



UnB

**INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Biorrefino catalítico do resíduo de reciclagem de
bitucas de cigarro**

Eric Borges Ribeiro

Orientador: Paulo Anselmo Ziani Suarez

Coorientadora: Maria Betânia D'heni Teixeira

Brasília, DF

Junho de 2025

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Biorrefino catalítico do resíduo de reciclagem de bitucas de cigarro

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito à obtenção do título de Doutor.

Eric Borges Ribeiro

Orientador: Paulo Anselmo Ziani Suarez
Coorientadora: Maria Betânia D'heni Teixeira

Brasília - DF

Junho de 2025

Folha de aprovação

Comunicamos a aprovação da Tese de Doutorado do aluno Eric Borges Ribeiro, matrícula nº 18/0156471, intitulada **“Biorrefino catalítico do resíduo de reciclagem de bitucas de cigarro”**, apresentada no (a) Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB) em 25 de junho de 2025.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Eduardo Ulisses Xavier Péres

Membro Titular (IFB)

Prof.^a Dra. Grace Ferreira Ghesti

Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Marcelo Rodrigues dos Santos

Membro Titular (IFB)

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva

Membro Suplente (IQ/UnB)

Brasília, 25 de junho de 2025.

A todos que me acompanharam na jornada deste trabalho e a Deus, “porque nele vivemos, e nos movemos, e existimos”.

(Atos 17:28)

Agradeço aos meus orientadores, Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez e Dra. Maria Betânia D'heni Teixeira por viabilizarem tamanho aprendizado.

Aos amigos que fiz no laboratório LMCerva (que já foi LAPREN e LMC), o qual pude ver e viver o seu surgimento e onde tantos passaram, em especial ao Dr. Romulo C. Dutra pelo apoio sincero.

Aos familiares que sustentaram o pano de fundo do cenário da minha trajetória e me apoiaram com energia sem preço.

À minha esposa, Paulinha, meus filhos Pedro e João. Conseguimos!

Aos membros da banca examinadora, meus sinceros agradecimentos por aceitarem avaliar e contribuir tão generosamente com este trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UnB pela compreensão e qualidade no trabalho dispensado aos estudantes.

À CROMVALLAB – Cursos, Serviços e Consultoria, pelo profissionalismo e técnica fornecidos. Dra. Gláucia Maria Pinto, você foi essencial.

Ao Instituto Federal de Brasília, pelo apoio, compreensão, acolhimento, humanidade e ética. Sem esse perfil institucional, esta tese não seria possível.

RESUMO

A crescente demanda por matéria-prima e a alarmante geração global de resíduos, evidenciada pelos trilhões de bitucas de cigarro (BCs) descartadas anualmente, exigem a busca urgente por soluções inovadoras alinhadas aos princípios da Economia Circular e dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Neste contexto, o conceito de Waste to Chemicals (WtC) surge como uma abordagem estratégica para transformar passivos ambientais em recursos valiosos. Este trabalho apresenta um processo pioneiro e eficaz de biorrefinaria catalítico, convertendo o Sólido Semelhante à Lignina (SSL) derivado de BCs em insumos químicos e energéticos de alto valor agregado.

A metodologia central baseia-se na Hidrogenação Catalítica por Transferência (HCT), empregando níquel Raney como catalisador. Esta escolha demonstrou-se superior não apenas pelo seu baixo custo e alta atividade, mas também pela sua fácil recuperação e reutilização via propriedades magnéticas, superando a dependência de metais nobres. Adicionalmente, a utilização estratégica do isopropanol como solvente doador de hidrogênio revelou-se um diferencial crucial, tornando o processo mais seguro e econômico ao eliminar a necessidade de sistemas pressurizados com H₂ molecular.

As análises aprofundadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), ressonância magnética nuclear (NMR) e termogravimetria (TGA) confirmaram a notável eficiência na conversão do SSL em um bio-óleo complexo e altamente hidrogenado. Os resultados mais impactantes, revelam um bio-óleo com hidrocarbonetos como classe majoritária, atingindo cerca de 90% de sua composição total. Dentro dessa composição de hidrocarbonetos, identificou-se uma fração substancial de hidrocarbonetos ramificados e cílicos, reminiscentes da nafta de petróleo, que representou até 30% do bio-óleo total, qualificando-o como uma promissora bionafta. A superioridade do processo HCT com isopropanol na desoxigenação, inclusive em comparação à hidrogenação direta com H₂, foi incontestavelmente validada.

Este estudo ressalta o vasto potencial das bitucas de cigarro como matéria-prima sustentável, oferecendo uma rota inovadora para a valorização de resíduos e contribuindo significativamente para a minimização da poluição ambiental e o avanço de uma indústria química mais verde, em total sinergia com os pilares da bioeconomia circular.

Palavras-chave: biorrefinaria, resíduos sólidos urbanos, bitucas de cigarro, lignina, hidrogenação por transferência.

ABSTRACT

The increasing demand for raw materials and the alarming global waste generation, evidenced by the trillions of cigarette butts (CBs) discarded annually, necessitate an urgent search for innovative solutions aligned with Circular Economy principles and Sustainable Development Goals (SDGs). In this context, the Waste to Chemicals (WtC) concept emerges as a strategic approach to transform environmental liabilities into valuable resources. This work presents a pioneering and effective catalytic biorefining process, converting Lignin-like Solid (LLS) derived from CBs into high-value chemical and energy inputs.

The central methodology is based on Catalytic Transfer Hydrogenation (CTH), employing Raney nickel as a catalyst. This choice proved superior not only for its low cost and high activity but also for its easy recovery and reuse via magnetic properties, overcoming the dependence on noble metals. Additionally, the strategic use of isopropanol as a hydrogen-donating solvent emerged as a crucial differential, making the process safer and more economical by eliminating the need for pressurized molecular H₂ systems.

In-depth analyses by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), nuclear magnetic resonance (NMR), and thermogravimetry (TGA) confirmed the remarkable efficiency in converting LLS into a complex and highly hydrogenated bio-oil. The most impactful results, exemplified by sample r1, reveal a bio-oil with hydrocarbons as the majority class, reaching approximately 90% of its total composition. Within this hydrocarbon composition, a substantial fraction of branched and cyclic hydrocarbons, reminiscent of petroleum naphtha, was identified, accounting for up to 30% of the total bio-oil, qualifying it as a promising bionaphtha. The superiority of the CTH process with isopropanol in deoxygenation, even compared to direct hydrogenation with H₂, was incontrovertibly validated.

This study highlights the vast potential of cigarette butts as a sustainable raw material, offering an innovative route for waste valorization and contributing significantly to the minimization of environmental pollution and the advancement of a greener chemical industry, in full synergy with the pillars of the circular bioeconomy.

Keywords: biorefining, municipal solid waste, cigarette butts, lignin, transfer hydrogenation

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU).....	5
3.2	ODS, ECONOMIA CIRCULAR E O PAPEL DAS BIORREFINARIAS.....	6
3.3	A RECICLAGEM DE BITUCAS DE CIGARRO (BCs).....	8
3.3.1	<i>Aspectos sobre a composição química de BCs.....</i>	10
3.3.2	<i>Aspectos quanto ao consumo do cigarro e produção de BCs.....</i>	11
3.4	LIGNINA.....	11
3.5	A CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA (FTIR) DE LIGNINAS.....	14
3.6	HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA POR TRANSFERÊNCIA (HCT).....	15
3.7	NÍQUEL RANEY.....	18
3.7.1	<i>Estrutura, composição e propriedades magnéticas.....</i>	18
3.7.2	<i>Aplicações em Catálise Heterogênea.....</i>	19
3.7.3	<i>Proposta mecanística catalítica em processos de hidrogenação por transferência.....</i>	19
3.7.4	<i>Vantagens do Níquel Raney em Biorrefinarias.....</i>	20
3.7.5	<i>O isopropanol como meio solvolítico.....</i>	21
3.8	ANALISE CROMATOGRÁFICA DE AMOSTRAS DE MATRIZES COMPLEXAS.....	23
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	25
4.1	MATERIAIS.....	25
4.2	OBTENÇÃO DA LIGNINA POR POLPAÇÃO DAS BCs.....	25
4.3	SEPARAÇÃO DOS SÓLIDOS RESIDUAIS DO LICOR NEGRO.....	25
4.4	PRECIPITAÇÃO DO SSL EXTRAÍDO DA POLPAÇÃO.....	26
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO SSL POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	26
4.6	BIORREFINO E HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA.....	27
4.6.1	<i>Testes preliminares de biorrefino do SSL.....</i>	27
4.6.2	<i>Procedimentos definitivos de biorrefino.....</i>	28
4.6.3	<i>Procedimentos de biorrefino com H₂.....</i>	29
4.6.4	<i>Procedimentos de biorrefino com outra fonte de lignina.....</i>	29
4.7	SEPARAÇÃO DO BIO-ÓLEO POR EXTRAÇÃO A VÁCUO.....	30
4.8	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES EM GC-MS.....	30
4.9	ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS DO BIO-ÓLEO.....	31
4.10	ANÁLISES TÉRMICAS (TGA) DO SSL E ESPECTROMÉTRICAS (NMR) DO SSL E DO BIO-ÓLEO.....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5.1	POLPAÇÃO DE BCs.....	33
5.2	PRECIPITAÇÃO DO MATERIAL EXTRAÍDO DA POLPAÇÃO.....	34
5.3	ANALISE DO PRECIPITADO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	36
5.4	TESTES COM AS AMOSTRAS PRELIMINARES.....	37
5.4.1	<i>Reações de biorrefino.....</i>	37
5.4.2	<i>O comportamento da pressão do sistema.....</i>	38
5.4.3	<i>Análises cromatográficas.....</i>	38
5.4.4	<i>Resultados obtidos em coluna apolar (DB1).....</i>	39
5.4.5	<i>Resultados obtidos em coluna de baixa polaridade (DB5).....</i>	45
5.5	TESTES COM AS AMOSTRAS DEFINITIVAS.....	58
5.5.1	<i>Biorrefino catalítico.....</i>	58
5.5.2	<i>Análises em GCMS.....</i>	58
5.5.2.1	Efeito da concentração dos reagentes e do tempo de reação.....	61
5.5.2.2	Efeito dos parâmetros da sensibilidade do GCMS.....	63
5.5.2.3	Comparativos com a reação em atmosfera de H ₂	64

5.5.2.4	Comparativo com outra fonte de lignina.....	65
5.5.3	<i>Análises por NMR 2D-HSQC do SSL e do bio-óleo.....</i>	67
5.5.4	<i>Análises termogravimétricas (TGA).....</i>	68
6	CONCLUSÕES.....	71
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
8	ANEXOS.....	83
8.1	ANEXO I - TABELAS DE IDENTIFICAÇÃO DE PICOS CROMATOGRÁFICOS DAS AMOSTRAS PRELIMINARES 83	
8.2	ANEXO II - TABELAS DE IDENTIFICAÇÃO DE PICOS CROMATOGRÁFICOS DAS AMOSTRAS DEFINITIVAS	98

Lista de Tabelas

Tabela 1.	Parâmetros das reações de hidrogenação catalítica do SSL.....	22
Tabela 2.	Rendimento na precipitação ácida de bateladas de polpação de BCs.....	28
Tabela 3.	Teores Compostos identificados na amostra analisada na coluna DB1. ^a Calculado a partir da área total de integração dos picos. ^b Compreende ésteres, outras funções hidroxiladas, carboniladas e carboxiladas.....	38
Tabela 4.	^a Calculado a partir da área total de integração dos picos. ^b Compreende 15,08 % de ésteres.....	40
Tabela 5.	Exemplo de correspondência de substâncias encontradas em bio-óleos obtidos de matrizes diferentes, detectados por GCMS.....	48
Tabela 6.	Teores dos principais componentes das amostras de bio-óleo. ^a Os nomes dos compostos, de diversas funções, constam no Anexo . ^b Composto majoritariamente de ácidos carboxílicos e cetonas.....	49
Tabela 7.	Teores de hidrocarbonetos de interesse presentes na amostra de bio-óleo. ^a Cálculo realizado com base na área de integração dos picos referentes aos hidrocarbonetos na amostra r1 e ^b com base na área total obtida na análise por GCMS.....	54
Tabela 8.	Teor relativo das principais classes de compostos obtidas de uma mistura de espécies de pinus pelo processo HCT empregado no biorrefinaria de BCs.....	59

Lista de Figuras

Figura 1.	Fluxograma do processo de reciclagem de BCs desenvolvido por d’Henri Teixeira et al (2017).....	8
Figura 2.	Fluxograma do processo de obtenção da celulose e da hidrogenação catalítica do SSL para obtenção de bio-óleo.....	9
Figura 3.	Representações dos átomos de carbono no fenilpropano.....	11
Figura 4.	Compostos precursores da lignina, derivados de biossíntese a partir de fenilpropano.....	11
Figura 5.	Unidades estruturais típicas da lignina e suas ligações. S, G e H representam os monolignóis siringil, guaiacil e p-hidroxi-cumaril respectivamente. As demais regiões representam as principais ligações que formam a estrutura da lignina (A=β-O-4, B=β-β’, C=β-5, D=5-5’, E= 4-O-5).	12

Figura 6. Espectro FTIR de uma amostra de lignina extraída do tabaco (azul), preparada segundo a norma ASTM E1421, comparado ao espectro de HDPE (vermelha) (Menta; Tahir; Abutunis, 2022)	14
Figura 7. Preços relativos de alguns metais de transição (Merck/Sigma-Aldrich).	17
Figura 8. Proposta mecanística para a hidrogenação catalítica por transferência de hidrogênio na superfície de níquel Raney (Kennema et. Al, 2017).	20
Figura 9. Aparato experimental para polpação da bituca de cigarro.	25
Figura 10. Aparato de extração a vácuo para obtenção do bio-óleo, onde (a) consiste em balão contendo o material obtido na reação conectado à linha de vácuo, (b) os frascos de Drechsel (<i>vacuum traps</i>) imersos em N ₂ líquido conectados em série com o balão e à bomba de vácuo (c) .	30
Figura 11. 2 ^a etapa de filtração do licor negro obtido da polpação de BCs.	34
Figura 12. (esquerda) Licor negro após adição de ácido e a precipitação do material obtido da polpação de BCs. (direita) Precipitado obtido após a secagem ao ar.	34
Figura 13. Espectro de FTIR do SSL.	36
Figura 14. (a) Cromatograma obtido da amostra de bio-óleo em coluna capilar com 100 % de dimetilsiloxano (DB1). (b) Visualização mais aproximada dos picos que puderam ser identificados.	40
Figura 15. Amostra de bio-óleo obtido da reação de HCT.	41
Figura 16. Cromatograma da amostra coletada por extração à vácuo.	42
Figura 17. Pico base característico de isopropanol durante o forte sinal que se manteve na primeira amostra, confirmando a interferência do solvente.	44
Figura 18. Cromatograma da amostra 1 com os novos parâmetros de amostragem, injeção, forno e escaneamento do MS.	44
Figura 19. Cromatograma obtido de amostra 1 de bio-óleo em coluna capilar DB5.	46
Figura 20. Comparativo de sensibilidade em colunas capilares DB1 (Data1) e DB5 (Data2) nos cromatogramas das amostras do bio-óleo obtidos de BCs.	47
Figura 21. (a) Sobreposição dos cromatogramas das amostras de bio-óleo preparadas a partir de diferentes reações de biorrefino de BCs. (b a k) Frações da imagem para melhor visualização dos cromatogramas.	54
Figura 22. Amostras de bio-óleo obtidos da reação de hidrogenação por transferência (r1 a r16, da esquerda para a direita).	58
Figura 23. Cromatograma por GCMS da reação r1	58
Figura 24. Espectro de FTIR da amostra de bio-óleo r1.	62
Figura 25. Comparaçao dos cromatogramas por GCMS, (a) amostras r1 e h2 e (b) amostras r13 e h2.	64
Figura 26. Cromatograma da amostra de bio-óleo obtido de madeira (w1).	65
Figura 27. Espectros RMN 2D HSQC das amostras de SSL e r1. Cruzamento de sinais δ _C –δ _H indicam a presença de compostos aromáticos e alifáticos característicos de lignina na amostra de SSL (à esquerda), dando lugar à predominância de sinais referentes à ligações C – C alifáticas (à direita), característicos de hidrocarbonetos.	67
Figura 28. Curvas TG (a) e DTG (b) do SSL e dos sólidos residuais após a reação de biorrefino de r1, r4, r5 e r8.	68

Lista de Esquemas

Esquema 1. Processo de transferência catalítica de hidrogênio aplicável ao caso de hidrogenação de compostos derivados da reciclagem da lignina na presença de níquel Raney, adaptado (CARRASQUILLO-FLORES <i>et al.</i> , 2013b).....	14
Esquema 2. Diferentes origens das amostras de bio-óleo submetidas às análises de GCMS..	40

Lista de Gráficos

Gráfico 1. Principais grupos funcionais e teores relativos nas amostras de bio-óleos r1 a r16. Os segmentos das barras mostram os teores de cada classe de composto com base na área de integração dos picos em GCMS.....	53
--	----

1 INTRODUÇÃO

Desde a segunda metade do Século XX, e com notável intensidade a partir das décadas de 1970 e 1980, a produção em larga escala de diversos materiais e a forte demanda por matéria-prima em todos os setores industriais têm sido um ponto sensível de preocupação global, levando órgãos governamentais a dedicarem esforços à descoberta de novas fontes sustentáveis de insumos químicos e energéticos. A partir desse contexto, surge a demanda da busca de fontes alternativas das substâncias que compõem cada um desses bens e materiais. Além disso, a queda na disponibilidade de matéria-prima que provém de fontes não renováveis tem desafiado os setores industriais que demandam produtos de química fina para sua cadeia de suprimentos, bem como o setor energético e seus subsetores (A; Pati; Padhi, 2019; Rajeev *et al.*, 2017). No campo governamental, científico e tecnológico, há pelo menos cinco décadas, já se discute a necessidade de conhecimento para gerenciar os impactos do esgotamento de recursos naturais no ambiente e na sociedade (Keeble, 1988; Ministério do Interior, 1972a, 1972b; WTO, 2000). A implementação de métodos e tecnologias que valorizam a gestão de insumos e resíduos industriais de forma mais eficiente quanto a redução de SO₂, NO_x, NH₃, CO, compostos orgânicos voláteis (COVs), metais pesados ou outros materiais inorgânicos contaminantes para a água e para o solo vêm ganhando espaço (Beyene; Werkneh; Ambaye, 2018; Tozlu; Özahı; Abuşōlu, 2016). Portanto, a frequência de expressões utilizadas no meio científico como reciclagem, reaproveitamento, reutilização, desenvolvimento sustentável, química verde ou energia renovável têm aumentado e ganhado maior popularidade.

Ainda neste cenário, o aumento da investigação de fontes não convencionais de matéria-prima para química fina e para indústrias de combustíveis e polímeros têm ganhado mais atenção em pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias para sua obtenção (Atilhan *et al.*, 2021; Ramalho; Suarez, 2013; Suarez *et al.*, 2009; Török; Dransfield, 2017). Novos ciclos produtivos com caráter bioeconômico, como a valorização da biomassa e de constituintes de resíduos sólidos urbanos (RSU) ricos em lignina para produção de energia ou produtos de química fina têm promovido novas formas de gerenciamento de materiais. O ajuste de parâmetros nos processos de biorrefino à realidade econômica das matrizes energéticas convencionais tem cada vez mais se assemelhado ao que é uma realidade de cada região geográfica, a fim de consolidar os processos de novas conversões químicas nas plataformas de produção em que puderem ser encaixadas.

Em acordo com a intenção de promover práticas e soluções voltadas às tecnologias de conversão de resíduos sólidos em energia e substâncias de maior valor, processos de transformação de materiais lignocelulósicos (ricos em ligninas) tem sido alvo da atenção do meio científico (Ferrini; Rinaldi, 2014a; Lindberg; Molin; Hupa, 2015; Pinto *et al.*, 2015; Zakzeski *et al.*, 2010). A elucidação da sua potencialidade em fornecer substâncias que entram nos processos industriais dentro dos moldes já requisitados pela demanda da atualidade tem estimulado as tecnologias que são mais modernas que a incineração ou compostagem. A biomassa que é rica desse componente, como a madeira e outras partes de resíduos de origem vegetal, podem ser fontes viáveis de substâncias elementares para biorrefinarias, segundo os estudos que já apontam para essa realidade. Nesse sentido, a busca por técnicas de conversão de resíduos sólidos recicláveis se torna, em última análise, uma ferramenta de diminuição da poluição, sem, no entanto, desqualificar as políticas de conscientização da redução no consumo e descarte de materiais nocivos à saúde e ao ambiente.

Dentro do panorama da gestão de RSUs ricos em lignina, há a crescente demanda relacionada ao volume de descarte de guimbas ou bitucas de cigarro (BCs) em todo o mundo. Seu conteúdo, mesmo após o consumo, mantém material lignocelulósico e derivados que são provenientes do tabaco pirolisado. Sendo assim, tecnologias que sejam eficientes na transformação desse tipo de material também se tornam muito interessantes para o aproveitamento desse RSU. Casos que representam essa intenção são os processos de reciclagem de BCs (D’Henri Teixeira *et al.*, 2017; Dobaradaran *et al.*, 2021; Torkashvand *et al.*, 2020). Esse tipo de resíduo tem se mostrado como um desafio aos processos de gestão de resíduos sólidos na atualidade por causa da sua composição final (filtro, embalagem de papel e resíduos remanescentes do tabaco), que tem diferentes especificidades. Isso dificulta seu processamento como resíduo sólido urbano. Além disso, BC tem sido o resíduo mais difundido no mundo, chegando em 4,5 trilhões de bitucas geradas anualmente; um número que ainda tem a perspectiva de crescimento global (Kadir; Sarani, 2015). Sendo assim, métodos de processamento tradicionais (como incineração) não se mostram muito eficazes, sendo necessária a investigação de técnicas de pré-tratamento dos componentes desse resíduo que sejam viáveis no processo de reciclagem, antes de um destino comum a todas as frações formadas.

Paralelamente ao fato de que um processo de reciclagem mais específico se torna necessário, o aproveitamento dos resíduos de tabaco, presente em BCs, se torna um objetivo interessante.

Diante de tudo que já foi exposto quanto a tecnologias e processos de biorrefino, a composição desta parte da bituca, por ainda possuir fragmentos de lignina, se torna interessante para estudo, pois essa macromolécula de origem vegetal é um material que tem ganhado muita atenção por pesquisadores devido à sua estrutura química e possibilidade de ser convertida em moléculas menores e de maior valor agregado.

A combinação de um processo de biorrefino da lignina com o processo de reciclagem de BCs pode ser uma proposta viável para mitigar os problemas do descarte ineficaz desse tipo de resíduo, transformando-o de passivo ambiental em recurso. A fragmentação e redução da massa lignocelulósica presente nessas bitucas permitem a formação de uma gama de moléculas economicamente interessantes e de alto valor agregado. Entre estas, destacam-se monofenóis (como guaiacol e siringol), hidrocarbonetos de cadeia variada (alcanos, alcenos), álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos, que podem servir como blocos construtores para a indústria química fina, precursores de biopolímeros ou componentes de biocombustíveis avançados (Zakzeski *et al.*, 2010; Jiang; Hu, 2016). A caracterização detalhada desses produtos é essencial para identificar projeções industriais viáveis e expandir suas aplicações, reforçando a importância do aprofundamento em pesquisas de novas formas de reciclagem para uma bioeconomia circular.

Um processo de biorrefino de materiais lignocelulósicos como a madeira e outras fontes vegetais que tem sido demonstrado na literatura é a hidrogenação catalítica por transferência (Carrasquillo-Flores *et al.*, 2013a; Kennema *et al.*, 2017; Loerbroks; Rinaldi; Thiel, 2013; Rinaldi, 2014), que consiste na doação de H por uma molécula – diferentemente da injeção de gás hidrogênio ao processo – provocando a fragmentação e posterior redução dos fragmentos originados da lignina. Estudos mostram que a composição do produto, apesar de ser uma mistura complexa de substâncias, fornece compostos que podem ser usados como precursores de outros processos químicos ou fontes de energia mais eficazes que a incineração da madeira. Tal princípio pode ser aplicado à reciclagem das BCs no sentido de investigar qual mistura complexa é formada como produto da hidrogenação catalítica a partir dos fragmentos de lignina obtidos do resíduo.

Neste trabalho, serão explanadas a fundamentações teóricas para uma metodologia aplicada à reciclagem e ao biorrefino empregado, desde o tratamento das bitucas coletadas (polpação) até o método de biorrefino propriamente dito. Também serão mostrados todos os procedimentos na polpação das bitucas, nos tratamentos do extrato obtido, no processamento do sólido obtido e a reação de hidrogenação. Em seguida, serão apresentados os processos de

caracterização do produto, bem como o desenvolvimento de métodos de análise adequados para tal. Finalmente, os resultados obtidos das análises serão discutidos e apresentadas as conclusões do projeto.

2 OBJETIVOS

Objetivo geral

Investigar a viabilidade do biorrefino do resíduo de reciclagem de bitucas de cigarro como estratégia para a produção de insumos e produtos químicos de maior valor agregado.

Objetivos específicos

- Avaliar a conversão catalítica do material lignocelulósico residual de bitucas de cigarro em bio-óleo, empregando hidrogenação por transferência."
- Desenvolver e aplicar metodologias em cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas para a caracterização química detalhada dos bio-óleos obtidos.
- Analisar o perfil de compostos presentes nos bio-óleos e discutir seu potencial de aplicação como insumos para a indústria química e de bioproductos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos sólidos urbanos (RSU)

De acordo com a Lei n. 12.305 de 2 de agosto de 2010, que trata da Política Nacional de Resíduos Sólidos no Brasil, a definição para esse tipo de material, no Capítulo II, Art. 3º, inciso XVI de sua 3ª edição em 2017, se dá por:

“resíduos sólidos: material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível;” (Câmara dos Deputados, 2017)

Diante disso e alinhada à compreensão internacional, tal legislação determina que haja uma gestão comprometida no controle das questões socioambientais que são correlacionadas. A crescente demanda na coleta, transporte, pré-tratamentos, processos de triagem, até os diversos tipos de transformação e destinação tem como princípios “a prevenção, a precaução e a visão sistêmica na gestão dos resíduos sólidos, considerando as variáveis ambiental, social, cultural, econômica, tecnológica e de saúde pública”.

Como mostrado na introdução deste trabalho, a geração global de RSU atinge números bem elevados, onde apenas no Brasil, durante o ano de 2022, o registro através da coleta ultrapassou 80 mil toneladas (ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública), 2022). Num comparativo com períodos anteriores, o que se conclui é que esse número só tem aumentado, decorrente das crescentes demandas industriais, de consumo, serviços e outros setores (ABRELPE, 2010).

O destino desses resíduos vem sendo explorado ao longo do tempo, onde não só a conscientização da redução na geração de RSU, mas também a sua conversão em energia, tem sido feita (Tozlu; Özahi; Abuşo̞lu, 2016). Em geral, as atividades Waste to Energy (WtE)

voltadas ao tratamento desses resíduos para a produção sustentável de energia demonstram o poder energético desse material por meio de três formas:

- a) Métodos térmicos de conversão (incineração, pirólise e gaseificação);
- b) Métodos bioquímicos (compostagem e processos anaeróbicos);
- c) Aterros (RSU compactado no solo).

Todos eles possuem rotas que apresentam vantagens e desvantagens. Em suma, as melhores condições para cada uma das atividades explanadas acima dependem, pela compreensão de muitos estudos, da região em que ocorrem (Magrinho; Didelet; Semiao, 2006; Manaf; Samah; Zukki, 2009; Turan *et al.*, 2009), pois a partir da natureza majoritária da composição química dos RSUs pode-se avaliar o método mais interessante no balanço entre benefícios e malefícios.

De acordo com os estudos de Tozlu *et al.* (2016) os métodos térmicos, aspectos positivos como maior poder calorífico ou ausência de odor e ruídos durante os processos são contrapostos com as maiores emissões de resíduos clorados, metais tóxicos nas cinzas e emissões particuladas. Nos métodos bioquímicos, os processos em ambiente fechado e melhor recuperação do solo são bons aspectos, diante da maior seletividade exigida e a necessidade de maior parte de matéria orgânica. Em aterros, menor custo operacional e adaptabilidade geográfica são grandes vantagens, apesar de maiores riscos de contaminação do solo e menor rendimento relativo.

Esse cenário no setor de reciclagem reforça ainda mais a necessidade de tecnologias que atendam especificidades de alguns RSUs, como exemplo o que é obtido do consumo de cigarro (BCs). Esforços em aprimorar esse tipo de processo certamente resultará em novos caminhos de pesquisa e desenvolvimento e novas fontes de obtenção de substâncias.

3.2 ODS, Economia Circular e o Papel das Biorrefinarias

A crescente preocupação global com as mudanças climáticas, a escassez de recursos naturais e a gestão ineficaz de resíduos tem impulsionado a busca por modelos de desenvolvimento mais sustentáveis. Nesse cenário, a Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas, com seus Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), emerge como um guia fundamental. Diversos ODS, como o ODS 7 (Energia Limpa e Acessível), ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura), ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis) e ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima), estão diretamente relacionados à otimização do uso de recursos e à valorização de resíduos (Potting *et al.*, 2017). A transição de uma economia linear para uma Economia Circular é reconhecida como uma das principais estratégias para alcançar essas

metas, ao promover a minimização da geração de resíduos e a maximização do valor de materiais e produtos por meio de ciclos de reutilização, reparo, remanufatura e reciclagem (Ellen MacArthur Foundation, 2015).

A Economia Circular representa um paradigma de produção e consumo que se contrapõe ao modelo linear de "extrair, produzir, usar e descartar". Ela visa manter produtos, componentes e materiais em seu mais alto nível de utilidade e valor, reintegrando-os na cadeia produtiva (Geissdoerfer *et al.*, 2017). Nesse contexto, o gerenciamento de resíduos assume uma nova perspectiva, sendo visto não como um problema de descarte, mas como uma oportunidade de geração de valor. Historicamente, a gestão de resíduos sólidos urbanos (RSUs) no Brasil, como observado por ABRELPE (2022), tem focado no aumento da coleta, mas ainda enfrenta desafios significativos quanto à destinação e valorização. A implementação de métodos e tecnologias para valorizar a gestão de insumos e resíduos industriais, visando a redução de contaminantes e o aproveitamento de recursos, tem ganhado espaço (Beyene *et al.*, 2018; Tozlu *et al.*, 2016; A; Pati; Padhi, 2019).

As biorrefinarias desempenham um papel central na transição para uma bioeconomia e uma Economia Circular, ao converter biomassa de diversas fontes – incluindo resíduos lignocelulósicos – em uma ampla gama de produtos de valor agregado (Cherubini, 2010). Inspiradas no modelo das refinarias de petróleo, as biorrefinarias buscam maximizar o aproveitamento da biomassa, produzindo não apenas bioenergia, mas também bioproductos, biomateriais e bioquímicos, de forma integrada e sustentável (Suarez *et al.*, 2009; Ramalho; Suarez, 2013). Ao promover a valorização de recursos que seriam descartados, as biorrefinarias materializam o conceito de Waste-to-Energy (WtE), focado na produção de energia (Tozlu *et al.*, 2016), e, de forma ainda mais alinhada à Economia Circular, o Waste-to-Chemicals (WtC).

A abordagem WtC é particularmente promissora, pois transcende a mera conversão energética de resíduos, focando na produção de substâncias químicas de maior valor agregado (Mishra *et al.*, 2023). Resíduos lignocelulósicos, como os presentes nas bitucas de cigarro, contêm uma composição química rica que pode ser convertida em matéria-prima valiosa para a indústria química (Zakzeski *et al.*, 2010; Ferrini; Rinaldi, 2014a). Essa conversão para produtos químicos de maior valor, ao invés de apenas energia, se alinha de forma mais robusta aos

princípios da Economia Circular, pois permite a criação de novos ciclos de materiais, reduzindo a dependência de fontes fósseis e mitigando a poluição (Török; Dransfield, 2017). A integração de processos químicos de conversão de substâncias por isomerização, funcionalização, hidrogenação catalítica e outras rotas que visam a obtenção de frações como bio-óleos e frações orgânicas semelhantes a insumos industriais tradicionais, a partir de resíduos, é um exemplo prático da contribuição das biorrefinarias para uma cadeia de valor circular, transformando passivos em insumos estratégicos para uma indústria química mais limpa e sustentável.

3.3 A reciclagem de bitucas de cigarro (BCs)

Atenção especial pode ser dada à reciclagem de BCs devido às peculiaridades do cigarro industrializado comum. A sua composição básica convencional é formada por um filtro de acetato de celulose, papel envoltório, tabaco compactado e triturado, além de uma série de aditivos que variam de acordo com preferências dos fabricantes e aspectos regionais (Kurmus; Mohajerani, 2020). Para que se chegue ao aspecto final do produto entregue ao mercado, o cigarro passa a ter uma composição formada por muitas substâncias. Tais compostos são de alta toxicidade, o que pode acarretar diversos riscos à saúde humana e ao ambiente.

No sentido de implementar novas tecnologias voltadas às problemáticas discutidas neste trabalho, estudos no Brasil realizados por d’Henri Teixeira *et al.*(2017) apresentaram o processo de reciclagem de BCs como meio de obtenção de polpa celulósica com elevada eficiência .

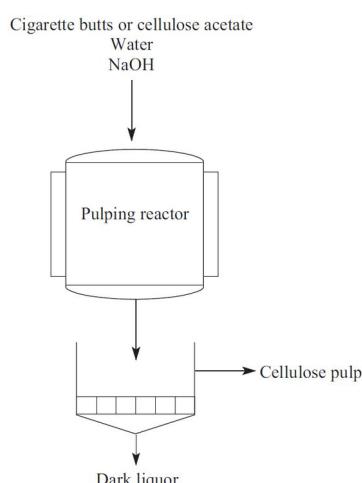


Figura 1. Fluxograma do processo de reciclagem de BCs desenvolvido por d’Henri Teixeira *et al* (2017)

O produto desse processo foi destinado a vários setores de interesse e merece destaque nas considerações deste trabalho. A celulose recuperada de BCs no processo partiu como matéria-

prima para linhas de produção industrial e até como material para ações sociais voltadas ao manejo de papel artesanal.

Além disso, o processo segue como uma tecnologia de reciclagem licenciada por uma companhia na região de São Paulo. A Poiato Recicla Ltda, localizada em Votorantim – SP, realiza produção em larga escala desde 2016, distribuindo celulose para diversos fins em todo o país.

No processo físico-químico envolvido conforme a **Figura 1**, a separação consiste numa espécie de cozimento alcalino do resíduo coletado (polpação). Isso segue a ponto de remover todos os componentes lignocelulósicos das BCs, mantendo a celulose insolúvel. Repetindo esse ciclo, torna a pureza da massa celulósica ainda maior, produzindo também um líquido residual (licor negro) contendo os outros compostos presentes em BCs. A formação desse licor permite então que outras formas de tratamento ocorram, no sentido de investigar tecnologias de biorrefino para esta fração, mantendo todos os tipos de resíduo envolvidos em uma cadeia sustentável e ecologicamente viável.

De fato, o presente projeto tem o papel primordial de dar continuidade aos estudos referentes ao que foi citado, conforme o que será visto de acordo com o fluxograma da **Figura 2**, no sentido de implementar metodologias de biorrefino e caracterização das substâncias que estejam presentes nesta parte do material.

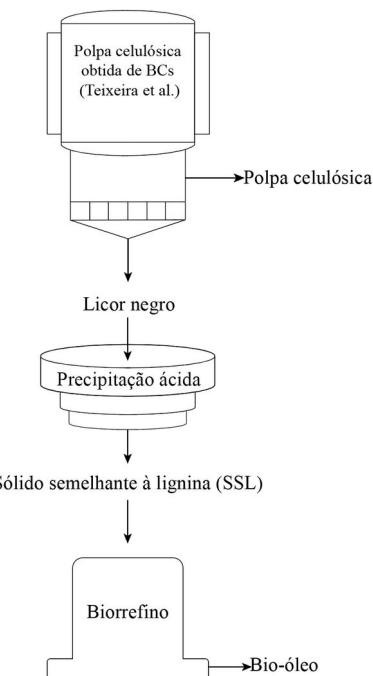


Figura 2. Fluxograma do processo de obtenção da celulose e da hidrogenação catalítica do SSL para obtenção de bio-óleo

Como a literatura sugere que a realidade brasileira se assemelha a outros centros urbanos em muitos aspectos desse assunto, todo esse trabalho ainda se mostra promissor no sentido da implantação de tecnologias como essa em outros países.

3.3.1 Aspectos sobre a composição química de BCs

Quando o cigarro é consumido, as substâncias nele apresentadas passam por pirólise e combustão, formando materiais voláteis e semi-voláteis, os quais se distribuem nas fases gasosas e particuladas (Alberg; Shopland; Cummings, 2014; Puls; Wilson; Hölter, 2011; Stigler-Granados *et al.*, 2019). Já a fase particulada, que é retida pelo filtro, contém mais de 3500 compostos diferentes, muitos dos quais são altamente tóxicos e bioacumulativos. A fase particulada permanece retida no filtro e fará parte da composição química do resíduo, possuindo mais de 3500 compostos como nicotina (Rebischung *et al.*, 2018; Roder Green; Putschew; Nehls, 2014; Zhao *et al.*, 2010a), alcaloides, metais pesados (Dobaradaran *et al.*, 2018; Mansouri *et al.*, 2020; Moerman; Potts, 2011; Moriwaki; Kitajima; Katahira, 2009; Pelit; Demirdögen; Henden, 2013), nitrosaminas específicas do tabaco (NETs), fenóis (Zhao *et al.*, 2010a, 2010b), inseticidas (Gaddamidi *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2012), catecol, BTEX, PAHs (Dobaradaran *et al.*, 2019, 2020; Zhao *et al.*, 2010b), compostos comuns de tecidos vegetais como celulose, hemicelulose e lignina e compostos específicos da família das plantas solanáceas.

As nitrosaminas específicas do tabaco (NETs) são substâncias altamente cancerígenas formadas durante o processo de cura do tabaco e presentes nas bitucas de cigarro. As substâncias fenólicas, como o catecol, também são encontradas em concentrações significativas nas bitucas e são extremamente reconhecidas por suas propriedades tóxicas e potenciais carcinogênicas. Além disso, compostos como os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e PAHs (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) são substâncias voláteis e semi-voláteis presentes nas bitucas e reconhecidas por seus efeitos adversos sobre a saúde, incluindo propriedades carcinogênicas.

A lignina, especificamente, tem sido foco de estudo em diversos contextos de biorrefino devido à sua estrutura complexa, que torna um recurso potencial para a obtenção de compostos de alto valor agregado e biocombustíveis. No entanto, a combinação de compostos tóxicos e bioativos, como as nitrosaminas e os fenóis, presentes em fontes lignocelulósicos como o tabaco, adiciona um desafio ao seu aproveitamento das bitucas de cigarro em processos de reciclagem e biorrefino.

3.3.2 Aspectos quanto ao consumo do cigarro e produção de BCs

Em 2012, o total de unidades de cigarros produzidos no Brasil foi de aproximadamente 89 bilhões, o que corresponde a cerca de 727 mil toneladas de tabaco produzidas nesse ano (Bras *et al.*, 2016). A esse montante, houve o correspondente de 36 toneladas de bituca no período. Esses dados, apesar do setor ter sofrido com a pandemia da COVID-19 em 2020 (Kist, 2022), mostrou recuperação em 2022 de 1,9 %, quando comparados com 2019, tendo um total de mais de 560 mil toneladas de tabaco. Isso revela que o potencial em resíduos gerados também retoma crescimento. Devido ao fato dessa composição e da quantidade que é descartada, esse tipo de RSU é classificado como perigoso.

3.4 Lignina

A lignina é uma macromolécula aromática complexa e heterogênea encontrada em plantas, responsável por conferir rigidez e resistência aos tecidos vegetais. É o segundo biopolímero mais abundante na Terra, depois da celulose, e sua composição é derivada de uma base estrutural de fenilpropano (Figura 3), cuja biossíntese em cada vegetal provoca a funcionalização com grupos hidroxila, carboxila e metoxila. Esse processo forma uma rede tridimensional de unidades fenólicas, como álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool *p*-cumárico (Figura 4), ligados por meio de ligações éter e carbono-carbono (Sun *et al.*, 2019a; Welker *et al.*, 2015). A fim de localizar as estruturas monoméricas da lignina, a unidade básica do fenilpropano tem os átomos do anel aromático numerados de 1 a 6 e os carbonos da parte alifática representados por α , β e γ (Jiang; Hu, 2016). A partir delas são formadas ligações éter ou C – C, indicadas na Figura 5.

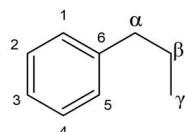


Figura 3. Representações dos átomos de carbono no fenilpropano.

