Caracterização de fenóis no bio-óleo da pirólise de caroço de pêssgo por GC/MS e GC×GC/TOFMS

Marcelo Vieira Migliorini¹, Maria Silvana Aranda Moraes¹, Maria Elisabete Machado¹,
Elina Bastos Caramão^{1,2*}

¹Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, Cep 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil

²Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente – INCT E&A, Salvador, BA, Brazil
e-mail: elina@ufrgs.br

Resumo

Neste trabalho analisou-se o bio-óleo produzido pela pirólise de caroços de pêssgo usando 1D-GC/qMS (cromatografia gasosa monodimensional acoplada a espectrometria de massa quadrupolar) e GC×GC/TOFMS (cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massa por tempo de voo). Por 1D-GC/qMS foram identificados tentativamente 51 compostos e, por CG×GC/TOFMS, 207 compostos. As classes identificadas em ambas as técnicas foram alcoóis, aldeídos, anidridos, cetonas, ésteres, éteres e fenóis. Entretanto, as classes de ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos e derivados de açúcar foram identificadas apenas na CG×GC/TOFMS, que se mostrou a técnica mais eficiente para esse tipo de análise. Os fenóis foram os compostos majoritários, tendo-se obtido uma distribuição estruturada no espaço bidimensional, o que facilitou a separação/identificação de pelo menos três subclasses de fenóis: alquil monofenóis, alquil metóxi fenóis e alquil benzenodióis. A caracterização mostrou que o bio-óleo pode ser uma fonte potencial de matéria-prima para a indústria química.

Palavras-chave

Caroços de pêssgo; pirólise; cromatografia gasosa monodimensional; cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

Characterization of phenols in bio-oil from the pyrolysis of peach core by GC/MS e GC×GC/TOFMS

Abstract

In this paper it was analyzed the bio-oil produced by pyrolysis of peach endocarp using 1D-GC/qMS (one-dimensional gas chromatography coupled to mass spectrometry) and GC×GC/TOFMS (comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry). Were tentatively identified 51 compounds by 1D-GC/qMS and 207 compounds by GC×GC/TOFMS. The chemical classes identified in both techniques were alcohols, aldehydes, anhydrides, ketones, esters, ethers and phenols. However, the class of carboxylic acids, hydrocarbons and sugar derivatives were identified only

in CG×GC/TOFMS. Phenols were the major compounds and it was obtained structured distribution in the two-dimensional space which facilitated the separation/identification of, at least, three sub-classes of phenols: alkyl monophenols, methoxyphenols and benzenediols. The characterization showed that bio-oil may be a potential source of raw material for the chemical industry.

Keywords

Peach endocarp; pyrolysis; one-dimensional gas chromatography; comprehensive two dimensional gas chromatography.

1 Introdução

O aumento da utilização de combustíveis fósseis e a escassez das reservas, têm gerado a busca por diversas alternativas para substituir essa matriz energética, dentre as quais se destaca a biomassa^[1]. A biomassa pode ser obtida a partir de resíduos ou matérias-primas provenientes da biosfera como, por exemplo, resíduos agroindustriais^[2,3].

A tendência atual para a utilização da biomassa não considera o seu emprego prioritário como fonte de alimentação de fornos e caldeiras^[2,3] e sim para a obtenção de substâncias químicas de grande interesse, já que provenientes de matrizes renováveis, com baixos índices de enxofre e nitrogênio^[4-6].

Dentre as principais transformações da biomassa, uma metodologia bastante difundida para obtenção de compostos químicos é a pirólise^[7-10], que consiste na degradação térmica da biomassa na ausência de oxigênio. A pirólise leva à obtenção de três produtos principais: uma fração sólida de carvão residual (*char*) e cinzas; uma fração volátil composta por gases e substâncias orgânicas de baixo peso molecular; e uma fração líquida, constituída por água condensada durante o processo e uma fase orgânica semivolátil denominada bio-óleo^[11-15].

O bio-óleo é considerado uma mistura complexa de diferentes compostos contendo uma grande variedade de classes químicas^[16,17] resultantes do processo de despolimerização dos principais constituintes da biomassa: a celulose, a hemicelulose e a lignina^[16,18].

A caracterização dos compostos presentes no bio-óleo tem sido realizada por diferentes técnicas como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS)^[19-23], ressonância magnética nuclear (NMR)^[13,18,24] e análise elementar^[16]. Dentre essas técnicas, a GC/MS é a mais utilizada, porém ela apresenta algumas limitações para amostras complexas devido à coeluição de compostos, o que impossibilita uma correta identificação e posterior quantificação dos analitos^[25,26]. Para resolver esse problema são necessárias etapas de fracionamento antes da análise cromatográfica.

A GC×GC é uma técnica que apresenta algumas importantes vantagens quando comparada à 1D-GC, como significativo aumento de capacidade de pico, seletividade e sensibilidade, além de favorecer a ocorrência de estruturação na distribuição dos picos no espaço de separação, de acordo com a natureza da fase estacionária e da polaridade dos compostos presentes na amostra^[27]. A Figura 1 apresenta um esquema simplificado do processo de separação por GC×GC.

Na Figura 1a pode-se visualizar o sistema GC×GC, na Figura 1b têm-se três picos que coeluíram na primeira dimensão (1D). Na Figura 1c aparece a separação individual na 2D, onde o pico é fracionado e essas frações são dispostas lado a lado, e a Figura 1d representa o processo de reconstrução dos picos cromatográficos, usando *softwares* específicos, formando os diagramas de cores (bidimensionais e tridimensionais).

Figura 1 Representação do sistema GC×GC, geração e visualização de sinais cromatográficos; **(a)** sistema GC×GC; **(b)** três picos que coeluíram na primeira dimensão (1D); **(c)** separação individual na 2ªD, onde o pico é fracionado e disposto lado a lado; **(d)** representa, através do uso de softwares específicos, o processo de reconstrução dos picos cromatográficos através de diagramas bidimensionais e tridimensionais.

O emprego da GC×GC para análise de bio-óleo de diferentes origens ainda é pouco explorado^[28-34], entretanto ela apresenta um grande potencial para esse tipo de análise devido à complexidade da amostra.

Os compostos oxigenados obtidos de diferentes biomassas têm apresentado como constituintes principais os benzenodióis (derivados do catecol), furfural e metóxi fenóis (derivados do guaiacol), entre eles os fenóis representam um dos principais constituintes das amostras de bio-óleo originários da biomassa. De acordo com Amen-Chen^[35], fenóis substituídos por grupamentos metóxi são originários da lignina, enquanto os fenóis com mais de uma hidroxila são resultantes da celulose. Uma propriedade química dessa classe de compostos é que apresentam uma grande versatilidade de utilização como material de partida e como intermediários na produção de moléculas de maior complexidade, bem como a produção de resinas fenólicas.

O pêssego – *Prunus pérsica* (L.) – apresenta polpa branca e tem consistência fibrosa, servindo para conserva ou consumo in natura. Também é comercializado in natura como polpa congelada, como suco e para a fabricação de geléias e licores^[36]. No Brasil, o consumo anual per capita é de 700 g a 800 g de pêssego. Apenas no estado do Rio Grande do Sul foram produzidas 216.236 toneladas de pêssego no ano de 2009^[37]. Entretanto, à exceção de no preparo de conservas, em todos os demais empregos o endocarpio lenhoso (caroço) do pêssego é um resíduo do processamento, gerado em grandes quantidades e geralmente descartado em aterros de resíduos sólidos urbanos ou incinerado^[16,38,39]. Sabe-se que esses caroços são ricos em lignina^[35], entretanto não são aproveitados industrialmente.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar o bio-óleo obtido pela pirólise de caroços de pêssego usando técnicas cromatográficas: 1D-GC/

qMS (cromatografia gasosa monodimensional acoplada à espectrometria de massa com analisador do tipo quadrupolo) e GC×GC/TOFMS (cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massa por tempo de voo). A aplicação da GC×GC e a possibilidade de estruturação espacial dessa técnica permitiram que também fosse detalhada a composição dos fenóis presentes como classe majoritária na amostra.

