



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto



MÁRCIO JUSTI LARANJA

**Identificação de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis
nos produtos obtidos a partir do processo de carbonização
hidrotérmica de bagaço de cana e vinhaça**

São José do Rio Preto - SP

2018

MÁRCIO JUSTI LARANJA

**Identificação de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis
nos produtos obtidos a partir do processo de carbonização
hidrotérmica de bagaço de cana e vinhaça**

Dissertação de Mestrado apresentada para obtenção do título de Mestre em Química, área de Química Ambiental junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Camila de Almeida Melo
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Márcia Cristina Bisinoti

São José do Rio Preto - SP

2018

Laranja, Márcio Justi.

Identificação de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis nos produtos obtidos a partir do processo de carbonização hidrotérmica de bagaço de cana e vinhaça / Márcio Justi Laranja. -- São José do Rio Preto, 2018

157 f. : il., tabs.

Orientador: Camila de Almeida Melo

Coorientador: Márcia Cristina Bisinoti

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química. 2. Bagaço de cana. 3. Vinhaça. 4. Compostos orgânicos. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 663.61

Márcio Justi Laranja

Identificação de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis nos produtos obtidos a partir do processo de carbonização hidrotérmica de bagaço de cana e vinhaça.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Financiadora: CAPES

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Camila de Almeida Melo (Orientadora)
UNESP – São José do Rio Preto/SP

Dr.^a Silvia Helena Govoni Brondi
Embrapa Pecuária Sudeste – São Carlos/SP

Prof. Dr. Luís Octávio Regasini
UNESP – São José do Rio Preto/SP

São José do Rio Preto/SP, 18 de Maio de 2018

DEDICO

*Às minhas queridas mãe Rosimeire, vó Isaura e ao irmão Fabiano
pelo apoio constante aos estudos, por todo amor e carinho recebido
e por terem sempre acreditado em mim.*

“O ponto de partida é móvel e o
equilíbrio sempre será provisório”
(Canuto Vasconcelos)

AGRADECIMENTOS

- À Deus, acima de todas as coisas, agradeço por ter me concedido a vida e sempre me abençoar durante o caminho, tendo me dado força, saúde e entendimento.
- À minha querida orientadora e amiga, Camila de Almeida Melo, por ter me ensinado tantas coisas nesse mestrado, pela atenção e cuidado que teve com o meu trabalho, e pela força que sempre me deu, em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho.
- À Prof.^a Dr.^a Márcia Cristina Bisinoti e ao Prof. Dr. Altair Benedito Moreira, por todo o suporte oferecido ao trabalho.
- À minha amada mãe, Rosimeire Justi, por todo o amor, carinho e apoio incondicional que tem me dado em todos esses anos, sempre me incentivando em todos os meus projetos e sonhos.
- Ao meu querido irmão, Fabiano Justi Laranja, por todo o apoio e amizade, que foram úteis para a minha caminhada.
- À minha amada vó, Isaura Genesini Justi, por todo o amor e apoio, além das deliciosas comidas que sempre teve o prazer de mandar para mim.
- À Universidade Estadual Paulista (UNESP), ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE) e ao programa de pós-graduação em Química (PPG Química), pela oportunidade de fazer esse mestrado, obtendo o conhecimento que levo para a minha vida. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), por ter me concedido a bolsa no 2º ano do Mestrado. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento do Laboratório, o que possibilitou a aquisição de reagentes e manutenção dos equipamentos imprescindíveis ao desenvolvimento dessa pesquisa.
- Ao Prof. Dr. Maurício Boscolo, pela oportunidade de realizar as análises de HS-SPME-GC-MS no Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica (LSQA), e oferecendo todo o suporte para as mesmas. À técnica Daniela, por todo o suporte oferecido nas análises realizadas em GC-MS e ajuda em diversos momentos que precisei.
- Aos professores e técnicos do Departamento de Química e Ciências Ambientais (DQCA), que sempre foram muito solícitos e me deram muito apoio, tanto em termos de conhecimento nas aulas, quanto em suporte aos experimentos.

- A todos os meus amigos, do Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA), Ariane, Laís, Isabela, Camila, Leila, Lucas, João, Felipe, Carlos, Stefani pela amizade, apoio e bons momentos de risada no laboratório e na faculdade, que me ajudaram a suportar dia a dia, a rotina exigente do mestrado. Especialmente, agradeço à minha querida irmã de mestrado, Renata, pessoa que vivenciou as mesmas coisas e enfrentou as mesmas dificuldades durante a caminhada, e que sempre estava pronta para os desabafos, me ajudando muito com os conselhos e botando a mão na massa, sempre que necessário.
- Aos amigos que a faculdade e o mestrado me trouxeram durante a caminhada, que são muitos, dentre eles Pedro, Vinícius, Augusto, Lígia e Mayara, por todos os momentos de felicidade vividos, pelos cineminhas e passeios que fizemos, vocês são extremamente importantes para mim e estarão sempre no meu coração.
- Aos amigos de Rubinéia, Alan e Hugo, pela convivência fraternal, bons momentos e boas conversas que tivemos nesses últimos anos.
- Enfim, gostaria de agradecer imensamente a todas as pessoas, que direta ou indiretamente, contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal, vocês são demais.

RESUMO

A carbonização hidrotérmica (CHT) é um processo de conversão termoquímica, capaz de usar uma biomassa úmida como matéria-prima e convertê-la em um produto sólido rico em carbono orgânico, denominado carvão hidrotérmico, passível de aplicação ao solo. No processo também é obtida como produto uma fração líquida contendo uma variedade de compostos orgânicos de interesse comercial e/ou tóxicos ao ambiente, denominada água de processo. Nesse trabalho, bagaço de cana e/ou vinhaça foram submetidos ao processo de CHT, sob diferentes condições reacionais. Assim, foram avaliados os efeitos do tipo de biomassa e das variáveis do processo (tempo, temperatura e porcentagem de adição de ácido fosfórico) sobre a composição do carvão hidrotérmico e da água de processo, em relação aos compostos orgânicos semivoláteis (SVOC) e voláteis (VOC). Para isso, foi realizada a extração de SVOC no carvão hidrotérmico e na água de processo utilizando extração ultrassônica e extração líquido-líquido, respectivamente. Já os VOC foram extraídos com o método do *headspace* associado à microextração em fase sólida (HS-SPME). Os compostos orgânicos foram identificados por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Os principais SVOC identificados no carvão hidrotérmico foram fenóis, ácidos carboxílicos, cetonas e compostos nitrogenados, indicando que este material contém funções orgânicas importantes e incorporação de nitrogênio, sendo estas características desejáveis para uma possível aplicação em solo. O tipo de biomassa carbonizada, a temperatura e adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) durante o processo CHT mostraram ter grande influência nos SVOC identificados tanto no carvão hidrotérmico quanto na água de processo, enquanto o efeito do tempo não foi significativo. Condições de temperatura elevada e maior porcentagem de H_3PO_4 promoveram, respectivamente, maior aromatização e funcionalização do carvão hidrotérmico. Além disso, a adição de ácido na CHT provocou a diminuição de compostos fenólicos e furânicos e aumento de ácidos carboxílicos e cetonas na água de processo. Os principais VOC identificados foram aldeídos, cetonas, fenóis, furanos e compostos nitrogenados. O aumento da temperatura promoveu a degradação dos aldeídos e aumento de cetonas e fenóis no carvão hidrotérmico. Já a adição de H_3PO_4 afetou a degradação dos compostos nitrogenados no carvão hidrotérmico e na água de processo.

Palavras-chave: carbonização hidrotérmica; bagaço de cana; vinhaça; compostos orgânicos voláteis e semivoláteis.

ABSTRACT

Hydrothermal carbonization (HTC) is a thermochemical conversion process, able to use a moisture biomass as raw material and convert it into a solid product rich in organic carbon, called hydrochar, amenable to application to the soil. In the process, a liquid fraction is also obtained as product containing a variety of organic compounds, of commercial interest and/or toxic to the environment, called process water. In this work, sugarcane bagasse and vinasse were submitted to the HTC process, in different reaction conditions. Thus, the effects of the biomass type and the process variables were evaluated (time, temperature and percentage of phosphoric acid addition) on the composition of hydrochar and process water in the case of semi-volatile organic compounds (SVOC) and volatile organic compounds (VOC). For this, the SVOC extraction from the hydrochar and the process water were performed using ultrasonic extraction and liquid-liquid extraction, respectively. The VOC extraction was performed by headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) method. The identification of organic compounds was performed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The SVOC were identified, with mainly phenols, carboxylic acids, ketones and nitrogen compounds obtained, indicating that the hydrochar produced contains important organic functions and nitrogen incorporation into the material, desirable characteristics for a soil application. The pattern of SVOC obtained both in hydrochar and in process water showed great dependence on the type of carbonized biomass and with the carbonization temperature and phosphoric acid addition, while the effect of time was not significant. High temperature and higher H₃PO₄ percentage conditions promoted, respectively, greater aromatization and functionalization of the hydrochar. Furthermore, the addition of acid in HTC caused the decrease of phenolic compounds and furans and increased carboxylic acids and ketones in process water. The VOC were identified, with mainly aldehydes, ketones, phenols, furans and nitrogen compounds. The increase in temperature promoted degradation of aldehydes and increase of ketones and phenols in the hydrochar. On the other hand, the H₃PO₄ addition affected the degradation of the nitrogen compounds in the hydrochar and process water.

Keywords: hydrothermal carbonization; sugarcane bagasse; vinasse; volatile and semi-volatile organic compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Produto obtido após a trituração da cana-de-açúcar (bagaço de cana); b) Estrutura do bagaço de cana mostrando as macromoléculas que a compõem.	18
Figura 2. Principais polissacarídeos que compõem a estrutura do bagaço de cana. a) Celulose; b) Hemicelulose.	19
Figura 3. Modelo de estrutura química de lignina, extraída de eucalipto.	20
Figura 4. Vinhaça obtida no processo de produção de etanol na indústria sucroenergética.	21
Figura 5. Compostos orgânicos identificados na vinhaça. a) glicerol; b) etanol; c) ácido oxálico; d) ácido láctico; e) ácido acético; f) ácido málico.	21
Figura 6. a) Copo de teflon b) revestimento de ácido inoxidável utilizado para acondicionar o copo de teflon.	40
Figura 7. Funil de decantação apresentando a fase aquosa (acima) e fase orgânica (abaixo).	42
Figura 8. Materiais utilizados na extração HS-SPME. a) Fibra de SPME; b) Holder de amostragem SPME; c) Dry-block.	46
Figura 9. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento experimental da extração de compostos orgânicos semivoláteis na amostra de carvão hidrotérmico.	49
Figura 10. Gráfico dos efeitos principais de cada parâmetro avaliado na extração de compostos orgânicos semivoláteis na amostra de carvão hidrotérmico.	50
Figura 11. Gráficos da interação dos efeitos, de segunda e terceira ordem, dos parâmetros avaliados na extração de compostos orgânicos semivoláteis a partir do carvão hidrotérmico.	51
Figura 12. Gráfico de contorno obtido após análise das extrações do planejamento experimental para os semivoláteis no carvão hidrotérmico.	51
Figura 13. Cromatograma típico obtido na análise de semivoláteis para o carvão hidrotérmico obtido na CHT da mistura de bagaço de cana com vinhaça, na condição de 230 °C, 13h e 4% de adição de H ₃ PO ₄	52
Figura 14. Principais classes de compostos orgânicos semivoláteis identificadas nas amostras de carvão hidrotérmico obtidas a partir do processo CHT com diferentes tipos de biomassa, na presença ou ausência de ácido fosfórico.	54
Figura 15. Compostos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de bagaço de cana. a) 2,6-dimetoxi-fenol; b) 6,7-dietil-1,2,3,4-tetrahidro-1,1,4,4-tetrametil-naftaleno; c) 3-metil-1,2-ciclopentanediona; d) (4-metil-2-furil)-2-Ciclopenten-1-ona.	55
Figura 16. Compostos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de vinhaça. a) 1-metil-9H-pirido[3,4-b]indol; b) 2,6-dimetoxifenol; c) ácido n-hexadecanoico.	56
Figura 17. Compostos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça. a) fenol; b) 9-(Z)-octadecenamida; c) ácido n-hexadecanoico.	57
Figura 18. Compostos fenólicos identificados no carvão hidrotérmico produzido na CHT de bagaço de cana (a,b,c) e de vinhaça (d,e,f). a) 3,5-Dimetoxi-4-hidroxiacetofenona; b) 2,2-dimetil-2,3-dihidro-3,7-benzofurandiol; c) 3-metoxi-2-naftalenol; d) 2,6-dimetoxi-fenol; e) 2-metoxi-fenol; f) 4-etil-2-metoxi-fenol.	58
Figura 19. Principais classes de compostos orgânicos semivoláteis identificadas nas amostras de carvão hidrotérmico obtidas a partir do processo CHT da mistura bagaço de cana e vinhaça, em diferentes condições de temperatura, tempo de reação e porcentagem de adição de ácido.	61
Figura 20. Esquema das reações ocorridas durante o processo CHT e as principais classes de compostos obtidas.	63