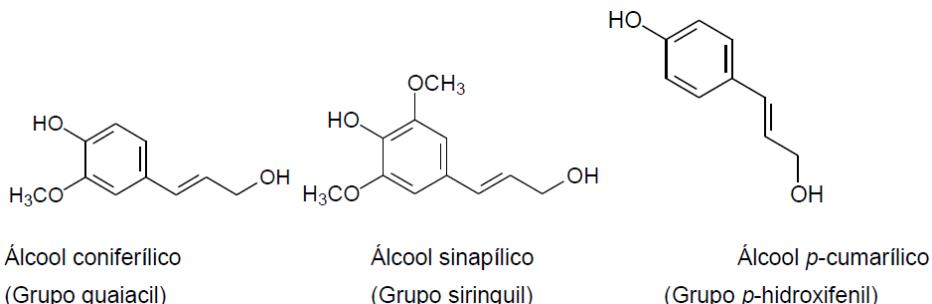


Figura 4. Compostos precursores da lignina, derivados de biossíntese a partir de fenilpropano.

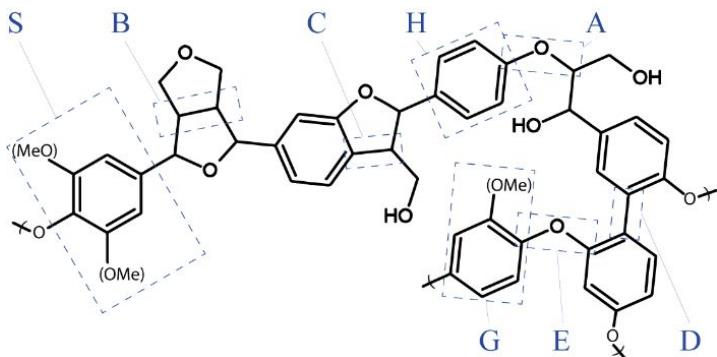


Figura 5. Unidades estruturais típicas da lignina e suas ligações. S, G e H representam os monolignóis siringil, guaiacil e *p*-hidroxi-cumaril respectivamente. As demais regiões representam as principais ligações que formam a estrutura da lignina (A=β-O-4, B=β-β', C=β-5, D=5-5', E=4-O-5).

A constituição espacial tridimensional da lignina é formada por meio de ligações éter ou C – C desses monolignóis (algumas das ligações típicas estão representadas de A a E na **Figura 5**), resultado da polimerização/copolimerização dessas unidades após a sua biossíntese na planta. Apesar de sua importância estrutural, a lignina é frequentemente um subproduto indesejado na produção de celulose a partir de biomassa lignocelulósica, como madeira e palha. Como resultado, a obtenção de lignina é um desafio tecnológico que requer o desenvolvimento de processos de separação eficientes e ambientalmente amigáveis (Lobato-Peralta *et al.*, 2021; Saliba *et al.*, 2001).

Existem várias tecnologias de obtenção de lignina, que variam desde a extração convencional com solventes, ácidos, bases e até métodos mais avançados (Lobato-Peralta *et al.*, 2021), cada uma com suas vantagens e desvantagens, dependendo do tipo de biomassa, do grau de pureza necessário e do custo econômico.

A extração convencional com solventes é a técnica mais antiga e ainda é amplamente utilizada na indústria. Neste método, a biomassa é tratada com solventes orgânicos, como o etanol, o metanol ou a acetona, para dissolver a lignina e outros compostos solúveis. No entanto, a extração com esses solventes tem limitações, como a baixa seletividade, a formação de resíduos tóxicos e a necessidade de altas quantidades de solvente e energia.

Mas apesar de técnicas modernas de extração de lignina como a utilização de fluidos supercríticos (Akalin; Tekin; Karagöz, 2017), pulso de micro-ondas (Liu *et al.*, 2017) ou por tratamento assistido por ultrassom (Mohammadabadi; Javanbakht, 2020), a extração alcalina

de lignina apresenta algumas vantagens quando se trata de resíduos sólidos urbanos provenientes de biomassa vegetal.

A extração alcalina de lignina é um processo menos agressivo ao meio ambiente. Isso ocorre porque a extração é realizada com o uso de soluções alcalinas, como hidróxido de sódio (NaOH), que são menos tóxicas e mais facilmente tratáveis frente aos outros processos industriais de remoção de lignina, como os processos kraft ou dissoluções do material de partida com H_2SO_4 . Além disso, a extração alcalina apresenta maior facilidade para a recuperação de outros materiais e para a redução de resíduos que precisam ser descartados (Arni, 2018). No caso deste trabalho, a extração alcalina do tabaco residual nas bitucas teria como rejeito a massa celulósica apenas, que ainda pode ser reaproveitado em outros ciclos de reciclagem e transformação.

A lignina do tabaco tem sido objeto de estudos recentes devido ao seu potencial para ser utilizada como matéria-prima renovável para a produção de substâncias químicas de maior valor agregado (Jiang; Hu, 2016; Sun *et al.*, 2019b). Isso auxilia na elucidação dos monolignóis majoritários da estrutura, a despeito do cultivo em diferentes condições e ambientes. Sendo assim, pode-se associar a essas informações alguns aspectos dos produtos predominantes que podem ser previstos nos processos de biorrefino. Esses estudos apontam para a possibilidade dos resíduos lignocelulósicos serem ponto de partida para produção de matéria prima com destino mais nobre que a incineração por meio de processos de degradação térmica e química. Além disso, uma investigação de como melhorar a qualidade da lignina do tabaco por meio da modificação genética de plantas pode aumentar a quantidade de unidades fenólicas livres na lignina, o que pode melhorar suas propriedades para aplicações industriais. Esses estudos destacam o potencial da lignina do tabaco como fonte alternativa de lignina para aplicações industriais e a importância de avaliar a composição, a estrutura e as propriedades da lignina do tabaco em diferentes condições de cultivo e de processamento.

O real potencial da lignina, e em particular desta proveniente do tabaco, reside na sua complexa estrutura aromática e nas diversas ligações (como as éter e carbono-carbono ilustradas na Figura 5), que a posicionam como uma fonte versátil para a produção de uma variedade de bioproductos em biorrefinarias. Através de processos de despolimerização controlada, essa biomolécula pode ser convertida em monômeros e oligômeros análogos aos derivados petroquímicos. Entre as moléculas de alto valor agregado que podem ser obtidas, destacam-se monofenóis (como guaiacol, siringol e p-cresol), potencialmente essenciais para a produção de resinas, produtos farmacêuticos e aditivos(Yu; Kim, 2020). Adicionalmente, a

lignina pode gerar uma diversidade de aldeídos aromáticos (a exemplo da vanilina), cetonas aromáticas (acetofenonas) e ácidos carboxílicos aromáticos, com amplas aplicações em flavorizantes, fragrâncias e como intermediários para sínteses orgânicas (Jiang; Hu, 2016; Zakzeski *et al.*, 2010). Quando submetida a processos de hidrogenação, conforme o escopo deste trabalho, esses fragmentos podem ainda ser convertidos em hidrocarbonetos saturados e insaturados, álcoois cíclicos e alifáticos (a exemplo do ciclohexanol e butanol) e cetonas alifáticas (Ferrini; Rinaldi, 2014a). Essa conversão de um resíduo, como o da bituca de cigarro, para produtos químicos de plataforma eleva a lignina a um papel central na economia circular e no conceito Waste-to-Chemicals (WtC) (Dima & Popescu, 2020; Török; Dransfield, 2017). Dessa forma, a lignina deixa de ser um subproduto de baixo valor ou um problema de descarte e se torna uma fonte renovável de insumos estratégicos, contribuindo para a redução da dependência fóssil e para o avanço de uma indústria química mais sustentável e biobaseada (Cherubini, 2010; Suarez *et al.*, 2009; Ramalho; Suarez, 2013).

3.5 A caracterização espectroscópica (FTIR) de ligninas

A respeito de amostras de lignina extraídas diretamente de biomassa vegetal, as principais bandas de absorção, características de diferentes partes da planta, têm sido amplamente estudadas e documentadas há décadas (Boeriu *et al.*, 2004; D’Henri Teixeira *et al.*, 2017; Faix *et al.*, 1992; Oliveira *et al.*, 2009; Popescu *et al.*, 2007; Sarkkanen; Ludwig, 1971). No caso do SSL, o espectro infravermelho revela sinais característicos dos monolignóis constituintes do tabaco, indicando que ainda há remanescentes dessa estrutura vegetal na amostra.

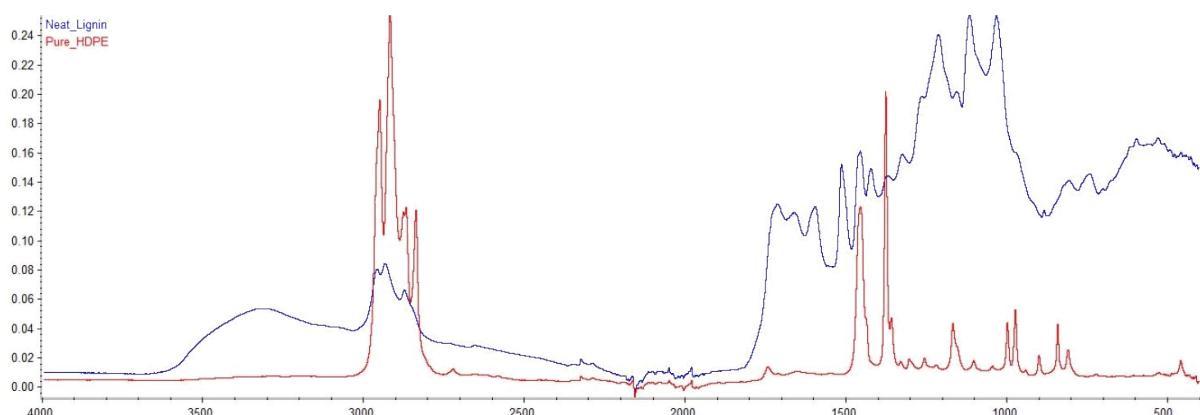


Figura 6. Espectro FTIR de uma amostra de lignina extraída do tabaco (azul), preparada segundo a norma ASTM E1421, comparado ao espectro de HDPE (vermelha) (Menta; Tahir; Abutunis, 2022)

Como exemplo, essa observação pode ser feita no espectro FTIR de lignina obtida de folhas de tabaco publicadas no trabalho de MENTA *et al.* (2022) indicado na **Figura 3****Figura 6**. Bandas em 1065 e 1120 cm⁻¹ indicam a presença de anéis siringil (S). A banda de 1717 cm⁻¹ corresponde a grupos carbonila e em 1667 cm⁻¹ grupos carbonila conjugados. Toda amostra de lignina irá apresentar uma banda larga na região de 3000 a 3600 cm⁻¹, correspondente às vibrações dos grupos OH da estrutura. Em 2938 cm⁻¹ predomina a banda de estiramento dos grupos CH de metil e metileno que estão presentes, enquanto em 2850 cm⁻¹ há o estiramento dos grupos CH metoxílicos. Em 1428 cm⁻¹ é observada a vibração da estrutura aromática combinada com a deformação C–H no plano do anel. Fortes sinais em 1600 e 1513 cm⁻¹ correspondem às vibrações de anéis aromáticos ligados a cadeias alifáticas ou resultado de condensações dos monolignóis.

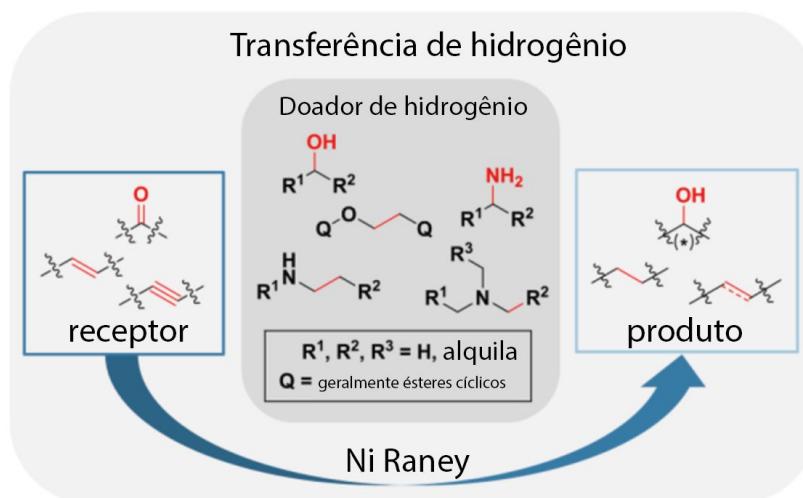
A despeito do padrão mostrado no espectro anterior, trabalhos mostram a importância em enfatizar o deslocamento de absorbância que pode ocorrer entre espécies diferentes de matrizes lignocelulósicas (Esteves Costa *et al.*, 2016; Faix *et al.*, 1992; Sammons *et al.*, 2013). A existência de variações das bandas de absorção entre espécies e até mesmo dentro da própria espécie é algo que permite diferenciar alguns tipos de ligninas predominantes em certas classes de vegetais. Isso ocorre quanto às bandas características de lignina, bem como a presença de contaminantes da amostra.

3.6 Hidrogenação catalítica por transferência (HCT)

Boa parte das substâncias provenientes da composição de RSUs que são de interesse para o setor de química fina e de bioenergia (hidrocarbonetos, álcoois etc.) apresentam-se em teores de oxigênio ainda elevados na fase de coleta. Nesse sentido, o biorrefinaria desses materiais deve passar por reações de redução ou hidrogenação, cujos processos mais tradicionais envolvem o uso de hidrogênio molecular em pressão e temperatura geralmente elevados. Devido o custo e o risco de operação serem maiores e as condições reacionais nem sempre serem comprometidas com políticas WTE, outras formas de hidrogenação são mais interessantes, como no caso da hidrogenação catalítica por transferência (Alonso; Riente; Yus, 2011).

Esse processo, aplicado em compostos orgânicos oxigenados (Kennema *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2010; Rinaldi, 2014), consiste na adsorção de um composto orgânico doador de H pela superfície de um metal de transição como catalisador e a transferência desse átomo para o composto receptor, conforme o **Esquema 1**. Esse processo é mais seguro, tem menores custos e usa reagentes que são mais amigáveis com as questões ambientais. Um exemplo de

processos como esse são as reações de HCT que envolvem níquel Raney, usando como doador de hidrogênio o isopropanol.



Esquema 1. Processo de transferência catalítica de hidrogênio aplicável ao caso de hidrogenação de compostos derivados da reciclagem da lignina na presença de níquel Raney, adaptado (Carrasquillo-Flores *et al.*, 2013b).

Além dessa transferência, o processo catalítico em questão pode também provocar a hidrogenólise ou desidratação prévia da substância alvo do processo (Ferrini; Rinaldi, 2014a). Em sequência, ocorre a transferência de hidrogênio de forma seletiva, o que é demonstrado em muitos estudos de compostos orgânicos oxigenados, como carboidratos, glicerol e compostos fenólicos. Nesse contexto, torna-se interessante o uso desse método em biorrefinaria de RSU como as BCs.

O uso de metais de transição como catalisadores tem permitido que esse processo seja cada vez mais usado, onde o níquel tem se destacado por diversas vantagens. Ao contrário de metais como rutênio, ródio ou irídio, o níquel tem um custo relativo muito mais baixo (**Figura 7. Preços relativos de alguns metais de transição (Merck/Sigma-Aldrich).**) mas com elevada atividade e eficiência.

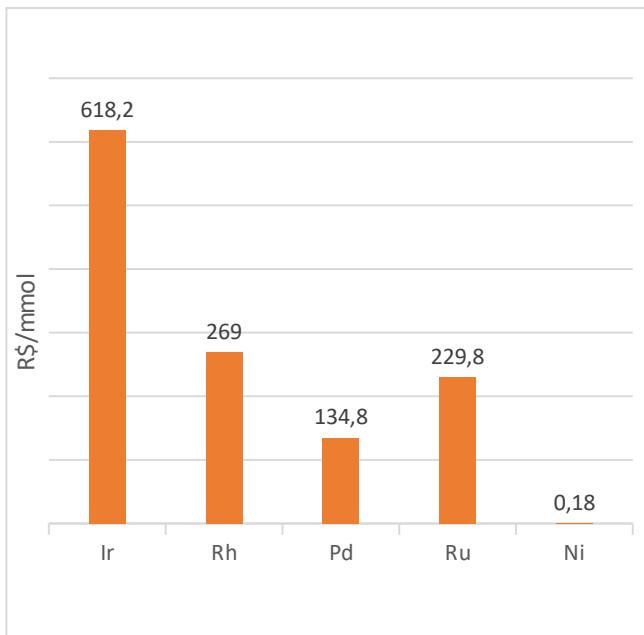


Figura 7. Preços relativos de alguns metais de transição (Merck/Sigma-Aldrich).

No caso de HCT de materiais lignocelulósicos, o níquel Raney tem sido muito utilizado na hidrogenólise da lignina proveniente de madeira. Esse método demonstra que fragmentos fenólicos, com ligações C=O, C=C, e outros grupos oxigenados sejam reduzidos a compostos hidroxilados, alifáticos e outros compostos de menor massa molecular. Uma outra vantagem do uso de níquel Raney se dá pela facilidade de manuseio, pois pode ser facilmente recuperado por separação magnética e lavado para reutilização.

biorrefinaria de RSUs como as BCs.

É importante destacar que essa reação que promove dois processos distintos envolvendo a transferência de hidrogênio (hidrogenólise e/ou hidrogenação) ocorrerá em função da composição química majoritária no material receptor. De acordo com os estudos de KENNEMA *et al.* (2017), haveria a formação de espécies químicas que poderiam inibir uma reação em relação à outra. A presença de metanol ou etanol, prováveis substâncias obtidas pela hidrogenólise da lignina, podem ligar-se na forma de alcóxidos nos sítios ativos de ligas Al-Ni com as características cristalográficas de níquel Raney. Isso impede que ocorra a consequente hidrogenação por transferência na conversão de isopropanol em acetona, na superfície do metal. Nesses casos, faz-se necessária uma investigação do processo e da escolha do meio solvolítico mais adequado em relação ao material a ser submetido à reação.

Esses critérios tornam-se ainda mais relevantes quando se considera que essas tecnologias devem ser aplicadas a estudos de hidrogenólise/hidrogenação de RSUs, em vez de um

composto purificado e caracterizado de maneira rigorosa. A composição química heterogênea e a presença de outros constituintes do resíduo podem introduzir variáveis adicionais na interação com o catalisador e no equilíbrio entre hidrogenólise e hidrogenação. Além disso, impurezas ou subprodutos provenientes da degradação térmica da biomassa podem atuar como inibidores catalíticos, alterando a seletividade e eficiência do processo. Portanto, compreender os efeitos do meio solvolítico e da natureza do substrato torna-se ainda mais essencial para otimizar a conversão e minimizar interferências indesejadas na reação.

3.7 Níquel Raney

O Níquel Raney (Ni Raney), nomeado em homenagem ao seu inventor Murray Raney em 1925, é um catalisador heterogêneo de ampla aplicação na indústria e em pesquisa, conhecido por sua alta atividade e versatilidade (Nishimura, 2001). Sua relevância é especialmente acentuada em processos de hidrogenação e hidrogenólise, sendo uma alternativa robusta e econômica a catalisadores de metais nobres.

3.7.1 Estrutura, composição e propriedades magnéticas

A obtenção do Ni Raney envolve um processo de dealuminização seletiva de uma liga precursora de níquel-alumínio (Ni-Al), tipicamente em proporções de 50:50, 42:58 ou 30:70 em peso (Nishimura, 2001). Este processo, geralmente realizado com soluções aquosas de hidróxido de sódio a temperaturas controladas, lixivia seletivamente o alumínio do interior da liga, deixando uma estrutura porosa tridimensional de níquel metálico. A estrutura resultante é caracterizada por uma elevada área superficial, que pode atingir centenas de metros quadrados por grama, conferindo-lhe uma grande quantidade de sítios ativos para a interação com os reagentes.

A composição final do Ni Raney consiste predominantemente em níquel metálico (Ni^0), com uma pequena porcentagem de alumínio residual (Al), geralmente na forma de óxidos e hidróxidos de alumínio. Essa presença de óxidos de alumínio na superfície pode desempenhar um papel importante na estabilização da estrutura e na modulação da acidez ou basicidade dos sítios catalíticos. Uma das propriedades mais distintivas do Ni Raney é seu magnetismo. Embora não seja um ímã permanente forte, ele é ferromagnético, o que permite sua fácil separação do meio reacional por métodos magnéticos. Esta característica é uma vantagem operacional significativa, especialmente em processos industriais e no contexto de biorrefinarias, onde a separação do catalisador de matrizes complexas e heterogêneas é um desafio (Ferrini; Rinaldi, 2014a).

3.7.2 Aplicações em Catálise Heterogênea

A amplitude de uso do Ni Raney em catálise heterogênea é vasta, estendendo-se muito além das aplicações em biorrefinarias. Historicamente, ele tem sido empregado em:

- Endurecimento de óleos vegetais e produção de álcoois graxos: Uma das aplicações industriais mais antigas e de grande escala, onde o Ni Raney catalisa a hidrogenação de duplas ligações em ácidos graxos insaturados (Nishimura, 2001).
- Redução de grupos funcionais: Eficiente na hidrogenação de uma vasta gama de grupos insaturados, como alcenos, alcinos, aldeídos, cetonas, nitrilas, iminas e nitrocompostos, convertendo-os em alcanos, álcoois, aminas e outros derivados saturados (Nishimura, 2001).
- Hidrogenação de anéis aromáticos e heterocíclicos: Sob condições mais severas de temperatura e pressão, o Ni Raney é capaz de saturar anéis aromáticos de compostos como benzeno e naftaleno, bem como heterocíclicos nitrogenados e oxigenados (Nishimura, 2001).
- Desulfurização: Utilizado para remover átomos de enxofre de moléculas orgânicas, sendo um processo importante na purificação de combustíveis e na modificação de compostos sulfurados (Pettit; Van Tamelen, 2011).
- Reações de Transferência de Hidrogênio: Onde o hidrogênio é transferido de um doador (como um álcool secundário) para um acceptor insaturado, sem a necessidade de H₂ gasoso pressurizado (Alonso; Riente; Yus, 2011).

3.7.3 Proposta mecanística catalítica em processos de hidrogenação por transferência

No contexto da hidrogenação por transferência, o Ni Raney atua como um mediador eficaz na transferência de hidrogênio. O mecanismo geral envolve a desidrogenação do álcool doador (como o 2-propanol, 2-PrOH) na superfície do catalisador, liberando hidrogênio ativo (na forma de hidretos e prótons superficiais) e formando uma cetona (acetona, no caso do 2-PrOH). Esse hidrogênio ativo é então transferido para a molécula receptora, promovendo sua redução. O artigo de Kennema *et al.* (2017) sugere passos sobre o processo de transferência de hidrogênio do 2-PrOH para o fenol sobre Ni Raney, elucidando interações superficiais complexas:

- Adsorção do Doador: O 2-PrOH adsorve na superfície do Ni Raney em pelo menos dois sítios quimicamente distintos. A análise por espectroscopia de infravermelho de

reflexão total atenuada (ATR-IR) *in situ* revelou que um dos sítios é atribuído ao Ni metálico, sendo este o sítio catalítico principal para a transferência de hidrogênio. A vibração de estiramento C-O do 2-PrOH adsorvido neste sítio sofre um *blueshift* (para 1105 cm^{-1}), indicando um fortalecimento da ligação C-O e sugerindo que esta é a espécie ativa para a doação de hidrogênio.

- Inibição e Competição por Sítios: A presença de outros álcoois (como metanol, propanóis ou polióis como o glicerol) na corrente de alimentação inibe a atividade catalítica. Kennema *et al.* (2017) demonstraram que a força de inibição aumenta na ordem de álcoois secundários < álcoois primários < polióis. Isso ocorre devido à competição por sítios de adsorção na superfície do catalisador. Por exemplo, o metanol compete com o 2-PrOH pelos mesmos sítios catalíticos, enfraquecendo a transferência de hidrogênio. Já os polióis podem interagir com a superfície através de múltiplas funções hidroxila (interação bidentada ou tridentada), levando a uma adsorção mais forte e, consequentemente, a uma inibição mais severa.
- Adsorção do Aceptor (Fenol): O fenol interage com a superfície do Ni Raney principalmente através de seu grupo hidroxila, com o anel aromático possivelmente inclinado em relação à superfície. Essa interação específica facilita a saturação do anel aromático na presença de hidrogênio superficial.

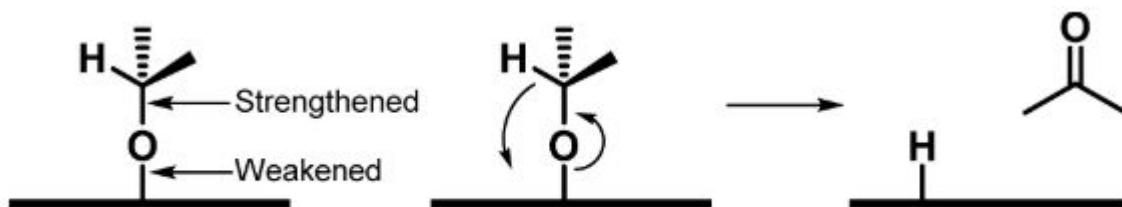


Figura 8.

Figura 8. Proposta mecanística para a hidrogenação catalítica por transferência de hidrogênio na superfície de níquel Raney (Kennema et. Al, 2017).

3.7.4 Vantagens do Níquel Raney em Biorrefinarias

A aplicação do Ni Raney em biorrefinarias e, especificamente, em abordagens Waste-to-Chemicals (WtC), alinha-se perfeitamente aos princípios da Economia Circular e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) discutidos anteriormente (Potting *et al.*, 2017; Geissdoerfer *et al.*, 2017). Destacam-se algumas delas a seguir.

- Custo-benefício: Comparado a catalisadores de metais nobres (Pd, Pt, Ru, Rh), o Ni Raney é significativamente mais acessível economicamente (Kennema *et al.*, 2017),

tornando processos de biorrefinaria economicamente mais viáveis em escala industrial.

- Facilidade de Separação e Reuso: Suas propriedades magnéticas permitem uma separação eficiente da corrente de produto líquido e da biomassa sólida (e.g., celulose), facilitando a reciclagem do catalisador e reduzindo perdas em um ambiente reacional complexo, como o da biorrefinaria (Ferrini; Rinaldi, 2014a).
- Segurança Operacional (em HCT): Ao permitir a hidrogenação por transferência, o Ni Raney elimina a necessidade de manuseio de H₂ gasoso sob alta pressão, o que aumenta consideravelmente a segurança operacional em plantas industriais (Alonso *et al.*, 2011).
- Tolerância a Impurezas: Embora inibidores específicos (como polióis e metanol, conforme Kennema *et al.*, 2017) possam afetar a performance, o Ni Raney geralmente demonstra maior robustez e tolerância a impurezas presentes em correntes derivadas de biomassa quando comparado a catalisadores de metais nobres, que são mais sensíveis.
- Versatilidade na Valorização da Lignina: O Ni Raney é eficaz na quebra e hidrogenação de fragmentos de lignina, transformando-os em moléculas menores de interesse para a indústria química fina, como monofenóis, hidrocarbonetos e álcoois, contribuindo para a abordagem WtC (Zakzeski *et al.*, 2010; Cherubini, 2010).

Portanto, a combinação da alta atividade catalítica, custo-efetividade, facilidade de separação e adaptabilidade a processos de transferência de hidrogênio posiciona o Ni Raney como um catalisador estratégico e promissor para o avanço das biorrefinarias e da Economia Circular, permitindo a valorização sustentável de resíduos e a produção no setor de química fina.

3.7.5 O isopropanol como meio solvolítico

No âmbito da hidrogenação catalítica por transferência (HCT), a escolha do meio solvolítico é um fator determinante para a viabilidade e a segurança do processo. O termo "meio solvolítico" refere-se ao sistema solvente empregado, que, no contexto deste trabalho e de diversos processos de biorrefinaria de lignina, é predominantemente uma solução aquosa de 2-propanol (2-PrOH). O 2-PrOH desempenha um papel multifuncional, atuando não apenas como solvente para os substratos derivados da biomassa, mas como doador de hidrogênio para a reação catalítica.

Tradicionalmente, muitas reações de hidrogenação requerem o uso de gás hidrogênio (H₂) sob alta pressão, o que impõe desafios em termos de segurança, infraestrutura e custo operacional.

A HCT, utilizando um álcool como doador de hidrogênio, elimina a necessidade de sistemas pressurizados com H₂ molecular, tornando o processo consideravelmente mais seguro e economicamente mais atrativo (Alonso *et al.*, 2011). O 2-PrOH, nesse sentido, é um doador de hidrogênio particularmente eficiente, sendo desidrogenado na superfície do catalisador (Níquel Raney, por exemplo) para formar acetona, ao mesmo tempo em que a molécula-alvo é hidrogenada (Kennema *et al.*, 2017).

A escolha do 2-PrOH como meio solvolítico e doador de hidrogênio é justificada por diversas vantagens:

- Segurança operacional: Como apresentado anteriormente, ao dispensar o uso e manuseio de H₂ gasoso sob alta pressão e temperaturas elevadas, os riscos associados a explosões e vazamentos são removidos. Isso se alinha com uma consideração fundamental para a escalabilidade industrial de processos de biorrefinaria (Ferrini; Rinaldi, 2014a).
- Custo-Efetividade: A infraestrutura necessária para operar reações com H₂ gasoso pressurizado também é retirada. O uso de 2-PrOH simplifica o design da planta, reduzindo os custos de capital e operacionais (Kennema *et al.*, 2017).
- Regenerabilidade e Ciclo Fechado: A desidrogenação do 2-PrOH resulta na formação de acetona. A acetona, por sua vez, pode ser separada do meio reacional e rehidrogenada cataliticamente de volta a 2-PrOH, fechando o ciclo do doador de hidrogênio (Ferrini; Rinaldi, 2014a). Este ciclo 2-PrOH ⇌ Acetona exemplifica um modelo de processo circular, minimizando o consumo de reagentes e o descarte, maximizando a eficiência de recursos.
- Propriedades como solvente: O 2-PrOH é um solvente eficaz para uma variedade de biomoléculas e fragmentos de lignina, facilitando o contato entre o substrato e o catalisador heterogêneo. Sua miscibilidade com água, muitas vezes presente em biomassa ou adicionada para otimizar reações, permite a formação de um meio reacional bifásico ou monofásico adequado, dependendo das condições e da natureza dos produtos (Ferrini; Rinaldi, 2014a).

No entanto, vale destacar que, como abordado em 3.7.3 (Kennema *et al.*, 2017), a presença de outros álcoois, particularmente polióis e metanol (que podem ser subprodutos do próprio processo de biorrefino da lignina), pode atuar como inibidores da transferência de hidrogênio. Isso ocorre devido à competição pelos sítios de adsorção na superfície do catalisador, afetando a eficiência do doador 2-PrOH. A compreensão dessas interações superficiais é,

portanto, essencial para otimizar as condições reacionais e maximizar a seletividade e o rendimento dos produtos desejados.

Em suma, o 2-PrOH transpõe a função de solvente na hidrogenação por transferência, estabelecendo-se como um reagente catalítico que confere segurança, economia e sustentabilidade ao processo.

3.8 Análise cromatográfica de amostras de matrizes complexas

O produto do biorrefino de bitucas de cigarro (BCs) compreende uma ampla variedade de compostos, resultantes da fragmentação da lignina e da hidrogenólise das substâncias formadas durante o processo. É razoável, portanto, esperar a presença de vários tipos de álcoois, hidrocarbonetos, fenóis, ácidos, ésteres e outros produtos com baixo teor de oxigênio, os quais são características típicas de produtos de lignina e de processos de pirólise. A composição química complexa das amostras geradas exige métodos analíticos robustos e sensíveis para a caracterização qualitativa e quantitativa dos componentes presentes, o que diversos grupos de pesquisa tem realizado (Ben Hassen-Trabelsi *et al.*, 2014; Kumar Jindal; Kumar Jha, 2016; Sotoudehnia *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2010). A separação de compostos isômeros e substâncias com alta semelhança estrutural, como é o caso de muitos dos produtos da hidrogenólise da lignina, exige uma abordagem analítica de alto desempenho.

Neste contexto, a cromatografia gasosa (GC) se apresenta como a técnica mais viável para a análise dos produtos do biorrefino de BCs. Um GC é amplamente utilizado para separação e identificação de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, devido à sua alta eficiência, capacidade de separação e sensibilidade. No caso de matrizes complexas, como aquelas originadas de resíduos lignocelulósicos, a cromatografia gasosa, quando acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), fornece uma poderosa ferramenta analítica para a identificação dos produtos gerados, possibilitando a detecção de compostos mesmo em baixas concentrações.

A combinação GC-MS é particularmente eficaz na análise de compostos com baixa volatilidade e alta polaridade, como os fenóis e derivados de pirólise, que são típicos dos produtos do biorrefino de BCs. A espectrometria de massas fornece informações estruturais elaboradas sobre as moléculas presentes, permitindo a identificação precisa de compostos complexos e a análise da distribuição dos produtos gerados no processo. Além disso, técnicas mais avançadas, como GC-MS/MS (cromatografia gasosa com espectrometria de massas em tandem) e GCxGC-MS (cromatografia bidimensional acoplada à espectrometria de massas),

têm sido amplamente aplicadas para a análise de matrizes complexas, permitindo a obtenção de perfis ainda mais detalhados e a separação de composições isômeros e de alta similaridade química (Ferrini; Rinaldi, 2014a).

No campo da análise cromatográfica de amostras complexas de biomassa e resíduos, estudos que envolvem o biorrefino de lignina e de biomassa lignocelulósica oferecem um contexto específico para a abordagem metodológica utilizada neste trabalho. Esses estudos servem como base para a adaptação de técnicas cromatográficas para poderem o estudo dos produtos do biorrefino de BCs, permitindo o desenvolvimento de protocolos analíticos adaptados a resíduos complexos.

A análise de amostras complexas, como as geradas no processo de reciclagem das bitucas de cigarro, também exige atenção a detalhes técnicos como a preparação da amostra, a escolha das colunas cromatográficas adequadas e a utilização de métodos de filtragem eficientes. A utilização de técnicas de proteção com solventes e a preparação de amostras para cromatografia gasosa são etapas cruciais para garantir a integridade das substâncias presentes nos resultados.

Embora não existam muitos estudos específicos sobre o biorrefino de bitucas de cigarro utilizando GC-MS, a literatura disponível sobre a análise de produtos de lignina e biomassa lignocelulósica reforça a aplicabilidade da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para este tipo de análise. Dessa forma, este trabalho se baseia em abordagens consolidadas na análise de matrizes complexas e propõe a adaptação dessas metodologias para o estudo dos compostos gerados a partir da reciclagem de BCs, com o objetivo de fornecer uma caracterização detalhada do perfil de produtos obtidos.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

As BCs foram obtidas mediante coleta seletiva de resíduos e posteriormente acondicionadas em galões plásticos de 5 L. Os reagentes utilizados foram todos obtidos em grau analítico.

4.2 Obtenção da lignina por polpação das BCs

O processo de extração de lignina ocorreu por polpação alcalina do RSU coletado de acordo com o método utilizado por TEIXEIRA *et al.* (2017). BCs, hidróxido de sódio e água numa relação de 0,17 g, 1,0 g e 10 mL, respectivamente, foram adicionados a um bêquer (2, 3 ou 5 L) em quantidade adequada ao seu volume. O aparato foi constituído pelo bêquer com a temperatura monitorada por termômetro digital em contato direto com a reação acoplado a uma chapa de aquecimento com controlador de temperatura, conforme a **Figura 9**. A mistura foi aquecida até alcançar a fervura e mantida nessas condições por um período de 6 h. Durante o processo, passadas três horas de reação, adicionou-se 50 % do volume inicial de água para reposição do que foi vaporizado. Após o processo de polpação, todo o conteúdo do bêquer foi submetido a posteriores separações físicas (sequências de filtrações) a fim de obter-se o licor negro isento de sólidos residuais.

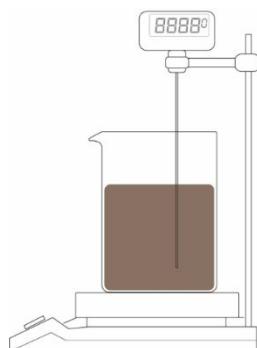


Figura 9. Aparato experimental para polpação da bituca de cigarro.

4.3 Separação dos sólidos residuais do licor negro

Ao final do processo de polpação e com o sistema resfriado, a retirada das BCs para a obtenção do licor negro foi realizada. Nessa etapa, o conteúdo do bêquer foi prensado a fim de se obter o máximo de licor. Esse procedimento foi feito manualmente, com auxílio de luvas de látex.

Com a principal massa sólida removida, foram testadas duas formas de separação das fibras celulósicas e dos sólidos remanescentes dispersos no licor, que permaneceram mesmo após a prensagem manual conteúdo do béquer. Um desses procedimentos se deu por decantação (sedimentação em béquer de 5 L) e em seguida a retirada do licor por sifonação com mangueira de silicone (diâmetro externo, interno e espessura de 10, 5 e 2,5 mm respectivamente) para outro béquer de 3 L. O outro procedimento foi a separação dos sólidos por meio de filtração, utilizando funil, de placa de vidro poroso nº 4, ou pelo uso de tela de polipropileno/filtros de tecido, em poliéster de 140 g/m².

4.4 Precipitação do SSL extraído da polpação

O licor negro, já isento de sólidos residuais, foi submetido a acidificação para a obtenção do SSL por precipitação. Dentre vários métodos disponíveis na literatura, testou-se a acidificação com HCl 6 N (D’Henri Teixeira *et al.*, 2017), reduzindo-se o pH a 3,0. Outra maneira foi o uso de H₂SO₄ concentrado, reduzindo-se o pH a 2,72. Ambos os métodos foram realizados por gotejamento em sistema com agitação e medidor digital de pH com eletrodo de vidro blindado, sistema de referência Ag/AgCl e eletrólito de referência KCl 3,0 M AgCl/Gel.

Após a decantação da mistura acidificada, o licor foi separado do sólido sedimentado por sifonação, semelhante a que foi descrita em **4.3**. O sólido sedimentado, ainda bastante úmido, foi transferido para um funil de decantação de 1 L permanecendo assim por pelo menos 12 h. Após essa etapa, o funil foi aberto e o precipitado pastoso foi separado e espalhado em uma bandeja de polietileno para secagem à temperatura ambiente. Após a secagem, o SSL obtido era transferido para um recipiente de vidro para armazenagem.

Ao final da obtenção do sólido, após todas as bateladas, o SSL foi dividido em 2 lotes. O 1º seria destinado a amostras para testes preliminares e o 2º lote destinado aos processos principais de biorrefinaria, descrito em **4.6.2**.

4.5 Caracterização do SSL por espectroscopia de infravermelho

Uma amostra de SSL foi encaminhada para análise espectroscópica por infravermelho. O método de amostragem em ATR foi empregado para esse tipo de análise, derivado do que consta no ASTM E1421-99 (ASTM E1421-99, 2001), devido às peculiaridades do instrumento. Para esse procedimento, o SSL foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas. Em seguida, foi macerado novamente e dissolvido em acetato de etila. O espectro de infravermelho foi obtido em espectrômetro Shimadzu FT-IR Prestige, com janela espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, número de scans igual a 32, resolução igual a 4 e método de apodização Happ-Genzel

4.6 Biorrefino e hidrogenação catalítica

O método de biorrefino utilizado foi fundamentado no trabalho desenvolvido por FERRINI *et al.* (2014), onde o solvente doador de hidrogênio foi o isopropanol e Ni Raney como catalisador da reação. Algumas adaptações foram realizadas, dada a natureza do SSL e a intenção de investigar o seu comportamento submetido a condições mais severas de hidrogenação, que serão descritas em **4.6.1** e **4.6.2**. Em todos os experimentos de biorrefino catalítico, o sistema utilizado foi da marca Parr, HPCL 5500 Series, modelo 5523 com controlador de temperatura e de agitação automática, modelo 4848.

4.6.1 Testes preliminares de biorrefino do SSL

No sentido de compreender melhor o comportamento do SSL na reação de hidrogenação, foram realizados testes preliminares com o 1º lote de SSL, a fim de definir os parâmetros mais relevantes para um estudo mais aprofundado. Essa etapa permitiu estabelecer quais variáveis seriam exploradas e determinar um conjunto padronizado de condições experimentais para a obtenção dos bio-óleos a serem caracterizados.

Nos testes iniciais, utilizou-se uma massa de sólido equivalente ao teor de lignina presente em amostras de madeira submetidas ao mesmo tipo de reação, conforme os experimentos de FERRINI *et al.* (2014). Considerando que o teor de lignina em plantas herbáceas varia entre 5 e 30% (Buranov; Mazza, 2008; Esteves Costa *et al.*, 2016), determinou-se a massa de 3,4 g de SSL (aproximadamente 21,3% em lignina), juntamente com 5 g de catalisador Ni Raney, suspensos em isopropanol como solvente doador de hidrogênio.