2 Parte experimental

2.1 Preparo de amostra

As amostras de caroços de pêssego foram fornecidas pela indústria de conservas Schrann, localizada na cidade de Pelotas, estado do Rio Grande do Sul. Essas amostras foram trituradas com auxílio de um martelo comum para a separação do material lignocelulósico da amêndoa. Posteriormente, o resíduo lignocelulósico foi triturado em um moinho de facas (Ika 11 mill, Staufen, Alemanha) e peneirado utilizando-se a granulometria ≤ 50 mm.

2.2 Processo de pirólise

O equipamento de pirólise foi confeccionado no Instituto de Física da UFRGS: consiste em um forno vertical contendo um reator de quartzo tubular, apresentando dois controladores de temperatura e um medidor do fluxo de N_2 no sistema^[31]. As condições de pirólise foram baseadas em um planejamento experimental fatorial 2^3 desenvolvido em um trabalho anterior^[31], sendo aqui aplicadas as melhores condições obtidas: 7,0 g do resíduo lignocelulósico previamente triturado em forno aquecido da temperatura ambiente até 700 °C, mantido nessa temperatura por 5 min, com taxa de aquecimento de 60 °C.min⁻¹. O gás de arraste utilizado

foi N_2 , (pureza > 99,999%, Linde Gases, Canoas, RS, Brasil), com fluxo de 1,0 L min⁻¹. Os produtos líquidos obtidos (bio-óleo e água) foram submetidos à uma separação líquido-líquido (LLE), utilizando-se 3 mL de diclorometano bidestilado, grau P.A (VETEC, Duque de Caxias, RJ, Brasil). Após esse procedimento ter sido repetido por três vezes, adicionou-se 5 g de sulfato de sódio anidro (VETEC, Duque de Caxias, RJ, Brasil) ao extrato orgânico, a fim de se remover a umidade residual, sendo o diclorometano evaporado em capela sob fluxo de N_2 .

O rendimento do processo foi calculado a partir da massa de bio-óleo seca em relação à massa de resíduo lignocelulósico introduzida no reator pirolítico, de acordo com a equação:

$$\frac{\text{massa de bio-óleo obtido no processo}}{\text{massa de biomassa utilizada no processo}} \cdot 100\% = \text{rendimento \%} \quad (1)$$

Soluções de 5 mg L⁻¹ de bio-óleo em diclorometano foram preparadas e na sequência analisadas por 1D-GC/MS e GC×GC/TOF-MS.

2.3 Análises cromatográficas

2.3.1 Cromatografia gasosa monodimensional (1D-GC/qMS)

As análises cromatográficas por GC/MS foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu QP 2010 equipado com um detector de massa com analisador do tipo quadrupolo. Empregou-se uma coluna capilar OV-5 (5% difenil – 95% dimetil-siloxano, Ohio Valley, CA, Estados Unidos), com comprimento de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura da fase estacionária. Hélio (He) foi empregado como gás de arraste com fluxo de 1 mL min⁻¹ (pureza > 99,999%, Linde Gases, Canoas, RS, Brasil). A temperatura do injetor e interface foi de 280 °C; o volume de amostra inje-

tada, de 1,0 µL com razão de split 1:50; a energia de ionização por elétrons, 70 eV e a faixa de aquisição dos espectros de massa, de 45 a 500 Daltons. A programação de temperatura iniciou a 50 °C por 2 min, elevando-se até 190 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹, e, posteriormente, de até 280 °C a 5 °C min⁻¹, mantendo-se nessa temperatura por 10 min. Os compostos encontrados na amostra de bio-óleo foram identificados tentativamente por comparação dos espectros de massa, utilizando-se como referência a biblioteca de espectros do equipamento (Wiley Mass Spectra Library MS 6th edition), com um mínimo de similaridade de 80%.

2.3.2 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC/TOFMS)

As análises via GC×GC foram realizadas em um equipamento Pegasus 4D LECO, que consiste em um cromatógrafo Agilent 6890N equipado com detector de espectrometria de massa por tempo de voo (TOFMS), utilizandoum amostrador automático Combi PAL e um modulador térmico de dois estágios com quatro jatos de nitrogênio (LECO, St. Joseph, MI, EUA). O período de modulação utilizado foi de 9 s; com a temperatura do modulador de 35 °C; energia de ionização de 70 eV; faixa de massa de íons adquiridos de 50 a 500 Daltons, com uma frequência de aquisição de dados de 100 Hz; a voltagem do detector foi de -1.574 V; a temperatura da linha de transferência e do injetor foi de 280 °C; o volume de injeção, de 1 µL; e o modo de injeção split com uma razão de split de 1:10. Foi utilizado um conjunto convencional de colunas que apresenta na ¹D a mesma coluna usada na 1D-GC; e, na ²D, uma DB-17 (50% fenil-polidimetilsiloxano, PDMS) de 2,05 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme polimérico. A programação de temperatura do

forno foi a mesma usada na 1D-GC. A diferença de temperatura entre os fornos da primeira e da segunda dimensão foi de 20 °C. O *software* utilizado na aquisição dos dados e no processamento foi o ChromaTof versão 3.32, a biblioteca, a NIST 05 e os compostos foram identificados tentativamente seguindo os mesmos critérios utilizados na análise obtida por GC/qMS. Os compostos foram considerados identificados tentativamente por não se terem empregado padrões cromatográficos e/ou índices de retenção.

3 Resultados e discussão

3.1 Rendimento do processo de pirólise

O processo de pirólise apresentou um rendimento em massa de bio-óleo de 32,4% –valores semelhantes foram encontrados em diferentes biomassas, como no trabalho de Shurong Wang et al.^[39], com rendimento de 37%. Mei-Kuei Lee^[40], utilizando capim-elefante, obteve rendimentos entre 12% a 35%. Moraes e colaboradores^[31] empregaram como matéria-prima casca de arroz e obtiveram rendimento de 27,3%.

3.2 Análise por 1D-GC/qMS e GC×GC/TOFMS

Na Figura 2 pode-se observar os cromatogramas obtidos por 1D-GC/qMS (Figura 2a) e GC×GC/TOFMS (Figura 2b), em que comparativamente estão representados, no diagrama de cores obtidos por GC×GC, os compostos identificados tentativamente pelo 1D-GC/qMS, de acordo com a Tabela 1. Os compostos identificados tentativamente pela GC×GC/TOFMS estão apresentados na Tabela 2.

A identificação de compostos presentes em biomassas de diferentes origens tem sido realizada preferencialmente por 1D-GC/qMS. No que se refere ao pêssego, os trabalhos existentes

Figura 2 Cromatograma obtido por cromatografia gasosa monodimensional (a) e bidimensional abrangente (b) para a amostra de bio-óleo de caroço de pêssgo com os compostos identificados via 1D-GC/qMS.

Tabela 1 Compostos tentativamente identificados na amostra de bio-óleo de caroço de pêssgo através da 1D-GC/qMS.