Figura 21. Diagrama de Pareto obtido para o planejamento experimental da extração de compostos orgânicos semivoláteis a partir da água de processo.	64
Figura 22. Gráficos dos efeitos principais de cada parâmetro avaliado na extração de compostos orgânicos semivoláteis na amostra de água de processo.	65
Figura 23. Gráficos da interação dos efeitos, de segunda e terceira ordem, dos parâmetros avaliados na extração de compostos orgânicos semivoláteis a partir da água de processo.	66
Figura 24. Gráfico de contorno obtido após análise das extrações do planejamento experimental para os semivoláteis na água de processo.	67
Figura 25. Cromatograma típico obtido na análise de semivoláteis para a água de processo obtida na CHT da mistura de bagaço de cana com vinhaça, na condição de 230 °C, 13h e 4% de adição de H ₃ PO ₄	68
Figura 26. Compostos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT do bagaço de cana. a) 2,6-dimetoxi-fenol; b) 4,4a,5,6,7a,8-hexahidro-7H-Indeno[5,6-b]furan-7-ona; c) 2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona.	70
Figura 27. Compostos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT de vinhaça. a) quinuclidin-3-ol; b) 2,6-dimetoxi-fenol; c) 2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-ona; d) ácido 4-metil-3-pentenoico.	70
Figura 28. Principais classes de compostos orgânicos semi-voláteis identificadas nas amostras de água de processo obtidas a partir do processo CHT com diferentes tipos de biomassa, na presença ou ausência de ácido fosfórico.	72
Figura 29. Compostos orgânicos de interesse industrial identificados na água de processo obtida, respectivamente, da CHT de bagaço de cana e da mistura bagaço de cana e vinhaça. a) ácido levulínico; b) ácido 4-metil-3-pentenoico.	74
Figura 30. Principais classes de compostos orgânicos semivoláteis identificadas nas amostras de água de processo obtidas a partir do processo CHT da mistura bagaço de cana e vinhaça, em diferentes condições de temperatura, tempo e porcentagem de adição de ácido.	75
Figura 31. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento experimental da extração de compostos orgânicos voláteis na amostra de carvão hidrotérmico.	77
Figura 32. Gráfico dos efeitos principais de cada parâmetro avaliado na extração de compostos orgânicos voláteis na amostra de carvão hidrotérmico.	78
Figura 33. Interação dos efeitos entre os parâmetros avaliados na extração de compostos orgânicos voláteis a partir do carvão hidrotérmico.	79
Figura 34. Gráfico de contorno obtido após análise das extrações do planejamento experimental para os compostos orgânicos voláteis no carvão hidrotérmico.	79
Figura 35. Cromatograma típico obtido na análise de VOC do carvão hidrotérmico obtido na CHT da mistura de bagaço de cana com vinhaça, na condição de 230 °C, 13h e 4% de adição de H ₃ PO ₄	80
Figura 36. Principais classes de VOC identificadas nos carvões hidrotérmicos obtidos na CHT de diferentes tipos de biomassa (bagaço-B, vinhaça-V e bagaço+vinhaça-B+V) e na presença de ácido fosfórico (B+A, V+A, B+V+A). B* - bagaço <i>in natura</i>	82
Figura 37. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, no bagaço de cana “in natura”. a) Nonanal; b) 2-pentilfurano; c) Butanoato de butila.	83
Figura 38. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, no carvão hidrotérmico obtido a partir do bagaço de cana. a) Fenol; b) Furfural.	83
Figura 39. Mecanismo de formação do furfural, na carbonização hidrotérmica de biomassas.	84
Figura 40. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, no carvão hidrotérmico obtido a partir da vinhaça. a) 2-metil-5,6,7,8-tetrahydroquinoxalina; b) Fenol; c) 2-Acetiltofeno.	84

Figura 41. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, no carvão hidrotérmico obtido a partir da mistura bagaço de cana+vinhaça. a) 4-etilfenol; b) 3-isopentil-2,5-dimetilpirazina; c) 2,3,4-trimetil-2-ciclopenten-1-ona.	85
Figura 42. Principais classes de VOC identificadas nos carvões hidrotérmicos obtidos na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, em diferentes tempos de reação.	86
Figura 43. Composto sulfurado volátil identificado, em maior porcentagem de área, no carvão hidrotérmico obtido a partir da mistura bagaço de cana+vinhaça, em 230 °C, 13h e 4% de H ₃ PO ₄	87
Figura 44. Principais classes de VOC identificadas nos carvões hidrotérmicos obtidos na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, em diferentes temperaturas.	88
Figura 45. Principais classes de VOC identificadas nos carvões hidrotérmicos obtidos na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, com diferentes porcentagens de H ₃ PO ₄	89
Figura 46. Diagrama de Pareto obtido para o planejamento experimental da extração de compostos orgânicos voláteis a partir da água de processo.	90
Figura 47. Gráficos dos efeitos principais de cada parâmetro avaliado na extração de compostos orgânicos voláteis na amostra de água de processo.	91
Figura 48. Interação dos efeitos entre os parâmetros avaliados na extração de compostos orgânicos voláteis a partir da água de processo.	91
Figura 49. Gráfico de contorno obtido após análise do planejamento experimental das extrações de compostos orgânicos voláteis na água de processo.	92
Figura 50. Cromatograma típico obtido na análise de VOC da água de processo obtida na CHT da mistura de bagaço de cana com vinhaça, na condição de 230 °C, 13h e 4% de adição de H ₃ PO ₄	93
Figura 51. Principais classes de VOC identificadas nas águas de processo obtidas na CHT de diferentes tipos de biomassa (bagaço de cana -B, vinhaça-V e bagaço de cana+vinhaça-B+V) e na presença de ácido fosfórico (B+A, V+A, B+V+A). V* - vinhaça <i>in natura</i>	95
Figura 52. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, na vinhaça “in natura”. a) 2,3,5-trimetilfurano; b) Acetaldeído; c) Dimetil sulfeto.	95
Figura 53. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, na água de processo obtida a partir da CHT da vinhaça. a) 2-metoxifenol; b) 3-etil-2,5-dimetilpirazina; c) 2,3-dimetil-ciclopenten-2-ona.	96
Figura 54. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, na água de processo obtida a partir da CHT do bagaço de cana. a) Furfural; b) Fenol; c) Acetona.	96
Figura 55. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, na água de processo obtida a partir da CHT da mistura bagaço de cana+vinhaça. a) 2-metoxifenol; b) 2-etil-5-metilpirazina; c) 2,3-dimetil-ciclopentenona.	97
Figura 56. Principais classes de VOC identificadas nas águas de processo obtidas na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, em diferentes tempos de reação.	98
Figura 57. Principais classes de VOC identificadas nas águas de processo obtidas na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, em diferentes temperaturas.	99
Figura 58. Principais classes de VOC identificadas nas águas de processo obtidas na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, com diferentes porcentagens de adição de H ₃ PO ₄	100
Figura 59. Efeito do tipo de biomassa sobre o pH e TOC medidos na água de processo obtida após o processo de carbonização hidrotérmica de diferentes biomassas, conduzida a 230°C, por 13 h, na presença ou ausência de H ₃ PO ₄	101
Figura 60. Efeito dos parâmetros (tempo, temperatura e adição de ácido) sobre o pH e TOC medidos na água de processo obtida após a carbonização hidrotérmica da mistura bagaço de cana+vinhaça+H ₃ PO ₄	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições utilizadas no preparo do carvão hidrotérmico e da água de processo a partir da CHT do bagaço de cana e vinhaça, na presença ou não de ácido fosfórico.	39
Tabela 2. Condições de temperatura, tempo de reação e porcentagem de adição do ácido fosfórico utilizado nas reações de carbonização hidrotérmica da mistura de bagaço de cana e vinhaça.	39
Tabela 3. Planejamento experimental fatorial completo utilizado para as extrações de compostos orgânicos semivoláteis na água de processo, utilizando a extração líquido-líquido.	42
Tabela 4. Planejamento experimental para as extrações de compostos orgânicos semivoláteis no carvão hidrotérmico, utilizando extração por ultrassom.	43
Tabela 5. Condições do GC-MS definidas para a análise de compostos orgânicos semivoláteis dos extratos de água de processo.	44
Tabela 6. Condições do GC-MS definidas para a análise de compostos orgânicos semivoláteis dos extratos de carvão hidrotérmico.	44
Tabela 7. Planejamento fatorial completo utilizado para as extrações de compostos orgânicos voláteis na água de processo, pelo método de HS-SPME.	46
Tabela 8. Planejamento fatorial completo utilizado para as extrações de compostos orgânicos voláteis no carvão hidrotérmico, pelo método HS-SPME.	47
Tabela 9. Classes específicas utilizadas para separar os compostos semivoláteis identificados nos extratos das amostras de carvão hidrotérmico.	53
Tabela 10. Classes específicas utilizadas para separar os compostos semivoláteis identificados nos extratos das amostras de água de processo.	68
Tabela 11. Classes específicas utilizadas para agrupar os compostos orgânicos voláteis identificados nas amostras de carvão hidrotérmico.	81
Tabela 12. Classes específicas utilizadas para agrupar os compostos orgânicos voláteis identificados nos extratos de água de processo.	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE	<i>Accelerated Solvent Extraction</i> /Extração por Solvente Acelerada
BPCs	Bifenilas Policloradas
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CG	Cromatografia em fase Gasosa
CHT	Carbonização Hidrotérmica
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ELL	Extração Líquido-Líquido
EM	Espectrometria de Massas
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i> /Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
GC-MS	<i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i> /Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas
H₃PO₄	Ácido fosfórico
HMF	Hidroximetilfurfural
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
<i>m/z</i>	relação massa/carga
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> /Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
ONU	Organização das Nações Unidas
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> /Extração em Fase Sólida
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i> /Microextração em Fase Sólida
SVOC	<i>Semi-volatile Organic Compounds</i> /Compostos Orgânicos Semivoláteis
TOC	<i>Total Organic Carbon</i> /Carbono Orgânico Total
UNICA	União da Indústria de Cana-de-Açúcar
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> /Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos.
VOC	<i>Volatile Organic Compounds</i> /Compostos Orgânicos Voláteis

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. PRODUÇÃO DE BAGAÇO DE CANA E VINHAÇA NO BRASIL.....	17
2.2. CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA	22
2.3. COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS (SVOC): DEFINIÇÃO E OCORRÊNCIA	25
2.4. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS	27
2.5. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOC): DEFINIÇÃO E OCORRÊNCIA	30
2.6. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	32
2.7. IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS)	34
3. OBJETIVOS.....	36
3.1. OBJETIVO GERAL	36
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	37
4.1. COLETA DE VINHAÇA E BAGAÇO DE CANA	37
4.2. MATERIAIS E REAGENTES EMPREGADOS.....	37
4.3. PREPARO DO CARVÃO HIDROTÉRMICO E DA ÁGUA DE PROCESSO A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA.....	38
4.4. EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS	41
4.4.1. <i>Extração de SVOC da água de processo</i>	41
4.4.2. <i>Extração de SVOC do carvão hidrotérmico</i>	42
4.5. ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS POR GC-MS	43
4.6. EXTRAÇÃO E ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS POR HS-SPME-GC-MS	45
4.6.1. <i>Extração de VOC da água de processo</i>	45
4.6.2. <i>Extração de VOC do carvão hidrotérmico</i>	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS DO CARVÃO HIDROTÉRMICO	48
5.2. IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS NAS AMOSTRAS DE CARVÃO HIDROTÉRMICO	52
5.2.1. <i>Influência do tipo de biomassa na formação de compostos orgânicos semivoláteis no carvão hidrotérmico</i>	54
5.2.2. <i>Influência dos parâmetros reacionais na formação de compostos orgânicos semivoláteis no carvão hidrotérmico</i>	60
5.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS DA ÁGUA DE PROCESSO	64
5.4. IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE PROCESSO	67

