulo entre o Índice de retenção encontrado na literatura e o Índice de retenção calculado”

1D-GC: Cromatografia Gasosa Monodimensional - do inglês “*One-Dimensional Gas Chromatography*”

$^1t_R$ : Tempo de retenção na 1ª dimensão

$^2t_R$ : Tempo de retenção na 2ª dimensão

$^1D$ : Primeira Dimensão

$^2D$ : Segunda Dimensão

BO = Bio-óleo

FAAL: Fração aquosa alcalina

FID: Detector por Ionização em Chama - do inglês “*Flame Ionization Detector*”

FM: Fórmula Molecular

FO: Fração oleosa

FT-IR: Infravermelho com Transformada de Fourier - do inglês “*Fourier Transform-Infrared*”

GC/MS: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas - do inglês “*Gas Chromatography/Mass Spectrometry*”

GC/qMS: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas com Analisador Quadrupolar - do inglês “*Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectrometry*”

GCxGC/qMS: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectrometria de Massas com Analisador Quadrupolar - do inglês “*Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectrometry*”

GCxGC/TOFMS: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectrometria de Massas com Analisador por Tempo de Voo - do inglês “*Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography/Time-Of-Flight Mass Spectrometry*”

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - do inglês “*High-Performance Liquid Chromatography*”

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IR: Índice de Retenção

IR<sub>calc.</sub>: Índice de Retenção calculado

IR<sub>liter.</sub>: Índice de Retenção encontrado na literatura

LC/ESI-MS: Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massas por Ionização por Eletrospray - do inglês "*Liquid Chromatography/Eletrospray Ionization-Mass Spectrometry*"

LLE: Extração Líquido-Líquido do inglês "*Liquid-Liquid Extraction*"

LTPRI: Índice de Retenção por Programação Linear de Temperatura, do inglês: "*Linear-Temperature-Programmed-Retenção de Index*"

m/z = razão massa/carga

NMR: Ressonância Magnética Nuclear - do inglês "*Nuclear Magnetic Resonance*"

SEM: Microscopia Eletrônica da Varredura do inglês "*Scanning Electronic Microscopy*"

SIM: Monitoramento por Íon Seletivo do inglês "*Selective Ion Monitoring*"

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

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

TGA: Análise Termogravimétrica, do inglês "*Thermal Gravimetric Analysis*"

XRD: Difração de raios X, do inglês "*X-ray Diffraction*"

## **RESUMO**

A pirólise da palha de cana-de-açúcar, produz o bio-óleo que é um produto líquido, de coloração escura, viscoso com inúmeros constituintes, e de elevada complexidade. Para este tipo de amostra, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente, com o uso de detectores de espectrometria de massas rápidos como o quadrupolo de escaneamento rápido, se torna uma ferramenta eficiente para sua caracterização. Nesse trabalho, estudou-se o bio-óleo produzido pela pirólise rápida da palha de cana-de-açúcar: o extrato orgânico produzido pela extração aquosa alcalina deste bio-óleo (FAAL) e a fase oleosa (FO) oriunda dessa extração, objetivando isolar a fração fenólica do bio-óleo original. Usou-se a cromatografia monodimensional e a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) para a caracterização dessas duas frações. Na GC×GC/qMS foram encontrados 161 compostos (majoritariamente, fenóis, cetonas e hidrocarbonetos) para a FO do bio-óleo e 130 compostos (majoritariamente cetonas e fenóis) para a FAAL. A grande diferença entre as duas análises, foi um aumento substancial na concentração de fenóis para a FAAL em relação à FO acompanhada pela ausência de compostos da classe de hidrocarbonetos aromáticos do extrato ácido (FAAL). É possível, também concluir que o bio-óleo estudado é rico em importantes substâncias como fenóis e cetonas, que apresentam elevado valor agregado para a indústria química.

## **ABSTRACT**

The pyrolysis of sugar cane straw can transform this material in an important product – bio-oil – a dark brown liquid, with high viscosity and containing a large amount of many different classes of compounds. For this kind of high complex sample, the comprehensive two dimensional gas chromatography (GC×GC), using mass spectrometry detector, as the quadrupole with fast scanning, can be an efficient tool in its characterization. In this study, it was studied the bio-oil from the pyrolysis of sugar cane straw: the organic extract of the aqueous alkaline extraction of this bio-oil (FAAL) and oil phase (FO) derived from this extraction, with the objective of to isolate the phenols. One dimensional gas chromatography and GC×GC with quadrupole mass spectrometry detection (qMS) was used for FO and its phenols extract. In the FO, 161 compounds (phenols, ketones and hydrocarbons) were tentatively identified and in the FAAL, 130 compounds (phenols and ketones). The main differences between techniques and samples were the substantial increasing of phenols in FAAL, the absence of hydrocarbons in this sample and the higher peak capacity of GC×GC. It is possible to conclude that this bio-oil is rich in important raw material for the chemical industry (as phenols and ketones).

# *CAPÍTULO INTRODUÇÃO*

## **1INTRODUÇÃO**

A definição de biomassa remete a qualquer recurso que possa vir a ser utilizado para produção de energia (bioenergia)<sup>1</sup>. Estes recursos abrangem uma gama de materiais, dos quais podem ser citados: resíduos orgânicos, florestais, agrícolas, dentre outros. Por ser uma fonte renovável, que pode ser utilizada para produção de biocombustíveis e como material de partida na obtenção de produtos químicos na química fina, a biomassa é considerada um importante recurso que pode vir a ser explorado mais intensamente<sup>2</sup>. O uso desse tipo de matéria-prima para produção de energia reduz a utilização do petróleo e seus derivados, reduzindo também os problemas ambientais decorrentes de sua utilização<sup>3</sup>.

Dentro desse contexto, a palha de cana-de-açúcar representa um tipo de biomassa vegetal que pode ser utilizada para conversão em energia ou até mesmo em produtos para a indústria química. No Brasil, devido aos incentivos governamentais, que tiveram por finalidade atender à demanda para a utilização de etanol como combustível, houve um aumento significativo na área de cultivo para a cana-de-açúcar, aumentando sua produção, e melhorando também o rendimento por hectare. Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, chegando, em 2012, a uma produção de mais de 700 milhões de toneladas<sup>4</sup>. Este tipo de biomassa desempenha um papel importante na economia brasileira. Porém, essa produção gera uma quantidade considerável de resíduos, dentre os quais se destaca em termos quantitativos a palha (que geralmente é queimada no campo). Esse resíduo além de representar um grave problema ambiental, pois contém grande quantidade de componentes orgânicos (celulose, hemicelulose e lignina) de difícil degradação, apresentam elevado conteúdo energético<sup>1,5-7</sup>.

Para transformação desse tipo de resíduo, a pirólise é considerada uma ferramenta interessante, transformando a palha de cana-de-açúcar em um produto com maior valor agregado, tanto para produção de energia ou para obtenção de produtos para a indústria química<sup>8</sup> e reduzindo consideravelmente o volume. O bio-óleo, um dos produtos gerados pelo processo pirolítico, é constituído pela despolimerização e fragmentação dos três principais constituintes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. Caracteriza-se por ser um produto líquido, de

coloração escura, viscoso e tendo em sua composição moléculas de tamanhos distintos, dependendo do tipo de biomassa e de processo de pirólise empregado<sup>9,10</sup>.

Uma das técnicas mais encontradas na literatura para analisar os compostos de bio-óleo de peso molecular intermediário, é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (do inglês *Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, GC/MS,)<sup>1,11-15</sup>. Como esse tipo de amostra pode ser considerado de elevada complexidade, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (do inglês "*Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography*, GCxGC), se torna uma alternativa mais eficiente, sendo considerada uma das melhores técnicas para caracterização de bio-óleos sem etapas prévias de fracionamento. A GCxGC apresenta alta sensibilidade e resolução, aumentando assim a sua eficiência. Essa é uma técnica relativamente nova, com grande capacidade de separação, que foi apresentada por Liu e Phillips no início da década de noventa<sup>1,16-32</sup>.

Os detectores empregados na GCxGC representam um desafio a mais para esta técnica, pois precisam ser rápidos para não prejudicarem o desempenho do sistema. Altas taxas de aquisição de dados são necessárias para assegurar uma correta reconstrução dos cromatogramas devido ao estreitamento da banda cromatográfica<sup>33,34</sup>. Detectores de ionização de chama (do inglês *Flame Ionization Detector*, FID) possuem taxas de aquisição de até 200 Hz e primeiramente foram os mais estudados. Porém, sempre que a identificação da amostra e/ou confirmação da identificação são necessárias, o uso de espectrometria de massas como sistema de detecção é obrigatório<sup>34,35</sup>. O detector de espectrometria de massas por tempo de voo, (do inglês *Time Of Flight Mass Spectrometry*, TOFMS) tem sido o mais utilizado por apresentar alta taxa de varredura (varredura de espectros) (entre 100 e 500 Hz) o que o torna especial para a GCxGC<sup>22,36</sup>. Entretanto, este tipo de analisador ainda torna o sistema bidimensional muito caro e pouco robusto<sup>20,34,37,38</sup>. O sistema de analisador tipo quadrupolo, é muito usado como detector para a cromatografia gasosa monodimensional, entretanto apresentava taxa de aquisição de espectros muito baixa (em torno de 25 Hz) o que não o colocava em condições de trazer vantagens ao sistema GCxGC. Mais recentemente, a Shimadzu<sup>TM</sup> introduziu um sistema de quadrupolo rápido, com taxas que atingem valores acima de 50 Hz, desta forma permitindo sua aplicação na GCxGC<sup>20,38-40</sup>. O uso do sistema quadrupolar tem grandes vantagens na cromatografia monodimensional,

especialmente associadas à robustez e facilidade de operação, além do custo relativamente baixo.

Com a disponibilidade para utilização da GC×GC/qMS, o propósito deste trabalho é a aplicação desta técnica moderna e robusta à análise de amostras bastante complexas proveniente da pirólise da palha da cana-de-açúcar.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Caracterizar uma amostra de bio-óleo proveniente da pirólise rápida da palha de cana-de-açúcar usando cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC×GC/qMS) em um sistema monodimensional (GC/qMS).

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- a. Extrair os compostos mais polares e com características ácidas do bio-óleo através da extração líquido-líquido alcalina;
- b. Desenvolver o método de análise da fase oleosa (FO) para o sistema GC/qMS e GC×GC/qMS, mantendo o maior número possível de variáveis fixas a fim de poder comparar os resultados obtidos;
- c. Analisar qualitativa e semi-quantitativamente as amostras geradas a partir do bio-óleo da pirólise rápida da palha de cana-de-açúcar, usando os dois sistemas cromatográficos (GC/qMS e GC×GC/qMS);
- d. Comparar os resultados obtidos entre as análises cromatográficas monodimensional e bidimensional;
- e. Comparar os resultados obtidos das análises bidimensionais para a fração extraída e para a fase oleosa geradas após a extração.

*CAPÍTULO II:  
REVISÃO  
BIBLIOGRÁFICA*

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 A BIOMASSA E MEIO AMBIENTE**

A matriz energética brasileira é composta principalmente por hidrelétricas (65,58%), gás (10,59%), biomassa (7,35%) e óleo mineral (5,67%), principalmente para abastecer o setor de transporte, energia nuclear (1,59%), eólica (1,22%) e carvão (1,54%) além de energia importada de outros países como Paraguai, Uruguai, Argentina e Venezuela (6,46%)<sup>41</sup>. Assim, a biomassa já é uma importante matéria-prima para a matriz energética brasileira, e é extraída principalmente do setor sucroalcooleiro que faz uso do caldo da cana<sup>41</sup>. Ela pode ser definida como qualquer material orgânico proveniente de fontes vivas. Derivados de plantas, árvores, algas ou culturas agrícolas, resíduos sólidos municipais e de processamento de alimentos, podem ser caracterizados como biomassa vegetal e, a biomassa animal, em geral, é derivada de resíduos biodegradáveis de animais<sup>42</sup>. Dentro da classificação de biomassa vegetal encontramos outras subclassificações, como por exemplo a biomassa florestal e agrícola. Esta última é subdividida em duas categorias: a primeira é a biomassa obtida como um subproduto da agricultura durante a atividade de colheita e também a partir do processamento básico de alimentos para o consumo doméstico. A segunda é gerada a partir do processamento industrial das culturas agrícolas<sup>43</sup>. Esta definição exclui material orgânico que tenha sido transformado por processos geológicos, como carvão ou petróleo<sup>8</sup>.

Historicamente, a biomassa forneceu alimentos, ração e energia à população, sendo também fonte para extração de valiosos produtos como medicamentos, aromas e fragrâncias. Porém, foi apenas durante a metade do século 19 que a biomassa passou a ser utilizada para conversão em escala industrial, para obtenção de produtos químicos e materiais de partida para síntese de outros produtos com maior valor agregado, como ésteres de celulose (nitrato e acetato) e óleo de linhaça oxidado (Linóleo), por exemplo. Nos últimos anos uma grande quantidade de produtos foram obtidos pela conversão de diferentes tipos de biomassa, entretanto,

estes produtos sofreram uma competição econômica, principalmente com produtos mais baratos obtidos por síntese convencional de hidrocarbonetos derivados de petróleo.

A crise energética, além da crescente demanda de energia, devido ao crescimento populacional e à dependência de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) do sistema energético internacional, vêm incentivando a busca por fontes de energias renováveis<sup>44-48</sup>. Além disso, uma possível escassez de combustíveis fósseis e os graves problemas ambientais ocasionados pelo seu uso tem atraído grande atenção sobre a exploração das chamadas energias “alternativas”<sup>49</sup>. No setor industrial, há um crescente interesse em produtos químicos originados pela conversão de biomassa<sup>1,50</sup>.

Contudo, pesquisas têm demonstrado que nos últimos vinte anos o consumo de energia originada de fontes petroquímicas é de aproximadamente 80% e apresenta um crescimento anual de 2%. No entanto, se levado em consideração apenas os últimos 5 anos esse crescimento é ainda maior, ficando em torno de 3,1% ao ano<sup>1,7,51,52</sup>.

Diante desse paradigma, há uma intensa procura por materiais que substituam o petróleo, carvão e gás, devido a sua ameaça de escassez, instabilidade de preços, distribuição desuniforme e especialmente pelas emissões de CO<sub>2</sub>, metano, óxidos de nitrogênio e de enxofre, e a inserção destas novas fontes no atual contexto de desenvolvimento científico e tecnológico em que se buscam novas tecnologias para uma economia sustentável, baseada em recursos renováveis<sup>44-48</sup>.

Levando-se em consideração os fatores energéticos, ambientais e socioeconômicos, a biomassa está entre as fontes de energia de menor custo sendo constituída de um recurso energético renovável de grande importância<sup>1,49,53</sup>. Se for mantido um equilíbrio entre a produção de biomassa vegetal e sua utilização, é possível atingir um nível de emissões de gases do efeito estufa bastante reduzido devido ao consumo de dióxido de carbono durante a fotossíntese das plantas. Porém, a alta produção mundial de biomassa não é totalmente aproveitada de forma adequada, pois é usada em baixa proporção nos setores doméstico e comercial ou degradada por microrganismos no local onde foi originada<sup>49,51,54</sup>.

A utilização da biomassa para produção de combustíveis e/ou produtos químicos pode economizar reservas fósseis em várias regiões do mundo e com isto impulsionar a pesquisa e as atividades sociais e econômicas, principalmente em países pouco desenvolvidos, onde os recursos petroquímicos são mínimos e as fontes de biomassa são abundantes<sup>55</sup>. O uso de fontes renováveis para obtenção de produtos químicos como bio-plásticos, bio-fertilizantes e bio-poliésteres pode diminuir a demanda por produtos de origem petroquímica<sup>7,51,56</sup>.

Não é apenas pela possível escassez do petróleo ou por ocasionar prejuízos ambientais que se busca a substituição de matérias-primas petroquímicas por fontes renováveis, mas também por um melhor desempenho das indústrias químicas gerando produtos inovadores a fim de aumentar a confiança pública e preservar a competitividade dessas indústrias. A obtenção de subsídios para o desenvolvimento de bio-produtos e diminuição da utilização de materiais de origem “não renovável” são também vantajosas para os países em virtude de restrições legislativas<sup>1</sup>.

## **2.2 COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA**

A biomassa é composta basicamente por elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre está presente em menores proporções e alguns tipos de biomassa contêm também porções significantes de espécies inorgânicas<sup>57</sup>. A definição da estrutura da biomassa é um fator importante para a compreensão da distribuição dos produtos e mecanismos de certos processos nos quais ela é utilizada, como a combustão, a gaseificação e a pirólise<sup>8</sup>.

De forma geral, seus principais constituintes moleculares são a hemicelulose, celulose e lignina sendo que sua composição pode variar de acordo com a espécie da planta<sup>6,51,52,58</sup>. Um dos processos de termo-conversão da biomassa em produtos de menor massa molecular mais utilizado é a pirólise<sup>57,59</sup>.

A celulose é um componente estrutural linear da parede celular da planta que consiste em uma cadeia longa de monômeros de glicose ligadas, que podem atingir vários milhares de unidades no comprimento. As ligações de hidrogênio entre moléculas conduzem à uma estrutura cristalina e rígida<sup>60</sup>. Estas ligações de numerosos grupos hidroxila constituem as microfibrilas que dão a molécula mais

força e rigidez. A celulose é o polímero orgânico que está presente em maior quantidade na composição das plantas: em torno de 40%<sup>60-64</sup>.

A hemicelulose representa em torno de 30% do peso seco das plantas e é constituída por uma estrutura amorfa formada por heteropolímeros incluindo hexoses (D-glucose, D-galactose e D-manose), bem como pentoses (D-xilose e L-arabinose) e pode conter ácidos de açúcares (ácidos urônicos) ou seja, ácido D-glucurônico, ácido D-galacturônico e ácidos metilgalacturônico. Sua cadeia principal é composta principalmente por D-xilose (quase 90%) e L-arabinose (aproximadamente 10%). As hemiceluloses de madeira mole são tipicamente glucomananas enquanto hemicelulose de madeira dura é geralmente composta por xilanos, embora o componente mais abundante em hemicelulose varie conforme a matéria-prima<sup>64-66</sup>.

A lignina é um bio-polímero aromático e rígido, que é ligado através de ligações covalentes à hemicelulose, conferindo rigidez e alto grau de compactabilidade à parede celular de plantas<sup>67</sup>. Ligninas são altamente substituídas e formadas por polímeros fenólicos mononucleares amorfos que consistem em unidades de fenilpropano<sup>68-71</sup>. Os três monômeros fenólicos são de álcool fenilpropionico ou seja, álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. A biomassa lenhosa é composta principalmente de polímeros de celulose e lignina. Cascas de madeira macia apresentam níveis mais elevados de lignina (30-60%), seguido por cascas de madeira dura (30-55%), enquanto que as gramíneas e resíduos agrícolas contêm o menor nível de lignina (10-30% e 3-15%, respectivamente)<sup>62,64</sup>. Quando degradadas, as frações de massas molares menores podem ser utilizadas na fabricação de espumas de poliuretano, resinas fenólicas e como fontes de fenol e etileno<sup>46,51,52,58</sup>. A lignina é o componente mais resistente ao calor nos três principais componentes de biomassa lignocelulósica, e é tipicamente decomposta no intervalo de temperatura de 280-500 °C<sup>68,72,73</sup> sendo principalmente usada como uma fonte de energia<sup>74</sup>. No entanto, tanto sua estrutura química quanto sua abundância sugerem que ela tem um grande potencial para ser utilizada como matéria-prima química de alto valor agregado, como na utilização de compostos fenólicos, na aplicação destes produtos na indústria química, na síntese de resinas de fenol-formaldeído e de plástico<sup>75,76</sup>.

### **2.3 A PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO FONTE DE BIOMASSA**

Principal fonte de açúcar em várias regiões do mundo, a cana-de-açúcar é também uma das maiores culturas agrícolas em todo o mundo<sup>1,5</sup>. Ela desempenha um papel importante na economia brasileira, sendo observado, nos últimos anos, um crescimento significativo na área de cultivo dedicada à cana, visando melhorar o rendimento de cana por hectare a fim de atender a demanda para utilização de etanol como combustível<sup>7</sup>.

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) foram produzidas aproximadamente 600 milhões de toneladas de cana na safra 2012/2013 (aumento de mais de 6% em relação à safra passada)<sup>4</sup> mantendo assim o Brasil, como maior produtor de cana-de-açúcar do mundo.

A utilização de resíduos da cana como fonte de energia renovável é de grande importância com relação à redução dos problemas ambientais. Seus principais constituintes são, bagaço e palha, cujos teores energéticos são similares entre si<sup>7</sup>. Para cada tonelada de açúcar produzido 3,14 toneladas de resíduos são gerados. Também são deixados no campo mais de 1,85 ton de resíduos vegetais (palha de cana). Esta grande quantidade de resíduos oriundos do beneficiamento da cana-de-açúcar é normalmente estocada, depositada em aterros ou ainda, queimada em campos abertos, o que acaba gerando um crescente problema ambiental<sup>5,7</sup>.

Em relação ao bagaço da cana, só em 2011 foi gerado cerca de 160 milhões de toneladas. A maior parte do peso do bagaço é proveniente das fibras. Este material pode ser aplicado nas indústrias de açúcar - convertido em energia principalmente através de combustão<sup>77</sup>, aplicações empolpação<sup>78</sup>, produção de carvão ativado<sup>79</sup>, produção de etanol celulósico<sup>80</sup> e gaseificação<sup>81</sup>, além da utilização em processos de pirólise para a obtenção de seus respectivos produtos (sólidos, líquidos e gasosos)<sup>72</sup>. Neste contexto, o bagaço e a palha de cana se enquadram como exemplos típicos de subprodutos agrícolas que são abundantes em diversos países<sup>1,7</sup>.

O bagaço é utilizado tradicionalmente na indústria brasileira de cana como combustível para produção combinada de calor e energia em sistemas implementados, visando atender as necessidades de energia das fábricas<sup>45,82-84</sup>. Um

importante fator da utilização de bagaço de cana-de-açúcar como fonte de produção de energia é que esse tipo de biomassa não compete com culturas alimentares, uma vez que a matéria prima utilizada seria descartada como resíduo, sendo hoje, considerado um grande problema para a indústria canavieira<sup>1,7</sup>.

A composição da palha da cana tem sido estudada por alguns grupos de pesquisa para desenvolver tecnologias, como o uso de matéria-prima para a produção de fibra têxtil, o que daria um destino inovador e não poluente ao material em questão<sup>85,86</sup>. A composição química da palha da cana-de-açúcar pode variar em função do tipo de cana empregada e do local onde é cultivada. Os principais componentes são celulose (38 – 50%), hemicelulose (25 – 27%) e lignina (20 – 30%) e apresentam um conteúdo de alta energia. Outros constituintes, como extratos orgânicos, minerais e inorgânicos variam de 5 a 20%<sup>7,87,88</sup>. A separação dos três principais componentes da palha pode ser realizada por processos físicos, biológicos e químicos. O processo químico é usado em indústrias de papel e celulose<sup>89</sup>. A separação de celulose é estudada para produção de fibras de liocel - fibra celulósica extraída da polpa de materiais vegetais, sendo considerado a mais resistente das fibras celulósicas, tanto seca como úmida. É utilizado na fabricação de vestuário, principalmente feminino – e, no processo de fabricação das fibras, que se baseia na utilização de solventes orgânicos<sup>90-93</sup>. Costa *et al.* (2013) estudaram o processo de polpação alcalina, e as fibras formadas apresentaram um comportamento de inchamento, que é também muito importante para os materiais têxteis destinados a serem utilizados, por exemplo, em aplicações médicas<sup>86</sup>.

Antes da colheita da cana-de-açúcar é comum a realização da queima de sua palha a fim de facilitar seu manuseio e reduzir este material no campo<sup>6</sup>. Esta queima a céu aberto contribui significativamente para a poluição atmosférica e é extremamente danosa à saúde, especialmente dos catadores de cana que entram na plantação logo após esta queimada<sup>7</sup>. A fuligem se dispersa no ar e depois se instala no solo, na forma de flocos escuros. É composta por muitas substâncias que são prejudiciais para o meio ambiente, libertando gases que contribuem para o efeito estufa, causando severos problemas respiratórios na população e nostrabalhadores<sup>86,94</sup>. Devido ao impacto e às consequências das queimadas, a Lei Federal 2.661 e a Lei Estadual 11.241 de 19/09/2002 do estado de São Paulo,

relativa ao tratamento de palha de cana-de-açúcar, exige que o sistema de colheita da cultura seja substituído por sistema mecanizado até 2031<sup>86</sup>.

Portanto, essa biomassa, para poder ser útil tanto para a matriz energética como para a produção de produtos químicos, precisa ser craqueada e convertida em substâncias sólidas, líquidas ou gasosas que serão usados para gerar eletricidade, fornecer calor, uso em veículos ou mesmo na indústria de transformação. Essa conversão é feita através de processos termoquímicos, bioquímicos ou mecânicos<sup>47,54,95</sup>. Dentre os estudos relacionados à utilização da palha de cana-de-açúcar, a utilização do bio-óleo a partir da pirólise para obtenção de produtos para a indústria de química ou mesmo para utilização em biocombustíveis também é bastante estudada atualmente, tornando-se assim uma importante alternativa para sua utilização, pois além de amenizar problemas ambientais, reduzindo as emissões de gases que têm como consequência o aumento do efeito estufa, também agregaria valor a um subproduto pouco aproveitado em termos econômicos e tecnológicos (utilização na indústria de transformação) ou ainda, produziria um combustível com baixo teor de enxofre<sup>1,6,7,96</sup>.

## **2.4 BIO-ÓLEO**

Dentre os processos termoquímicos utilizados para decomposição da biomassa pode-se citar a combustão, a gaseificação, a liquefação e a pirólise. Esta última faz uso somente da energia térmica, para que moléculas de alta massa molecular sejam degradadas formando espécies menores e de apreciável valor econômico<sup>52,97-99</sup>. Esse processo de decomposição térmica de materiais é realizado na ausência de oxigênio<sup>8</sup> para originar os produtos: sólido (carvão e cinzas), líquido (bio-óleo) e gasoso (voláteis).

Nesta conversão, o bio-óleo (líquido de coloração escura) obtido é constituído por compostos orgânicos com moléculas menores (compostos oxigenados, hidrocarbonetos e água)<sup>50,99,100</sup>. A biomassa é submetida a uma temperatura acima de 500 °C em um reator sob a passagem de um gás inerte (nitrogênio)<sup>101</sup>. Os bio-óleos apresentam moléculas de tamanhos distintos e são derivados da despolimerização e fragmentação dos três principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina)<sup>95,102-110</sup> e sua composição depende do processo de

pirólise, incluindo a utilização ou não de catalisadores<sup>1,5,100</sup> e da matéria-prima utilizada<sup>111-114</sup>.

Os produtos da pirólise podem ainda ser controlados pelo controle das condições do processo, tais como, taxa de aquecimento, fluxo de gás, pressão, tamanho das partículas e tempo de permanência sob aquecimento da biomassa no reator. De acordo com estes fatores, a pirólise é designada como lenta, rápida, ultra-rápida (*flash pyrolysis*), catalítica e a vácuo, sendo que em cada uma destas, é possível utilizar também reatores de leito fixo ou de leito fluidizado<sup>54,99,115,116</sup>.

O bio-óleo, também conhecido como óleo de pirólise, é uma mistura complexa de compostos orgânicos altamente oxigenados sendo, em média, 40% em massa de compostos semi-voláteis detectáveis por GC/MS, 20% em massa de compostos não voláteis detectáveis por HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*)<sup>111-114</sup> e em torno de 20%, em massa, de compostos de elevada massa molar que não podem ser detectados por técnicas cromatográficas e 20% em massa de água<sup>10,12,95,117</sup>.

A produção de bio-óleo a partir da pirólise de biomassa tem despertado interesse devido a seu grande valor energético<sup>118</sup>, além de poder ser utilizado como biocombustível e material de partida para obtenção de produtos químicos<sup>9,54,99</sup>. Dentre as diferentes classes de compostos encontradas em diferentes bio-óleos pode-se citar os ácidos, alcoóis, aldeídos, éteres, ésteres, cetonas, fenóis, açúcares, guaiacóis, siringóis, furanos derivados da lignina e vários compostos de classes mistas<sup>119,120</sup>. A presença de compostos aromáticos e oxigenados está associada com o teor de celulose e hemicelulose da matéria-prima em análise<sup>48,118</sup>, podendo chegar a mais de 400 compostos<sup>100</sup>.

A composição do bio-óleo determina o tipo de utilização do mesmo. Seu potencial para a indústria de transformação inclui dentre seus possíveis usos a utilização como: (1) combustível em caldeiras/queimadores/fornos em sistemas para geração de calor<sup>121</sup>, (2) combustível em motores a diesel/turbinas para geração de energia<sup>122,123</sup>, (3) combustível de transporte depois de passar por processo de *upgrading* (melhoramento do combustível através da redução do teor de heterocompostos e aumento do teor de hidrocarbonetos)<sup>124</sup>, (4) produção de anidrossaçúcares como levoglucosano, que tem um potencial para a fabricação de produtos farmacêuticos, agentes tensoativos, polímeros biodegradáveis<sup>68,125</sup>, (5) líquido de

fumo e aromas de madeira<sup>126</sup>, (6) material de partida para obtenção de produtos químicos e de resinas (por exemplo, produtos agroquímicos e fertilizantes)<sup>126</sup>, (7) material de partida para produção de produtos adesivos, por exemplo, bio-aglutinante de asfalto, em geral com o uso de compostos fenólicos<sup>101,102,126</sup>, (8) utilização de compostos como as cetonas cíclicas, podendo ser empregadas em resinas e solventes, (9) produção de hidrocarbonetos aromáticos que, quando utilizado em processo de hidrocessamento podem ter a sua concentração aumentada, podendo ser usados como combustíveis esolventes<sup>68,95,127</sup>.

Hossain *et al.* (2013) estudaram a toxicidade dos produtos pirolisados da lignina, celulose e hemicelulose do bio-óleo separadamente para atividades pesticidas. A procura de bio-pesticidas é crescente em todas as partes do mundo, principalmente devido à sua menor agressão em relação à saúde humana e também aos menores riscos ambientais comparado a muitos dos pesticidas sintéticos. Os bio-pesticidas são derivados de materiais naturais e são geralmente considerados como seguros para o homem e animais selvagens<sup>128</sup>. A utilização de bio-pesticidas pode reduzir a dependência de petróleo, que é a principal fonte de pesticidas sintéticos e também têm a vantagem de apresentarem maior especificidade de ação sobre as pragas-alvo, em contraste com os pesticidas convencionais que podem afetar uma larga faixa de organismos. Em estudos anteriores<sup>129,130</sup>, a fração pirolisada de lignina da biomassa proporcionou maior atividade pesticida, em relação à hemicelulose e celulose, esta última, apresentou as menores taxas dentre as três estudadas.

Outra alternativa para utilização do bio-óleo é a produção de hidrogênio. Entre muitos combustíveis renováveis investigados, o hidrogênio é de extrema importância devido ao seu maior teor de energia por massa (120 MJ/kg). Além disso, quando produzido a partir de biomassa, o hidrogênio não suscita quaisquer problemas ambientais e também não aumenta o teor de dióxido de carbono atmosférico<sup>131</sup>.

Por outro lado, a complexa mistura de compostos químicos e seu elevado teor de oxigênio (cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos) aumenta a instabilidade química do bio-óleo<sup>132</sup>, podendo originar reações e formar, por exemplo, éteres, acetais ou hemiacetais. Estas reações resultam em problemas tais como aumento da massa molecular do óleo, do teor de água e da viscosidade, facilitando a

separação de fases e, quando usado como combustíveis, resultando no entupimento dos bicos injetores do motor<sup>133</sup>. Sua natureza ácida torna o bio-óleo inadequado para ser usado diretamente com biocombustível<sup>134,135</sup> além de ser imiscível com o petróleo bruto convencional, sendo inapropriada sua mistura direta<sup>136</sup>.

Conseqüentemente, os bio-óleos tendem a ser instáveis quando armazenados durante longos períodos de tempo à temperatura ambiente ou elevada. A estabilidade de armazenamento é um dos fatores mais importantes que influenciam a não introdução desse material como combustível em mercados comerciais<sup>133,137</sup>.