Pico	t _R	Identificação	Fórmula	% área	Classe
1	3,55	Anidrido Propanóico	C ₆ H ₁₀ O ₃	1,52	anidrido
2	3,77	Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	1,06	aldeído
3	4,74	Furfural	C₅H₄O₂	6,68	aldeído
4	5,17	Furanometanol	C ₅ H ₆ O ₂	0,97	alcool
5	5,28	Butanal	C ₄ H ₈ O	0,65	aldeído
6	5,49	Acetóxi Propanona	C ₅ H ₈ O ₃	0,35	cetona
7	6,60	C1-Ciclopentenona	C ₆ H ₈ O	0,69	cetona
8	6,74	Ciclohexenol	C ₆ H ₁₀ O	1,48	álcool
9	7,17	Hidróxi Ciclopentenona	C ₅ H ₆ O ₂	1,58	cetona
10	8,49	C1-Furfural	C ₆ H ₆ O ₂	1,14	aldeído
11	8,60	Heptenol	C ₇ H ₁₄ O	0,71	álcool
12	9,09	Fenol	C ₆ H ₆ O	1,73	fenol
13	10,93	C1-Hidróxi Ciclopentenona	C ₆ H ₈ O ₂	1,59	cetona
14	11,43	C2-Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O	0,37	cetona

Tabela 1 Continuação...

Pico	t _R	Identificação	Fórmula	% área	Classe
15	11,87	Hidróxi Benzaldeído	C ₇ H ₆ O ₂	0,46	aldeído
16	12,17	C1-Fenol	C ₇ H ₈ O	1,40	fenol
17	13,15	C1-Fenol	C ₇ H ₈ O	2,22	fenol
18	13,70	Metóxi Fenol (guaiacol)	C₇H₈O₂	8,50	fenol
19	14,75	C1-Hidróxi Piranona	C ₆ H ₆ O ₃	0,26	cetona
20	14,99	C2-Hidróxi Ciclopentenona	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,23	cetona
21	16,52	C2-Fenol	C ₈ H ₁₀ O	0,85	fenol
22	16,99	Metóxi Benzaldeído	C ₈ H ₈ O ₂	0,24	aldeído
23	17,35	C2-Fenol	C ₈ H ₁₀ O	0,39	fenol
24	17,55	C2-Fenol	C ₈ H ₁₀ O	0,33	fenol
25	18,53	Dimetóxi Benzeno	C₈H₁₀O₂	11,02	éter
26	18,62	Benzenodiol	C ₆ H ₆ O ₂	5,02	fenol
27	20,25	C1-Hidróxi Furfural	C ₆ H ₆ O ₃	1,29	aldeído
28	20,70	C2-Metóxi Benzeno	C ₉ H ₁₂ O	0,41	éter
29	21,50	Metóxi Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₃	1,26	fenol
30	21,61	C1-Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₂	1,98	fenol
31	22,49	C2-Metóxi Fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	5,39	fenol
32	23,03	C1-Benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₂	3,40	fenol
33	24,18	Metóxi Vinil Fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	3,13	fenol
34	26,12	Metóxi Propenil Fenol (Eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2,16	fenol
35	26,24	C3-Metóxi Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0,39	fenol
36	26,56	C3-Metóxi Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1,43	fenol
37	27,28	C2-Benzenodiol	C ₈ H ₁₀ O ₂	1,77	fenol
38	28,03	Hidróxi Metóxi Benzaldeído (Vanilina)	C ₈ H ₈ O ₃	2,48	aldeído
39	28,41	Metóxi Propenil Fenol (Eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1,37	fenol
40	30,10	Trimetóxi Benzeno	C ₉ H ₁₂ O ₃	4,80	éter
41	30,36	Metóxi Propenil Fenol (Eugenol)	C₁₀H₁₂O₂	5,56	fenol
42	31,79	Hidróxi Metóxi Acetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₃	1,31	cetona
43	33,13	Hidróxi Metóxi Benzoado de Metila	C ₉ H ₁₀ O ₄	0,52	éster
44	33,38	Dihidróxi Metóxi Acetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₄	1,60	cetona
45	33,56	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1,98	cetona
46	35,86	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	0,38	cetona
47	35,98	Hidróxi Metóxi Acetofenona	C ₉ H ₁₀ O ₃	0,34	cetona
48	38,50	Dimetóxi Propenil Fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,42	fenol
49	38,81	Dimetóxi Hidróxi Benzaldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	0,71	aldeído
50	40,56	Dimetóxi Propenil Fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	2,13	fenol
51	41,74	Hidróxi Metóxi Fenil Propenal	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	2,30	aldeído

Tabela 2 Compostos tentativamente identificados na amostra de bio-óleo de caroço de pêssgo por GCxGC/TOFMS.

1t_R	2t_R	Identificação	Fórmula	% área	Classe
6,4	2,7	Ácido Butenóico	$C_4H_8O_2$	0,12	ácido
6,8	2,9	Hidróxi Propanona	$C_3H_6O_2$	0,78	cetona
7,0	3,8	Hidróxi Butanona	$C_4H_8O_2$	0,71	cetona
7,6	3,0	Ácido Butenóico	$C_4H_6O_3$	0,30	ácido
7,6	5,1	Butanodial	$C_4H_6O_2$	0,82	aldeído
7,9	3,1	Ácido Butenóico - isômero 1	$C_4H_6O_2$	0,16	ácido
7,9	4,1	Ciclopentanona	C_5H_8O	0,16	cetona
7,9	4,5	Anidrido Acético	$C_4H_6O_3$	4,93	anidrido
8,6	3,7	Hidróxi Pentanona	$C_5H_{10}O_2$	0,05	cetona
9,1	4,4	Furfural - isômero 1	$C_5H_4O_2$	0,17	aldeído
9,5	3,5	Ácido Butenóico - isômero 2	$C_4H_6O_2$	0,25	ácido
9,7	4,6	Furanodiona	$C_4H_2O_3$	0,10	cetona
9,7	4,3	Tetrahydro Furanometanol	$C_5H_{10}O_2$	0,64	álcool
9,7	5,1	Ciclopentenona	C_5H_6O	2,83	cetona
9,7	4,8	Furfural - isômero 2	$C_5H_4O_2$	8,87	aldeído
9,8	3,8	Hexenona	$C_6H_{10}O$	0,02	cetona
10,1	3,0	Ácido Pentanóico	$C_5H_{10}O_2$	0,09	ácido
10,1	3,9	Pentanodiona	$C_5H_8O_2$	0,09	cetona
10,1	4,0	C1-Ciclopentanona - isômero 1	$C_6H_{10}O$	0,09	cetona
10,3	4,6	Butanodiona - isômero 1	$C_4H_6O_2$	0,25	cetona
10,6	4,1	C1-Ciclopentanona - isômero 2	$C_6H_{10}O$	0,01	cetona
10,9	4,7	Propanoato de Metila	$C_4H_6O_2$	0,11	éster
10,9	4,3	Furanometanol	$C_5H_6O_2$	1,41	álcool
11,0	3,5	C2-Benzeno - isômero 1	C_8H_{10}	0,02	HC
11,0	5,3	Butanona	C_4H_8O	1,33	cetona
11,5	3,4	C2-Benzeno - isômero 2	C_8H_{10}	0,02	HC
11,5	4,9	C1-Furanona - isômero 1	$C_5H_6O_2$	2,55	cetona
11,9	3,3	Ácido Pentanóico - isômero 1	$C_5H_8O_2$	0,03	ácido
12,1	4,7	Hexadienal	C_6H_8O	0,31	aldeído
12,2	3,2	Ácido Pentanóico	$C_5H_{10}O_2$	0,04	ácido
12,2	5,5	Ciclopentenodiona	$C_5H_4O_2$	0,12	cetona
12,4	5,0	Dihidro Piranona - isômero 1	$C_5H_8O_2$	0,13	cetona
13,0	5,6	Ácido Oxi Tetrahydro Furano Carboxílico	$C_5H_6O_4$	0,15	ácido
13,3	5,5	Dihidro Piranona - isômero 2	$C_5H_6O_2$	0,11	cetona
13,4	4,4	Formiato de Furfurila	$C_6H_6O_3$	0,03	éster
13,4	4,9	C1-Ciclopentenona - isômero 3	C_6H_8O	0,94	cetona
13,6	4,9	Furanil Etanona	$C_6H_6O_2$	0,59	cetona
13,7	4,8	C1-Furfural - isômero 1	$C_6H_6O_2$	0,21	aldeído

Tabela 2 Continuação...