5.4.1. <i>Influência do tipo de biomassa na identificação de compostos orgânicos semivoláteis na água de processo</i>	69
5.4.2. <i>Influência dos parâmetros reacionais na identificação de compostos orgânicos semivoláteis na água de processo</i>	74
5.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DO CARVÃO HIDROTÉRMICO	76
5.6. IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NO CARVÃO HIDROTÉRMICO	80
5.6.1. <i>Influência do tipo de biomassa e do H₃PO₄ sobre as principais classes de compostos orgânicos voláteis identificadas no carvão hidrotérmico</i>	82
5.6.2. <i>Influência dos parâmetros da carbonização hidrotérmica sobre as principais classes de compostos orgânicos voláteis identificadas no carvão hidrotérmico</i>	86
5.7. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DA ÁGUA DE PROCESSO	89
5.8. IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NA ÁGUA DE PROCESSO	92
5.8.1. <i>Influência do tipo de biomassa e do H₃PO₄ sobre as principais classes de compostos orgânicos voláteis identificadas na água de Processo</i>	94
5.8.2. <i>Influência dos parâmetros da carbonização hidrotérmica sobre as principais classes de compostos orgânicos voláteis identificadas na água de processo</i>	97
5.9. ANÁLISE DO pH E DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL DA ÁGUA DE PROCESSO PRODUZIDA	100
6. CONCLUSÃO	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICES	112

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, a temática ambiental tem sido intensamente debatida pela sociedade e meio acadêmico, especialmente no que diz respeito ao uso de combustíveis fósseis e aos impactos negativos causados ao ambiente, além da crescente demanda energética. A fim de substituir o petróleo como matriz energética, tem sido incentivada a produção de combustíveis obtidos de fontes renováveis, a exemplo do etanol no Brasil, cuja produção foi estimulada na década de 70 pelo governo federal, através da implementação do programa PROÁLCOOL. No Brasil, a principal fonte de obtenção do etanol é a cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), da qual se faz a moagem para extração do caldo, que por sua vez é fermentado e destilado para obtenção do produto final (SANTOS et al., 2012). Nesse processo, são gerados alguns subprodutos em quantidades expressivas: o bagaço de cana e a vinhaça. Estima-se que, para a safra de 2016/2017, tenha sido gerada cerca de 177 milhões de toneladas de bagaço de cana, e entre 278-417 bilhões de litros de vinhaça (CONAB, 2017). Atualmente, ambos os subprodutos são aproveitados pelas indústrias sucroenergéticas, porém ainda há um excedente dos mesmos na indústria e a busca por novas propostas de uso é interessante, tentando agregar ainda mais valor aos mesmos.

Os subprodutos originários da indústria sucroenergética são passíveis de serem reaproveitados utilizando-se uma técnica de conversão termoquímica, denominada carbonização hidrotérmica (CHT). Essa técnica é realizada com diferentes biomassas úmidas, submetendo-se o material ao aquecimento em reator fechado, sob pressões auto-geradas pela própria água contida no material, a qual promove uma série de reações, incluindo hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização e condensação, que transformam a biomassa inicial (FUNKE; ZIEGLER, 2010). O produto final, designado como carvão hidrotérmico, é um sólido enriquecido em carbono, que pode ser destinado aos mais diversos fins, tais como fonte energética, adsorvente de compostos, sequestro do carbono e condicionante de solos, dependendo da composição e estrutura do material, sendo estas características influenciadas principalmente pelo tipo de biomassa carbonizada. Melo e colaboradores (2017) mostraram que a CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, na presença de ácido fosfórico, fornece um carvão hidrotérmico rico em carbono orgânico e nutrientes como fósforo, cálcio e magnésio, sugerindo que este material poderia ser aplicado como um condicionante de solo, melhorando a capacidade de retenção de água do solo e a disponibilização de nutrientes e carbono orgânico. Alguns trabalhos têm discutido a importância de se conhecer a composição

orgânica do carvão hidrotérmico a ser utilizado como condicionante de solos, uma vez que a presença de alguns compostos pode influenciar a germinação de sementes, microbiota do solo e desenvolvimento de plantas (KAMBO; DUTTA, 2015; RILLIG et al., 2010).

No processo de CHT, também é gerada uma fração líquida, chamada de água de processo, que apresenta em sua composição uma grande quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos, a depender da biomassa carbonizada, que podem ser considerados contaminantes ambientais, caso seja feito o seu incorreto uso e destino. Alguns trabalhos relataram a presença de alguns compostos de interesse industrial na água de processo, tais como o furfural, 5-hidroximetilfurfural, ácido levulínico, 2-ciclopenten-1-ona, 3-metil-2-ciclopenten-1-ona, além de uma variedade de compostos derivados de fenol, os quais podem ser utilizados para a síntese orgânica (CHANG et al., 2013; WANG; LIN; SONG, 2012). Do mesmo modo, é necessário atenção com os compostos prejudiciais ao ambiente, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), encontrados no processo de CHT de determinados tipos de biomassas (PENG et al., 2017). Nesse contexto, identificar os principais compostos orgânicos presentes no carvão hidrotérmico e na água de processo é fundamental para propor uma aplicação mais adequada à ambos os produtos e garantir a qualidade ambiental.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

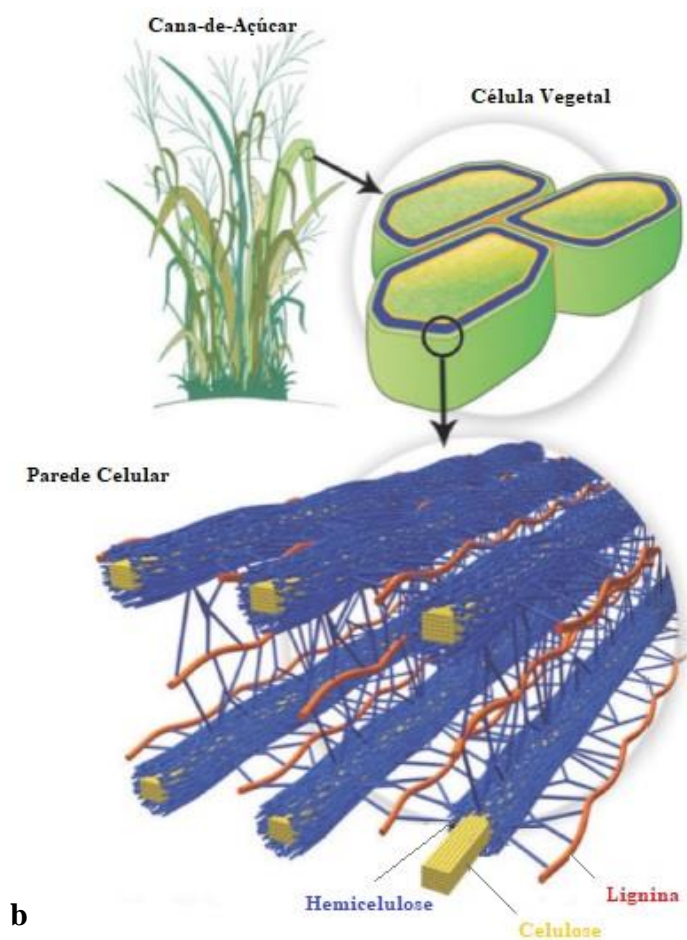
2.1. PRODUÇÃO DE BAGAÇO DE CANA E VINHAÇA NO BRASIL

O Brasil destaca-se como o maior produtor de cana-de-açúcar no mundo, sendo o estado de São Paulo o maior produtor no país, responsável por 52% (4.773,2 mil hectares) da área cultivada no Brasil. Além disso, juntamente com outros estados produtores de cana-de-açúcar, como Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Paraná, Alagoas, Pernambuco e Mato Grosso, esse índice atinge 95,3% da produção nacional (CONAB, 2017). O processamento da cana-de-açúcar é realizado pela indústria sucroenergética, visando a obtenção de etanol e açúcar como principais produtos, os quais são comercializados no setor de combustíveis e alimentos, respectivamente. Nesse processo, também são obtidos dois subprodutos: o bagaço de cana e a vinhaça.

O bagaço de cana é o material fibroso (Figura 1a) que se obtêm após a trituração do cana-de-açúcar, realizada nas indústrias sucroenergéticas, para a extração do caldo rico em sacarose, que é processo para obtenção do açúcar e do etanol. A estrutura do bagaço é

constituída basicamente por uma matriz de polissacarídeos associados quimicamente entre si (celulose e hemicelulose), recoberta por uma substância polifenólica (lignina) (SANTOS et al., 2012) (Figura 1b).

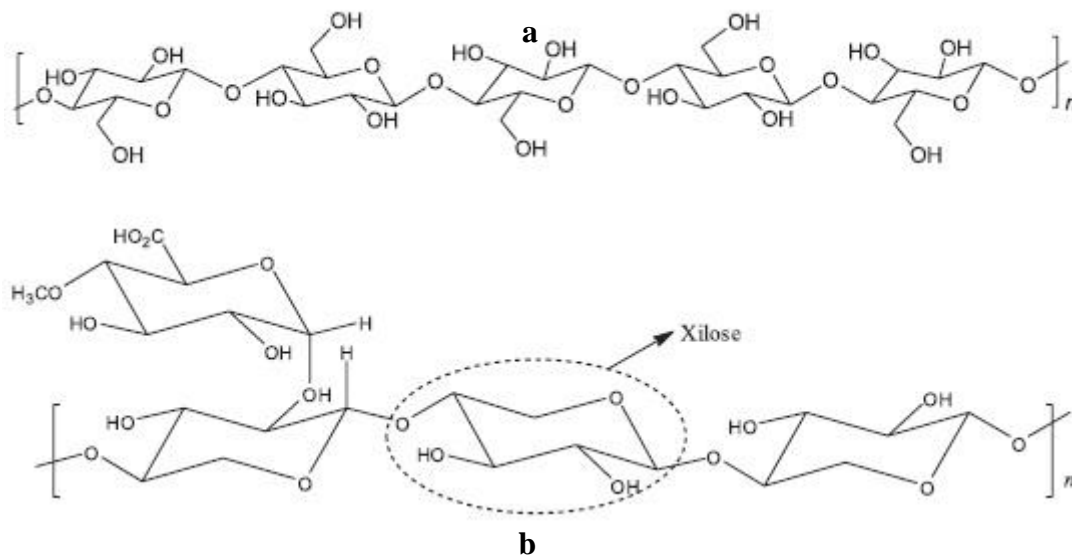
Figura 1. a) Produto obtido após a trituração da cana-de-açúcar (bagaço de cana); b) Estrutura do bagaço de cana mostrando as macromoléculas que a compõem.



Adaptado de: SANTOS et al. (2012)

A celulose (Figura 2a) é um homopolissacarídeo linear, constituído por unidades repetitivas do açúcar D-glicose conectadas entre si através de ligações glicosídicas, do tipo β -1,4, apresentando elevada estabilidade, constituindo em média, entre 40 e 60% da biomassa (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010). Já a hemicelulose (Figura 2b) é um heteropolissacarídeo ramificado, constituído por diferentes unidades de pentoses (arabinose, xilose), hexoses (glicose) e ácidos urônicos (ácido glucurônico e metil-glucurônico) ligadas entre si por ligações glicosídicas, constituindo em média, 20 a 40% da biomassa (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

Figura 2. Principais polissacarídeos que compõem a estrutura do bagaço de cana. a) Celulose; b) Hemicelulose.