Certas reações químicas complexas podem ocorrer durante o envelhecimento do bio-óleo<sup>134</sup>. Lu *et al.* (2009), concluíram que os aldeídos foram os componentes mais instáveis, uma vez que pode reagir com muitos compostos químicos diferentes, tais como água, alcoóis, compostos fenólicos e proteínas<sup>138</sup>. Ocorrem também reações de esterificação de ácidos orgânicos com alcoóis, homopolimerização entre aldeídos, hidratação de aldeídos ou cetonas, formação de hemiacetais ou acetais de aldeídos e alcoóis, formação de resina a partir de aldeídos e fenóis, condensação de compostos olefinícos e, também, a oxidação de alcoóis e aldeídos com o ar, para formar ácidos carboxílicos. Kim *et al.*(2012) concluíram que, quando o bio-óleo foi armazenado à temperatura ambiente com 20% de umidade relativa, a viscosidade e peso molecular médio aumentaram consideravelmente. No entanto, as mudanças no pH e no teor de água foram negligenciáveis<sup>139</sup>.

A fim de superar as propriedades prejudiciais do óleo de pirólise de biomassa, o processo de *upgrading* é necessário antes de sua aplicação como em biocombustíveis. Com a finalidade de eliminar ou reduzir esses problemas, para que esse produto possa vir a ser utilizado como combustível, ele pode ser modificado quimicamente através de complexos processos como, por exemplo, a hidroximetilização para então, reduzir os teores de oxigênio, o qual é o principal constituinte que colabora para a ocorrência desses problemas<sup>140</sup>. A hidroximetilização (HDO) é comumente utilizada para reduzir o teor de oxigênio do bio-óleo bruto e a sua acidez<sup>141</sup>. Neste processo os compostos que contêm

oxigênio são convertidos em compostos alifáticos e aromáticos, usando hidrogênio na presença de um catalisador heterogêneo como, por exemplo, Ni/Mo<sup>142-145</sup>.

#### 2.4.1 Caracterização de Bio-óleos

Atualmente, uma das técnicas mais encontradas na literatura para analisar os compostos de bio-óleo de maior valor agregado, é a cromatografia gasosa associada ao detector de espectrometria de massas (GC/MS), que é mais indicada para analisar compostos de peso molecular intermediário<sup>11-15</sup>. A cromatografia gasosa apresenta na literatura uma intensa utilização, provavelmente devido à sua capacidade analítica e também ao seu manuseio e custo acessíveis, quando comparada a outras técnicas. Contudo, tem sido observado que a GC/MS não possibilita uma avaliação mais detalhada dos compostos presentes no bio-óleo, quando este é analisado sem etapas prévias de fracionamento ou tratamento. Na análise de bio-óleos, observa-se em vários casos, uma série de co-eluições que prejudicam a identificação dos compostos em questão, prejudicando a eficiência do processo cromatográfico, levando a resultados não satisfatórios quanto se espera<sup>12,95,146</sup>. Vários trabalhos envolvendo análise cromatográfica monodimensional (GC/MS) foram relatados ultimamente, com os mais variados tipos de bio-óleos, especialmente com algum tipo de pré-tratamento antes da análise<sup>118,139,147-150</sup>.

Por ser formado por espécies de alto peso molecular, inclusive produtos de degradação de pentoses, hexoses, e lignina<sup>151</sup> misturadas a espécies de menor peso molecular e a substâncias altamente voláteis, a caracterização química completa dos óleos de pirólise é bastante complexa. Desta forma, algumas outras técnicas podem ser usadas além da GC/MS que é utilizada para compostos voláteis: HPLC, cromatografia líquida associada a espectrômetro de massas com ionização por eletronebulização, do inglês *liquid chromatography/electrospray ionization-mass spectrometry* (LC/ESI-MS), para compostos não voláteis, infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *fourier transform-infrared*) para a detecção de grupos funcionais), cromatografia de permeação em gel (GPC, do inglês *gel permeation chromatography*) para a distribuição de pesos moleculares, e ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês *Nuclear Magnetic*

*Resonance*” para a determinação dos tipos de hidrogênio ou carbonos em grupos estruturais específicos<sup>9,12,97,146,152</sup>.

A literatura mostra também a utilização de análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*) como forma de avaliar as perdas por volatilidade e o comportamento de diferentes matérias-primas frente a termodecomposição<sup>12,48</sup>, a microscopia eletrônica por varredura (SEM, do inglês *Scanning Electronic Microscopy*) com a finalidade de observar a morfologia das amostras, a difração de raio X (XRD, do inglês *X-ray Diffraction*) para observar a estrutura cristalográfica da superfície<sup>44,153</sup> e análise elementar que permite avaliar percentuais totais de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, entre outras técnicas para caracterização das biomassas originais<sup>10</sup>.

Diante das dificuldades de caracterização de amostras complexas por cromatografia monodimensional, nos últimos anos surgiu a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC), que apresenta algumas vantagens em relação à cromatografia gasosa monodimensional - do inglês *One Dimensional Gas Chromatography* (1D-GC) na elucidação da composição de amostras complexas. Esta técnica vem apresentando um emprego crescente na análise dos constituintes dos óleos de pirólise por apresentar um elevado poder de separação<sup>154</sup>.

A GC×GC proporciona um avanço em termos de análise qualitativa e quantitativa de misturas complexas devido à sua alta capacidade de pico, seletividade, sensibilidade e possibilidade da geração de cromatogramas organizados de acordo com as características estruturais dos componentes da amostra<sup>21,22,31,32</sup>.

No estudo de Marsman *et al*<sup>155</sup>, as capacidades da GC×GC-FID e GC/MS foram comparadas para determinar a composição do bio-óleo de faia, sendo estudados tanto o bio-óleo bruto quanto de bio-óleo tratado pelo processo de hidrodesoxigenação. A aplicação da GC/MS resultou na sobreposição de compostos e foi utilizada apenas para identificação, enquanto a GC×GC mostrou sua maior resolução cromatográfica e foi utilizada para a quantificação de alguns compostos.

Sfetsas *et al*.<sup>156</sup> utilizaram GC-FID e GC×GC/TOFMS para fornecer dados qualitativos e quantitativos de três diferentes tipos de bio-óleos. Foram detectados e identificados 300 compostos por GC×GC/TOFMS e quantificados 11 destes compostos. Devido à alta complexidade das amostras (bio-óleos) e à semelhança

estrutural dos analitos, os mesmos sugeriram uma classificação dos compostos presentes nos bio-óleos analisados. Foram classificadas e agrupadas no diagrama de cores as seguintes classes: (1) ácidos e ésteres, (2) aldeídos e cetonas, (3) furanos, (4) hidrocarbonetos, (5) hidrocarbonetos aromáticos, (6) fenóis, (7) açúcares, (8) não classificados e (9) desconhecidos.

Moraes *et al.*<sup>100</sup> analisaram qualitativamente e semi-quantitativamente o bio-óleo da casca de arroz e do caroço de pêssigo usando GC/qMS e GC×GC/TOFMS. Foram identificados 106 compostos para o bio-óleo da casca de arroz e 223 compostos para o bio-óleo do caroço de pêssigo para a análise bidimensional. As classes de compostos identificadas foram: fenóis cetonas, ácidos, aldeídos, éteres, e outros. Os fenóis e cetonas foram as classes majoritárias para ambos bio-óleos. O guaiacol foi o composto majoritário para o bio-óleo de casca de arroz, enquanto que o furfural foi o majoritário para o bio-óleo do caroço de pêssigo. Foi observado também várias co-eluições na 1D, sendo detalhada no texto a co-eluição do furfural com a ciclopentanona, com o anidrido metil-propanóico e com outro composto não identificado no bio-óleo de caroço de pêssigo, os quais foram adequadamente separados na GC×GC. Estas co-eluições podem gerar erro de identificação e de superestimação do teor do composto majoritário do referido bio-óleo (no caso, o furfural) pela análise monodimensional. Moraes *et al.*, em outro trabalho<sup>157</sup> caracterizaram uma amostra de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar usando GC×GC/TOFMS sendo identificados tentativamente mais de 120 compostos das classes de ácidos, aldeídos, alcoóis, fenóis, éteres e cetonas. A técnica cromatográfica empregada foi fundamental para uma maior compreensão da composição do bio-óleo, uma vez que a amostra é composta por uma mistura bastante complexa de compostos químicos (com elevado teor de isômeros).

Djokic *et al.*<sup>136</sup> utilizaram o bio-óleo que sofreu processo de hidroxidação e também o bio-óleo bruto da madeira de pinus para análise quantitativa em GC×GC/TOFMS e em GC×GC-FID. Os resultados mostraram que o bio-óleo bruto possui um elevado teor de açúcares e ácidos, enquanto os bio-óleos tratados com hidrogênio possuem principalmente compostos fenólicos e alcoólicos.

Tessarolo *et al.*<sup>158</sup> utilizaram a GC/qMS e a GC×GC/TOFMS para caracterizar amostras de bio-óleo de lascas de madeira de pinus e de frutas de palma. Para o bio-óleo de frutas de palma foram identificados quatro vezes mais compostos para a

análise bidimensional em relação à monodimensional. Para a amostra de bio-óleo de lascas de madeira de pinus o aumento no número de compostos identificados foi sete vezes maior a favor da técnica cromatográfica bidimensional. Foram identificados compostos das classes de fenóis, cetonas, furanos, açúcares e alquil-piridinas. Foram observadas co-eluições na 1D como, por exemplo, do 2-furaldeído e da 2-ciclopentenona as quais foram bem resolvidas com a análise bidimensional. A elucidação da composição dos bio-óleos estudados levou à conclusão de que estes são adequados para produção de produtos químicos com alto valor agregado. A elevada quantidade de fenóis no bio-óleo de frutas de palma é atraente devido a este ser uma possível fonte alternativa para o fenol, que atualmente é derivado do petróleo.

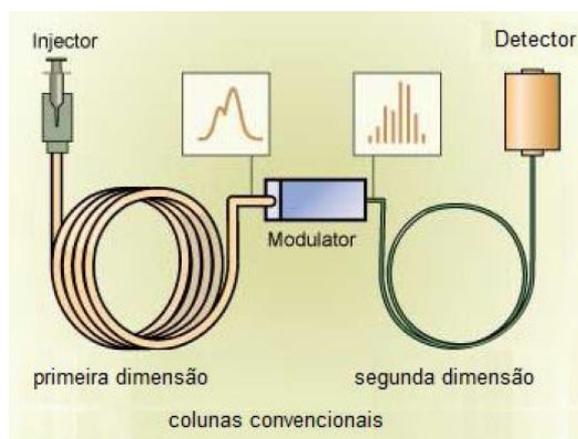
Maciel<sup>2</sup> utilizou dois tipos de extrações (Extração Líquido-Líquido [LLE], do inglês "*Liquid-Liquid Extraction*" e Extração em Fase Sólida [SPE], do inglês "*Solid Phase Extraction*") para análise da fração aquosa do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar com GC/qMS e GCxGC/TOFMS identificando compostos oxigenados como ácidos, fenóis (majoritários), aldeídos e cetonas, sendo identificado um número consideravelmente maior de compostos nas análises bidimensionais em relação à GC/qMS. Foram encontrados entre 109 e 203 compostos conforme o tipo de extração e o solvente empregado. Os resultados demonstraram a necessidade do uso da GCxGC para o uso em amostras desse tipo.

Barbará<sup>159</sup> caracterizou a fase aquosa resultante da pirólise da palha de cana-de-açúcar utilizando 3 tipos de extrações (LLE, SPE e Microextração em Fase Sólida [SPME], do inglês "*Solid Phase Microextraction*"), sendo todas as amostras analisadas por GC/qMS e GCxGC/TOFMS. Para a análise bidimensional foram identificados entre 130 e 179 compostos (dependendo do tipo de extração empregado), sendo esse número significativamente maior em relação à análise monodimensional. As classes de compostos majoritárias foram as cetonas, fenóis e aldeídos, dependendo do tipo de extração empregado.

Observa-se que na maioria dos casos, os compostos majoritários presentes nos diferentes tipos de bio-óleos estudados foram as cetonas e os fenóis, independente do tipo de extração e/ou solvente empregado antes da análise.

## 2.5 CROMATOGRAFIAGASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE

Liu e Phillips apresentaram no início da década de noventa a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC), que é uma técnica que utiliza, de forma sequencial, duas colunas cromatográficas e tem como principal característica sua grande capacidade de separação<sup>16</sup>. As duas colunas são conectadas em série, sendo que a primeira coluna possui um tamanho convencional (30 ou 60 metros) e a segunda é curta, similar ao tipo de coluna usada para GC rápida (**Figura 1**).



**Figura 1:** Representação esquemática do equipamento de cromatografia gasosa bidimensional abrangente<sup>160</sup>.

Considerando um sistema convencional de colunas - formada por uma coluna apolar na primeira dimensão (<sup>1</sup>D) e uma coluna polar ou de média polaridade na segunda dimensão (<sup>2</sup>D) - as mesmas apresentam diferentes mecanismos de separação (sistema ortogonal). A coluna da <sup>1</sup>D realiza a separação de compostos de acordo com o peso molecular ou ponto de ebulição do analito, já a <sup>2</sup>D realiza uma separação por polaridade. Esse fato permite um grande avanço da técnica em termos de separação de misturas complexas, quando comparado à 1D-GC<sup>18,140,161-165</sup>.

Entre as duas colunas está posicionado o modulador, o qual tem a função de coletar continuamente as frações do eluato da primeira coluna, reconcentrar e re-injetá-las rapidamente na segunda coluna<sup>166-168</sup>. O termo “abrangente” remete ao fato de que todo efluente oriundo da primeira dimensão (ou uma parte representativa dele) é introduzido na segunda dimensão, sem perda nas características de separação obtidas na 1D, garantindo assim, que todas as partes

da amostra são submetidas às duas separações diferentes<sup>32,166,169-172</sup>. A modulação também é responsável por um aumento da relação sinal/ruído (S/N) e um decréscimo dos limites de detecção quando comparado com a 1D-GC<sup>163,173</sup>.

Durante a análise cromatográfica no sistema GC×GC a amostra é primeiramente separada na coluna convencional, passa pelo processo de modulação e é submetida a outro tipo de separação na coluna da segunda dimensão. Essa segunda separação é bastante rápida (2-10 s, em geral) permitindo a introdução contínua das pequenas frações provenientes da primeira coluna sem interferências mútuas<sup>50,60-62</sup>.

Nesse tipo de separação (abrangente) deve-se verificar a presença de três fatores: (1) todos os constituintes da amostra estão sujeitos aos dois tipos de separação; (2) os constituintes da amostra separados na primeira dimensão, mantêm-se separados na segunda; (3) o perfil de eluição de ambas as colunas é mantido<sup>171</sup>. A GC×GC apresenta, em geral, quatro vantagens sobre a 1D-GC: (1) aumento da capacidade de pico (o que gera uma melhor separação, não apenas entre analitos, mas também entre a matriz e os mesmos); (2) aumento da resolução, devido, dentre outros fatores, ao estreitamento da banda cromatográfica decorrente da modulação; (3) aumento de sensibilidade devido à reconcentração da banda do soluto na <sup>2</sup>D e (4) geração de cromatogramas estruturados que facilitam a identificação de compostos isolados<sup>15,18,27,31,106,174</sup>.

O registro do sinal do detector em função do tempo, na representação gráfica da GC×GC é uma sequência contínua dos cromatogramas curtos para cada fração eluída na segunda dimensão. Gerando estes registros digitalizados, associados 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 (<sup>1</sup>t<sub>R</sub>) versus tempo de retenção na segunda dimensão (<sup>2</sup>t<sub>R</sub>)<sup>32</sup>. Como exemplo, pode-se verificar na **Figura 2**, o processo de aquisição de dados da 2D-GC. Nesta Figura tem-se o exemplo da modulação de um pico largo, que corresponde a três analitos não separados na <sup>1</sup>D.

Na primeira etapa, o pico largo usado como exemplo, passa pelo processo de modulação, onde é fracionado e eluído na <sup>2</sup>D originando um cromatograma chamado, neste caso, “bruto”, que corresponde a soma de todos os cromatogramas obtidos na <sup>2</sup>D. A segunda etapa é a transformação desses dados em um

cromatograma bidimensional ( $^1t_R \times ^2t_R$ ) realizada pelo software do equipamento. A partir disso pode ser gerado o diagrama tridimensional que é a etapa de visualização dos resultados. A partir do diagrama tridimensional podem ser obtidos os diagramas bidimensionais de cores e de contorno dentre outros<sup>1,27</sup>.

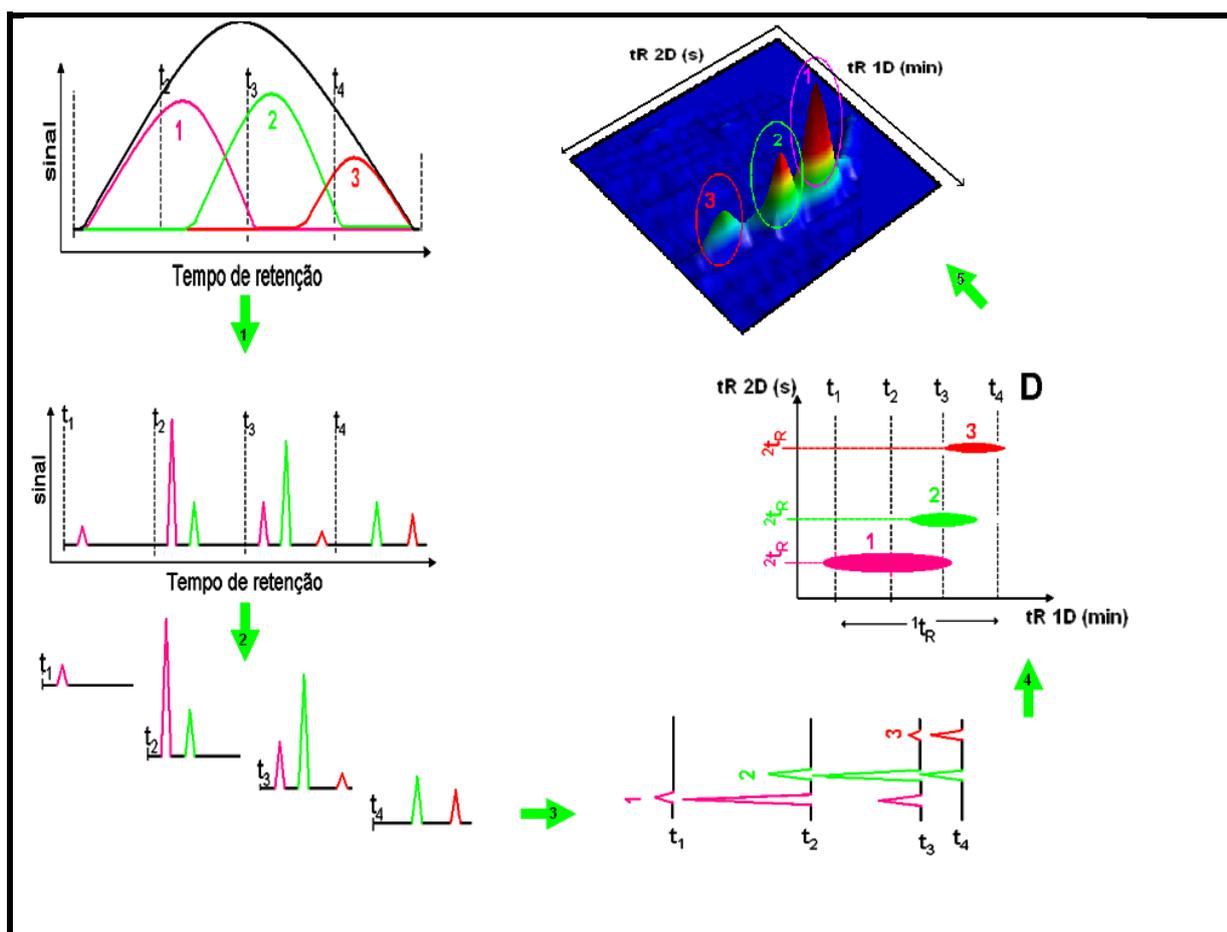


Figura 2: Representação esquemática do registro dos dados obtidos por GCxGC<sup>1</sup>.

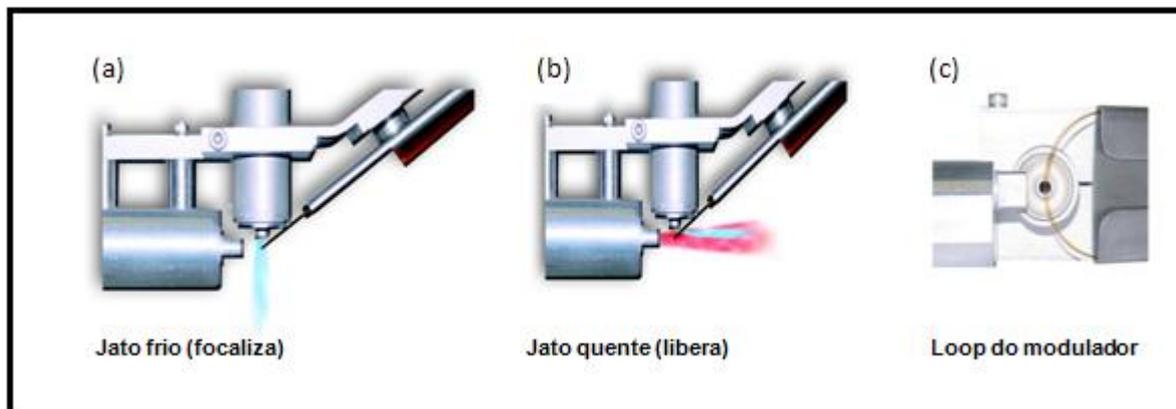
### 2.5.1 Moduladores usados em GCxGC

O modulador, cuja função é coletar, acumular e liberar a banda cromatográfica oriunda da primeira dimensão para a segunda, é usado durante toda a análise transferindo toda (ou uma parte representativa) a amostra da primeira para a segunda coluna. Atualmente há comercialmente disponível dois tipos de moduladores: os moduladores térmicos (aquecidos e criogênicos) e os de válvula<sup>22,175</sup>.

Os moduladores de válvula dispõem de uma válvula com múltiplas portas, as quais dirigem o efluente da primeira para a segunda coluna. As frações que são recolhidas e transferidas através da válvula não são concentradas, mas a válvula pode operar a alta velocidade. Alguns modelos fazem com que apenas uma parte da amostra seja transferida para a segunda coluna. Existem, além do modelo idealizado por Bruncker<sup>176</sup>, outros sistemas como de válvulas com altas temperaturas<sup>177</sup>, fluxo de modulação diferencial<sup>178</sup>, de chave<sup>179</sup>, de modulação com fluxo interrompido<sup>180</sup>, e de válvula com transferência total<sup>22</sup>, dentre outros.

Comparado com moduladores de válvulas, os moduladores térmicos possuem uma importante vantagem, ambos, aquecido e criogênico, concentram frações antes de sua introdução à segunda coluna de separação<sup>181,182</sup>. O primeiro modulador em GCxGC foi um modulador térmico de dois jatos proposto por Liu e Phillips<sup>16</sup>. A maior variedade de moduladores é encontrada entre os moduladores criogênicos térmicos, que utilizam nitrogênio líquido ou dióxido de carbono como fluido refrigerante, que funciona como armadilha. Uma desvantagem importante de moduladores criogênicos é o consumo relativamente grande de líquido criogênico. Há disponível no mercado moduladores criogênicos térmicos de 2 (um frio e um quente) e de 4 (dois frios e dois quentes) jatos. Dentre os moduladores comerciais disponíveis atualmente pode-se citar o quad-Jet (KT2001 – Leco - St. Joseph, MI, EUA) e o modulador de loop (KT2003, KT2004 – Zoex - Houston, TX, EUA). Ambos têm em comum o fato de utilizarem nitrogênio líquido para fazer a “armadilha” na interface entre primeira e segunda coluna. A faixa de aplicação do KT2001 é desde hidrocarbonetos lineares com 5 carbonos a hidrocarbonetos lineares com 30 carbonos, enquanto que o modulador de loop é de hidrocarbonetos lineares com 4 carbonos a hidrocarbonetos lineares com 47 carbonos<sup>183</sup>.

A seguir observa-se na **Figura 3** um esquema de funcionamento de modulador de loop (2 jatos).



**Figura 3:** Esquema operacional do loop modulador<sup>184</sup>.

Esse modulador funciona com um jato frio contínuo (**Figura 3a**) que é deslocado por um jato quente pulsado (**Figura 3b**). O intervalo de tempo que o jato quente demora para ligar e liberar a banda cromatográfica, completando um ciclo, chama-se período de modulação, e é um parâmetro importante de otimização em análises cromatográficas. Outro parâmetro regulável para este tipo de modulador é o período em que o jato quente permanece ligado liberando a banda cromatográfica para a segunda coluna<sup>22,175</sup>

Este tipo de modulador elimina a necessidade de pulsar jato frio como os moduladores anteriores de 4 jatos, por exemplo<sup>133,185,186</sup> porque com um jato relativamente vigoroso de ar quente pode desviar o jato frio longe do loop (**Figura 3c**), enquanto ao mesmo tempo banha este com um fluxo de gás aquecido. A combinação da estrutura do modulador de loop com o princípio de desvio de gás simplifica o funcionamento da modulação térmica onde pulsa apenas uma válvula (jato quente) que produz duas fases de modulação térmica.

### 2.5.2 Detectores Utilizados na GCxGC

Desde a introdução da GCxGC, esta tem sido associada à detecção por ionização em chama (FID)<sup>187</sup>. Essa técnica apresenta separações muito rápidas (picos muito estreitos - de dezenas a centenas de milissegundos) exigindo detectores com taxas de aquisição igualmente rápidas para adquirir um número de pontos suficientes por pico<sup>22,188</sup>, para permitir a quantificação. A separação da segunda dimensão precisa ser rápida e a eluição de todos os analitos de um pulso

modulado deve ser completado antes que os primeiros compostos contidos no próximo pulso atinjam o detector. A largura dos picos depende do tipo de modulador usado, dimensões da coluna, do fluxo de gás e do tempo de retenção da segunda dimensão. O tempo de varredura de sinal do detector deve ser curto e o seu volume interno pequeno<sup>161</sup>.

A razão para a grande utilização de detectores FID é a sua alta taxa de aquisição (até 200 Hz)<sup>35</sup> acompanhada de uma boa resposta para quase todos os compostos orgânicos e sua boa performance para análises quantitativas. O principal problema da utilização do detector citado é que ele não fornece nenhuma informação estrutural a respeito do analito em estudo. Assim, detectores com analisadores de massas são indispensáveis para identificação/confirmação dos compostos separados, quer sejam analitos quer sejam compostos desconhecidos<sup>35</sup>. Assim, foi utilizado o detector qMS para análises por GCxGC, porém esse detector apresentava taxas de aquisições muito baixas para essa técnica (de até 20 Hz) o que torna seu uso inviável para a maioria das análises por GCxGC. Atualmente, a opção preferida é a utilização do TOFMS, que pode apresentar taxas de aquisição de 50-500 Hz<sup>27</sup>. O acoplamento da separação da GCxGC com a detecção do TOFMS não apresenta dificuldades e é amplamente utilizado. Uma vantagem adicional de um TOFMS é que sua sensibilidade é mais elevada do que o do modo de varredura total em relação a detectores convencionais de espectrometria de massas com analisador quadrupolar (qMS), apresentando desempenho superior a estes em análises qualitativas e quantitativas. Contudo, os instrumentos com este tipo de analisador são, relativamente, muito caros<sup>32</sup> e de operação bastante sensível, requerendo maior cuidado no seu manuseio diário.

Deve-se considerar que os diagramas gerados são na verdade estruturas de dados em quatro dimensões: intensidade de sinal  $\times$  ( $m/z$  = razão massa/carga)  $\times$   $^1tR$  (tempo de retenção na 1ª. dimensão)  $\times$   $^2tR$  (tempo de retenção na 2ª. dimensão). Espectrômetros de massas com analisadores quadrupolares tradicionais (qMS) apresentam taxa de aquisição de pouco mais que dois espectros de massas por segundo, sendo lentos para as bandas cromatográficas estreitas de GCxGC<sup>189</sup>. Contudo, é possível diminuir a faixa de massas investigada ou monitorar apenas alguns íons durante a corrida, resultando assim em uma maior taxa de aquisição<sup>32</sup>. A velocidade de aquisição de dados realmente limitou o uso do espectrômetro de

massa quadrupolar no campo da GC×GC<sup>188</sup>. Desde o início, porém, o potencial e as limitações dos instrumentos com analisadores qMS, que estão disponíveis na grande maioria dos laboratórios, especialmente em GC, foram investigados por vários grupos de trabalho<sup>27,190-192</sup>.

A partir disso, surgiu a necessidade de resolver o problema da velocidade de varredura para o analisador quadrupolar, a fim de melhorar a combinação de GC×GC com este tipo de analisador, que apresenta como principais vantagens sua alta robustez e baixo custo, além da sua facilidade de operação, quando comparado aos espectrômetros de massa por tempo devôo<sup>34</sup>. Recentemente, com a introdução de um sistema de quadrupolo rápido pela Shimadzu<sup>TM</sup>, permitindo taxas de aquisições que podem atingir valores acima de 50 Hz, surgiu possibilidade de aplicação em GC×GC para a análise de amostras complexas<sup>17-19,32,188</sup>.

Mondello *et al.*<sup>189</sup>, utilizaram GC×GC/qMS para separar e identificar possíveis contaminantes agrotóxicos em extrato de toranja, onde a taxa de aquisição do equipamento utilizado foi de 20 Hz.

Ochiai *et al.*<sup>33</sup> descreveram um método para a caracterização de partículas com diâmetro de 29-58 nm, usando GC×GC/qMS. Foram tentativamente identificados 50 compostos em que foram analisados com frequências de 18 e 27 Hz, conforme a faixa de massa empregada.

Mateus *et al.*<sup>193</sup> utilizaram a fração volátil da madeira de pinus de uma estação ferroviária para uma exploração preliminar com GC×GC/qMS. Foram identificados mais de 300 compostos e a taxa de aquisição durante a análise foi de 19,80 Hz.

Purcaro *et al.*<sup>188</sup> estudaram a influencia da taxa de aquisição para análise de 24 alergênicos e também em amostra de perfume com detector qMS para análise em GC×GC. Foram estudadas taxas de aquisição de 50 Hz bem como a utilização do modo SIM (monitoramento seletivo de íons – do inglês: *Selective Ion Monitoring*).

Da Silva<sup>116</sup> utilizou GC×GC/qMS para análise de fármacos e agrotóxicos para fins de controle de qualidade em amostras de tomate com o equipamento operando com uma frequência de aquisição de 20 Hz.

Joffres *et al.*<sup>194</sup> utilizaram o bio-óleo da lignina da palha de trigo para fazer sua completa caracterização. A taxa de aquisição para a análise por GC×GC/qMS foi de 22 Hz. Nesta análise foram identificados basicamente compostos das famílias dos fenóis, hidrocarbonetos lineares e aromáticos.

Silva *et al.*<sup>195</sup> demonstram o potencial do uso do espectrômetro quadrupolar de varredura rápida, com uma frequência de aquisição de 20 Hz, como detector para a GC×GC para análise tanto qualitativa quanto quantitativa. Foram analisados resíduos de agrotóxicos em amostras de tomates. Os parâmetros de validação para quantificação, tais como precisão, exatidão e linearidade provaram que o detector qMS é satisfatório para a quantificação para esse tipo de amostra. Mostraram assim, que a utilização de um detector de massas com analisador quadrupolar de escaneamento rápido pode gerar bons resultados, mesmo quando utilizado uma grande faixa de massa (50-460 m/z).

Tranchida *et al.*<sup>196</sup> analisaram amostras marinhas para identificar ésteres metílicos e ácidos graxos utilizando GC×GC/qMS com uma taxa de aquisição de 25 Hz.

Cunha *etal.*<sup>197</sup> realizaram um fracionamento do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar com cromatografia líquida preparativa para posterior análise em GC×GC/qMS com taxa de aquisição de 52,6 Hz. Dentre as classes de compostos identificados, as principais foram: fenóis, cetonas e derivados de açúcares.