$1^{\circ}t_R$	$2^{\circ}t_R$	Identificação	Fórmula	% área	Classe
13,7	7,0	Dihidrofuranona	$C_4H_6O_2$	0,47	cetona
13,7	7,2	Furanona	$C_4H_4O_2$	1,75	cetona
13,9	3,5	Ácido Pentanóico - isômero 2	$C_5H_8O_2$	0,06	ácido
14,2	3,6	Ácido Pentanóico - isômero 3	$C_5H_8O_2$	0,07	ácido
14,3	3,9	Butanodiona - isômero 2	$C_4H_6O_2$	0,02	cetona
14,3	5,2	Ciclopentanodiona	$C_5H_6O_2$	1,95	cetona
14,5	4,7	C1-Furfural - isômero 2	$C_6H_6O_2$	0,01	aldeído
14,8	5,3	Ciclohexenona	C_6H_8O	0,22	cetona
14,8	5,2	Hexanodiona	$C_6H_{10}O_2$	0,23	cetona
15,1	6,3	C1-Furanona - isômero 2	$C_5H_6O_2$	0,49	cetona
15,5	3,2	Ácido Hexanóico - isômero 1	$C_6H_{12}O_2$	0,05	ácido
15,5	4,5	C2-Ciclopentenona - isômero 1	$C_7H_{10}O$	0,06	cetona
15,5	6,0	C1-Furanodiona	$C_5H_4O_3$	0,08	cetona
16,0	6,2	C1-Dihidrofuranona	$C_5H_8O_2$	0,02	cetona
16,4	5,1	Benzaldeído	C_7H_6O	0,04	aldeído
16,4	5,2	C1-Furfural - isômero 3	$C_6H_6O_2$	0,86	aldeído
16,6	5,5	C1-Ciclopentenona - isômero 4	C_6H_8O	0,84	cetona
17,0	6,6	C1-Furanona - isômero 3	$C_5H_6O_2$	0,47	cetona
17,2	5,0	Furoato de Metila - isômero 1	$C_6H_6O_3$	0,10	éster
17,5	3,3	Ácido Hexanóico - isômero 2	$C_6H_{12}O_2$	0,01	ácido
17,5	4,5	Fenol	C_6H_6O	1,67	fenol
17,8	5,9	Ciclohexenodiona - isômero 1	$C_6H_6O_2$	0,04	cetona
18,1	4,9	C2-Ciclopentenona - isômero 2	$C_7H_{10}O$	0,25	cetona
18,2	6,9	Hidróxi Dihidro Furanona - isômero 1	$C_4H_6O_3$	0,07	cetona
18,2	4,7	Benzofurano	C_8H_6O	0,08	éter
18,2	4,6	Acetato de Furfurila	$C_7H_8O_3$	0,09	éster
18,4	5,2	Ciclohexanodiona - isômero 2	$C_6H_8O_2$	0,03	cetona
19,0	4,8	Furanil Propanona	$C_7H_8O_2$	0,20	cetona
19,3	5,7	Ciclopentanotriona	$C_5H_4O_3$	0,13	cetona
19,6	4,3	C2-Metóxi Benzeno - isômero 1	$C_8H_{10}O$	0,03	éter
19,7	5,3	C1-Ciclopentanodiona	$C_6H_8O_2$	1,85	cetona
20,2	4,4	C2-Furano	C_6H_8O	0,03	éter
20,2	6,0	C2-Furanodiona	$C_6H_6O_3$	0,06	cetona
20,3	6,1	C2-Furanona - isômero 1	$C_6H_8O_2$	0,03	cetona
20,3	5,2	C2-Ciclopentenona - isômero 1	$C_7H_{10}O$	0,35	cetona
20,8	5,2	Hidróxi Benzaldeído - isômero 1	$C_7H_6O_2$	0,25	aldeído
20,8	7,2	C1-Furanona - isômero 4	$C_5H_6O_2$	0,31	cetona
20,9	5,3	Benzeno Acetaldeído	C_8H_8O	0,06	aldeído
21,2	4,6	Hexanodiona	$C_6H_{10}O_2$	0,26	cetona

Tabela 2 Continuação...

¹ t _R	² t _R	Identificação	Fórmula	% área	Classe
21,2	4,7	C1-Fenol - isômero 1	C₇H₈O	1,02	fenol
21,5	4,9	Acetato de Fenila	C ₈ H ₈ O ₂	0,18	éster
21,7	6,5	Metanol Dihidro Furanona	C ₅ H ₈ O ₃	0,29	cetona
22,0	5,3	Fenil Etanona (Acetofenona)	C ₈ H ₈ O	0,03	cetona
22,0	4,6	Ácido Furano Carboxílico	C ₅ H ₄ O ₃	0,13	ácido
22,1	5,1	C1-Benzaldeído	C ₈ H ₈ O	0,02	aldeído
22,3	4,8	C2-Hidróxi Ciclopentenona - isômero 1	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,12	cetona
22,4	5,5	C2-Ciclopentenona - isômero 2	C ₇ H ₁₀ O	0,12	cetona
22,4	4,6	C1-Fenol - isômero 2	C₇H₈O	1,55	fenol
22,6	3,4	Ácido Heptanóico	C ₇ H ₁₄ O ₂	0,01	ácido
22,6	6,5	C2-Dihidro Furanona	C ₆ H ₈ O ₂	0,12	cetona
22,7	5,7	Furoato de Metila - isômero 2	C ₆ H ₆ O ₃	0,50	éster
23,0	5,5	C2-Hidróxi Furanona	C ₆ H ₈ O ₃	0,48	cetona
23,0	5,2	Metóxi Fenol - isômero 1	C₇H₈O₂	4,96	fenol
23,3	5,5	Octenona	C ₈ H ₁₄ O	0,07	cetona
23,9	6,7	C2-Furanona - isômero 2	C ₆ H ₈ O ₂	0,04	cetona
23,9	4,7	Fenil Propenal (Cinamalaldeído)	C ₉ H ₈ O	0,08	aldeído
24,1	4,8	C2-Fenol - isômero 1	C ₈ H ₁₀ O	0,22	fenol
24,2	6,8	Levoglucosanona	C ₆ H ₆ O ₃	0,01	açúcar
24,2	4,7	C1-Benzofurano	C ₉ H ₈ O	0,29	éter
24,4	5,6	C2-Ciclohexenona	C ₈ H ₁₂ O	0,01	cetona
24,5	5,0	C2-Hidróxi Ciclopentenona - isômero 2	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,20	cetona
24,8	4,3	C2-Metóxi Benzeno - isômero 2	C ₉ H ₁₂ O	0,01	éter
25,1	5,1	C2-Furfural	C ₇ H ₈ O ₂	0,05	aldeído
25,3	7,5	Acetil Dihidro Furanona	C ₆ H ₈ O ₃	0,05	cetona
25,6	4,3	Metóxi Fenol - isômero 2	C ₇ H ₈ O ₂	0,02	fenol
25,6	4,9	C1-Hidróxi Benzaldeído - isômero 1	C ₈ H ₈ O ₂	0,03	aldeído
25,6	4,6	C2-Fenol - isômero 2	C ₈ H ₁₀ O	0,08	fenol
26,0	6,7	C2-Piranona	C ₇ H ₈ O ₂	0,02	cetona
26,0	5,4	Dimetóxi Benzeno	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,07	éter
26,2	4,7	C2-Fenol - isômero 3	C ₈ H ₁₀ O	0,66	fenol
26,6	5,1	C1-Hidróxi Benzaldeído - isômero 2	C ₈ H ₈ O ₂	0,07	aldeído
26,8	5,4	Hidróxi Acetofenona - isômero 1	C ₈ H ₈ O ₂	0,02	cetona
26,8	4,7	Ácido Benzoico	C ₇ H ₆ O ₂	0,46	ácido
26,9	5,5	Dihidróxi Benzaldeído	C ₇ H ₆ O ₃	0,20	aldeído
27,1	4,7	C2-Fenol - isômero 4	C ₈ H ₁₀ O	0,21	fenol
27,4	3,5	Ácido Octanóico	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,01	ácido
27,4	5,2	C1-Acetofenona	C ₉ H ₁₀ O	0,12	cetona
27,5	4,9	C2-Fenol - isômero 5	C ₈ H ₁₀ O	0,50	fenol