Foram testados dois protocolos distintos: um processo em duas etapas (modo A) e um processo em etapa única (modo B).

- **Modo A (duas etapas):** O SSL e o catalisador foram suspensos em uma mistura isopropanol/água (7:3 v/v) e adicionados ao reator, mantido a 220 °C por 3 horas sob pressão autógena. Após resfriamento, o material foi retirado, e o catalisador separado magneticamente e armazenado para reutilização. O líquido obtido foi submetido à rota-evaporação a 60 °C para remoção de solvente e isolamento do bio-óleo intermediário. Em seguida, esse bio-óleo foi redissolvido em isopropanol e submetido a uma segunda reação, agora a 220 °C por 18 horas com nova adição de catalisador e em atmosfera de argônio. O resfriamento foi realizado em banho de gelo, seguido de separação do catalisador e remoção do solvente por rota-evaporação a 40 °C, obtendo-se o bio-óleo final.

- **Modo B (etapa única):** O SSL e o catalisador foram diretamente suspensos em isopropanol puro e submetidos ao reator sob as mesmas condições de temperatura (220 °C) por 18 horas, em atmosfera de argônio. Após o resfriamento, o catalisador foi separado magneticamente e o líquido obtido passou pelo mesmo processo de rota-evaporação a 40 °C para remoção do solvente.

A comparação dos resultados cromatográficos indicaria se ambos os métodos produziriam bio-óleos com perfis semelhantes ou não, permitindo a realização da reação em uma única etapa sem comprometer a eficiência do processo. Se a resposta positiva acerca dos resultados em GCMS ocorresse e considerando a simplificação metodológica, optar-se-ia por seguir com o protocolo de etapa única, com alguns ajustes, mas garantindo maior praticidade sem prejuízo aos resultados. Por fim, os parâmetros adotados após esses procedimentos resultaram no método descrito em **4.6.2**. Esse processo de biorrefino definitivo foi então utilizado para a produção do grupo de amostras de bio-óleo alvo das principais caracterizações posteriores.

4.6.2 Procedimentos definitivos de biorrefino

Determinou-se uma sequência de experimentos que partisse de 0,5 até 2,0 g de SSL, usando o 2º lote de SSL, a fim de estudar o efeito da concentração. Tempos diferentes de reação foram testados (12 e 18 h) a fim de investigar um patamar que proporcionasse máxima hidrogenação a todas as espécies químicas presentes no SSL nessas condições experimentais. Dentro dessa mistura sólida entende-se que há lignina, mas em menor quantidade em relação aos produtos da sua pirólise e outros produtos de sua decomposição. Essa série de reações tiveram a intenção de fazer uma correlação da faixa ampla de variação dos monolignóis em plantas herbáceas e as condições reacionais de hidrogenação já conhecidas (Buranov; Mazza, 2008; Esteves Costa *et al.*, 2016). As variações de outros parâmetros, como tempo de reação e volume de isopropanol, constam na **Tabela 1**. A massa de catalisador foi de 5 g em todos os experimentos.

Reação	Massa de SSL (g)	Volume de isopropanol (mL)	Tempo (h)
r1	0.5		
r2	1.0		
r3	1.5	100	18
r4	2.0		
r5	0.5		
r6	1.0		
r7	1.5	70	18
r8	2.0		
r9	0.5		
r10	1.0		
r11	1.5	100	12
r12	2.0		
r13	0.5		
r14	1.0		
r15	1.5	70	12
r16	2.0		

Tabela 1. Parâmetros das reações de hidrogenação catalítica do SSL

4.6.3 Procedimentos de biorrefino com H₂

Para estudos comparativos, o processo definitivo de biorrefino adotado para este trabalho também foi realizado usando hidrogênio molecular. Os parâmetros reacionais foram os mesmos para o procedimento realizado em r1 (0,5 g de SSL, 5 g de catalisador, 18h de reação), substituindo o solvente doador de H por etanol, dada a sua baixa reatividade e baixa inibição do catalisador (Kennema *et al.*, 2017). A pressão da atmosfera de H₂ foi fixada inicialmente em 30 bar.

4.6.4 Procedimentos de biorrefino com outra fonte de lignina

Com o mesmo intuito em 4.6.3, testes do biorrefino com madeira também foram realizados. 17 g de madeira na forma de serragem (mistura de espécies do gênero *Pinus*) e 5 g de níquel Raney foram suspensos em 100 mL de isopropanol. Nesta reação, boa parte do método

desenvolvido por Ferrini *et al.* (2014) foi empregado, onde as maiores diferenças se deram no método adotado em 4.6.2 e outros métodos/instrumentos de análise em GCMS.

4.7 Separação do bio-óleo por extração a vácuo

Um sistema de extração a vácuo foi montado para testar outra forma de obtenção do bio-óleo. A intenção do uso desse sistema era garantir que não houvesse perda de frações líquidas mais voláteis obtidas na reação de HCT. O produto foi separado do catalisador e do sólido remanescente. A fase líquida foi colocada no balão conectado à linha de vácuo (**Figura 10a**) para extração. O líquido vaporizado era capturado nos frascos de Drechsel (**Figura 9b**) resfriados em N₂ líquido.

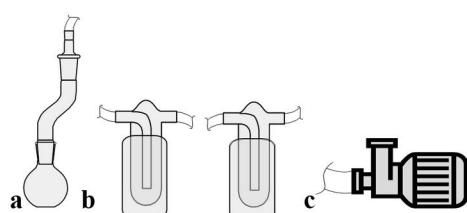


Figura 10. Aparato de extração a vácuo para obtenção do bio-óleo, onde (a) consiste em balão contendo o material obtido na reação conectado à linha de vácuo, (b) os frascos de Drechsel (*vacuum traps*) imersos em N₂ líquido conectados em série com o balão e à bomba de vácuo (c).

Esse procedimento, além de fornecer amostras livres de contaminantes, daria resultados que pudessem ser comparados com os extratos obtidos por rota-evaporação. Nesse sentido, as análises cromatográficas das amostras que viessem desse procedimento revelariam a sua eficácia.

4.8 Preparação das amostras para análises em GC-MS

Para a preparação dessas amostras, estabeleceu-se, inicialmente, a intenção de utilizar isopropanol como solvente principal, visando simplificar o processo sem comprometer a eficiência analítica. Entretanto, para verificar se essa escolha seria adequada, foram conduzidos testes preliminares com diferentes solventes e misturas, a fim de avaliar possíveis impactos na eluição e detecção dos componentes do bio-óleo. Além do isopropanol, investigaram-se éter terc-butil-metílico, isobutanol e metanol, tanto isoladamente quanto em combinações. As amostras foram solubilizadas e filtradas em membrana de Teflon (0,45 µm), utilizando alíquotas de 2 mL dos solventes para 50 mg de bio-óleo.

Os testes seguiram o método de FERRINI et al (2014b), no qual bio-óleos obtidos do biorrefinado de madeira eram redissolvidos em uma mistura de 20 mg de éter dimetílico com 2 mL de metanol, filtrados e injetados diretamente no GC-MS. A análise foi realizada com uma

rampa de aquecimento de 5,2 °C/min, de 60 °C até 330 °C, utilizando uma coluna apolar de 100% dimetilpolisiloxano (DB-1).

4.9 Análises cromatográficas do bio-óleo

As análises cromatográficas do bio-óleo foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GCMS). O equipamento utilizado foi o cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas Shimadzu modelo GCMS QP-2020 Ultra. Foi utilizado hélio em padrão analítico como gás de arraste. O software utilizado para o controle do equipamento, bem como para tratamento dos resultados foi o LabSolutions, versão 4.45 para plataforma Windows. Para a identificação dos picos cromatográficos foi utilizada a biblioteca NIST 17 (17a, 17b e 17s).

Duas colunas capilares foram testadas para as corridas cromatográficas, de diferentes tipos de polaridade. Uma das colunas foi a de fase estacionária apolar Shimadzu Rxi-1ms, 100% dimetilpolisiloxano, (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e d_f 0,25 μm). A outra coluna foi a de fase estacionária com baixa polaridade Shimadzu SH-Rxi-5MS, 5% difenilpolisiloxano e 95% dimetilpolisiloxano (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e d_f 0,25 μm). Variações dos parâmetros de injeção da amostra (split ratio, pressão de injeção etc.) foram devidamente testados a fim de alcançar a melhor calibração do instrumento. A temperatura de injeção se manteve a 250 °C. As programações de rampa de aquecimento testadas, variaram de 60 °C até 300 °C, envolvendo isotermas e taxas de aquecimento diferentes em diversos métodos, todos obedecendo as faixas de segurança indicadas nas colunas capilares.

Como a composição química do bio-óleo se trata de uma mistura complexa majoritariamente de hidrocarbonetos, compostos fenólicos, álcoois e outras espécies oxigenadas, os parâmetros do espectrômetro de massas foram testados em vários formatos. Modos de detecção, intervalos m/z de leitura, tempo de operação e vários outros fatores foram explorados para otimizar a sensibilidade do instrumento.

4.10 Análises térmicas (TGA) do SSL e espectrométricas (NMR) do SSL e do bio-óleo

A análise termogravimétrica (TGA) do SSL também foi realizada. O equipamento utilizado de marca Shimadzu modelo DTG 60H foi ajustado para fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, em panela de platina, chegando a 800 °C a uma taxa constante de 30 °C/min. Todas as outras amostras elegíveis para esse instrumento também foram analisadas pelo mesmo método.

Espectros de NMR do SSL foram obtidos a 25 °C em espectrômetro Bruker AVIII 600 MHz. O método 2D-HSQC foi devidamente executado, pela dissolução de 40 mg do SSL em 0,4 mL de DMSO-*d*₆. Os parâmetros utilizados para o SSL foram os mesmos para amostras do bio-óleo, submetendo-as a experimentos de 6 a 12 h, larguras espectrais de 20 ppm e 180 ppm para dimensões ¹H e ¹³C, respectivamente. O número de pontos complexos coletados foi 2.048 para dimensão ¹H com atraso de reciclagem de 3,13 s. Os espectros 2D-HSQC foram processados usando o software Bruker TopSpin 4.4.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Polpação de BCs

O sistema de polpação das bitucas foi montado, onde a quantidade máxima de bitucas adicionadas ao bêquer de 5 L foi de até 400 g por batelada. Após o cozimento de 6 h e o resfriamento do sistema, toda a massa sólida residual (celulose e outros resíduos insolúveis em meio alcalino) foi removida. As bitucas foram retiradas e prensadas manualmente a fim de se extrair um licor negro produzido. Quanto a essa etapa, é possível que haja um maior rendimento com a implementação de um sistema filtro prensa em material resistente ao ataque alcalino. Esse aparato ao processo é desejável, pois percebe-se um considerável volume de licor absorvido pelo filtro das bitucas e pela celulose que não era possível a completa extração por esforço exclusivamente manual. Por esse motivo, foi evidente que a quantidade de material que seguiu para as próximas etapas poderia ser maior.

Em seguida, foi realizada a separação do licor dos sólidos residuais contidos no bêquer. Para isso, inicialmente, partiu-se da opção da decantação de frações sólidas remanescentes e posterior sifonação do licor negro. Mas constatou-se que o processo era bem mais lento que o uso adequado de filtros, desde que sejam resistentes ao ataque alcalino. Sendo assim, a filtração do licor por meio de vidro sinterizado foi testada.

Pela quantidade de sólido ser suficiente para o acúmulo excessivo nos poros da placa (fibras celulósicas e resíduos sólidos finos ainda dispersos no meio), percebeu-se que o tempo dispensado para a filtração nessa única etapa era muito elevado ou causava completa obstrução da filtração. Por esse motivo, foi-se implementando filtrações em malhas de polipropileno e poliéster, com porosidades diferentes e em várias repetições, até se chegar a uma sequência ideal de três etapas.

Primeiramente, a separação entre o licor formado e a massa sólida residual foi feita através de malha de polipropileno comum (aproximadamente 1 mm de abertura) para que a maior parte da massa fosse removida mais rapidamente. Sequencialmente, utilizou-se malha de poliéster de 140 g/m² (abertura da malha entre 100 e 300 µm) a fim de remover fibras celulósicas menores e outros resíduos sólidos remanescentes (**Figura 11**). Oito camadas dessa malha de poliéster usadas na terceira etapa de filtração. Após essa última, aumentando o número de camadas de malha, não se percebeu nenhuma retenção significativa de resíduo que exigisse mais etapas de filtração do licor.



Figura 11. 2^a etapa de filtração do licor negro obtido da polpação de BCs.

É importante ressaltar a importância de um projeto voltado a acelerar essa etapa, construindo um sistema que seja contínuo e que possua malhas na quantidade e posição ideais para a filtração instantânea.

5.2 Precipitação do material extraído da polpação

O trabalho de precipitação foi inicialmente realizado por meio de adição de solução de ácido clorídrico concentrado (6N) com base em trabalhos prévios de (TEIXEIRA *et al.*, 2016). Os respectivos passos do trabalho, da secagem do precipitado até o processo de biorrefino para a obtenção de bio-óleo foram realizadas, mas percebeu-se que a presença de íons cloreto residuais nas amostras do precipitado poderiam causar a inibição da reação de hidrogenação, pela contaminação do catalisador níquel Raney. Dessa forma, procurou-se outras formas de precipitação, livres de cloro (Arni, 2018; Minu; Jiby; Kishore, 2012; Mussatto; Fernandes; Roberto, 2007; Sun; Tomkinson; Bolton, 1999), através das quais decidiu-se utilizar H₂SO₄ concentrado para esse procedimento. O resultado pode ser observado na **Figura 12 (esquerda)**.



Figura 12. (esquerda) Licor negro após adição de ácido e a precipitação do material obtido da polpação de BCs. **(direita)** Precipitado obtido após a secagem ao ar.

Por se tratar de uma fonte de resíduos de tabaco misturados ao produto pirolisado e queimado do cigarro, o pó obtido marrom-avermelhado sugere a presença de lignina não pirolisada,

substâncias provenientes de lignina pirolisada, substâncias fenólicas resultantes da queima do cigarro e compostos nitrogenados que sejam solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido, permanecendo ao longo de todo o processo de extração. Para evitar a precipitação de eventuais substâncias indesejáveis provenientes de outros RSU misturados às bitucas coletadas, poderia ser realizada a lavagem do precipitado com solução ácida antes da secagem, o que é sugerido em trabalhos de extração de lignina pura de madeira. Mas como se trata de uma proposta de biorrefinaria de RSU, decidiu-se simplificar a cadeia de processos ao máximo e verificar a qualidade dos resultados obtidos.

O percentual de sólido obtido referente à massa inicial de bitucas submetida à polpação em cada batelada consta na **Tabela 2**. Percebe-se uma diferença percentual elevada entre as reações, mesmo por unidade de massa em relação ao produto (g de SSL/g de bituca), sugerindo que mesmo que ainda há variáveis associadas às condições do material no momento da coleta, como a origem geográfica, especificidades de cada fabricante, contato com outros tipos de resíduo, umidade, forma que o cigarro foi consumido etc.

Para fins de testes preliminares e definitivos ao longo do projeto, separou-se os primeiros 4 experimentos dos restantes, a fim de utilizar o SSL obtido para distintos processos de biorrefinaria, como ficou definido em **4.6.1** e **4.6.2**.

	Exp.:	Massa inicial	Massa de	% de
		de BCs (g)	SSL (g)	SSL
1º lote de SSL (testes preliminares)	1	200	22,86	11,43
	2	200	10,58	5,29
	3	300	26,05	8,7
	4	300	53,20	17,73
2º lote de SSL (grupo definitivo)	5	600 (2x 300 g)	10,46	1,74
	6	600 (2x 300 g)	56,41	9,40
	7	400	35,40	8,85

Tabela 2. Rendimento na precipitação ácida de bateladas de polpação de BCs.

5.3 Análise do precipitado por espectroscopia de infravermelho

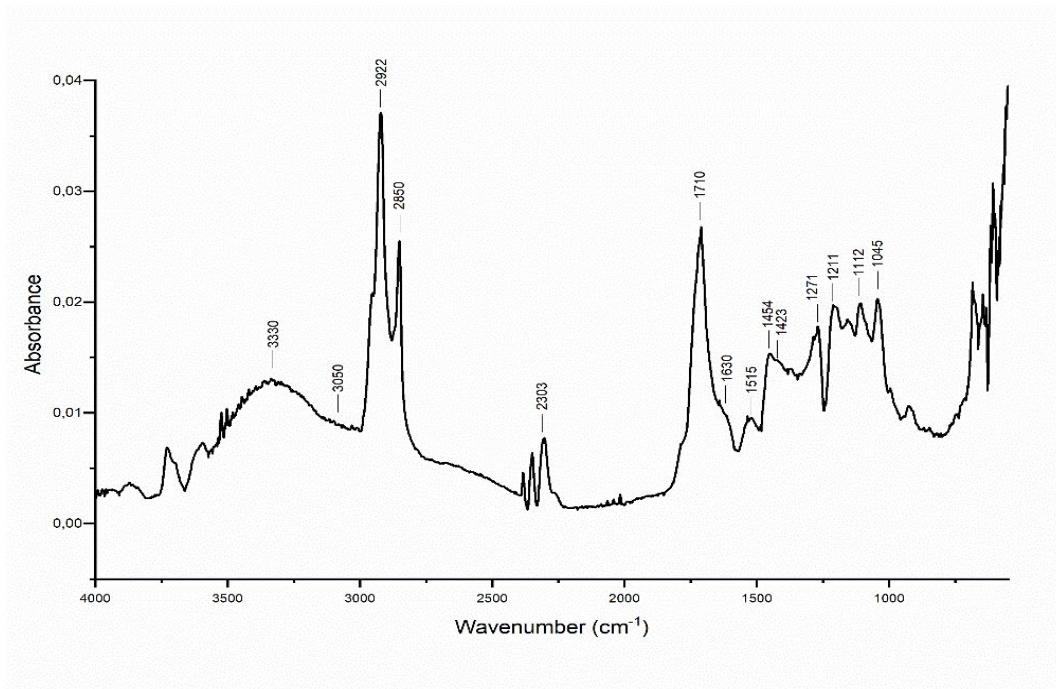


Figura 13. Espectro de FTIR do SSL.

O espectro apresentado na **Figura 12** exibe uma banda larga na região de 3500–3150 cm^{-1} , atribuída à absorção de grupos –OH. Essa banda, mais extensa do que em amostras de lignina pura, sugere a presença de variadas ligações (aromáticas e alifáticas) e a coexistência de outras substâncias hidroxiladas. Além disso, o ombro na faixa de 3000–3100 cm^{-1} é atribuído a estiramentos C–H em metoxilas aromáticas, além de grupos metil e metileno em cadeias laterais. A possível presença de compostos nitrogenados na amostra, que possuem bandas N–H na região de 3300 cm^{-1} , não impede a identificação clara da contribuição dos grupos –OH, cuja absorção se sobressai.

As bandas em 2922 e 2850 cm^{-1} correspondem ao estiramento C–H em grupos metileno alifáticos, podendo estar associadas à pirólise da lignina ou à presença de contaminantes como carboidratos e proteínas.

É relevante destacar que os principais sinais desses contaminantes frequentemente se sobrepõem às bandas mais características da lignina e de seus derivados térmicos. Entretanto, a banda em 2303 cm^{-1} , combinada com sinais em 3100, 2967, 1610, 1505 e 525 cm^{-1} , sugere a presença de compostos nitrogenados típicos do cigarro, como nitrosaminas e proteínas.

A presença de lignina na amostra do SSL é confirmada pela banda intensa em 1710 cm^{-1} , correspondente ao estiramento de carbonilas e carboxilas não conjugadas, característica de

ligninas. O ombro em 1630 cm^{-1} indica carbonilas e carboxilas conjugadas, além de estiramentos C=C do esqueleto aromático da lignina do tipo G e GS.

A *fingerprint region* ($1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) fornece evidências adicionais da lignina na amostra. As bandas em 1515 , 1454 e 1423 cm^{-1} estão associadas à estrutura aromática de diversas espécies de lignina, sendo mais expressivas em ligninas ricas em unidades guaiacílicas (G) e misturas de unidades guaiacílicas e siringílicas (GS). Além disso, as bandas em 1271 , 1211 , 1112 e 1045 cm^{-1} correspondem aos estiramentos C-C, C-O e C=O dos anéis G. Valores ligeiramente deslocados (como 1275 cm^{-1}) sugerem a presença de misturas de anéis G e S. Essa região espectral, analisada em conjunto, mantém um padrão característico de *fingerprint* da lignina, mesmo com variações na composição.

A comparação da **Figura 12** com dados mais recentes da literatura sobre lignina em vegetais herbáceos e tabaco (Menta; Tahir; Abutunis, 2022) revela a influência de compostos nitrogenados no espectro da amostra. Essa interferência pode explicar pequenas variações nos números de onda das bandas de absorção da lignina no SSL em relação às observadas para lignina pura extraída do tabaco. No entanto, as bandas essenciais da lignina permanecem evidentes, corroborando a sua presença na amostra, apesar da contaminação por produtos de pirólise e compostos nitrogenados.

5.4 Testes com as amostras preliminares

5.4.1 Reações de biorrefino

Nos moldes iniciais do projeto, a necessidade de investigação de mais de uma modalidade de biorrefino (**Modos A e B**) foi pensada devido ao fato que foi apresentado em 3.5, onde haveria a possibilidade de maior eficiência de um processo em relação ao outro pela escolha do meio solvolítico, tempo de reação etc.

No **Modo A**, haveria a hidrogenólise da lignina que ainda estivesse presente no sólido precipitado. Possíveis carboidratos que ainda estivessem presentes no sólido também poderiam formar diois e poliois inibidores da hidrogenólise, o que também seria evitado na primeira etapa. Essa reação envolve um meio solvolítico com isopropanol e água, onde ao final dessa parte, o bio-óleo obtido seria retirado do meio e preparado para a próxima etapa, a hidrogenação catalítica. Na segunda etapa, com isopropanol puro, ocorreria a hidrogenação dos fragmentos de lignina presentes no sólido.

Partindo do pressuposto de que a presença de lignina no sólido fosse minoritária, devido ao processo de pirólise que ocorre no consumo dos cigarros, houve a iniciativa de se realizar o

Modo B, com aspectos semelhantes ao que foi realizado por FERRINI *et al.* (2014) . Os resultados puderam ser comparados nas seções a seguir a fim de constatação do que se foi proposto.

5.4.2 O comportamento da pressão do sistema

Em ambos os modos de reação, pôde-se verificar o comportamento da variação da pressão do sistema. Mesmo após alcançar a temperatura de 220 °C, o que levava cerca de 1 h, a pressão ainda sofria aumento, o que indica que a formação de gás na reação. Primeiramente, cerca de 45 bar eram alcançados e então, durante o período de 18 h, chegava-se à pressão de aproximadamente 60 bar. Além disso, observou-se que a pressão do sistema se mantinha em aproximadamente 15 bar ao final do processo, mesmo após banho de gelo durante 1 h. Esse parâmetro corrobora com a formação de frações voláteis a partir da hidrogenólise/hidrogenação do sólido. O sistema também foi submetido a um banho em nitrogênio líquido, para a condensação de gases orgânicos formados na reação. A leitura da pressão, apesar de não ser muito clara devido aos limites mínimos do instrumento, marcava um valor próximo de 5 bar. Essa informação revela que, além de orgânicos voláteis, também houve a formação de hidrogênio molecular a partir do isopropanol.

Após a estabilização da temperatura do sistema para condições normais, a pressão retomou o patamar de 15 bar. Para abertura do reator, abriu-se uma das válvulas para despressurização e o trabalho de retirada dos produtos como descrito nos dois modos foi realizada. Quanto à caracterização dos voláteis formados, sugere-se posteriormente a montagem de um sistema de coleta e análise a fim de aproveitamento dessas frações para outras finalidades, como para gases combustíveis ou outras sínteses.

5.4.3 Análises cromatográficas

Entende-se que o bio-óleo formado a ser analisado seja considerada uma matriz complexa para análise cromatográfica. Os picos podem ocorrer numa quantidade elevada e distribuídos de forma muito próxima. Além disso, pelo fato de o processo catalítico ter a possibilidade de formação de isômeros, facilmente haverá co-eluição de substâncias. A formação de compostos polares e apolares também faz com que o método a ser desenvolvido seja bastante sensível para ser realizado em uma coluna capilar que possa detectar o maior número de substâncias presentes na amostra.

Mesmo com as informações disponíveis para a preparação de amostras e parâmetros do instrumento, não foram encontradas análises cromatográficas de produtos de biorrefino não

catalítico de lignina na literatura para sistemas GCMS de uma única coluna. Os estudos de FERRINI *et al.* (2014) envolveram análise de bio-óleos provenientes de lignina de madeira em cromatografia bidimensional abrangente (GCxGC). Outros artigos que realizaram análises em cromatografia gasosa de materiais de natureza similar (matrizes complexas provenientes de base vegetal, petroquímica, farmacológica etc.) utilizaram a mesma tecnologia (GCxGC), espectroscopia de massas de triplo quadrupolo (GC-MS/MS) ou outros instrumentos de detecção (GC-FID). Dessa forma, as primeiras sequências de análises consistiram em ensaios inicialmente mais genéricos no que se refere às temperaturas de trabalho da injeção da amostra, da coluna capilar, da interface com o MS e outros parâmetros pertinentes para que se entendesse qual a sensibilidade que as amostras exigiriam do instrumento para uma melhor leitura.

Ao comparar os cromatogramas obtidos com os diferentes solventes e misturas, o que será visto em 5.5.2 em diante, observou-se que a escolha do solvente não teve impacto significativo na separação dos compostos. Como a amostra consiste em uma mistura complexa, a fase móvel evaporava rapidamente, e a separação dependia predominantemente da interação dos analitos com a fase estacionária da coluna. Além disso, o efeito de diferentes solventes nos espectros resultantes da coluna DB-1 e da DB-5 (com 5% de fenilpolidimetilsiloxano) não foi tão significativo quanto os ajustes dos parâmetros instrumentais.

Diante dessa observação, optou-se por utilizar apenas isopropanol como solvente padrão nas análises subsequentes. Essa escolha garantiu maior simplicidade no preparo das amostras, reduzindo a necessidade de manipulação sem comprometer a eficiência da análise cromatográfica.

5.4.4 Resultados obtidos em coluna apolar (DB1)

Os primeiros cromatogramas foram obtidos a partir de amostras preparadas conforme o item 4.8.1. A injeção de amostra ocorreu a 320 °C, no modo *splitless*, com temperatura da coluna inicialmente em 40 °C por 5 min, aumentando até 300 °C numa taxa de 4 °C/min e mantendo nesta temperatura por 5 min. A temperatura de interface com o MS foi de 320 °C e o detector de 200 °C. O resultado, mostrado na **Figura 14a**, evidencia forte co-eluição/condensação logo no início da corrida. Esse evento cromatográfico teve por consequência a atenuação da sensibilidade do instrumento para outros picos que poderiam ser mais bem identificados,

prejudicando a corrida. Para essa análise, os picos que puderam ser identificados constam na **Tabela I** do Anexo I.

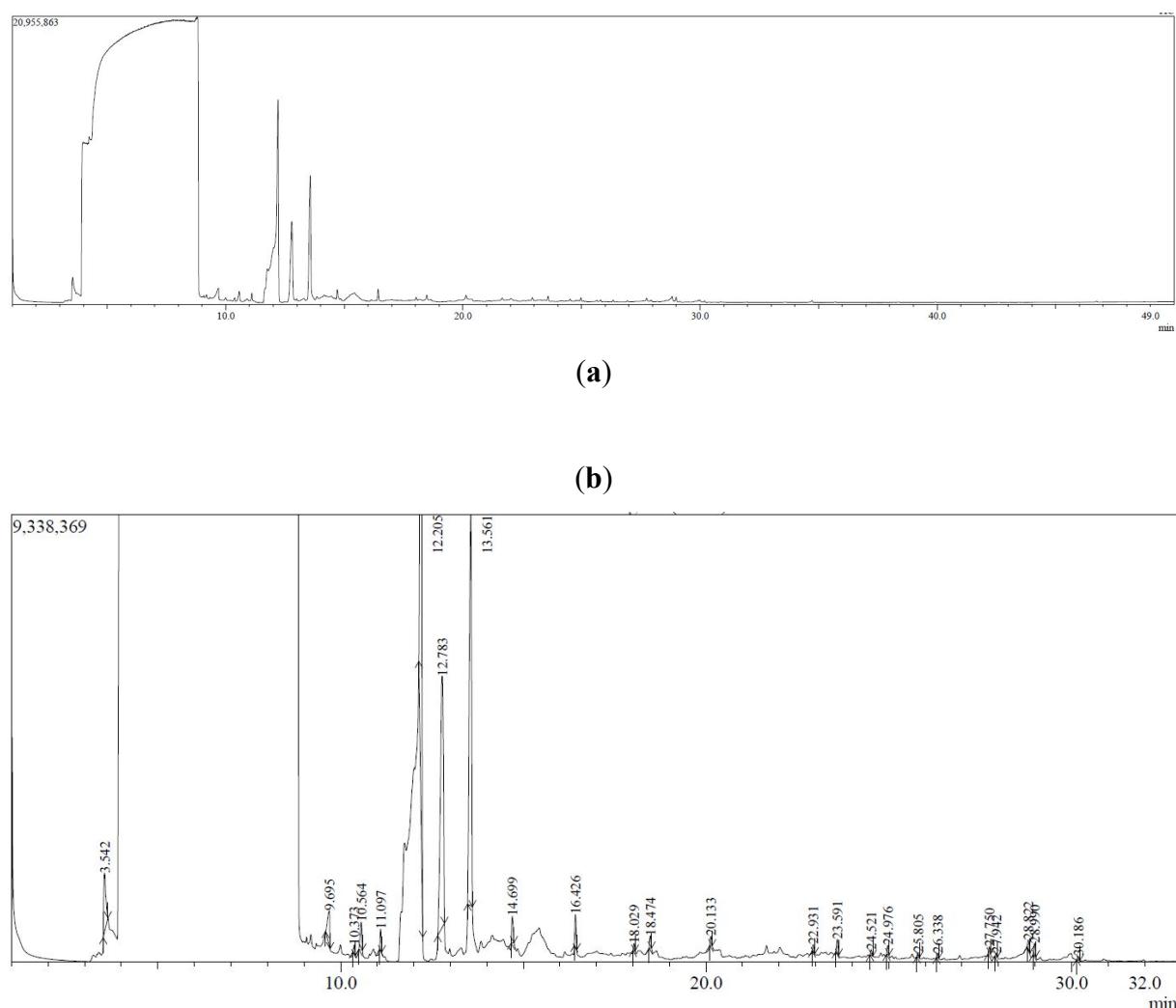


Figura 14. (a) Cromatograma obtido da amostra de bio-óleo em coluna capilar com 100 % de dimetilsiloxano (DB1). (b) Visualização mais aproximada dos picos que puderam ser identificados.

Mesmo com a impossibilidade de identificação das substâncias coeluentes, os outros picos identificados revelaram a presença de compostos alcoólicos, carbonílicos, carboxílicos e éteres. Além destes, percebeu-se a presença de alguns compostos nitrogenados e um composto clorado.

Os compostos alcoólicos e diois de cadeia saturada e alifática que foram identificados são evidência da fragmentação e hidrogenação dos compostos presentes no precipitado extraído das BCs, além da reação de hidrogenólise/hidrogenação catalítica de fragmentos da lignina que também faziam parte da composição do material. Compostos fenólicos e éteres de cadeia mais longa, ao serem submetidos às condições do biorrefinaria proposta, podem ter dado origem

a esses picos, recebendo hidrogênio nas insaturações e reduzindo ligações éter para grupos hidroxila. Da mesma forma, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e éteres de cadeia menor que foram identificados podem ter sido formados nessas condições reacionais.

Apesar da área de integração dos picos e/ou sua abundância ainda não permitirem nenhuma conclusão semi-quantitativa pela questão da coeluição/condensação de outras espécies, pode-se inferir que nos primeiros testes houve a conversão de macromoléculas e de lignina residual das BCs em compostos oxigenados menores e mais saturados. Além disso, em mais de 80 % dos picos identificados no cromatograma, verificou-se que a similaridade deles com os dados NIST comparados foi maior que 90 %.

Dentre os picos observados, dois deles também são casos importantes a serem ressaltados, pois apresentam cloro e nitrogênio na composição. Apesar de aspectos quantitativos ainda não serem conclusivos nesses primeiros testes, a presença deles pode ser explicada pela utilização de HCl nas primeiras precipitações realizadas, bem como a presença de resíduos clorados que pudessem ter sido acondicionados com BCs antes da coleta. Compostos nitrogenados também podem ter ocorrido na análise por esse mesmo último motivo, além do fato de que compostos como as nitrosaminas específicas do tabaco (NETs) e nicotina estão presentes na composição de BCs (Busch *et al.*, 2012).

Diante dos resultados obtidos das primeiras amostras a partir dos parâmetros instrumentais utilizados no GCMS, buscou-se investigar todos os fatores que pudessem ser ajustados para melhores leituras da amostra. Além disso, procurou-se entender quais parâmetros do GC e do MS precisavam ser mantidos. Com este propósito, cada aspecto envolvido no trabalho cromatográfico precisou de atenção individual. Além disso, a preparação da amostra também foi submetida a reavaliações.

Além da escolha de outros solventes que pudessem contribuir com uma melhor leitura, buscou-se outras formas de extração do produto do biorrefinado. Pelo aspecto do bio-óleo, que apresentava coloração amarelada (**Figura 15**), era importante a constatação de que não houvesse resíduos indesejáveis mesmo após a filtração em teflon, que supostamente pudesse interferir na análise cromatográfica.

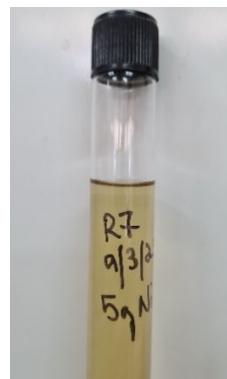


Figura 15. Amostra de bio-óleo obtido da reação de HCT.

Para atenuar esse problema utilizou-se amostras descritas no item realizou-se o procedimento descrito em **4.7**, a fim de verificar se, por rota evaporação, houvesse alguma perda de material ou inserção de algum componente indesejado mesmo após a filtração com teflon. Apesar do procedimento obter uma fração líquida, uma fração mais viscosa permaneceu impregnada à superfície do balão, impedindo que fosse extraída.

O líquido coletado nesse procedimento foi então submetido a análise cromatográfica, nos mesmos parâmetros de injeção, mas testando uma rampa de aquecimento que começasse a uma temperatura mais baixa (30°C), baseada na hipótese de haver componentes mais voláteis que estejam eluindo muito rapidamente. Os parâmetros do MS mantiveram-se os mesmos e o resultado consta na **Figura 16**.

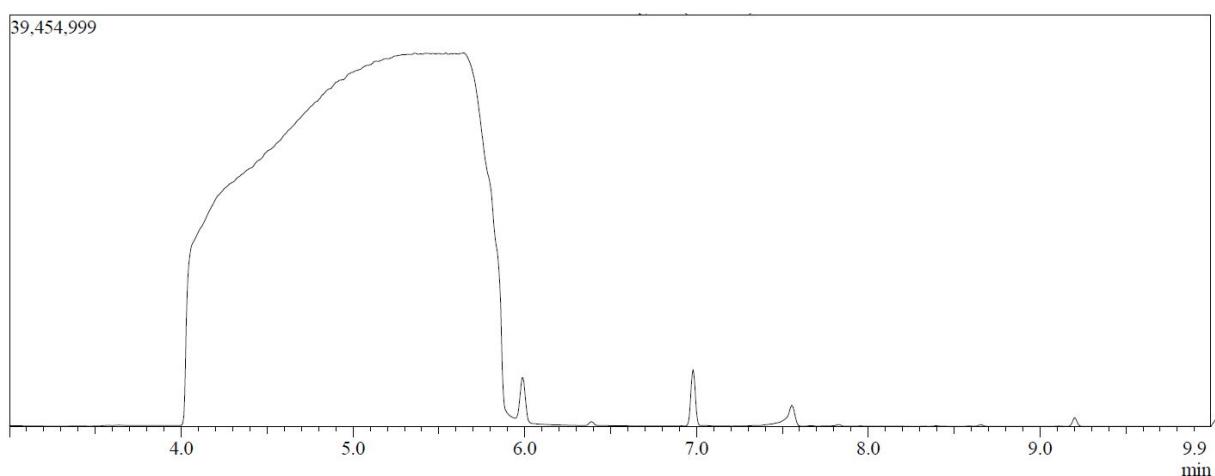


Figura 16. Cromatograma da amostra coletada por extração à vácuo.

Percebe-se, analisando a **Figura 14a** e **Figura 16**, que a condensação se manteve quase idêntica, além da intensidade dos picos nesse último cromatograma ter sido menor. Fazendo a integração dos poucos picos presentes em concordância com os espectros do MS, constatou-se

leve contaminações com siloxanas. Isso ocorre eventualmente com base nas especificações do fabricante da coluna e o desgaste natural do septo submetido às temperaturas de trabalho deste método.

Esse teste sugeriu que o bio-óleo obtido na reação era o conteúdo que permanecia no frasco após a extração a vácuo. Isso porque quando essa massa era redissolvida em isopropanol, como o que foi descrito em 4.8, o aspecto do material era similar ao da **Figura 15. Amostra de bio-óleo obtido da reação de HCT**. Decidiu-se então, realizar os próximos testes dessa forma.

Sobre os parâmetros de injeção da amostra, alterou-se para injeção do tipo split, testando em várias proporções de *split ratio*. Dada a natureza do analito e os aspectos desconhecidos acerca da concentração dos seus componentes, esse parâmetro de injeção permitiu que amostras com menos solvente pudessem ser analisadas. O primeiro teste foi realizado numa razão de split de 150:1. O liner apropriado para o instrumento também foi instalado.

Pressupondo que as volatilidades dos componentes do bio-óleo, bem como do solvente, fossem muito diferentes entre si, optou-se por testar a injeção em split pulsado, cujo mecanismo se trata de aumentar a pressão da amostra dentro do liner antes que seja injetado na coluna capilar. Essa configuração permitiria que os componentes mais voláteis não atrapalhassem os de menor volatilidade durante a corrida. Calculou-se a pressão correta de acordo com as características de volume de expansão do solvente da amostra, mediante as especificações do fabricante do liner.

A rampa de aquecimento também sofreu alterações. Iniciando a 60 °C, a taxa de aquecimento foi mantida, mas com a inserção de isotermas de 3 min em 120 e 280 °C. Esse procedimento foi adotado pelo fato de que nessas temperaturas houve certo acúmulo de picos, na expectativa de que as condensações/coeluições diminuíssem. Percebeu-se também que, nas primeiras amostras, não havia substâncias a serem identificadas acima de 280 °C. Então, diminuiu-se a rampa para um limite de 300 °C para que garantisse a saída de todas elas, evitando também a operação em condições extremas da coluna.

O fluxo de gás de arraste foi mantido em 27,9 kPa, no modo de velocidade linear, ao invés de controle por fluxo. Esse parâmetro ainda não foi explorado totalmente, mantendo-se como um aspecto cujo efeito nos trabalhos deste projeto ainda devia ser estudado.

Pelo fato de o solvente escolhido ter baixa interação com a fase estacionária, inferiu-se que boa parte da condensação no início da corrida se devia ao seu sinal intenso e prolongado. Analisando o espectro de massas ao longo do tempo em que o instrumento detectou o forte

sinal, pela **Figura 17**, percebe-se que o íon de massa 45 mantém-se durante todo o período de escaneamento.

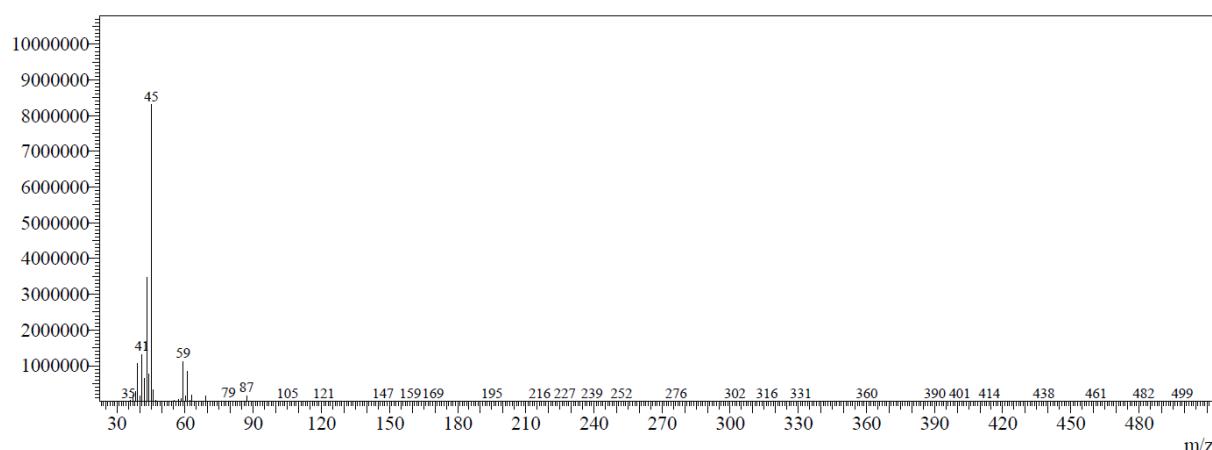


Figura 17. Pico base característico de isopropanol durante o forte sinal que se manteve na primeira amostra, confirmando a interferência do solvente.