Assim, salienta-se a importância dos detectores de espectrometria de massas com analisador quadrupolar de varredura rápida em GC×GC para análise de amostras complexas, levando em consideração suas vantagens frente à outros detectores (como robustez e facilidade de operação) e também seus avanços em relação ao aumento da taxa de aquisição em relação aos detectores quadrupolares convencionais.

## **2.6 IDENTIFICAÇÃO POR ÍNDICE DE RETENÇÃO**

Uma importante ferramenta que auxilia na identificação tentativa dos compostos é o uso de índice de retenção, que primeiramente foi estudado por Kovats. Este primeiro estudo foi usado para análises isotérmicas<sup>198</sup>. O índice de retenção baseia-se na comparação dos tempos de retenção de padrões como de hidrocarbonetos, por exemplo, com os compostos tentativamente identificados da amostra. Esta comparação é feita através de fórmulas matemáticas que intercalam os compostos-alvo com uma série de padrões previamente escolhidos. O resultado

encontrado é confirmado com os encontrados na literatura para o composto em questão.

Posteriormente van den Dool e Kratz realizaram adaptações a este primeiro método com a finalidade de utilizar o cálculo do índice de retenção para análises em que há uma rampa de aquecimento. Mais conhecido como Índice de Retenção por Programação Linear de Temperatura (LTPRI – do inglês: *Linear-Temperature-Programmed-Retenção de Index*)<sup>199</sup>, pode ser calculado pela seguinte expressão:

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

onde, LTPRI é o índice de retenção;  $n$  é o número de carbonos do padrão de hidrocarbonetos (hidrocarboneto anterior, em termos de tempo de retenção, ao composto em análise);  $i$  refere-se ao composto a ser analisado; e,  $R_T$  é o tempo de retenção (do inglês “*Retention Time*”).

Alguns trabalhos já descreveram a utilização de índice de retenção para análises bidimensionais com base nos índices de retenção desenvolvidos em GC monodimensional<sup>31,200,201</sup>.

***CAPÍTULO III:  
EXPERIMENTAL***

## **3 EXPERIMENTAL**

### **3.1 MATERIAIS E REAGENTES**

Usou-se diclorometano, e, para o cálculo dos índices de retenção utilizou-se uma solução de 1000 mgL<sup>-1</sup> de padrões de hidrocarbonetos (Carbono 6 a carbono 30) ambos adquiridos junto a Merck (Darmstadt, Alemanha). Para o processo de extração, utilizou-se uma solução de 0,1 Mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio (grau PA. Grupoquímica, São Paulo, Brasil). O gás Hélio utilizado para as análises cromatográficas com pureza superior a 99,999% foi adquirido da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil), assim como o nitrogênio líquido, usado para a modulação no sistema GCxGC.

### **3.2 AMOSTRA: ORIGEM, CARACTERIZAÇÃO INICIAL E PREPARAÇÃO PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA**

Neste trabalho utilizou-se o bio-óleo produzido pela planta de pirólise catalítica da Petrobrás (CENPES, RJ), utilizando palha de cana-de-açúcar como biomassa original. Esta amostra apresentou-se com coloração marrom escuro, pH ácido, em torno de 2, e com a presença de material sólido insolúvel. A amostra foi filtrada para eliminar os sólidos passando-a por um funil de vidro contendo lã de vidro. Esta amostra foi denominada de BO.

Com o objetivo de isolar os fenóis para melhor visualizar a distribuição dos demais compostos, este bio-óleo foi submetido a uma extração líquido-líquido com solução aquosa de hidróxido de sódio (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e diclorometano, gerando duas fases: uma aquosa e outra oleosa. Este processo baseou-se nos trabalhos anteriores de Maciel<sup>163</sup> e Barará<sup>165</sup>. A fase oleosa foi aqui chamada FO, já a fase aquosa foi denominada FAAL (fase aquosa alcalina). Para a análise cromatográfica foram feitas soluções a 5000 mg L<sup>-1</sup> em diclorometano para todas as amostras a serem analisadas.

### 3.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Os parâmetros utilizados na análise cromatográfica monodimensional (parâmetros do GC e do MS) foram utilizados levando em consideração o trabalho de Cunha *etal.*<sup>197</sup> Realizou-se a otimização do método para a análise bidimensional, onde ajustaram-se os parâmetros de período de modulação (PM) e período de jato quente (período em que o jato quente fica ligado liberando a amostra para a segunda dimensão). Testaram-se os períodos de modulação de 4, 5 e 6 segundos, bem como períodos de jato quente de 10 e 20% do período de modulação.

#### 3.3.1 Cromatografia Gasosa Monodimensional

Para a análise cromatográfica monodimensional utilizou-se um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar (GC/qMS), modelo GCMS-QP2010-Ultra Shimadzu (Kioto, Japão). A coluna capilar utilizada foi uma OV-5 (5% fenil, 95% polidimetilsiloxano), com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de espessura de fase estacionária, adquirida da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA). O gás de arraste utilizado foi hélio ultra-puro com um fluxo de 0,91 mL/min. As temperaturas do injetor, da interface e da fonte de íons foram mantidas a 250 °C e a energia de ionização por impacto eletrônico empregada foi 70 eV. A voltagem da multiplicadora de elétrons foi de 0,82 kV. O modo de análise adotado foi o de varredura de espectro total para cada pico (SCAN) com varredura de 35 a 400 Daltons, correspondendo a 52 Hz de frequência de aquisição.

O volume de extrato injetado foi de 1 µL no modo de injeção *split* 1:20 realizado em injetor automático AOC 20i. A programação de temperatura do forno foi de: temperatura inicial (40°C) com um aquecimento de 3°C/min até 120°C, depois um aquecimento de 2°C/min até 200°C, totalizando 67 min. de análise.

### **3.3.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente**

As análises foram realizadas no cromatógrafo descrito no subitem 3.3.1, porém utilizando modulação térmica. O cromatógrafo a gás possui um modulador térmico de loop ZX1-GC×GC (Zoex, Houston, TX, USA). que utiliza gás frio o qual é arrefecido por nitrogênio líquido e gás quente que é aquecido pelo próprio forno. Na análise monodimensional este modulador fica desligado.

O conjunto de colunas capilares empregado foi constituído pela mesma coluna empregada na análise 1D-GC para a primeira dimensão (<sup>1</sup>D) e uma coluna capilar DB-17MS (50% fenil 50% polidimetilsiloxano) de 2,15 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,18 µm de espessura de fase estacionária na segunda dimensão (<sup>2</sup>D), ambas adquiridas da Agilent Technologies - J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA).

Os parâmetros como volume e tipo de injeção, tipo de injetor e programação de temperatura foram os mesmos utilizados para a análise monodimensional anterior. O período de modulação empregado foi de 4 s, com um período de jato quente de 20% do período de modulação (0,8 s).

#### **3.3.2.1 Tratamento de Dados**

Para o tratamento das análises monodimensionais empregou-se o software GCMS solution, versão 2.61, sendo utilizado uma razão sinal/ruído de 3. Para as análises bidimensionais empregou-se o software GC Image 2.2b1 (Zoex Corporation, Houston, Texas, USA), o qual fornece uma Tabela com os picos detectados conforme o método de processamento. Para otimizar este método foram utilizados os parâmetros altura, volume e área mínima do pico na primeira e na segunda dimensão. Foi utilizado como altura mínima 10, volume mínimo 10 e área mínima 15, conforme os parâmetros do software. Esses parâmetros são fornecidos pelo software para serem alterados antes do processamento, com a finalidade de se processar apenas os picos que se enquadram nos parâmetros supracitados. No método final foram analisados os parâmetros que geraram o menor número de picos desconhecidos.

Dos compostos analisados foram considerados apenas os picos que apresentavam uma similaridade de, no mínimo 80% (relação do espectro de massas da biblioteca com o espectro de massas da amostra). Para cada pico, foi realizada uma verificação manual qualitativa dos espectros de massas de cada composto comparando-os com os da biblioteca NIST<sup>202</sup> além de sua distribuição no espaço bidimensional (chamados de compostos tentativamente identificados por comparação de espectro de massas). Para melhorar a confiabilidade da identificação dos compostos, foi calculado o índice de retenção por temperatura programada (aqui chamado de IR) dos compostos, de acordo com a **equação 1**<sup>157</sup> (página 27, item 2.6).

Para a análise bidimensional, esse cálculo foi realizado somando-se os tempos de retenção (1ª dimensão + 2ª dimensão) de cada pico<sup>152,197</sup>, assim o tempo de retenção utilizado para o cálculo na equação foi a soma do tempo da 1ª dimensão (min) com o tempo da 2ª dimensão (min). Esses índices calculados foram comparados com aqueles referenciados na biblioteca NIST<sup>203</sup>, os quais são relacionados a trabalhos da literatura para cada composto em questão. Usou-se apenas a biblioteca NIST e suas citações, considerando-se estes dados suficientes para a identificação tentativa dos compostos. A diferença entre o IR de referência e o IR calculado representa o delta ( $\Delta$ IR) e foram considerados tentativamente identificados por IR apenas os compostos cujo  $\Delta$ IR, ficaram com valores entre -20 e 20. Valores fora dessa faixa foram desconsiderados<sup>204</sup>.

Quando o composto não apresentou índice de retenção compatível com nenhum valor tabelado, sendo então identificado apenas pelo espectro de massas, usou-se uma forma genérica de nomeá-lo. Por exemplo, C3 fenol (correspondente a um fenol com 3 metilas, 1 etila e 1 metila ou 1 propila em qualquer uma das substituições possíveis com três carbonos na cadeia lateral). Desta forma todos os isômeros foram nomeados de forma idêntica sem posicionamento das ramificações que os diferenciam entre si.

Os compostos foram classificados genericamente como: hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, cetonas, aldeídos, éteres, ésteres e ácidos. As lactonas foram classificadas no grupo das cetonas devido às semelhanças e à localização espacial no espaço de separação bidimensional. As funções mistas foram consideradas uma única vez, levando em consideração o nome oficial do composto: Exemplos: hidróxi

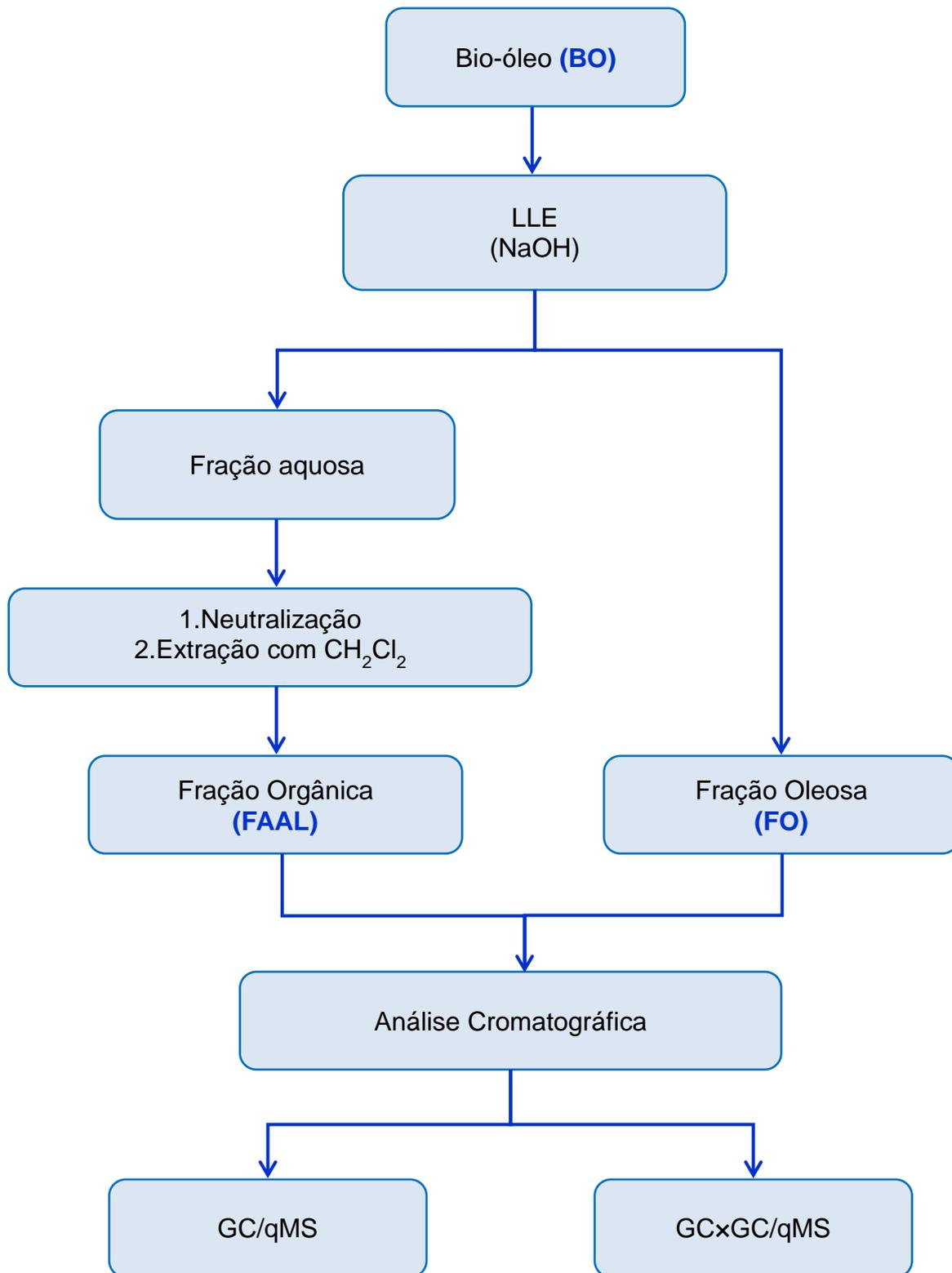
benzaldeído, classificado com aldeído; hidróxi hexanona, classificada como cetona, hidróxi furano, classificado como éter.

Na análise semi-quantitativa, devido à utilização de softwares que utilizam parâmetros diferentes para ambas as análises, considerou-se a área do pico para a análise monodimensional (Software GCMS Solutions) e o volume do pico para a análise bidimensional (GC Image)<sup>197</sup>. Para o cálculo do percentual de área/volume de cada composto, fez-se uma normalização das áreas/volumes apenas com os compostos identificados (compostos tentativamente identificados por comparação de espectro de massas + compostos identificados por IR)<sup>197,204</sup>.

Para a análise bidimensional, os dados obtidos nos diagramas de cores (tempos de retenção) foram transferidos para uma planilha do software Microsoft Excel<sup>TM</sup> a fim de obter a classificação e subclassificação dos compostos identificados gerando os gráficos de dispersão ( $^1t_R \times ^2t_R$ ).

### **3.4 RESUMO DO TRABALHO EXPERIMENTAL**

A **Figura 4** apresenta um organograma geral com o resumo do trabalho experimental desenvolvido nesta Dissertação.



**Figura 4:** Organograma do resumo da parte experimental do trabalho.

*CAPÍTULO IV:  
RESULTADOS E  
DISCUSSÃO*

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 RENDIMENTO OBTIDO NA EXTRAÇÃO ALCALINA

O rendimento em massa obtido para a extração líquido-líquido foi de  $4,7 \pm 1$  %. Todas as extrações foram realizadas em triplicata<sup>205</sup>. Não existe na literatura pesquisada processos de extração de bio-óleos semelhantes ao realizado, como fator de comparação. Este processo foi baseado em estudos recentes, realizado por Barará<sup>159</sup> e Maciel<sup>2</sup> os quais obtiveram rendimentos de 2,25%, e 5%, respectivamente, aplicando a extração alcalina à fração aquosa previamente separada do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar por decantação simples. No presente caso tem-se a extração do próprio bio-óleo (após a decantação da fase aquosa, a qual não foi objeto deste estudo), como tentativa de isolar a fração fenólica do bio-óleo original e melhor visualizar os demais constituintes deste. Portanto, o valor encontrado de aproximadamente 5 % significa quanto de compostos orgânicos de caráter ácido (possivelmente fenóis) e parcialmente solúveis em água, foram extraídos do bio-óleo original.

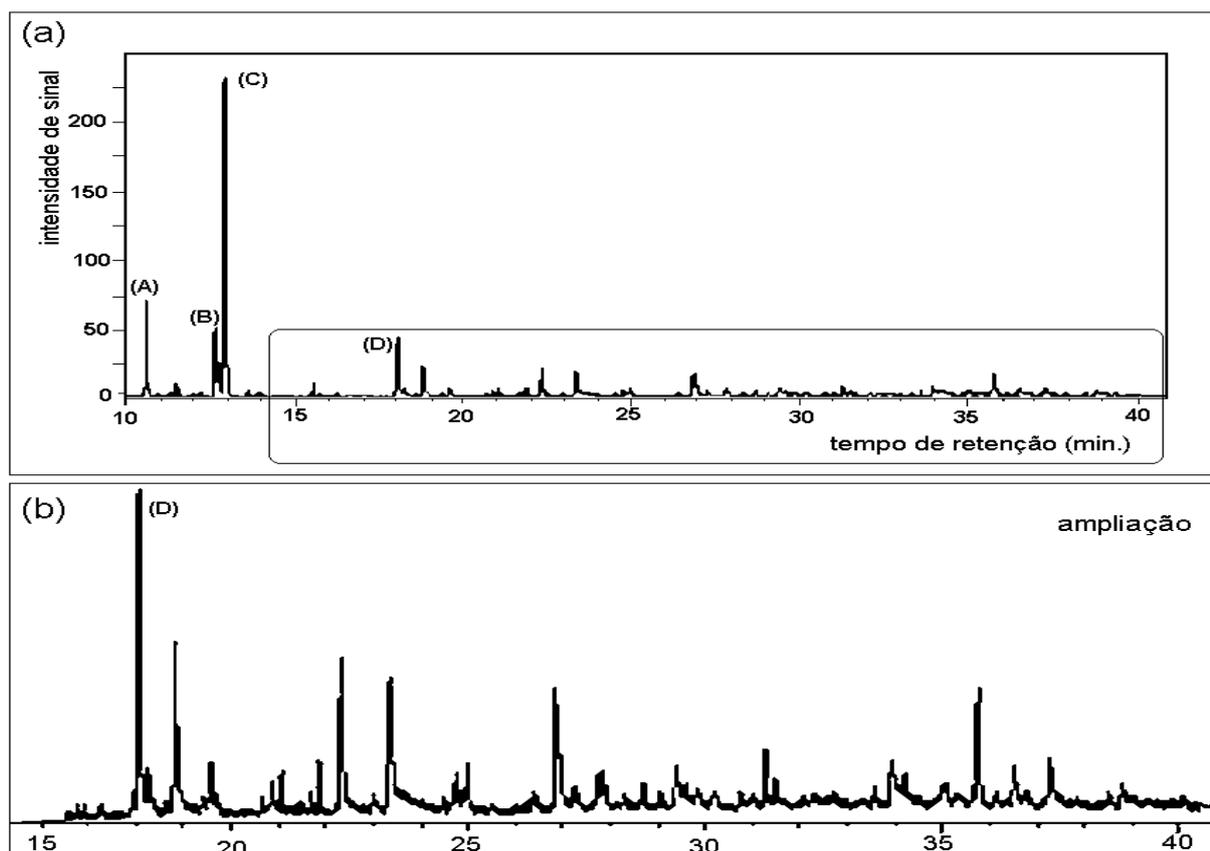
### 4.2 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Inicialmente fez-se a otimização do método para a análise bidimensional usando-se a fase oleosa (FO) do bio-óleo, após a extração alcalina. Os diagramas de cores onde constam os parâmetros de período de modulação testados (4, 5 e 6 segundos) e o período em que o jato quente (*hot*) permanece ligado (10 e 20% em relação ao período de modulação) estão no **Anexo A**. O período de modulação de 4 segundos e o hot de 20% (0,8 segundos) apresentaram os melhores resultados em termos de estruturação cromatográfica e minimização da ocorrência de picos fora de ciclo. As frações FO e FAAL foram então analisadas empregando os parâmetros otimizados.

## 4.2.1 Fase Oleosa (FO)

### 4.2.1.1 Análise por cromatografia gasosa monodimensional acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar

A análise da fase oleosa (FO) do bio-óleo por GC/qMS foi realizada a fim de verificar a eficiência desta técnica para a separação e identificação dos compostos presentes nesta amostra. A **Figura 5** apresenta o perfil cromatográfico obtido por GC/qMS da fase oleosa (FO) do bio-óleo. Os compostos A, B, C e D, em destaque nessa figura, são os compostos majoritários em termos de área, e foram identificados como sendo: tolueno, furfural, 4 hidróxi 4 metil pentan-2-ona e 5 metil furfural respectivamente.



**Figura 5:** Cromatograma de íons totais para a análise monodimensional (GC/qMS) da fase oleosa (FO) do bio-óleo. (a) cromatograma total com destaque para os compostos majoritários: (A) tolueno, (B) furfural, (C) 4 hidróxi 4 metil pentan-2-ona e (D) 5 metil furfural; (b) ampliação da região assinalada em (a). *Condições cromatográficas descritas no item 3.3.1. da Parte Experimental.*

A relação dos compostos identificados tentativamente por comparação de espectro e por índice de retenção (bem como a área percentual de cada composto) está na **Tabela B1** do **Anexo B**, subdividida em suas respectivas classes e subclasses químicas e ordenada por ordem de eluição dos compostos. A **Tabela I** apresenta um resumo destes dados em termos de distribuição entre as classes de compostos identificados e suas respectivas áreas.

**Tabela I:** Resumo dos resultados encontrados em termos de identificação e semi-quantificação de classes químicas para a análise monodimensional (GC/qMS) da fase oleosa (FO) do bio-óleo.

Classe	Total de compostos Identificados		Identificados com IR	
	picos	A (%)	picos	A (%)
Ácidos & Ésteres	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aldeídos	2	15,2	2	15,2
Cetonas	9	48,2	7	47,3
Éteres	1	1,4	2	1,8
Fenóis	14	24,8	13	24,6
Hidrocarbonetos	3	10,4	2	1,5
<b>TOTAL</b>	<b>29</b>	<b>100</b>	<b>26</b>	<b>90,4</b>

A(%) = somatório das áreas percentuais de todos os picos monodimensionais dos constituintes de cada classe; V(%) = somatório dos volumes percentuais de todos os picos tridimensionais dos constituintes de cada classe.

Foram identificados 29 compostos das classes de hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, cetonas, éteres (benzofurano) e aldeídos. Destes, 26 foram também identificados por índice de retenção, o que gera uma maior confiabilidade na identificação destes compostos. Em relação à área, mais de 90% dos compostos tentativamente identificados por comparação de espectro de massas foram também tentativamente identificados por índice de retenção.

Os compostos majoritários em termos de área para esta amostra foram: 4 Hidróxi 4 metil pentan-2-ona (pico C,  $t_R = 12,91$  min, área %  $\cong 37\%$ ); Tolueno (pico A,  $t_R = 10,59$  min, área %  $\cong 8,9\%$ ); 5-metil Furfural (pico D,  $t_R = 18,05$  min, área %  $\cong 7,9\%$ ); Furfural (pico B,  $t_R = 12,66$  min, área %  $\cong 7,3\%$ ).

Em termos de número de compostos, os fenóis representam praticamente 50% do total identificado. Contudo, observa-se que, considerando a área, quase 50% dos compostos identificados são da classe das cetonas. Isso se deve ao fato de que o pico “C” da **Figura 5(a)**, que foi identificado como sendo a 4 Hidróxi 4 metil pentan-2-ona apresentou uma área de 37% do total de compostos identificados. Portanto, um menor número de picos (8) contribuíram para uma área bastante superior (o dobro) aos fenóis (que apresentaram 14 picos).

Alguns compostos identificados podem apresentar isômeros, como é o caso dos benzenodióis: 1,2 benzenodiol (catecol), 1,3 benzenodiol (resorcinol) e 1,4 benzenodiol (hidroquinona). Para esta amostra foi encontrado apenas um destes isômeros. Comparando os índices de retenção encontrados na literatura<sup>203</sup> e também o estudo desses isômeros por Mohan et al<sup>72</sup>, pode-se concluir que o benzenodiol identificado foi o 1,2 benzenodiol (catecol).

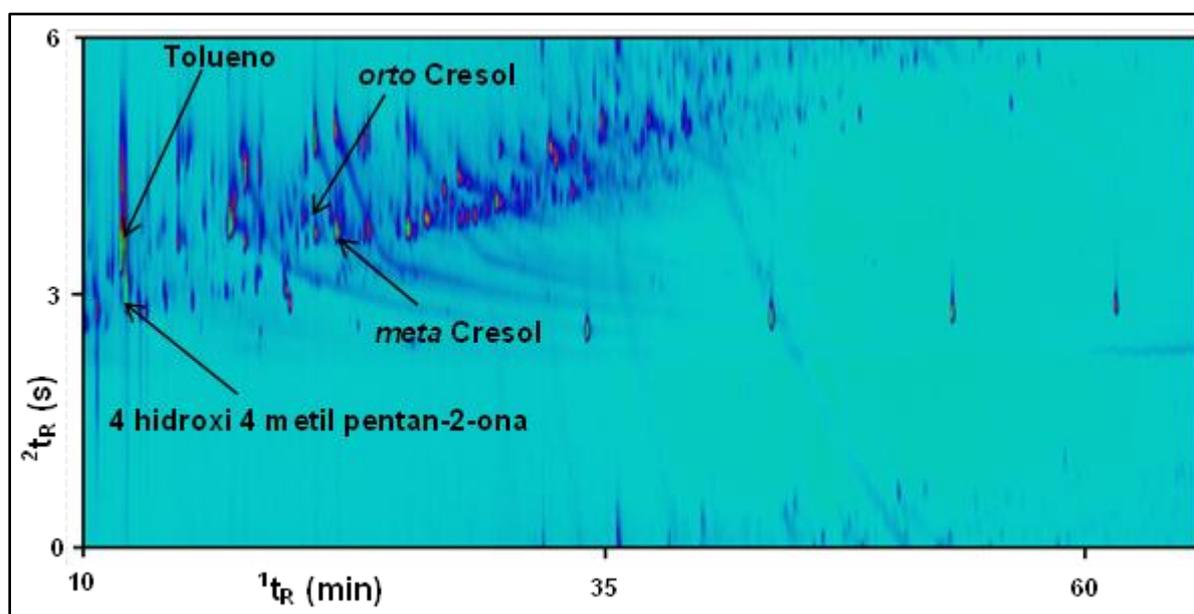
O tempo de análise foi superior a sessenta minutos sem, contudo, apresentar mais picos acima de 40 minutos. Usando-se apenas esta análise monodimensional para a caracterização desta amostra (FO), pode-se dizer que a mesma, aparentemente, não é caracterizada como complexa, uma vez que seus 29 picos ficaram distribuídos em cerca de 40 minutos, apresentando uma boa resolução cromatográfica. Entretanto, seguindo o objetivo inicial deste trabalho, esta amostra foi analisada também por GCxGC/qMS.

#### **4.2.1.2 Análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar**

O diagrama de cores obtido por GCxGC/qMS da fase oleosa (FO) do bio-óleo pode ser visualizado na **Figura 6**. A relação de compostos tentativamente identificados por comparação de espectro e por índice de retenção está apresentada na **Tabela B2 do Anexo B**, também subdividida em classes químicas e ordenada por ordem de eluição dos compostos.

Por GCxGC/qMS, foram identificados 161 compostos pertencentes as classes de hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, cetona, éteres, aldeídos, ésteres e ácidos, como mostra a **Tabela B2 do Anexo B**. Destes compostos, 107 foram tentativamente identificados por IR, os quais correspondem a 76% do total de compostos identificados para essa amostra, conforme descrito na **Tabela I**.

Os compostos majoritários em termos de volume % para esta amostra foram: 4Hidróxi 4 metilpentan-2-ona (8,1% em volume); *meta* Cresol (5,5% em volume); Tolueno (4,3% em volume); *orto* Cresol (3,8% em volume). Comparativamente à análise monodimensional, a qual apresentou como compostos majoritários coincidentes a 4 Hidróxi 4 metilpentan-2-ona com uma área relativa de aproximadamente 37% e o tolueno, com uma área relativa de 8,9%. Ou seja, na análise monodimensional, observa-se uma superestimação dos compostos majoritários devido a possíveis co-eluições presentes nesse tipo de análise, bem como uma análise qualitativa e semi-quantitativa errônea desses compostos.



**Figura 6:** Diagrama de cores obtido na análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente da fase oleosa (FO) do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, com destaque para os compostos majoritários. Condições cromatográficas descritas no item 3.3.2. da Parte Experimental.

Em termos de número de compostos, os hidrocarbonetos aromáticos representam a classe com maior número de compostos identificados (56), porém em termos de volume os fenóis (43 picos) e as cetonas (30 picos) apresentam os maiores valores percentuais, como pode ser visualizado na **Tabela II**.

Para as classes de cetonas e fenóis observou-se a presença de picos fora de ciclo, o que leva a um prejuízo da distribuição estruturada dos compostos no espaço de separação. Deve-se destacar que os picos fora de ciclo causam prejuízo apenas em termos de estruturação, desde que identificados, não há problemas de os mesmos existirem, sendo portanto uma questão apenas visual. Os picos fora de ciclo são compostos que apresentam tempos de retenção na segunda dimensão

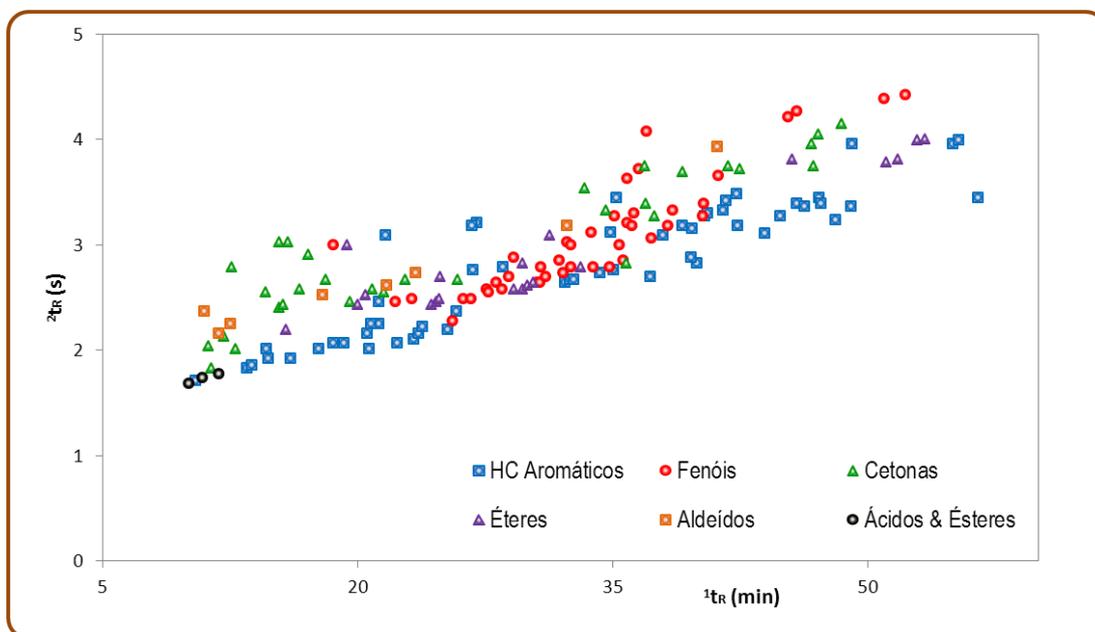
superiores ao período de modulação utilizado na análise. Esses compostos apresentam uma maior interação com a coluna da segunda dimensão (em geral mais polares), fazendo com que não sejam detectados em apenas um ciclo de modulação, mas sim, sendo necessário mais de um ciclo para ocorrer sua separação e posterior detecção. Foram identificados 7 compostos fora de ciclo (indenol, 1-naftol, 2-naftol, duas acenaftilenonas e dois C1 naftol). Os mesmos encontram-se a **Tabela B2** do **Anexo B**, podendo-se observar os baixos tempos de retenção na segunda dimensão dos compostos, caracterizando-os como picos fora de ciclo.