Tabela 2 Continuação...

$1^{\circ}t_R$	$2^{\circ}t_R$	Identificação	Fórmula	% área	Classe
27,5	5,0	C1-Metóxi Fenol - isômero 1	$C_8H_{10}O_2$	0,50	fenol
27,8	5,3	C1-Dihidróxi Piranona	$C_6H_6O_4$	0,27	cetona
28,0	4,8	C3-Fenol - isômero 1	$C_9H_{12}O$	0,02	fenol
28,0	5,4	Naftaleno	$C_{10}H_8$	0,06	HC
28,3	4,2	C3-Metóxi Benzeno	$C_{10}H_{14}O$	0,01	éter
28,3	7,9	Hidróxi Dihidro Furanona - isômero 2	$C_5H_8O_3$	0,16	cetona
28,3	5,1	C1-Metóxi Fenol - isômero 2	$C_8H_{10}O_2$	5,28	fenol
28,4	3,5	Hidróxi Metóxi Acetofenona - isômero 1	$C_9H_{10}O_3$	0,05	cetona
28,4	5,3	Benzenodiol	$C_6H_6O_2$	0,79	fenol
28,7	4,7	C2-Benzofurano - isômero 1	$C_{10}H_{10}O$	0,01	éter
28,7	5,4	Octanona	$C_8H_{16}O$	0,15	cetona
29,0	4,7	C3-Fenol - isômero 2	$C_9H_{12}O$	0,16	fenol
29,5	4,7	C2-Benzofurano - isômero 2	$C_{10}H_{10}O$	0,06	éter
29,5	6,6	Dianidro Glucopirranose	$C_6H_8O_4$	0,47	açúcar
29,6	5,1	Dihidro Benzofurano	C_8H_8O	0,08	éter
29,8	6,3	C1-Metóxi Fenol - isômero 3	$C_8H_{10}O_2$	0,01	fenol
29,8	4,6	C3-Fenol - isômero 3	$C_9H_{12}O$	0,03	fenol
29,9	5,6	Propóxi Fenol	$C_9H_{12}O_2$	0,16	fenol
30,1	4,6	C3-Fenol - isômero 4	$C_9H_{12}O$	0,14	fenol
30,1	5,5	Metóxi Fenol	$C_7H_8O_2$	0,16	fenol
30,1	6,8	Anidro Manosano	$C_6H_8O_4$	0,98	açúcar
30,1	6,7	Hidróxi Metil Furfural	$C_6H_6O_3$	1,03	aldeído
30,2	5,0	C3-Fenol - isômero 5	$C_9H_{12}O$	0,02	fenol
30,5	5,7	Bifurano	$C_8H_6O_2$	0,11	éter
30,5	4,7	C3-Fenol - isômero 6	$C_9H_{12}O$	0,18	fenol
30,5	5,1	C1-Dimetóxi Benzeno - isômero 1	$C_9H_{12}O_2$	0,24	éter
31,1	5,0	C4-Fenol - isômero 1	$C_{10}H_{14}O$	0,14	fenol
31,3	5,9	Metóxi Benzenodiol	$C_7H_8O_3$	1,03	fenol
31,4	5,0	C2-Metóxi Fenol - isômero 1	$C_9H_{12}O_2$	0,03	fenol
31,4	4,7	C3-Fenol - isômero 7	$C_9H_{12}O$	0,08	fenol
31,4	5,3	C1-Benzenodiol - isômero 1	$C_7H_8O_2$	0,89	fenol
31,6	4,7	C3-Fenol - isômero 8	$C_9H_{12}O$	0,04	fenol
31,6	4,9	C1-Dimetóxi Benzeno - isômero 2	$C_9H_{12}O_2$	0,08	éter
31,7	5,7	Metóxi Benzofurano	$C_9H_8O_2$	0,17	éter
31,9	5,0	C1-Dimetóxi Benzeno - isômero 3	$C_9H_{12}O_2$	0,04	éter
32,2	6,1	Etóxi Fenol	$C_8H_{10}O_2$	0,02	fenol
32,2	5,6	Dihidróxi Acetofenona	$C_8H_8O_3$	0,25	cetona
32,3	4,9	C2-Metóxi Fenol - isômero 2	$C_9H_{12}O_2$	3,56	fenol
32,5	4,7	C4-Fenol - isômero 2	$C_{10}H_{14}O$	0,01	fenol

Tabela 2 Continuação...