Isso corrobora com o padrão de fragmentação característico do isopropanol, que possui o pico base nesse valor (SILVERSTEIN, 2000). Isso poderia ter gerado um efeito de diminuir a sensibilidade do instrumento para as outras substâncias presentes e ter dificultado a leitura de fragmentações do MS. Sendo assim, optou-se por testar o escaneamento de massas a partir de pelo menos 5 min. Esse ponto seria garantido que o solvente já teria saído da coluna e facilitaria a leitura de outras substâncias logo em seguida. Também se optou por restringir a faixa de detecção de m/z do MS, para o intervalo entre 35 e 250. Isso se baseia no pressuposto de que os fragmentos esperados para o biorrefinado de BCs não chegariam a ultrapassar esses valores. O resultado dessa corrida consta na **Figura 18**.

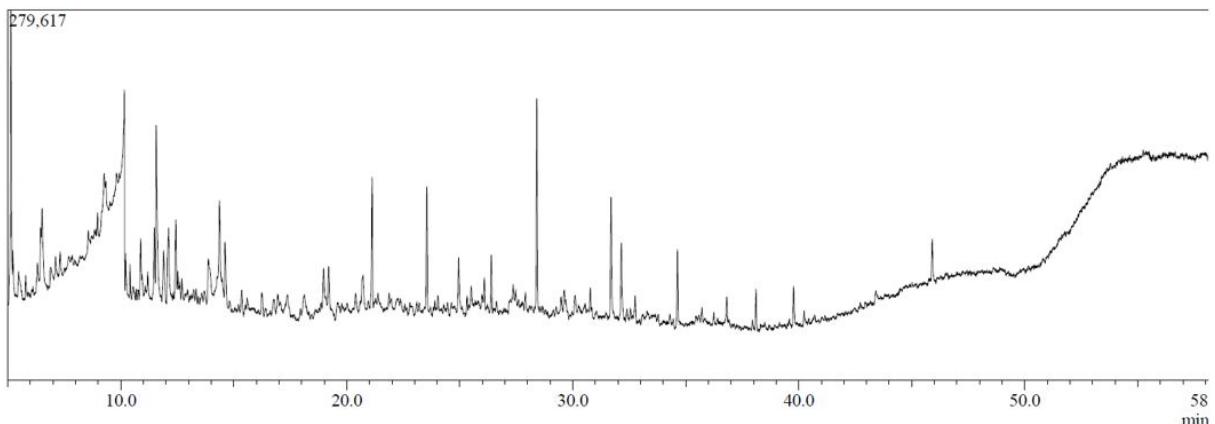


Figura 18. Cromatograma da amostra 1 com os novos parâmetros de amostragem, injeção, forno e escaneamento do MS.

Comparando esse resultado com a **Figura 16**, percebe-se que a forte condensação/coeluição que avançava até 6 min foi eliminada. Como essa corrida inicia sua leitura em 5 min, percebe-se que o instrumento teve sua sensibilidade aumentada para mais substâncias além do solvente.

Apesar de sobreposições de picos em alguns pontos, foi possível a identificação de mais de 60 substâncias. Pela similaridade com a biblioteca NIST, constatou-se que a amostra apresentava uma composição que apontava para a hidrogenação efetiva dos compostos, ou seja, com pouca representação de compostos aromáticos, de elevadas massas molares ou de elevados teores de oxigênio. A **Tabela 3** mostra um resumo dos compostos identificados. Informações detalhadas desta análise constam na **Tabela II** do Anexo I.

Tipo de composto	Teor relativo^a (%)
Hidrocarbonetos	10,12
Álcoois	18,72
Cetonas	11,96
Outros compostos oxigenados^b	48,19
Compostos nitrogenados	10,98

Tabela 3. Teores Compostos identificados na amostra analisada na coluna DB1. ^a Calculado a partir da área total de integração dos picos. ^bCompreende ésteres, outras funções hidroxiladas, carboniladas e carboxiladas.

Percebe-se que uma investigação mais aprofundada dos parâmetros usados em GCMS fizeram muita diferença na detecção dos componentes dessa amostra. Esse tipo de matriz e a sensibilidade necessária para a identificação dos compostos pôde ser obtida.

Observando ainda a **Figura 18**, percebe-se uma sequência de picos sobrepostos (knight peaks) sobre a longa cauda de um outro pico que ficou mais largo, entre 6 e 10 min de corrida. Tanto

a resolução quanto à similaridade NIST de todos eles ainda ficou comprometida, dificultando a determinação da área de integração e a identificação dos compostos. Percebe-se que ainda há ajustes de temperatura e pressão de gás de arraste que podem ser realizados para aumentar a resolução do cromatograma nessa região. Além disso, pode-se também fazer o uso de uma coluna capilar mais sensível para essa mistura que compõe a amostra.

5.4.5 Resultados obtidos em coluna de baixa polaridade (DB5)

As amostras preliminares também foram submetidas a análises com a utilização de coluna com 5 % de difenilpolisiloxano, onde há uma leve sensibilidade maior para materiais polares. Essa intenção ocorreu pelo fato de que os produtos dessa reação pudessem ter maior interação com a fase estacionária. Na medida em que as corridas ocorressem, os parâmetros já descobertos para a coluna DB1 e aproveitados para essa nova configuração iriam sendo ajustados. Para fins de discussão neste trabalho, ao todo foram 5 amostras submetidas.

Inicialmente, os parâmetros de amostragem, injeção, coluna e MS foram mantidos. Apenas a questão da injeção pulsada foi suprimida, para se ter noção da sensibilidade da fase estacionária. O resultado obtido é mostrado na **Figura 19**.

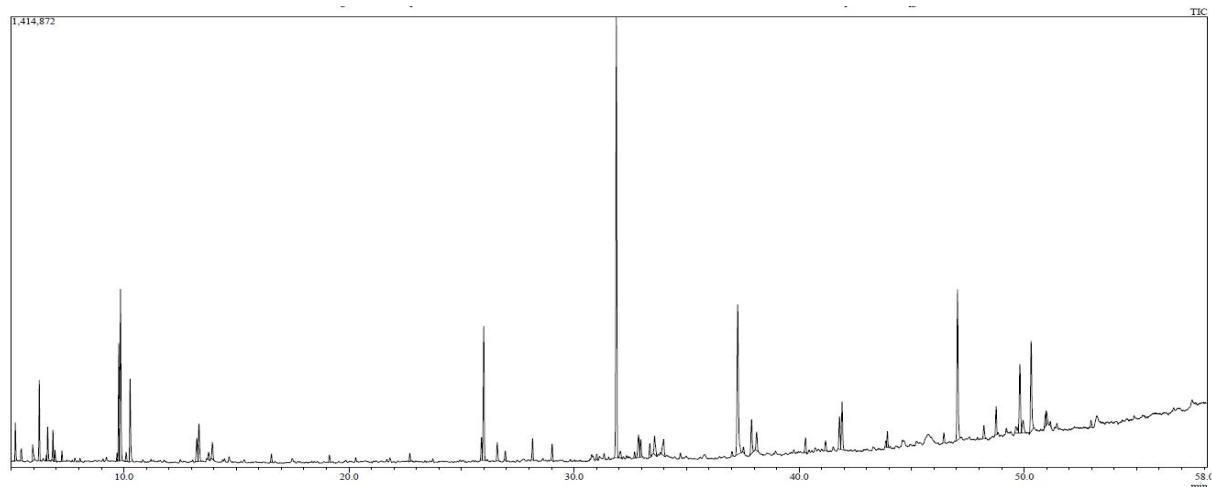


Figura 19. Cromatograma obtido de amostra 1 de bio-óleo em coluna capilar DB5.

Pode-se perceber que nessa corrida não houve sobreposições de picos como na **Figura 18** (knight peaks) ocorrendo entre 6 e 10 min. Mesmo sem a injeção pulsada, percebeu-se que os picos ficaram mais definidos e espaçados, melhorando a identificação dos compostos. Comparando os resultados obtidos na identificação e integração dos picos da **Figura 18** com

os resultados referentes à **Figura 19**, os compostos com similaridade acima de 90 % aumentaram mais que o dobro.

A composição da amostra 1, agora mais amplamente elucidada, revela muito mais informações, como constam na **Tabela 4**. Para saber mais sobre as substâncias identificadas, similaridades com a biblioteca e outras informações das demais amostras analisadas na coluna DB5, ver as **Tabelas de III a VII**, no **Anexo I**.

Tipo de composto	Teor relativo ^a (%)
Hidrocarbonetos	38,24
Álcoois	26,83
Cetonas	16,21
Ésteres e outros oxigenados ^b	17,88
Outros compostos nitrogenados	0,62

Tabela 4. ^aCalculado a partir da área total de integração dos picos. ^bCompreende 15,08 % de ésteres.

Diante dos resultados apresentados, percebe-se que a coluna capilar DB5 mostrou-se mais sensível para melhor separação dos componentes da amostra do bio-óleo. Apesar de ainda haver picos cuja correspondência com a biblioteca NIST tiveram baixa similaridade (60 a 70 %), esse grupo corresponde à minoria do total de substâncias identificadas. Além disso, ao observar a **Figura 20**, percebe-se melhora na intensidade e definição dos picos na corrida com a coluna DB5 quando se compara com as corridas na coluna DB1.

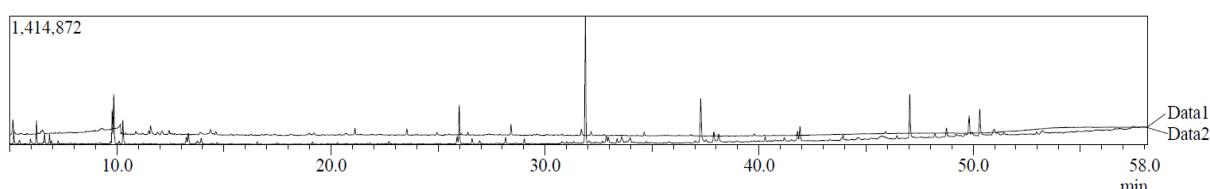


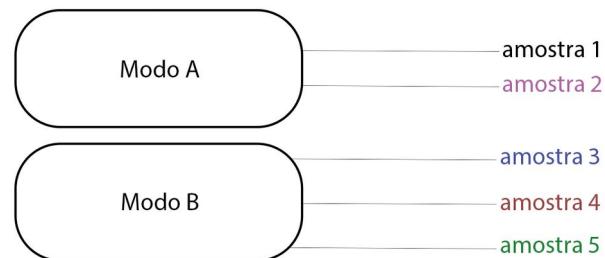
Figura 20. Comparativo de sensibilidade em colunas capilares DB1 (Data1) e DB5 (Data2) nos cromatogramas das amostras do bio-óleo obtidos de BCs.

Essa comparação permitiu concluir que as próximas análises fossem feitas apenas em coluna DB5, para que se verificasse a reproduzibilidade do processo.

Diante do resultado obtido na amostra representada na **Figura 20**, decidiu-se que a sequência de amostragem poderia seguir o que foi descrito em **4.8**. Para fins de verificação de reproduzibilidade, todos os parâmetros de injeção, corrida e detecção foram mantidos em todas as amostras seguintes. Os resultados foram coletados e comparados, visando à

similaridade dos compostos identificados e as características gerais dos produtos do biorrefinado obtidos a partir de bateladas diferentes.

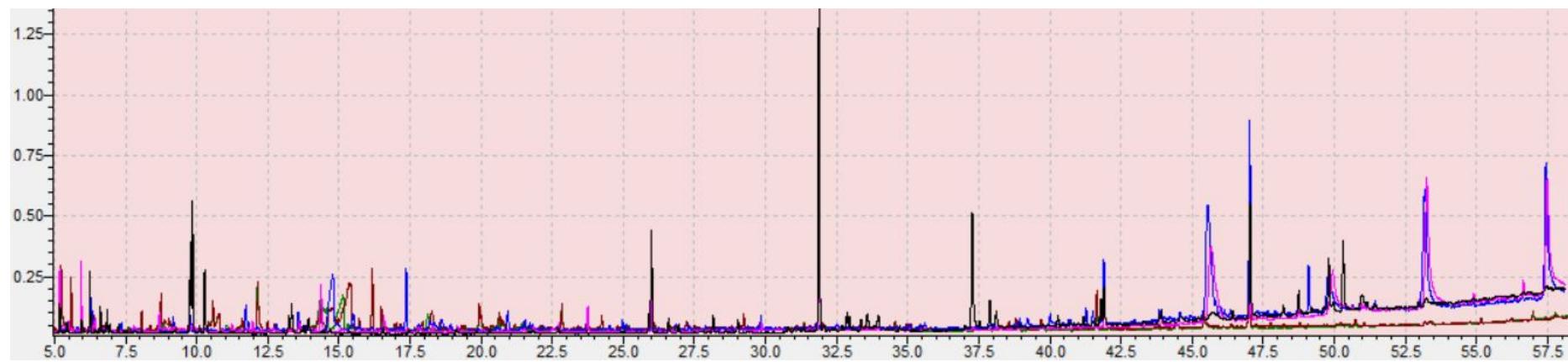
As 5 amostras cujos resultados são apresentados partiram, cada uma, dos dois diferentes modos de biorrefinado já mencionados, conforme o **Esquema 2**.



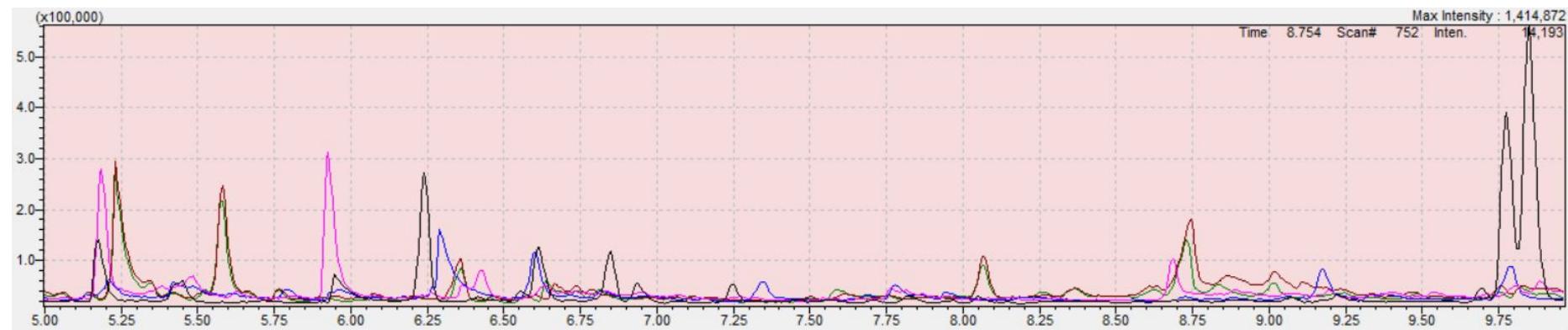
Esquema 2. Diferentes origens das amostras de bio-óleo submetidas às análises de GCMS.

Apesar das variabilidades associadas às condições dos RSUs discutidos no item **5.2**, que podem provocar variação na composição química do bio-óleo, percebeu-se que houve elevada semelhança entre as amostras oriundas dos **Modos A e B**. A presença de hidrocarbonetos, ésteres, álcoois e outros compostos foram identificadas em todas as corridas. Essa presença manifestou-se em muitos casos como a substância exata, em outros na forma de isômeros e na forma de compostos com propriedades semelhantes. A **Figura 21a**, fracionada em partes (de **b** até **k**) para melhor discussão, mostra como os cromatogramas sobrepostos corroboram com essa afirmativa. Pela análise dos picos, isso se revela em correlações de picos de acordo com o tempo de retenção e/ou concentração relativa.

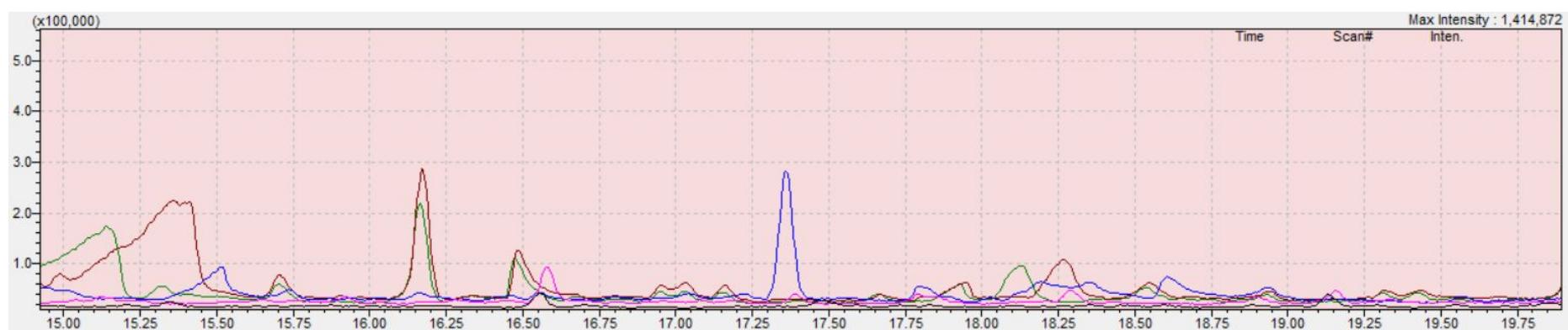
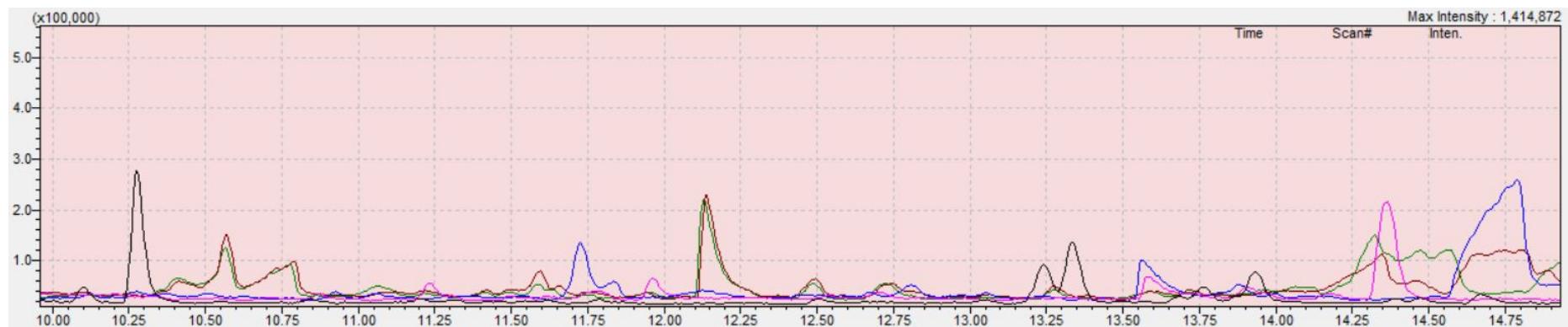
-amostra1 -amostra 2 -amostra 3 -amostra 4 -amostra 5

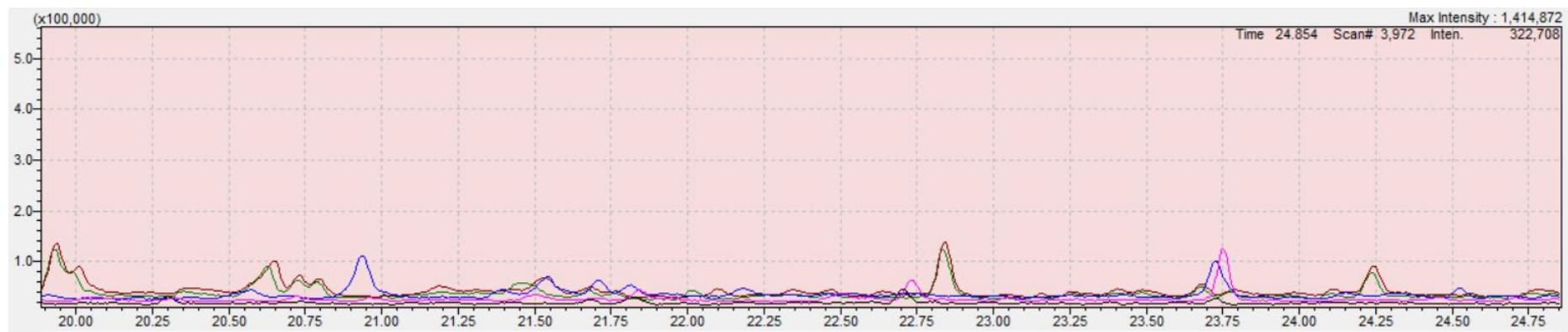


(a)

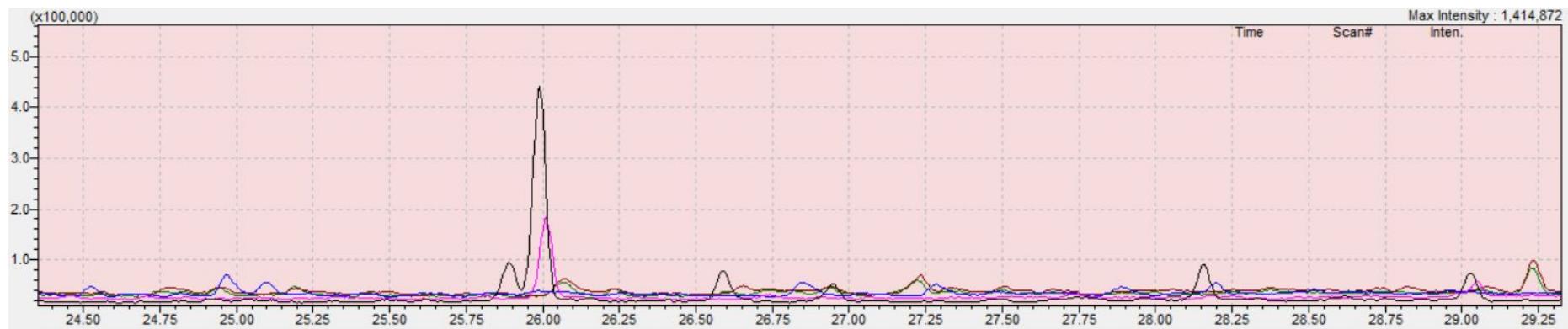


(b)

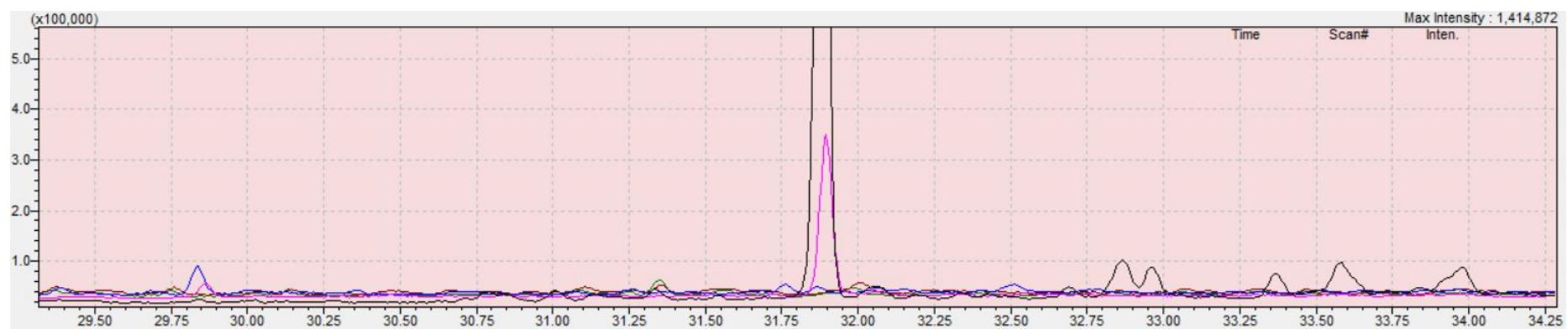




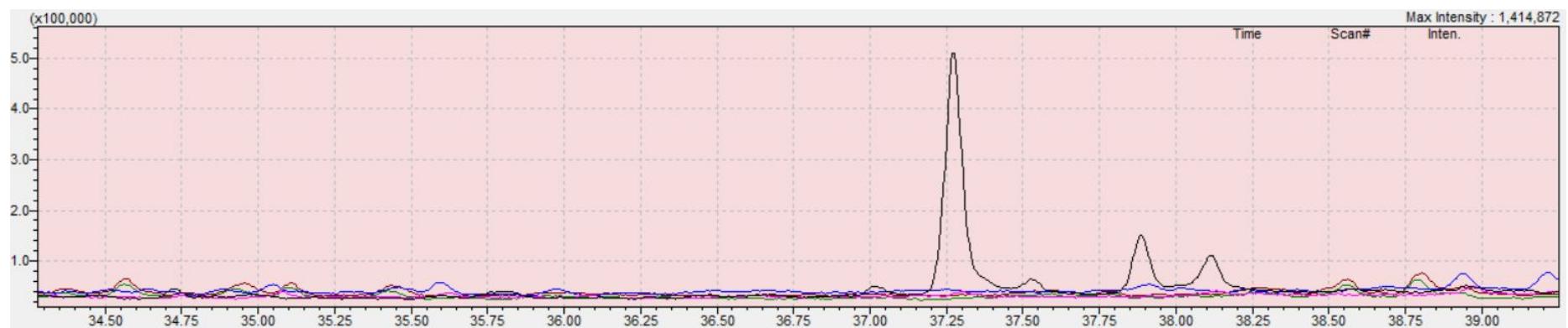
(e)



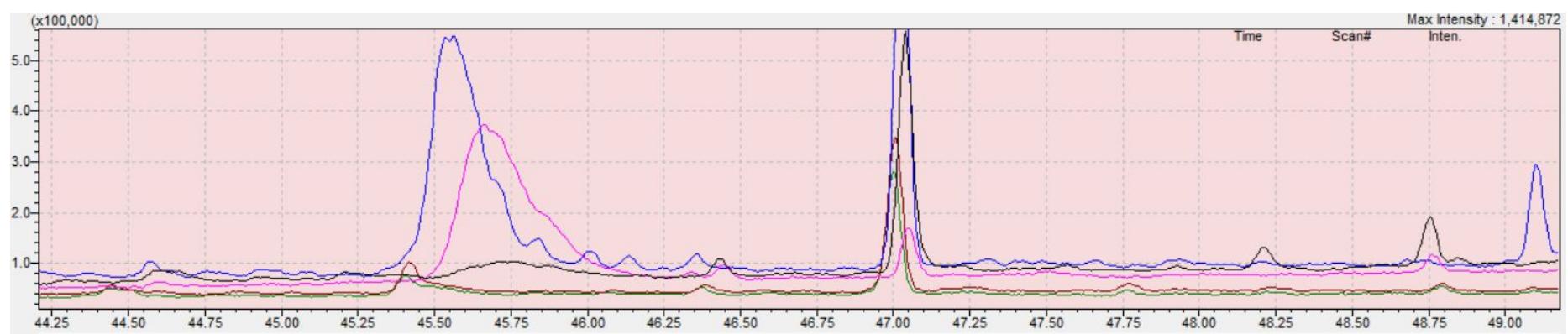
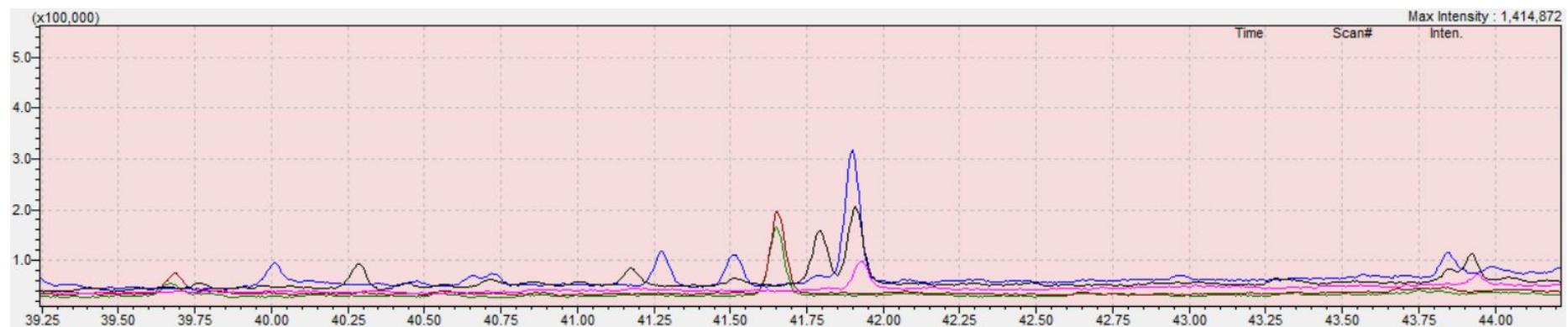
(f)



(g)



(h)



(k)

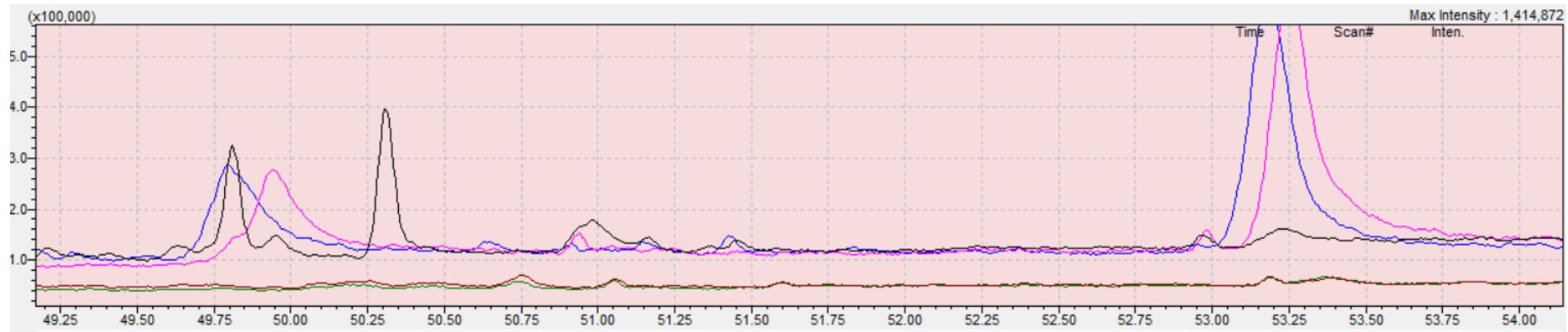


Figura 21. (a) Sobreposição dos cromatogramas das amostras de bio-óleo preparadas a partir de diferentes reações de biorrefinaria de BCs. **(b a k)** Frações da imagem para melhor visualização dos cromatogramas.

Em linhas gerais, um nível elevado de correspondência de picos entre amostras diferentes pôde ser verificado. A semelhança foi expressiva mesmo partindo de amostras de diferentes reações de biorrefino, com base em um mesmo precipitado da polpação de BCs. Isso corrobora com a hipótese das condições de origem do resíduo que geraram os dois precipitados, que podem ter sofrido as variabilidades já discutidas. Essa condição de origem das BCs implicaria na diferenciação de alguns picos com os cromatogramas obtidos de bio-óleos oriundos de outras bateladas de resíduo. Mesmo assim, ocorreu correspondência de classes de isômeros em todas as amostras, cujos tempos de retenção são diferentes, mas de composição aproximada.

Exemplos dessas correspondências de picos entre as amostras pode ser verificado de forma geral em alguns pontos do comparativo da **Figura 20a**. De forma moderada, a cerca de 8,6 min, e de forma intensa, em 47 min. O evento moderado, visualizado na **Figura 20b**, revela a presença de álcool de cadeia curta em tempos de retenção muito próximos e com similaridade elevada, ao comparar com os espectros de massa da biblioteca, conforme o que está discriminado na **Tabela 5**.

Amostra	Tempo de retenção	Composto	Tipo	Similaridade NIST
2	8,686	2-propil-1-pentanol	Álcool de cadeia curta	98
4	8,744	2-metil-2-hexanol	Álcool de cadeia curta	93
5	8,731	2-metil-2-hexanol	Álcool de cadeia curta	93
1	47,039	Estearato de isopropila	Éster de cadeia longa	93
2	47,047	Estearato de isopropila	Éster de cadeia longa	92
3	47,028	Estearato de isopropila	Éster de cadeia longa	92
4	47,007	Estearato de isopropila	Éster de cadeia longa	93
5	47,001	Estearato de isopropila	Éster de cadeia longa	93

Tabela 5. Exemplo de correspondência de substâncias encontradas em bio-óleos obtidos de matrizes diferentes, detectados por GCMS.

O evento mais intenso, visualizado na **Figura 20j**, revela a presença de um éster de cadeia longa (estearato de isopropila), também registrado na **Tabela 5**. Esse fenômeno sugere que, mesmo com base em BCs de origens e pré-condições de coleta diversas, é possível realizar a

síntese de compostos comuns ou seus respectivos isômeros mediante a proposta de biorrefino apresentada neste trabalho.

Atenção especial também deve ser dada às correspondências entre as classes de compostos encontradas na composição das diferentes amostras de bio-óleo. Isso porque mesmo as análises revelem substâncias diferentes entre as amostras, o nível de semelhança estrutural entre elas é elevado.

A **Tabela 6** resume a investigação exaustiva da composição química de cada amostra em questão. A presença de ésteres, hidrocarbonetos e álcoois mostram-se em evidência. Todos os cálculos foram realizados partindo do pressuposto de que a área de integração dos picos cromatográficos são proporcionais ao teor de cada substância das amostras.

TIPO	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Média
Ésteres	15,08	17,27	48,65	48,42	34,82	32,85
Hidrocarbonetos	38,24	30,48	2,07	7,59	7,13	17,10
Álcoois	26,83	19,59	4,54	6,22	5,36	12,51
Cetonas	16,21	1,34	0,00	0,26	0,00	3,56
Nitrogenados^a	0,62	30,76	36,45	24,32	38,75	26,18
Outros oxigenados^b	2,80	0,55	7,84	13,20	12,65	7,41

Tabela 6. Teores dos principais componentes das amostras de bio-óleo. ^aOs nomes dos compostos, de diversas funções, constam no **Anexo**. ^bComposto majoritariamente de ácidos carboxílicos e cetonas.

Os ésteres identificados nas amostras tiveram elevado nível de correspondência dos espectros de massa detectados com os dados da biblioteca NIST (mais da metade maior que 90 %). A composição dessa espécie compreende principalmente compostos de cadeia longa, derivando de estearatos, palmitatos, miristatos, dodecanoatos etc. Apesar da ocorrência de ésteres cíclicos e outros derivados hidroxilados ou insaturados, esses casos ocorrem em menor quantidade.

Essas informações permitem inferir que a hidrogenação tenha reduzido fragmentos maiores da lignina e provocado a saturação dos anéis aromáticos. A formação dos grupos carboxila podem ter sido a partir da quebra das ligações β -O-4 e α -O-4, onde o nível de pH da reação e as condições ácidas do precipitado que foi adicionado ao reator tenha favorecido. A formação de cadeias mais longas teria ocorrido mediante sucessivas alquilações entre radicais formados durante o processo. Essas sequências de reações semelhantes a alquilação entre radicais e a hidrogenação dos anéis aromáticos da lignina também podem ser uma explicação para a formação de tantos isômeros que foram identificados nas amostras.

Os hidrocarbonetos identificados nas amostras, na sua maioria, são de alcanos de cadeia longa, como consta no **Anexo I**. Compostos como heptadecano, dotriacantano, hexatriacantano são exemplos de alcanos que ocorreram na maioria das amostras. Alcanos de cadeias menores também foram identificados, além de uma porção relativamente pequena de compostos aromáticos. Essa proporção de hidrocarbonetos saturados também corrobora com a eficácia da hidrogenação no processo de biorrefino. A discrepância entre as amostras quanto ao teor de hidrocarbonetos tem explicação no que já foi discutido acerca da origem das BCs, bem como a participação dos dois precipitados utilizados como material de partida.

Sobre a composição majoritária de ésteres e hidrocarbonetos, pode-se colocar como testes futuros a análise das características combustíveis dessa fração. A presença de cadeias mais longas e semelhantes às misturas precursoras de insumos industriais pode levar a uma linha de estudos com base nos dados obtidos.

Além dessas frações, a presença de compostos nitrogenados também se manteve nas amostras. Esse teor revela que a origem do resíduo era rica em nitrogênio, proveniente de aminas aromáticas, compostos heterocíclicos nitrogenados, e NETs. Por outro lado, os compostos presentes nas amostras de bio-óleo, como derivados de piperidona, piperidina e algumas aminas mostraram estruturas mais hidrogenadas. Anéis aromáticos, insaturações e grupos ciano ou amidas apresentaram os menores teores. Também é possível explicar o aspecto do bio-óleo a partir da presença desses compostos. A coloração marrom-amarelada pode ter origem pela presença expressiva de compostos orgânicos nitrogenados na amostra. Percebe-se então que houve a permanência dessas substâncias através da polpação, da precipitação pela acidificação do licor e posterior decantação.

Outros compostos como álcoois, cetonas e outros compostos oxigenados (como ácidos carboxílicos, éteres, fenóis e alguns de função mista) também foram identificados. Destes, os álcoois e cetonas foram mais expressivos. Pela **Tabela 6**, percebe-se que assim como os hidrocarbonetos, essas substâncias tiveram maior presença em uma alíquota de precipitado do que na outra. Dentre os diversos isômeros encontrados, o ciclohexanol se manteve como o mais expressivo. Essa presença pode ser explicada como o resultado da completa hidrogenação dos anéis aromáticos da lignina acoplada à quebra de ligações C–C característicos em várias propostas mecanísticas da solvólise desse tipo de material. Além desse, compostos como metil ou etil-ciclohexanol também ocorreram em mais da metade das amostras, sendo também explicados pela hidrogenação dos anéis aromáticos, quebra de ligações C–C e ligações éter já mencionadas.

A possibilidade de reações radicalares durante o processo de hidrogenação também pode ter ocorrido, dando origem às outras substâncias registradas nas tabelas que constam nos Apêndices deste trabalho. Isso porque as condições de pH no qual o precipitado era adicionado ao reator já poderia propiciar esse tipo de processo, além do fato de que os sítios ativos do catalisador podem gerar compostos mais suscetíveis a formação deles consecutivamente.

5.5 Testes com as amostras definitivas

5.5.1 Biorrefino catalítico

O processo de biorrefino ocorreu por reações de hidrogenação por transferência conforme descrito em **4.6.2**. Amostras pré-filtradas do bio-óleo obtido em cada reação estão dispostas na **Figura 22**. Percebe-se que o tempo de reação e quantidade de SSL provocaram mudanças visuais significativas, mesmo submetendo cada produto às mesmas condições de amostragem.

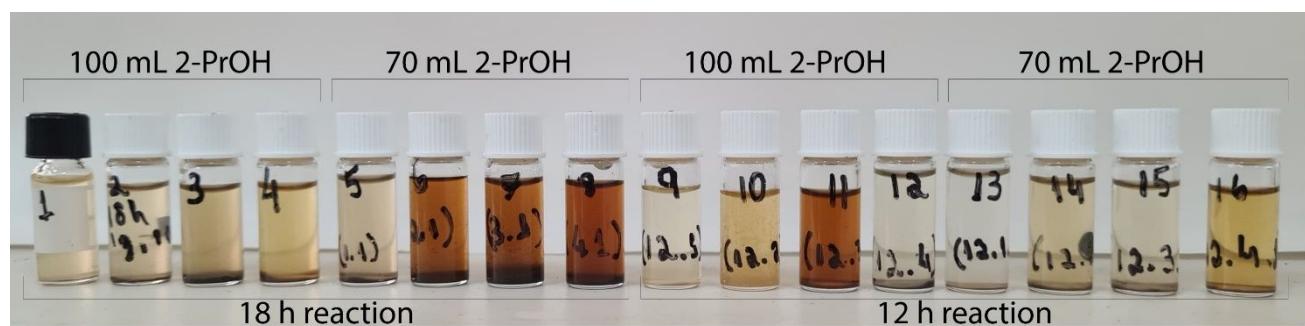


Figura 22. Amostras de bio-óleo obtidos da reação de hidrogenação por transferência (r1 a r16, da esquerda para a direita).

5.5.2 Análises em GCMS

Os resultados das corridas em GCMS está representado na **Figura 23**. A amostra r1 apresentou maior intensidade de picos em relação às outras amostras r2 – r16. No entanto, não houve diferenças significativas nas posições dos eventos cromatográficos detectados. Isso aponta para o fato de que as reações de hidrogenação ocorrem nas mesmas vias, apesar das variações na quantidade inicial de reagentes ou nos tempos de reação que foram adotados.