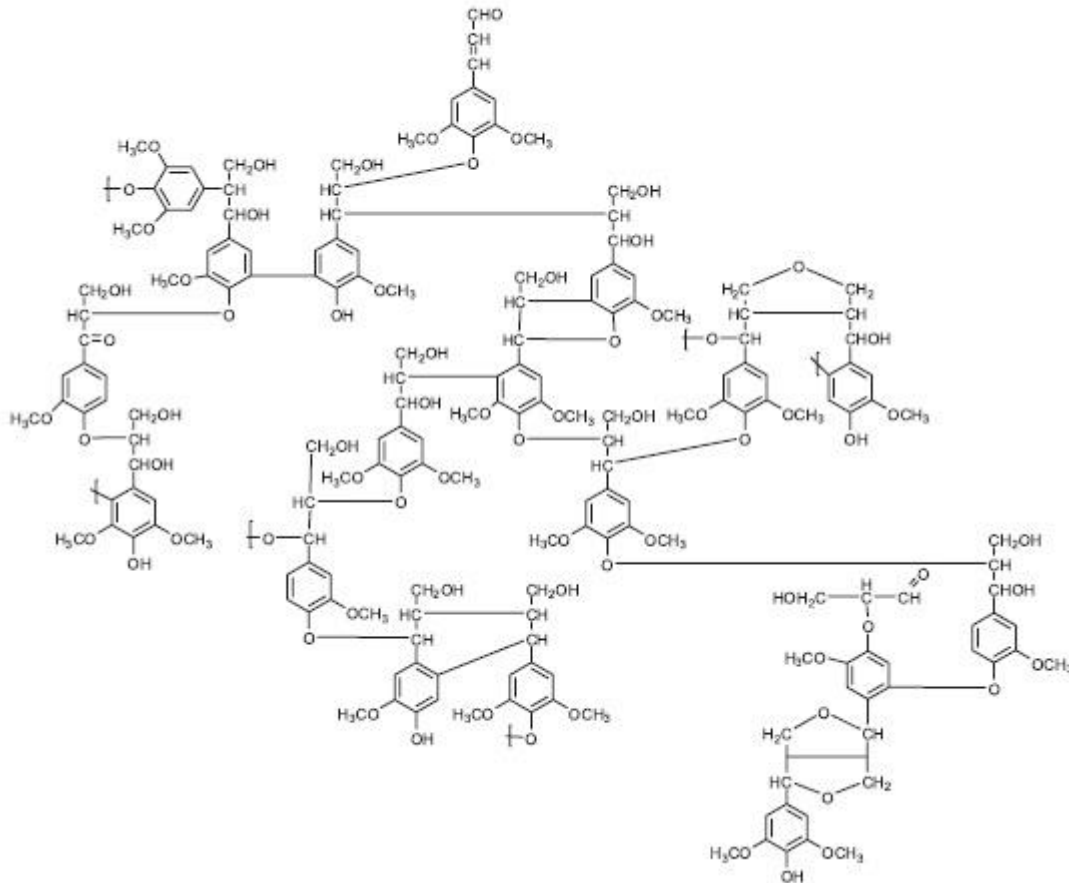


Adaptado de: SANTOS et al. (2012)

Em relação à lignina (Figura 3), sua estrutura é mais complexa, sendo um composto polifenólico, consistindo de unidades fenilpropânicas, que estão aparentemente organizadas de forma repetitiva e são conectadas por meio de ligações alquil-aril-éter ou carbono-carbono, constituindo em média, cerca de 20 a 30% da biomassa (TUOMELA et al., 2000). Segundo levantamento realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a quantidade moída de cana-de-açúcar no Brasil, na safra 2017/18, está estimada em aproximadamente 647,6 milhões de toneladas (CONAB, 2017). Sabe-se que para cada 1000 toneladas de cana-de-açúcar processada, se produzem cerca de 270 toneladas de bagaço de cana (BHATNAGAR; KESARI; SHURPALI, 2016). Assim, baseado nesses valores, estima-se que

na safra 2017/18 será gerada uma quantidade expressiva de bagaço de cana, próxima a 174,9 milhões de toneladas.

Figura 3. Modelo de estrutura química de lignina, extraída de eucalipto.



Adaptado de: SANTOS et al. (2012)

A vinhaça é o efluente líquido (Figura 4) gerado na etapa de destilação do etanol a partir do mosto, de coloração escura e caráter ácido (pH: 3,5-5,0), contendo uma grande quantidade de carbono orgânico dissolvido (COD: 50-150 g L⁻¹) (ESPANA-GAMBOA et al., 2011; WALISZEWSKI; ROMERO; PARDIO, 1997). A composição química da vinhaça pode variar em função da matéria-prima e do processo de destilação utilizados. De maneira geral, a vinhaça é composta por água (93%), sólidos orgânicos e minerais (7%), apresenta valores expressivos de nitrogênio (100-1.200 mg L⁻¹), fósforo (100-630 mg L⁻¹), matéria orgânica (19.000-57.000 mg L⁻¹) e cátions inorgânicos em sua composição (200-2.000 mg L⁻¹ de K⁺, 130-1.540 mg L⁻¹ de Ca²⁺ e 240 mg L⁻¹ de Mg²⁺) (CHRISTOFOLETTI et al., 2013; ESPANA-GAMBOA et al., 2011; ROBERTIELLO, 1982; SILVA; BONO; PEREIRA, 2014). Alguns trabalhos têm identificado os compostos orgânicos presentes na vinhaça obtida

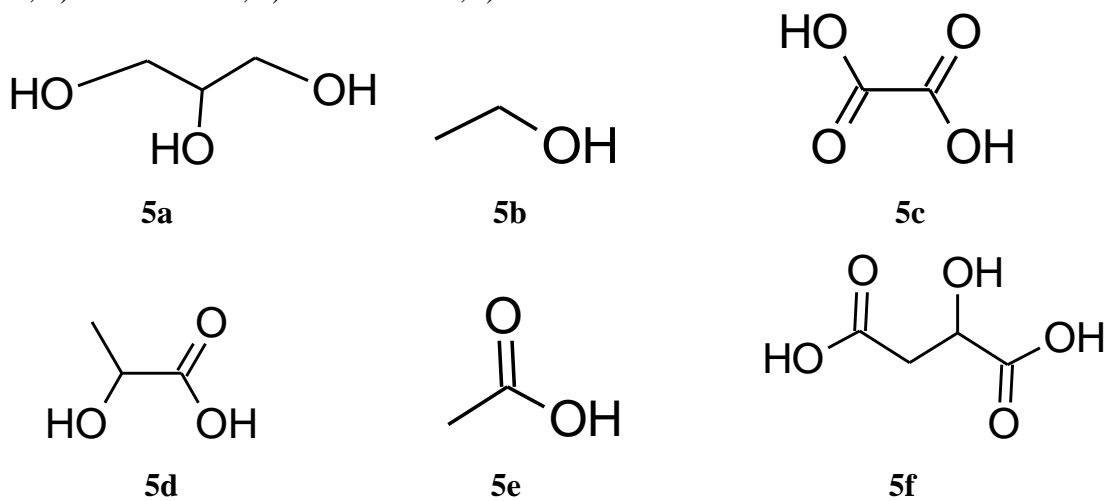
no processamento da cana-de-açúcar em indústrias sucroenergéticas, tendo sido observado em grande quantidade: glicerol, etanol, ácidos orgânicos (oxálico, láctico, acético, málico), carboidratos e também, alguns compostos fenólicos (Figura 5a-f) (DECLoux; BORIES, 2002; PARNAUDEAU et al., 2008).

Figura 4. Vinhaça obtida no processo de produção de etanol na indústria sucroenergética.



Adaptado de: AGÊNCIA CÂMARA (2013)

Figura 5. Compostos orgânicos identificados na vinhaça. a) glicerol; b) etanol; c) ácido oxálico; d) ácido láctico; e) ácido acético; f) ácido málico.



Estima-se que a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, na safra 2017/18, atingirá a marca de 26,5 bilhões de litros (CONAB, 2017). De acordo com Cortez e colaboradores (1992), para cada litro de etanol produzido, gera-se em média de 10 a 15 litros

de vinhaça. Assim, baseado nesses valores, estima-se que o volume de vinhaça que será gerado na safra 2017/18 está na faixa de 265 a 397,5 bilhões de litros. Essa imensa quantidade de bagaço de cana e de vinhaça gerada, deve por sua vez receber uma destinação adequada, e uma disposição final economicamente viável e ambientalmente correta. Nesse contexto, as indústrias sucroenergéticas têm utilizado o bagaço de cana na cogeração de energia elétrica e calor a partir da sua queima em caldeiras, e feita a aplicação da vinhaça no solo por meio da fertirrigação como fonte de nutrientes e economia de fertilizantes. Estas duas práticas de utilização destes subprodutos apresentam grandes vantagens para as indústrias, mas ainda podem apresentar desvantagens como a sobra de cinzas de caldeiras e problemas como a salinização dos solos e contaminação de rios e águas subterrâneas (NAVARRO; DEL C. SEPÚLVEDA; RUBIO, 2000; SANTANA; FERNANDES MACHADO, 2008; SILVA, 2000), além da proliferação de moscas, impactando assim a atividade pecuária na região (CANÇADO; BARROS, 2015; CASSOL, [s.d.]; SALLES, 2015). Desta forma, a busca por novas aplicações para estes subprodutos é interessante na tentativa de encontrar processos que permitam o tratamento e reaproveitamento dos mesmos, tanto do ponto de vista ambiental, como econômico, a fim de agregar valor ao material.

2.2. CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

A carbonização hidrotérmica (CHT) é um processo de conversão termoquímica que possibilita a conversão de diferentes tipos de biomassa em um produto de maior valor agregado (LIBRA et al., 2011), possibilitando assim uma forma de reutilizar resíduos gerados em atividades agroindustriais. A CHT é geralmente conduzida em temperaturas médias (180-250 °C) e na presença de água (BECKER et al., 2013). Desta maneira, a CHT é altamente vantajosa para a carbonização de biomassas úmidas, já que proporciona a redução do consumo energético, pois dispensa a etapa de secagem do material, que é realizada em outras técnicas de conversão, a exemplo da pirólise (LIBRA et al., 2011; MUMME et al., 2011). A reação de carbonização hidrotérmica se processa em um reator fechado, onde uma suspensão aquosa contendo a biomassa é submetida às pressões autogeradas (2-6 MPa) decorrentes do vapor de água produzido durante o aquecimento (HOEKMAN et al., 2013; MUMME et al., 2011). Sob condições de temperaturas superiores a 100 °C e pressões elevadas, as propriedades da água, tais como densidade, viscosidade, condutividade térmica e elétrica são modificadas (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014). Os produtos obtidos a partir da CHT é

um material sólido, denominado carvão hidrotérmico e uma fração líquida, denominada água de processo.

As características e propriedades do carvão hidrotérmico variam em função da temperatura e do tempo de reação que são utilizados durante a carbonização, além da fonte de biomassa empregada. Fang e colaboradores (2015) realizaram o processo de CHT utilizando três diferentes resíduos agrícolas (bagaço de cana, casca de noqueira-amarga e de amendoim), em temperaturas diferentes (200, 250 e 300 °C), e verificaram que os carvões hidrotérmicos obtidos a 200 °C possuíam maiores áreas superficiais e volumes de poro, implicando em uma elevada capacidade de sorção para azul de metileno e chumbo em meio aquoso. Hoekman e colaboradores (2010), ao realizar a CHT de uma mistura composta por biomassas lignocelulósicas lenhosas (Pinheiro Jeffrey + Abeto Branco), variaram as condições de temperatura e tempo de reação, tendo observado que a severidade do processo resulta na maior densificação de energia em relação à biomassa de origem e alto conteúdo de carbono no carvão hidrotérmico produzido. Mumme e colaboradores (2011) realizaram a CHT utilizando silagem de milho previamente tratada e obtiveram carvões hidrotérmicos com características físicas e químicas distintas entre si, verificando que altas temperaturas são responsáveis por elevar o teor de carbono, mas diminuir os rendimentos e áreas superficiais dos materiais. Tal aumento é ocasionado pela remoção de oxigênio da estrutura lignocelulósica, a partir de uma série de reações de desidratação e descarboxilação (MUMME et al., 2011). De maneira geral, cada uma das frações que constituem a fibra lignocelulósica apresenta um determinado comportamento durante o processo de CHT da biomassa, devido às diferentes composições químicas e estruturas físicas, que conferem distintas resistências à degradação térmica. Segundo Mohan e colaboradores (2006), a hemicelulose começa a se decompor em temperaturas entre 200-260 °C, a celulose entre 240-350 °C e a lignina entre 280-500 °C. Assim, o material lignocelulósico é decomposto e convertido em um sólido contendo alto teor de carbono (carvão hidrotérmico) e numa fase aquosa (água de processo) constituída por uma complexa combinação de produtos orgânicos provenientes da degradação de cada uma dessas frações (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Diversas biomassas podem ser utilizadas no processo de CHT para a produção do carvão hidrotérmico, tais como: resíduos agrícolas (silagem de milho, casca de amendoim e bagaço de cana) e resíduos florestais (arbustos e árvores) (DEMIRBAS, 2001; FANG et al., 2015; OLIVEIRA; BLÖHSE; RAMKE, 2013; XIAO et al., 2012). Lu e Berge (2014) realizaram a CHT utilizando compostos-modelo (celulose, lignina e amido) e alguns materiais contendo tais compostos em diferentes proporções (papel, madeira e milho). Eles verificaram

que a composição química e a complexidade das estruturas influenciam determinados parâmetros na obtenção do carvão hidrotérmico, tais como rendimento, teor de carbono, densidade energética e grupos funcionais presentes no produto.

Em função das características físico-químicas, o carvão hidrotérmico é empregado para diferentes finalidades, dentre as quais se destaca a aplicação no solo como condicionante, proporcionando o aumento da capacidade de retenção de água pelo solo (BARGMANN et al., 2014; GULLÓN et al., 2012). Além disso, alguns estudos apontam que, durante a carbonização hidrotérmica, a biomassa pode incorporar determinados tipos de metais e nutrientes em sua estrutura (POERSCHMANN et al., 2015a; SCHIMMELPFENNIG; KAMMANN; MOSER et al., 2015). Desse modo, a aplicação de carvão hidrotérmico no solo apresenta potencial de fornecer os nutrientes essenciais às plantas (BUSCH; GLASER, 2015).