1t_R	2t_R	Identificação	Fórmula	% área	Classe
32,8	5,3	C1-Benzenodiol - isômero 2	C₇H₈O₂	2,29	fenol
33,2	5,3	C1-Naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	0,03	HC
33,8	4,7	C4-Fenol - isômero 3	C ₁₀ H ₁₄ O	0,04	fenol
33,8	5,9	Hidróxi Benzaldeído - isômero 2	C ₇ H ₆ O ₂	0,04	aldeído
33,8	6,1	C1-Ácido Furano Carboxílico	C ₆ H ₆ O ₃	0,09	ácido
34,0	4,7	C2-Dihidro Indanona	C ₁₁ H ₁₂ O	0,04	cetona
34,0	5,3	Metóxi Vinil Fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0,87	fenol
34,4	5,0	C2-Dimetóxi Benzeno - isômero 1	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0,05	éter
34,6	5,6	C1-Benzenodiol - isômero 3	C ₇ H ₈ O ₂	0,04	fenol
34,6	4,7	C4-Fenol - isômero 4	C ₁₀ H ₁₄ O	0,16	fenol
35,2	5,6	C1-Hidróxi Benzofurano	C ₉ H ₈ O ₂	0,05	éter
35,2	5,6	Indanol - isômero 1	C ₉ H ₁₀ O	0,09	fenol
35,3	5,2	Indanol - isômero 2	C ₉ H ₁₀ O	0,11	fenol
35,5	7,8	Benzofuranona	C ₈ H ₆ O ₂	0,02	cetona
35,5	4,8	C3-Metóxi Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0,05	fenol
35,6	5,8	C1-Benzeno Dicarboxialdeído	C ₉ H ₈ O ₂	0,03	aldeído
35,6	5,4	C2-Benzenodiol - isômero 1	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,36	fenol
35,6	6,2	Dimetóxi Fenol	C₈H₁₀O₃	3,14	fenol
35,8	6,4	Hidróxi Indanona	C ₉ H ₈ O ₂	0,04	cetona
35,8	5,1	Metóxi Propenil Fenol	C₁₀H₁₂O₂	1,07	fenol
35,9	4,8	C2-Dimetóxi Benzeno - isômero 2	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0,21	éter
36,2	6,2	Hidróxi Benzaldeído - isômero 3	C ₇ H ₆ O ₂	0,11	aldeído
36,2	4,8	C3-Metóxi Fenol - isômero 1	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0,57	fenol
37,0	5,6	C2-Benzenodiol - isômero 2	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,22	fenol
37,0	5,3	C2-Benzenodiol - isômero 3	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,70	fenol
37,7	6,2	Hidróxi Acetofenona - isômero 2	C ₈ H ₈ O ₂	0,13	cetona
37,7	6,8	Hidróxi Metóxi Benzaldeído (Vanilina)	C₈H₈O₃	1,43	aldeído
37,9	5,4	C1-Trimetóxi Benzeno	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	0,04	éter
38,0	6,0	Acetil Dianidro Talopirranose	C ₈ H ₁₀ O ₅	0,12	açúcar
38,0	5,5	C2-Benzenodiol - isômero 4	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,13	fenol
38,2	5,8	C1-Benzeno Dicarboxialdeído	C ₉ H ₈ O ₂	0,04	aldeído
38,6	5,2	C3-Benzaldeído	C ₁₀ H ₁₂ O	0,05	aldeído
38,6	5,3	C2-Dihidro Benzofuranol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0,06	fenol
38,9	5,8	Hidróxi Benzoato de Metila	C ₈ H ₈ O ₃	0,02	éster
38,9	4,7	C4-Metóxi Fenol	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0,03	fenol
39,5	5,7	Trihidróxi Acetofenona	C ₈ H ₈ O ₄	0,12	cetona
39,7	6,0	Trimetóxi Benzeno	C₉H₁₂O₃	3,07	éter
40,0	5,4	Metóxi Propenil Fenol	C₁₀H₁₂O₂	2,93	fenol
40,1	6,6	C3-Metóxi Fenol - isômero 2	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0,20	fenol

Tabela 2 Continuação...

1°_R	2°_R	Identificação	Fórmula	% área	Classe
41,3	6,7	Hidróxi Metóxi Acetofenona	$C_9H_{10}O_3$	0,86	cetona
41,5	7,8	Levoglicosano	$C_6H_{10}O_5$	0,07	açúcar
42,7	7,6	Dihidro Hidróxi Benzopiranona	$C_9H_8O_3$	0,04	cetona
43,0	6,7	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	$C_{10}H_{12}O_3$	1,13	cetona
43,0	6,7	Hidróxi Metóxi Fenil Propanona	$C_{10}H_{12}O_3$	1,13	cetona
43,9	5,2	C3-Dimetóxi Propenil Benzeno	$C_{11}H_{14}O_2$	0,04	éter
44,2	5,4	C4-Benzofuranona	$C_{12}H_{14}O_2$	0,02	cetona
44,2	6,5	Ácido Hidróxi Metóxi Benzoico	$C_8H_8O_4$	0,43	ácido
44,5	6,1	Dimetóxi Acetofenona	$C_{10}H_{12}O_3$	0,25	cetona
44,6	5,9	C2-Ácido Benzoico	$C_9H_{10}O_2$	0,07	ácido
44,8	6,7	Hidróxi Metóxi Propenil Fenol	$C_{10}H_{12}O_3$	0,23	fenol
45,1	6,4	Hidróxi Metóxi Acetofenona - isômero 2	$C_9H_{10}O_4$	0,14	cetona
45,8	5,9	Dimetóxi Propenil Fenol - isômero 1	$C_{11}H_{14}O_3$	0,28	fenol
47,6	6,5	Ácido Hidróxi Metóxi Benzenoacético	$C_9H_{10}O_4$	0,60	ácido
48,1	7,5	Hidróxi Dimetóxi Benzaldeído	$C_9H_{10}O_4$	0,41	aldeído
48,2	6,9	Metóxi Naftalenol	$C_{11}H_{10}O_2$	0,07	fenol
49,4	6,1	C3-Metóxi Fenol - isômero 1	$C_{10}H_{10}O_5$	0,10	fenol
49,7	6,1	Dimetóxi Propenil Fenol - isômero 2	$C_{11}H_{14}O_3$	0,74	fenol
50,6	7,3	Hidróxi Dimetóxi Acetofenona	$C_{10}H_{12}O_4$	0,27	cetona
50,8	7,3	Hidróxi Metóxi Cinamaldeído	$C_{10}H_{10}O_3$	1,33	aldeído
52,0	6,7	Dimetóxi Naftaleno	$C_{12}H_{12}O_2$	0,02	éter
53,3	6,8	Ácido Hidróxi Dimetóxi Benzoico	$C_9H_{10}O_5$	0,08	ácido
58,1	6,0	Hidróxi Dimetóxi Cinamaldeído	$C_{11}H_{12}O_4$	0,27	aldeído
65,5	5,8	C3-Metóxi Fenol - isômero 1	$C_{10}H_{14}O_2$	0,10	fenol
66,5	5,6	C3-Metóxi Fenol - isômero 2	$C_{10}H_{14}O_2$	0,02	fenol
67,4	5,5	C3-Metóxi Fenol - isômero 3	$C_{10}H_{14}O_2$	0,03	fenol

citam a obtenção do bio-óleo a partir da polpa, a exemplo do trabalho de Ozbay et al.^[16], que obtiveram um rendimento de bio-óleo de 18,4% e identificaram tentativamente 22 compostos, entre eles compostos oxigenados, aromáticos, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos lineares.

No bio-óleo obtido do caroço de pêssego foram identificados tentativamente pela 1D-GC/qMS 51 compostos (conforme pode ser visualizado na Tabela 1), agrupados de acordo com as classes químicas correspondentes (alcoóis, alde-

ídos, anidridos, cetonas, ésteres, éteres, fenóis). Uma análise semiquantitativa foi realizada considerando as áreas percentuais de cada composto: nela, o total de compostos identificados foi considerado de 100%.

A classe dos fenóis foi predominante na amostra do bio-óleo de caroço de pêssego, total de 50,3% de área, seguida da classe dos aldeídos (17,0%) e dos éteres (16,2%). Da mesma forma, o composto majoritário na amostra foi o dimetóxi benzeno, total de 11,02% de área, entretanto

o somatório referente à classe química dos éteres corresponde a 16,23%, com um número total de quatro compostos. O segundo composto majoritário foi o metóxi fenol (guaiacol), pertencente à classe dos fenóis, com área percentual de 8,5%. É interessante destacar que o composto majoritário pode ser considerado um derivado do metóxi fenol pela metilação da sua oxidrila. Dessa forma, esse fenol pode ser considerado o principal produto da pirólise do caroço de pêssego.