**Tabela II:** Resumo dos resultados encontrados em termos de identificação e semi-quantificação de classes químicas para a análise bidimensional (GC×GC/qMS) da fase oleosa (FO) do bio-óleo.

Classe	Total de compostos Identificados		Identificados com IR	
	picos	V (%)	picos	V (%)
Ácidos & Ésteres	3	0,7	1	0,3
Aldeídos	8	9,1	6	8,2
Cetonas	31	25,9	14	19,2
Éteres	20	9,4	15	8,0
Fenóis	43	36,0	24	27,1
Hidrocarbonetos	56	18,9	47	13,2
<b>TOTAL</b>	<b>161</b>	<b>100</b>	<b>107</b>	<b>76,0</b>

O gráfico de dispersão total, construído a partir da **Tabela B2 (Anexo B)** usando as informações de tempo de retenção na primeira e na segunda dimensão ( $^1t_R \times ^2t_R$ ), esta na **Figura 7**, demonstra todos os compostos identificados na análise bidimensional da fase oleosa (FO) do bio-óleo estudado. Estes compostos estão distribuídos no espaço bidimensional, sendo essa uma forma de visualização qualitativa, ou seja, sem levar em conta a intensidade dos picos gerados, e conseqüentemente seu volume relativo. Na construção dos gráficos de dispersão, para os compostos que se apresentaram fora de ciclo, foram somados os tempos de retenção da segunda dimensão ao período de modulação utilizado (4 s). Assim, por exemplo, o 1-Naftol que apresentou um tempo de retenção na  $^2D$  de 0,21 segundos,

ficou com um tempo de retenção de 4,21 segundos na segunda dimensão (essa soma foi realizada apenas para melhor visualização da distribuição espacial e organizada dos compostos). Cabe ressaltar que essa soma foi realizada apenas para a construção dos gráficos de dispersão.



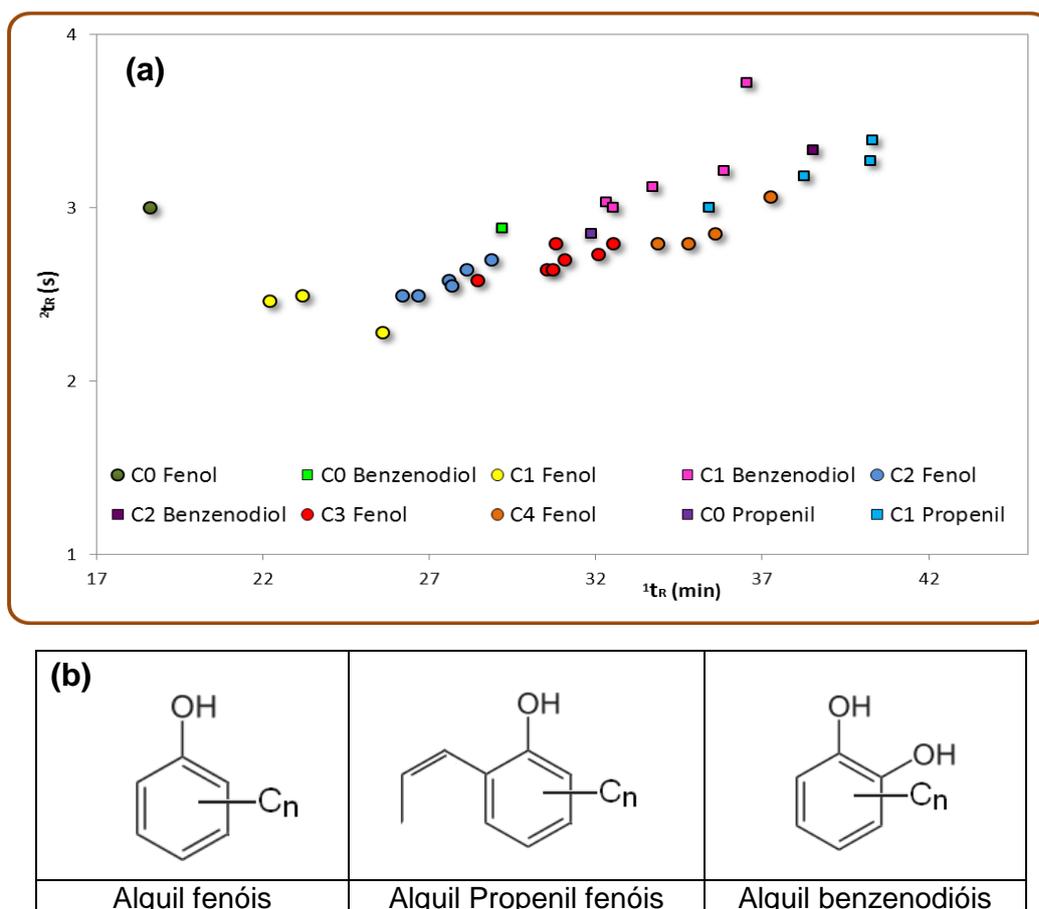
**Figura 7:** Gráfico de dispersão total para a análise bidimensional da fase oleosa (FO) do bio-óleo.

A distribuição (classificação) espacial apresentada na **Figura 7** facilita bastante a identificação dos compostos, uma vez que apresenta uma distribuição regular no espaço bidimensional que é impossível de visualizar no diagrama original de cores devido a presença de compostos não identificados (**Figura 6**).

Para visualizar melhor o aumento da capacidade de pico obtido pela técnica de GCxGC, foram construídos gráficos de dispersão específicos para os compostos identificados nas classes de fenóis, cetonas, éteres e hidrocarbonetos (**Figuras 8, 9, 10 e 11**, respectivamente) por estes apresentarem maior volume percentual e maior número de compostos identificados tentativamente tanto por comparação de espectros quanto por índice de retenção, além de apresentarem uma distribuição espacial ordenada. Estas Figuras apresentam algumas das fórmulas estruturais dos compostos identificados visando facilitar a interpretação dos dados de separação cromatográfica para os mesmos.

Na **Figura 8**, pode-se visualizar a distribuição espacial dos alquil fenóis (círculos) e alquil benzenodióis (quadrados), de acordo com o número de carbonos substituintes na cadeias laterais alquílicas. Os benzenodióis em geral, apresentam uma maior polaridade quando comparado aos fenóis com mesmo número de carbonos substituintes. Assim, estão localizados mais acima no gráfico de dispersão devido a apresentarem uma maior interação com a coluna na  $^2D$  que é medianamente polar.

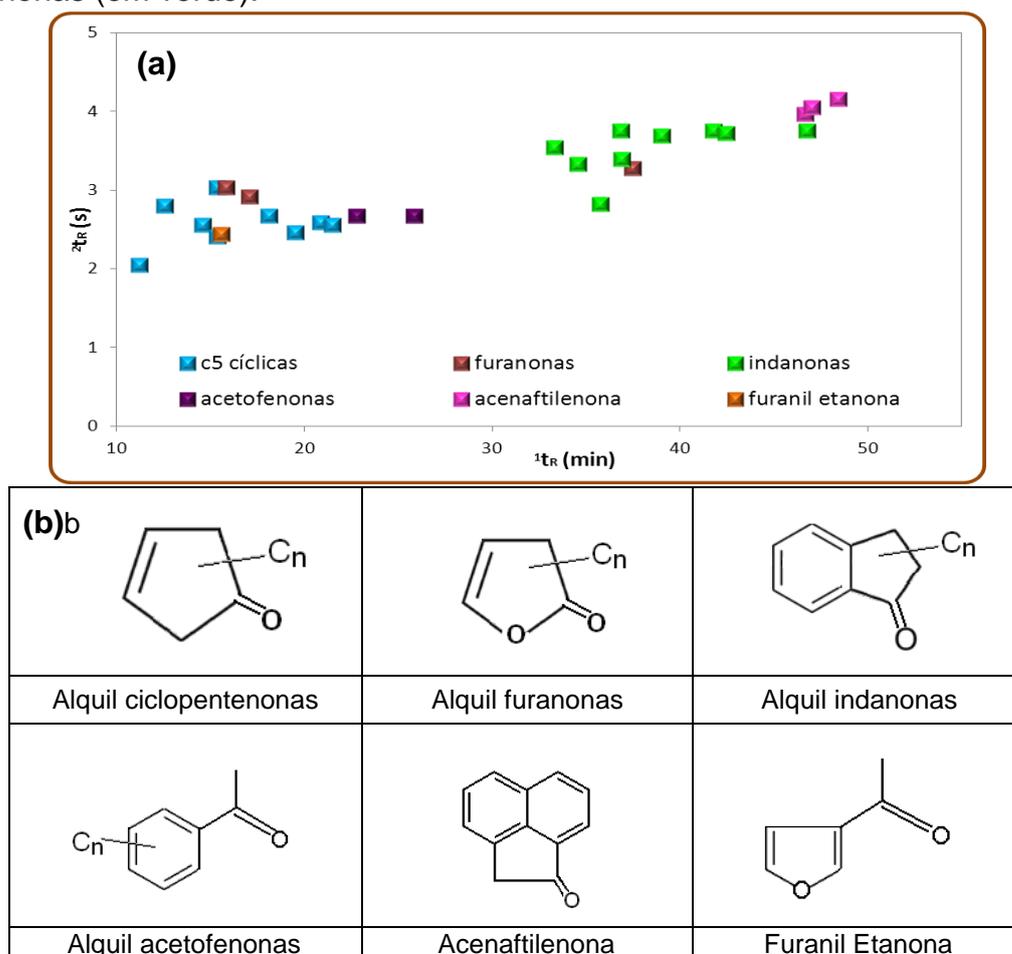
A estruturação dos benzenodióis não é tão clara quanto a dos alquil fenóis (em círculos) devido ao maior número de isômeros de posição para as hidroxilas. Enquanto no fenol parte-se de uma molécula única (o fenol) e tem-se o acréscimo de radicais alquila, nos benzenodióis parte-se de três possíveis isômeros (orto, meta e para benzenodiol), indicando três famílias distintas para se distribuírem no espaço cromatográfico.



**Figura 8:** Gráficos de dispersão dos fenóis da fase oleosa (FO) do Bio-óleo analisado por GCxGC/qMS. **(a)** gráficos de dispersão (círculos = alquil fenóis e quadrados = alquil benzenodióis); **(b)** estruturas básicas dos fenóis.  $C_n$  = número de carbonos na cadeia lateral

Na **Figura 8(a)** observa-se a presença de várias co-eluições resolvidas na segunda dimensão. Isso pode ser comprovado pela quantidade de compostos dessa classe identificados para essa técnica (43 compostos tentativamente identificados para a análise bidimensional, e 14 compostos tentativamente identificados para a análise monodimensional). Compostos como o Naftol (e derivados) e Indanol (e derivados) foram identificados apenas na análise bidimensional, como pode ser observado na **Tabela B2 do Anexo B**.

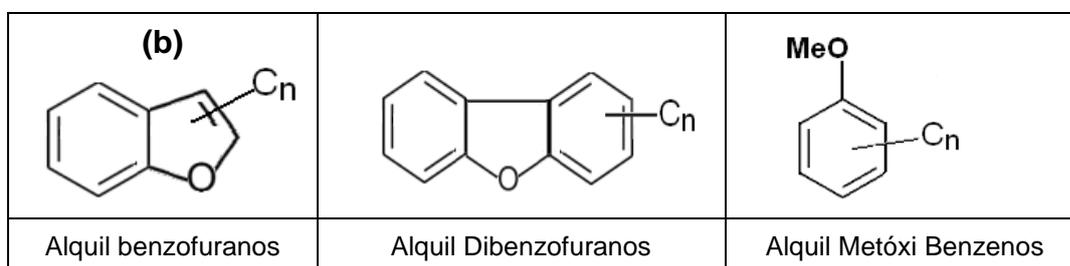
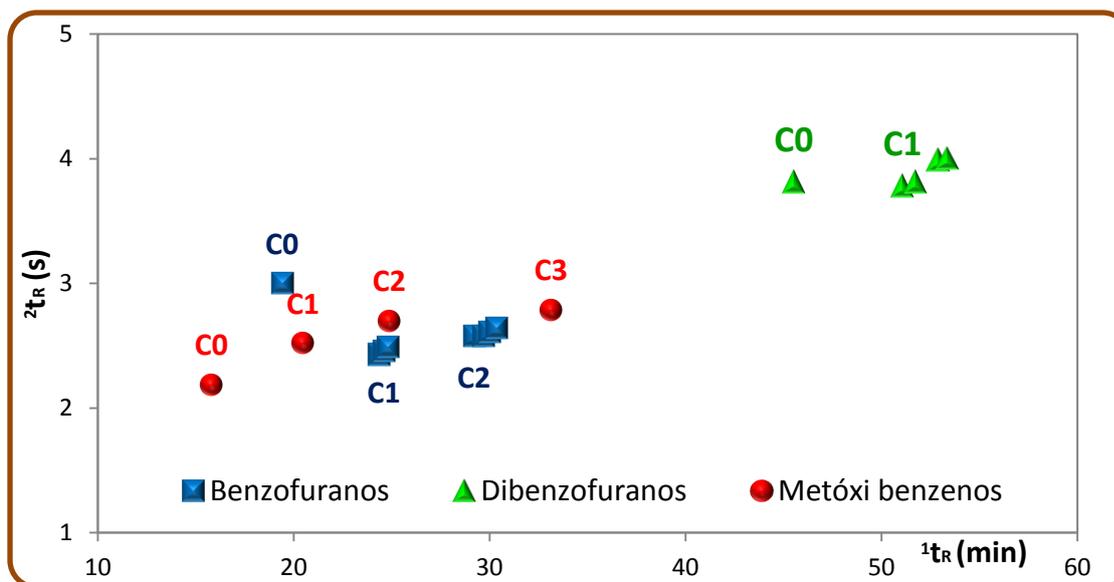
Na **Figura 9** pode-se visualizar a distribuição espacial para a classe das cetonas. Nesse caso ocorre um fenômeno semelhante aos benzenodióis. O número de possibilidades isoméricas para as cetonas, bem superior ao dos fenóis, produz um espalhamento aleatório das diferentes famílias. Pode-se observar que ocorre uma divisão mais clara do espaço com as ciclo-pentenonas (em azul) e as indanonas (em verde).



**Figura 9:** Gráficos de dispersão das cetonas da fase oleosa (FO) do bio-óleo analisado por GCxGC/qMS. (a) gráficos de dispersão; (b) estruturas básicas das cetonas. *C<sub>n</sub>* = número de carbonos na cadeia lateral.

Para a classe das cetonas, mais uma vez, a análise bidimensional identificou mais compostos do que a análise monodimensional (31 e 9 respectivamente – **Tabela I**), levando a não identificação de subclasses como a das indanonas e da benzofuranona na análise monodimensional, as quais foram identificadas apenas na análise bidimensional (**Tabela B2 do Anexo B**).

Para os éteres (**Figura 10**), tem-se uma nítida separação entre os derivados metilados dos fenóis - metóxi benzenos (círculos em vermelho) e os derivados do furano (em azul e em verde). Ocorre também, uma boa separação entre as subclasses dos benzofuranos (quadrados em azul) com  $^1t_R$  menores e dibenzofuranos (triângulos verdes) com maiores valores de  $^1t_R$ . Essa diferença de tempos de retenção, é resultado, basicamente, do maior peso molecular dos dibenzofuranos.



**Figura 10:** Gráficos de dispersão dos éteres da fase oleosa (FO) do Bio-óleo analisado por GCxGC/qMS. (a) gráficos de dispersão; (b) estruturas básicas dos éteres.  $C_n$  = número de carbonos na cadeia lateral.

A diferença de tempo de retenção na 2D entre o C0 benzofurano e seus respectivos derivados (C1 e C2 benzofurano) é devido à maior polaridade do

primeiro em relação aos demais, assim, sua maior interação com a coluna da segunda dimensão (medianamente polar) tem como consequência tempos de retenção maiores. Observa-se ainda, nesse gráfico, tempos de retenção similares entre os isômeros C1 (3 isômeros encontrados) e C2 (4 isômeros encontrados) do benzofurano.

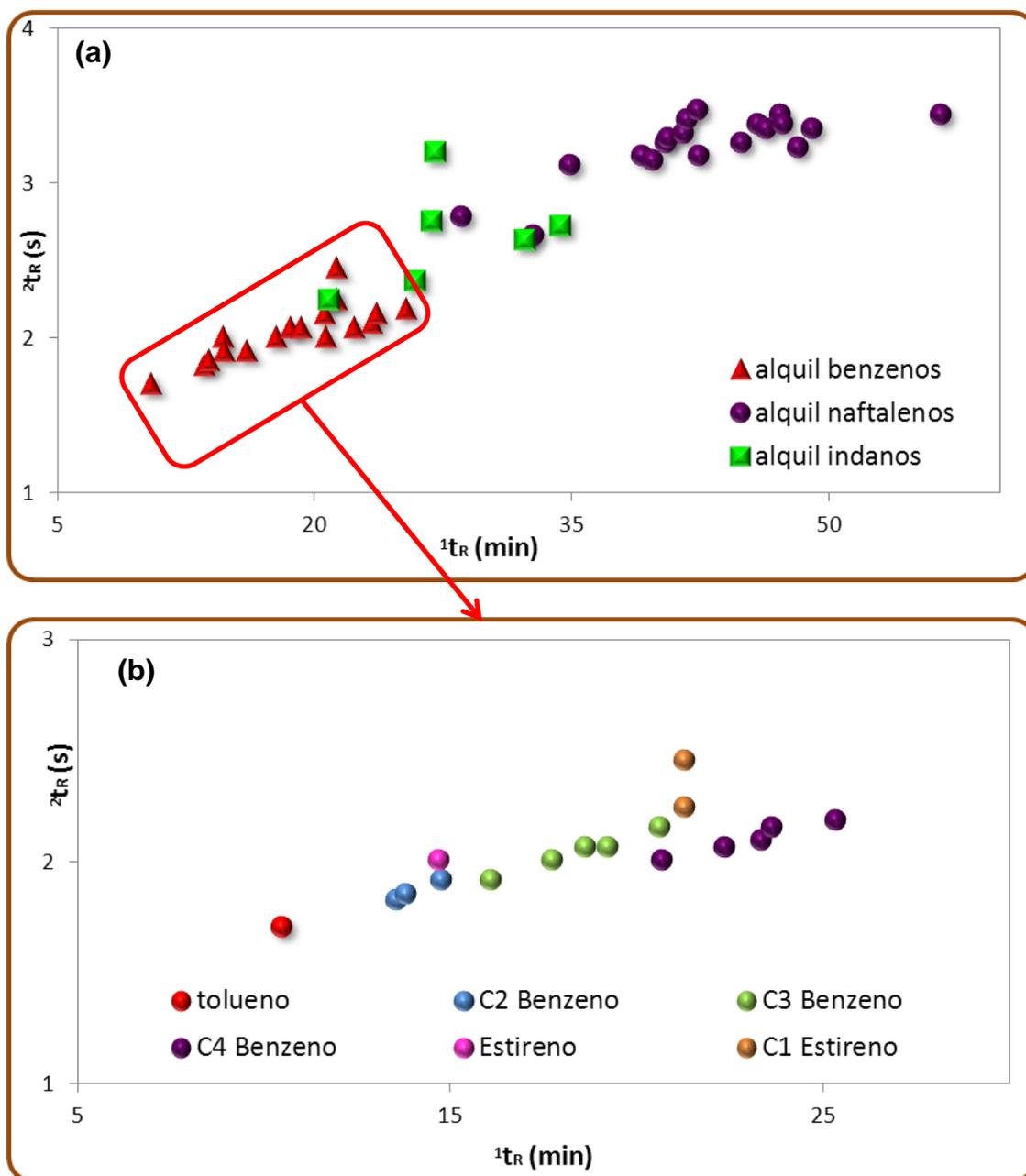
Na **Tabela B1** do **Anexo B** pode-se observar a identificação de apenas um composto dessa classe (benzofurano) para a análise monodimensional, enquanto na análise bidimensional identificou-se tentativamente 20 compostos (**Tabela B2 do Anexo B**) para a mesma classe, entre eles o benzofurano e derivados, dibenzofurano e derivados e o metóxi benzeno e seus derivados.

Para os hidrocarbonetos aromáticos fica clara a separação entre suas subclasses: derivados alquilados do benzeno (triângulos em vermelho), do naftaleno (círculos roxos) e do indano/indeno (quadrados verdes). Isso se dá basicamente pelo peso molecular de seus respectivos compostos, facilitando sua separação já na primeira dimensão por ponto de ebulição dos compostos, uma vez que a polaridade não é um fator determinante na separação de hidrocarbonetos. Na segunda dimensão, essa separação pode ser explicada devido ao aumento de sua aromaticidade, por exemplo, do benzeno para o naftaleno. Assim, na segunda dimensão, os alquil naftalenos, em geral, co-eluem em tempos de retenção um pouco maiores do que os alquil benzenos. A maior vantagem da GC×GC neste caso é a separação da sangria da coluna que impede de visualizar estes compostos na 1D GC.

Porém, a separação dos compostos dentro de uma mesma classe (por exemplo os alquil benzenos) é dificultada por seus isômeros apresentarem pontos de ebulição muito próximos dificultando sua separação e consequente identificação. Contudo, esses compostos apresentam pequena diferença de polaridade, levando a uma pequena diferença de interação com a segunda dimensão, porém suficiente para separá-los.

Pode-se observar para a classe dos hidrocarbonetos aromáticos uma grande diferença no número de compostos identificado em relação à análise monodimensional (56 compostos identificados na análise bidimensional e apenas 3 compostos identificados na análise monodimensional) comprovando o ganho da técnica para a identificação dessa classe de compostos na amostra analisada.

Como na 1D-GC não há como isolar o efeito de matriz ou mesmo a sangria da coluna, e estes compostos estão em nível de traço na amostra, fica praticamente impossível identificá-los corretamente por 1D-GC.



**Figura 11:** Gráficos de dispersão dos hidrocarbonetos da fase oleosa (FO) do bio-óleo analisado por GC $\times$ GC/qMS. **(a)** hidrocarbonetos totais; **(b)** ampliação da região de eluição dos alquil benzenos.  $C_x$  = número de carbonos na cadeia lateral.

Levando-se em consideração apenas os alquil benzenos, podemos observar uma nítida estruturação dos compostos no espaço bidimensional (**Figura 11(b)**). Para esses compostos observa-se que praticamente não ocorre separação

na segunda dimensão, pois são compostos que apresentam polaridades muito semelhantes entre si. Também são compostos que apresentam ponto de ebulição semelhantes, apresentando tempos de retenção na primeira dimensão muito parecidos. Por exemplo, há uma diferença de apenas 80 segundos do primeiro C2 benzeno identificado (Etil Benzeno,  $^1t_R = 13,53$  min.) ao último (*orto*-Xileno,  $^1t_R = 14,73$  min.). Contudo, a técnica conseguiu fazer uma separação relativamente boa desses compostos, mesmo estes apresentando muitas propriedades físicas e químicas semelhantes.

As demais classes de compostos identificados não apresentaram estruturação que justificasse a apresentação dos respectivos gráficos individualmente, devido ao pequeno número de constituintes de cada família presente na amostra de bio-óleo analisado. Esses compostos encontram-se na **Figura 11** – gráfico de dispersão total.

#### **4.2.1.3 Comparação entre as análises monodimensional e bidimensional**

Como as análises 1D e 2D foram realizadas no mesmo equipamento e nas mesmas condições experimentais, e todos os compostos identificados na GC/qMS foram identificados na GCxGC/qMS, é possível realizar uma análise comparativa dos tempos de retenção dos compostos identificados e das áreas dos picos cromatográficos, como pode ser visto na **Tabela III**, para as duas técnicas. O número de compostos tentativamente identificados nas duas análises foi diferenciado: 29 compostos para a análise monodimensional e 161 compostos para a análise bidimensional. Observa-se também, que, de maneira geral, obteve-se uma diminuição da área percentual dos compostos majoritários na análise bidimensional e um aumento dos compostos com área relativa menor nesta mesma análise.

Essa diferença no número de compostos identificados pode ser explicada pela presença de co-eluições na 1D e também pela maior sensibilidade da GCxGC devido à re-concentração no modulador e injeção de um pico mais estreito na segunda dimensão, além da completa separação entre sangramento, matriz e componentes da amostra. Os resultados monodimensionais induzem a um erro na avaliação tanto qualitativa como semi-quantitativa. Além do número de compostos identificados ser bastante inferior com relação à análise bidimensional, os resultados

de área percentual (calculado pela normalização das áreas de todos os compostos identificados) mostram uma distorção do valor quando comparado com a técnica bidimensional.

**Tabela III:** Comparação entre as áreas dos picos cromatográficos levando-se em consideração apenas os compostos tentativamente identificados por 1D-GC para a FO do bio-óleo.

Classe	Nome do Composto	FM	t <sub>R</sub> (min)		Δt <sub>R</sub> (min)	Δt <sub>R</sub> (%)	Área (%)	
			GC/MS	GC×GC/MS*			GC/MS	GC×GC/MS(**)
Aldeído	Furfural	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	12,66	12,57	0,09	0,7	7,3	3,7
	5-Metil Furfural	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	18,05	17,98	0,07	0,4	7,9	3,1
Cetona	Ciclopentanona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	11,33	11,23	0,10	0,9	0,5	0,6
	4 Metil 3 Penten-2-ona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	11,49	11,43	0,06	0,5	1,5	2,2
	4 Hidróxi 2 Pentanona	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	12,23	12,17	0,06	0,5	0,5	0,7
	2-Ciclopenten-1-ona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	12,73	12,65	0,08	0,6	4,9	2,0
	4 Hidroxi 4 Metil 2 Pentanona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	12,91	12,83	0,08	0,6	37,0	8,1
	2 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	15,54	15,44	0,10	0,6	1,6	0,6
	2 Acetil Furano	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15,75	15,64	0,11	0,7	0,4	0,9
	2-Ciclohexen-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	16,76	16,64	0,12	0,7	0,2	0,6
	3 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	18,24	18,18	0,06	0,3	1,6	1,1
	Éter	Benzofurano	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	19,59	19,45	0,14	0,7	1,4
Fenol	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	18,82	18,65	0,17	0,9	4,5	3,0
	<i>orto</i> Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	22,33	22,24	0,09	0,4	3,9	3,8
	<i>meta</i> Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	23,34	23,24	0,10	0,4	5,0	5,5
	2 Etil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,84	26,24	0,60	2,2	3,1	0,7
	3 Etil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,93	26,71	0,22	0,8	1,6	1,7
	4 Etil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	27,74	27,64	0,10	0,4	1,0	0,6
	3,5 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	27,86	27,71	0,15	0,5	1,0	0,7
	2,3 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	28,30	28,18	0,12	0,4	0,3	0,6
	3,4 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	29,06	28,91	0,15	0,5	0,4	1,5
	2 Etil 5 Metil Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	31,27	31,11	0,16	0,5	1,4	1,8
	4 Metil 2 (2 Propenil)Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	35,63	35,45	0,18	0,5	0,3	0,4
	Metil Propenil Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	38,51	38,32	0,19	0,5	0,2	0,5
	Catecol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	29,40	29,25	0,15	0,5	1,0	1,5
4 Metil Catecol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	33,94	33,79	0,15	0,4	1,1	1,5	
HC Aromático	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	10,59	10,50	0,09	0,8	8,9	4,3
	Indano	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	21,44	20,84	0,60	2,8	0,3	0,2
	Indeno	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	21,87	21,72	0,15	0,7	1,2	0,7
<b>MÉDIA</b>					<b>0,15</b>	<b>0,7</b>		

\* t<sub>R</sub> (2D) = soma 1t<sub>R</sub> + 2t<sub>R</sub> (min)

\*\* para GC×GC usa-se volume do pico tridimensional e não área

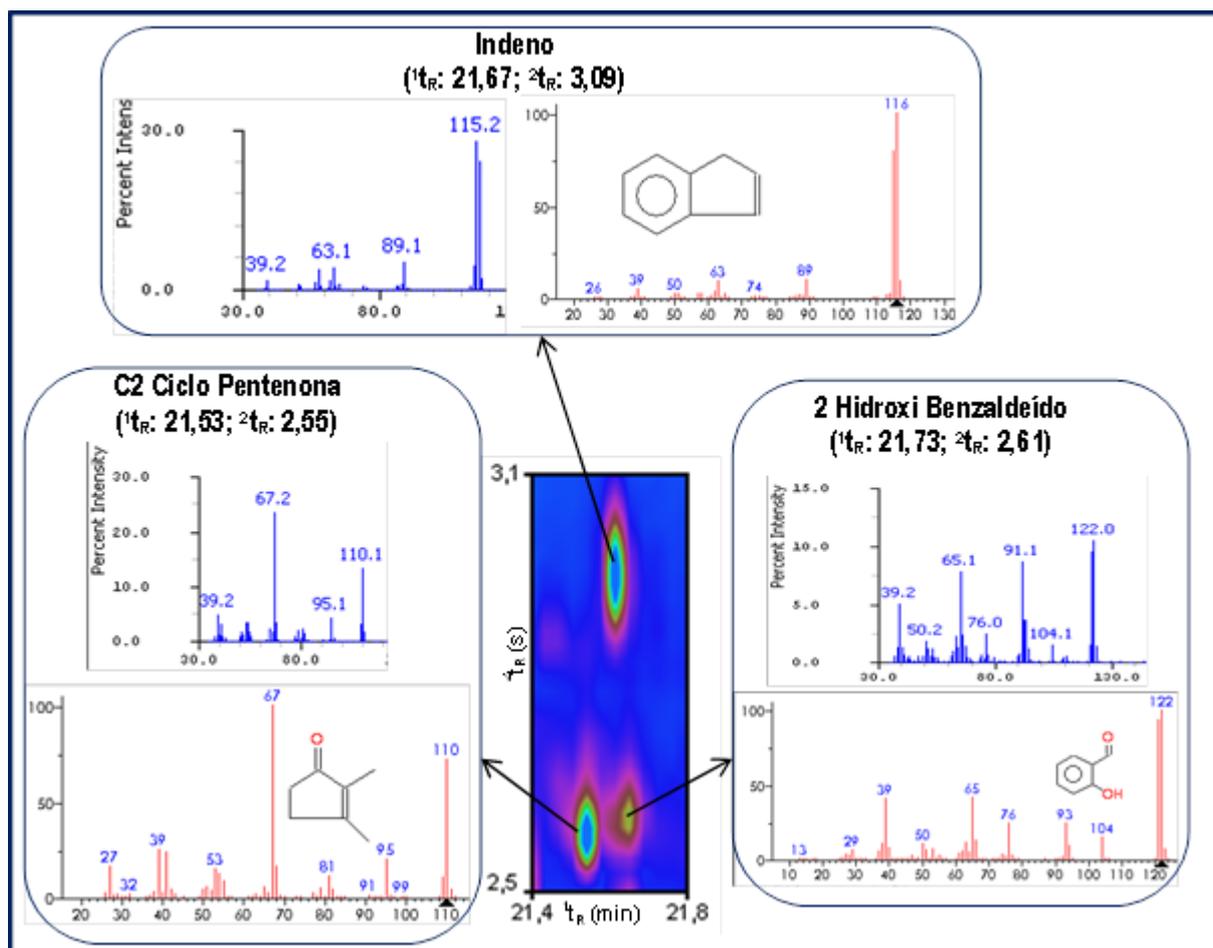
Para a análise bidimensional, fez-se a soma dos tempos de retenção da primeira e segunda dimensão. Pode-se observar uma pequena diferença para todos os compostos, com a análise 1D apresentando compostos com tempos de retenção um pouco maiores do que a análise 2D. Em média, os tempos variaram em 0,15 minutos (9 segundos) com uma diferença percentual de 0,70 %.

Esta avaliação permite confirmar que o processo de modulação acrescido ao final da 1D para injeção na 2D, e mesmo o pequeno comprimento de coluna na 2D não afetam a separação já conseguida da 1D, o que é fundamental para a eficiência do processo da GCxGC. Não ocorreu nenhuma inversão de tempos de retenção, ou seja, nenhuma mudança na distribuição dos compostos na 1D, em função da presença da segunda coluna.

Conforme destacado anteriormente, uma das razões do melhor desempenho da GCxGC pode ser creditada à presença de co-eluições da 1D que são resolvidas na 2D. A **Figura 12** exemplifica um destes casos, podendo-se observar a presença de co-eluições parciais de 3 compostos que foram identificados apenas como sendo o Indeno na análise monodimensional, com tempo de retenção de 21,87 minutos.