Na literatura, já existem inúmeros trabalhos sobre a carbonização hidrotérmica de biomassas lignocelulósicas (BARGMANN et al., 2014; HOEKMAN et al., 2013; KIM, D.; YOSHIKAWA, K.; PARK, 2015; MÄKELÄ, M.; BENAVENTE, V.; FULLANA, 2015; MUMME et al., 2011) Apesar disso, apenas alguns desses trabalhos estudaram a carbonização do bagaço de cana em meio aquoso (MUMME et al., 2011; HOEKMAN et al., 2013). Além disso, a associação de biomassas como o bagaço de cana e a vinhaça, durante o processo de CHT, é muito recente na literatura (MELO et al., 2017; SILVA et al., 2017). Melo e colaboradores (2017) realizaram a CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, com adição de diferentes quantidades de H_3PO_4 na mistura, tendo variado também as temperaturas e tempos da carbonização. De modo geral, Melo e colaboradores (2017) constataram que o carvão hidrotérmico possui altos teores de carbono, além de conter grandes quantidades de nitrogênio, fósforo potássio, dentre outros nutrientes em grande quantidade. Além disso, eles verificaram a presença de grupos funcionais orgânicos importantes, que podem auxiliar na disponibilização dos nutrientes em suas formas assimiláveis pelas plantas. Entretanto, os autores destacam que ainda é necessário caracterizar os compostos orgânicos formados durante o processo de CHT da mistura do bagaço de cana com a vinhaça, uma vez que estes compostos podem fornecer tanto substâncias desejáveis para as plantas, assim como aquelas que podem ser tóxicas.

O processo de CHT, por oferecer a possibilidade do uso de biomassas úmidas, tem sido utilizada como alternativa para o tratamento de efluentes líquidos e biomassas contendo alto teor de umidade (MALAŤÁK; DLABAJA, 2015; RAMKE et al., 2009; XUE et al., 2015). O processo CHT gera uma mistura líquida que apresenta grande quantidade de compostos orgânicos dissolvidos, sendo em sua maior proporção constituída de ácidos

orgânicos e compostos fenólicos, podendo também conter derivados de benzeno e de furano (POERSCHMANN et al., 2015b; STEMANN; PUTSCHEW; ZIEGLER, 2013). Além disso, a composição da água de processo pode ser influenciada pelo tipo de biomassa/efluente que é carbonizada e o aditivo que é empregado na CHT. De acordo com Fregolente (2015), que realizou o processo de CHT utilizando somente a vinhaça como matéria-prima e ácido sulfúrico como aditivo, a água de processo resultante continha uma menor concentração de carbono orgânico do que a biomassa inicial, e os parâmetros do processo como temperatura e tempo, também influenciaram a composição da água de processo gerada. De acordo com Kambo e colaboradores (2017), o aumento na temperatura durante o processo de CHT de *Miscanthus* levou à diminuição do pH da água de processo e aumento na concentração de compostos intermediários, como ácidos orgânicos (acético, levulínico, glicólico e fórmico) e produtos de degradação da glicose, tal como o hidroximetilfurfural (HMF). Assim, é de fundamental importância realizar a análise dos compostos presentes na água de processo, de modo a permitir o tratamento/destino mais adequado para esse material.

2.3. COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS (SVOC): DEFINIÇÃO E OCORRÊNCIA

Compostos orgânicos semivoláteis (SVOC, do inglês “*Semivolatile Organic Compounds*”) são denominados dessa forma, pois têm a capacidade de se distribuir, de maneira significativa, entre as formas de vapor e gasosa da matéria, já que apresentam pressões de vapor na faixa entre 10^{-14} e 10^{-4} atm (WESCHLER; NAZAROFF, 2008). Esses compostos estão presentes nas mais diversas atividades humanas, seja como compostos ativos de pesticidas, em produtos de cuidado pessoal, de limpeza ou também como aditivos em materiais eletrônicos (WESCHLER; NAZAROFF, 2008). Por outro lado, os SVOC podem também ser produzidos durante os processos de combustão ou pirólise de materiais vegetais (MORENO; FONT; CONESA, 2016; OJA; HAJALIGOL; WAYMACK, 2006; OLSSON; KJÄLLSTRAND, 2004), tendo sido relatado na literatura com maior frequência os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), bifenilas policloradas (BPCs), dioxinas e dibenzofuranos (MORENO; FONT, 2015; WESCHLER; NAZAROFF, 2008). Alguns estudos envolvendo a pirólise de biomassas detectaram a presença de compostos oriundos da degradação da lignina e da hemicelulose/celulose, como os derivados fenólicos, ácidos orgânicos e furanos, respectivamente (OLSSON; KJÄLLSTRAND, 2004; TORRI et al., 2010).

Na literatura, são escassos os trabalhos que analisaram os compostos orgânicos liberados pelo processo de carbonização hidrotérmica de biomassas lignocelulósicas (POERSCHMANN et al., 2013, 2015b; SPOKAS et al., 2011; ZHENG et al., 2016). Por outro lado, não se encontram trabalhos com enfoque na identificação dos compostos orgânicos semivoláteis em carvões hidrotérmicos e água de processo originados na CHT do bagaço de cana, vinhaça e da mistura dessas biomassas.

A FAO (Food and Agriculture Organization), agência da ONU (Organização das Nações Unidas), apresenta uma lista de substâncias consideradas de maior grau de nocividade à biota do solo e às plantas, dentre elas com maior destaque para alguns compostos aromáticos e derivados (tolueno, fenóis, clorofenóis) e trihalometanos (SCIORTINO; RAVIKUMAR, 1999), embora ainda não tenham sido definidos os valores limite para os mesmos no solo. Segundo descrito pela literatura, certos compostos aromáticos (derivados fenólicos e furânicos) podem ser encontrados após a carbonização de biomassas, na fração sólida, tanto nos processos pirolíticos quanto nos hidrotérmicos (KLINKE; THOMSEN; AHRING, 2004; LINGENS; WINDEISEN; WEGENER, 2005; MUN; KU, 2010). Esses compostos, sobretudo quando possuem maior volatilidade e mobilidade, podem migrar pelo solo e exercer efeitos diversos sobre a atividade microbiana do solo, a germinação e o crescimento de plantas (BUSCH et al., 2012; GONZAGA et al., 2017; KLINKE; THOMSEN; AHRING, 2004; RILLIG et al., 2010; STEINBEISS; GLEIXNER; ANTONIETTI, 2009; WATSON et al., 2017). Do mesmo modo, a água de processo obtida no processo de CHT também contém uma variedade de compostos orgânicos dissolvidos nela. Geralmente, os compostos orgânicos mais encontrados relatados na literatura são aqueles originados a partir das reações de desidratação dos açúcares (furfural e HMF), degradação de lignina (2-metoxifenol e outros fenóis substituídos), além de ácidos carboxílicos (acético e fórmico), ciclopentenonas (anéis heterocíclicos de 5 e 6 C) e derivados de furano (2-metilbenzofurano) quando biomassas lignocelulósicas são carbonizadas (BECKER et al., 2014; REZA et al., 2016; TESSINI et al., 2016).

Assim, visto a variedade de compostos que podem ser formados no processo CHT, além da mobilidade elevada dos compostos semivoláteis, é importante que seja feita a identificação deles na água de processo e no carvão hidrotérmico gerados no processo de CHT da mistura bagaço de cana e vinhaça. Além disso, torna-se necessário verificar os efeitos provocados pelas variáveis do processo de carbonização (temperatura, tempo e porcentagem de ácido), e da própria biomassa (bagaço de cana, vinhaça e mistura bagaço de cana e vinhaça) na formação de tais compostos. Desse modo, será possível encontrar as melhores

condições no processo de CHT para a produção do carvão hidrotérmico que seja mais seguro para aplicação ao solo, além de permitir o tratamento mais adequado para a água de processo, visando o reaproveitamento dela, seja no próprio processo ou por meio da recuperação de compostos de interesse industrial.

2.4. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS

Diversos métodos de extração para compostos orgânicos semivoláteis já estão bem estabelecidos no meio científico, sendo alguns deles recomendados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) para a extração desses compostos tanto em matrizes ambientais líquidas quanto em matrizes sólidas. Apesar da diversidade de métodos existentes, a escolha do mais adequado deve levar em conta a característica de cada amostra. Além disso, é importante que os mesmos sejam rápidos, simples e econômicos, de modo a garantir exequibilidade para o processo.

Existem vários métodos para extração de compostos orgânicos semivoláteis que são utilizadas em matrizes líquidas, como água e efluentes, sendo que cada um deles apresentam vantagens e limitações, conforme o objetivo pretendido pelo analista. A extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid-phase extraction*) é uma técnica utilizada em análises ambientais de águas superficiais, subterrâneas e em lixiviados. As vantagens da extração por SPE são o menor consumo de solvente, não-formação de emulsões, alta porcentagem de recuperação de analitos, geração de volumes reduzidos de resíduos tóxicos, e a grande disponibilidade comercial de equipamentos e sorventes. Entretanto, a técnica deve ser realizada em várias etapas, tornando o processo lento. Além disso, frequentemente requer uma etapa prévia de concentração da amostra, o que resulta na perda dos componentes mais voláteis (HENNION, 1999).

A microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid-phase microextraction*) foi uma técnica desenvolvida em 1989, por Pawliszyn e colaboradores. Por esse método, foi possível integrar as etapas de amostragem, extração, concentração e introdução da amostra em uma única etapa, dispensando a necessidade de solvente. O método oferece a vantagem de reduzir o tempo do preparo de amostra, diminuir os custos de descarte e a geração de resíduos, além de aumentar os limites de detecção. Contudo, é necessário um investimento alto, o que dificulta seu uso como técnica de rotina na maioria dos laboratórios (VAS; VÉKEY, 2004).

Na área ambiental, a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid-liquid extraction*) tem sido a técnica preferida pelos analistas para o preparo de amostras líquidas (HENNION, 1999). A técnica se baseia no processo físico-químico de partição entre dois líquidos imiscíveis, de modo que os compostos sejam transferidos da amostra para o solvente utilizado, o qual é separado e concentrado antes da etapa de análise (GOLUMBIC, 1951). Dentre as vantagens dessa técnica, destacam-se a simplicidade, a possibilidade do uso de uma diversidade de solventes, abrangendo assim uma grande faixa de solubilidade e seletividade. Além disso, a recuperação do solvente é realizada facilmente, pois os solventes mais utilizados, apolares (hexano) ou de baixa polaridade (diclorometano e acetona) apresentam pontos de ebulição relativamente menores do que os solventes próticos (metanol), que se utilizam na técnica de SPE (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001). Apesar disso, a desvantagem dessa técnica é a possibilidade da formação de emulsões entre as 2 fases, sobretudo em amostras concentradas, que apresentam álcoois, ácidos graxos e íons inorgânicos, sendo algumas vezes necessária a diluição da amostra em uma etapa prévia à extração. Além disso, segundo a USEPA (1996), a LLE apresenta-se como uma técnica adequada para uma variedade de procedimentos cromatográficos, tal como a cromatografia em fase gasosa. Alguns parâmetros podem ser variados na busca da melhor condição de extração por LLE a fim de minimizar suas desvantagens, a exemplo do tipo de solvente, o tempo de agitação e o número de etapas de partição (quantidade de extrações). Além disso, dependendo do grupo de compostos a ser extraído, é possível também realizar o ajuste do pH da fase aquosa e realizar a extração fracionada (WEN-YE; HONG-ZHONG; YU-AN, 2010). A LLE tem sido utilizada como técnica de extração dos compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários e água de processo de indústrias de celulose (RIGOL et al., 2002; WEN-YE; HONG-ZHONG; YU-AN, 2010).

A extração de compostos orgânicos de matrizes ambientais sólidas (sedimentos, resíduos e lodos) já é realizada com métodos bem estabelecidos no meio científico, sendo alguns deles recomendados pela USEPA. Dentre os métodos mais utilizados, incluem-se: extração acelerada por solvente (RICHTER et al., 1996); extração ultrasônica USEPA 3550C (2007) e extração via Soxhlet USEPA 3540C (1996a). A técnica utilizada deve adaptar-se às características da amostra, aos objetivos pretendidos pelo analista e aos recursos disponíveis (WEN-YE; HONG-ZHONG; YU-AN, 2010).