Tendo em vista o potencial da GC×GC/TOFMS para análise de amostras complexas bem como para melhor separação de compostos no espaço bidimensional, quando comparada à 1D-GC, essa foi aplicada ao bio-óleo em estudo. Nos resultados obtidos, visualizados na Tabela 2, foram identificados tentativamente 207 compostos. Quando comparadas à análise por 1D-GC/qMS, observou-se que as mesmas classes de compostos foram identificadas, acrescidas de outras classes, como a dos ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos e açúcares. Observa-se clara superioridade da GC×GC/TOFMS, com número total de compostos identificados muito superior. Além disso, houve uma diminuição nos limites de detecção, o que se deve ao processo de modulação, que comprime a banda cromatográfica, aumentando a razão sinal/ruído antes da ocorrência de uma nova separação cromatográfica, na segunda dimensão, permitindo assim a identificação de compostos que apresentam área cromatográfica reduzida.

Para a identificação por tentativa de compostos pela GC×GC/TOFMS, o mesmo processo de classificação adotado na 1D-GC/qMS foi empregado. Na análise por GC×GC/TOFMS, verificou-se que a classe de compostos majoritária também foi a dos fenóis, perfazendo um total de 58 compostos, com somatório de área de 38,8%. Entretanto, comparando-se à 1D-GC/qMS, a área percentual dessa classe diminuiu 12% e o número de compostos aumentou 2,75 vezes. A hipótese de que coeluições levariam a

uma interpretação errônea dos resultados da 1D-GC é a mais aceitável para justificar essas diferenças. Várias situações de coeluição podem ser verificadas na Figura 2 e também na Tabela 2, com diversos compostos com tempo igual de retenção na primeira dimensão, porém tempo de retenção diferente na segunda dimensão.

A segunda classe com maior área percentual foi a das cetonas, com 26,7% de área e 73 compostos identificados tentativamente; pela 1D-GC, a área foi de 10,68% e o número de compostos, 12. Da mesma forma, observa-se que algumas cetonas coeluíram com outros compostos, como pode ser observado na Figura 2, como a ciclo pentenona, identificada apenas na GC×GC e que é separada na segunda dimensão do composto 1, o furfural. Utilizando a técnica 1D-GC/qMS não foi possível a identificação dessa cetona, mascarada pela presença do furfural.

Verificou-se que o furfural foi majoritário na análise por GC×GC/TOFMS, com 8,87% de área, enquanto na análise via 1D-GC/qMS a área foi de 6,67%. O segundo composto majoritário na GC×GC/TOFMS foi o C1-metóxi fenol, com 5,28% de área, entretanto na 1D-GC/qMS esse composto não foi identificado, evidenciando a sua possível coeluição com outros compostos presentes na matriz. Em ambos os casos, fica evidente a superioridade da GC×GC na separação e identificação de compostos.

A Figura 3 representa uma comparação entre o número de compostos e a área percentual de cada classe química encontrado na amostra de bio-óleo de caroço de pêssego. Observa-se que quanto ao número de picos identificados não há dúvidas sobre a superioridade da técnica bidimensional, entretanto na análise das áreas percentuais ocorrem diferenças significativas, incluindo inversões, como no caso das cetonas e éteres. Como a medida semiquantitativa usada foi apenas o percentual em área, considerando-se a soma de todos os picos identificados e descon-

siderando-se os demais picos, as coeluições percebidas na 1D-GC são responsáveis por alguns compostos terem apresentado áreas percentuais maiores.

Figura 3 Gráfico comparativo das análises obtidas da amostra de bio-óleo de caroço de pêssgo: (a) número de compostos; (b) área, em %. Em preto – 1D-GC/qMS; em branco – GC×GC/TOFMS.

3.3 Caracterização dos compostos fenólicos através da utilização de GC×GC/TOF-MS

Tendo em vista a predominância da classe dos fenóis na amostra de bio-óleo de caroço de pêssgo, realizou-se um estudo mais detalhado da estruturação de suas subclasses por GC×GC/TOFMS.

Os fenóis encontrados na amostra de bio-óleo de caroço de pêssgo são provenientes da despolimerização da celulose e da lignina^[36]. Compostos fenólicos apresentam grande aplicação na produção de resinas fenólicas bem como na utilização como intermediários sintéticos^[36]. Através do cromatograma de íons totais e da análise detalhada da Tabela de picos geradas pelo *software* ChromaTOF, é possível obter uma identificação por tentativa dos fenóis presentes na amostra.

A Figura 4 mostra uma ampliação da região de eluição dos fenóis, onde se podem observar três regiões distintas correspondentes às subclasses dos mono-fenóis, benzenodióis e metóxi fenóis.

Pode-se verificar uma tendência à estruturação das três subclasses no espaço cromatográfico. Na parte inferior, circundado em amarelo,

Figura 4 Ampliação do diagrama de cores obtido através da análise via GC×GC/TOFMS; os círculos amarelos representam os mono-fenóis; círculos vermelhos, os benzenodióis; e círculos pretos, os metóxi fenóis. Obs. A letra C seguida de um número indica o número de carbonos na cadeia lateral.

encontram-se os derivados alquílicos dos fenóis mono-hidroxilados. A subclasse dos benzenodióis, circulada em vermelho na Figura 4, assim como os alquil fenóis, também apresentou uma tendência à estruturação linear dos compostos, entretanto foram identificados apenas os compostos de C_0 a C_2 .

Na mesma Figura 4, a subclasse dos metóxi fenóis está circulada em preto – esses compostos apresentaram um número maior de isômeros, incluindo os siringóis e eugenóis, além de terem 3 isômeros de posição entre os metóxi fenóis na alquilados (*orto*, *meta* e *para*), o que aumenta

naturalmente as possibilidades isoméricas. Por essa razão, a estruturação não é tão clara no espaço bidimensional para todos os derivados desta subclasse, à exceção dos derivados C_0 até C_4 .

Outra forma de melhor visualizar os compostos tentativamente identificados pela GCxGC/TOFMS é através de gráficos de dispersão construídos a partir do *software* Microsoft ExcelTM usando os tempos de retenção na primeira e na segunda dimensão como coordenadas de pontos no espaço bidimensional. A Figura 5 apresenta o gráfico de dispersão para as diferen-

Figura 5 Gráficos de dispersão para as diferentes subclasses dos fenóis presentes na amostra de bio-óleo de caroço de pêssgo: (a) todos os fenóis; (b) alquil mono-fenóis; (c) alquil benzenodióis; (d) alquil metóxi fenóis; (e) metóxi propenil fenóis (derivados do eugenol).

tes subclasses de fenóis identificadas. Observa-se uma melhor visualização dos dados empregando esse tipo de gráfico, uma vez que os interferentes não estão presentes, particularmente no caso dos metóxi fenóis (Figura 5d), na qual se vê na base do gráfico os derivados do guaiacol (*orto*-metóxi fenóis) e logo acima o outro isômero de posição (*meta*) e seus derivados aquilados. Na Figura 5e têm-se os derivados do metóxi propenil fenol (eugenol), apresentando também uma certa estruturação espacial.

4 Conclusão

A partir da análise do bio-óleo obtido de caroços de pêssego foi possível verificar o seu potencial como fonte de biomassa para a obtenção de compostos químicos de interesse ou substitutos/aditivos de combustíveis fósseis.

A GC×GC/TOFMS apresentou um potencial superior à 1D-GC/qMS com maior capacidade de picos, minimização das coeluições e uma maior sensibilidade.

Através da construção de gráficos de dispersão foi possível visualizar melhor as diferentes subclasses presentes em uma mesma classe química, tornando mais evidente as vantagens da GC×GC.