Esse único pico da 1D-GC, depois de ser modulado e, de passar pelo processo de separação na segunda coluna, é separado em 3 novos picos: 2 com tempos de retenção na <sup>2</sup>D muito parecidos (C2 Ciclopentenona e o 2 Hidróxi Benzaldeído) e um (o Indeno) com tempo de retenção na <sup>2</sup>D acima dos demais. Pode-se observar que os compostos aqui apresentados foram suficientemente separados para então ser detectados na análise 2D, verificando-se espectros de massa bastante distintos para as 3 estruturas, o que permite sua identificação de forma inequívoca.

A análise 1D superestima a área dos compostos majoritários gerando valores bastante superiores em alguns dos casos (**Tabela III**), em função de que, devido à co-eluição, o pico de maior intensidade acaba se sobrepondo aos demais, sendo também dominante na leitura do espectro de massas (que é a soma dos três picos considerando a intensidade relativa de cada um). Estes resultados comprovam a eficiência da técnica 2D quanto à capacidade de separar os compostos entre si e estes em relação à sua matriz.



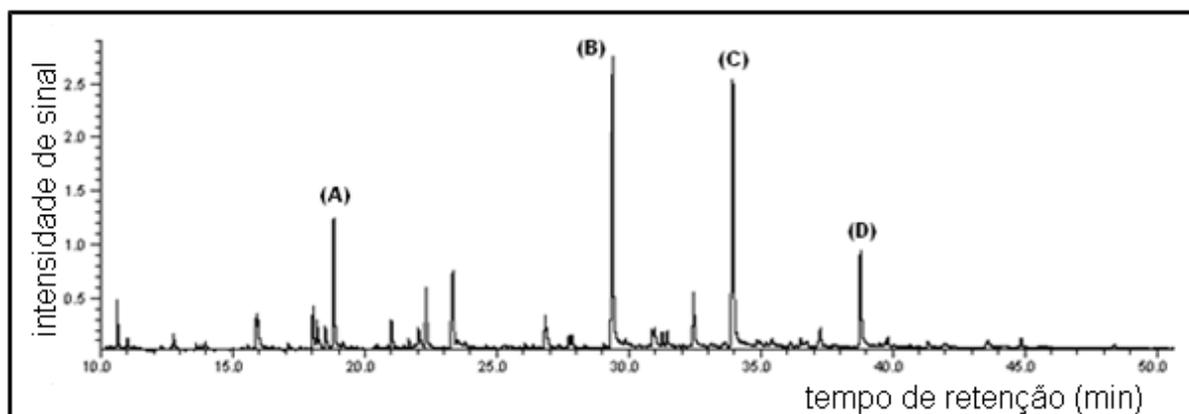
**Figura 12:** Exemplo de separação na segunda dimensão para três compostos que coeluíram parcialmente na 1D e foram separados na 2D.

#### 4.2.2 Fase Aquosa Alcalina (FAAL)

##### 4.2.2.1 Análise por cromatografia gasosa monodimensional acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar

A análise do extrato orgânico da fase aquosa alcalina (FAAL) obtida a partir do bio-óleo por GC/qMS foi realizada a fim de verificar a eficiência desta técnica para a separação e identificação dos compostos de caráter ácido e solúveis em água presentes nesta amostra. A **Figura 13** apresenta o perfil cromatográfico obtido por GC/qMS da fase aquosa alcalina (FAAL) do bio-óleo. Os compostos A, B, C e D, em destaque nessa figura, são os compostos majoritários em termos de área, e foram identificados como sendo: fenol, 1,2 benzenodiol, 4 metil 1,2 benzenodiol e C2 benzenodiol respectivamente.

A relação dos compostos tentativamente identificados por comparação de espectro e por índice de retenção (bem como a área percentual de cada composto) está na **Tabela B3** no **Anexo B**, subdividida em suas respectivas classes e subclasses químicas e ordenada por ordem de eluição dos compostos. A **Tabela IV** apresenta um resumo destes dados em termos de distribuição entre as classes de compostos identificados e suas respectivas áreas.



**Figura 13:** Cromatograma do íon total da análise monodimensional (GC/qMS) da fase aquosa alcalina (FAAL) com destaque para os compostos majoritários: (A) fenol, (B) 1,2 benzenodiol, (C) 4 metil 1,2 benzenodiol e (D) C2 benzenodiol. Condições cromatográficas descritas no item 3.3.1. da Parte Experimental.

**Tabela IV:** Resumo dos resultados encontrados em termos de identificação e semi-quantificação de classes químicas para a análise monodimensional (GC/qMS) da fase aquosa alcalina (FAAL) obtida a partir do bio-óleo.

Classe	Total de compostos Identificados		Identificados com IR	
	picos	A (%)	picos	A (%)
Ácidos & Ésteres	1	0,2	n.d.	n.d.
Aldeídos	4	3,9	2	2,4
Cetonas	12	13,7	6	6,5
Éteres	2	2,6	1	0,1
Fenóis	16	79,6	11	67,5
Alcoóis	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hidrocarbonetos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>TOTAL</b>	<b>35</b>	<b>100</b>	<b>20</b>	<b>76,4</b>

A(%) = somatório das áreas percentuais de todos os picos monodimensionais dos constituintes de cada classe; V(%) = somatório dos volumes percentuais de todos os picos tridimensionais dos constituintes de cada classe.

Foram tentativamente identificados 35 compostos das classes de aldeídos, cetonas, éteres, fenóis e ácidos (ácido butenóico). Destes, 20 foram também identificados por índice de retenção, o que gera uma maior confiabilidade na identificação destes compostos. Em relação à área, mais de 76% dos compostos tentativamente identificados por comparação de espectro foram também tentativamente identificados por índice de retenção.

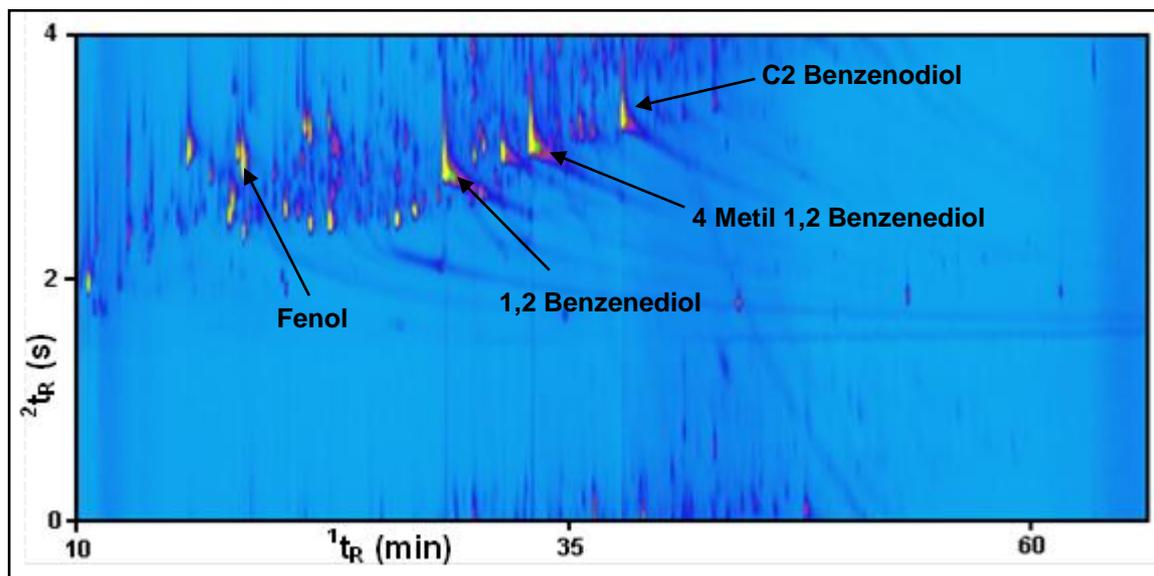
Os compostos majoritários em termos de área para esta amostra foram: 4 metil 1,2 benzenodiol (pico C,  $t_R = 33,96$  min, área %  $\cong 22,4\%$ ); 1,2 benzenodiol (pico B,  $t_R = 29,39$  min, área %  $\cong 21,6\%$ ); Fenol (pico A,  $t_R = 18,82$  min, área %  $\cong 8,2\%$ ); C2 benzenodiol (pico D,  $t_R = 38,78$  min, área %  $\cong 7,5\%$ ).

Em termos de número de compostos, fenóis e cetonas representam mais de 77% do total identificado. Considerando a área, essas duas classes representam mais de 93% do total da amostra (apenas os fenóis representam praticamente 80%). Apenas considerando a classe dos benzenodióis, estes representam mais de 55% da amostra (**Tabela B3 do Anexo B**). Os compostos 4 metil 1,2 benzenodiol e 1,2 benzenodiol estão em concentração bem acima dos demais compostos, representando mais de 40% do total identificado. Assim, essa amostra apresenta em sua composição principalmente fenóis e, mais especificamente, benzenodióis.

Mais uma vez o tempo de análise foi de mais de sessenta minutos sem, contudo, apresentar picos cima de 40 minutos. Usando-se apenas esta análise monodimensional para a caracterização desta amostra (FAAL), pode-se dizer que a mesma não é complexa, uma vez que seus 35 picos ficaram distribuídos em cerca de 40 minutos, apresentando uma boa resolução cromatográfica.

#### **4.2.2.2 Análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar**

O diagrama de cores obtido por GCxGC/qMS para o extrato orgânico da fase aquosa alcalina (FAAL) do bio-óleo pode ser visualizado na **Figura 14**, com destaque para os compostos majoritários. Na **Tabela B4 do Anexo B** encontra-se a relação de compostos tentativamente identificados por comparação de espectro e por índice de retenção, subdividida em suas respectivas classes químicas e ordenada por ordem de eluição dos compostos.



**Figura 14:** Diagrama de cores obtido na análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente da fase aquosa (FAAL) do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar, com destaque para os compostos majoritários e os picos fora de ciclo. Condições cromatográficas descritas no item 3.3.2. da Parte Experimental.

Para essa análise, foram identificados 130 compostos pertencentes as classes de fenóis, cetona, éteres, aldeídos, ácidos, alcoóis e hidrocarbonetos aromáticos (1 Metil 2 (1 MetilEtil) Benzeno), como mostra a **Tabela B4** do **Anexo B**. Destes compostos, 87 foram tentativamente identificados por índice de retenção, os quais correspondem a 58,5% do total de compostos identificados para essa amostra, conforme descrito na **Tabela IV**.

Os compostos majoritários em termos de volume para esta amostra foram: 4 Metil 1,2 Benzenodiol (12,1% em volume); 1,2 Benzenodiol (11,1% em volume); C2 Benzenodiol (7,1% em volume); Fenol (4,8% em volume), conforme indicado na **Figura 14**. Todos os 4 compostos majoritários para a análise bidimensional coincidiram com os 4 majoritários da análise monodimensional, com a diferença do decréscimo da área/volume relativo na análise bidimensional. Assim, mais uma vez, a análise monodimensional superestimou a área/volume relativo dos majoritários da amostra. A possível presença de co-eluições na análise monodimensional, mais uma vez é a responsável por esses resultados divergentes.

Em termos de número de compostos, assim como na análise monodimensional, fenóis (48 compostos) e cetonas (49 compostos) são as duas

classes de compostos majoritários, representando, juntas, quase 74% do total de picos identificados (**Tabela IV**). Mais uma vez, os fenóis se sobressaem quando comparado seus volumes relativos com as demais classes, pois representam mais de 60% da amostra, e, junto com as cetonas, chegam a representar quase 85% da amostra. Apenas os benzenodióis representam mais de 40% (em volume) da amostra, sendo assim, os grandes responsáveis pela alta concentração de fenóis encontrados. Esta concentração de fenóis nesta fase indica que a técnica de extração foi bastante seletiva, entretanto ainda restaram fenóis no bio-óleo (FO analisada no item 4.2.1 deste trabalho, sugerindo que sejam usados mais ciclos de extração ou outra técnica auxiliar, com a extração em fase sólida, por exemplo.

A presença de picos fora de ciclo pode ser visualizada na **Figura 14**. Uma relação dos picos fora de ciclo identificados pode ser observada na **Tabela V** com seus respectivos tempos de retenção.

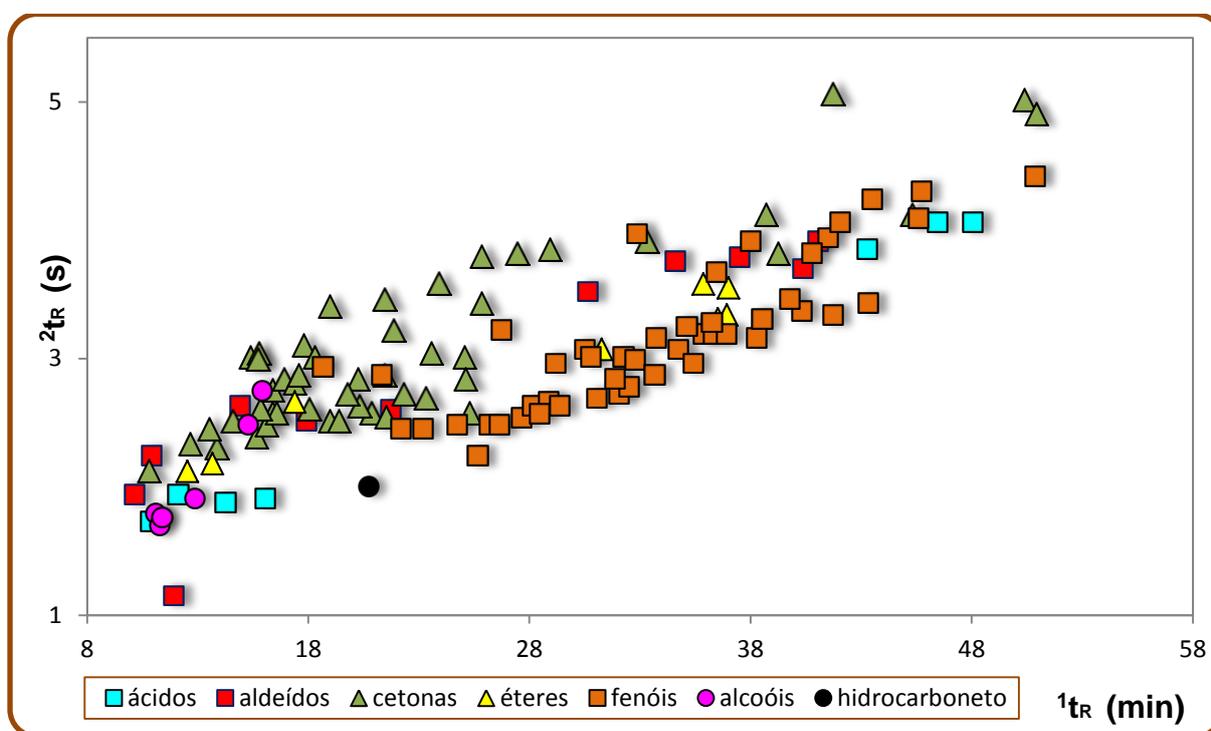
**Tabela V:** Resumo dos resultados encontrados em termos de identificação e semi-quantificação de classes químicas para a análise bidimensional (GCxGCq/MS) da fase aquosa alcalina (FAAL) obtida a partir do bio-óleo.

Classe	Total de compostos Identificados		Identificados com IR	
	picos	V (%)	picos	V (%)
Ácidos & Ésteres	7	3,3	1	0,2
Aldeídos	11	6,6	4	2,0
Cetonas	49	24,7	23	12,6
Éteres	8	3,7	3	0,6
Fenóis	48	60,2	22	42,2
Alcoóis	6	1,3	3	0,7
Hidrocarbonetos	1	0,2	1	0,2
<b>TOTAL</b>	<b>130</b>	<b>100,0</b>	<b>87</b>	<b>58,5</b>

Os picos fora de ciclo levam a um prejuízo na distribuição estruturada dos compostos no espaço de separação. Salienta-se que os picos fora de ciclo causam prejuízo apenas em termos de estruturação, desde que identificados, não há problemas de os mesmos existirem, sendo portanto uma questão apenas visual. Foram identificados 12 compostos com mais de um ciclo de modulação (3,4 Dihidro

2H-1 Benzopiran-2-ona, 4 Hidróxi Acetofenona, dois C4 Fenol, 4 (3 Hidróxi 1 Propenil) Fenol, C1 Hidróxi Acetofenona, 2 Naftol, dois C2 Ácido Benzoico, duas Hidróxi Indanona, C1 Naftol). Esses compostos apresentam baixos tempos de retenção na segunda dimensão e pertencem às classes de fenóis (5 compostos), cetonas (5 compostos) e ácidos (2 compostos) e podem ser visualizados na **Tabela B4 do Anexo B**.

A **Figura 15** apresenta o gráfico de dispersão total que ajuda na visualização da distribuição das classes químicas no espaço bidimensional (análise qualitativa). Esse gráfico não pode ser usado para uma análise quantitativa, sendo necessário neste caso, utilizar, por exemplo o diagrama de cores (**Figura 14**).

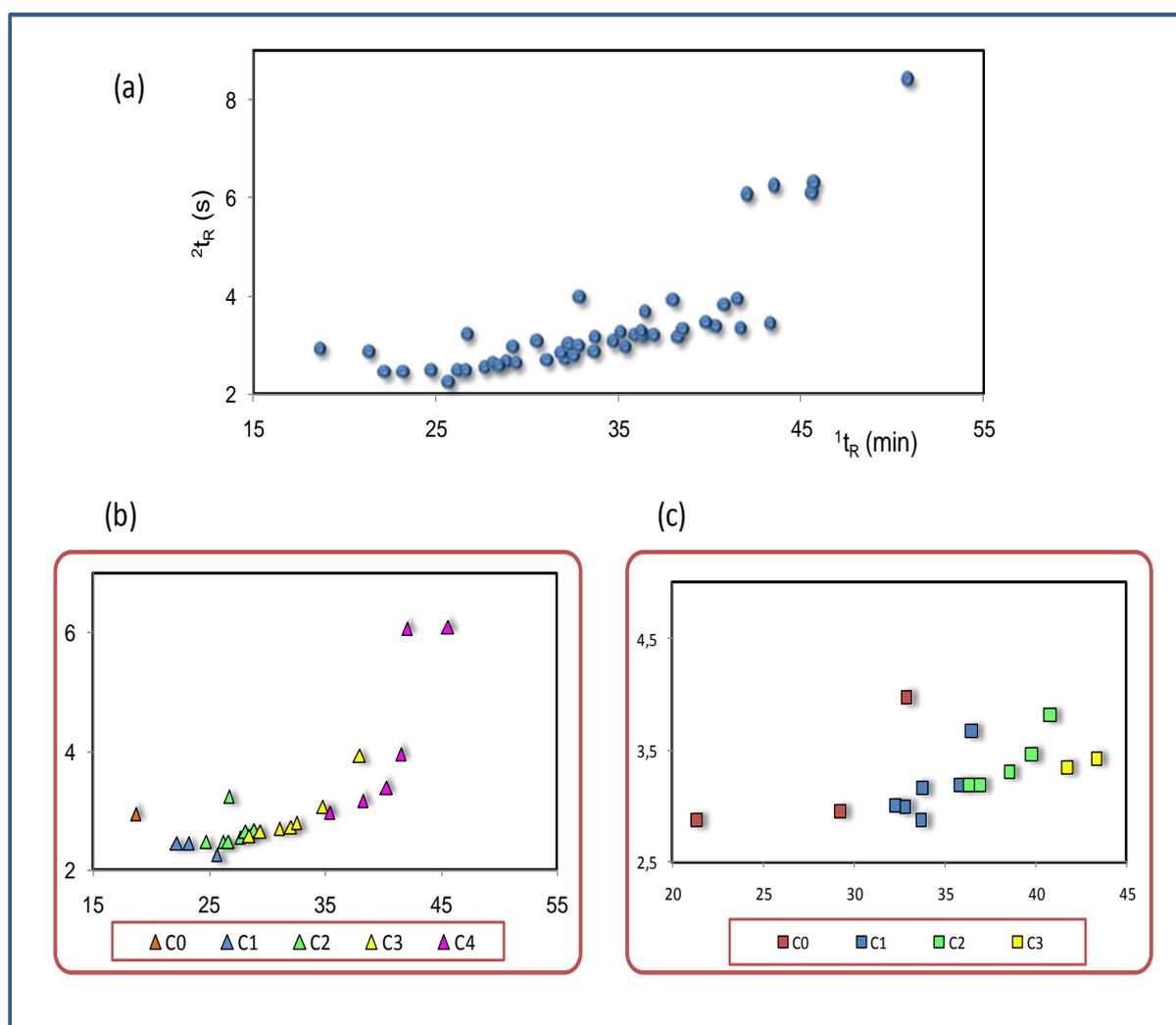


**Figura 15:** Gráfico de dispersão total para a análise bidimensional da fase aquosa alcalina (FAAL) do bio-óleo.

A distribuição espacial por classe de compostos apresentada na **Figura 15** facilita a identificação dos compostos, uma vez que apresenta uma distribuição regular no espaço bidimensional que é impossível de visualizar no diagrama de cores (**Figura 14**). Nesta figura pode-se visualizar a presença de várias co-eluições (que foram resolvidas pela análise bidimensional) em que os tempos de retenção na

primeira dimensão de 2 ou mais picos são iguais ou muito parecido, gerando assim, distorções nos resultados da análise monodimensional.

Também foram construídos os gráficos de dispersão referentes às classes químicas encontradas na amostra. Assim, nas **Figuras 16, 17 e 18** estão apresentados os gráficos de dispersão dos fenóis, das cetonas e das demais classes respectivamente para a amostra em questão. Esses gráficos ajudam na visualização dos compostos no espaço bidimensional indicando o ganho na capacidade de pico da técnica, bem como no tratamento de dados para a amostra em questão. Para cada figura selecionou-se um valor no eixo “y” do gráfico com a finalidade de melhor visualizar os compostos no espaço bidimensional.

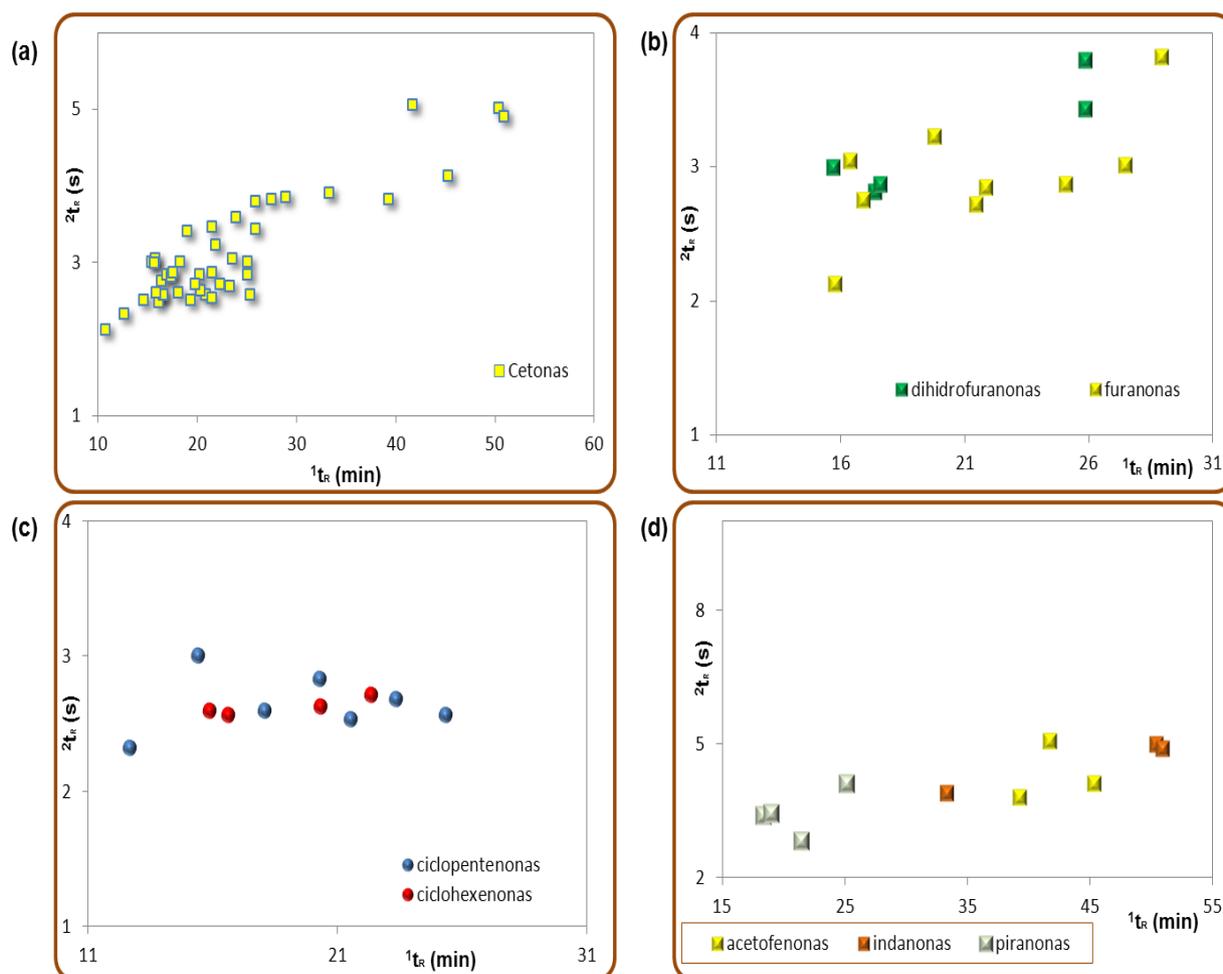


**Figura 16:** Gráfico de dispersão para a análise bidimensional da fase aquosa alcalina (FAAL) do bio-óleo: **(a)** fenóis totais, **(b)** alquil fenóis e **(c)** alquil benzenodióis.

Na **Figura 16**, pode-se visualizar uma distribuição espacial dos analitos conforme o número de carbonos substituintes ao grupo fenol. Observa-se uma clara separação dos alquil fenóis (**Figura 16 (b)**) com relação à quantidade de carbonos substituintes. Observa-se também, que o composto fenol (triângulo laranja), apresenta uma polaridade levemente superior quando comparado aos C1 fenóis, por exemplo. Isso é evidenciado pelo fato do primeiro apresentar tempo de retenção na segunda dimensão levemente superior do que os isômeros de metil fenol. Com relação aos benzenodióis, os três isômeros (catecol, hidroquinona e resorcinol – quadrados laranja) encontram-se bem separados no espaço bidimensional. Seus derivados (C1, C2 e C3) também apresentam uma boa estruturação no espaço bidimensional. O grande número de co-eluições para essa classe de compostos é indicada pela diferença no número de compostos identificados entre as análises mono e bidimensionais: 16 e 48 compostos respectivamente (**Tabelas B3 e B4 do Anexo B**).

Para as cetonas (classe de compostos majoritária em relação ao número de picos) os gráficos de dispersão (**Figura 17 (a)**) mostram, que ocorrem muitas co-eluições entre elas, o que pode ser comprovado pelo número de composto identificados dessa classe: 12 compostos na análise monodimensional e 49 na análise bidimensional (**Tabelas B3 e B4 do Anexo B**). Algumas sub-classes das cetonas como as indanonas e acetofenonas (quadrados laranja e amarelo respectivamente na **Figura 17(d)**) não foram identificadas na análise monodimensional, mostrando assim, um ganho na análise bidimensional para a identificação das cetonas e suas sub-classes.

A grande quantidade de possibilidades isoméricas para essa classe de compostos, faz com que ocorra um espalhamento aleatório entre suas diferentes sub-classes gerando um gráfico de dispersão não tão organizado quanto dos fenóis, por exemplo.

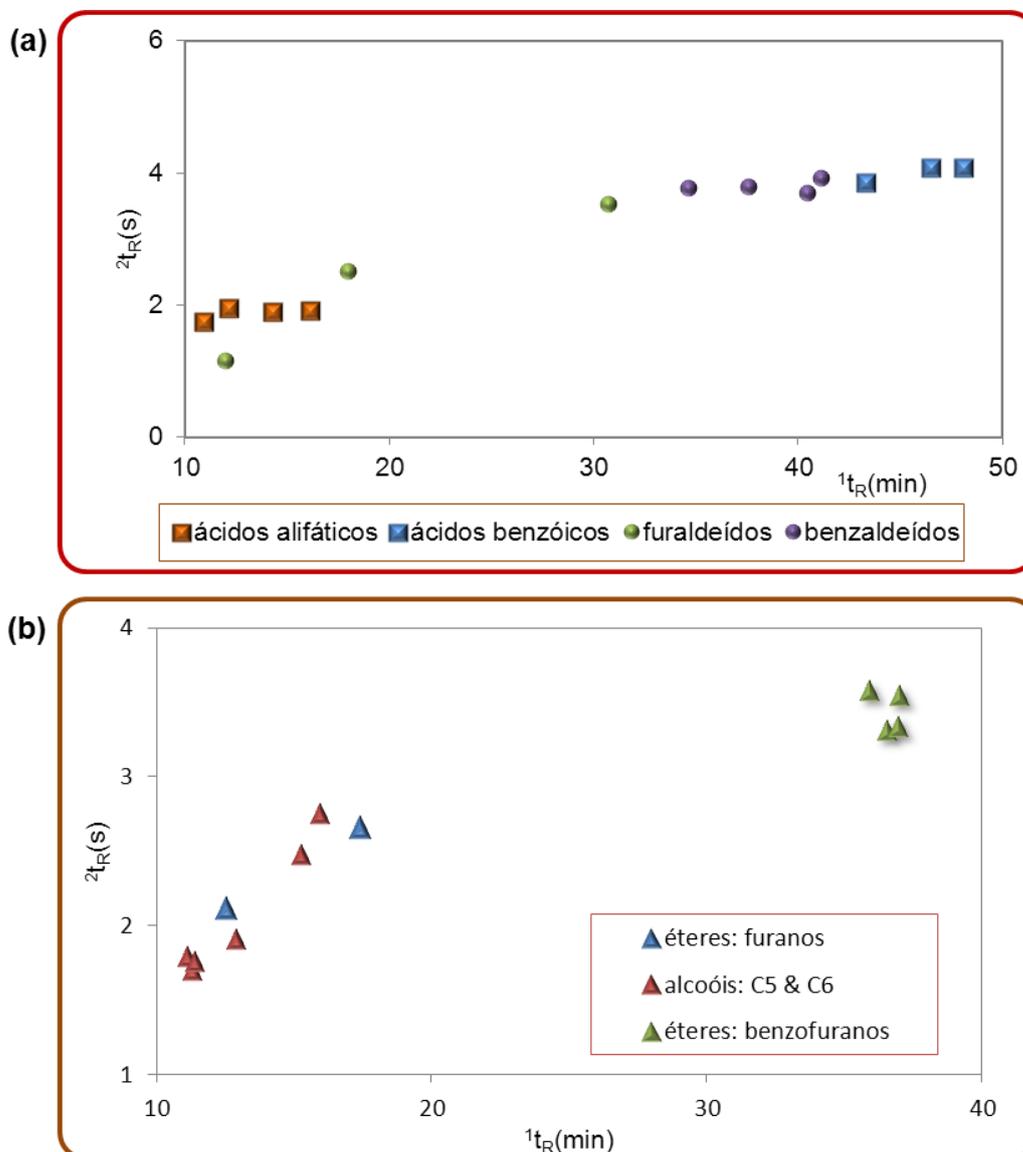


**Figura 17:** Gráfico de dispersão para a análise bidimensional da fase aquosa alcalina (FAAL) do bio-óleo: **(a)** cetonas totais, **(b)** furanonas, **(c)** ciclopentenonas e ciclohexenonas, **(d)** acetofenonas, indanonas e piranonas.