A extração por Soxhlet é uma das técnicas mais utilizadas para a extração de compostos orgânicos em matrizes sólidas. Suas principais vantagens incluem: contato constante do solvente com a amostra, além de ser simples e possuir baixo custo (BRUM;

ARRUDA; REGITANO-D'ARCE, 2009). Apesar disso, esse tipo de extração não é conveniente para compostos termolábeis (semivoláteis e voláteis), já que utiliza aquecimento e pode resultar na perda dos componentes da amostra por volatilização (CASTRO; PRIEGO-CAPOTE, 2010). Além disso, algumas outras desvantagens apresentadas por essa técnica são os grandes intervalos de tempo para que o processo tenha eficiência e a necessidade do uso de grandes quantidades de solvente.

A extração acelerada por solvente (ASE, do inglês *Accelerated Solvent Extraction*) é uma técnica que combina o uso de solventes sob condições de temperatura e pressão elevadas. Possui as vantagens de ser mais rápida e utilizar menos solvente comparada às técnicas de extração mais convencionais, como a extração por Soxhlet, proporcionando a mesma liberação de compostos em solução. Por outro lado, devido à necessidade de temperaturas elevadas, tem a desvantagem de ocasionar a perda dos compostos que possuem maior volatilidade (RICHTER et al., 1996).

A extração ultrassônica é outra técnica também utilizada para a extração de compostos orgânicos em diversas matrizes sólidas. Ela consiste em submeter uma amostra sólida, que está em contato com um solvente orgânico, à irradiação ultrassônica. Dessa forma, ondas ultrassônicas propagam-se através do solvente, onde por meio de inúmeros ciclos de compressão e descompressão, determinado pela frequência utilizada, há a formação de bolhas de vácuo por toda a extensão do líquido, as quais colapsam violentamente, devido ao fenômeno da cavitação acústica. Assim, uma grande quantidade de energia é liberada momentaneamente, ocasionando a ruptura da amostra e consequente liberação dos compostos orgânicos para o meio líquido (ALTEMIMI et al., 2016; ASHLEY et al., 2001; POREVSKY; RUIZ, 2014; WEBSTER, 2006). Essa técnica possui a vantagem de ser rápida, eficiente e permitir o contato íntimo entre a amostra e o solvente. Alguns parâmetros podem ser modificados para encontrar a melhor condição de extração, dentre eles: tempo e potência de irradiação, número de extrações, temperatura, quantidade de amostra e solvente (ALTEMIMI et al., 2016; POREVSKY; RUIZ, 2014).

Nos últimos anos, a extração ultrassônica tem sido utilizado com sucesso na extração de determinadas classes de compostos semivoláteis, sobretudo para os HPAs, em amostras de materiais particulados, solos e biochars (CHEN et al., 2015; FERNANDES; BROOKS, 2003; KRUGLY et al., 2014; WU et al., 2013). Os biochars são materiais sólidos que apresentam certa similaridade físico-química com o carvão hidrotérmico, já que ambos são produtos resultantes da conversão termoquímica de biomassas, apresentam alta concentração de

carbono, baixa polaridade e têm capacidade em reter compostos hidrofóbicos em sua superfície (HIGASHIKAWA et al., 2013).

2.5. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOC): DEFINIÇÃO E OCORRÊNCIA

Os compostos orgânicos voláteis (VOC, do inglês “*Volatile Organic Compounds*”) são substâncias que apresentam pressões de vapor elevadas, ou seja, em condições de temperatura e pressões ambiente, possuem extrema facilidade de passar para a fase de vapor ou gasosa da matéria e serem transportados para a atmosfera (AQUINO, 2006). De acordo com Atkinson e Arey (2003), os VOC podem se originar de fontes biogênicas (emissões dos seres vivos) ou antropogênicas (emissões das atividades humanas), e até mesmo a partir de reações entre os compostos presentes na própria atmosfera. Entre os principais VOC que são emitidos via fonte biogênica, destacam-se compostos das classes dos isoprenoides, alcanos, alcenos, álcoois, ésteres, éteres, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos (KESSELMEIER; STAUDT, 1999). Dentre as principais atividades humanas que contribuem para a emissão antropogênica dos VOC estão o uso de veículos automotores, com a queima de combustíveis (sobretudo a gasolina), aterros sanitários, refinarias, atividades industriais e o uso de solventes (ATKINSON; AREY, 2003).

A pirólise de biomassas, tais como os resíduos agrícolas, é uma atividade humana onde também ocorre a formação dos VOC, os quais são obtidos como co-produtos, junto ao biochar, onde permanecem adsorvidos (DUTTA; KWON; BHATTACHARYA, 2017). O processo de adsorção de VOC ao biochar e outros materiais carbonáceos têm sido avaliado como tecnologia de tratamento na purificação de gases (ZHANG et al., 2017). A adsorção de VOC nesses materiais é favorecida pelas características físico-químicas (elevada área superficial, estrutura altamente porosa e alta capacidade de adsorção), o que permite o controle e reaproveitamento desses compostos. Além das propriedades do adsorvente, as propriedades do adsorbato (estrutura molecular, ponto de ebulição e polaridade) e as condições em que é realizada a adsorção (temperatura e umidade) também influenciam a adsorção de VOC nos materiais utilizados (ZHANG et al., 2017). Bernardo et al. (2010) detectaram a presença de alguns contaminantes orgânicos da classe de VOC (hidrocarbonetos aromáticos e alquilfenóis) em biochars produzidos a partir da co-pirólise de diferentes resíduos, tais como plásticos, pinus e pneus. Do mesmo modo, Spokas e colaboradores (2011) fizeram uma análise qualitativa dos tipos de VOC gerados em 70 biochars produzidos a partir

de diferentes processos termoquímicos e de diferentes biomassas, para avaliar a influência desses parâmetros sobre a formação de tais compostos nos produtos (biochar e carvão hidrotérmico). Foram determinados cerca de 140 VOC diferentes, destacando-se os processos de carbonização hidrotérmica e pirólise rápida como aqueles em que foram obtidos os maiores números de VOC sorvidos. Além disso, os autores verificaram que a temperatura do processo de pirólise foi capaz de influenciar o padrão de compostos voláteis obtidos, sendo que em menores temperaturas (<350 °C) compostos como aldeídos, furanos e cetonas foram identificados. Já em temperaturas maiores (>350 °C), houve predominância de compostos aromáticos e hidrocarbonetos de cadeia longa (SPOKAS et al., 2011).

No trabalho desenvolvido por Becker et al. (2013), alguns autores investigaram a relação entre os padrões de VOC obtidos na carbonização hidrotérmica de diferentes tipos de biomassas (palha de trigo, resíduo de digestor anaeróbico, madeira de álamo, massaranduba, garapa e pinheiro), em diferentes temperaturas (190 °C, 230 °C, 250 °C e 270 °C), utilizando a técnica de cromatografia em fase gasosa com headspace associada à espectrometria de massas para a separação e identificação de VOC. Os autores identificaram uma variedade de compostos voláteis, compreendendo derivados benzênicos, fenólicos, furânicos e compostos das classes dos aldeídos e cetonas, havendo dependência com o tipo de biomassa e a temperatura de carbonização utilizada, destacando-se os carvões obtidos a 270 °C com as maiores quantidades de VOC (2.000 – 16.000 µg/g de carvão). Alguns VOC encontrados em biochars e carvões hidrotérmicos, tais como fenóis, benzofuranos e isopropilbenzeno podem implicar em efeitos adversos para a comunidade microbiana do solo, inibindo o crescimento de alguns microorganismos, e também para as plantas (BECKER et al., 2013; DUTTA; KWON; BHATTACHARYA, 2017; SUN et al., 2015). Apesar disso, segundo Ghidotti et al. (2017) nem sempre os efeitos adversos estão associados com a contaminação de biochars por VOC, já que esses autores, após a aplicação do biochar que continha a maior quantidade de VOC, não constataram nenhuma inibição da germinação em sementes de agrião.

Assim, para uma aplicação segura do carvão hidrotérmico como condicionante de solos e também a destinação mais adequada da água de processo obtida é fundamental realizar a identificação dos tipos de VOC gerados sobre esses materiais, avaliando os efeitos provocados pelo uso de cada biomassa no processo CHT, assim como a relação com os parâmetros do processo (tempo, temperatura e adição de ácido).

2.6. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Para a extração de VOC em matrizes sólidas e líquidas foram desenvolvidos alguns métodos, os quais se baseiam na volatilização dos analitos, através do aquecimento da amostra durante um determinado período de tempo. Assim, os analitos estando na fase de vapor, podem ser carregados até a coluna cromatográfica, onde é realizada a separação e então, com alguma técnica de detecção, é feita a identificação ou quantificação dos mesmos.

Na área ambiental, o método de extração mais usado é o equilíbrio por *headspace* (HS), aplicável para matrizes líquidas e sólidas cujos analitos possuam alta volatilidade e possam ser removidos com facilidade da amostra (USEPA, 2014). Além disso, esse método tem sido empregado recentemente na análise de VOC em biochars, lixiviados de biochar (BERNARDO et al., 2010; SPOKAS et al., 2011), e em carvões hidrotérmicos (WANG; LI; CHANG, 2016), e quando associado à cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas (HS-GC-MS, do inglês “*headspace-gas chromatography-mass spectrometry*”), proporciona rapidez e simplicidade para identificar os VOC adsorvidos nos materiais. A extração de VOC ocorre por meio do aquecimento de vials contendo o material (sólido ou líquido), durante um intervalo de tempo para ocorrer o equilíbrio entre a amostra e o *headspace* (espaço acima da amostra contendo ar). Decorrido esse período, um volume do *headspace* é coletado com uma seringa, e injetado diretamente na coluna cromatográfica. O método de extração por *headspace*, no modo estático (S-HS), além de ser rápido, simples e confiável, também possibilita a automatização do processo (BICCHI et al., 2008; CANELA; MUEHLEISEN, 2000). Entretanto, muitas vezes as amostras não liberam quantidades significativas de VOC para o *headspace*, o que torna necessário a concentração por meio de outras técnicas, utilizando fibras constituídas por materiais poliméricos ou resinas para a sorção e adsorção desses compostos.

Assim, buscando superar a limitação do *headspace* estático, foi desenvolvido o método de microextração em fase sólida (SPME, do inglês “*solid phase microextraction*”). A extração por SPME consiste em inserir uma fibra com propriedades adsorventes no *headspace* de vials contendo a amostra (sólida ou líquida). Numa primeira etapa, os vials são aquecidos para favorecer o deslocamento dos VOC para o *headspace* da amostra, e assim estabelecer um equilíbrio de partição dos analitos entre a matriz da amostra e o revestimento da fibra (1ª etapa). Decorrida a sorção dos VOC sobre a fibra, a mesma então é recolhida e levada para o injetor da coluna cromatográfica de um GC ou GC-MS, onde ocorre a dessorção dos analitos

(2ª etapa), já que são aplicadas altas temperaturas (BORTOLUZZI, 2007; VALENTE; AUGUSTO, 2000). A fibra de SPME é composta por um bastão de fibra óptica, de sílica fundida, revestido por um filme fino de material polimérico (PDMS – polidimetilsiloxano, DVB – divinilbenzeno, PA – poliacrilato) ou de um sólido adsorvente (Carboxen – carvão ativo microparticulado), sendo a fibra protegida no interior de uma seringa hipodérmica, no momento do transporte da seringa ao cromatógrafo, enquanto ela é exposta nas etapas de sorção (no interior dos vials) e dessorção (no injetor do cromatógrafo) (VALENTE; AUGUSTO, 2000).

De acordo com Valente e Augusto (2000), esse método é muito utilizado como preparo de amostra para a cromatografia gasosa, já que além de dispensar o uso de solventes, é um procedimento que detêm alto poder de concentração, pode ser aplicado a diversos analitos e facilita o transporte do material extraído para o cromatógrafo a gás. Bortoluzzi (2007) afirma que esse método, quando associado à amostragem *headspace*, permite a proteção da fibra da contaminação de não-voláteis oriundos da matriz da amostra. No entanto, o método SPME também possui algumas limitações que podem interferir na extração de VOC, devido à resistência na transferência de massas (VALENTE; AUGUSTO, 2000). Para otimizar a extração SPME, alguns parâmetros devem ser ajustados, sendo fundamentais para o desenvolvimento do método, a escolha da temperatura e do tempo de extração além do material da fibra (BORTOLUZZI, 2007; HIGASHIKAWA et al., 2013; SPOKAS et al., 2011).