A presença de uma quantidade significativa de fenóis indica a potencial utilização desse bio-óleo como fonte dessa importante matéria-prima industrial.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras, à Finep e ao CNPq pelo financiamento e à Conservas Schran por fornecer os caroços de pêssego usados nesta pesquisa.

Referências

- 1 Lora ES, Andrade RV. Biomass as energy source in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy*

- Reviews 2009; 13:777-88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2007.12.004>
- 2 Goldemberg J. Biomassa e energia. *Química Nova* 2009; 32:582-87. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300004>
- 3 Demirbas A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections *Energy Conversion and Management* 2008; 49:2106-16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.02.020>
- 4 Demirbas MF. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy* 2009; 86:S151-61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.043>
- 5 Guedes CLB, Adão DC, Quessada TP, Borsato D, Galão OF, Mauro ED, et al. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. *Química Nova* 2010; 33:781-86. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000400003>
- 6 Akhtar J, Amin NAS. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011; 15:1615-24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.054>
- 7 Venderbosch RH, Prins W. Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2010; 4:178208. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.205>
- 8 Cunha JA, Pereira MM, Valente LMM, De la Piscina PR, Homs N, Santos MRL. Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35:2106-16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.019>
- 9 Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 2012; 38:68-94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- 10 Rogers JG, Brammer JG. Estimation of the production cost of fast pyrolysis bio-oil. *Biomass and Bioenergy* 2012; 36:208-17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.028>
- 11 Bae YJ, Ryu C, Jeon JK, Park J, Suh DJ, Suh YW, et al. The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae. *Bioresource Technology* 2011; 102:3512-20. PMID:21129955. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.023>
- 12 Tsai WT, Lee MK, Chang YM. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology* 2007; 98:22-8. PMID:16426847. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.005>

- 13 Cao JP, Xiao XB, Zhang SY, Zhao XY, Sato K, Ogawa Y, et al. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste. *Bioresource Technology* 2011; 102:2009-15. PMID:20943376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.057>
- 14 Mohan D, Pittman CU Jr, Steele PH. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy Fuels* 2006; 20:848-89. <http://dx.doi.org/10.1021/ef0502397>
- 15 Silvério FO, Barbosa LCA, Piló-Veloso D. A pirólise como técnica analítica. *Química Nova* 2008; 31:1543-52. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000600045>
- 16 Özbay N, Apaydin-Varol E, Uzun EB, Pütün AE. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy* 2008; 33:1233-40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2008.04.006>
- 17 Czernik S, Bridgwater AV. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy Fuels* 2004; 18:590-8. <http://dx.doi.org/10.1021/ef034067u>
- 18 Busetto L, Fabbri D, Mazzoni R, Salmi M, Torri C, Zanotti V. Application of the Shvo catalyst in homogeneous hydrogenation of bio-oil obtained from pyrolysis of white poplar: New mild upgrading conditions. *Fuel* 2011; 90:1197-1207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.036>
- 19 Wannapeera J, Fungtammasan B, Worasuwanarak N. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2011; 92(1):99-105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.04.010>
- 20 Das P, Sreelatha T, Ganesh A. Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties. *Biomass and Bioenergy* 2004; 27:265-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.12.001>
- 21 Jung S-H, Kang B-S, Kim J-S. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2008; 82:240-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2008.04.001>
- 22 Garcia-Perez M, Chaala A, Pakdel H, Kretschmer D, Roy C. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass and Bioenergy* 2007; 31:222-42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.02.006>
- 23 Salehi E, Abedi J, Harding T. Bio-oil from Sawdust: Pyrolysis of Sawdust in a Fixed-Bed System. *Energy Fuels* 2009; 23:3767-72. <http://dx.doi.org/10.1021/ef900112b>
- 24 Mullen CA, Boateng AA. Chemical Composition of Bio-oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops. *Energy Fuels* 2008; 22:2104-9. <http://dx.doi.org/10.1021/ef700776w>
- 25 Cortes HJ, Winniford B, Luong J, Pursch M. Comprehensive two dimensional gas chromatography review. *Journal of Separation Science* 2009; 32:883-904. PMID:19278007. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.200800654>
- 26 Strezov V, Evans TJ, Hayman C. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum Schum*) to bio-gas, bio-oil and charcoal. *Bioresource Technology* 2008; 99:8394-9. PMID:18406608. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.039>
- 27 Mondello L, Tranchida PQ, Dugo P, Dugo G. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: A review. *Mass Spectrometry Reviews* 2008; 27:101-24. PMID:18240151. <http://dx.doi.org/10.1002/mas.20158>
- 28 Marsman JH, Wildschut J, Evers P, De Koning S, Heeres HJ. Identification and classification of components in flash pyrolysis oil and hydrodeoxygenated oils by two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2008; 1188:17-25. PMID:18302963. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.034>
- 29 Windt M, Meier D, Marsman JH, Heeres HJ, De Koning S. Micro-pyrolysis of technical lignins in a new modular rig and product analysis by GC-MS/FID and GC x GC-TOFMS/FID. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2009; 85:38-46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.011>
- 30 Sfetsas T, Michailof C, Lappas A, Li Q, Kneale B. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2011; 1218(21):3317-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.034>
- 31 Moraes MSA, Miglierini MV, Damasceno FC, Georges F, Rodrigues SA, Zini CA, et al. Qualitative analysis of bio oils of agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector. *Journal of Analytical*

- and *Applied Pyrolysis* 2012; 98:51-64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.05.007>
- 32 Moraes MSA, Georges F, Rodrigues SA, Damasceno FC, Maciel GPS, Zini CA, et al. Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. *Fuel Processing Technology* 2012; 101:35-43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.03.004>
- 33 Moraes MSA, Bortoluzzi JH, Miglorini MV, Zini CA, Caramão EB. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente aplicada à análise qualitativa dos componentes majoritários do bio-óleo da pirólise de bagaço de laranja. *Scientia Chromatographica* 2011; 3:301-4. <http://dx.doi.org/10.4322/sc.2011.018>
- 34 Djokic MR, Dijkmans T, Yildiz G, Prins W, Greem KM. Quantitative analysis of crude and stabilized bio-oils by comprehensive two-dimensional gas-chromatography. *Journal of Chromatography A* 2012; 1257:131-40. PMID:22897863. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.035>
- 35 Amen-Chen C, Pakdel H, Roy C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. *Bioresource Technol* 2001; 79:277-99. [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00180-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00180-2)
- 36 Raseira MCB, Quezada AC. Classificação botânica, origem e evolução In: Pêssego: produção e aspectos técnicos. Brasília: Embrapa Comunicação para a Tecnologia; 2000. 154 p.
- 37 Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Séries Históricas e Estatísticas [cited 2011 June 25]. Available from: <http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/series.aspx?vcodigo=PA9&sv=83&t=lavoura-permanente-quantidade-produzida> (acessado em 25/06/2011).
- 38 Ingram L, Mohan D, Bricka M, Steele P, Strobel D, Crocker D, et al. Pyrolysis of Wood and Bark in an Auger Reactor: Physical Properties and Chemical Analysis of the Produced Bio-oils. *Energy Fuels* 2008; 22:614-25. <http://dx.doi.org/10.1021/ef700335k>
- 39 Wang S, Guo X, Wang K, Luo Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2011; 91:183-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.006>
- 40 Lee MK, Tsai WT, Tsai YL, Lin SH. Pyrolysis of napier grass in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2010; 88:110-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2010.03.003>

Recebido: 13/04/2013

Aceito: 03/06/2013