Na **Figura 18(a)** observa-se uma boa separação entre os ácidos alifáticos (em laranja) e os ácidos benzóicos (em azul), principalmente devido ao maior peso molecular dos últimos, fazendo com que esses apresentem um maior tempo de retenção na primeira dimensão. Similarmente aos ácidos, os aldeídos (**Figura 18(a)**) apresentam uma boa separação quando se comparam os furaldeídos (círculos verdes) com os benzaldeídos (círculos lilás), observando-se mais uma vez tempos de retenção maiores para os benzaldeídos. Essa separação já ocorre na primeira dimensão mostrando um ganho na GC/qMS.

Entre os éteres (**Figura 18(b)**), ocorre uma clara separação entre os furanos (triângulos azuis) e benzofuranos (triângulos verdes) principalmente devido à separação na primeira dimensão (devido a diferenças de pontos de ebulição dos

analitos). Os alcoóis(Figura 18(b)) foram identificados apenas na análise bidimensional, revelando, assim um ganho da técnica 2D para essa classe de compostos.



**Figura 18:** Gráfico de dispersão para a análise bidimensional da fase aquosa alcalina (FAAL) do bio-óleo:(a) ácidos e aldeídos e (b) alcoóis e éteres derivados do furano.

#### 4.2.2.3 Comparação entre as análises monodimensional e bidimensional

A Tabela VI apresenta uma comparação dos dados das duas análises (mono e bidimensionais) para os 35 compostos identificados na GC/qMS e também na GCxGC/qMS), usando as duas técnicas analíticas para o extrato orgânico da fase oleosa (FAAL) do bio-óleo.

**Tabela VI:** Comparação entre as áreas dos picos cromatográficos levando-se em consideração apenas os compostos tentativamente identificados por 1D-GC para a FAAL do bio-óleo.

Classe	Nome do Composto	FM	t <sub>R</sub> (min)		Δt <sub>R</sub> (min)	t <sub>R</sub> (%)	Área (%)	
			GC/MS	GC×GC/MS*			GC/MS	GC×GC/MS(**)
aldeídos	Butanodial	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	11,01	10,98	0,03	0,3	0,5	0,7
	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,63	11,95	0,06	0,5	0,2	0,2
	5 Metil 2 Furanocarboxaldeído	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	18,04	17,98	0,06	0,3	2,2	1,3
	C1 Hidróxi Furfural	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	30,88	30,73	0,15	0,5	1,0	1,7
Cetona	2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	12,74	12,71	0,03	0,2	1,0	1,7
	3 Metil 2 Hexanona	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	13,59	13,57	0,02	0,1	0,4	0,8
	2 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	15,55	15,45	0,1	0,6	0,2	0,4
	2 Acetil Furano	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15,76	15,71	0,05	0,3	0,1	0,3
	Dihidro 2(3H) Furanona	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15,87	15,79	0,08	0,5	1,2	0,6
	Furanona	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	15,93	15,86	0,07	0,4	2,9	2,8
	C1 Furanona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	17,08	16,98	0,1	0,6	0,4	0,8
	3 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	18,18	18,12	0,06	0,3	2,2	1,4
	2H Piran-2-ona	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	18,5	18,39	0,11	0,6	1,5	0,9
	C1 Hidróxi Ciclopentenona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	20,46	20,32	0,14	0,7	0,3	0,7
	C1 Ciclopentanodiona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	21	20,92	0,08	0,4	1,8	1,8
	C1 Furanona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	22,02	21,93	0,09	0,4	1,7	1,4
Éter	Bifurano	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	31,46	31,33	0,13	0,4	0,9	1,3
	C1 Benzofurano	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	37,26	37,06	0,2	0,5	1,7	1,2
Fenol	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	18,82	18,73	0,09	0,5	8,2	4,8
	2 metil fenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	22,32	22,25	0,07	0,3	3,5	2,8
	3 metil fenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	23,34	23,25	0,09	0,4	7,0	3,3
	2 etil fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,36	26,25	0,11	0,4	0,2	0,2
	3 etil fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,84	26,72	0,12	0,4	2,7	1,2
	2,4 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	27,73	26,79	0,94	3,4	0,7	0,4
	3,5 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	27,84	27,72	0,12	0,4	0,8	0,9
	2,3 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	28,3	28,18	0,12	0,4	0,2	0,3
	3,4 Dimeti IFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	29,04	28,92	0,12	0,4	0,2	0,5
	C3 Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	36,51	34,79	1,72	4,7	0,4	0,5
	1,2 Benzenediol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	29,39	29,26	0,13	0,4	21,6	11,1
	C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	32,45	32,33	0,12	0,4	3,7	2,9
	4 metil 1,2 Benzenediol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	33,96	33,79	0,17	0,5	22,4	12,1
	C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	34,36	33,73	0,63	1,8	0,1	0,2
	C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	36,13	35,93	0,2	0,6	0,4	0,3
	C2 Benzenodiol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	38,78	38,59	0,19	0,5	7,5	7,1
Ácido	Ácido Butenóico	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	12,28	12,18	0,1	0,8	0,2	0,3
						<b>MÉDIA</b>	<b>0,19</b>	<b>0,7</b>

\* t<sub>R</sub> (2D) = soma 1t<sub>R</sub> + 2t<sub>R</sub> (min)

\*\* para GC×GC usa-se volume do pico tridimensional e não área

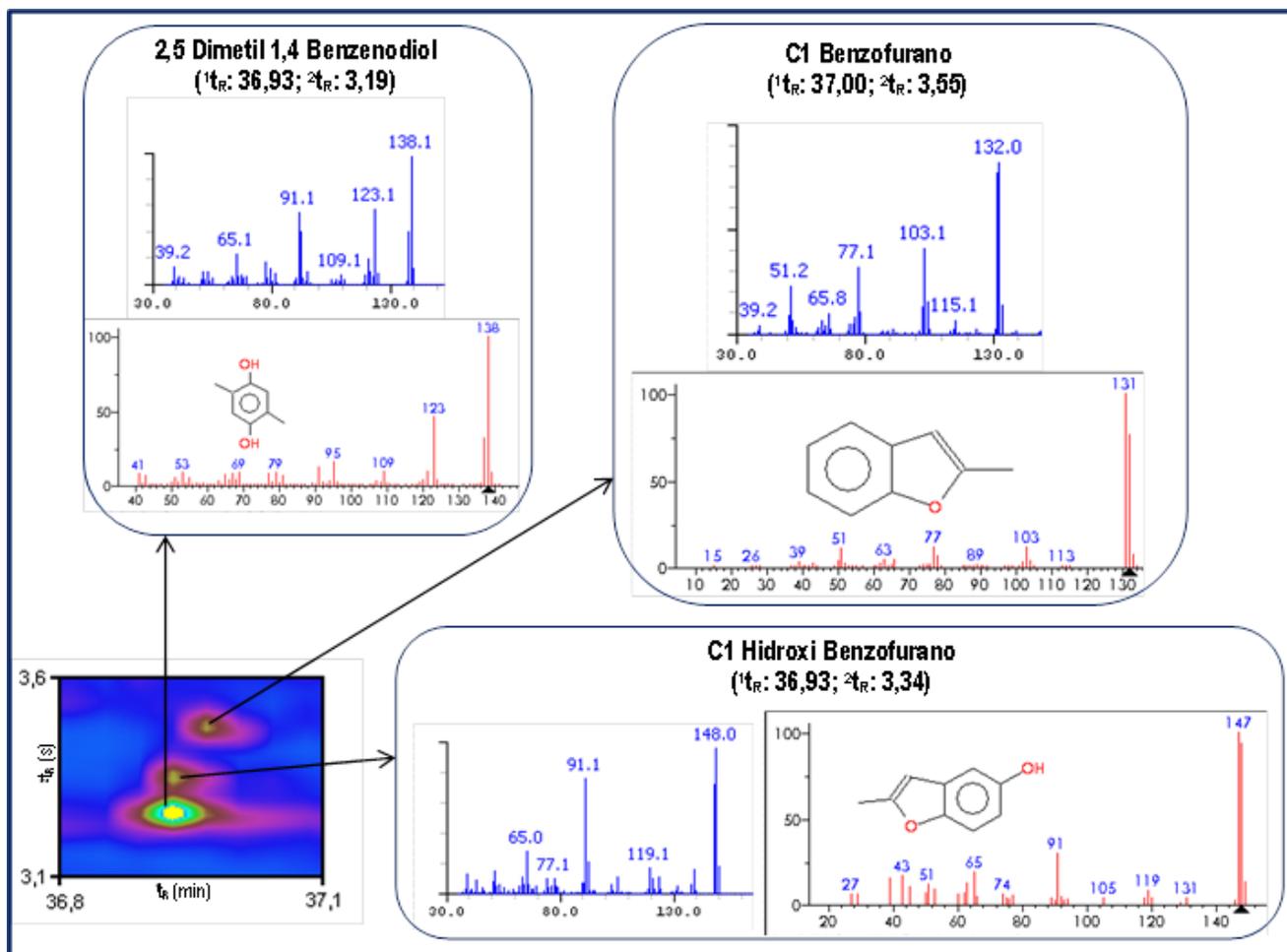
Novamente o número de compostos identificados nas duas análises foi bastante diferente. Para a análise monodimensional identificou-se 35 compostos, enquanto que para a análise bidimensional foram identificados 130 compostos (**Anexo B4**). Possíveis co-eluições na análise monodimensional são responsáveis pelo menor número de compostos identificados nessa amostra. Além disso a maior sensibilidade da GC×GC devido à re-concentração no modulador e injeção de um pico mais estreito na segunda dimensão favorecem a técnica bidimensional para uma identificação maior de compostos quando comparada com a técnica monodimensional.

A **Tabela VI** apresenta a análise comparativa em termos de tempos de retenção dos compostos identificados pelas duas técnicas, bem como suas respectivas áreas percentuais. Para a análise bidimensional, fez-se a soma dos tempos de retenção da primeira e segunda dimensão. Como na amostra anterior pequenas diferenças entre os tempos de retenção para todos os compostos, com a análise 1D apresentando compostos com tempos de retenção um pouco maiores do que a análise 2D foi observado. Em média, os tempos variaram em 0,15 minutos (9 segundos) com uma diferença percentual de 0,7 %.

Pode-se dizer que os resultados monodimensionais induziram a um erro na avaliação tanto qualitativa como semi-quantitativa. Além do número de compostos identificados ser muito inferior à GC×GC, os resultados referentes à área percentual dos compostos (análise semi-quantitativa - calculado pela normalização das áreas de todos os compostos identificados) mostram um erro de avaliação deste tipo de análise em relação a análise bidimensional. A análise 1D superestima a área dos compostos (em especial dos majoritários) gerando valores bastante superiores em alguns dos casos (**Tabela VI**).

Na **Figura 19** pode-se observar um exemplo de co-eluição de 3 compostos que foram identificados apenas como sendo o C1 Benzofurano na análise monodimensional, o qual apresentou tempo de retenção de 37,26 minutos. Esse pico, quando submetido ao processo de modulação e separação na segunda dimensão foi identificado como 3 novos compostos: 2 com tempos de retenção na <sup>1</sup>D idênticos: 36, 93 min (C1 Hidróxi Benzaldeído e 2,5 Dimetil 1,4 Benzenodiol) e o C1 Benzofurano, com tempo de retenção muito próximo aos demais: 37 min. Pode-se observar pela **Figura 19** que os compostos foram suficientemente separados

para então serem detectados na análise 2D. Pode-se observar os espectros de massa distintos para as 3 estruturas, o que permite sua identificação de forma inequívoca.



**Figura 19:** Exemplo de separação na segunda dimensão para três compostos que coeluiram na 1D e foram separados na 2D.

#### 4.2.3 Comparação entre as análises bidimensionais: Fase Oleosa e Fase Aquosa Alcalina do Bio-óleo.

Com relação à eficiência do processo de extração, além do rendimento obtido (4,73%), faz-se necessária uma análise comparativa dos resultados obtidos por ambas análises (análises bidimensionais da FO e FAAL).

A **Tabela VII** resume os resultados obtidos dos dois extratos por GCxGC/qMS, com relação ao número de picos e seus respectivos volumes por classes químicas.

**Tabela VII:** Resumo dos resultados obtidos das amostras FO e FAAL para a análise bidimensional.

Classe	Total de compostos Identificados				Identificados com IR			
	FO		FAAL		FO		FAAL	
	picos	A (%)	picos	V (%)	picos	A (%)	picos	V (%)
Ácidos & Ésteres	3	0,7	7	3,3	1	0,3	1	0,2
Aldeídos	8	9,1	11	6,6	6	8,2	4	2,0
Cetonas	31	25,9	49	24,7	14	19,2	23	12,6
Éteres	20	9,4	8	3,7	15	8,0	3	0,6
Fenóis	43	36,0	48	60,2	24	27,1	22	42,2
Hidrocarbonetos	56	18,9	1	0,2	47	13,2	1	0,2
Alcoóis	n.d.	n.d.	6	1,3	n.d.	n.d.	3	0,7
<b>TOTAL</b>	<b>161</b>	<b>100</b>	<b>130</b>	<b>100,0</b>	<b>107</b>	<b>76,0</b>	<b>87</b>	<b>58,5</b>

Pode-se observar que, em termos de número de compostos tentativamente identificados tanto por comparação de espectro quanto por índice de retenção, a amostra FO apresentou um número maior de compostos (161 a 130 por comparação de espectro e 107 a 87 por índice de retenção respectivamente).

As mesmas classes químicas foram identificadas em ambas amostras (FO e FAAL), com exceção dos alcoóis que foram encontrados apenas na FAAL. Isso se deve ao fato de que a extração foi realizada com o objetivo de retirar os compostos com hidroxilas livres ( $\text{OH}^-$ ) apresentando uma acidez relativamente elevada. Assim essa classe de compostos não foi encontrada na amostra FO como também não foi encontrada na análise monodimensional da amostra FAAL (**Tabela IV**).

Outra diferença entre as duas amostras está na relação aos hidrocarbonetos encontrados. Enquanto que na FO foram encontrados 56 compostos correspondendo a quase 20% da amostra, na FAAL foi encontrado apenas 1 composto dessa classe correspondendo a menos de 1% do total da amostra. O processo de extração não tem a finalidade de extrair os compostos pouco polares (no caso hidrocarbonetos aromáticos), comprovando assim, a eficiência do método de extração.

A ausência do levoglucosano, um derivado da celulose que é produzido apenas durante a pirólise de biomassa celulósica ou lignocelulósica, não sendo

produzido por outros processos de degradação mostra que o processo de termodegradação (pirólise) foi completo. O estudo deste marcador é importante para avaliar o impacto das queimadas na qualidade do ar<sup>206,207</sup>.

Com relação aos fenóis (classe de compostos majoritária para ambas análises), uma diferença muito pequena pode ser observada em relação ao número de picos identificado nas duas amostras: 43 na FO e 48 na FAAL. Contudo, quando se leva em consideração o volume relativo dessa classe, observa-se uma diferença bastante acentuada entre elas: 36% para a FO e 60,2% para a FAAL. Mais uma vez, esses resultados indicam que a extração destes compostos pode ser uma alternativa promissora para o melhor aproveitamento desta biomassa, entretanto é necessário aprimorar a técnica de extração para garantir maior eficiência do processo, pois o objetivo deste era justamente extrair compostos que apresentam hidroxilas livres, em particular os fenóis.

Os fenóis encontrados são gerados basicamente pela lignina presente na biomassa<sup>208</sup>. Sua aplicação é das mais diversas, podendo ser utilizado como desinfetante, na produção de resinas poliméricas, como por exemplo, a baquelite, na fabricação de pesticidas, explosivos, drogas e corantes, na agricultura como herbicida, inseticida e fungicida. Pode também ser empregado no processo de branqueamento da fabricação de papel. Foram encontrados todos os isômeros de C1 fenóis para a FO e *orto* e *meta* cresol para a FAAL. Os cresóis, especificamente, são utilizados como desinfetantes, desodorantes, corantes e inseticidas e na fabricação de perfumes, além de sua utilização na produção de resinas sintéticas<sup>209</sup>.

O catecol, majoritário na FAAL com mais de 11% da amostra e também encontrado na FO vem sendo bastante estudado devido à sua excelente atividade eletroquímica e sua importância biológica, quando empregado como antioxidante e antivírus, afetando a atividade de algumas enzimas<sup>210</sup>. Nos estudos de oncologia, sua oxidação tem sido utilizada para atividades laboratoriais. O catecol também é utilizado em processos de biodegradação de vários compostos aromáticos (utilizado como intermediário da via metabólica de bactérias) e também como solvente industrial<sup>211</sup>. A hidroquinona (benzenodiol - isômero para) é utilizada devido à sua ação como um agente redutor solúvel em água. É amplamente utilizada como inibidor de reações de polimerização de monômeros vinílicos e como antioxidante na produção de borrachas. Também é o componente principal na maioria dos

reveladores fotográficos<sup>212</sup> além de poder ser utilizada na medicina, como uma aplicação tópica em clareamento da pele<sup>213</sup>.

O metóxi fenol encontrado na amostras FAAL, é um composto orgânico de ocorrência natural que se origina da pirólise da lignina<sup>214</sup>. O guaiacol (isômero *orto*) provoca o escurecimento de amostras quando expostas ao ar e a luz, devido à sua característica em mudar de cor. Assim, pode ser empregado como indicador em vários experimentos envolvendo enzimas. Na medicina pode ser usado como expectorante, anti-séptico anestésico local<sup>214</sup>. O guaiacol, é aplicado na obtenção do eugenol e da vanilina<sup>215,216</sup>.

A presença de cetonas como uma das classes majoritárias nas amostras analisadas indica que este tipo de material poderia vir a ser utilizado na área de síntese química, uma vez que estes apresentam um grande leque de aplicações em reações químicas. Alguns compostos como, 2 hidróxi 3 metil 2 ciclopenten-1-ona são derivados da degradação térmica da celulose e hemicelulose<sup>97</sup>, assim como compostos contendo anel de furano, com cadeia linear e com grupo C=O<sup>208</sup>.

A 4 hidróxi 4 metil 2 pentanona foi o composto majoritário na FO com mais de 8% de volume relativo na amostra, mostrando assim, sua importância para esse tipo de utilização. As furanonas, que representam 8% do volume relativo na FAAL, são obtidas atualmente através de extração de algas marinhas<sup>217</sup> e são utilizadas como precursores na síntese de derivado bromados em revestimentos fungicidas<sup>214,218</sup>. Também é utilizada na área agrícola é o seu uso como agente inibidor da germinação de novas sementes<sup>219</sup>. A Dihidro furan-2(3H)-ona (encontrada em ambas amostras) é outra cetona que apresenta grande interesse na indústria química, pois este componente é o principal material de partida para o anidrido maleico. Este composto pode ser utilizado em diversas reações na química fina<sup>220</sup>. As furanonas também estão recebendo atenção especial em estudos antibacterianos no combate de algumas doenças provocadas por microorganismos resistente a tratamentos convencionais<sup>221,222</sup>.

As benzoquinonas, sub-classe das cetonas também encontradas nesta amostra são obtidas pela oxidação do benzenodiol e podem ser aplicadas como antimicrobiano natural utilizado na prevenção da infecção de plantas (especialmente em seus frutos) provocada por microorganismos<sup>223</sup>. Também vem sendo utilizada, há certo tempo, como receptor seletivo de estrogênio. Quando utilizado na

reposição hormonal proporciona a eliminação de reações indesejáveis e preserva os efeitos farmacológicos<sup>219</sup>. Também há pesquisas que comprovaram a eficiência de diversas espécies químicas de quinonas no combate a células cancerígenas no cérebro<sup>223</sup>. As acetofenonas (outra sub-classe encontrada nas amostras, principalmente na FAAL) podem ser utilizadas, quando convertidas em seus alcoóis opticamente ativos correspondentes, na síntese de produtos naturais, de compostos bioativos farmacêuticos e agroquímicos<sup>224</sup>. Com a introdução de um halogênio, ela pode ser empregada na obtenção de haloidrinas quirais, as quais são intermediários sintéticos na produção de fungicidas. As ciclohexenonas, são empregadas como componentes chave em sínteses de produtos farmacêuticos e compostos biologicamente ativos<sup>224</sup>.

A celulose, depois de pirolisada, forma produtos como: levoglucosano, ácidos acético e fórmico, carvão e o hidróxi metil furfural, que foi encontrado na FAAL com concentração relativa de 1% na análise monodimensional e 1,7% na bidimensional. O furfural, encontrado nas duas amostras com concentrações relativas altas, pode ser obtido pela hidrólise ácida da pentosana, encontrada na celulose que faz parte da composição das biomassas de resíduos agrícolas<sup>225,226</sup>. Quando se utiliza o processo de hidrogenação, o furfural gera o álcool furfurílico, que é um produto de alto valor agregado. Ele também pode ser aplicado diretamente na produção de lubrificantes, adesivos, plásticos e nylons entre outras<sup>225,227</sup>.

*CAPÍTULO* *v:*  
*CONCLUSÕES*

## **5 CONCLUSÕES**

Considerando os resultados até aqui obtidos, pode-se concluir que as informações de ordem qualitativa e semi-quantitativa fornecidas pelo GC/qMS para este tipo de amostra podem induzir a importantes erros quanto à sua real composição. Isto não significa que a GC/qMS esteja obsoleta, mas que suas informações devem ser avaliadas com cuidado quando se tratar de amostras de grande complexidade e com variadas classes de compostos e em diferentes graus de concentração.

A análise por GC×GC/qMS, associada ao uso de índices de retenção com temperatura programada, permitiu a caracterização qualitativa e semi-quantitativa da amostra de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar. O uso de um sistema quadropolar de escaneamento rápido representa um grande avanço na análise bidimensional, demonstrada aqui pela riqueza de informações a respeito da amostra. A técnica de análise empregada e o equipamento utilizado aliam as características já conhecidas do quadropolo (robustez, sensibilidade, reprodutibilidade e baixo custo) ao grande poder de separação da cromatografia bidimensional abrangente.

Em relação a amostra, pode-se concluir que a pirólise da palha de cana leva a produção de um material rico em importantes substâncias químicas, de elevado valor agregado e que merecem maior detalhamento de sua composição e estudo da potencialidade de uso industrial, justificando, assim, o processo de pirólise.

*CAPÍTULO VI:  
SUGESTÕES PARA  
TRABALHOS FUTUROS*

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com os resultados aqui apresentados e discutidos pode-se sugerir que, dando prosseguimento a este trabalho, seja:

- a. aprimorada a técnica de extração dos fenóis a partir do bio-óleo, visando a completa remoção destes compostos, usando técnicas como extração em fase sólida, ou ainda usando uma maior número de ciclos de extração líquido-líquido;
- b. realizado a quantificação dos compostos majoritários encontrados na amostra com a finalidade de melhor esclarecer sua constituição;
- c. desenvolvido um estudo de viabilidade tecnológica e econômica de aproveitamento deste material como insumo na indústria química de transformação (química fina).

*CAPÍTULO VII:  
REFERÊNCIAS*

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Moraes, M. S. A., "Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente na avaliação da composição química de diferentes bio-óleos," (Tese de doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2012**.
- (2) Maciel, G. P. D. S. "Estudo da fração aquosa proveniente da pirólise da palha de cana-de-açúcar." (Dissertação de mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2011**.
- (3) Paradela, F. M. R., "Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa", (Dissertação de mestrado). Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, **2007**.
- (4) CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento: Acompanhamento da safra brasileira: terceiro levantamento - **2013**.
- (5) Xu, R.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, *91*, 263.
- (6) Moraes, M. S. A.; Georges, F.; Almeida, S. R.; Damasceno, F. C.; Maciel, G. P. D. S.; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B. *Fuel Processing Technology* **2012**, *101*, 35.
- (7) Cunha, J. A.; Pereira, M. M.; Valente, L. M. M.; De la Piscina, P. R.; Homs, N.; Santos, M. R. L. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 2106.
- (8) Peace, C.; Petersen, G.; Leary, M.; Wiggins, P.; Brown, M. R.; Danzinger, J.; Mulé, R. *Technology Evaluation and Economic Analysis of Waste Tire Pyrolysis, Gasification, and Liquefaction* **2006**; 1.
- (9) Busetto, L.; Fabbri, D.; Mazzoni, R.; Salmi, M.; Torri, C.; Zanotti, V. *Fuel* **2011**, *90*, 1197.
- (10) Özbay, N.; Apaydın-Varol, E.; Burcu Uzun, B.; Eren Pütün, A. *Energy* **2008**, *33*, 1233.
- (11) Das, P.; Sreelatha, T.; Ganesh, A. *Biomass and Bioenergy* **2004**, *27*, 265.
- (12) Garcia-Perez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C. *Biomass and Bioenergy* **2007**, *31*, 222.
- (13) Jung, S.-H.; Kang, B.-S.; Kim, J.-S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2008**, *82*, 240.
- (14) Salehi, E.; Abedi, J.; Harding, T. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 3767.
- (15) Wannapeera, J.; Fungtammasan, B.; Worasuwanarak, N. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, *92*, 99.
- (16) Liu, Z.; Phillips, J. B.; *Journal of Chromatographic Sciences* **1991**, *29*, 227.

- (17) Kueh, A. J.; Marriott, P. J.; Wynne, P. M.; Vine, J. H. *Journal Chromatography A* **2003**, *1000*, 109.
- (18) Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R. J. J.; Brinkman, U. A. T. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2006**, *25*, 438.
- (19) Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, J. J. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1054*, 47.
- (20) Song, S. M.; Marriott, P.; Wynne, P. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1058*, 223.
- (21) Adahchour, M.; Beens, J.; Brinkman, U. A. T. *Journal of Chromatography A* **2008**, *1186*, 67.
- (22) Kallio, M. K. *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: Instrumental and Methodological Development*. (Academic Dissertation). University of Helsinki, Finlândia, **2008**.
- (23) Dorman, F. L.; Schettler, P. D.; Vogt, L. A.; Cochran, J. W. *Journal of Chromatography A* **2008**, *1186*, 196.
- (24) Pursch, M.; Sun, K.; Winniford, B.; Cortes, H.; Weber, A.; McCabe, T. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2002**, *373*, 356.
- (25) Phillips, J. B.; Xu, J. *Journal of Chromatography A* **1995**, *703*, 327.
- (26) Blumberg, L. M.; David, F.; Klee, M. S.; Sandra, P. *Journal Chromatography A* **2008**, *1188*, 2.
- (27) Dallüge, J.; Beens, J.; Brinkman, U. a T. *Journal of Chromatography A* **2003**, *1000*, 69.
- (28) Phillips, J. B.; Beens, J. *Journal of Chromatography A* **1999**, *856*, 331–347.
- (29) Ong, R.; Marriott, P.; Morrison, P.; Haglund, P. *Journal Chromatography A* **2002**, *962*, 135.
- (30) Ryan, D.; Morrison, P.; Marriott, P. *Journal of Chromatography A* **2005**, *1071*, 47.
- (31) Mondello, L.; Tranchida, P. Q.; Dugo, P.; Dugo, G.; Farmaco-chimico, D. *Mass Spetometry Reviews* **2008**, *27*, 101.
- (32) Pedroso, M. P.; De Godoy, L. antonio F.; Fidélis, C. H. de V.; Ferreira, E. C.; Poppi, R. J.; Augusto, F. *Quimica Nova* **2009**, *32*, 421.
- (33) Ochiai, N.; Ieda, T.; Sasamoto, K.; Fushimi, A.; Hasegawa, S.; Tanabe, K.; Kobayashi, S. *Journal of Chromatography A* **2007**, *1150*, 13.
- (34) Kochman, M.; Gordin, A.; Alon, T.; Amirav, A. *Journal of Chromatography A* **2006**, *1129*, 95.

- (35) Korytar, P.; Haglund, P.; Deboer, J.; Brinkman, U. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2006**, *25*, 373.
- (36) Tranchida, P. Q.; Mondello, L. *Journal of Chromatography A* **2012**, *1261*, 23.
- (37) Adahchour, M.; Brandt, M.; Baier, H.; Vreuls, J. J.; Batenburg, A. M.; Brinkman, U. A. T. *Journal Chromatography A* **2005**, *1067*, 245.
- (38) Mondello, L.; Casilli, A.; Tranchida, P. Q.; Dugo, G.; Dugo, P. *Journal of Chromatography A* **2005**, *1067*, 235.
- (39) Schmarr, H.-G.; Bernhardt, J.; Fischer, U.; Stephan, A.; Müller, P.; Durner, D. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *672*, 114.
- (40) Pottmaier, D.; Melo, C. R.; Sartor, M. N.; Kuester, S.; Amadio, T. M.; Fernandes, C. A. H.; Marinha, D.; Alarcon, O. E. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *19*, 678.
- (41) ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica: Energia elétrica em operação. /<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.asp> (acessado em 12/02/2013).
- (42) Demirbas, A. *Energy Conversion and Management* **2001**, *42*, 1357–1378.
- (43) Mohammed, Y. S.; Mokhtar, A. S.; Bashir, N.; Saidur, R. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *20*, 15.
- (44) Jiang, X.; Ellis, N.; Zhong, Z. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2010**, *18*, 1018.
- (45) Lora, E. S.; Andrade, R. V. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 777.
- (46) Ogeda, T. L.; Petri, D. F. S. *Quimica Nova* **2010**, *33*, 1549.
- (47) Galembeck, F.; Barbosa, C. A. S.; De Souza, R. A. *Quimica Nova* **2009**, *32*, 571.
- (48) Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M. *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 22.
- (49) Lu, Q.; Li, W.-Z.; Zhu, X.-F. *Energy Conversion and Management* **2009**, *50*, 1376.
- (50) Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2006**, *76*, 230.
- (51) Akhtar, J.; Amin, N. A. S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15*, 1615.
- (52) Guedes, C. L. B. *Quimica Nova* **2010**, *33*, 781.

- (53) Yanik, J.; Kornmayer, C.; Saglam, M.; Yüksel, M. *Fuel Processing Technology* **2007**, *88*, 942.
- (54) Mourant, D.; Wang, Z.; He, M.; Wang, X. S.; Garcia-Perez, M.; Ling, K.; Li, C.-Z. *Fuel* **2011**, *90*, 2915.
- (55) Cornelissen, S. Koper, M. Deng, Y. Y. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *41*, 21.
- (56) Ji-lu, Z. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2007**, *80*, 30.
- (57) Yaman, S. *Energy Conversion and Management* **2004**, *45*, 651.
- (58) Bae, Y. J.; Ryu, C.; Jeon, J.-K.; Park, J.; Suh, D. J.; Suh, Y.-W.; Chang, D.; Park, Y.-K. *Bioresource technology* **2011**, *102*, 3512.
- (59) Bridgwater, A. V.; Meier, D.; Radlein, D. *Organic Geochemistry* **1999**, *30*, 1479.
- (60) Ebringerova A., Hromadkova Z., H. T. H. *Advances in Polymer Science* **2005**, *186*, 1.
- (61) Deguchi S, Mukai SA, Tsudome M, H. K. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 729.
- (62) Demirbas, A. *Energy Source* **2005**, *27*, 327.
- (63) Program, U. S. Department of Energy < <http://www.eere.energy.gov/> (accessed on 25/02/2013).
- (64) Limayem, A.; Ricke, S. C. *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, *38*, 449.
- (65) Saha, D. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* **2003**, *30*, 279.
- (66) Gírio, F. M.; Fonseca, C.; Carvalheiro, F.; Duarte, L. C.; Marques, S.; Bogel-Lukasik, R. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 4775.
- (67) Mielenz, J. R. *Current Opinion in Microbiology* **2001**, *4*, 324.
- (68) Bu, Q.; Lei, H.; Zacher, A. H.; Wang, L.; Ren, S.; Liang, J.; Wei, Y.; Liu, Y.; Tang, J.; Zhang, Q.; Ruan, R. *Bioresource Technology* **2012**, *124*, 470.
- (69) Buranov, A. U.; Mazza, G. *Industrial Crops and Products* **2008**, *8*, 237.
- (70) Yaman, S. *Energy Conversion and Management* **2004**, *45*, 651.
- (71) Kuroda, K. *Journal of Pyrolysis* **2000**, *53*, 123.
- (72) Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 848.
- (73) Chen, C. A.; Pakdel, H.; Roy, C. *Bioresource technology* **2001**, *79*, 277.
- (74) Huber, G. H.; Iborra, S.; Coma, A. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 4044.