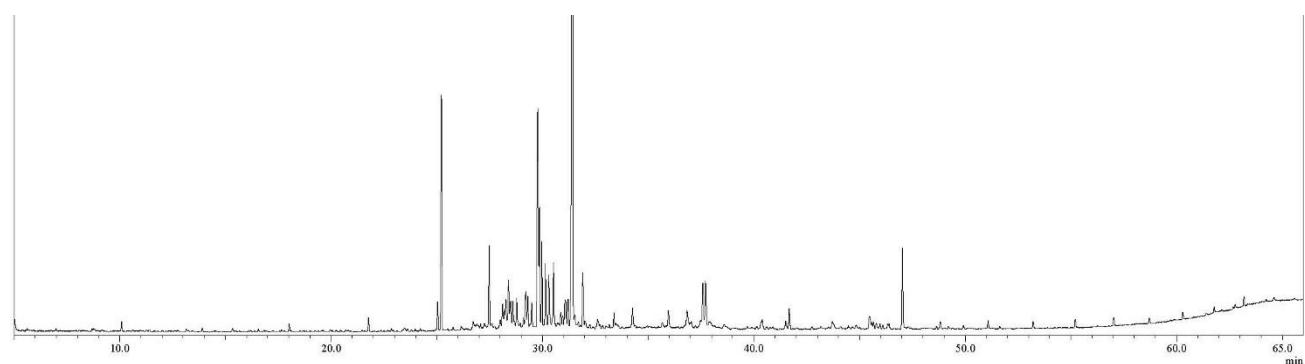


Figura 23. Cromatograma por GCMS da reação r1

Como era esperada, a composição do bio-óleo foi de uma mistura complexa de isômeros e compostos de tempo de retenção muito próximos. Essa semelhança dos compostos deriva de quebras das ligações etílicas, aril-etílicas dos monolignóis, bem como dos fragmentos de lignina ainda presentes no SSL. A detecção de um grupo muito representativo dessas substâncias ocorreu em quase todas as corridas. No **Gráfico 1** são mostrados os principais resultados coletados do tratamento de identificação dos picos das amostras r1 a r16, conforme o método descrito em **4.9**, usando um algoritmo de integração de picos que foi desenvolvido ao longo deste trabalho.

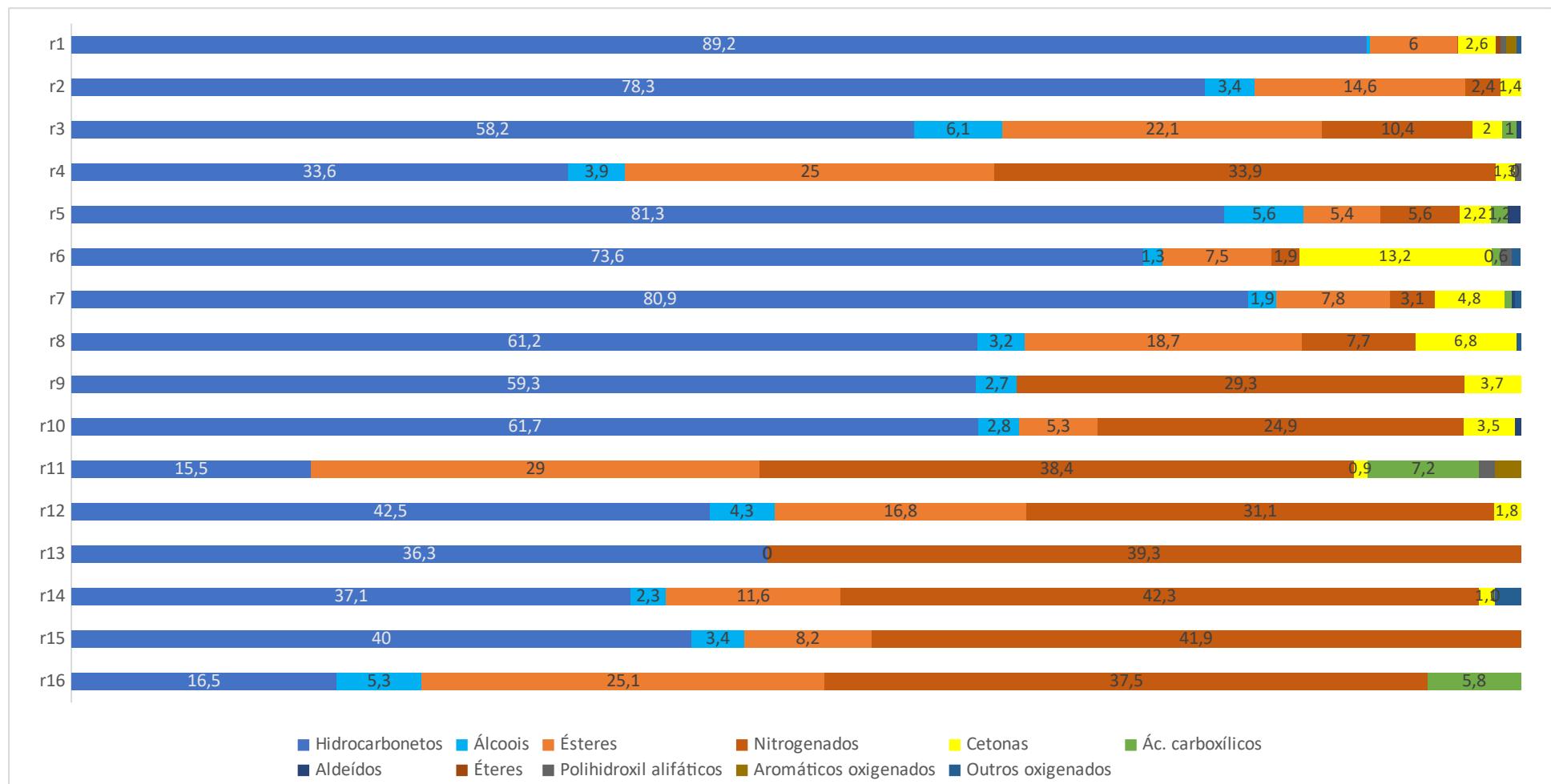


Gráfico 1. Principais grupos funcionais e teores relativos nas amostras de bio-óleos r1 a r16. Os segmentos das barras mostram os teores de cada classe de composto com base na área de integração dos picos em GCMS.

A relação entre os picos cromatográficos com os dados dos espectros gerados para cada substância permite concluir que a área sob cada pico é proporcional ao teor relativo para cada detecção. Para se ter uma visão mais abrangente dos resultados, o **Gráfico 1** mostra os resultados de forma agrupada, de acordo com os grupos funcionais mais importantes dos compostos identificados em cada amostra. A similaridade da busca realizada pelo algoritmo com os registros da biblioteca NIST dá um percentual de confiabilidade dos resultados em cada corrida.

Além de realizar um exame exaustivo de todos os picos em cada análise, foram investigados os tipos de hidrocarbonetos presentes nas amostras com base nos dados de GCMS, como é mostrado na **Tabela 7** para a amostra de r1. Do total de hidrocarbonetos formados no bio-óleo, cerca de 30 % da mistura é formada de componentes de cadeia cílica e/ou ramificada, como derivados do naftaleno, benzeno, cicloexano, compostos bicíclicos e outros de cadeias maiores como o 1-1'-biciclooctil e stigmastane. Essa fração se assemelha às naftas de petróleo, ou seja, frações leves comumente destinadas para a produção de compostos petroquímicos básicos.

Tipo de hidrocarboneto	Teor relativo^a (%)	Teor absoluto^b (%)
Ramificados	26,1	23,3
Cílicos	7,5	6,7

Tabela 7. Teores de hidrocarbonetos de interesse presentes na amostra de bio-óleo. ^aCálculo realizado com base na área de integração dos picos referentes aos hidrocarbonetos na amostra r1 e ^bcom base na área total obtida na análise por GCMS.

5.5.2.1 Efeito da concentração dos reagentes e do tempo de reação

Houve a predominância de hidrocarbonetos em quase todas as corridas, além de um teor significativo de álcoois, ésteres, compostos nitrogenados e cetonas. Esse comportamento geral se deu pelo alto nível de hidrogenação do material de partida, evidenciado pela formação de compostos voláteis desprendidos logo após a reação, certamente oxigenados. Essa conclusão se coaduna com o que foi constatado pela elevada pressão que era registrada no sistema ao final de cada reação (cerca de 20 bar), mesmo sendo submetido a banho de gelo antes da abertura do reator.

De acordo com a disposição das concentrações de SSL nas amostras, algum padrão de comportamento dos resultados em função desse parâmetro era esperado. Esse comportamento ficou mais expressivo nas classes de substâncias dominantes nas amostras, ou seja, hidrocarbonetos e nitrogenados. Além disso, deve-se ressaltar que a diferença de volume de

isopropanol utilizado também estabeleceu patamares diferentes no panorama geral de resultados, assim como o tempo de reação. Portanto, o que se percebeu foi uma diminuição no teor de hidrocarbonetos em função do aumento da razão massa de SSL/volume de isopropanol. Percebeu-se também que os compostos nitrogenados tiveram uma espécie de concorrência com a formação de hidrocarbonetos, apresentando variações inversamente proporcionais. Isso fica mais evidente em r7 e r11, onde o aumento na formação de um refletiu na queda de formação do outro. De certa forma, esses resultados mostram que a presença de compostos nitrogenados inibe a atividade catalítica do níquel Raney em promover a desoxigenação da lignina e seus fragmentos. Nesse sentido, pode-se perceber que compostos mais oxigenados como ésteres são mais favorecidos quando o nível de nitrogenados é maior, o que ocorre de forma mais clara em r4, r9 e r11.

O efeito do tempo de reação foi um parâmetro mais fácil de se determinar. Fica claro com os resultados que a redução de 18 para 12 horas de reação (queda de mais de 30 %) resultou numa queda do nível de hidrogenação do material de partida. Apesar do padrão estabelecido de r1 a r8 se assemelhar ao observado de r9 a r16, os valores máximos no teor de hidrocarbonetos alcançaram menores patamares.

Além dos dados cromatográficos obtidos, uma amostra de r1 submetida a análise por espectroscopia FTIR partindo do mesmo procedimento experimental discutido em **4.5** revelou a predominância de hidrocarbonetos alifáticos em relação aos outros grupos funcionais.

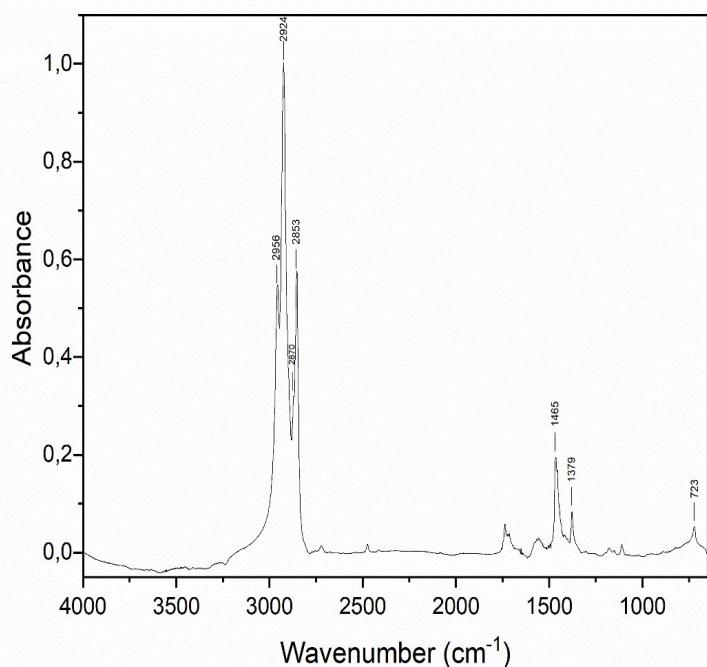


Figura 24. Espectro de FTIR da amostra de bio-óleo r1.

A **Figura 24** destaca os principais picos característicos de alcanos de cadeia longa, como a banda em 2956 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico de ligações C–H, estiramento simétrico de grupos $-\text{CH}_2$ em 2922 cm^{-1} , um ombro em 2870 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico de grupos $-\text{CH}_3$ e estiramento simétrico de grupos $-\text{CH}_2$ em 2853 cm^{-1} . Além desses sinais, bandas de ligações C–H são mostradas pelas em 1465 e 1379 cm^{-1} correspondentes às flexões simétricas no plano do tipo tesoura. Em 724 cm^{-1} detecta-se uma banda correspondente à flexão gangorra de grupos $-\text{CH}_2$. A concentração mais elevada desses compostos facilitou a interpretação do espectro a partir dos dados disponíveis na literatura (SILVERSTEIN, 2000) e corroborou com as informações obtidas por GCMS. Ausência de bandas na região acima de 3000 cm^{-1} e outras bandas referentes aos estiramentos de grupos C=O que foram detectados no SSL e discutidos em 3.2 aponta para um elevado nível de hidrogenação no processo de formação do bio-óleo, mesmo que de forma semiquantitativa.

5.5.2.2 Efeito dos parâmetros da sensibilidade do GCMS

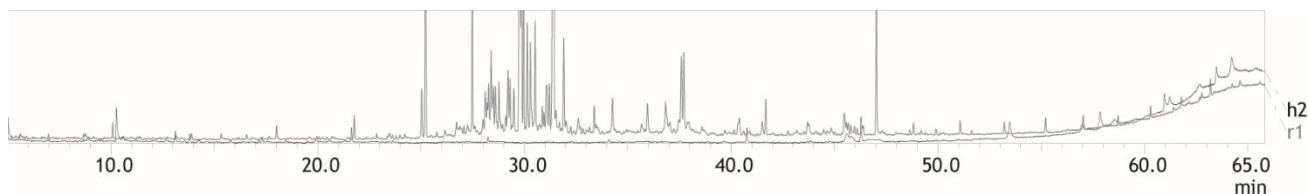
Diferentemente de trabalhos que usam mais de uma coluna cromatográfica para a caracterização de misturas complexas, como o que foi realizado por Ferrini (2014), as análises em GCMS foram detectadas por MS em sistema com uma única coluna. Sendo assim, era necessário que o método de análise fosse a uma sensibilidade tal que o máximo de picos pudessem ser resolvidos de forma satisfatória. Para essa etapa, a sensibilidade do instrumento e o intervalo de detecção do MS foi restrita à faixa de compostos que eram teoricamente coerentes com o resultado da hidrogenação de fragmentos da lignina. Isso potencializou a leitura de picos que pudessem ser identificados com boa precisão. No entanto, a alta sensibilidade ajustada para o algoritmo de processamentos de picos e para o detector do MS incluiu sinais de similaridade com a biblioteca NIST abaixo de 90 %. Parâmetros associados à inclinação da reta tangente no início do evento cromatográfico e a altura do pico aumentam a propagação de erro em algumas análises. Isso impediu que alguns padrões nos resultados fossem interpretados com facilidade, na ordem r1 a r16. Esse efeito se percebe principalmente no comportamento da amostra r7 e r11 em relação às amostras adjacentes. No padrão de comportamento esperado para formação de hidrocarbonetos, r7 apresentou um valor mais elevado e r11 um valor mais reduzido. De qualquer forma, percebe-se uma periodicidade geral no comportamento da produção dos compostos majoritários (hidrocarbonetos) em função da concentração inicial de SSL, de acordo com o volume de 2-PrOH utilizado.

5.5.2.3 Comparativos com a reação em atmosfera de H₂

O teste de hidrogenação de SSL usando hidrogênio molecular também foi realizado. A caracterização da mistura complexa do bio-óleo formado permitiu a comparação do comportamento de SSL no que se refere aos produtos que podem ser obtidos por esse processo. Além disso, a eficiência de métodos catalíticos tradicionais aplicada a esse tipo de material pode ser comparada à hidrogenação por transferência.

A **Figura 25a** compara os produtos detectados nesta reação (h2) através de análises por GCMS, usando os mesmos parâmetros espectroscópicos de análise e de identificação de picos empregados nas reações r1 a r16. Percebe-se que a intensidade dos picos em h2 é menor, mesmo que o preparo da amostra tenha obedecido aos mesmos patamares de concentração do analito utilizados para r1. Numa observação geral, apenas r13 apresentou um cromatograma menos definido do que h2, conforme a **Figura 25b**. Apesar do algoritmo identificar os picos de h2 com grau de confiabilidade em torno de 90 %, um grupo menor de compostos foi registrado. Deve-se ressaltar que a pressão ao final do processo de hidrogenação, após o resfriamento do reator e antes da sua abertura, ficou entre 42 e 44 bar. Esse patamar foi maior que o das reações com isopropanol, que chegaram a uma pressão final em torno de 10 bar. Isso configura maior perda de material na forma de compostos voláteis e indica a ocorrência de uma outra rota reacional para h2, o que contribuiu para um bio-óleo com menor número de componentes.

a)



b)

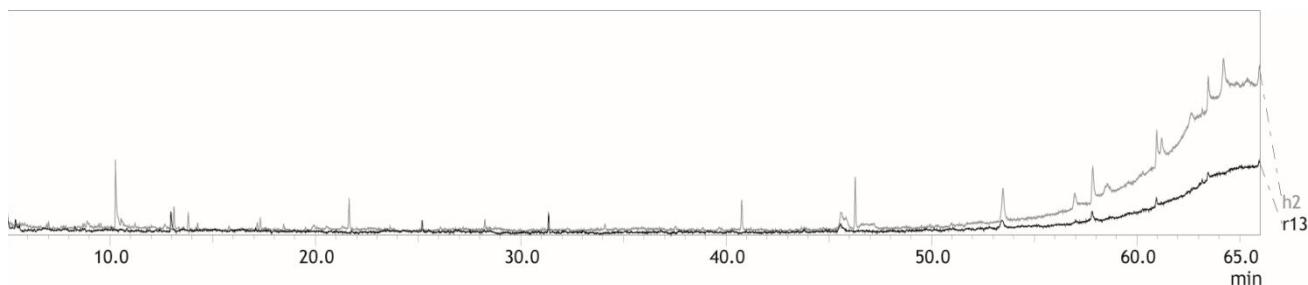


Figura 25. Comparaçao dos cromatogramas por GCMS, (a) amostras r1 e h2 e (b) amostras r13 e h2.

A maior concentração em h2 foi de ésteres e grupos funcionais nitrogenados, corroborando com a proposta de uma rota reacional diferente para esse processo, comparado aos produtos identificados em r1 a r16, majoritariamente de hidrocarbonetos. Acerca da eficiência desse tipo de hidrogenação, o maior teor de compostos oxigenados revela um grau menor de hidrogenação em relação a r1. Mesmo comparando com os poucos resultados de r13 que constam no **Gráfico 1** (majoritariamente de hidrocarbonetos), o processo de h2 revelou menor grau de hidrogenação.

5.5.2.4 Comparativo com outra fonte de lignina

As condições reacionais mais eficientes neste trabalho e os procedimentos de caracterização também foram testadas com madeira (amostra w1). A pressão autógena ao final do processo foi similar ao que ocorreu em r1 – r16, revelando que a mesma perda de massa por compostos voláteis. O resultado da análise da amostra w1 por GCMS é mostrado na **Figura 26**.

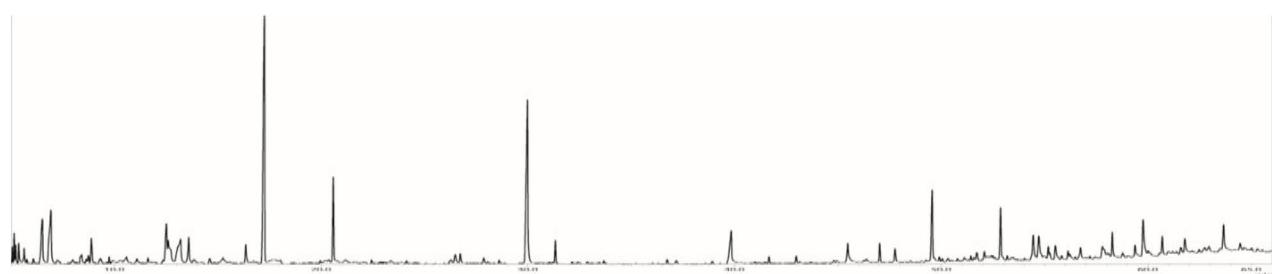


Figura 26. Cromatograma da amostra de bio-óleo obtido de madeira (w1).

A identificação dos picos de w1 ocorreu da mesma forma que as amostras r1 a r16. Houve uma maior quantidade de picos e maior variedade de grupos funcionais, onde o percentual relativo às áreas de integração dos picos e a confiabilidade com a biblioteca NIST estão dispostos na **Tabela 8**.

Grupo	Teor	Confiabilidade média
	relativo* (%)	NIST 17 (%)
Fenóis	29,24	82,4
Hidrocarbonetos aromáticos	25,68	73,6
Outros oxigenados	13,51	74,4
Diois	10,13	86,6

Ácidos carboxílicos	8,02	83,7
Ésteres	4,59	74,1
Álcoois	2,5	79,7
Nitrogenados	2,48	66,3
Sulfurados	1,38	80,0
Furanos	1,26	93,5
Hidrocarbonetos alifáticos	0,35	66,0
Éteres	0,15	78,0
Aldeídos	0,12	82,0
Cetonas	0,09	76,5

Tabela 8. Teor relativo das principais classes de compostos obtidas de uma mistura de espécies de pinus pelo processo HCT empregado no biorrefinôo de BCs.

Alguns destes resultados diferem de FERRINI et al (2014a), principalmente no nível de hidrogenação observado. Essa diferença se dá principalmente pela redução no número de etapas no reator com o solvente e Ni Raney, onde previamente provoca-se a hidrogenólise do material para posterior hidrogenação e formação do bio-óleo. A ausência de água no meio solvolítico empregado no presente trabalho também reduziu a eficiência do processo de hidrogenólise, que auxilia na clivagem das ligações α -O-4 e β -O-4 da lignina. Esses dois fatores fizeram com que os compostos majoritários do bio-óleo na amostra w1 fossem compostos fenólicos e hidrocarbonetos aromáticos. Além destes dois, outras estruturas com vários grupos éter e hidroxila conjugados também foram os mais expressivos, mostrando que o processo permitiu apenas a etapa inicial da quebra da lignina.

É importante ressaltar que esse resultado corrobora com a proposta de que boa parte da lignina presente em BCs já sofre a quebra pirolítica no momento do consumo do cigarro, o que viabiliza o processo desenvolvido neste trabalho em obter um grau maior de hidrogenação em apenas uma etapa no reator e sem a presença de água.

A formação de compostos com grupos funcionais diferentes dos encontrados em r1 a r16 ocorre pela natureza da matriz vegetal utilizada, que possui partes da seiva e outros nutrientes da planta que estão ausentes nas folhas pré-tratadas de tabaco utilizadas na fabricação de

cigarros. Além disso, a polpação alcalina e a precipitação ácida para a obtenção do sólido de estudo neste trabalho eliminam boa parte dos referidos compostos.

5.5.3 Análises por NMR 2D-HSQC do SSL e do bio-óleo

A espectroscopia NMR para misturas complexas trazem informações adicionais importantes sobre as estruturas presentes na amostra. Mesmo que materiais de base lignocelulósica possuam composição complexa, o conjunto dos cruzamentos de sinais $\delta_C-\delta_H$ é amplamente investigado e muitas informações estão disponíveis na literatura (Del Río *et al.*, 2012; El-Kalyoubi; El-Shinnawy, 1985; Lewis *et al.*, 1998; Liu *et al.*, 2016; Ralph *et al.*, 1998). A **Figura 27** apresenta o espectro 2D HSQC da amostra de SSL e destaca as três regiões do espectro que apresentam os sinais característicos das cadeias laterais e insaturações/aromáticos presentes nos constituintes mais comuns da lignina. O espectro apresenta os sinais produzidos pela amostra do bio-óleo. A comparação entre os dois espectros está diretamente relacionada com o nível de conversão do SSL em bio-óleo, onde fica clara a queda de intensidade dos cruzamentos de sinais $\delta_C-\delta_H$ característicos de anéis S, G e H de lignina do tabaco e o aumento da intensidade dos cruzamentos de sinais $\delta_C-\delta_H$ característicos de ligações C – C e C – H alifáticos de hidrocarbonetos.

Deve-se ressaltar que o SSL irá apresentar diferenças nos deslocamentos químicos das ligações dos principais monolignóis do tabaco que estejam presentes na amostra, quando se compara com dados de estudos que analisaram amostras de lignina pura ou fragmentos dela extraídos sem a interferência de outros materiais na mistura.

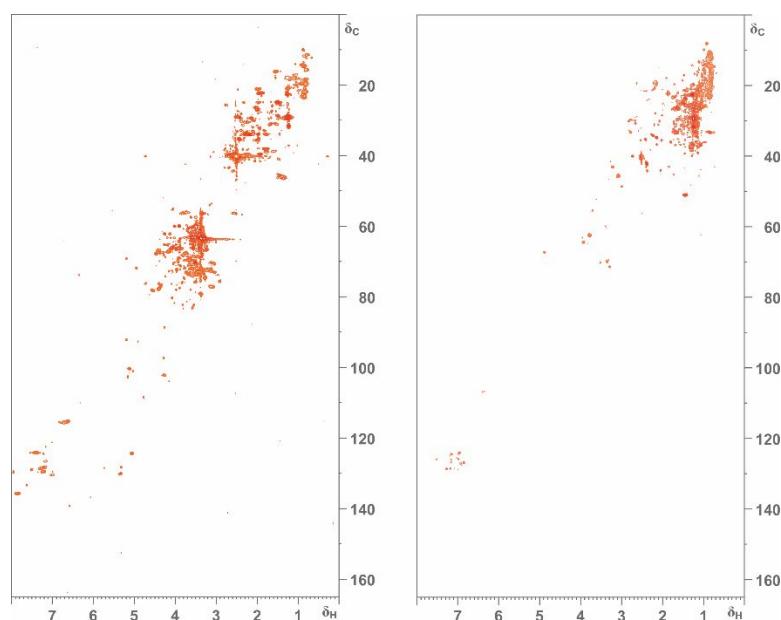


Figura 27. Espectros RMN 2D HSQC das amostras de SSL e r1. Cruzamento de sinais $\delta_C-\delta_H$ indicam a presença de compostos aromáticos e alifáticos característicos de lignina na amostra

de SSL (à esquerda), dando lugar à predominância de sinais referentes à ligações C – C alifáticas (à direita), característicos de hidrocarbonetos.

5.5.4 Análises termogravimétricas (TGA)

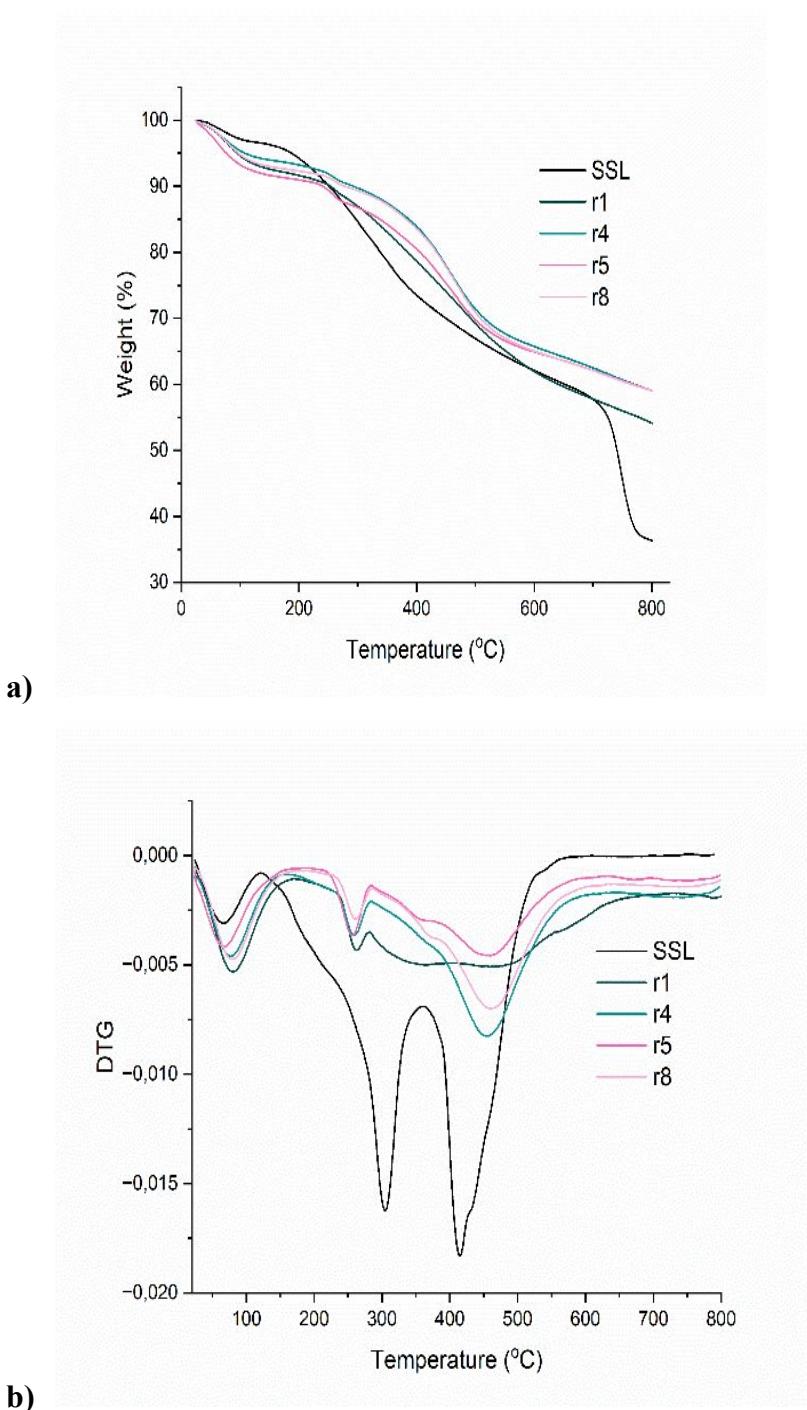


Figura 28. Curvas TG (a) e DTG (b) do SSL e dos sólidos residuais após a reação de biorrefinado de r1, r4, r5 e r8.

A análise térmica do SSL terá, essencialmente, o comportamento de um material termoplástico e ao mesmo tempo de um material rico em compostos fenólicos. Dada a complexidade desse tipo de matriz, espera-se que a decomposição térmica de uma mistura de macromoléculas e seus fragmentos ocorram simultaneamente. No entanto, deve-se atentar para sinais referentes aos principais tipos de ligações éter (apresentadas na introdução), principais grupos funcionais dos compostos nitrogenados do cigarro e reações de condensação de macromoléculas, como a lignina, para uma melhor compreensão dos resultados. No caso dos produtos, r1, r4, r5 e r8 foram os sólidos residuais de cada uma das respectivas reações, no sentido de estimar o nível de hidrogenação pela comparação com o comportamento termogravimétrico do SSL. Nesse sentido, há de se perceber a presença de mais compostos voláteis distribuídos em uma maior faixa de temperatura, resultado da hidrogenação catalítica no sentido de formar substâncias de menor massa molar em contraste com macromoléculas presentes no SSL.

No SSL, antes de 200 °C, há perda de massa que se aproxima muito do que é característico de desidratação e quebra das ligações β-O-4 da lignina (El-Kalyoubi; El-Shinnawy, 1985; Liu *et al.*, 2016). Nas amostras dos produtos de desidrogenação, percebe-se o mesmo padrão de perda de massa, mas numa maior intensidade. Isso ocorre pela presença de diversos compostos voláteis nessa faixa de temperatura, resultado esperado da reação. No intervalo 200 ~ 500 °C, a amostra de SSL apresenta duas taxas de perda de massa notáveis. É provável que o rompimento de ligações éter e degradações de outros grupos funcionais da lignina representem a maior parte desses eventos (Sun *et al.*, 2019b), na forma de compostos oxigenados e nitrogenados de maior massa molar. Além disso, a forma mais suavizada da perda de massa caracteriza a desconstrução de lignina presente na amostra, bem como a condensação de fragmentos que permanecem e assumem uma maior resistência térmica, que é perdida próximo aos 800 °C. As amostras r4, r5 e r8 mostraram vários picos no intervalo 200 ~ 600 °C, quando se observa as curvas DTG na **Figura 27b**. Esse comportamento corrobora com a possível perda de compostos de diferentes grupos funcionais e tamanhos de cadeia. No caso da amostra de r1, onde a presença de hidrocarbonetos é mais acentuada pelos resultados discutidos em 3.4.1, percebe-se uma forte banda na curva DTG na região de 200 ~ 650 °C, explicando a formação de uma ampla faixa de compostos isômeros e de cadeias variadas, o que corrobora com o que foi observado nas análises em GCMS no que se refere ao número elevado de picos detectados. O percentual remanescente de SSL (36 %) será praticamente de

carvão contendo sais inorgânicos e cinzas. No caso das amostras r1, r4, r5 e r8, tiveram um sólido residual numa média de 58 %. Pelo comportamento da curva TG de algumas amostras, é provável que acima de 800 °C ainda houvesse perda de massa. No entanto, também é provável que essa massa seja de carvão e cinzas, em sua maioria.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a viabilidade do biorrefino de resíduos de bitucas de cigarro como estratégia para a produção sustentável de insumos e produtos químicos de maior valor agregado.

A efetividade da conversão catalítica do material lignocelulósico residual de bitucas de cigarro em bio-óleo, empregando hidrogenação por transferência, foi demonstrada. Previamente, o resíduo lignocelulósico foi eficientemente transformado em um sólido semelhante à lignina (SSL). A subsequente hidrogenação por transferência do SSL resultou na formação de um bio-óleo complexo, conforme evidenciado por mudanças visuais significativas e pela análise espectroscópica. A utilização do 2-propanol como doador de hidrogênio e meio solvolítico confirmou a viabilidade da rota, dispensando o uso de hidrogênio gasoso pressurizado e conferindo maior segurança operacional ao processo.

Metodologias analíticas avançadas, incluindo cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e espectroscopia de RMN 2D-HSQC, foram desenvolvidas e aplicadas com sucesso para a caracterização química detalhada dos bio-óleos obtidos. Essas técnicas permitiram a identificação de mais de cem compostos distintos na composição dos bio-óleos, demonstrando a complexidade e a riqueza química dos produtos da reação.

No que tange à análise do perfil de compostos nos bio-óleos, revelou-se a predominância de hidrocarbonetos (mais de 50 % em média), conforme os percentuais relativos semiquantitativos obtidos por GC-MS. A presença significativa de compostos saturados e de cadeia longa, juntamente com a identificação de precursores químicos de interesse, indica um elevado potencial de aplicação desses bio-óleos como bioinsumos para a indústria química fina e de bioproductos, além de sua valorização no setor energético.

A fração semelhante a nafta de petróleo merece destaque neste trabalho, uma vez que a viabilidade técnica de produção em maior escala desse bio-óleo sugere um segmento de produção de uma promissora espécie de bionafta.

Diante dos resultados obtidos, algumas perspectivas podem ser consideradas. Em relação à obtenção do SSL, o desenvolvimento de tecnologias que aprimorem etapas como filtração, secagem, neutralização e pulverização pode contribuir para um sistema de produção mais eficiente e padronizado. Além disso, os hidrocarbonetos identificados nas análises finais sugerem um caminho promissor para a valorização do SSL na indústria de combustíveis, especialmente no que se refere à possibilidade de utilização de frações semelhantes à nafta como insumos para processos petroquímicos.

Em suma, este trabalho demonstrou o potencial do biorrefino de bitucas de cigarro como uma estratégia viável para a valorização desse resíduo, gerando um material com propriedades químicas relevantes e aplicáveis à indústria química e energética. A continuidade das pesquisas nesse campo pode contribuir para o desenvolvimento de soluções sustentáveis e tecnologicamente viáveis para a reciclagem de resíduos lignocelulósicos, ampliando as possibilidades de aproveitamento desses materiais em processos industriais inovadores.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A, Rajeev; PATI, Rupesh K.; PADHI, Sidhartha S. Sustainable supply chain management in the chemical industry: Evolution, opportunities, and challenges. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 149, n. May, p. 275–291, 2019.

ABRELPE. Panorama 2010 dos resíduos sólidos no BrasilAbrelpe. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <http://www.wtert.com.br/home2010/arquivo/noticias_eventos/Panorama2010.pdf>.

ABRELPE (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA). Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2022Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil. [S.l.: S.n.].

AKALIN, Mehmet K.; TEKIN, Kubilay; KARAGÖZ, Selhan. Supercritical fluid extraction of biofuels from biomass. *Environmental Chemistry Letters*, v. 15, n. 1, p. 29–41, 2017.

ALBERG, Anthony J.; SHOPLAND, Donald R.; CUMMINGS, K. Michael. The 2014 Surgeon General's Report: Commemorating the 50th Anniversary of the 1964 Report of the Advisory Committee to the US Surgeon General and Updating the Evidence on the Health Consequences of Cigarette Smoking. *American Journal of Epidemiology*, v. 179, n. 4, p. 403–412, 2014.

ALONSO, Francisco; RIENTE, Paola; YUS, Miguel. Nickel nanoparticles in hydrogen transfer reactions. *Accounts of Chemical Research*, v. 44, n. 5, p. 379–391, 2011.

ARNI, Saleh Al. Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: A review. *Industrial Crops and Products*, v. 115, p. 330–339, 1 maio 2018.

ASTM E1421-99. Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectrometers: Level Zero and Level One Tests. Annual Book of ASTM Standards, v. 03.06, 2001.

ATILHAN, Selma *et al.* Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 31, p. 100668, 1 mar. 2021.

BEN HASSEN-TRABELSI, A. *et al.* Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Waste Management*, v. 34, n. 1, p. 210–218, 1 jan. 2014.

BEYENE, Hayelom Dargo; WERKNEH, Adhena Ayaliew; AMBAYE, Tekilt Gebregergs. Current updates on waste to energy (WtE) technologies: a review. *Renewable Energy Focus*, v. 24, n. March, p. 1–11, 2018.

BOERIU, Carmen G. *et al.* Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. In: set. 2004.

BRAS, Universidade D. E. *et al.* Caracterização Do Efluente Da Produção De Polpa Celulósica Por Bitucas De Cigarro E Proposta De Tratamento Maria Betânia D’Heni Teixeira. p. 120, 2016.

BURANOV, Anvar U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products*, v. 28, n. 3, p. 237–259, 1 nov. 2008.

BUSCH, Christian *et al.* Pyrolysis and combustion of tobacco in a cigarette smoking simulator under air and nitrogen atmosphere. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 403, n. 2, p. 419–430, 2012.

CÂMARA DOS DEPUTADOS. Política Nacional de Resíduos Sólidos. – 3. ed., reimpr. – Brasília : Câmara dos Deputados, Edições Câmara. [S.l.: S.n.].

CARRASQUILLO-FLORES, Ronald *et al.* Mechanocatalytic depolymerization of dry (Ligno)cellulose as an entry process for high-yield production of furfurals. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 5, p. 993–997, 2013a.

CARRASQUILLO-FLORES, Ronald *et al.* Mechanocatalytic depolymerization of dry (Ligno)cellulose as an entry process for high-yield production of furfurals. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 5, p. 993–997, 2013b.

CHERUBINI, Francesco. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.

DEL RÍO, José C. *et al.* Structural characterization of wheat straw lignin as revealed by analytical pyrolysis, 2D-NMR, and reductive cleavage methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 23, p. 5922–5935, 13 jun. 2012.

D'HENI TEIXEIRA, Maria Betânia *et al.* Process development for cigarette butts recycling into cellulose pulp. *Waste Management*, v. 60, p. 140–150, 2017.

DOBARADARAN, Sina *et al.* Cigarette butts abundance and association of mercury and lead along the Persian Gulf beach: an initial investigation. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 6, p. 5465–5473, 2018.

DOBARADARAN, Sina *et al.* Cigarette butts: An overlooked source of PAHs in the environment? *Environmental Pollution*, v. 249, p. 932–939, 1 jun. 2019.

DOBARADARAN, Sina *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) leachates from cigarette butts into water. *Environmental Pollution*, v. 259, p. 113916, 1 abr. 2020.

DOBARADARAN, Sina *et al.* Environmental fate of cigarette butts and their toxicity in aquatic organisms: A comprehensive systematic review. *Environmental Research*, v. 195, p. 110881, 1 abr. 2021.

EL-KALYOUTBI, Samira F.; EL-SHINNAWY, Nabila A. Thermal behaviour of lignins extracted from different raw materials. *Thermochimica Acta*, v. 94, n. 2, p. 231–238, out. 1985.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. Towards a circular economy - Business rationale for an accelerated transition. [S.l.: S.n.]. Disponível em:
<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/EllenMacArthurFoundation_Summary_for_Policymakers_2015.pdf>. Acesso em: 8 jul. 2025.

ESTEVES COSTA, Carina A. *et al.* Assessment of key features of lignin from lignocellulosic crops: Stalks and roots of corn, cotton, sugarcane, and tobacco. *Industrial Crops and Products*, v. 92, p. 136–148, 2016.