Vários autores têm utilizado a extração por SPME, para a determinação de VOC em plantas e materiais oriundos de carbonização, tal como os biochars, e em matrizes líquidas, tais como nos lixiviados de biochars. Higashikawa e colaboradores (2013) realizaram a extração SPME em diferentes tipos de matrizes (solos, resíduos orgânicos e biochars), variando as fibras utilizadas (poliacrilato-PAC, polidimetilsiloxano-PDMS e DVB/CAR/PDMS- divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano), além dos parâmetros operacionais, como a temperatura de dessorção, o tempo e a temperatura de exposição da fibra, de modo a avaliar a performance da SPME e encontrar as condições ideais para a extração. A fibra de três fases (DVB/CAR/PDMS) apresentou o melhor desempenho entre as fibras estudadas por esses autores. Nesse estudo, também foi observado que o biochar afeta a extração de compostos não-polares (alquilbenzenos, terpenos e hidrocarbonetos alifáticos), retendo fortemente esses compostos em superfície. Rombola e colaboradores (2015) desenvolveram um método de SPME que permitiu a identificação de compostos orgânicos em biochar produzido a partir de resíduos de aves, dentre os quais se destacam os ácidos graxos

voláteis e compostos nitrogenados. A extração foi realizada utilizando a fibra Carboxen-PDMS, exposta ao *headspace* da amostra à temperatura de 150 °C, durante um período de 30 minutos. Gale et al. (2016) realizaram a extração de VOC em biochars e lixiviados desses biochars, utilizando a mesma fibra e condições que Rombola e colaboradores (2015). Através desse procedimento, foram detectados principalmente compostos polares, tais como ácidos carboxílicos de cadeia curta (ácido acético, ácido butírico e ácido benzoico) e compostos fenólicos (2,4-di-tert-butilfenol) nas amostras de biochar e de lixiviado.

2.7. IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS)

A cromatografia gasosa (GC, do inglês “*Gas chromatography*”) é uma técnica analítica utilizada para a separação de compostos orgânicos que estão em fase gasosa ou são relativamente voláteis, e que possuem estabilidade térmica (SKOOG et al., 2013). O princípio dessa técnica é a distribuição dos compostos de uma amostra entre a fase estacionária (sólida ou líquida) e a fase móvel (gasosa) pelos processos físico-químicos de adsorção ou partição, que vai depender das propriedades físico-químicas do analito e do tipo de fase estacionária utilizada (SKOOG et al., 2013). Para que a amostra seja analisada, é necessário que ocorra a sua volatilização no injetor, através da aplicação de temperaturas elevadas. Após a injeção da amostra, é possível separar os compostos por meio da diferença de volatilidade entre eles controlando a temperatura da coluna e de acordo com a afinidade dos compostos com a coluna (EWING, 1972). Desse modo, a tendência de cada composto em se volatilizar e sua interação com a fase estacionária determinam o tempo de retenção do composto pela coluna, e dessa forma ocorre a separação analítica (EWING, 1972). Os compostos alcançam o final da coluna cromatográfica em tempos distintos, onde são detectados e quantificados pelo detector ou analisador mais conveniente. Uma das principais vantagens em se utilizar a cromatografia gasosa é seu alto poder de resolução, que permite a análise de dezenas de substâncias ao mesmo tempo (SKOOG et al., 2013). Além disso, possui elevada sensibilidade, o que possibilita, dependendo da substância e do analisador utilizado, a detecção de até 10^{-12} g, e torna possível trabalhar com pequenos volumes de amostra (0,1 a 5 μ L), sendo utilizada principalmente em análises quantitativas e semi-quantitativas (EWING, 1972). Entretanto, é necessário que a amostra esteja livre de interferentes, tal como água e compostos inorgânicos,

para evitar a contaminação de coluna cromatográfica, o que torna algumas vezes a etapa do preparo de amostra um pouco longa e complexa (BONATO, 1997; STRELAU, 2006).

O detector a ser utilizado na cromatografia em fase gasosa deve possuir algumas características para que a análise das amostras seja realizada da forma mais adequada, dentre elas sensibilidade, seletividade, linearidade e baixo nível de ruído. Embora, na prática, dificilmente um detector reúna todas essas características, é fundamental que pelo menos seja o mais conveniente ao tipo de análise realizada (BONATO, 1997). Os sistemas de detecção mais utilizados junto à cromatografia em fase gasosa são: ionização de chama (FID, do inglês “*flame ionization detector*”), detector por condutividade térmica (TCD, do inglês “*thermal conductivity detector*”) e o espectrômetro de massas (MS, do inglês “*mass spectrometer*”).

Na cromatografia em fase gasosa, o FID é o mais usado para a análise de amostras orgânicas, por apresentar elevada sensibilidade ($\sim 10^{-13}$ g/s), largo intervalo de linearidade ($\sim 10^7$) e baixo nível de ruído. Apesar disso, uma desvantagem é causar a destruição da amostra (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). O TCD é outro detector que também possui ampla aplicação, apresentando simplicidade, larga faixa dinâmica linear ($\sim 10^5$) e caráter não-destrutivo, o que permite a coleta dos compostos após a detecção. Entretanto, devido à baixa sensibilidade apresentada, o seu uso não é recomendado para colunas capilares, já que apenas quantidades pequenas de amostra podem ser inseridas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Já o sistema de detecção por espectrometria de massas, tem sido utilizado principalmente em interface com colunas cromatográficas do tipo capilar, já que a vazão baixa dessas colunas permite a ligação da saída da coluna diretamente à câmara de ionização do espectrômetro de massas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002), onde os compostos orgânicos que foram separados na coluna sofrem ionização (eletrônica ou química) e/ou fragmentação. Depois de adquirir carga, os fragmentos gerados e os seus precursores são acelerados em direção ao analisador de massas, devido a um campo eletromagnético aplicado. Durante o percurso, cada fragmento percorre uma trajetória única e leva um tempo distinto para atingir a eletrofotomultiplicadora, dependendo da diferença das massas, ou mais propriamente dito, da relação massa/carga (m/z) dos fragmentos gerados, e então uma corrente elétrica é gerada, sendo convertida em um sinal que será interpretado por um sistema de aquisição de dados (SNEDDON; MASURAM; RICHERT, 2007). As vantagens desse sistema é a possibilidade de se obter a informação estrutural detalhada da maioria dos compostos orgânicos presentes em uma mistura complexa, permitindo assim a identificação. Além disso, como o analisador de massas opera no vácuo, a análise pode ser realizada sem interferentes (SNEDDON; MASURAM; RICHERT, 2007).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando a cromatografia em fase gasosa para a identificação e quantificação de compostos orgânicos em diversas matrizes ambientais (BECKER et al., 2013; MONIRUZZAMAN et al., 2014; POERSCHMANN et al., 2015b; POERSCHMANN; WEINER; BASKYR, 2013; SPOKAS et al., 2011; STRELAU, DE MENDONÇA; CASTILHOS JR.; MADUREIRA, 2009; ZHENG et al., 2016). Alguns desses trabalhos utilizaram essa técnica para analisar os compostos orgânicos semivoláteis e/ou voláteis em produtos obtidos a partir de processos de conversão termoquímica dos mais diferentes tipos de biomassas, seja pela pirólise (SPOKAS et al., 2011) ou carbonização hidrotérmica (BECKER et al., 2013), utilizando a espectrometria de massas como técnica de detecção.

Spokas e colaboradores (2011) realizaram um estudo comparativo entre as diversas tecnologias de conversão termoquímica que existem e determinaram os compostos orgânicos voláteis que eram sorvidos ao biochar ou carvão hidrotérmico produzidos, utilizando a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS, do inglês “*Gas chromatography-mass spectrometry*”). Becker e colaboradores (2013) utilizaram GC-MS para a determinação da natureza e a concentração de compostos orgânicos voláteis que foram encontrados nos materiais obtidos da carbonização hidrotérmica de alguns tipos de biomassas, tendo relatado a presença de uma série de compostos benzênicos, furânicos, fenólicos, além de aldeídos e cetonas. Ambos os estudos foram realizados com a finalidade de investigar os compostos originados, de forma a compreender os efeitos gerados pela aplicação desses materiais no solo, seja positivos ou negativos. Além disso, os autores concluíram haver uma relação entre os parâmetros de produção do material (temperatura, tecnologia de conversão) com os padrões de compostos formados. Por outro lado, Becker e colaboradores (2013) também encontraram uma dependência desses compostos com o tipo de biomassa carbonizada.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar os compostos orgânicos semivoláteis e voláteis presentes nas frações sólida (carvão hidrotérmico) e líquida (água de processo) produzidas após a carbonização hidrotérmica dos subprodutos bagaço de cana e vinhaça.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Preparo de diferentes carvões hidrotérmicos e águas de processo a partir da CHT de bagaço de cana, vinhaça, da mistura de bagaço de cana e vinhaça, na ausência ou presença de ácido fosfórico, a uma temperatura fixa de 230 °C e tempo de reação de 13h;
- b) Preparo de diferentes carvões hidrotérmicos e águas de processo a partir da mistura de bagaço de cana e vinhaça, em duas temperaturas (180 e 230 °C), em dois tempos de reação (13 e 40 h) e duas porcentagens de adição de ácido fosfórico no meio reacional (1 e 4% v/v);
- c) Uso do planejamento experimental fatorial para determinar as melhores condições de extração dos compostos orgânicos semivoláteis e voláteis das amostras de carvão hidrotérmico e água de processo;
- d) Identificação de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis presentes no carvão hidrotérmico e na água de processo por meio de GC-MS;

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. COLETA DE VINHAÇA E BAGAÇO DE CANA

As biomassas utilizadas neste trabalho (bagaço de cana e a vinhaça) foram fornecidas por uma indústria sucroenergética, instalada na região de São José do Rio Preto – SP. A vinhaça foi armazenada em galões plásticos de 20 L, sendo armazenada em congelador. O bagaço de cana foi seco em temperatura ambiente, homogeneizado manualmente, triturado em triturador forrageiro (Trapp, TRF 400), peneirado (Granutest, malha de 0,5 mm) e armazenado em recipientes plásticos.

4.2. MATERIAIS E REAGENTES EMPREGADOS

Os reagentes e solventes que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho, nas etapas de carbonização hidrotérmica ou extração dos compostos orgânicos, estão discriminados a seguir:

- Ácido Fosfórico Concentrado, 85% de pureza, Synth;
- n-Hexano, 95% de pureza, Tedia;

- Diclorometano, 95% de pureza, Macron;
- Acetona, 99% de pureza, J.T.Baker;
- Sulfato de sódio anidro, 99% de pureza, Sigma;
- n-Butanol, 99% de pureza, Sigma;

Os materiais utilizados no armazenamento das amostras de carvão hidrotérmico e água de processo, bem como as vidrarias utilizadas nos procedimentos de preparo de amostra foram submetidos ao procedimento de descontaminação para compostos orgânicos semivoláteis e voláteis, recomendado pelo Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011). Inicialmente, as vidrarias foram lavadas em água corrente quente para retirar a sujeira grosseira. Em seguida, foi adicionado detergente alcalino (Extran, 0,5% v/v) e lavado com esponja de limpeza ou gaspilhão. As vidrarias foram enxaguadas abundantemente com água quente da torneira e depois com água deionizada. Depois da lavagem, as vidrarias foram envolvidas com papel alumínio e colocadas em forno mufla a 300 °C, permanecendo por no mínimo 8 horas nessa condição. Após o procedimento, as vidrarias foram conservadas em local protegido da luz, poeira e umidade.

4.3. PREPARO DO CARVÃO HIDROTÉRMICO E DA ÁGUA DE PROCESSO A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

Foram conduzidas diferentes reações de carbonização hidrotérmica utilizando as biomassas individuais bagaço de cana e vinhaça, e também com a mistura das biomassas, com adição de 4 % (v/v) ou não de ácido fosfórico, a uma temperatura de 230 °C e tempo de reação de 13 h fixos em todas as reações (MELO et al., 2017). Na Tabela 1 estão em detalhes as condições empregadas nas 6 primeiras reações de CHT feitas com o objetivo de avaliar principalmente a influência que cada biomassa, juntamente com ácido fosfórico, exerce na composição final do carvão hidrotérmico e da água de processo produzidos.

Em seguida, novas 6 reações de carbonização hidrotérmica foram conduzidas utilizando a mistura de bagaço de cana, vinhaça e ácido fosfórico, na proporção fixa de 1:20 (bagaço de cana:vinhaça), em diferentes condições de temperatura de reação, tempo de reação e porcentagem de adição de ácido (MELO et al., 2017). Na Tabela 2 estão as condições empregadas nas 6 reações de CHT feitas com o objetivo de avaliar como as mudanças no processo de CHT alteram a composição final do carvão hidrotérmico e da água de processo.