- (75) Pandey, M. P.; Kim, C. S. *Chemical Engineering and Technology* **2011**, *34*, 29.
- (76) Kleinert, M.; Barth, T. *Chemical Engineering and Technology* **2008**, *31*, 736
- (77) Leibbrandt, N. H.; Knoetze, J. H.; Gorgens, J. F. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 2117.
- (78) Moubarik, A.; Grimi, N.; Boussetta, N.; Pizzi, A. *Industrial Crops and Products* **2013**, *45*, 296.
- (79) Qureshi, K.; Bhatti, I.; Kazi, R.; Ansari, A. K. *International Journal of Chemical and Biological Engineering* **2008**, *1*, 3.
- (80) Carrier, M.; Hugo, T.; Gorgens, J.; Knoetze, J. H. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, *90*, 18.
- (81) Mamphweli, N. S.; Meyer, E. L. *International Journal of Energy and Environmental* **2010**, *1*, 113.
- (82) Castro, N. J.; Dantas, G. A.; Brandão, R.; Leite, A. L. S. *Synergia* **2008**.
- (83) Seabra, J. E. A.; Macedo, I. C. *Energy Policy* **2011**, *39*, 421.
- (84) Dantas, G. A.; Legey, L. F. L.; Mazzone, A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *21*, 356.
- (85) Lu, X.; Zhang, Y.; Angelidaki, I. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 3048.
- (86) Costa, S. M.; Mazzola, P. G.; Silva, J. C. A. R.; Pahl, R.; Pessoa, A.; Costa, S. A. *Industrial Crops and products* **2013**, *42*, 189.
- (87) Rotas Estratégicas - Setor Energia: Bio-óleo e biocarvão produzidos a partir do bagaço de laranja e madeira de eucalipto. <http://rotaenergiA.wordpress.com/2011/04/29/bio-oleo-e-biocarvao-produzidos-a-partir-do-bagaco-de-laranja-e-madeira-de-eucalipto/> (acessado em 12/-2/**2013**).
- (88) Georges, F. Caracterização da palha de cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2011**.
- (89) Rocha, G. J. M. Deslignificação assistida com oxigênio do bagaço da cana-de-açúcar. (Tese de Doutorado) Universidade de São Paulo, **2000**.
- (90) Fink, H. P.; Weigel, P.; Purz, H. J.; Ganster, J. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 1473.
- (91) Lim, K. Y.; Yoon, K. J.; Kim, B. C. *European Polymer Journal* **2003**, *39*, 2115.
- (92) Rosenau, T.; Hofinger, A.; Potthas, A.; Kosma, P. *Polymer* **2003**, *44*, 8177.

- (93) Rosenau, T.; Potthast, A.; Sixta, H.; Kosma, P. *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 1763.
- (94) Ereno, D. *Science and Technology in Brazil, Pesquisa FAPESP* **2008**, 154, 95.
- (95) Cao, J.-P.; Xiao, X.-B.; Zhang, S.-Y.; Zhao, X.-Y.; Sato, K.; Ogawa, Y.; Wei, X.-Y.; Takarada, T. *Bioresource technology* **2011**, 102, 2009.
- (96) Sinađ, A.; Uskan, B.; Gülbay, S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, 90, 48.
- (97) Martins, A. F.; Cardoso, A. D. L.; Stahl, J. a; Diniz, J. *Bioresource Technology* **2007**, 98, 1095.
- (98) Mohan, D.; Pittman,, C. U.; Steele, P. H. *Energy & Fuels* **2006**, 20, 848.
- (99) Sobeih, K. L.; Baron, M.; Gonzalez-Rodriguez, J. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1186, 51.
- (100) Moraes, M. S. A.; Vieira, M.; Cardoso, F.; Georges, F.; Almeida, S.; Alcaraz, C.; Assis, R.; Bastos, E. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, 98, 51.
- (101) Ren, S.; Lei, H.; Wang, L.; Bu, Q.;Chen, S.; Wu, J.; Julson, J.; Ruan, R. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, 94, 163.
- (102) Bedmutha, R.; Booker, C. J.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F.; Yeung, K. K.-C.; Scott, I.; Conn, K. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, 90, 224.
- (103) Bridgwater, A.. *Chemical Engineering Journal* **2003**, 91, 87.
- (104) Czernik, S.; Bridgwater, A. V *Energy & Fuels* **2004**, 590.
- (105) Figueiredo, M. K.-K.; Romeiro, G. A.; d'Avila, L. A.; Damasceno, R. N.; Franco, A. P. *Fuel* **2009**, 88, 2193.
- (106) Sensöz, S.; Angin, D. *Bioresource technology* **2008**, 99, 5492.
- (107) Suarez, P. A. Z.; Moser, B. R.; Sharma, B. K.; Erhan, S. Z. *Fuel* **2009**, 88, 1143.
- (108) Uçar, S.; Karagöz, S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, 84, 151.
- (109) Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G. *Fuel* **2010**, 89, 913.
- (110) Wiggers, V. R.; Wisniewski, A.; Madureira, L. A. S.; Barros, A.A. C.; Meier, H. F. *Fuel* **2009**, 88, 2135.
- (111) Rao, R. N.; Nagaraju, V. *Journal of Pharmaceutical and biomedical Analysis* **2003**, 33, 335.
- (112) Luterotti, S.; Marković, K.; Franko, M.; Bicanic, D. Food Chemistry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **1999**, 21, 901.

- (113) Li, Q.; Lam, L. K. K.; Xun, L. *Biodegradation* **2011**, 22, 1215.
- (114) Yang, M.; Sun, J. H.; Zu, Z. Q. *Journal of Chromatography A* **2009**, 1216, 2045.
- (115) Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. A.; Piló-Veloso, D. *Química Nova* **2008**, 31, 1543.
- (116) da Silva, B. J. G. Desenvolvimento de métodos cromatográficos hifenados (in tube (SPME/LC-FLD e GCxGC/qMS) para análises de fármacos e agrotóxicos em amostras complexas. (Tese de doutorado) Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2011**.
- (117) Torri, C.; Fabbri, D. *Microchemical Journal* **2009**, 93, 133.
- (118) Aziz, S. M. A.; Wahi, R.; Ngaini, Z.; Hamdan, S. *Fuel Processing Technology* **2013**, 106, 744.
- (119) Khor, K. H.; Alimuddin, Z. Z. A.; Ong, L. *Journal of Palm Oil Research* **2009**, 21, 577.
- (120) Sukiran, M. A.; Chin, C. M.; Bakar, N. K. A. *American Journal of Applied Sciences* **2009**, 6, 869.
- (121) Gust, S. *Developments in Thermochemical Biomass Conversion* **1997**, 481.
- (122) Strenziok, R.; Hansen, U.; Krunster, H. *Progress in Energy and Combustion Science* **2001**, 1452.
- (123) Solantausta, Y.; Nylund, N. O.; Westerholm, M.; Koljonen, T.; Oasmaa, A. *Bioresource technology* **1993**, 46, 177.
- (124) Czernik, S.; French, R.; Feik, C.; Chornet, E. *Industrial and engineering Chemistry Research* **2002**, 41.
- (125) Radlein, D. Study of levoglucosan production –A review. *Bridgwater AV, editor* **2002**, 205.
- (126) Xiu, S.; Shahbazi, A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 4406.
- (127) Maher, K. D.; Bressler, D. C. *Bioresource Technology* **2007**, 98, 2351.
- (128) Szewczyk, B.; Hoyos-Carvajal, L.; Paluszek, M.; Skrzecz, I.; De Souza, M. L. *Biotechnology Advances* **2006**, 24, 143.
- (129) Rossel, B.; Quero, C.; Coll, J.; Guerrero, A. *Journal of Pesticide Science* **2008**, 33, 103.
- (130) Hossain, M. M.; Scott, I. M.; Mcgarvey, B. D.; Conn, K.; Ferrante, L.; Berruti, F.; Briens, C. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, 99, 211.

- (131) Ayalur Chattanathan, S.; Adhikari, S.; Abdoulmoumine, N. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 2366.
- (132) Brems, A.; Dewil, R.; Bayens, J.; Seville, J. P. K.; Prayogo, C.; Bending, G. In *Proceedings of the SDEWES Conference, Dubrovnik*, **2011**; pp. 26.
- (133) Boucher, M.; Chaala, A.; Roy, C. *Biomass and Bioenergy* **2000**, *19*, 337.
- (134) Lu, Q.; Li, W. Z.; Zhu, X. F. *Energy Conversion and Management* **2009**, *50*, 1376.
- (135) Tessini, C.; Müller, N.; Mardones, C.; Meier, D.; Berg, A.; Von Baer, D. *Journal of Chromatography A* **2012**, *1219*, 154.
- (136) Djokic, M. R.; Dijkmans, T.; Yildiz, G.; Prins, W.; van Geem, K. M. *Journal of Chromatography A*. **2012**, *1257*, 131.
- (137) Oasmaa, A.; Kuoppala, E. *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 1075.
- (138) Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J. D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *20*, 848.
- (139) Kim, T.-S.; Kim, J.-Y.; Kim, K.-H.; Lee, S.; Choi, D.; Choi, I.-G.; Choi, J. W. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, *95*, 118.
- (140) Cortes, H. J.; Winniford, B.; Luong, J.; Pursch, M. *Journal of Separation Science* **2009**, *32*, 883.
- (141) Marsman, J. H.; Wildschut, J.; Mahfud, F.; Heeres, H. J. *Journal Chromatography A* **2007**, *1150*, 21.
- (142) Rocha, J. D.; Luengo, C. A.; Snape, C. E. *Energy* **1996**, *9*, 950.
- (143) Wang, Y.; He, T.; Liu, K.; Wu, J.; Fang, Y. *Bioresource Technology* **1996**, *9*, 950.
- (144) Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Ardiyanti, A.; Venderbosch, R. H.; Heeres, H. J. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 5264.
- (145) Marsmann, J. H.; Wildschut, J.; Evers, P.; De Koning, S.; Heeres, H. J. *Journal Chromatography A* **2010**, *24*, 5264.
- (146) von Muhlen, C. Caracterização química de compostos nitrogenados do petróleo brasileiro e de óleos voláteis de plantas brasileiras usado cromatografia bidimensional abrangente. (Tese de Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2007**.
- (147) Cordella, M.; Torri, C.; Adamiano, A.; Fabbri, D.; Barontini, F.; Cozzani, V. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *231-232*, 26.
- (148) Lu, Y.; Wei, X.-Y.; Cao, J.-P.; Li, P.; Liu, F.-J.; Zhao, Y.-P.; Fan, X.; Zhao, W.; Rong, L.-C.; Wei, Y.-B.; Wang, S.-Z.; Zhou, J.; Zong, Z.-M. *Bioresource Technology* **2012**, *116*, 114.

- (149) Pollard, A. S.; Rover, M. R.; Brown, R. C. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, 93, 129.
- (150) Bu, Q.; Lei, H.; Ren, S.; Wang, L.; Zhang, Q.; Tang, J.; Ruan, R. *Bioresource Technology* **2012**, 108, 274.
- (151) Gerdes, C.; Simon, C. M.; Ollesch, T.; Meier, D.; Kaminsky, W. *Engineering Life Science* **2002**, 2, 167.
- (152) Von Mühlen, C.; Marriott, P. J. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, 401, 2351.
- (153) Strezov, V.; Evans, T. J.; Hayman, C. *Bioresource Technology* **2008**, 99, 8394.
- (154) Cortes, H. J.; Winniford, B.; Luong, J.; Pursch, M. *Journal of Separation Science* **2009**, 32, 883.
- (155) Marsman, J. H.; Wildschut, J.; Mahfud, F.; Heeres, H. J. *Journal Chromatography A* **2007**, 1150, 21.
- (156) Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q.; Kneale, B. *Journal of Chromatography A* **2011**, 1218, 3317.
- (157) Moraes, M. S. A.; Georges, F.; Almeida, S. R.; Damasceno, F. C.; Maciel, G. P. S.; Zini, C. A.; Jacques, R. A.; Caramao, E. B. *Fuel Processing Technology* **2012**, 101, 35.
- (158) Tessarolo, N. S.; Dos Santos, L. R. M.; Silva, R. S. F.; Azevedo, D. A. *Journal of Chromatography A* **2013**, 1279, 68.
- (159) Barbará, J. A. Emprego de diferentes técnicas de extração e da GCxGC para o estudo da fase aquosa gerada durante a produção de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2012**.
- (160) Luz, L. P. Estudo da viabilidade de uso da técnica de cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) no estudo de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) em sedimentos (Tese de doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2010**.
- (161) Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R. J. J.; Brinkman, U. A. T. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2006**, 25, 821.
- (162) Flego, C.; Gigantiello, N.; Parker, W. O.; Calemma, V. *Journal of Chromatography A* **2009**, 1216, 2891.
- (163) Moraes, M. S. A.; Zini, C. A.; Gomes, C. B.; Bortoluzzi, J. H.; Von Mulhen, C.; Caramão, E. B. *Quimica Nova* **2011**, 34, 1188.
- (164) Adam, F.; Bertoncini, F.; Coupard, V.; Charon, N.; Thiébaud, D.; Espinat, D.; Hennion, M. C. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1186, 236.

- (165) Hua, R.; Li, Y.; Liu, W.; Zheng, J.; Wei, H.; Wang, J.; Lu, X.; Kong, H.; Xu, G. *Journal of Chromatography A* **2003**, 1119, 101.
- (166) Hoh, E.; Mastovska, K.; Lehotay, S. J. *Journal of Chromatography A* **2007**, 1145, 210.
- (167) Von Mühlen, C.; Khummueng, W.; Alcaraz Zini, C.; Bastos Caramão, E.; Marriott, P. J. *Journal of Separation Science* **2006**, 29, 1909.
- (168) Górecki, T.; Harynuk, J.; Panić, O. *Journal of Separation Science* **2004**, 27, 359.
- (169) Da Silva, J. M.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Canizares, E. M. P. N. C.; Leal, K. A. *Química Nova* **2010**, 33, 591.
- (170) Mullen, C. A.; Boateng, A.A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, 90, 197.
- (171) Von Mühlen, C.; Alcaraz, C.; Bastos, E.; Marriott, P. J. *Química Nova* **2007**, 30, 682.
- (172) Von Mühlen, C.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriot, P. J. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1105, 39.
- (173) Da Silva, J. M.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Canizares, E. M. P. N.; Leal, K. A. *Química Nova* **2010**, 33, 591.
- (174) Wang, Y.; Chen, Q.; Norwood, D. L.; McCaffrey, J. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **2010**, 33, 1082.
- (175) Adahchour, M.; Beens, J.; Vreuls, R. J. J.; Brinkman, U. A. T. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2006**, 25, 540.
- (176) Bruckner, C. A.; Prazen, B. J.; Synovec, R. E. *Analytical Chemistry* **1998**, 70, 2796.
- (177) Sinha, A. E.; Johnson, K. J.; Prazen, B. J.; Lucas, S. V.; Fraga, C. G.; Synovec, R. E. *Journal of Chromatography A* **2003**, 983, 195.
- (178) Seeley, J. V.; Kramp, F.; Hicks, C. J. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 4346.
- (179) Seeley, J. V.; Micyus, N. J.; Bandurski, S. V.; Seeley, S. K.; McCurry, J. D. *Analytical Chemistry* **2007**, 79, 1840.
- (180) Harynuk, J.; Górecki, T. *Journal of Separation Science* **2004**, 27, 431.
- (181) Beens, J.; Adahchour, M.; Vreuls, R. J. J.; Van Altena, K.; Brinkman, U. A. T.; 2001a, J. C. A. 919: 127-; 132 *Journal of Chromatography A* **2001**, 919, 127.
- (182) Adahchour, M.; Beens, J.; Brinkman, U. A. T. *Analyst* **2003**, 128, 213.
- (183) Gaines, R. B.; Frysinger, G. S. *Journal of Separation Science* **2004**, 27, 380.

- (184) Ledford, E. B.; TerMaat, J. R.; Billesbach, C. A. Technical Note KT030606-1: Zoex Corporation), **2012**.
- (185) Moraes, M. S. A.; Bortoluzzi, J. H.; Migliorini, M. V.; Zini, C. A.; Caramão, C. A. *Scientia Chromatographica* **2011**, 3, 301.
- (186) Kinghom, R. M.; Marriot, P. J.; High, J. *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatographic Communications* **1999**, 22, 235.
- (187) Khummueng, W.; Trenergy, C.; Rose, G.; Marriott, P. J. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1131, 203.
- (188) Purcaro, G.; Tranchida, P. Q.; Ragonese, C.; Conte, L.; Dugo, P.; Dugo, G.; Mondello, L. *Analytical Chemistry* **2010**, 82, 8583.
- (189) Mondello, L.; Casilli, A.; Tranchida, P. Q.; Lo Presti, M.; Dugo, P.; Dugo, G. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, 389, 1755.
- (190) Kallio, M.; Hyotyläinen, T.; Lehtonen, M.; Jussila, M.; Hartonen, K.; Shimmo, M.; Riekkola, M. L. *Journal of Chromatography A* **2003**, 1019, 251.
- (191) Sheillie, R. A.; Marriot, P.; Huie, C. W. *Journal of Separation Science* **2003**, 26, 1185.
- (192) Frysinger, G. S.; Gaines, R. B. *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatographic Communications* **1999**, 22, 251.
- (193) Mateus, E. P.; Gomes da Silva, M. D. R.; Ribeiro, A. B.; Marriott, P. J. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1178, 215.
- (194) Joffres, B.; Lorentz, C.; Vidalie, M.; Laurenti, D.; Quoineaud, A. -A.; Charon, N.; Daudin, A.; Quignard, A.; Geantet, C. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**.
- (195) Silva, B. J. G.; Tranchida, P. Q.; Purcaro, G.; Queiroz, M. E. C.; Mondello, L.; Lanc, F. M. *Journal of Chromatography A* **2012**, 1255, 177.
- (196) Tranchida, P. Q.; Franchina, F. A.; Dugo, P.; Mondello, L. *Journal of Chromatography A* **2012**, 1255, 171.
- (197) Cunha, M. E.; Schneider, J. K.; Brasil, M. C.; Cardoso, C. A.; Monteiro, L. R.; Mendes, F. L.; Pinho, A.; Jacques, R. A.; Machado, M. E.; Freitas, L. S.; Caramão, E. B. *Microchemical Journal* **2013**, 110, 113.
- (198) Kovatz, E. *Helvetica Chimica Acta* **1958**, 41, 1915.
- (199) Van den Dool, H.; Kratz, P. D. *Journal of Chromatography A* **1963**, 11, 463.
- (200) Von Mülhen, C.; Zini, C. A.; Caramão, E. B. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1200, 34.

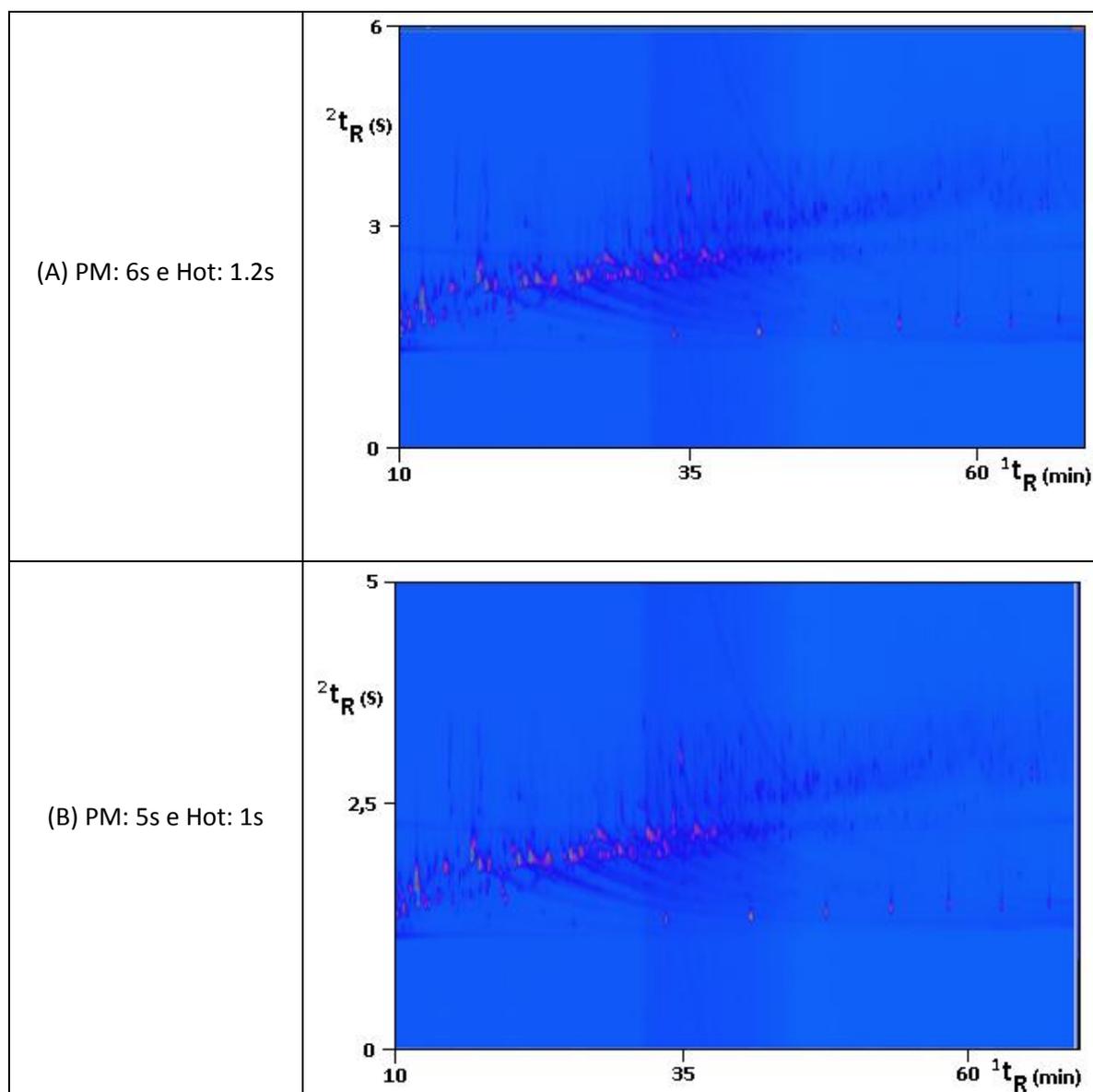
- (201) Von Mülhen, C.; Marriot, P. J. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, 401, 2351.
- (202) Von Mühlen, C.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J. *Journal of Chromatography A* **2008**, 1200, 34.
- (203) Biblioteca National Institute of Standards and Technology -NIST- MS Search 2.0.
- (204) Purcaro, G.; Tranchida, P. Q.; Jacques, R. A.; Caramão, E. B.; Moret, S.; Conte, L.; Dugo, P.; Dugo, G.; Mondello, L. *Journal of Separation Science* **2009**, 32, 3755.
- (205) De Almeida, D. A.; Lacorte, S.; Vinhas, T.; Viana, P.; Barcelô, D. *Journal of Chromatography A* **2000**, 879, 13.
- (206) Leithead, A.; Li, S. M.; Hoff, R.; Cheng, Y.; Brook, J. *Atmospheric Environment* **2006**, 40, 2721.
- (207) Simoneit, B. R. T. *Applied Geochemistry, Biomass Burning* **2002**, 17, 129.
- (208) Zhang, H.; Xiao, R.; Wang, D.; He, G.; Shao, S.; Zhang, J.; Zhong, Z. *Bioresourch Technology* **2011**, 102, 4258.
- (209) Murry, J. M. *Química Orgânica*; Vol.2, TrA.; São Paulo, **2005**.
- (210) Kong, Y.; Chen, X.; Wang, W.; Chen, Z. *Anal. Chimica Acta* **2011**, 688, 203.
- (211) Bridgwater, A. V. *Thermo Scentic* **2004**, 8, 21.
- (212) Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Demuner, A. J.; Pinheiro, P. F.; Varejão, J. O. S.; Montanari, R. M.; Andrade, N. J. *Quimica Nova* **2010**, 33, 2020.
- (213) Allen, C. F. H.; Gates Jr., J. W. *o-Eugenol, Organic Syntheses Collected*; **1955**; Vol 3.
- (214) Surmont, R.; Verniest, G.; De Kimpe, N. J. *Journal of Organic Chemistry* **2010**, 75, 5750.
- (215) Jianhan, H. J. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 121, 3717.
- (216) Hebeda, C. B.; Macedo, S. M. D.; Cavalcanti, D. M. H.; Ferreira Jr., J. M. C.; Souza, G. T.; Almeida, S. R.; Farsky, S. *Toxicology Letters* **2009**, 189, 257.
- (217) Romero, D.; Traxler, M. F.; López, D.; Kolter, R. *Chemical Review* **2011**, 111, 5492.
- (218) Al-Bataineh, S. A.; Britcher, L. G.; Griesser, H. J.; Surf. Sci. 2006, 600, 952. *Surface Science* **2006**, 600, 952.

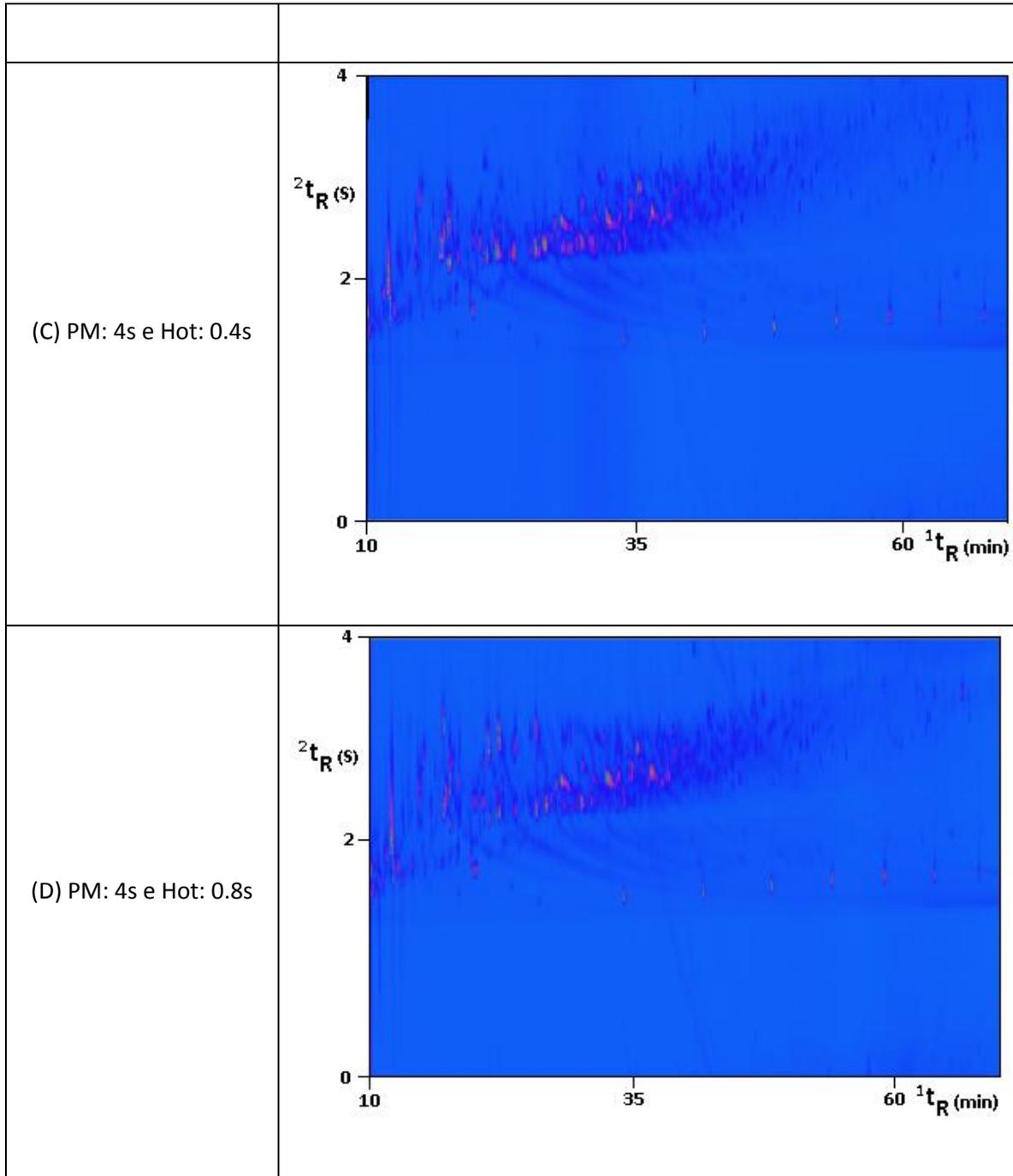
- (219) Aydogan, Ö.; Bayraktar, E.; Mehmetoglu, Ü. *J. Mol. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2011**, *72*, 46.
- (220) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2411.
- (221) Schiller, R.; Tichotova, L.; Pavlik, J.; Buchta, V.; Melichar, B.; Votruba, I.; Kuneš, J.; Špulak, M.; Pour, M. *Bioorganic & Medicinal Chemistr. Letters* **2010**, *20*, 7358.
- (222) McKie, J. A.; Bhagwat, S. S.; Brady, H.; Doubleday, M.; Gayo, L.; Hickman, M.; Jalluri, R.K. Khammungkhune, S.; Kois, A.; Mortensen, D.; Richard, N.; Sapienza, J.; Shevlin, G.; Steinb, B.; Sutherland, M.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2004**, *14*, 3407.
- (223) Gomes, M.; Gandini, A.; Silvestre, A. J. D. *J. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 2759.
- (224) Craveiro, A.A.; De Queiroz, D. C. *Quimica Nova* **1993**, *16*, 224.
- (225) Li, Q.; Lam, L. K. M.; Xun, L. *Biodegradation* **2011**, *22*, 1215.
- (226) Shirasu, N.; Onoder, T.; Nagatomo, K.; Shimohigashi, Y.; Toko, K.; Matsumoto, K. *Analytical Science* **2009**, *25*, 1095.
- (227) Yuan, Z.; Chen, B.; Zhao, J. *Chemistry Engineering Science* **2011**, *66*.

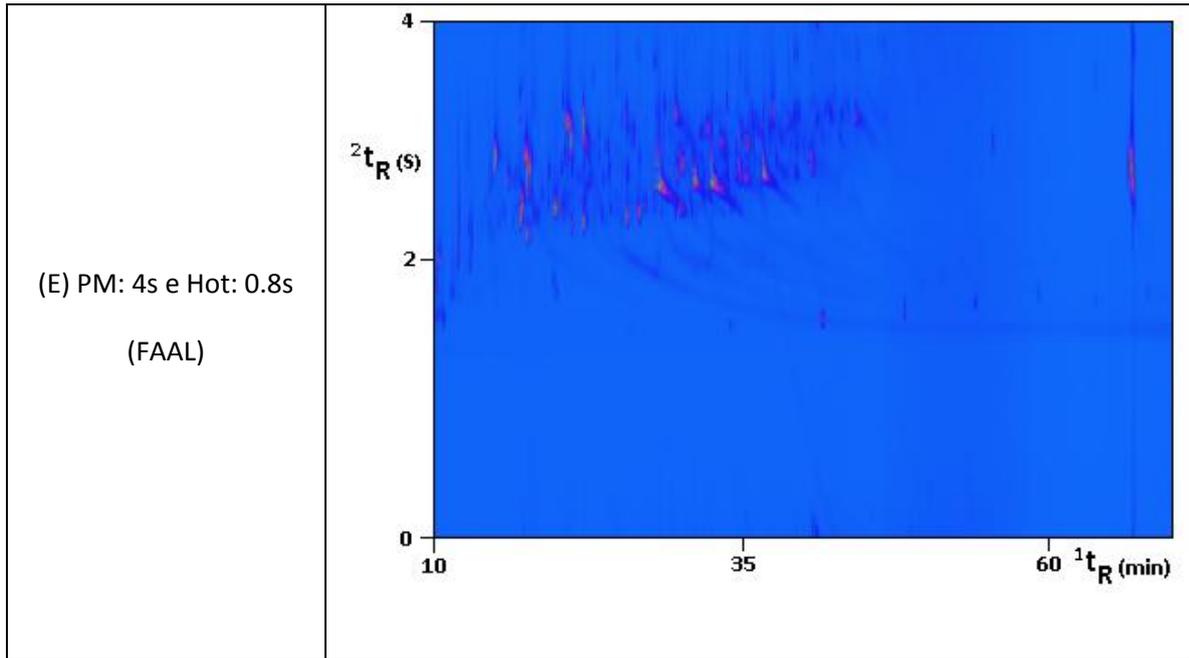
# *CAPÍTULO VIII: ANEXOS*

## ANEXO A: OTIMIZAÇÃO DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA (GC×GC/qMS)

Os diagramas apresentados a seguir referem-se às etapas de otimização da metodologia usada para a análise por GC×GC/qMS das amostras, em relação ao período de modulação (PM) e à duração do jato quente (HOT). Para esta etapa usou-se apenas a fase oleosa (FO), aplicando-se a metodologia devidamente otimizada na análise do extrato orgânico da fração aquosa. As **Figuras A, B, C, e D** são diagrama de cores para a fase oleosa (FO) estudada. **A Figura E** representa o diagrama de cores para a análise da fase aquosa (FAAL) analisada na condição otimizada da FO (Figura D).