FAIX, Oskar *et al.* Characterization of tobacco lignin by analytical pyrolysis and Fourier transform-infrared spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 22, n. 3, p. 239–259, 1992.

FERRINI, Paola; RINALDI, Roberto. Catalytic biorefining of plant biomass to non-pyrolytic lignin bio-oil and carbohydrates through hydrogen transfer reactions. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 53, n. 33, p. 8634–8639, 2014a.

FERRINI, Paola; RINALDI, Roberto. Supporting Information Catalytic biorefining of plant biomass to non-pyrolytic lignin bio-oil and carbohydrates through hydrogen transfer reactions. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 53, n. 33, p. 8634–8639, 2014b.

GADDAMIDI, Venkat *et al.* Pyrolysis of [14C]-chlorantraniliprole in tobacco. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, n. 17, p. 9424–9432, 2011.

GEISSDOERFER, Martin *et al.* The Circular Economy – A new sustainability paradigm? *Journal of Cleaner Production*, v. 143, p. 757–768, 2017.

JIANG, Zhicheng; HU, Changwei. Selective extraction and conversion of lignin in actual biomass to monophenols: A review. *Journal of Energy Chemistry*, v. 25, n. 6, p. 947–956, 2016.

KADIR, Aeslina Abdul; SARANI, Noor Amira. Cigarette Butts Pollution and Environmental Impact – A Review. *Applied Mechanics and Materials*, v. 773–774, p. 1106–1110, 2015.

KEEBLE, Brian R. The Brundtland report: ‘Our common future’. *Medicine and War*, v. 4, n. 1, p. 17–25, 22 jan. 1988.

KENNEMA, Marco *et al.* Liquid-Phase H-Transfer from 2-Propanol to Phenol on Raney Ni: Surface Processes and Inhibition. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 4, p. 2437–2445, 2017.

KIST, Benno Bernardo. Anuário Brasileiro do Tabaco 2022. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2022.

KUMAR JINDAL, Manoj; KUMAR JHA, Mithilesh. Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of waste furniture sawdust for bio-oil production †. 2016.

KURMUS, Halenur; MOHAJERANI, Abbas. The toxicity and valorization options of cigarette butts. Waste ManagementPergamon, , 1 mar. 2020. . Acesso em: 27 fev. 2023

LEWIS, Norman G. *et al.* Lignin and lignan biosynthesis. *[S.l.]*: American Chemical Society, 1998.

LINDBERG, Daniel; MOLIN, Camilla; HUPA, Mikko. Thermal treatment of solid residues from WtE units: A review. *Waste Management*, v. 37, p. 82–94, 2015.

LIU, Chao *et al.* Thermal conversion of lignin to phenols: Relevance between chemical structure and pyrolysis behaviors. *Fuel*, v. 182, p. 864–870, 15 out. 2016.

LIU, Yong *et al.* From glycerol to allyl alcohol: Iron oxide catalyzed dehydration and consecutive hydrogen transfer. *Chemical Communications*, v. 46, n. 8, p. 1238–1240, 2010.

LIU, Yongzhuang *et al.* Efficient Cleavage of Lignin–Carbohydrate Complexes and Ultrafast Extraction of Lignin Oligomers from Wood Biomass by Microwave-Assisted Treatment with Deep Eutectic Solvent. *ChemSusChem*, v. 10, n. 8, p. 1692–1700, 2017.

LOBATO-PERALTA, Diego Ramón *et al.* A review on trends in lignin extraction and valorization of lignocellulosic biomass for energy applications. *Journal of Cleaner Production*, v. 293, p. 126123, 15 abr. 2021.

LOERBROKS, Claudia; RINALDI, Roberto; THIEL, Walter. The electronic nature of the 1,4- β -glycosidic bond and its chemical environment: DFT insights into cellulose chemistry. *Chemistry - A European Journal*, v. 19, n. 48, p. 16282–16294, 2013.

MAGRINHO, Alexandre; DIDELET, Filipe; SEMIAO, Viriato. Municipal solid waste disposal in Portugal. *Waste Management*, v. 26, n. 12, p. 1477–1489, 1 jan. 2006.

MANAF, Latifah Abd; SAMAH, Mohd Armi Abu; ZUKKI, Nur Ilyana Mohd. Municipal solid waste management in Malaysia: Practices and challenges. *Waste Management*, v. 29, n. 11, p. 2902–2906, 1 nov. 2009.

MANSOURI, Nafiseh *et al.* Genotoxicity and phytotoxicity comparison of cigarette butt with cigarette ash. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, n. 32, p. 40383–40391, 2020.

MENTA, Venkata Gireesh K.; TAHIR, Irfan; ABUTUNIS, Abdulaziz. Effects of Blending Tobacco Lignin with HDPE on Thermal and Mechanical Properties. *Materials*, v. 15, n. 13, 2022.

MINISTÉRIO DO INTERIOR. CONFERÊNCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE MEIO AMBIENTE HUMANO, Estocolmo, 1972. Relatório da Delegação do Brasil à Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente - Volume II Estocolmo, 72 -. Stoclm: [S.n.]. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/proclima/wp-content/uploads/sites/36/2013/12/estocolmo_72_Volume_I.pdf>.

MINISTÉRIO DO INTERIOR. CONFERÊNCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE MEIO AMBIENTE HUMANO, Estocolmo, 1972. Relatório da Delegação do Brasil à Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente - Volume II Estocolmo, 72 -. [S.l.: S.n.].

MINU, K.; JIBY, K. Kurian; KISHORE, V. V. N. Isolation and purification of lignin and silica from the black liquor generated during the production of bioethanol from rice straw. *Biomass and Bioenergy*, v. 39, p. 210–217, 1 abr. 2012.

MISHRA, Kirti *et al.* Waste-to-chemicals: Green solutions for bioeconomy markets. *Science of the Total Environment*, v. 887, 20 ago. 2023.

MOERMAN, J. W.; POTTS, G. E. Analysis of metals leached from smoked cigarette litter. *Tobacco Control*, v. 20, n. 1 SUPPL, p. 30–35, 2011.

MOHAMMADABADI, Siroos Iravani; JAVANBAKHT, Vahid. Lignin extraction from barley straw using ultrasound-assisted treatment method for a lignin-based biocomposite preparation with remarkable adsorption capacity for heavy metal. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 164, p. 1133–1148, 1 dez. 2020.

MORIWAKI, Hiroshi; KITAJIMA, Shiori; KATAHIRA, Kenshi. Waste on the roadside, ‘poi-sute’ waste: Its distribution and elution potential of pollutants into environment. *Waste Management*, v. 29, n. 3, p. 1192–1197, 1 mar. 2009.

MUSSATTO, Solange I.; FERNANDES, Marcela; ROBERTO, Inês C. Lignin recovery from brewer’s spent grain black liquor. *Carbohydrate Polymers*, v. 70, n. 2, p. 218–223, 20 set. 2007.

OLIVEIRA, L. *et al.* Structural characterization of stalk lignin from banana plant. *Industrial Crops and Products*, v. 29, n. 1, p. 86–95, jan. 2009.

PELIT, Füsun Okçu; DEMIRDÖĞEN, Ruken Esra; HENDEN, Emür. Investigation of heavy metal content of Turkish tobacco leaves, cigarette butt, ash, and smoke. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, n. 11, p. 9471–9479, 2013.

PETTIT, George R.; VAN TAMELEN, Eugene E. Desulfurization with Raney Nickel * The authors are indebted to Dr. Brian Green and Dr. John C. Knight for checking the final draft of this chapter. *In: Organic Reactions. [S.l.: S.n.]*. p. 356–529.

PINTO, Paula C. R. *et al.* Kraft delignification of energy crops in view of pulp production and lignin valorization. *Industrial Crops and Products*, v. 71, p. 153–162, 2015.

POPESCU, Carmen-Mihaela *et al.* Spectral Characterization of Eucalyptus Wood. *Applied Spectroscopy*, v. 61, n. 11, p. 1168–1177, 2007.

POTTING, José *et al.* CIRCULAR ECONOMY: MEASURING INNOVATION IN THE PRODUCT CHAIN Policy Report. *[S.l.: S.n.]*.

PULS, Juergen; WILSON, Steven A.; HÖLTER, Dirk. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 19, n. 1, p. 152–165, 2011.

RAJEEV, A. *et al.* Evolution of sustainability in supply chain management: A literature review. *Journal of Cleaner Production*, v. 162, p. 299–314, 2017.

RALPH, John *et al.* NMR characterization of altered lignins extracted from tobacco plants down-regulated for lignification enzymes cinnamyl-alcohol dehydrogenase and cinnamoyl-CoA reductase (monolignolgenetic modificationantisense RNAconiferyl alcoholferuloyl-CoA)Biochemistry. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <www.pnas.org>.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. The chemistry of oils and fats and their extraction and refining processes. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 1, p. 2–15, 2013.

REBISCHUNG, Flore *et al.* Cigarette butts: A small but hazardous waste, according to European regulation. Waste Management, v. 82, p. 9–14, 1 dez. 2018.

RINALDI, Roberto. Plant biomass fractionation meets catalysis. Angewandte Chemie - International Edition, v. 53, n. 33, p. 8559–8560, 2014.

RODER GREEN, Amy L.; PUTSCHEW, Anke; NEHLS, Thomas. Littered cigarette butts as a source of nicotine in urban waters. Journal of Hydrology, v. 519, n. PD, p. 3466–3474, 27 nov. 2014.

SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões *et al.* Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. Ciência Rural, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

SAMMONS, Rhea J. *et al.* Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis. BioResources, v. 8, n. 2, p. 2752–2767, 2013.

SARKANEN, K. V; LUDWIG, C. H. Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1971.

SILVERSTEIN, Robert et al. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6. ed. [S.l.]: LTC, 2000.

SOTOUDEHNIA, Farid *et al.* Characterization of bio-oil and biochar from pyrolysis of waste corrugated cardboard. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 145, p. 104722, 1 jan. 2020.

STIGLER-GRANADOS, Paula *et al.* Global health perspectives on cigarette butts and the environment. International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 16, n. 10, 2019.

SUAREZ, Paulo A. Z. *et al.* Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 768–775, 2009.

SUN, Dan *et al.* Structural elucidation of tobacco stalk lignin isolated by different integrated processes. Industrial Crops and Products, v. 140, n. June, p. 111631, 2019a.

SUN, Dan *et al.* Structural elucidation of tobacco stalk lignin isolated by different integrated processes. Industrial Crops and Products, v. 140, p. 111631, 15 nov. 2019b.

SUN, Runcang; TOMKINSON, Jeremy; BOLTON, James. Effects of precipitation pH on the physico-chemical properties of the lignins isolated from the black liquor of oil palm empty fruit bunch fibre pulping. Polymer Degradation and Stability, v. 63, n. 2, p. 195–200, 1 fev. 1999.

TEIXEIRA, MARIA BETÂNICA D'HENI. Caracterização do efluente da produção de polpa celulósica por bitucas de cigarro e proposta de tratamento. 2016.

TORKASHVAND, Javad *et al.* Littered cigarette butt as a well-known hazardous waste: A comprehensive systematic review. Journal of Hazardous Materials, v. 383, p. 121242, 5 fev. 2020.

TÖRÖK, Béla; DRANSFIELD, Timothy. Green Chemistry: An Inclusive Approach. Green Chemistry: An Inclusive Approach, n. January, p. 1–1044, 2017.

TOZLU, Alperen; ÖZAHI, Emrah; ABUŞOLLU, Ayşegül. Waste to energy technologies for municipal solid waste management in Gaziantep. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 54, p. 809–815, 2016.

TURAN, N. Gamze *et al.* Municipal solid waste management strategies in Turkey. Waste Management, v. 29, n. 1, p. 465–469, 1 jan. 2009.

WELKER, Cassie Marie *et al.* Engineering plant biomass lignin content and composition for biofuels and bioproducts. *Energies*, v. 8, n. 8, p. 7654–7676, 2015.

WTO. Trading System—Past, Present and Future. geneva: [S.n.].

YU, Osbert; KIM, Kwang Ho. Lignin to materials: A focused review on recent novel lignin applications. *Applied Sciences (Switzerland)*MDPI AG, , 1 jul. 2020.

ZAKZESKI, Joseph *et al.* The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 6, p. 3552–3599, 2010.

ZHANG, Hongfei *et al.* The fate of maleic hydrazide on tobacco during smoking. *The Scientific World Journal*, v. 2012, p. 1–5, 2012.

ZHAO, Jun *et al.* Cigarette butts and their application in corrosion inhibition for N80 steel at 90 °c in a hydrochloric acid solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 8, p. 3986–3991, 2010a.

ZHAO, Jun *et al.* Comparison of the corrosion inhibitive effect of anaerobic and aerobic cigarette butts water extracts on N80 steel at 90 °c in hydrochloric acid solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 24, p. 12452–12460, 2010b.

ZHOU, Dong *et al.* Hydrothermal liquefaction of macroalgae enteromorpha prolifera to bio-oil. *Energy and Fuels*, v. 24, n. 7, p. 4054–4061, 15 jul. 2010.

8 ANEXOS

8.1 Anexo I - Tabelas de identificação de picos cromatográficos das amostras preliminares

Tabela I. Amostra de bio-óleo em coluna DB1 (Figura 14a)

Pico	Ret. Time	Área	% Área	Nome	SI
1	3.542	4942057	3,94	Acetaldehyde	98
2	9.695	2863059	2,28	Acetic acid	98
3	10.373	376081	0,30	2-Propanone, 1-hydroxy-	98
4	10.564	1759136	1,40	1-Butanol	94
5	11.097	909027	0,72	Acetoin	98
6	12.205	40727400	32,43	Methyl Isobutyl Ketone	94
7	12.783	30218949	24,06	2-Pentanol, 4-methyl-	95
8	13.561	34656505	27,60	Propane, 1-(1-ethoxyethoxy)-	93
9	14.699	1476432	1,18	2-Butanol, 3-chloro-	87
10	16.426	1579639	1,26	(S)-Isopropyl lactate	98
11	18.029	310754	0,25	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	95
12	18.474	609021	0,48	5-Hexyn-3-ol	76
13	20.133	462357	0,37	6-Methylheptane-1,6-diol	86
14	22.931	383340	0,31	Pyridine, 5-ethyl-2-methyl-	97
15	23.591	762797	0,61	Pentanoic acid, 4-oxo-, ethyl ester	96
16	24.521	301736	0,24	Butanoic acid, anhydride	91
17	24.976	460023	0,37	Pentanoic acid, 4-oxo-, butyl ester	87
18	25.805	238442	0,19	Butanoic acid, anhydride	94
19	26.338	237383	0,19	Dexrazoxane	79
20	27.750	353930	0,28	Butanedioic acid, diethyl ester	96
21	27.942	181549	0,14	Benzoic acid, ethyl ester	94
22	28.822	525494	0,42	Octanoic acid, ethyl ester	96
23	28.990	662131	0,53	Butanedioic acid, diethyl ester	90
24	30.186	195523	0,16	Succinic acid diisopropyl ester	96
25	34.724	280079	0,22	Decanoic acid, ethyl ester	96
26	46.723	105578	0,08	Pentadecanenitrile	94

Tabela II. Amostra de bio-óleo em coluna DB1 (Figura 18)

Pico	Ret. Time	Área	% Área	Nome	SI (%)	Tipo
1	5.138	29624 1	8,44	Cyclohexanol	96	álcool
2	5.221	27598	0,79	2-Pentanamine, N-ethyl-4-methyl-	91	nitrogenado
3	5.475	6432	0,18	Isopropylamine, N-acetyl-	81	nitrogenado
4	5.788	10541	0,3	2-Methyl-2,4-pentanediol	89	álcool
5	6.316	10312	0,29	Cyclohexanol, 2-methyl-, cis-	86	álcool

6	6.456	20179	0,58	cis-3-Methylcyclohexanol	78	álcool
7	6.520	18294	0,52	Cyclohexanol, 4-methyl-	81	álcool
8	7.111	12467	0,36	2-Pyrrolidinone, 4-hydroxy-5-methyl- (isomer 2)	79	nitrogenado
9	7.316	23742	0,68	Hexanoic acid	89	ácido carboxílico
10	8.568	11474	0,33	Pentanoic acid, 2,2-dimethyl-, 1,2,3-propanetriyl ester	72	éster
11	8.975	17928	0,51	2-Ethylcyclohexanol,c&t	85	álcool
12	9.265	21387	0,61	Cyclohexanol, 2,3-dimethyl-	81	álcool
13	9.339	5435	0,15	4-Ethylcyclohexanol	78	álcool
14	9.818	12076	0,34	Heptanoic acid	81	ácido carboxílico
15	10.135	9221	0,26	2-Pantanamine, N-ethyl-4-methyl-	81	nitrogenado
16	10.160	47693	1,36	Diisopropylamine	93	nitrogenado
17	10.214	18969	0,54	1,3-Propanediamine, N,N-diethyl-N'-methyl-	77	nitrogenado
18	10.412	23997	0,68	1-Butanamine, N-(1-methylethyl)-	84	nitrogenado
19	10.881	67034	1,91	Cyclohexanecarboxylic acid	92	ácido carboxílico
20	11.193	13799	0,39	N,N'-Diisopropylethylenediamine	81	nitrogenado
21	11.491	92274	2,63	2,5-Pyrrolidinedione, 1-propyl-	79	nitrogenado
22	11.566	29411 9	8,38	1-Ethyl-4-piperidone	84	nitrogenado
23	11.895	73107	2,08	5,5-Dimethyl-4-iminobarbituric acid	79	ácido carboxílico
24	12.112	41728	1,19	(1-Ethyl-2-methylpropyl)methylamine	75	nitrogenado
25	12.436	12664 8	3,61	Octanoic acid	93	ácido carboxílico
26	12.522	15940	0,45	2-Pyrrolidinone, 1-propyl-	79	nitrogenado
27	12.604	2270	0,06	3,5-Dimethyl-cyclohexanone oxime	60	nitrogenado
28	12.702	13388	0,38	2-(azepan-1-yl)-1-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)propan-1-one	72	cetona
29	13.875	33989	0,97	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	82	nitrogenado
30	14.371	14245 8	4,06	n-Octanoic acid isopropyl ester	89	éster
31	14.612	10425 5	2,97	Aziridine, 2-(1,1-dimethylethyl)-1-ethyl-3-methyl-, trans-	80	nitrogenado
32	15.352	13101	0,37	Benzinemethanol, .alpha.-methyl-.alpha.-propyl-	66	álcool
33	16.244	41768	1,19	Benzene, (1-propyl-1-nonenyl)-	59	hidrocarboneto
34	18.976	61130	1,74	n-Decanoic acid	90	ácido carboxílico
35	19.198	60963	1,74	Cyclohexanopropanoic acid	77	ácido carboxílico
36	20.389	6198	0,18	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	73	hidrocarboneto

37	21.121	20471 2	5,83	n-Capric acid isopropyl ester	92	éster
38	23.543	19003 4	5,42	Pentadecane	95	hidrocarboneto
39	24.951	60151	1,71	6-Tetradecanone	85	cetona
40	25.325	22067	0,63	Propanamide, 3-cyclopentyl-N-propyl-	78	nitrogenado
41	25.504	21522	0,61	6-Tetradecanol	72	álcool
42	26.091	29849	0,85	Eicosane	91	hidrocarboneto
43	26.392	76867	2,19	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	89	éster
44	27.365	6115	0,17	9-Heptadecanone	69	cetona
45	27.474	5405	0,15	Dodecane, 1-isocyanato-	65	nitrogenado
46	27.903	1963	0,06	2,3,7-Trimethyl-3-vinyl-oct-6-enoic acid	49	ácido carboxílico
47	28.409	29858 9	8,51	Eicosane	95	hidrocarboneto
48	29.491	8666	0,25	10,11-Epoxy-n-undecan-1-ol	63	outros oxigenados
49	29.607	4150	0,12	1,5-Diazacyclonanon-2,6-dione	61	nitrogenado
50	29.629	2281	0,07	2(3H)-Furanone, dihydro-4-methyl-5-pentyl-	58	outros oxigenados
51	30.105	32733	0,93	6-Tridecanol, 3,9-diethyl-	75	álcool
52	30.778	28015	0,8	Isopropyl myristate	79	éster
53	31.695	20885 2	5,95	9-Octadecanone	86	cetona
54	32.149	13310 3	3,79	1,2-Dodecanediol	85	álcool
55	32.551	9694	0,28	Eicosane	81	hidrocarboneto
56	32.761	23279	0,66	i-Propyl 13-methyltetradecanoate	77	éster
57	34.634	10113 2	2,88	Isopropyl palmitate	90	éster
58	35.715	21067	0,6	Cyclodecane, octyl-	74	hidrocarboneto
59	36.240	12300	0,35	Eicosane	83	hidrocarboneto
60	36.813	27056	0,77	Hexadecanamide	91	nitrogenado
61	37.950	5367	0,15	Dodecane, 2-methyl-6-propyl-	72	hidrocarboneto
62	38.109	55367	1,58	Isopropyl palmitate	89	éster
63	39.771	62371	1,78	Palmitoleamide	90	nitrogenado
64	45.904	58157	1,66	13-Docosenamide, (Z)-	90	nitrogenado

Tabela III. Amostra 1 de bio-óleo em coluna DB5 (Figura 19)

Pico	Ret. Time	Área	% Área	Nome	SI (%)	Tipo
------	--------------	------	-----------	------	-----------	------

1	5.174	272937	1,20	Cyclohexanol	98	álcool
3	5.947	146722	0,65	Hexylene glycol	97	álcool
4	6.240	555455	2,44	Cyclohexane, propyl-	98	álcool
5	6.550	40690	0,18	Cyclohexanol, 3-methyl-	92	álcool
6	6.612	269993	1,19	Cyclohexanol, 4-methyl-, trans-	97	álcool
10	9.696	61352	0,27	4-Ethylcyclohexanol	87	álcool
11	9.775	966187	4,25	4-Ethylcyclohexanol	97	álcool
12	9.848	152057 8	6,69	4-Ethylcyclohexanol	95	álcool
15	13.241	273823	1,20	2-Propylcyclohexanol	88	álcool
16	13.335	410231	1,80	Cyclohexanol, 4-(1-methylethyl)-	87	álcool
17	13.762	71731	0,32	Phenol, 4-ethyl-	97	álcool
40	37.886	407343	1,79	8-Heptadecanol	91	álcool
56	50.307	110145 6	4,85	1-Phenanthrenemethanol, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1R-(1.alpha.,4a.beta.,10a.alpha.)]-	94	álcool
8	6.934	90678	0,40	Cyclohexanone, 4-methyl-	95	cetona
9	7.247	74776	0,33	4-Heptanone, 2,6-dimethyl-	97	cetona
13	10.103	83029	0,37	Cyclohexanone, 3-ethyl-	95	cetona
14	10.276	740170	3,26	Cyclohexanone, 4-ethyl-	97	cetona
18	13.931	174466	0,77	4-Propylcyclohexanone	90	cetona
36	33.978	253175	1,11	3a,9b-Dimethyl-1,2,3a,4,5,9b-hexahydrocyclopenta[a]naphthalen-3-one	71	cetona
38	37.272	194876 6	8,57	9-Octadecanone	92	cetona
52	49.210	23637	0,10	2-(1-Cyclopent-1-enyl-1-methylethyl)cyclopentanone	59	cetona
2	5.448	122791	0,54	Nonane	89	hidrocarbonet o
7	6.848	215268	0,95	Benzene, propyl-	98	hidrocarbonet o
21	22.706	73445	0,32	Tetradecane	97	hidrocarbonet o
22	25.891	229095	1,01	Cyclohexane, 1,1'-(1,2-ethanediyl)bis-	94	hidrocarbonet o
23	25.989	125140 1	5,50	Pentadecane	97	hidrocarbonet o
24	26.589	181566	0,80	Benzene, (2-cyclohexylethyl)-	97	hidrocarbonet o
26	28.158	189667	0,83	Pentadecane, 3-methyl-	95	hidrocarbonet o
27	29.028	158287	0,70	Hexadecane	96	hidrocarbonet o
28	31.008	51533	0,23	(1aS,4aS,8aR)-4a,8,8-Trimethyl-2-methylene-1,1a,2,4a,5,6,7,8-octahydrocyclopropa[d]naphthalene	70	hidrocarbonet o
29	31.881	408766	17,9	Heptadecane	97	hidrocarbonet o

		7	8			o
31	32.690	58654	0,26	1-Cyclohexyl-2-cyclohexylidenethane	87	hidrocarbonet o
32	32.865	302666	1,33	1-Cyclohexyl-2-cyclohexylidenethane	86	hidrocarbonet o
33	32.963	187845	0,83	1-Cyclohexyl-2-cyclohexylidenethane	85	hidrocarbonet o
41	38.115	215538	0,95	Heneicosane	95	hidrocarbonet o
42	40.285	161000	0,71	10,18-Bisnorabiet-8,11,13-triene	78	hidrocarbonet o
43	41.175	110615	0,49	Eicosane	92	hidrocarbonet o
47	43.923	139645	0,61	Heneicosane	96	hidrocarbonet o
48	46.431	98884	0,43	Tetratriacontane	95	hidrocarbonet o
51	48.755	273946	1,21	Tetratriacontane	94	hidrocarbonet o
60	52.974	76138	0,33	Tetratriacontane	92	hidrocarbonet o
30	32.062	90780	0,40	1,1-Cyclobutanedicarboxamide, 2-phenyl-N,N'-bis(1-phenylethyl)-	67	nitrogenado
39	37.527	50694	0,22	4-Pyrimidinol, 5-methoxy-	78	nitrogenado
19	16.559	77790	0,34	n-Octanoic acid isopropyl ester	93	éster
20	19.132	65243	0,29	Carbonic acid, dodecyl prop-1-en-2-yl ester	87	éster
25	26.947	87575	0,39	Octanoic acid, 2-ethylcyclohexyl ester	79	éster
34	33.368	147750	0,65	Bicyclo[3.2.0]heptan-2-one, 6-hydroxy-5-methyl-6-vinyl-	88	cetona
35	33.581	253341	1,11	2-Methyl-3-[(1S,2S)-1,3,3-trimethyl-2-(2-hydroxyethyl)cyclohexyl]tetrahydrofuran	75	outros oxigenados
37	37.018	47794	0,21	1,1'-Bicyclohexyl, 4-(methoxymethyl)-4'-propyl-	86	éter
44	41.793	368388	1,62	4b,8-Dimethyl-2-isopropylphenanthrene, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro-	90	hidrocarbonet o
45	41.909	542198	2,38	Isopropyl palmitate	95	éster
46	43.845	62847	0,28	i-Propyl heptadecanoate	72	éster
49	47.039	162397 7	7,14	Isopropyl stearate	93	éster
50	48.210	147902	0,65	1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1R-(1.alpha.,4a.beta.,10a.alpha.	85	cetona
53	49.625	139749	0,61	Decahydro-8a-ethyl-1,1,4a,6-tetramethylnaphthalene	61	hidrocarbonet o
54	49.809	839503	3,69	Methyl dehydroabietate	95	éster

55	49.951	205327	0,90	Spiro[4.5]decan-7-one, 1,8-dimethyl-8,9-epoxy-4-isopropyl-	74	outros oxigenados
57	50.965	130268	0,57	3-(3,3-Dimethyloxiran-2-yl)-2,2-dimethylpropionic acid, t-butyl ester	51	éster
58	50.982	148648	0,65	Octadecanoic acid, 10-oxo-, methyl ester	64	outros oxigenados
59	51.164	31150	0,14	2-Ethylhexyl dehydroabietate	79	outros oxigenados

Tabela IV. Amostra 2 de bio-óleo em coluna DB5

Pic o	Ret. Time	Área	% Área	Nome	SI (%)	Tipo
1	5.184	498048	7,05	Cyclohexanol	98	álcool
2	5.483	4501	0,06	1-Butanamine, N-butyl-	87	nitrogenados
3	5.925	649478	9,20	Hexylene glycol	97	álcool
4	6.364	35571	0,50	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	87	nitrogenados
5	6.426	113003	1,60	Pentanoic acid, 1-methylethyl ester	96	éster
6	6.635	38930	0,55	4-Hydroxy-3-hexanone	85	cetonas
7	7.765	30465	0,43	Levetiracetam	87	nitrogenados
8	7.814	8748	0,12	1-Butanamine, N-butyl-N-2-propenyl-	64	nitrogenados
9	8.686	156059	2,21	2-Propyl-1-pentanol	98	álcool
10	8.887	8775	0,12	3-Buten-2-ol, 2,3-dimethyl-	75	álcool
11	9.195	20605	0,29	Hexanoic acid, 1-methylethyl ester	90	éster
12	9.806	35933	0,51	4-Ethylcyclohexanol	91	álcool
13	9.884	35318	0,50	4-Ethylcyclohexanol	80	álcool
14	10.868	12339	0,17	3-Octen-2-amine, N,N-dimethyl-, (E)-	78	nitrogenados
15	11.233	68613	0,97	Undecane	96	hidrocarbonetos
16	11.790	56062	0,79	2-Propanone, 1-cyclohexyl-	91	cetonas
17	11.962	91960	1,30	4-Aminoheptane	91	nitrogenados
18	12.697	24463	0,35	Phenol, 3-(ethylamino)-4-methyl-	71	nitrogenados
19	13.582	97019	1,37	1-Ethyl-4-piperidone	88	nitrogenados
20	13.906	33092	0,47	Cyclohexanecarboxylic acid isopropyl ester	86	éster
21	14.173	3345	0,05	2-Oxecanone, 10-methyl-, (.+/-)-	45	éster

22	14.36 3	790576	11,2 0	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	86	nitrogenados
23	15.92 1	15411	0,22	(4-Dimethylaminomethyl-1H-pyrrol-3-ylmethyl)dimethylamine	75	nitrogenados
24	16.57 9	199641	2,83	n-Octanoic acid isopropyl ester	93	éster
25	17.38 9	35574	0,50	Succinic acid diisopropyl ester	94	éster
26	18.29 1	56665	0,80	[1-(Morpholin-4-yl)cyclohexyl]methanamine	82	nitrogenados
27	19.15 7	38503	0,55	Tridecane	96	hidrocarbonetos
28	21.84 1	38770	0,55	Cyclohexanepropanoic acid	73	ácido carboxílico
29	22.73 4	95962	1,36	Tetradecane	97	hidrocarbonetos
30	23.75 1	273517	3,87	n-Capric acid isopropyl ester	96	éster
31	26.01 0	438495	6,21	Pentadecane	97	hidrocarbonetos
32	29.05 1	53425	0,76	Hexadecane	95	hidrocarbonetos
33	29.86 3	69127	0,98	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	95	éster
34	31.89 4	891387	12,6 3	Heptadecane	97	hidrocarbonetos
35	41.92 9	168415	2,39	Isopropyl palmitate	93	éster
36	43.94 3	33104	0,47	Heneicosane	93	hidrocarbonetos
37	46.34 0	10016	0,14	Octadecanoic acid, ethyl ester	76	éster
38	46.44 5	53915	0,76	Docosane	94	hidrocarbonetos
39	47.04 7	292774	4,15	Isopropyl stearate	92	éster
40	48.76 1	63187	0,90	Dotriacontane	94	hidrocarbonetos
41	49.94 4	100497 8	14,2 4	13-Docosenamide, (Z)-	90	nitrogenados
42	50.93 9	80957	1,15	Dotriacontane	93	hidrocarbonetos
43	52.98 4	85554	1,21	Tetracontane	95	hidrocarbonetos
44	54.90 5	86524	1,23	Hexatriacontane	93	hidrocarbonetos
45	56.65 5	160992	2,28	Hexatriacontane	94	hidrocarbonetos

Tabela V. Amostra 3 de bio-óleo em coluna DB5

Pic o	Ret. Time	Área	% Área	Nome	SI (%)	Tipo
1	5.208	41619	0,3	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	95	ácido carboxílico
2	5.420	52414	0,38	Azetidine, 1-(1,1-dimethylethyl)-3-methyl-	85	nitrogenados
3	5.484	15983	0,11	N,N-Diethylhexylamine	86	nitrogenados
4	5.789	19867	0,14	Piperazine	86	nitrogenados
5	5.940	11574	0,08	Diisopropylethylamine	65	nitrogenados
6	5.960	32675	0,23	Hexylene glycol	92	álcool
7	6.291	290878	2,09	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	92	nitrogenados
8	6.601	185535	1,33	1-Propanol, 2-methoxy-	95	álcool
9	6.819	25468	0,18	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	95	éster
10	7.347	75401	0,54	Propane, 2,2'-[ethylidenebis(oxy)]bis-	89	outros oxigenados
11	7.778	47761	0,34	Levetiracetam	83	nitrogenados
12	7.943	18242	0,13	1-Butanamine, N-butyl-N-2-propenyl-	84	nitrogenados
13	9.175	135132	0,97	3-Hexanol, 2-methyl-	93	álcool
14	9.790	189710	1,36	2-Hexanol, 2-methyl-	93	álcool
15	11.72 5	380881	2,73	Butanoic acid, anhydride	90	ácido carboxílico
16	11.83 6	100993	0,72	Cyclohexanecarboxylic acid	92	ácido carboxílico
17	12.80 6	55348	0,4	3-Hexanol, 2-methyl-	85	álcool
18	13.56 3	288935	2,07	1-Ethyl-4-piperidone	89	nitrogenados
19	13.87 9	44989	0,32	Azacyclodecan-5-ol	71	nitrogenados
20	14.78 9	206344 2	14,8	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	86	nitrogenados
21	15.51 5	182602	1,31	Butanedioic acid, monomethyl ester	86	éster
22	15.73 6	26530	0,19	2-Butylamine, N-hexyl-	82	nitrogenados
23	17.36 0	763084	5,47	Succinic acid diisopropyl ester	97	éster
24	17.79 6	80586	0,58	Aziridine, 2-(1,1-dimethylethyl)-1-ethyl-3-methyl-, cis-	82	nitrogenados

25	18.19 3	86062	0,62	Glutaric acid, diisopropyl ester	76	éster
26	18.35 1	61846	0,44	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	85	fenol
27	18.60 6	154119	1,11	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	84	éster
28	18.94 0	17998	0,13	2-Oxoadipic acid	77	ácido carboxílico
29	20.93 7	239429	1,72	Glutaric acid, diisopropyl ester	85	éster
30	21.39 8	25793	0,19	Methyl 3-O-acetyl-2,4,6-tri-O-methyl-.alpha.-D-glucopyranoside	71	outros oxigenados
31	21.54 3	81784	0,59	n-Decanoic acid	96	ácido carboxílico
32	21.71 1	70943	0,51	Diisopropyl adipate	86	éster
33	21.81 3	32281	0,23	Cyclohexanepropanoic acid	72	ácido carboxílico
34	22.18 0	29311	0,21	Benzene propanoic acid 1-methylethyl ester	71	éster
35	23.72 6	225585	1,62	n-Capric acid isopropyl ester	94	éster
36	24.52 3	39375	0,28	Diisopropyl adipate	93	éster
37	24.96 8	113538	0,81	L-Proline, 5-oxo-, n-propyl ester	96	éster
38	25.09 8	64753	0,46	N-(3-Hydroxypropyl)-2-pyrrolidone	75	nitrogenados
39	26.85 0	84759	0,61	2-Propen-1-amine, N,N-bis(1-methylethyl)-	75	nitrogenados
40	27.28 4	50887	0,37	Cyclohexanemethanamine, n-propyl-	82	nitrogenados
41	28.19 5	40173	0,29	L-Norvaline, N-(but-3-yn-1-yloxy carbonyl)-, pentyl ester	86	nitrogenados
42	29.83 6	147647	1,06	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	94	éster
43	31.76 3	35851	0,26	Acetamide, N-[5-(acetoxy)-1-naphthalenyl]-	62	nitrogenados
44	31.86 3	17874	0,13	Heptadecane	87	hidrocarbonetos
45	35.05 0	35460	0,25	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	92	hidrocarbonetos
46	35.58 6	54968	0,39	Isopropyl myristate	92	éster
47	38.94 1	97424	0,7	i-Propyl 13-methyltetradecanoate	84	éster
48	39.21	86115	0,62	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-	86	nitrogenados

	6			tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a:1',2'-d]pyrazine		
49	40.012	111916	0,8	n-Hexadecanoic acid	94	ácido carboxílico
50	40.660	31265	0,22	4b,8-Dimethyl-2-isopropylphenanthrene, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro-	69	hidrocarbonetos
51	40.720	58038	0,42	4b,8-Dimethyl-2-isopropylphenanthrene, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro-	81	hidrocarbonetos
52	41.276	224223	1,61	3-Hydroxy-7-methoxy-3-phenyl-4-chromanone	76	outros oxigenados
53	41.513	209552	1,5	3,5-Dimethoxyphenethylamine	83	nitrogenados
54	41.794	34189	0,25	1,16-Hexadecanediol	66	álcool
55	41.899	891779	6,4	Isopropyl palmitate	96	éster
56	43.846	145850	1,05	i-Propyl 14-methylhexadecanoate	91	éster
57	44.574	52426	0,38	i-Propyl heptadecanoate	88	éster
58	45.841	48269	0,35	i-Propyl 16-methyl-heptadecanoate	81	éster
59	46.007	82196	0,59	i-Propyl 16-methyl-heptadecanoate	81	éster
60	46.135	61898	0,44	i-Propyl 16-methyl-heptadecanoate	90	éster
61	46.357	65676	0,47	i-Propyl 16-methyl-heptadecanoate	82	éster
62	47.028	2564538	18,4	Isopropyl stearate	92	éster
63	49.101	529476	3,8	2(3H)-Furanone, dihydro-5-tetradecyl-	92	éster
64	49.795	1481488	10,6	13-Docosenamide, (Z)-	90	nitrogenados
65	50.630	67385	0,48	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	67	nitrogenados
66	50.916	18359	0,13	2-Methylhexacosane	82	hidrocarbonetos
67	51.145	22330	0,16	2-Ethylhexyl dehydroabietate	72	éster
68	51.425	85931	0,62	Arachidic acid, isopropyl ester	86	éster
69	54.870	45652	0,33	Dotriaccontane	91	hidrocarbonetos
70	56.627	82180	0,59	Tetraaccontane	94	hidrocarbonetos

Tabela VI. Amostra 4 de bio-óleo em coluna DB5

Pic o	Ret. Time	Área	% Área	Nome	SI (%)	Tipo
1	5.231	488014	4,35	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	92	nitrogenados
2	5.581	454354	4,05	Butanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	95	éster
3	5.765	33433	0,30	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	96	éster
4	6.357	156484	1,39	Propane, 1-(1-methylethoxy)-	89	éter
5	8.066	176293	1,57	3-Hexanol, 2-methyl-	92	álcool
6	8.744	350065	3,12	2-Hexanol, 2-methyl-	93	álcool
7	8.865	42215	0,38	1,2-Cyclohexanediol	91	álcool
8	9.019	49750	0,44	2-Hexanol, 2-methyl-	83	álcool
9	9.758	28688	0,26	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-methyl-	88	cetona
10	10.41 ₂	19319	0,17	2-Methyl-1-ethylpyrrolidine	71	nitrogenados
11	10.56 ₇	269893	2,40	Butanoic acid, anhydride	92	ácido carboxílico
12	10.73 ₁	108323	0,97	Glutaric acid, 3-methylbut-2-en-1-yl cis-hex-3-enyl ester	69	éster
13	10.78 ₈	154220	1,37	Cyclohexanecarboxylic acid	93	ácido carboxílico
14	11.59 ₅	79265	0,71	3-Octanol, 3-methyl-	86	álcool
15	12.13 ₇	692738	6,17	1-Ethyl-4-piperidone	88	nitrogenados
16	12.49 ₃	102299	0,91	Cyclohexanecarboxylic acid, nonyl ester	72	éster
17	13.27 ₂	35876	0,32	cis-4-Hydroxycyclohexanecarboxylic acid lactone	88	outros oxigenados
18	14.34 ₅	253979	2,26	Ethyl hydrogen succinate	86	éster
19	15.35 ₉	786886	7,01	Glutaric acid, 2,6-dimethoxyphenyl pentadecyl ester	65	éster
20	15.41 ₀	456373	4,07	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	86	nitrogenados
21	15.70 ₅	106928	0,95	cis-4-Hydroxycyclohexanecarboxylic acid lactone	93	outros oxigenados

22	16.17 2	815610	7,27	Succinic acid diisopropyl ester	97	éster
23	16.48 4	287414	2,56	Aziridine, 2-(1,1-dimethylethyl)-1-ethyl-3-methyl-, cis-	83	nitrogenados
24	16.95 4	58795	0,52	Azacyclohexan-3-one, 1-isopropyl-5-methyl-	82	nitrogenados
25	17.03 2	82598	0,74	Glutaric acid, diisopropyl ester	86	éster
26	17.16 0	59314	0,53	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	92	fenol
27	17.94 5	83939	0,75	Glutaric acid, diisopropyl ester	81	éster
28	18.26 9	355286	3,17	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	83	nitrogenados
29	18.54 6	65429	0,58	Cyclohexanepropanoic acid	84	ácido carboxílico
30	19.93 6	304401	2,71	Glutaric acid, diisopropyl ester	92	éster
31	20.01 1	131219	1,17	Butanedioic acid, diethyl ester	77	éster
32	20.65 1	166624	1,48	n-Decanoic acid	96	ácido carboxílico
33	20.73 3	75711	0,67	Diisopropyl adipate	81	éster
34	20.79 2	68459	0,61	Cyclohexanepropanoic acid	73	ácido carboxílico
35	22.84 1	270492	2,41	n-Capric acid isopropyl ester	83	éster
36	23.68 0	51447	0,46	Diisopropyl adipate	95	éster
37	24.24 5	142669	1,27	1-Pentanamine, N-nitroso-n-propyl-	69	nitrogenados
38	27.23 3	93013	0,83	Dodecanoic acid	94	ácido carboxílico
39	29.23 3	153206	1,36	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	95	éster
40	34.56 7	60649	0,54	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	92	hidrocarbonet os
41	35.10 9	46164	0,41	Isopropyl myristate	91	éster
42	35.43 4	36165	0,32	Cyclo(L-prolyl-L-valine)	85	nitrogenados
43	38.56 0	54411	0,48	i-Propyl 13-methyltetradecanoate	85	éster
44	38.80 4	109329	0,97	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a:1',2'-	84	nitrogenados

				d]pyrazine		
45	39.68 6	93550	0,83	n-Hexadecanoic acid	94	ácido carboxílico
46	41.65 3	566559	5,05	Isopropyl palmitate	96	éster
47	44.44 6	23140	0,21	i-Propyl 14-methylhexadecanoate	82	éster
48	45.41 5	214003	1,91	Octadecanoic acid	92	ácido carboxílico
49	46.38 8	35423	0,32	Eicosane	86	hidrocarbonet os
50	47.00 7	103596 3	9,23	Isopropyl stearate	93	éster
51	48.79 8	34388	0,31	Eicosane	93	hidrocarbonet os
52	50.75 1	84674	0,75	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-	81	nitrogenados
53	51.05 6	39169	0,35	Eicosane	92	hidrocarbonet os
54	53.18 9	38771	0,35	Tetratriacontane	92	hidrocarbonet os
55	55.17 5	52257	0,47	Dotriacontane	93	hidrocarbonet os
56	56.99 5	81095	0,72	Dotriacontane	94	hidrocarbonet os
57	58.68 2	61002	0,54	Dotriacontane	93	hidrocarbonet os
58	60.25 5	86242	0,77	Dotriacontane	93	hidrocarbonet os
59	61.73 9	34761	0,31	Dotriacontane	84	hidrocarbonet os
60	62.11 4	38222	0,34	Stigmastane	80	hidrocarbonet os
61	62.63 6	56151	0,50	2-Methylpentacosane	89	hidrocarbonet os
62	63.14 9	150199	1,34	Hexatriacontane	94	hidrocarbonet os
63	64.19 1	81824	0,73	Hexatriacontane	86	hidrocarbonet os

Tabela VII. Amostra 5 de bio-óleo em coluna DB5

Pic o	Ret. Time	Área	% Área	Nome	SI (%)	Tipo
-------	-----------	------	--------	------	--------	------

1	5.052	13430	0,12	Furan, tetrahydro-2-(methoxymethyl)-	90	outros oxigenados
2	5.143	28154	0,25	Furan, tetrahydro-2-(methoxymethyl)-	87	outros oxigenados
3	5.230	603547	5,46	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	94	nitrogenados
4	5.348	55071	0,50	Pentanoic acid, 2-methyl-	85	outros oxigenados
5	5.525	20360	0,18	Pentanoic acid, 4-methyl-	86	ácido carboxílico
6	5.578	417990	3,78	Butanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	94	éster
7	5.763	40797	0,37	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	96	éster
8	6.359	143367	1,30	Propane, 1-(1-methylethoxy)-	88	éter
9	6.574	24511	0,22	Heptane, 3-methylene-	80	hidrocarbonetos
10	6.639	52724	0,48	Acetamide, 2,2,2-trifluoro-N-[2-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)ethyl]-	89	nitrogenados
11	6.743	12145	0,11	Propane, 1,1'-[ethylidenebis(oxy)]bis-	86	outros oxigenados
12	6.813	20188	0,18	N-(2-Aminoethyl)-2-ethylpiperidine	80	nitrogenados
13	7.588	53217	0,48	2-Propyl-1-pentanol	92	álcoois
14	8.064	144323	1,31	3-Hexanol, 2-methyl-	91	álcoois
15	8.260	22264	0,20	Z-2-Dodecenol	83	álcoois
16	8.364	11114	0,10	Cyclobuta[1,2-d:3,4-d']bis[1,3]dioxole-2,5-dione, tetrahydro-	78	outros oxigenados
17	8.623	26380	0,24	Cyclohexanol, 1-ethyl-	77	álcoois
18	8.731	262586	2,38	2-Hexanol, 2-methyl-	93	álcoois
19	8.838	35867	0,32	1,2-Cyclohexanediol	92	álcoois
20	9.015	47459	0,43	5-Ethyl-3-methylhept-1-en-4-ol	83	álcoois
21	9.755	20939	0,19	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-4-methyl-	85	éster
22	9.821	16916	0,15	Methyl 4-O-methyl-d-arabinopyranoside	81	outros oxigenados
23	10.406	12486	0,11	5,5-Diethyl-2-iminobarbituric acid	68	nitrogenados
24	10.564	176233	1,59	2-Furanmethanol, tetrahydro-	90	outros oxigenados
25	10.725	79475	0,72	5,5-Dimethyl-1,3-dioxane-2-ethanol, methyl ether	58	outros oxigenados
26	10.776	180551	1,63	Cyclohexanecarboxylic acid	94	ácido carboxílico
27	11.587	57008	0,52	Butanoic acid, 2-hydroxy-2-methyl-, methyl ester	85	éster
28	11.633	26640	0,24	Creatinine, 3-acetyl-	75	nitrogenados

29	12.12 9	724671	6,55	1-Ethyl-4-piperidone	88	nitrogenados
30	12.48 6	84820	0,77	Cyclohexanecarboxamide, N-butyl-	74	nitrogenados
31	12.72 7	107762	0,97	Octanoic acid	82	ácido carboxílico
32	13.27 7	38132	0,34	cis-4-Hydroxycyclohexanecarboxylic acid lactone	87	éster
33	14.32 4	202835	1,83	Butanedioic acid, monomethyl ester	79	éster
34	14.47 2	32721	0,30	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	78	nitrogenados
35	14.56 2	120348	1,09	(2S,6R)-2,6-Dibutyl-4-methylpiperidine	84	nitrogenados
36	15.13 8	169013 9	15,2 9	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	86	nitrogenados
37	15.32 2	58276	0,53	n-Octanoic acid isopropyl ester	79	éster
38	15.70 3	79977	0,72	cis-4-Hydroxycyclohexanecarboxylic acid lactone	94	éster
39	16.16 5	607631	5,50	Succinic acid diisopropyl ester	97	éster
40	16.47 4	278194	2,52	Aziridine, 2-(1,1-dimethylethyl)-1-ethyl-3-methyl-, cis-	84	nitrogenados
41	16.95 1	55054	0,50	Cyclohexanamine, N,N-diethyl-	81	nitrogenados
42	17.03 2	44370	0,40	Glutaric acid, diisopropyl ester	86	éster
43	17.15 3	44450	0,40	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	91	fenol
44	17.66 0	23091	0,21	2-Pyrrolidinone, 1-(3,7,11,15-tetramethylhexadecyl)-	67	nitrogenados
45	17.92 9	38790	0,35	Glutaric acid, diisopropyl ester	80	éster
46	18.12 8	329629	2,98	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	84	nitrogenados
47	18.53 7	43264	0,39	Cyclohexanopropanoic acid	90	ácido carboxílico
48	18.93 3	22861	0,21	Hexanedioic acid, monoethyl ester	75	éster
49	19.31 0	33959	0,31	Methyl 2,3-diacetamido-2,3-dideoxy-.beta.-D-glucopyranoside	69	nitrogenados
50	19.42 3	19647	0,18	Butanediol adipate	74	éster

51	19.93 2	292614	2,65	Glutaric acid, diisopropyl ester	93	éster
52	19.98 8	68214	0,62	Butanedioic acid, diethyl ester	78	éster
53	20.62 7	175482	1,59	n-Decanoic acid	95	ácido carboxílico
54	20.72 8	65257	0,59	Diisopropyl adipate	80	éster
55	20.78 9	64061	0,58	Cyclohexanepropanoic acid	75	ácido carboxílico
56	22.83 5	267153	2,42	n-Capric acid isopropyl ester	80	éster
57	23.67 9	44882	0,41	Diisopropyl adipate	94	éster
58	23.77 3	24282	0,22	Ethyl 2-isocyanato-4-methyl valerate	64	nitrogenados
59	24.23 7	129499	1,17	2H-Pyran-2-carboxylic acid, 3,6-dihydro-6-methoxy-, ethyl ester	69	outros oxigenados
60	25.19 1	24395	0,22	Hexadecane	90	hidrocarbonetos
61	26.23 3	30506	0,28	1,2,3,4-Tetrahydro-3-isopropyl-5-methylnaphthalene	88	hidrocarbonetos
62	27.22 5	58843	0,53	Dodecanoic acid	93	ácido carboxílico
63	29.23 0	139447	1,26	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	95	éster
64	31.35 0	64756	0,59	Heptadecane	94	hidrocarbonetos
65	31.98 5	26673	0,24	3-Ethyl-2,4-nonandione	78	hidrocarbonetos
66	34.56 0	62588	0,57	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	93	hidrocarbonetos
67	34.92 7	30675	0,28	3,6-Diisopropylpiperazin-2,5-dione	75	nitrogenados
68	35.09 7	37171	0,34	Isopropyl myristate	89	éster
69	35.42 5	34589	0,31	Cyclo(L-prolyl-L-valine)	85	nitrogenados
70	38.55 8	58712	0,53	i-Propyl 13-methyltetradecanoate	87	éster
71	38.78 9	104805	0,95	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a:1',2'-d]pyrazine	87	nitrogenados
72	39.67 3	56872	0,51	n-Hexadecanoic acid	91	ácido carboxílico
73	41.65 0	434769	3,93	Isopropyl palmitate	95	éster
74	45.40	86376	0,78	Octadecanoic acid	91	ácido

	5					carboxílico
75	47.00 1	790818	7,15	Isopropyl stearate	93	éster
76	48.79 1	26676	0,24	Triacontane	91	hidrocarboneto s
77	51.05 2	17975	0,16	Hexatriacontane	86	hidrocarboneto s
78	55.17 2	40895	0,37	Dotriacontane	92	hidrocarboneto s
79	56.99 3	82834	0,75	Tetracontane	94	hidrocarboneto s
80	58.67 0	30347	0,27	Tetrapentacontane	89	hidrocarboneto s
81	60.25 0	74211	0,67	Tetrapentacontane	94	hidrocarboneto s
82	61.36 8	32802	0,30	Nonacosane, 3-methyl-	79	hidrocarboneto s
83	62.11 2	47182	0,43	Stigmastane	79	hidrocarboneto s
84	62.63 6	62682	0,57	Tetrapentacontane	90	hidrocarboneto s
85	63.14 4	88761	0,80	Tetrapentacontane	93	hidrocarboneto s
86	63.82 9	42394	0,38	.alpha.-Tocopherol-.beta.-D- mannoside	83	outros oxigenados
87	64.18 8	49600	0,45	Tetrapentacontane	84	hidrocarboneto s

8.2 Anexo II - Tabelas de identificação de picos cromatográficos das amostras definitivas

Tabela I. Amostra r1 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret. Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
1	5.022	208664	0,38	Hexyleneglycol	98	
2	5.627	28881	0,05	Cyclohexanol,4-methyl-	88	álcoois
3	6.980	31931	0,06	Undecane,4,7-dimethyl-	90	hidrocarbonetos
4	8.685	32814	0,06	4-Ethylcyclohexanol	87	álcoois
5	10.089	141002	0,26	Undecane	93	hidrocarbonetos
6	13.149	37867	0,07	N-Methyl-N-trifluoroacetyl-2- octylamine	81	nitrogenados
7	13.910	58796	0,11	Dodecane	95	hidrocarbonetos
8	15.336	57297	0,10	n-Octanoicacidisopropylester	89	ésteres
9	16.561	43927	0,08	Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro- 5-methyl-	75	hidrocarbonetos
10	18.016	137921	0,25	Tridecane	94	hidrocarbonetos

11	21.770	249513	0,46	Tetradecane	96	hidrocarbonetos
12	22.852	33731	0,06	n-Capricacidisopropylester	93	ésteres
13	23.622	29058	0,05	Tetradecane,5-methyl-	91	hidrocarbonetos
14	23.980	28026	0,05	Hexadecane,2,6,10,14-tetramethyl-	89	hidrocarbonetos
15	24.221	36637	0,07	Tetradecane,3-methyl-	92	hidrocarbonetos
16	25.036	541739	0,99	Cyclohexane,1,1'-(1,2-ethanediyl)bis-	93	hidrocarbonetos
17	25.221	4250661	7,77	Hexadecane	96	hidrocarbonetos
18	25.770	45801	0,08	Benzene,(2-cyclohexylethyl)-	92	hidrocarbonetos
19	26.162	62781	0,11	Dotriacontylisopropylether	74	éteres
20	26.724	111864	0,20	Heptadecane,7-methyl-	89	hidrocarbonetos
21	26.894	25111	0,05	Nonadecane,9-methyl-	87	hidrocarbonetos
22	27.075	75490	0,14	Pentadecane,4-methyl-	92	hidrocarbonetos
23	27.254	79713	0,15	Pentadecane,2-methyl-	91	hidrocarbonetos
24	27.484	1453717	2,66	Pentadecane,3-methyl-	94	hidrocarbonetos
25	27.611	39469	0,07	Heptadecane	90	hidrocarbonetos
26	27.997	154904	0,28	Heneicosane	94	hidrocarbonetos
27	28.113	331366	0,61	Eicosane	93	hidrocarbonetos
28	28.202	73105	0,13	Heneicosane,10-methyl-	89	hidrocarbonetos
29	28.267	251502	0,46	Tridecane,5-propyl-	91	hidrocarbonetos
30	28.394	581763	1,06	Hexadecane	97	hidrocarbonetos
31	28.499	308459	0,56	9-Methylheneicosane	93	hidrocarbonetos
32	28.595	380910	0,70	Pentadecane,8-hexyl-	92	hidrocarbonetos
33	28.777	434636	0,79	Hexadecane,2,6,10,14-tetramethyl-	92	hidrocarbonetos
34	28.940	60698	0,11	1-Decanol,2-hexyl-	92	álcoois
35	29.104	111308	0,20	Pentadecane,3-methyl-	93	hidrocarbonetos
36	29.210	647178	1,18	Heptadecane,8-methyl-	91	hidrocarbonetos
37	29.307	416411	0,76	Heptadecane,4-methyl-	91	hidrocarbonetos
38	29.492	400858	0,73	Heptadecane,2-methyl-	92	hidrocarbonetos
39	29.779	5383337	9,84	Pentacosane	90	hidrocarbonetos
40	29.854	1886574	3,45	3,5-Dimethyldodecane	90	hidrocarbonetos
41	29.966	1442438	2,64	Octadecane,5-methyl-	91	hidrocarbonetos
42	30.139	1104676	2,02	Hexadecane,4-methyl-	94	hidrocarbonetos
43	30.299	1052094	1,92	Pentadecane,8-hexyl-	93	hidrocarbonetos
44	30.521	1031395	1,88	Heptadecane,2-methyl-	94	hidrocarbonetos
45	30.723	42662	0,08	Cyclohexane,1,2-dimethyl-3-pentyl-4-propyl-	77	hidrocarbonetos
46	30.869	204936	0,37	Cyclohexane,1,2-dimethyl-3-pentyl-4-propyl-	85	hidrocarbonetos
47	30.954	126076	0,23	Heptane,1,1-dicyclohexyl-	85	hidrocarbonetos
48	31.067	453826	0,83	Cyclohexane,1,2-dimethyl-3-pentyl-4-propyl-	79	hidrocarbonetos
49	31.095	296199	0,54	Oxalicacid,butyl1-mentylester	82	outroscarboxilados
50	31.214	492834	0,90	4-Tetradecene,2,3,4-trimethyl-	85	hidrocarbonetos

51	31.413	18199256	33,25	Eicosane	95	hidrocarbonetos
52	31.529	106046	0,19	1,1'-Bicyclooctyl	80	hidrocarbonetos
53	31.693	60653	0,11	1,3-Dimethyl-(3,7-dimethyloctyl)cyclohexane	85	hidrocarbonetos
54	31.906	1022006	1,87	Dodecane,1-cyclopentyl-4-(3-cyclopentylpropyl)-	85	hidrocarbonetos
55	32.008	108324	0,20	Cyclohexane,1,1'-(1-methylethylidene)bis-	83	hidrocarbonetos
56	32.241	84655	0,15	1,1'-Bicyclooctyl	81	hidrocarbonetos
57	32.604	239613	0,44	Heptadecane,8-methyl-	91	hidrocarbonetos
58	32.712	33354	0,06	Pentadecane,6-methyl-	77	hidrocarbonetos
59	32.834	68606	0,13	9-Methylheneicosane	84	hidrocarbonetos
60	33.007	30327	0,06	Heptadecane,4-methyl-	87	hidrocarbonetos
61	33.152	50846	0,09	Heptadecane,2-methyl-	88	hidrocarbonetos
62	33.383	241135	0,44	Heptadecane,3-methyl-	95	hidrocarbonetos
63	33.464	30716	0,06	9-Octadecanone	82	cetonas
64	34.262	482604	0,88	Eicosane	93	hidrocarbonetos
65	35.665	145277	0,27	Eicosane	91	hidrocarbonetos
66	35.952	386753	0,71	4-(2,3,4,6-Tetramethylphenyl)-3-buten-2-one	81	aromáticosoxigenados
67	36.834	454122	0,83	9-Octadecanone	90	cetonas
68	37.042	49087	0,09	4-Heptadecanone	85	cetonas
69	37.236	61629	0,11	Cyclohexane,1,2,3,5-tetraisopropyl-	85	hidrocarbonetos
70	37.476	78460	0,14	4b,8-Dimethyl-2-isopropylphenanthrene,4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro-	82	hidrocarbonetos
71	37.589	826051	1,51	3-Heptadecanone	87	cetonas
72	37.712	845793	1,55	Eicosane	95	hidrocarbonetos
73	38.593	69987	0,13	9-Hexadecenoicacid,methylester,(Z)-	77	ésteres
74	39.691	62213	0,11	n-Hexadecanoicacid	88	ácidoscarboxílicos
75	40.143	52586	0,10	1H-Indene,2-butyl-3-hexyl-	64	hidrocarbonetos
76	40.342	145119	0,27	4b,8-Dimethyl-2-isopropylphenanthrene,4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro-	70	hidrocarbonetos
77	40.398	235098	0,43	4b,8-Dimethyl-2-isopropylphenanthrene,4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro-	85	hidrocarbonetos
78	40.597	51491	0,09	Linoleylmethylketone	67	cetonas
79	40.902	43950	0,08	Heneicosane	88	hidrocarbonetos
80	41.509	189437	0,35	4b,8-Dimethyl-2-isopropylphenanthrene,4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro-	90	hidrocarbonetos
81	41.674	427823	0,78	Isopropylpalmitate	96	ésteres
82	42.746	62327	0,11	1-Methyl-10,18-bisnorabiet-	72	hidrocarbonetos

				8,11,13-triene		
83	43.706	77704	0,14	i-Propyl14-methylhexadecanoate	82	ésteres
84	44.118	43653	0,08	i-Propyl14-methylhexadecanoate	69	ésteres
85	44.473	26876	0,05	i-Propylheptadecanoate	87	ésteres
86	44.645	57118	0,10	i-Propyl16-methyl-heptadecanoate	71	ésteres
87	44.843	71107	0,13	7-Isopropyl-1,1,4a-trimethyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthrene	58	hidrocarbonetos
88	45.467	285604	0,52	i-Propyl16-methyl-heptadecanoate	81	ésteres
89	45.576	45474	0,08	i-Propyl16-methyl-heptadecanoate	80	ésteres
90	45.666	91404	0,17	i-Propyl16-methyl-heptadecanoate	82	ésteres
91	45.795	86742	0,16	i-Propyl16-methyl-heptadecanoate	83	ésteres
92	45.968	70360	0,13	i-Propyl16-methyl-heptadecanoate	82	ésteres
93	46.100	69413	0,13	i-Propyl16-methyl-heptadecanoate	92	ésteres
94	46.328	42055	0,08	Isopropylstearate	75	ésteres
95	46.396	39910	0,07	Hexatriacontane	93	hidrocarbonetos
96	47.030	1629331	2,98	Isopropylstearate	92	ésteres
97	48.635	47722	0,09	Octadecanoicacid,propylester	91	ésteres
98	48.819	149810	0,27	Tetratriacontane	95	hidrocarbonetos
99	49.197	41320	0,08	2(3H)-Furanone,dihydro-5-tetradecyl-	87	éteres
100	49.909	80899	0,15	Methyldehydroabietate	90	ésteres
101	51.083	157863	0,29	Dotriacontane	95	hidrocarbonetos
102	51.635	42755	0,08	Arachidicacid,isopropylester	87	ésteres
103	53.216	136932	0,25	Hexatriacontane	94	hidrocarbonetos
104	55.206	164074	0,30	Hexatriacontane	94	hidrocarbonetos
105	57.025	149025	0,27	Hexatriacontane	94	hidrocarbonetos
106	58.714	108390	0,20	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
107	60.290	116910	0,21	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
108	61.778	97791	0,18	Tetrapentacontane	93	hidrocarbonetos
109	62.672	30118	0,06	2-Methyltriacontane	85	hidrocarbonetos
110	62.770	53905	0,10	Stigmastane	83	hidrocarbonetos
111	63.188	167088	0,31	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
112	64.237	33085	0,06	1,3-Propanediol,ethyltriacontylether	78	éteres
113	64.617	59837	0,11	Tetrapentacontane	90	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r2 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
------	----------	------	--------	------	------	--------

1	5.605	42275	0,88	Cyclohexanol, 4-methyl-, trans-	94	álcoois
2	8.668	52055	1,08	4-Ethylcyclohexanol	91	álcoois
3	8.745	67155	1,4	4-Ethylcyclohexanol	93	álcoois
4	10.081	132487	2,76	Undecane	93	hidrocarbonetos
5	10.601	32037	0,67	2-Propanone, 1-cyclohexyl-	91	cetonas
6	13.051	114185	2,38	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	84	nitrogenados
7	15.327	110366	2,3	n-Octanoic acid isopropyl ester	93	ésteres
8	18.013	79504	1,66	Tridecane	93	hidrocarbonetos
9	21.765	111847	2,33	Tetradecane	95	hidrocarbonetos
10	22.851	144776	3,02	n-Capric acid isopropyl ester	96	ésteres
11	25.204	523368	10,9	Hexadecane	96	hidrocarbonetos
12	27.473	29744	0,62	Pentadecane, 3-methyl-	91	hidrocarbonetos
13	28.385	91615	1,91	Hexadecane	98	hidrocarbonetos
14	29.754	109305	2,28	Pentacosane	91	hidrocarbonetos
15	29.841	31102	0,65	Tetradecane, 2-methyl-	88	hidrocarbonetos
16	29.955	41515	0,86	Octadecane, 5-methyl-	90	hidrocarbonetos
17	31.365	1071380	22,32	Heptadecane	96	hidrocarbonetos
18	36.826	36863	0,77	9-Octadecanone	88	cetonas
19	37.702	36062	0,75	Heneicosane	92	hidrocarbonetos
20	41.675	118901	2,48	Isopropyl palmitate	94	ésteres
21	43.777	25452	0,53	Eicosane	92	hidrocarbonetos
22	46.395	63903	1,33	Eicosane	95	hidrocarbonetos
23	47.026	323943	6,75	Isopropyl stearate	93	ésteres
24	48.818	94462	1,97	Eicosane	95	hidrocarbonetos
25	51.081	98443	2,05	Hexatriacontane	96	hidrocarbonetos
26	53.215	92328	1,92	Hexatriacontane	96	hidrocarbonetos
27	55.209	98950	2,06	Hexatriacontane	95	hidrocarbonetos
28	57.029	160418	3,34	Dotriacontane	95	hidrocarbonetos
29	58.712	117575	2,45	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
30	60.287	148786	3,1	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
31	61.776	112231	2,34	Tetrapentacontane	93	hidrocarbonetos
32	62.157	40757	0,85	Stigmastane	80	hidrocarbonetos
33	62.674	37691	0,79	Tetrapentacontane	88	hidrocarbonetos
34	62.769	60039	1,25	Stigmastane	82	hidrocarbonetos
35	63.187	223794	4,66	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
36	64.234	55824	1,16	Tetrapentacontane	81	hidrocarbonetos
37	64.613	68535	1,43	Tetrapentacontane	91	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r3 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Name	SI %	Classe
1	5.329	305818	2,63	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	9 3	nitrogenados
2	5.405	164179	1,41	Pentanoic acid, 1-methylethyl	9	ésteres

				ester	4	
3	5.528	45620	0,39	Cyclohexanol, 3-methyl-	9 3	álcoois
4	5.587	155716	1,34	Cyclohexanol, 4-methyl-, trans-	9 5	álcoois
5	6.746	54183	0,47	2-Butyl-5-pentylpyrrolidine	8 4	nitrogenados
6	8.088	22792	0,2	Hexanoic acid, 1-methylethyl ester	8 9	ésteres
7	8.282	34995	0,3	2-Ethylcyclohexanol,c&t	9 1	álcoois
8	8.571	26510	0,23	Cyclohexanol, 2,3-dimethyl-	8 6	álcoois
9	8.653	163471	1,4	4-Ethylcyclohexanol	9 4	álcoois
10	8.732	152320	1,31	4-Ethylcyclohexanol	9 4	álcoois
11	10.08 2	274196	2,35	Undecane	9 4	hidrocarbonetos
12	10.59 4	58046	0,5	2-Propanone, 1-cyclohexyl-	9 4	cetonas
13	10.82 9	61225	0,53	3-Buten-1-amine, N-ethyl-N-methyl-	8 9	nitrogenados
14	11.04 8	67508	0,58	1-Cyclohexylethanol	8 5	álcoois
15	11.28 9	35312	0,3	7-Octenoic acid	7 2	ácidos carboxílicos
16	11.39 6	42920	0,37	4-Ethyl-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxaldehyde	7 2	nitrogenados
17	11.90 3	32792	0,28	Tridecanal	7 8	aldeídos
18	12.38 7	41389	0,36	1-Ethyl-4-piperidone	8 5	nitrogenados
19	12.96 7	576629	4,95	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'-tetramethyl-	8 5	nitrogenados
20	15.32 6	567508	4,87	n-Octanoic acid isopropyl ester	9 3	ésteres
21	16.56 3	36828	0,32	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-	8 5	hidrocarbonetos
22	17.10 2	78710	0,68	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	8 4	nitrogenados
23	17.65 6	38955	0,33	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-	8 8	hidrocarbonetos
24	18.01 2	152893	1,31	Tridecane	9 4	hidrocarbonetos
25	20.80 6	75871	0,65	Cyclohexanepropanoic acid	7 4	ácidos carboxílicos
26	21.76	244536	2,1	Tetradecane	9	hidrocarbonetos

	7				6	
27	22.85 3	720617	6,19	n-Capric acid isopropyl ester	9 6	ésteres
28	25.20 8	923326	7,93	Hexadecane	9 6	hidrocarbonetos
29	26.95 4	48255	0,41	Ethanone, 1-(1,3-dimethyl-1H-indol-2-yl)-	7 6	nitrogenados
30	28.38 5	170139	1,46	Hexadecane	9 8	hidrocarbonetos
31	29.25 0	183442	1,57	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	9 5	ésteres
32	31.36 6	122937	10,5 3	Heptadecane	9 6	hidrocarbonetos
33	34.58 0	50696	0,44	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	9 2	hidrocarbonetos
34	35.12 7	70294	0,6	Isopropyl myristate	9 3	ésteres
35	36.83 9	179412	1,54	9-Octadecanone	8 9	cetonas
36	37.50 8	60482	0,52	6-Tridecanol, 3,9-diethyl-	8 4	álcoois
37	37.70 7	34016	0,29	Nonadecane	9 1	hidrocarbonetos
38	38.58 4	90173	0,77	i-Propyl 13-methyltetradecanoate	9 0	ésteres
39	41.67 6	326063	2,8	Isopropyl palmitate	9 6	ésteres
40	43.77 9	138151	1,19	Eicosane	9 5	hidrocarbonetos
41	44.47 1	45015	0,39	i-Propyl heptadecanoate	9 0	ésteres
42	46.39 9	199046	1,71	Eicosane	9 5	hidrocarbonetos
43	47.02 8	378432	3,25	Isopropyl stearate	9 3	ésteres
44	48.81 8	306372	2,63	Dotriacontane	9 5	hidrocarbonetos
45	51.08 7	286814	2,46	Hexatriacontane	9 5	hidrocarbonetos
46	53.21 9	288735	2,48	Hexatriacontane	9 5	hidrocarbonetos
47	55.20 8	251637	2,16	Dotriacontane	9 5	hidrocarbonetos
48	57.03 0	313667	2,69	Hexatriacontane	9 5	hidrocarbonetos
49	58.71 5	224563	1,93	Tetrapentacontane	9 5	hidrocarbonetos
50	59.72 3	39884	0,34	2-Methylhexacosane	7 1	hidrocarbonetos

51	60.29 2	295064	2,53	Tetrapentacontane	9 5	hidrocarbonetos
52	61.40 1	82495	0,71	Octacosane, 2-methyl-	7 7	hidrocarbonetos
53	61.77 7	189920	1,63	Tetrapentacontane	9 4	hidrocarbonetos
54	62.14 9	79572	0,68	Stigmastane	8 5	hidrocarbonetos
55	62.67 2	77959	0,67	Tetrapentacontane	9 1	hidrocarbonetos
56	62.77 2	85330	0,73	Stigmastane	8 4	hidrocarbonetos
57	63.19 1	438555	3,76	Tetrapentacontane	9 5	hidrocarbonetos
58	64.23 4	94731	0,81	Tetrapentacontane	8 6	hidrocarbonetos
59	64.61 3	187534	1,61	Tetrapentacontane	9 4	hidrocarbonetos
60	65.60 0	48260	0,41	Tetrapentacontane	8 2	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r4 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
1	5.295	522879	5	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	94	nitrogenados
2	5.406	200896	1,92	Pentanoic acid, 1-methylethyl ester	95	ésteres
3	5.532	28843	0,28	Cyclohexanol, 3-methyl-	91	álcoois
4	5.591	139137	1,33	6-Hepten-3-ol, 4-methyl-	82	álcoois
5	6.732	34784	0,33	Acetamide, 2,2,2-trifluoro-N-[2-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)ethyl]-	87	nitrogenados
6	8.082	51417	0,49	Hexanoic acid, 1-methylethyl ester	79	ésteres
7	8.302	93887	0,9	Cyclopropanecarboxamide, N-(2-butyl)-N-ethyl-	79	nitrogenados
8	8.653	107536	1,03	4-Ethylcyclohexanol	92	álcoois
9	8.738	83934	0,8	4-Ethylcyclohexanol	93	álcoois
10	10.084	71582	0,68	Dodecane	90	hidrocarbonetos
11	10.438	39251	0,38	2,2,5-Trimethyl-cyclohexane-1,4-diol	76	di ou tri-hidroxilados alifáticos
12	10.595	21387	0,2	2-Propanone, 1-cyclohexyl-	90	cetonas
13	10.714	31517	0,3	Cyclohexanecarboxylic acid	81	ácidos carboxílicos
14	10.810	118306	1,13	3-Decanone, 10-methoxy	91	cetonas
15	11.055	42861	0,41	1-Cyclohexylethanol	80	álcoois
16	12.340	126273	1,21	1-Ethyl-4-piperidone	84	nitrogenados
17	12.502	64938	0,62	Cyclohexanecarboxylic acid isopropyl ester	93	ésteres

18	12.925	234533 9	22,42	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	85	nitrogenados
19	14.375	27284	0,26	1,2-Ethanediamine, N,N'-diethyl- N,N'-dimethyl-	87	nitrogenados
20	15.327	260951	2,49	n-Octanoic acid isopropyl ester	93	ésteres
21	16.196	76388	0,73	Succinic acid diisopropyl ester	90	ésteres
22	16.705	29040	0,28	Aziridine, 2-(1,1-dimethylethyl)-1- ethyl-3-methyl-, cis-	79	nitrogenados
23	17.071	330583	3,16	Carbonic acid, monoamide, N- propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	84	nitrogenados
24	18.011	48259	0,46	Tridecane	93	hidrocarbonetos
25	20.807	76608	0,73	Cyclohexanopropanoic acid	74	ácidos carboxílicos
26	20.931	31927	0,31	(2S,6R)-1-Methyl-2,6- dipentylpiperidin-4-one	81	nitrogenados
27	21.768	80761	0,77	Hexadecane	95	hidrocarbonetos
28	22.853	465493	4,45	n-Capric acid isopropyl ester	96	ésteres
29	23.777	29628	0,28	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1- methyl-8-(1-methylethyl)-	88	hidrocarbonetos
30	25.208	431481	4,12	Hexadecane	96	hidrocarbonetos
31	28.390	94417	0,9	Hexadecane	95	hidrocarbonetos
32	29.249	134609	1,29	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	95	ésteres
33	31.365	790331	7,55	Heptadecane	96	hidrocarbonetos
34	35.126	61684	0,59	Isopropyl myristate	94	ésteres
35	38.586	60514	0,58	i-Propyl 13-methyltetradecanoate	91	ésteres
36	39.712	104891	1	n-Hexadecanoic acid	95	ácidos carboxílicos
37	41.675	445836	4,26	Isopropyl palmitate	95	ésteres
38	43.780	51659	0,49	Eicosane	94	hidrocarbonetos
39	44.473	43355	0,41	i-Propyl heptadecanoate	87	ésteres
40	46.396	56074	0,54	Eicosane	94	hidrocarbonetos
41	47.028	744551	7,12	Isopropyl stearate	93	ésteres
42	48.823	69170	0,66	Tetracontane	95	hidrocarbonetos
43	51.086	67532	0,65	Hexatriacontane	94	hidrocarbonetos
44	53.220	68157	0,65	Hexatriacontane	94	hidrocarbonetos
45	55.212	72403	0,69	Dotriacontane	94	hidrocarbonetos
46	57.027	151968	1,45	Dotriacontane	94	hidrocarbonetos
47	58.707	98699	0,94	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
48	60.292	212403	2,03	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
49	61.410	64594	0,62	Tetrapentacontane	82	hidrocarbonetos
50	61.778	131269	1,25	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
51	62.150	78094	0,75	Stigmastane	83	hidrocarbonetos
52	62.675	80040	0,76	Tetrapentacontane	92	hidrocarbonetos
53	62.764	29006	0,28	Stigmastane	78	hidrocarbonetos
54	63.191	454506	4,34	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos

55	64.238	94061	0,9	Tetrapentacontane	86	hidrocarbonetos
56	64.612	125793	1,2	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
57	65.599	64028	0,61	Tetrapentacontane	84	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r5 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
1	5.216	11249	0,4	Cyclohexane, propyl-	83	hidrocarbonetos
2	5.379	15536	0,56	Cyclohexanol, 2-methyl-, cis-	89	álcool
3	5.546	25647	0,92	cis-3-Methylcyclohexanol	85	álcool
4	5.607	27972	1	Cyclohexanol, 4-methyl-, trans-	92	álcool
5	8.282	16567	0,59	2-Ethylcyclohexanol,c&t	89	álcool
6	8.671	36957	1,33	4-Ethylcyclohexanol	90	álcool
7	8.747	34136	1,22	4-Ethylcyclohexanol	92	álcool
8	10.08 3	80540	2,89	Undecane	92	hidrocarbonetos
9	10.60 4	16340	0,59	2-Propanone, 1-cyclohexyl-	86	cetonas
10	13.06 1	22100	0,79	(2S,6R)-2,6-Dibutyl-4-methylpiperidine	82	nitrogenados
11	15.33 2	39785	1,43	n-Octanoic acid isopropyl ester	91	ésteres
12	18.01 3	33991	1,22	Tridecane	93	hidrocarbonetos
13	19.62 2	22325	0,8	Cyclohexane, tetradecyl-	63	hidrocarbonetos
14	21.12 2	32523	1,17	2-Tridecanoic acid, (E)-	46	ácidos carboxílicos
15	21.76 3	73059	2,62	Tetradecane	95	hidrocarbonetos
16	22.85 2	44874	1,61	n-Capric acid isopropyl ester	96	ésteres
17	25.20 6	322562	11,56	Hexadecane	97	hidrocarbonetos
18	28.38 8	58846	2,11	Hexadecane	98	hidrocarbonetos
19	31.36 4	486937	17,46	Heptadecane	96	hidrocarbonetos
20	34.57 3	15139	0,54	Tetracosane	78	hidrocarbonetos
21	36.84 3	44590	1,6	7-Hexadecanone	86	cetonas
22	41.68 1	21356	0,77	Isopropyl palmitate	89	ésteres
23	43.77 9	35894	1,29	Eicosane	93	hidrocarbonetos
24	46.39 5	51238	1,84	Eicosane	95	hidrocarbonetos

25	47.02 2	44311	1,59	Isopropyl stearate	91	ésteres
26	48.81 6	67775	2,43	Eicosane	95	hidrocarbonetos
27	51.08 1	66961	2,4	Eicosane	94	hidrocarbonetos
28	53.21 6	72269	2,59	Tetracontane	95	hidrocarbonetos
29	55.20 6	81798	2,93	Hexatriacontane	95	hidrocarbonetos
30	57.02 7	106756	3,83	Dotriacontane	94	hidrocarbonetos
31	58.71 1	86971	3,12	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
32	59.72 3	23967	0,86	7-Hexadecenal, (Z)-	62	aldeídos
33	60.28 8	115180	4,13	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
34	61.40 8	35575	1,28	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	73	hidrocarbonetos
35	61.77 5	82004	2,94	Tetrapentacontane	93	hidrocarbonetos
36	62.14 9	22298	0,8	Stigmastane	79	hidrocarbonetos
37	62.67 2	27285	0,98	Tetrapentacontane	88	hidrocarbonetos
38	62.76 2	56421	2,02	Stigmastane	81	hidrocarbonetos
39	63.18 8	171424	6,15	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
40	64.24 5	19221	0,7	Dotriacontane, 2-methyl-	73	hidrocarbonetos
41	64.61 4	50758	1,82	Tetrapentacontane	88	hidrocarbonetos
42	65.58 9	13091	0,47	Nonadecane, 2,6,10,14,18-pentamethyl-	57	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r6 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
1	5.017	60184	0,84	Hexylene glycol	9 7	di ou tri-hidroxilados alifáticos
2	5.666	27939	0,39	Cyclohexanone, 2-methyl-	9 2	cetonas
3	5.790	41519	0,58	Propanamide, 3-[methyl(phenylmethyl)amino]-	7 8	nitrogenados
4	5.890	64731	0,91	Cyclohexanone, 4-methyl-	9	cetonas

						2	
5	6.194	21868	0,31	4-Heptanone, 2,6-dimethyl-	9 5	cetonas	
6	7.173	27176	0,38	Cyclopentanone, 2-ethyl-	8 2	cetonas	
7	8.186	34119	0,48	Cyclohexanone, 2-ethyl-	9 4	cetonas	
8	8.669	31224	0,44	4-Ethylcyclohexanol	9 1	álcoois	
9	8.743	58941	0,83	4-Ethylcyclohexanol	9 1	álcoois	
10	8.959	26676	0,37	Cyclohexanone, 3-ethyl-	9 1	cetonas	
11	9.142	53568	0,75	Cyclohexanone, 4-ethyl-	9 5	cetonas	
12	10.078	82849	1,16	Undecane	9 2	hidrocarbonetos	
13	10.592	36093	0,51	2-Propanone, 1-cyclohexyl-	9 3	cetonas	
14	10.834	48833	0,69	Benzenamine, N-propyl-	9 1	nitrogenados	
15	11.246	36215	0,51	Cyclohexanone, 2-butyl-	8 5	cetonas	
16	11.389	60002	0,84	1H-Inden-1-one, 2,3,4,5,6,7-hexahydro-	6 9	cetonas	
17	11.818	25896	0,36	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-	7 8	hidrocarbonetos	
18	12.450	67659	0,95	Tricyclo[3.3.0.0(2,8)]octane-3,7-dione, 4-methyl-4-(propan-2-on-1-yl)-	6 9	cetonas	
19	13.250	43802	0,61	Benzenamine, N-methyl- N-n-propyl-	8 8	nitrogenados	
20	15.322	165286	2,32	n-Octanoic acid isopropyl ester	9 3	ésteres	
21	16.563	32421	0,46	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-	9 2	hidrocarbonetos	
22	17.669	43493	0,61	Naphthalene, 2-methyl-	8 2	hidrocarbonetos	
23	18.008	96866	1,36	Tridecane	9 4	hidrocarbonetos	
24	20.802	41953	0,59	Cyclohexanopropanoic acid	7 3	ácidos carboxílicos	
25	21.763	222419	3,12	Tetradecane	9 5	hidrocarbonetos	
26	22.340	48302	0,68	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	9 5	hidrocarbonetos	
27	22.847	215750	3,03	n-Capric acid isopropyl ester	9 6	ésteres	
28	25.204	801904	11,26	Hexadecane	9	hidrocarbonetos	