## ANEXO B:

**Tabela B1:** Identificação dos compostos da fase oleosa (FO) analisada por cromatografia gasosa monodimensional.

Compostos	FM	t <sub>R</sub> (min)	Área (%)	IR calc.	IR liter.	Δ IR
Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,66	7,3	834	831	-3
5-Metil Furfural	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	18,05	7,9	960	971	11
<b>Aldeídos</b>	<b>2 compostos</b>		<b>15,2</b>			
Ciclopentanona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	11,33	0,5	-	-	-
4 Metil 3 Penten-2-ona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	11,49	1,5	802	800	-2
4 Hidróxi 2 Pentanona	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	12,23	0,5	822	817	-5
2-Ciclopenten-1-ona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	12,73	4,9	836	835	-1
4 Metil 4 Hidróxi 2 Pentanona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	12,91	37,0	841	840	-1
2 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	15,54	1,6	909	915	6
2 Furanil Etanona	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15,75	0,4	914	917	3
2-Ciclohexen-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	16,76	0,2	934	939	5
3 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	18,24	1,6	964	976	12
<b>Cetonas</b>	<b>9 compostos</b>		<b>48,2</b>			
Benzofurano	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	19,59	1,4	992	1005	13
<b>Éteres</b>	<b>1 composto</b>		<b>1,4</b>			
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	18,82	4,5	976	983	7
<i>orto</i> Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	22,33	3,9	1053	1065	12
<i>meta</i> Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	23,34	5,0	1076	1077	1
2 EtilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,84	3,1	1150	1137	-13
3 EtilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,93	1,6	1152	1149	-3
4 EtilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	27,74	1,0	1169	1168	-1
3,5 DimetilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	27,86	1,0	1171	1169	-2
2,3 DimetilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	28,30	0,3	1180	1181	1
3,4 DimetilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	29,06	0,4	1196	1193	-3
2 Etil 5 MetilFenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	31,27	1,4	1240	1240	0
4 Metil 2 (2 Propenil)Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	35,63	0,3	1326	1316	-10
MetilPropenilFenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	38,51	0,2	-	-	-
1,2 Benzeodiol (Catecol)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	29,40	1,0	1203	1197	-6
4 MetilCatecol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	33,94	1,1	1294	1294	0
<b>Fenóis</b>	<b>14 compostos</b>		<b>24,8</b>			
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	10,59	8,9	-	-	-
Indano	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	21,44	0,3	1032	1034	2
Indeno	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	21,87	1,2	1042	1045	3
<b>Hidrocarbonetos Aromáticos</b>	<b>3 compostos</b>		<b>10,4</b>			10,35
<b>TOTAL</b>	<b>29 compostos</b>		<b>100,0</b>			

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

**Tabela B2:** Identificação dos compostos da fase oleosa (FO) analisada por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

Nome do Composto	FM	<sup>1</sup> t <sub>R</sub> (min)	<sup>2</sup> t <sub>R</sub> (s)	Vol. (%)	IR calc.	IR liter.	Δ IR
Acetato de Butila	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	11,87	1,77	0,3	815	820	5
Ácido Butanóico	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	10,07	1,68	0,1	-	-	-
Ácido Pentanóico	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	10,87	1,74	0,3	-	-	-
<b>Ácidos&amp;Ésteres</b>	<b>3 compostos</b>			<b>0,7</b>			
Butanal	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	11,00	2,37	0,6	-	-	-
2,4 Heptadienal, (E,E)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	23,40	2,73	0,4	1084	1065	-19
3 Furaldeído	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,87	2,16	0,4	815	832	17
Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,53	2,25	3,7	834	831	-3
5 Metil Furfural	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	17,93	2,52	3,1	968	971	3
2 HidroxiBenzaldeído	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	21,73	2,61	0,3	1049	1049	0
4 IsopropilBenzaldeído	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	32,33	3,18	0,3	1267	1252	-15
C4 Benzaldeido	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	41,13	3,93	0,3	-	-	-
<b>Aldeídos</b>	<b>8 compostos</b>			<b>9,1</b>			
4 Hidróxi 2 Pentanona	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	12,13	2,13	0,7	822	817	-5
4 Metil 3 Penten-2-ona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	11,40	1,83	2,2	802	800	-2
4 Hidróxi 4 Metil 2 Pentanona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	12,80	2,01	8,1	841	840	-1
Ciclopentanona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	11,20	2,04	0,6	-	-	-
2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	12,60	2,79	2,0	836	835	-1
2 Ciclopenteno-1,4-diona	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	14,60	2,55	0,4	891	911	20
C1 Ciclopentenona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	15,40	3,03	0,8	-	-	-
2 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	15,40	2,4	0,6	911	915	4
3 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	18,13	2,67	1,1	972	976	4
C2 Ciclopentenona	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	19,53	2,46	0,6	-	-	-
3 Metil 1,2 Ciclopentanodiona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	20,87	2,58	0,2	1031	1043	12
C1 Ciclopentanona	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	21,53	2,55	0,5	-	-	-
2 Ciclohexen-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	16,60	2,58	0,6	938	939	1
Dihidro 2(3H) Furanona	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15,87	3,03	0,4	921	924	3
2 Furanil Etanona	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15,60	2,43	0,9	915	917	2
C1 Furanona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	17,07	2,91	0,5	-	-	-
2,7 Dimetil 3(2H) Benzofuranona	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	37,47	3,27	0,4	1368	1381	13
2,3 Dihidro 1H Inden-1-ona	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	33,33	3,54	0,8	1287	1273	-14
Indanona	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	36,93	3,39	0,2	-	-	-
C1 Indanona	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	34,60	3,33	0,4	-	-	-
C1 Indanona	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	36,87	3,75	0,1	-	-	-
C1 Indanona	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	39,07	3,69	0,3	-	-	-
C1 Indanona	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	41,80	3,75	0,5	-	-	-
C1 Indanona	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	42,47	3,72	0,9	-	-	-
3,3-Dimetil Indanona	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O	35,80	2,82	0,3	1335	1352	17

Continuação da Tabela B2...

C2 Indanona	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O	46,80	3,75	0,3	-	-	-
Acetofenona	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	22,80	2,67	0,4	1071	1072	1
C1 Acetofenona	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	25,87	2,67	0,3	-	-	-
Acenaftilenona	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	46,67	3,96	0,3	-	-	-
Acenaftilenona	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	47,07	0,05	0,3	-	-	-
Acenaftilenona	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	48,47	0,15	0,2	-	-	-
<b>Cetonas</b>	<b>31 compostos</b>			<b>25,9</b>			
Benzofurano	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	19,40	3,00	0,7	1000	1005	5
2 MetilBenzofurano	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	24,33	2,43	0,5	1103	1094	-9
3 MetilBenzofurano	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	24,60	2,46	0,9	1109	1107	-2
7 MetilBenzofurano	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	24,80	2,49	1,5	1113	1131	18
2 EtilBenzofurano	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	29,20	2,58	0,4	1204	1207	3
2,3 DihidroBenzofurano	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	29,67	2,82	0,6	1214	1224	10
C2 Benzofurano	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	29,67	2,58	0,4	-	-	-
C2 Benzofurano	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	30,00	2,61	0,5	-	-	-
4,7 DimetilBenzofurano	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	30,33	2,64	0,2	1227	1244	17
Dibenzofurano	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	45,53	3,81	0,4	1522	1516	-6
C1 Dibenzofurano	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	51,07	3,78	0,2	-	-	-
4 MetilDibenzofurano	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	51,73	3,81	0,4	1640	1639	-1
C1 Dibenzofurano	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	52,87	3,99	0,2	-	-	-
C1 Dibenzofurano	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	53,33	4,00	0,3	-	-	-
MetóxiBenzeno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	15,80	2,19	0,2	920	915	-5
EtóxiBenzeno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	20,00	2,43	0,3	1012	992	-19
1 Metóxi 3 MetilBenzeno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	20,47	2,52	0,4	1022	1028	6
1 Metóxi 2,3 DimetilBenzeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	24,87	2,70	0,2	1114	1096	-18
1 Metóxi 4 (1 Propenil) Benzeno	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	33,13	2,79	0,4	1283	1279	-4
Bifurano	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	31,27	3,09	0,7	-	-	-
<b>Éteres</b>	<b>20 compostos</b>			<b>9,4</b>			
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	18,60	3,00	3,0	983	983	0
orto Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	22,20	2,46	3,8	1059	1065	6
meta Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	23,20	2,49	5,5	1079	1077	-2
para Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	25,60	2,28	0,2	-	-	-
2 EtilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,20	2,49	0,7	1142	1137	-5
3 EtilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,67	2,49	1,7	1152	1149	-3
4 EtilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	27,60	2,58	0,6	1171	1168	-3
3,5 DimetilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	27,67	2,55	0,7	1172	1168	-4
2,3 DimetilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	28,13	2,64	0,6	1182	1181	-1
3,4 DimetilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	28,87	2,70	1,5	1198	1193	-5
C3 Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	28,47	2,58	0,2	-	-	-
2 Etil 4 MetilFenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	30,53	2,64	0,5	1231	1227	-4

Continuação da Tabela B2...

2,4,6 TrimetilFenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	30,73	2,64	0,2	1235	1229	-6
2 Etil 6 MetilFenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	30,80	2,79	0,2	1236	1236	-0
2 Etil 5 MetilFenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	31,07	2,70	1,8	1242	1240	-2
4 (2 Propenil) Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	31,87	2,85	0,3	1258	1249	-9
C3 Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	32,07	2,73	0,5	-	-	-
2,3,5 TrimetilFenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	32,53	2,79	0,2	1271	1275	4
5 Metil 2 (Isopropil)Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	33,87	2,79	0,4	1298	1290	-8
2 Metil 5 (Isopropil)Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	34,80	2,79	0,5	1316	1296	-20
4 Metil 2 (2 Propenil)Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	35,40	3,00	0,4	1328	1316	-12
2 Metil 6 PropilFenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	35,60	2,85	0,6	1331	1326	-5
2,3,5,6 TetrametilFenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	37,27	3,06	0,2	1364	1361	-3
MetilPropenilFenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	38,27	3,18	0,5	-	-	-
MetilPropenilFenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	40,27	3,27	0,3	-	-	-
MetilPropenilFenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	40,33	3,39	0,2	-	-	-
1,2 Benzenodiol (Catecol)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	29,20	2,88	1,5	1204	1197	-7
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	32,33	3,03	0,3	-	-	-
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	32,53	3,00	0,3	-	-	-
4 Metil 1,2 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	33,73	3,12	1,5	1295	1294	-1
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	35,87	3,21	0,2	-	-	-
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	36,53	3,72	0,4	-	-	-
C2 Benzenodiol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	38,53	3,33	1,2	-	-	-
Indanol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	35,13	3,27	0,2	-	-	-
Indanol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	36,13	3,18	0,1	-	-	-
Indanol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	36,27	3,30	1,0	-	-	-
Indenol	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	35,87	3,63	0,4	-	-	-
Indenol	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	37,00	0,08	1,7	-	-	-
DihidroNaftol	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	41,2	3,66	0,4	-	-	-
1-Naftol	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	45,33	0,21	0,3	1517	1516	-1
2-Naftol	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	45,80	0,27	0,4	1526	1525	-1
C1 Naftol	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O	50,93	0,39	0,3	-	-	-
C1 Naftol	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O	52,20	0,42	0,5	-	-	-
<b>Fenóis</b>	<b>43 compostos</b>			<b>36,0</b>			
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	10,47	1,71	4,3	-	-	-
EtilBenzeno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	13,53	1,83	0,6	861	856	-5
<i>para</i> Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	13,80	1,86	0,5	869	872	3
Estireno	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	14,67	2,01	0,2	893	897	4
<i>orto</i> Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	14,73	1,92	0,3	895	892	-3
1 IsopropilBenzeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	16,07	1,92	0,4	926	925	-1
1 Etil 3 MetilBenzeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	17,73	2,01	0,4	963	964	1
1 Etil 2 MetilBenzeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	18,60	2,07	0,2	982	973	-9

Continuação da Tabela B2...

1,2,4 TrimetilBenzeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	19,20	2,07	0,4	996	990	-6
1,2,3 TrimetilBenzeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	20,60	2,16	0,2	1025	1021	-4
C2 Estireno	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	21,27	2,25	0,1	-	-	-
C1 Estireno	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	21,27	2,46	0,2	-	-	-
1 Metil 2 (1 Isopropil) Benzeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	20,67	2,01	0,3	1026	1028	2
1 Etil 3,5 DimetilBenzeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	22,33	2,07	0,1	1061	1058	-3
4 Etil 1,2 DimetilBenzeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	23,33	2,10	0,2	1082	1084	2
2 Etil 1,3 DimetilBenzeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	23,60	2,16	0,2	1088	1099	11
2 ButenilBenzeno	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	23,80	2,22	0,1	1092	1100	8
1 Etil 2,3 DimetilBenzeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	25,33	2,19	0,1	1124	1113	-11
1 (2 Butenil) 2,3 DimetilBenzeno	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	35,07	2,76	0,1	1321	1326	5
Fluoreno	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	49,07	3,96	0,3	1588	1578	-10
1 MetilFluoreno	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	55,00	3,96	0,2	1700	1719	19
C1 Fluoreno	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	55,33	3,99	0,2	-	-	-
Indano	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	20,80	2,25	0,2	1029	1034	5
Indeno	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	21,73	2,40	0,7	1049	1045	-4
2 MetilIndano	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	25,80	2,37	0,2	1134	1138	5
4 MetilIndano	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	26,80	2,76	0,3	1154	1151	-3
1 MetilIndano	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	27,00	3,21	0,4	1159	1143	-16
4,7 DimetilIndano	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	32,20	2,64	0,2	1264	1255	-9
1,1,5 TrimetilIndano	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	34,27	2,73	0,3	1305	1322	17
1,2 DihidroNaftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	26,73	3,18	0,5	1153	1156	3
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	28,53	2,79	0,7	1191	1179	-12
1,2 Dihidro 6 MetilNaftaleno	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	32,47	2,67	0,3	1270	1262	-8
C1 Naftaleno	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	32,73	2,67	0,3	-	-	-
2 MetilNaftaleno	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	34,87	3,12	0,4	1317	1314	-3
1,2,3,4 Tetrahidro 6 MetilNaftaleno	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	35,20	3,45	0,3	1324	1328	4
1 EtilNaftaleno	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	39,07	3,18	0,1	1399	1400	1
2,6 DimetilNaftaleno	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	39,67	3,15	0,5	1410	1409	-1
1,7 DimetilNaftaleno	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	40,40	3,27	0,3	1424	1418	-6
1,5 DimetilNaftaleno	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	40,60	3,3	0,3	1428	1425	-3
2,3 DimetilNaftaleno	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	41,47	3,33	0,2	1445	1443	-2
1,4 DimetilNaftaleno	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	41,67	3,42	0,2	1448	1443	-5
1,8 DimetilNaftaleno	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	42,27	3,48	0,2	1460	1460	-0
1,2,3,4 Tetrahidro 1,1,6 trimetilNaftaleno	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	37,20	2,70	0,2	1362	1349	-14
1,2,3,4 Tetrahidro 1,4,6 trimetilNaftaleno	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	39,60	2,88	0,2	1409	1402	-7
1,2 Dihidro 1,4,6 trimetilNaftaleno	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>	39,93	2,82	0,2	1415	1412	-3
1 IsopropilNaftaleno	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	42,33	3,18	0,2	1461	1461	-0
C3 Naftaleno	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	44,87	3,27	0,2	-	-	-
1,4,6 TrimetilNaftaleno	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	45,80	3,39	0,1	1527	1534	7

Continuação da Tabela B2...

2,3,6 TrimetilNaftaleno	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	46,27	3,36	0,2	1535	1545	10
1,6,7 TrimetilNaftaleno	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	47,13	3,45	0,2	1552	1552	0
1,4,5 TrimetilNaftaleno	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	47,27	3,39	0,1	1554	1571	17
1 Metil 7 IsopropilNaftaleno	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	48,13	3,24	0,2	1570	1578	8
C4 Naftaleno	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	49,00	3,36	0,2	-	-	-
C5 Naftaleno	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	56,47	3,45	0,2	-	-	-
1,2,2a,3,4,5 HexahidroAcenafteno	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	37,93	3,09	0,2	1377	1357	-20
Acenafteno	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	43,93	3,11	0,3	1492	1485	-7
<b>HidrocarbonetosAromáticos</b>	<b>56 compostos</b>			<b>18,9</b>			
<b>Total</b>	<b>161 compostos</b>			<b>100,0</b>			

FM = fórmula molecular; <sup>1</sup>t<sub>R</sub> = tempo de retenção na primeira dimensão; <sup>2</sup>t<sub>R</sub> = tempo de retenção na segunda dimensão; Vol. % = percentagem em volume ocupado pelo pico tridimensional correspondente a cada composto e calculado pelo software do equipamento, usado aqui como forma semi-quantitativa de inferir a concentração aproximada de cada composto na amostra; IR calc = índice de retenção calculado para cada composto; IR liter. = índice de retenção encontrado na literatura para o composto tentativamente identificado; Δ IR = IR liter. - IR calc.

**Tabela B3:** Identificação dos compostos na amostra do extrato orgânico obtido por extração aquosa alcalina do bio-óleo analisado por **GC/qMS (FAAL)**.

Compostos	FM	t <sub>R</sub> (min)	Área (%)	IR calc.	IR liter.	Δ IR
Butanodial	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	11,01	0,5	-	-	-
Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,69	0,2	835	831	-4
5 Metil 2 Furanocarboxaldeído	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	18,04	2,2	960	978	18
C1 HidróxiFurfural	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	30,88	1,0	-	-	-
<b>Aldeídos</b>	<b>4 compostos</b>		<b>3,9</b>			
2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	12,74	1,0	836	835	-1
3 Metil 2 Hexanona	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	13,59	0,4	859	844	-15
2 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	15,55	0,2	910	915	5
2 Furanil Etanona	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15,76	0,1	914	911	-3
Dihidro 2(3H) Furanona	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15,87	1,2	916	918	2
Furanona	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	15,93	2,9	-	-	-
C1 Furanona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	17,08	0,4	-	-	-
3 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	18,18	2,2	963	976	13
2H Piran-2-ona	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	18,50	1,5	970	983	13
C1 HidróxiCiclopentenona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	20,46	0,3	-	-	-
C1 Ciclopentanodiona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	21,00	1,8	-	-	-
C1 Furanona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	22,02	1,7	-	-	-
<b>Cetonas</b>	<b>12 compostos</b>		<b>13,7</b>			
Bifurano	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	31,46	0,9	-	-	-
C1 Benzofurano	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	37,26	1,7	-	-	-
<b>Éteres</b>	<b>2 compostos</b>		<b>2,6</b>			
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	18,82	8,2	976	985	9
<i>orto</i> Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	22,32	3,5	1061	1065	4
<i>meta</i> Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	23,34	7,0	1076	1077	1
2 Etil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,36	0,2	1140	1137	-3
3 Etil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,84	2,7	1150	1149	-1
2,4Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	27,73	0,7	1168	1150	-18
3,5Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	27,84	0,8	1171	1168	-3
2,3 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	28,30	0,2	1180	1181	1
3,4 DimetilFenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	29,04	0,2	1196	1193	-3
C3 Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	36,51	0,4	-	-	-
1,2 Benzenediol (Catecol)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	29,39	21,6	1203	1197	-6
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	32,45	3,7	-	-	-
4 Metil 1,2 Benzenediol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	33,96	22,4	1294	1294	0
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	34,36	0,1	-	-	-
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	36,13	0,4	-	-	-
C2 Benzenodiol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	38,78	7,5	-	-	-

Continuação da Tabela B3...

<b>Fenóis</b>	<b>16 compostos</b>	<b>79,6</b>			
Ácido Butenóico	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 12,28	0,2	-	-	-
<b>Ácidos</b>	<b>1 composto</b>	<b>0,2</b>			
<b>TOTAL</b>	<b>35 compostos</b>	<b>100,00</b>			

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

**Tabela B4:** Identificação dos compostos na amostra do extrato orgânico obtido por extração aquosa alcalina do bio-óleo analisado por GCxGC/qMS (FAAL)

Nome do Composto	FM	<sup>1</sup> t <sub>R</sub> (min)	<sup>2</sup> t <sub>R</sub> (s)	Vol. (%)	IR calc.	IR liter.	Δ IR
Ácido Butanoico	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	10,87	1,73	0,2	-	-	-
Ácido Butenóico	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	12,13	1,94	0,3	-	-	-
Ácido Pentanoico	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	14,27	1,88	0,2	882	875	-7
C1 Ácido Hexanoico	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	16,07	1,91	0,1	-	-	-
C2 Ácido Benzóico	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	43,27	3,85	0,9	-	-	-
C2 Ácido Benzóico	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	46,47	0,06	0,5	-	-	-
C2 Ácido Benzóico	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	48,07	0,06	1,1	-	-	-
<b>Ácidos &amp; Ésteres</b>	<b>7 compostos</b>			<b>3,3</b>			
HidróxiButanal	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	10,13	1,94	0,2	-	-	-
Butanodial	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10,93	2,24	0,7	-	-	-
Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,62	1,15	0,2	816	831	15
Pentanodial	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	14,93	2,63	0,2	900	895	-5
5 Metil 2 Furancarboxaldeído	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	17,93	2,51	1,3	967	978	11
FenilAcetaldeído	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	21,73	2,60	0,3	1049	1047	-2
C1 HidróxiFurfural	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	30,67	3,52	1,7	-	-	-
HidróxiBenzaldeído	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	34,60	3,76	0,6	-	-	-
HidróxiBenzaldeído	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	37,53	3,79	0,5	-	-	-
C3 Benzaldeído	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	40,40	3,70	0,3	-	-	-
C1 HidróxiBenzaldeído	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	41,07	3,91	0,6	-	-	-
<b>Aldeídos</b>	<b>11 compostos</b>			<b>6,6</b>			
3 Metil 2 Hexanona	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	13,53	2,45	0,8	861	844	-17
1 Acetóxi 2 Propanona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	13,87	2,30	0,9	871	867	-4
2 Furanil Etanona	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15,67	2,39	0,3	917	911	-6
2,5 Hexanodiona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	16,40	2,57	0,1	933	920	-13
HidróxiAcetilButanona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	17,80	3,10	0,2	-	-	-
HidróxiAcetilButanona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	19,00	2,51	0,3	-	-	-
2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	12,67	2,33	1,7	837	835	-3
2 Ciclopenteno-1,4-diona	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	14,60	2,51	0,3	891	911	20
2 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	15,40	3,01	0,4	911	915	4
1,2 Ciclopentanodiona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	16,13	2,48	0,2	927	942	15
3 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	18,07	2,60	1,4	970	976	6
C2 Ciclopentanona	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	19,40	2,51	0,3	-	-	-
2 Hidróxi 3 Metil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	20,27	2,84	0,7	1018	1036	18
3 Metil 1,2 Ciclopentanodiona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	20,87	2,57	1,8	1031	1043	12
2,3 Dimetil 2 Ciclopenten-1-ona	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	21,53	2,54	0,5	1045	1040	-5
C2 Ciclopentenona	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	23,33	2,69	0,4	-	-	-
C2 Ciclopentenona	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	25,33	2,57	0,2	-	-	-
C1 Ciclohexenona	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	15,87	2,60	0,1	-	-	-

Continuação da Tabela B4...

2 Ciclohexen-1-ona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	16,60	2,57	0,2	938	931	-7
4,4 Dimetil 2 Ciclohexen-1-ona	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	20,33	2,63	0,3	1020	1008	-12
C1 Ciclohexenona	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	22,33	2,72	0,1	-	-	-
C1 Ciclohexanona	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	23,60	3,04	0,5	-	-	-
Ciclohexanodiona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	23,93	3,58	0,2	-	-	-
C0 Furanona	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	10,80	2,12	0,2	-	-	-
2(3H) DihidroFuranona	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15,73	2,99	0,6	918	918	0
Furanona	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	15,80	3,04	2,8	-	-	-
C1 Furanona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	16,40	2,75	0,1	-	-	-
C1 Furanona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	16,93	2,84	0,8	-	-	-
2(3H) Dihidro 3 MetilFuranona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	17,40	2,81	0,2	956	941	-15
2(3H) Dihidro 5 MetilFuranona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	17,60	2,87	0,2	960	956	-4
C2 Furanona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	19,80	2,72	0,3	-	-	-
C2 Furanona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	21,47	2,87	0,1	-	-	-
C1 Furanona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	21,87	3,22	1,4	-	-	-
C2 Furanona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	25,07	3,01	0,3	-	-	-
5 Acetil 2(3H) DihidroFuranona	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	25,87	3,79	0,4	1135	1122	-13
5 Hidróxi Metil 2(3H) DihidroFuranona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	25,87	3,43	0,1	1135	1129	-6
HidróxiFuranona	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	27,47	3,82	0,2	-	-	-
C1 HidróxiFuranona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	28,93	3,85	0,3	-	-	-
2,3 Dihidro 1H Inden-1-ona	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	33,33	3,91	0,3	1287	1292	5
HidróxilIndanona	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	50,40	1,01	0,2	-	-	-
HidróxilIndanona	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	50,93	0,90	0,3	-	-	-
HidróxiAcetofenona	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	39,27	3,82	0,4	-	-	-
4 HidróxiAcetofenona	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	41,73	0,06	0,2	1449	1442	-7
C1 HidróxiAcetofenona	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	45,33	0,12	0,7	-	-	-
2H Piran-2-ona	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	18,33	3,01	0,9	977	983	6
Piranona	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	19,00	3,40	0,9	-	-	-
Piranona	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	21,47	3,46	0,5	-	-	-
3 Hidróxi 2 Metil 4H Piran-4-ona	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	25,13	2,84	0,2	1120	1112	-8
3,4 Dihidro 2H-1 Benzopiran-2-ona	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	38,73	0,12	0,2	1392	1392	0
<b>Cetonas</b>	<b>49 compostos</b>			<b>24,7</b>			
n-Butil Éter	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	13,67	2,18	0,2	865	861	-4
Tetrahydro 2 Furanometanol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	12,53	2,12	0,1	834	853	19
C1 HidróxiFurano	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	17,40	2,66	0,1	-	-	-
Bifurano	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	31,27	3,07	1,3	-	-	-
C1 Benzofurano	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	35,87	3,58	0,5	-	-	-
C1 HidróxiBenzofurano	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	36,53	3,31	0,1	-	-	-
C1 HidróxiBenzofurano	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	36,93	3,34	0,2	-	-	-
C1 Benzofurano	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	37,00	3,55	1,2	-	-	-

Continuação da Tabela B4...

Éteres	8 compostos	0,7					
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	18,67	2,93	4,8	984	985	1
ortoCresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	22,20	2,45	2,8	1059	1065	6
meta Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	23,20	2,45	3,3	1079	1077	-2
2,5 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	24,73	2,48	0,2	1111	1108	-3
C1 Fenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	25,67	2,24	0,1	-	-	-
2 Etil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,20	2,48	0,2	1142	1137	-5
3 Etil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,67	2,48	1,2	1152	1149	-3
2,4 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	26,73	3,22	0,4	1153	1150	-3
3,5 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	27,67	2,54	0,9	1172	1168	-4
2,3 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	28,13	2,63	0,3	1182	1181	-1
C3 Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	28,47	2,57	0,2	-	-	-
3,4 Dimetil Fenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	28,87	2,66	0,5	1197	1193	-4
3 Etil 5 Metil Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	29,40	2,63	0,2	1208	1227	19
Metóxi Fenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	30,53	3,07	0,1	-	-	-
2 (1 Metil Etóxi) Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	30,80	3,01	0,7	1236	1225	-11
2 Etil 5 Metil Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	31,07	2,69	0,9	1242	1240	-1
4 (2 Propenil) Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	31,87	2,84	0,2	1258	1249	-9
C3 Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	32,07	2,72	0,3	-	-	-
2,3,5 Trimetil Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	32,53	2,78	0,1	1271	1275	4
C3 Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	34,73	3,07	0,5	-	-	-
C4 Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	35,40	2,96	0,3	-	-	-
C3 Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	38,00	3,91	0,5	-	-	-
C4 Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	38,27	3,16	0,2	-	-	-
C4 Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	40,33	3,37	0,2	-	-	-
C4 Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	41,53	3,94	0,2	-	-	-
C4 Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	42,07	0,06	0,5	-	-	-
4 (3 Hidróxi 1 Propenil) Fenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	43,53	0,24	0,2	1483	1464	-19
C4 Fenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	45,60	0,09	0,1	-	-	-
Benzenodiol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	21,33	2,87	0,3	-	-	-
1,2 Benzenediol (Catecol)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	29,20	2,96	11,1	1204	1197	-7
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	32,27	3,01	2,9	-	-	-
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	32,80	2,99	0,6	-	-	-
Benzenodiol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	32,87	3,97	0,6	-	-	-
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	33,67	2,87	0,2	-	-	-
4 Metil 1,2 Benzenediol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	33,73	3,16	12,1	1295	1294	-1
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	35,87	3,19	0,3	-	-	-
4 Etil 1,2-Benzenediol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	36,33	3,19	0,4	1346	1334	-12
C1 Benzenodiol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	36,47	3,67	0,5	-	-	-
2,5 Dimetil 1,4 Benzenediol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	36,93	3,19	0,8	1358	1348	-10

Continuação da Tabela B4...							
C2 Benzenodiol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	38,53	3,31	7,1	-	-	-
C2 Benzenodiol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	39,80	3,46	0,4	-	-	-
C2 Benzenodiol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	40,80	3,82	0,3	-	-	-
2,3,5 Trimetil 1,4 Benzenediol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	41,73	3,34	0,7	1450	1461	11
C3 Benzenodiol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	43,33	3,43	0,7	-	-	-
Indenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	35,13	3,25	0,2	-	-	-
Indenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	36,27	3,28	0,6	-	-	-
2 Naftol	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	45,73	0,30	0,2	1524	1524	-1
C1 Naftol	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O	50,87	0,42	0,1	-	-	-
<b>Fenóis</b>	<b>48 compostos</b>			<b>60,2</b>			
Pentenol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	11,13	1,79	0,2	-	-	-
3 Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	11,27	1,70	0,1	798	802	4
2 Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	11,40	1,76	0,4	802	803	1
3 Metil Ciclopentanol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	12,87	1,91	0,2	843	849	6
Ciclo Pentanotriol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	15,27	2,48	0,3	-	-	-
Ciclo Hexenol	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	15,93	2,75	0,1	-	-	-
<b>Álcoois</b>	<b>6 compostos</b>			<b>2,5</b>			
1 Metil 2 (1 MetilEtil) Benzeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	20,73	2,00	0,2	1028	1023	-5
<b>Hidrocarbonetos aromáticos</b>	<b>1 composto</b>			<b>0,2</b>			
<b>Total</b>	<b>130 compostos</b>			<b>100,00</b>			

FM = fórmula molecular; <sup>1</sup>t<sub>tr</sub> = tempo de retenção na primeira dimensão; <sup>2</sup>t<sub>tr</sub> = tempo de retenção na segunda dimensão; Vol. % = percentagem em volume ocupado pelo pico tridimensional correspondente a cada composto e calculado pelo software do equipamento, usado aqui como forma semi-quantitativa de inferir a concentração aproximada de cada composto na amostra; IR calc = índice de retenção calculado para cada composto; IR liter. = índice de retenção encontrado na literatura para o composto tentativamente identificado; Δ IR = IR liter. - IR calc.