						7	
29	27.549	76615	1,08	6-Tetradecanone	9 1	cetonas	
30	28.383	172756	2,42	Hexadecane	9 8	hidrocarbonetos	
31	29.241	33002	0,46	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	9 5	ésteres	
32	29.511	9879	0,14	1-Hexene, 2-methyl-	7 8	hidrocarbonetos	
33	31.361	1194805	16,77	Heptadecane	9 6	hidrocarbonetos	
34	31.516	41505	0,58	Tridecanal	7 7	aldeídos	
35	31.790	37830	0,53	Cyclohexane, 1,1'-(1,4-butanediyl)bis-	8 6	hidrocarbonetos	
36	34.569	42958	0,6	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	9 3	hidrocarbonetos	
37	36.823	403637	5,67	9-Octadecanone	8 9	cetonas	
38	37.703	44814	0,63	Heneicosane	9 0	hidrocarbonetos	
39	40.896	53887	0,76	Eicosane	9 5	hidrocarbonetos	
40	41.669	62356	0,88	Isopropyl palmitate	9 4	ésteres	
41	43.770	93784	1,32	Eicosane	9 5	hidrocarbonetos	
42	46.389	157281	2,21	Eicosane	9 5	hidrocarbonetos	
43	47.019	57755	0,81	i-Propyl 16-methyl-heptadecanoate	9 1	ésteres	
44	48.813	189470	2,66	Tetracontane	9 5	hidrocarbonetos	
45	51.076	197112	2,77	Hexatriacontane	9 5	hidrocarbonetos	
46	53.209	178775	2,51	Dotriacontane	9 5	hidrocarbonetos	
47	55.202	159932	2,24	Dotriacontane	9 5	hidrocarbonetos	
48	57.021	189212	2,66	Tetrapentacontane	9 5	hidrocarbonetos	
49	58.708	135324	1,9	Tetrapentacontane	9 5	hidrocarbonetos	
50	59.706	33773	0,47	5.alpha.-CHOLESTANE	7 4	hidrocarbonetos	
51	60.281	188222	2,64	Tetrapentacontane	9 4	hidrocarbonetos	
52	61.398	96509	1,35	Stigmastane	6 9	hidrocarbonetos	

53	61.772	107840	1,51	Tetrapentacontane	9 4	hidrocarbonetos
54	62.148	84125	1,18	Stigmastane	8 6	hidrocarbonetos
55	62.667	33343	0,47	Tetrapentacontane	8 7	hidrocarbonetos
56	62.763	136948	1,92	Stigmastane	8 4	hidrocarbonetos
57	63.184	229652	3,22	Tetrapentacontane	9 4	hidrocarbonetos
58	63.359	42789	0,6	Stigmastane, 3-oxo-	7 8	outros oxigenados
59	64.231	47629	0,67	Tetrapentacontane	8 6	hidrocarbonetos
60	64.601	73514	1,03	Tetrapentacontane	9 1	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r7 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
1	5.228	29524	0,14	n-Heptadecanol-1	85	álcoois
2	5.362	27689	0,13	Cyclohexanol, 2-methyl-, cis-	93	álcoois
3	5.408	76059	0,37	1-Ethyl-4-piperidone	76	nitrogenados
4	5.535	30494	0,15	Cyclohexanol, 3-methyl-	91	álcoois
5	5.595	67637	0,32	Cyclohexanol, 4-methyl-, trans-	93	álcoois
6	5.885	61994	0,3	Cyclohexanone, 4-methyl-	92	cetonas
7	6.766	37553	0,18	Piperidine, 2,2,6,6-tetramethyl-	81	nitrogenados
8	7.173	57887	0,28	Cyclooctanone	81	cetonas
9	8.179	32918	0,16	Cyclohexanone, 2-ethyl-	92	cetonas
10	8.281	32632	0,16	2-Ethylcyclohexanol,c&t	91	álcoois
11	8.651	117680	0,57	4-Ethylcyclohexanol	93	álcoois
12	8.730	98405	0,47	4-Ethylcyclohexanol	94	álcoois
13	8.954	23626	0,11	Cyclohexanone, 3-ethyl-	91	cetonas
14	9.136	60469	0,29	Cyclohexanone, 4-ethyl-	95	cetonas
15	9.667	25177	0,12	Benzene, (1-methyl-1-propenyl)-, (E)-	66	hidrocarbonetos
16	10.077	217557	1,05	Undecane	94	hidrocarbonetos
17	10.586	61280	0,29	2-Propanone, 1-cyclohexyl-	95	cetonas
18	10.833	40814	0,2	Benzenamine, N-propyl-	83	nitrogenados
19	11.250	53463	0,26	Cyclohexanone, 2-ethyl-	81	cetonas
20	11.394	78911	0,38	Phenol, 4-amino-3-(1-methylethyl)-	75	nitrogenados
21	12.332	62444	0,3	Cyclopropanecarboxamide, N-hept-2-yl-	82	nitrogenados
22	12.983	198374	0,95	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	85	nitrogenados

23	14.595	33302	0,16	(4-Ethoxyphenyl)ethylamine	76	nitrogenados
24	15.319	419827	2,02	n-Octanoic acid isopropyl ester	94	ésteres
25	16.554	50419	0,24	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-	92	hidrocarbone tos
26	17.651	67652	0,33	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-	89	hidrocarbone tos
27	18.006	261298	1,26	Tridecane	95	hidrocarbone tos
28	18.831	32392	0,16	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,5-dimethyl-	91	hidrocarbone tos
29	19.616	70712	0,34	Benzene, (1,3-dimethyl-2-butenyl)-	74	hidrocarbone tos
30	20.799	93665	0,45	Cyclohexanepropanoic acid	75	ácidos carboxílicos
31	21.760	385963	1,85	Tetradecane	96	hidrocarbone tos
32	22.664	53441	0,26	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl-	89	hidrocarbone tos
33	22.842	564609	2,71	n-Capric acid isopropyl ester	96	ésteres
34	24.353	29065	0,14	ethanone, 1-(2-methyl-1-indolizinyl)-	82	nitrogenados
35	25.204	156022 1	7,5	Hexadecane	96	hidrocarbone tos
36	26.944	80399	0,39	Ethanone, 1-(1,3-dimethyl-1H-indol-2-yl)-	79	nitrogenados
37	27.547	77418	0,37	6-Tetradecanone	92	hidrocarbone tos
38	28.379	324086	1,56	Hexadecane	98	hidrocarbone tos
39	29.238	125049	0,6	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	95	ésteres
40	29.872	29411	0,14	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	88	hidrocarbone tos
41	31.360	221910 8	10,66	Heptadecane	96	hidrocarbone tos
42	31.785	51114	0,25	Cyclohexane, 1,1'-(1,4-butanediyl)bis-	87	hidrocarbone tos
43	33.450	68190	0,33	9-Octadecanone	86	cetonas
44	34.247	60873	0,29	Heneicosane	92	hidrocarbone tos
45	34.568	110255	0,53	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	93	hidrocarbone tos
46	35.120	53783	0,26	Isopropyl myristate	91	ésteres
47	36.825	426839	2,05	8-Octadecanone	86	cetonas
48	36.880	120855	0,58	12-Tricosanone	73	cetonas
49	37.581	32525	0,16	3-Heptadecanone	80	cetonas
50	37.703	105860	0,51	Heneicosane	93	hidrocarbone tos
51	38.578	60924	0,29	i-Propyl 13-methyltetradecanoate	91	ésteres
52	40.895	78257	0,38	Eicosane	96	hidrocarbone

							tos
53	41.661	211693	1,02	Isopropyl palmitate	95	ésteres	
54	43.361	46791	0,22	9-Octadecenal, (Z)-	77	aldeídos	
55	43.766	255118	1,23	Eicosane	95	hidrocarbone tos	
56	46.388	428292	2,06	Dotriaccontane	95	hidrocarbone tos	
57	47.016	188993	0,91	Isopropyl stearate	91	ésteres	
58	48.807	637843	3,06	Dotriaccontane	95	hidrocarbone tos	
59	51.074	738150	3,55	Hexatriaccontane	95	hidrocarbone tos	
60	53.207	825392	3,97	Hexatriaccontane	95	hidrocarbone tos	
61	55.198	823499	3,96	Hexatriaccontane	95	hidrocarbone tos	
62	56.263	50358	0,24	Tetrapentacontane	73	hidrocarbone tos	
63	57.021	108458 9	5,21	Tetrapentacontane	95	hidrocarbone tos	
64	57.828	42758	0,21	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	82	sangramento	
65	58.087	37121	0,18	2-Methylheptacosane	91	hidrocarbone tos	
66	58.264	39753	0,19	Octacosane, 2-methyl-	86	hidrocarbone tos	
67	58.703	776530	3,73	Tetrapentacontane	95	hidrocarbone tos	
68	59.049	39734	0,19	Coprostanone	90	hidrocarbone tos	
69	59.704	153093	0,74	2-Methylhexacosane	72	hidrocarbone tos	
70	59.877	40207	0,19	3-Methyloctacosane	87	hidrocarbone tos	
71	60.282	911699	4,38	Tetrapentacontane	94	hidrocarbone tos	
72	60.779	111090	0,53	5.alpha.-CHOLESTANE	83	hidrocarbone tos	
73	60.965	51687	0,25	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	75	sangramento	
74	61.224	51553	0,25	Tetrapentacontane	92	hidrocarbone tos	
75	61.393	351655	1,69	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	72	hidrocarbone tos	
76	61.767	629172	3,02	Tetrapentacontane	94	hidrocarbone tos	
77	62.140	310608	1,49	Stigmastane	86	hidrocarbone tos	
78	62.661	237524	1,14	Tetrapentacontane	91	hidrocarbone tos	
79	62.755	366266	1,76	Stigmastane	84	hidrocarbone	

							tos
80	63.182	120427 4	5,79	Tetrapentacontane	94	hidrocarbones tos	
81	63.347	81466	0,39	Stigmastane, 3-oxo-	81	outros oxigenados	
82	64.045	36118	0,17	Tetrapentacontane	82	hidrocarbones tos	
83	64.226	311433	1,5	Tetrapentacontane	88	hidrocarbones tos	
84	64.597	428687	2,06	Tetrapentacontane	93	hidrocarbones tos	
85	65.582	172124	0,83	Tetrapentacontane	91	hidrocarbones tos	

Tabela I. Amostra r8 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Name	SI %	Classe
1	5.233	29670	0,16	3-Hexadecene, (Z)-	87	hidrocarbonetos
2	5.356	174571	0,92	Carbonic acid, monoamide, N-2-ethylhexyl-, propargyl ester	81	nitrogenados
3	5.402	212935	1,12	Pentanoic acid, 1-methylethyl ester	93	ésteres
4	5.534	48043	0,25	cis-3-Methylcyclohexanol	88	álcoois
5	5.596	149844	0,79	Cyclohexanol, 4-methyl-, trans-	93	álcoois
6	5.882	67341	0,35	Cyclohexanone, 4-methyl-	92	cetonas
7	6.266	23082	0,12	4-Octanone	85	cetonas
8	6.621	38868	0,2	2-Undecene, 9-methyl-, (E)-	79	hidrocarbonetos
9	6.741	72184	0,38	Guanethidine	85	nitrogenados
10	7.172	55941	0,29	Octahydropyrrolo[1,2-a]pyrazine	83	nitrogenados
11	8.076	42759	0,22	Hexanoic acid, 1-methylethyl ester	85	ésteres
12	8.172	35719	0,19	Cyclohexanone, 2-ethyl-	93	cetonas
13	8.286	76105	0,4	Cyclooctyl alcohol	81	álcoois
14	8.567	22194	0,12	4-Ethylcyclohexanol	85	álcoois
15	8.648	159196	0,84	4-Ethylcyclohexanol	93	álcoois
16	8.725	135201	0,71	4-Ethylcyclohexanol	94	álcoois
17	8.947	33105	0,17	Cyclohexanone, 3-ethyl-	91	cetonas
18	9.134	64764	0,34	Cyclohexanone, 4-ethyl-	95	cetonas
19	9.659	50467	0,27	Hexanoic acid, pentadecyl ester	69	ésteres
20	9.747	25943	0,14	2-(azepan-1-yl)-1-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)butan-1-one	82	nitrogenados
21	10.075	192961	1,01	Undecane	94	hidrocarbonetos
22	10.583	78791	0,41	2-Propanone, 1-cyclohexyl-	95	cetonas
23	10.805	139960	0,74	Benzenamine, N-propyl-	80	nitrogenados
24	11.258	64299	0,34	Arabino-heptitol, 2,3:5,6-	72	outros

				dianhydro-1,7-dideoxy-2,6-di-C-methyl-		oxigenados
25	11.389	88564	0,47	Phenol, 3-(ethylamino)-4-methyl-	76	nitrogenados
26	11.811	35008	0,18	Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-	73	hidrocarbonetos
27	11.989	28015	0,15	13-Docosen-1-ol, (Z)-	81	álcoois
28	12.272	194921	1,02	Butyramide, N-allyl-N-ethyl-4-phenyl-	75	nitrogenados
29	12.488	75646	0,4	Cyclohexanecarboxylic acid isopropyl ester	92	ésteres
30	12.938	642616	3,38	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	86	nitrogenados
31	13.795	38165	0,2	Glycyl-D-aspartic acid	63	ácidos carboxílicos
32	14.594	32474	0,17	7-Methyl-decahydro-7-aza-cyclopenta[a]pentalene	81	nitrogenados
33	14.887	41919	0,22	Acetic acid, 3-methylenebicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-yl ester	62	ácidos carboxílicos
34	15.317	686057	3,61	n-Octanoic acid isopropyl ester	93	ésteres
35	16.547	47515	0,25	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-	90	hidrocarbonetos
36	17.094	83423	0,44	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	83	ésteres
37	17.652	100539	0,53	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-	86	hidrocarbonetos
38	18.003	233231	1,23	Tridecane	94	hidrocarbonetos
39	18.832	31146	0,16	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,5-dimethyl-	92	hidrocarbonetos
40	19.241	42791	0,22	Nonanoic acid, 1-methylethyl ester	84	ésteres
41	19.561	94763	0,5	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2,7-dimethyl-	90	hidrocarbonetos
42	20.796	139501	0,73	Cyclohexanepropanoic acid	75	ácidos carboxílicos
43	21.757	406156	2,14	Tetradecane	96	hidrocarbonetos
44	22.332	31569	0,17	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	92	hidrocarbonetos
45	22.656	67786	0,36	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl-	86	hidrocarbonetos
46	22.843	975406	5,13	n-Capric acid isopropyl ester	96	ésteres
47	23.932	43939	0,23	2,6,10-Trimethyltridecane	90	hidrocarbonetos
48	24.343	60534	0,32	ethanone, 1-(2-methyl-1-indolizinyl)-	81	cetonas
49	25.201	1829314	9,62	Hexadecane	96	hidrocarbonetos
50	26.940	82867	0,44	Ethanone, 1-(1,3-dimethyl-1H-indol-2-yl)-	81	cetonas
51	27.544	99935	0,53	6-Tetradecanone	92	cetonas

52	28.380	337287	1,77	Hexadecane	98	hidrocarbonetos
53	29.239	234738	1,23	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	96	ésteres
54	29.874	27001	0,14	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	88	hidrocarbonetos
55	31.360	2746483	14,44	Heptadecane	96	hidrocarbonetos
56	31.526	68715	0,36	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	86	hidrocarbonetos
57	31.784	52040	0,27	Cyclohexane, 1,1'-(1,4-butanediyl)bis-	84	hidrocarbonetos
58	33.449	79962	0,42	9-Octadecanone	86	cetonas
59	34.241	54118	0,28	Heneicosane	93	hidrocarbonetos
60	34.565	108469	0,57	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	93	hidrocarbonetos
61	35.119	99113	0,52	Isopropyl myristate	91	ésteres
62	36.815	600811	3,16	9-Octadecanone	89	cetonas
63	37.577	58252	0,31	3-Pentadecanone	80	cetonas
64	37.696	96022	0,5	Heneicosane	91	hidrocarbonetos
65	38.569	114758	0,6	i-Propyl 13-methyltetradecanoate	91	ésteres
66	39.666	36132	0,19	l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	86	ésteres
67	40.888	78585	0,41	Eicosane	96	hidrocarbonetos
68	41.662	411227	2,16	Isopropyl palmitate	95	ésteres
69	43.766	223321	1,17	Eicosane	95	hidrocarbonetos
70	44.455	42100	0,22	i-Propyl heptadecanoate	86	ésteres
71	46.381	297529	1,56	Dotriaccontane	95	hidrocarbonetos
72	47.013	445444	2,34	Isopropyl stearate	93	ésteres
73	48.806	380195	2	Dotriaccontane	95	hidrocarbonetos
74	51.070	357704	1,88	Hexatriaccontane	95	hidrocarbonetos
75	53.205	340711	1,79	Dotriaccontane	94	hidrocarbonetos
76	53.396	77172	0,41	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	79	siloxanas
77	55.193	301150	1,58	Dotriaccontane	94	hidrocarbonetos
78	56.252	39197	0,21	Benzenepropanamide, N-[4-[acetyl-1-propenylamino]butyl]-4-methoxy-N-[3-[[3-(4-methoxyphenyl)-1-oxo-2-propenyl]amino]propyl]-	66	nitrogenados
79	57.012	413602	2,17	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
80	57.826	48514	0,26	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	84	siloxanas
81	58.697	258584	1,36	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
82	59.031	32931	0,17	Coprostanone	86	hidrocarbonetos
83	59.700	86714	0,46	Coprostanone	78	hidrocarbonetos
84	60.274	331433	1,74	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
85	60.770	87027	0,46	5.alpha.-CHOLESTANE	80	hidrocarbonetos
86	60.956	50285	0,26	Tetracosamethyl-	83	siloxanas

				cyclododecasiloxane		
87	61.389	196191	1,03	Stigmastane	66	hidrocarbonetos
88	61.763	215393	1,13	Tetrapentacontane	93	hidrocarbonetos
89	62.139	252535	1,33	Stigmastane	86	hidrocarbonetos
90	62.655	79421	0,42	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
91	62.753	284889	1,5	Stigmastane	84	hidrocarbonetos
92	63.176	392851	2,07	Tetrapentacontane	93	hidrocarbonetos
93	63.348	66863	0,35	Stigmastane, 3-oxo-	77	hidrocarbonetos
94	64.221	131593	0,69	Tetrapentacontane	88	hidrocarbonetos
95	64.596	113913	0,6	Tetrapentacontane	93	hidrocarbonetos
96	65.578	40738	0,21	Tetrapentacontane	80	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r9 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
1	5.398	51437	2,24	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	89	nitrogenados
2	8.280	54941	2,4	Dimethyl(2-octyl)amine	87	nitrogenados
3	8.659	38276	1,67	4-Ethylcyclohexanol	92	álcoois
4	8.738	23885	1,04	4-Ethylcyclohexanol	91	álcoois
5	10.079	32791	1,43	Undecane	91	hidrocarbonetos
6	10.806	49430	2,16	Ethylamine, N-methyl-N-hexadecyl-	90	nitrogenados
7	12.945	458856	20,0 2	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	85	nitrogenados
8	17.081	56438	2,46	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	85	nitrogenados
9	18.006	39754	1,73	Tridecane	92	hidrocarbonetos
10	21.759	68757	3	Hexadecane	94	hidrocarbonetos
11	25.197	308134	13,4 4	Hexadecane	97	hidrocarbonetos
12	28.379	52345	2,28	Hexadecane	96	hidrocarbonetos
13	31.355	597814	26,0 8	Heptadecane	96	hidrocarbonetos
14	36.833	85728	3,74	7-Heptadecanone	90	cetonas
15	48.807	33237	1,45	Eicosane	93	hidrocarbonetos
16	51.075	30958	1,35	Hexatriacontane	92	hidrocarbonetos
17	53.206	25777	1,12	Hexatriacontane	93	hidrocarbonetos
18	57.018	40868	1,78	Hexatriacontane	93	hidrocarbonetos
19	57.826	74050	3,23	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	82	sangramento
20	58.705	35992	1,57	Dotriacontane	90	hidrocarbonetos
21	60.281	37311	1,63	Tetrapentacontane	92	hidrocarbonetos
22	60.947	38665	1,69	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	82	sangramento
23	63.180	56441	2,46	Tetrapentacontane	91	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r10 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
1	5.347	278897	3	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	87	nitrogenados
2	5.538	35765	0,39	Cyclohexanol, 3-methyl-	92	álcoois
3	5.605	65740	0,71	Cyclohexanol, 4-methyl-, trans-	92	álcoois
4	5.998	31729	0,34	2-Pentanamine, N-ethyl-4-methyl-	88	nitrogenados
5	6.740	62097	0,67	Acetamide, 2,2,2-trifluoro-N-[2-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)ethyl]-	85	nitrogenados
6	7.183	36219	0,39	trans-Undec-4-enal	77	aldeídos
7	8.261	168027	1,81	Ethylamine, N-methyl-N-hexadecyl-	88	nitrogenados
8	8.656	93790	1,01	4-Ethylcyclohexanol	92	álcoois
9	8.735	62759	0,68	4-Ethylcyclohexanol	93	álcoois
10	9.148	29253	0,32	Cyclohexanone, 4-ethyl-	92	cetonas
11	10.083	37721	0,41	Dodecane	92	hidrocarbonetos
12	10.381	28642	0,31	3-Octen-2-amine, N,N-dimethyl-, (E)-	82	nitrogenados
13	10.595	35073	0,38	2-Propanone, 1-cyclohexyl-	93	cetonas
14	10.797	206400	2,22	(+)-N-Methylephedrine	85	nitrogenados
15	11.245	25255	0,27	3-Buten-1-amine, N-ethyl-N-methyl-	85	nitrogenados
16	11.398	35887	0,39	Benzenamine, 4-methoxy-3,5-dimethyl-	77	nitrogenados
17	12.367	38407	0,41	1-Ethyl-4-piperidone	80	nitrogenados
18	12.921	1107714	11,93	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'-tetramethyl-	86	nitrogenados
19	13.244	29904	0,32	4-sec-Butylaniline	84	nitrogenados
20	14.350	80644	0,87	4-Aminoheptane	90	nitrogenados
21	14.596	35120	0,38	(4-Ethoxyphenyl)ethylamine	82	nitrogenados
22	15.327	96119	1,04	n-Octanoic acid isopropyl ester	92	ésteres
23	17.069	154737	1,67	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	85	nitrogenados
24	17.654	40300	0,43	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-	84	hidrocarbonetos
25	18.011	93304	1	Undecane, 4,7-dimethyl-	94	hidrocarbonetos
26	19.572	67537	0,73	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2,7-dimethyl-	88	hidrocarbonetos
27	20.917	29585	0,32	(2S,6R)-1-Methyl-2,6-dipentylpiperidin-4-one	78	nitrogenados
28	21.766	181107	1,95	Tetradecane	28	hidrocarbonetos
29	22.849	135808	1,46	n-Capric acid isopropyl ester	95	ésteres
30	25.208	873921	9,41	Hexadecane	96	hidrocarbonetos

31	26.950	43577	0,47	Ethanone, 1-(1,3-dimethyl-1H-indol-2-yl)-	80	cetonas
32	27.548	26461	0,28	6-Tetradecanone	90	cetonas
33	28.388	125885	1,36	Hexadecane	97	hidrocarbonetos
34	31.367	1714735	18,47	Heptadecane	96	hidrocarbonetos
35	34.583	47520	0,51	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	91	hidrocarbonetos
36	36.828	186691	2,01	9-Octadecanone	89	cetonas
37	37.711	67866	0,73	Heneicosane	93	hidrocarbonetos
38	41.670	101997	1,1	Isopropyl palmitate	95	ésteres
39	43.773	90046	0,97	Eicosane	95	hidrocarbonetos
40	46.391	96571	1,04	Dotriaccontane	95	hidrocarbonetos
41	47.023	156840	1,69	Isopropyl stearate	92	ésteres
42	48.813	104754	1,13	Dotriaccontane	95	hidrocarbonetos
43	51.078	75512	0,81	Dotriaccontane	95	hidrocarbonetos
44	53.215	95924	1,03	Dotriaccontane	94	hidrocarbonetos
45	55.201	94948	1,02	Hexatriaccontane	95	hidrocarbonetos
46	57.020	212037	2,28	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
47	57.827	42508	0,46	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	82	sangramento
48	58.704	137236	1,48	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
49	59.705	37408	0,4	2-Methylhexacosane	69	hidrocarbonetos
50	60.282	260778	2,81	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
51	60.956	54123	0,58	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	83	sangramento
52	61.392	101023	1,09	2-Methylhexacosane	77	hidrocarbonetos
53	61.773	151102	1,63	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
54	62.147	89757	0,97	Stigmastane	85	hidrocarbonetos
55	62.666	97185	1,05	Tetrapentacontane	92	hidrocarbonetos
56	62.762	93626	1,01	Stigmastane	83	hidrocarbonetos
57	63.180	419486	4,52	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
58	63.346	47574	0,51	Stigmastane, 3-oxo-	79	hidrocarbonetos
59	63.474	41371	0,45	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	79	sangramento
60	64.227	127224	1,37	Tetrapentacontane	87	hidrocarbonetos
61	64.598	96597	1,04	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
62	65.582	48864	0,53	Tetrapentacontane	85	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r11 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
1	5.327	117049	4,33	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	91	nitrogenados
2	5.587	106233	3,93	Butanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	94	ésteres
3	5.805	23116	0,86	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	92	cetonas

4	6.757	25128	0,93	Levetiracetam	78	nitrogenados
5	8.847	27496	1,02	1,2-Cyclohexanediol	93	di ou tri-hidroxilados alifáticos
6	9.258	46586	1,72	Phenol, 3-methyl-	85	fenois
7	10.390	41541	1,54	3-Octen-2-amine, N,N-dimethyl-, (E)-	78	nitrogenados
8	10.592	32094	1,19	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	92	ácidos carboxílicos
9	10.806	52946	1,96	Benzenamine, N-propyl-	78	nitrogenados
10	12.927	734151	27,18	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N',N'-tetramethyl-cis-4-Hydroxycyclohexanecarboxylic acid lactone	85	nitrogenados
11	15.763	37542	1,39	Hydroxycyclohexanecarboxylic acid lactone	89	ácidos carboxílicos
12	16.186	162439	6,01	Succinic acid diisopropyl ester	96	ésteres
13	17.072	67353	2,49	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	82	nitrogenados
14	20.571	69769	2,58	n-Decanoic acid	88	ácidos carboxílicos
15	22.848	72027	2,67	n-Capric acid isopropyl ester	95	ésteres
16	24.146	69640	2,58	L-Proline, 5-oxo-, n-propyl ester	96	ésteres
17	39.685	54067	2	n-Hexadecanoic acid	92	ácidos carboxílicos
18	41.675	91355	3,38	Isopropyl palmitate	95	ésteres
19	47.023	156242	5,78	Isopropyl stearate	93	ésteres
20	57.025	47974	1,78	Dotriacantane	93	hidrocarbonetos
21	57.827	74972	2,78	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	85	sangramento
22	58.711	45610	1,69	Tetrapentacontane	92	hidrocarbonetos
23	60.282	75060	2,78	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
24	60.969	51641	1,91	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	82	sangramento
25	61.090	51826	1,92	Glycerol tricaprylate	92	ésteres
26	61.771	30156	1,12	Tetrapentacontane	88	hidrocarbonetos
27	62.670	30060	1,11	Tetrapentacontane	86	hidrocarbonetos
28	63.185	115952	4,29	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
29	63.480	43400	1,61	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	81	sangramento
30	63.761	73738	2,73	2-(Decanoyloxy)propane-1,3-diyl dioctanoate	91	ésteres
31	64.232	39425	1,46	Tetrapentacontane	80	hidrocarbonetos
32	64.611	34886	1,29	Tetrapentacontane	86	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r12 de bio-óleo em coluna DB5

Pi	Ret	Area	Area	Nome	SI	Classe
----	-----	------	------	------	----	--------

co	Time	%		%		
1	5.306	148001	3,22	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	93	nitrogenados
2	5.406	32627	0,71	Pentanoic acid, 1-methylethyl ester	95	ésteres
3	5.529	27012	0,59	trans-3-Methylcyclohexanol	91	álcoois
4	5.594	55098	1,2	Cyclohexanol, 4-methyl-, trans-	92	álcoois
5	6.712	79886	1,74	Levetiracetam	87	nitrogenados
6	8.265	81255	1,77	2-Heptanone, 3-methyl-	84	cetonas
7	8.652	66783	1,45	4-Ethylcyclohexanol	92	álcoois
8	8.733	47272	1,03	4-Ethylcyclohexanol	93	álcoois
9	10.083	67407	1,47	Undecane	92	hidrocarbonetos
10	10.781	157943	3,44	4-Aminoheptane	92	nitrogenados
11	12.919	869288	18,92	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	86	nitrogenados
12	14.354	43244	0,94	1,2-Ethanediamine, N,N'-diethyl-N,N'-dimethyl-	91	nitrogenados
13	15.327	134939	2,94	n-Octanoic acid isopropyl ester	92	ésteres
14	17.060	128714	2,8	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	84	nitrogenados
15	18.007	38762	0,84	Tridecane	93	hidrocarbonetos
16	21.769	85176	1,85	Hexadecane	95	hidrocarbonetos
17	22.849	189053	4,12	n-Capric acid isopropyl ester	96	ésteres
18	25.205	361179	7,86	Hexadecane	97	hidrocarbonetos
19	28.387	57686	1,26	Hexadecane	97	hidrocarbonetos
20	29.245	44978	0,98	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	95	ésteres
21	31.364	633079	13,78	Heptadecane	97	hidrocarbonetos
22	41.673	141467	3,08	Isopropyl palmitate	95	ésteres
23	43.771	36887	0,8	Eicosane	95	hidrocarbonetos
24	46.392	41270	0,9	Tetracontane	94	hidrocarbonetos
25	47.023	227983	4,96	Isopropyl stearate	93	ésteres
26	48.810	39004	0,85	Eicosane	93	hidrocarbonetos
27	57.021	83592	1,82	Hexatriacontane	94	hidrocarbonetos
28	57.828	52162	1,14	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	85	sangramento
29	58.703	37070	0,81	Hexatriacontane	92	hidrocarbonetos
30	60.279	79355	1,73	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
31	60.966	72259	1,57	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	83	sangramento
32	61.770	47285	1,03	Hexatriacontane	90	hidrocarbonetos
33	62.143	51014	1,11	Stigmastane	83	hidrocarbonetos
34	62.662	34396	0,75	Tetrapentacontane	88	hidrocarbonetos
35	62.762	36164	0,79	Stigmastane	82	hidrocarbonetos
36	63.187	148145	3,22	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
37	63.481	44019	0,96	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	80	sangramento
38	64.228	35728	0,78	Tetrapentacontane	80	hidrocarbonetos

39	64.599	36701	0,8	Tetrapentacontane	87	hidrocarbonetos
----	--------	-------	-----	-------------------	----	-----------------

Tabela I. Amostra r13 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
1	5.386	34310	8,6	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	88	nitrogenados
2	12.963	122437	30,7	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	85	nitrogenados
3	25.200	45733	11,47	Hexadecane	95	hidrocarbonetos
4	31.353	99094	24,84	Hexadecane	96	hidrocarbonetos
5	57.818	46382	11,63	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	85	sangramento
6	60.951	50893	12,76	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	82	sangramento

Tabela I. Amostra r14 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
1	5.281	206486	5,24	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	93	nitrogenados
2	5.585	69864	1,77	1,3-Dioxan-5-ol, 4,4,5-trimethyl-	84	outros oxigenados
3	6.695	20392	0,52	Acetamide, 2,2,2-trifluoro-N-[2-(hexahydro-1(2H)-azocinyl)ethyl]-	85	nitrogenados
4	8.266	44293	1,12	2-Heptanone, 3-methyl-	83	cetonas
5	8.639	56744	1,44	4-Ethylcyclohexanol	89	álcoois
6	8.726	33536	0,85	4-Ethylcyclohexanol	93	álcoois
7	10.076	21858	0,55	Undecane	91	hidrocarbonetos
8	10.781	82968	2,1	Ethylamine, N-methyl-N-hexadecyl-	91	nitrogenados
9	12.898	121987 1	30,95	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	85	nitrogenados
10	15.315	63890	1,62	n-Octanoic acid isopropyl ester	92	ésteres
11	17.044	135842	3,45	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	84	nitrogenados
12	21.759	46344	1,18	Tetradecane	94	hidrocarbonetos
13	22.839	101112	2,57	n-Capric acid isopropyl ester	96	ésteres
14	25.195	271504	6,89	Hexadecane	96	hidrocarbonetos
15	28.381	46231	1,17	Hexadecane	96	hidrocarbonetos
16	31.351	539588	13,69	Heptadecane	97	hidrocarbonetos
17	41.660	111649	2,83	Isopropyl palmitate	95	ésteres
18	43.766	32037	0,81	Eicosane	94	hidrocarbonetos
19	47.009	179801	4,56	Isopropyl stearate	93	ésteres
20	48.804	34312	0,87	Eicosane	93	hidrocarbonetos
21	57.011	60013	1,52	Hexatriacontane	94	hidrocarbonetos

22	57.821	83431	2,12	Tetracosamethylcyclododecasiloxane	85	sangramento
23	58.691	31466	0,8	Hexatriacontane	93	hidrocarbonetos
24	60.272	74871	1,9	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
25	60.956	39460	1	Tetracosamethylcyclododecasiloxane	81	sangramento
26	61.756	39384	1	Hexatriacontane	91	hidrocarbonetos
27	62.129	34488	0,87	Stigmastane	84	hidrocarbonetos
28	62.647	29220	0,74	Tetrapentacontane	88	hidrocarbonetos
29	62.749	34238	0,87	Stigmastane	79	hidrocarbonetos
30	63.172	131759	3,34	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
31	63.453	31817	0,81	Tetracosamethylcyclododecasiloxane	80	sangramento
32	64.589	33327	0,85	Tetrapentacontane	86	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r15 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI	Classe
1	5.271	255848	5,07	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	93	nitrogenados
2	5.525	22101	0,44	cis-3-Methylcyclohexanol	91	álcoois
3	5.585	63722	1,26	Cyclohexanol, 4-methyl-, trans-	91	álcoois
4	6.691	21620	0,43	Levetiracetam	88	nitrogenados
5	8.251	90868	1,8	Cyclohexanemethanamine, n-propyl-	85	nitrogenados
6	8.639	67006	1,33	4-Ethylcyclohexanol	92	álcoois
7	8.720	46798	0,93	4-Ethylcyclohexanol	93	álcoois
8	10.075	40522	0,8	Undecane	92	hidrocarbonetos
9	10.775	109705	2,17	4-Aminoheptane	92	nitrogenados
10	12.890	1484989	29,4	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'-tetramethyl-	85	nitrogenados
11	15.318	84914	1,68	n-Octanoic acid isopropyl ester	89	ésteres
12	17.042	154049	3,05	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	85	nitrogenados
13	18.001	40363	0,8	Undecane, 4,7-dimethyl-	91	hidrocarbonetos
14	21.755	59771	1,18	Hexadecane	95	hidrocarbonetos
15	22.839	97356	1,93	n-Capric acid isopropyl ester	96	ésteres
16	25.195	350254	6,94	Hexadecane	96	hidrocarbonetos
17	28.372	50122	0,99	Hexadecane	96	hidrocarbonetos
18	31.352	661597	13,1	Heptadecane	97	hidrocarbonetos
19	41.656	93098	1,84	Isopropyl palmitate	95	ésteres
20	46.385	41537	0,82	Eicosane	93	hidrocarbonetos
21	47.011	138496	2,74	Isopropyl stearate	92	ésteres
22	48.802	38258	0,76	Eicosane	94	hidrocarbonetos
23	51.063	38809	0,77	Eicosane	93	hidrocarbonetos
24	53.415	96593	1,91	Cyclononasiloxane,	85	sangramento

				octadecamethyl-		
25	57.013	69250	1,37	Dotriaccontane	95	hidrocarbonetos
26	57.810	89749	1,78	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	83	sangramento
27	58.694	38720	0,77	Tetrapentacontane	94	hidrocarbonetos
28	60.273	98617	1,95	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
29	60.948	60868	1,21	Tetracosamethyl- cyclododecasiloxane	86	sangramento
30	61.759	56408	1,12	Tetrapentacontane	93	hidrocarbonetos
31	62.129	49418	0,98	Stigmastane	84	hidrocarbonetos
32	62.657	35469	0,7	2-Methyltriacontane	89	hidrocarbonetos
33	62.750	44206	0,88	Stigmastane	82	hidrocarbonetos
34	63.171	191180	3,79	Tetrapentacontane	95	hidrocarbonetos
35	63.460	51899	1,03	Tetracosamethyl- cyclododecasiloxane	82	sangramento
36	64.217	53040	1,05	Dotriaccontane, 2-methyl-	82	hidrocarbonetos
37	64.592	63087	1,25	Tetrapentacontane	90	hidrocarbonetos

Tabela I. Amostra r16 de bio-óleo em coluna DB5

Pico	Ret Time	Area	Area %	Nome	SI %	Classe
1	5.286	170202	5,04	Piperidine, 1-ethyl-2-methyl-	9 4	nitrogenados
2	5.580	80084	2,37	Cyclohexanemethanol, .alpha.,.a lpha.,4-trimethyl-	8 7	álcoois
3	8.639	39628	1,17	4-Ethylcyclohexanol	8 5	álcoois
4	8.723	23538	0,7	4-Ethylcyclohexanol	9 0	álcoois
5	8.825	36716	1,09	1,2-Cyclohexanediol	9 4	álcoois
6	12.271	56459	1,67	1-Ethyl-4-piperidone	8 0	nitrogenados
7	12.719	46289	1,37	Octanoic acid	9 4	ácidos carboxílicos
8	12.905	832361	24,63	3-Cyclohexyl-L-alanine amide, N,N,N'N'-tetramethyl-	8 6	nitrogenados
9	15.000	75474	2,23	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	8 7	nitrogenados
10	15.223	33386	0,99	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	8 4	nitrogenados
11	15.315	47556	1,41	n-Octanoic acid isopropyl ester	9 4	ésteres
12	15.744	51820	1,53	cis-4-Hydroxycyclohexanecarboxylic	9 2	ácidos carboxílicos

				acid lactone		
13	16.180	88901	2,63	Succinic acid diisopropyl ester	9 4	ésteres
14	17.054	99941	2,96	Carbonic acid, monoamide, N-propyl-N-(hept-2-yl)-, propargyl ester	8 3	nitrogenados
15	20.569	50984	1,51	n-Decanoic acid	9 2	ácidos carboxílicos
16	22.841	104207	3,08	n-Capric acid isopropyl ester	9 6	ésteres
17	25.195	66424	1,97	Hexadecane	9 6	hidrocarbonetos
18	29.238	37637	1,11	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	9 4	ésteres
19	31.353	173798	5,14	Heptadecane	9 7	hidrocarbonetos
20	39.685	46223	1,37	n-Hexadecanoic acid	9 3	ácidos carboxílicos
21	41.664	188464	5,58	Isopropyl palmitate	9 5	ésteres
22	47.014	380020	11,24	Isopropyl stearate	9 3	ésteres
23	53.394	110261	3,26	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	8 5	sangramento
24	57.008	47336	1,4	Hexatriacontane	9 5	hidrocarbonetos
25	57.814	101306	3	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	8 4	sangramento
26	60.275	61365	1,82	Tetrapentacontane	9 3	hidrocarbonetos
27	60.958	80927	2,39	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	8 5	sangramento
28	61.765	33421	0,99	Tetrapentacontane	9 0	hidrocarbonetos
29	62.660	29347	0,87	Octacosane, 2-methyl-	8 5	hidrocarbonetos
30	63.175	94957	2,81	Tetrapentacontane	9 4	hidrocarbonetos
31	63.463	39170	1,16	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	8 3	sangramento
32	64.221	26534	0,79	Hentriacontane, 3-methyl-	8 2	hidrocarbonetos
33	64.596	25026	0,74	Tetrapentacontane	7 9	hidrocarbonetos

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 10 de julho de 2025.

Assinatura do/a discente:

Programa:

PPGQ UnB

Nome completo: Eric Borges Ribeiro

Título do Trabalho: Biorrefino Catalítico do Resíduo de Reciclagem de Bitucas de Cigarro

Nível: () Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: Paulo Anselmo Ziani Suarez