As reações de CHT foram feitas utilizando um reator de fabricação própria, constituído por um copo de teflon (Figura 6a) e revestimento de aço inox (Figura 6b). O copo de teflon tem a capacidade para comportar o volume total de 600 mL, mas como medida de segurança foi utilizada apenas 2/3 desta capacidade, portanto um volume final de 400 mL, considerando a mistura de bagaço de cana, vinhaça e ácido fosfórico. O reator foi preenchido com as biomassas, de acordo com as condições apresentadas nas Tabelas 1 e 2, e o pH de cada condição foi medido com auxílio de um pHmetro de bancada (Marconi, MA PA 200). O reator foi fechado e, em seguida, submetido ao aquecimento em forno mufla (Marconi, MA 385) até a temperatura desejada. Atingida a temperatura, o tempo começava a ser contabilizado, permanecendo durante o período de tempo desejado.

Tabela 1. Condições utilizadas no preparo do carvão hidrotérmico e da água de processo a partir da CHT do bagaço de cana e vinhaça, na presença ou não de ácido fosfórico.

Reação	Massa de Bagaço de cana (g)	Volume de Vinhaça (mL)	Volume de Ácido (mL)
<i>B</i>	20,0	*	*
<i>B + A</i>	19,2	*	16,0
<i>V</i>	*	400	*
<i>V + A</i>	*	384	16,0
<i>B + V</i>	20,0	400	*
<i>B + V + A</i>	19,2	384	16,0

Nota: B – Bagaço de cana; V- Vinhaça; A - Ácido Fosfórico; * não foi utilizado.

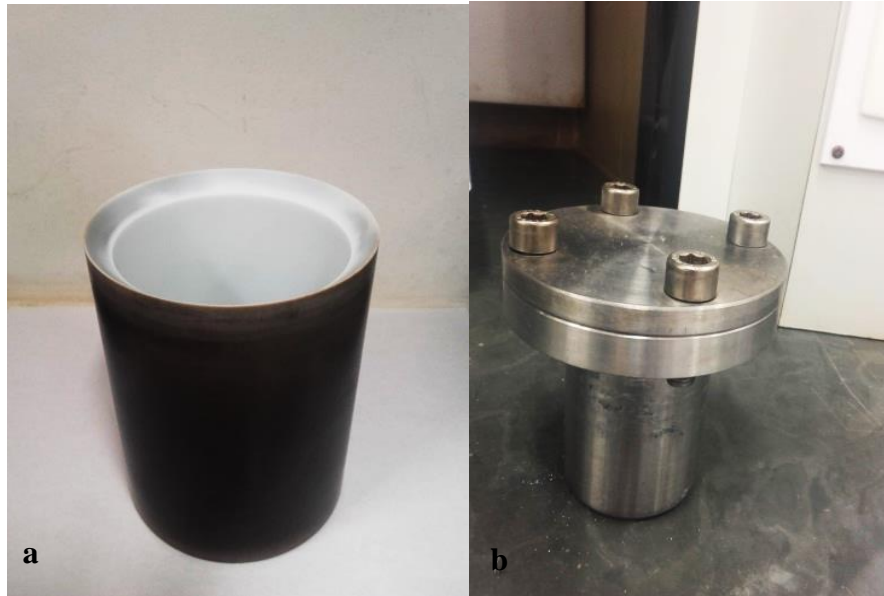
Tabela 2. Condições de temperatura, tempo de reação e porcentagem de adição do ácido fosfórico utilizado nas reações de carbonização hidrotérmica da mistura de bagaço de cana e vinhaça.

Condição	Temperatura (°C)	Tempo de reação (horas)	% de adição de Ácido (v/v)
180-13-1	180	13	1,00
180-40-1	180	40	1,00
180-13-4	180	13	4,00
230-13-4	230	13	4,00
230-40-1	230	40	1,00
230-40-4	230	40	4,00

Após transcorrido o tempo de reação, o reator foi retirado do forno mufla e disposto em um ambiente ventilado para ocorrer o resfriamento até temperatura ambiente. Após esse

período, procedeu-se então com a abertura do reator e a medição do pH novamente pós-carbonização. O carvão hidrotérmico e a água de processo foram separados em cada uma das reações, por filtração sob pressão reduzida, utilizando papel de filtro qualitativo.

Figura 6. a) Copo de teflon b) revestimento de ácido inoxidável utilizado para acondicionar o copo de teflon.



A água de processo teve seu volume e pH medidos, sendo armazenada em frascos de vidro âmbar previamente descontaminados e conservada em geladeira para a etapa seguinte, extração e análise de compostos orgânicos semivoláteis. Foi realizada também a determinação de carbono orgânico total (TOC) nas amostras de água de processo obtidas para todas as condições de carbonização, por meio de um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, TOC-VCSN). Após a coleta da fração líquida, foi realizada a lavagem do carvão hidrotérmico com água deionizada até pH constante (3,3–5,0). O carvão hidrotérmico foi transferido para cápsulas de porcelana, e mantido em dessecador até secagem. Em seguida, o material foi macerado, pesado e transferido para frascos de vidro âmbar previamente descontaminados e foi conservado em geladeira.

Antes da extração e análise dos compostos orgânicos voláteis ter sido feita, todo o procedimento de carbonização hidrotérmica foi repetido, de modo a garantir que a etapa de extração/análise fosse realizada em um período menor do que 30 dias do preparo do carvão hidrotérmico e da água de processo, conforme recomendado pela EPA para esse tipo de análise EPA 5021A (2014). Após essas novas carbonizações, o carvão hidrotérmico foi transferido para cápsulas de porcelana, e levado à estufa para a secagem na temperatura de 60

°C, durante 48h. Posteriormente, o carvão hidrotérmico foi macerado, pesado e armazenado em vials de cromatografia do tipo *headspace*. As amostras de água de processo também foram armazenadas em vials de cromatografia do tipo *headspace*.

4.4. EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS

4.4.1. Extração de SVOC da água de processo

Os compostos orgânicos semivoláteis foram extraídos da água de processo utilizando o método 3510C EPA (USEPA, 1996b), por extração líquido-líquido (LLE). A amostra de água de processo utilizada para definição das melhores condições de extração foi a 230-13-4 (Tabela 2). Um planejamento experimental do tipo fatorial completo foi feito, a fim de verificar a influência de cada parâmetro utilizado sobre a extração desses compostos, de modo a determinar a condição que resulte na determinação do maior número de compostos presentes na água de processo. Aplicou-se o planejamento fatorial completo do tipo $2^3 + 1$, no qual 3 parâmetros da extração (solvente, tempo de agitação, número de extrações) foram variados em 2 diferentes níveis (-1, 1), com a adição de um ponto central, totalizando 9 experimentos de extração, conforme apresentado na Tabela 3. O software Minitab (versão 17) foi utilizado na elaboração do planejamento experimental. As extrações foram executadas de forma aleatória, de modo a se reduzir qualquer efeito de outros fatores que não sejam os daqueles estudados.

Para cada condição de extração, foram adicionados 60 mL da água de processo e 60 mL do solvente definido no planejamento em um funil de separação de vidro, o qual foi tampado e agitado manualmente pelo período de tempo definido no planejamento experimental, interrompendo-se a intervalos regulares para possibilitar o escape da pressão de vapor gerada. Ao final, o funil foi mantido sob repouso por 10 minutos, permitindo a separação das fases orgânica e aquosa (Figura 7). Esse procedimento foi repetido uma ou duas vezes conforme o número de extrações definidas no planejamento. Ao final de cada extração, coletava-se uma alíquota de 50 mL da fração orgânica em frascos de vidro âmbar descontaminados. O extrato então foi concentrado pela evaporação do solvente em um rotaevaporador giratório, até o volume final aproximado de 5 mL, sendo em seguida esse volume transferido para vials de 1,5 mL, que foram armazenados em geladeira a 4 °C para posterior análise em GC-MS.

Tabela 3. Planejamento experimental fatorial completo utilizado para as extrações de compostos orgânicos semivoláteis na água de processo, utilizando a extração líquido-líquido.

Ordem	Solvente	Tempo de agitação (min)	Número de extrações
APSV-8	Hexano	20	3
APSV-2	Hexano	10	1
APSV-7	Diclorometano	20	3
APSV-9	Diclorometano:Hexano (1:1)	15	2
APSV-6	Hexano	10	3
APSV-1	Diclorometano	10	1
APSV-3	Diclorometano	20	1
APSV-4	Hexano	20	1
APSV-5	Diclorometano	10	3

Figura 7. Funil de decantação apresentando a fase aquosa (acima) e fase orgânica (abaixo).



4.4.2. Extração de SVOC do carvão hidrotérmico

Os compostos orgânicos semivoláteis foram extraídos da amostra de carvão hidrotérmico de acordo com o método 3550C EPA (USEPA, 2007), por extração ultrassônica. Assim como feito anteriormente para a água de processo, foi inicialmente utilizada a amostra de carvão hidrotérmico obtida na condição 230-13-4 (Tabela 2) para a definição das melhores condições de extração. Um planejamento experimental fatorial completo também foi empregado para verificar a influência de cada parâmetro utilizado sobre a extração desses compostos, de modo a determinar a condição que resulte na extração do maior número de compostos semivoláteis do carvão hidrotérmico. Aplicou-se o planejamento fatorial completo do tipo $2^3 + 1$, no qual 3 parâmetros da extração (solvente, tempo de ultrassom, massa de carvão hidrotérmico) foram variados em 2 diferentes níveis (-1, 1), com a adição de um ponto central (0). O software Minitab foi utilizado na elaboração do planejamento experimental. As condições utilizadas na extração do carvão hidrotérmico estão indicadas na Tabela 4. As

extrações foram executadas de forma aleatória, de modo a se reduzir qualquer efeito de outros fatores que não sejam os daqueles estudados.

Para cada condição de extração, foram adicionados a um béquer a massa do carvão hidrotérmico definida pelo planejamento, juntamente com 1 grama de sulfato de sódio anidro, e em seguida adicionou-se uma alíquota de 50 mL de solvente. O béquer contendo a mistura carvão hidrotérmico e solvente, após tampado com papel alumínio, foi disposto no interior de um sonicador (USC-1600A, Unique, 40kHz, 135W) permanecendo sob radiação ultrassônica pelo período de tempo definido no planejamento. Transcorrido o tempo, o extrato foi separado do carvão hidrotérmico, por meio da filtração sob pressão reduzida, utilizando o sistema de filtração para compostos orgânicos (VidroLabor), em membrana de vidro milipore (Merck, 0,70 µm), ambos previamente descontaminados. Em seguida, o extrato foi armazenado em frasco de vidro âmbar previamente descontaminado. Foi realizada a concentração do extrato, pela evaporação do solvente em um rotaevaporador giratório, até o volume final aproximado de 5 mL, sendo em seguida esse volume transferido para vials de 1,5 mL, que foram armazenados em geladeira a 4 °C, para a posterior análise em GC-MS.

Tabela 4. Planejamento experimental para as extrações de compostos orgânicos semivoláteis no carvão hidrotérmico, utilizando extração por ultrassom.

Ordem	Solvente	Tempo de extração (min)	Massa de carvão hidrotérmico (g)
<i>CHSV-9</i>	Acetona:hexano (1:1)	60	2
<i>CHSV-7</i>	Acetona	80	3
<i>CHSV-3</i>	Acetona	80	1
<i>CHSV-5</i>	Acetona	40	3
<i>CHSV-1</i>	Acetona	40	1
<i>CHSV-2</i>	Hexano	40	1
<i>CHSV-4</i>	Hexano	80	1
<i>CHSV-8</i>	Hexano	80	3
<i>CHSV-6</i>	Hexano	40	3

4.5. ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS POR GC-MS

As análises dos compostos semivoláteis (SVOC) extraídos da água de processo e do carvão hidrotérmico foram realizadas em um cromatógrafo gasoso acoplado à um detector de massas GC-MS (Agilent, 7890A/5975C). A adaptação do método de análise em GC-MS foi

feito basendo-se em outros trabalhos disponíveis na literatura (HIGASHIKAWA et al., 2013; KUBWABO et al., 2016; LABORIE et al., 2016; ROSSIGNOL et al., 2016). Para a adaptação do método de análise de SVOC em ambas as matrizes estudadas, foram realizadas extrações-teste, sendo estes analisados previamente visando a obtenção do melhor cromatograma para a análise de SVOC. As melhores condições da análise GC-MS que foram obtidas para os extratos das amostras de água de processo e carvão hidrotérmico, após a adaptação dos métodos, estão descritas nas Tabelas 5 e 6, respectivamente. A identificação dos compostos semivoláteis foi realizada utilizando-se a biblioteca NIST 2009 do espectrômetro de massas, por meio da comparação entre os padrões de fragmentação obtidos na análise da amostra desconhecida e os padrões armazenados na biblioteca NIST.

Tabela 5. Condições do GC-MS definidas para a análise de compostos orgânicos semivoláteis dos extratos de água de processo.

<i>Variáveis</i>	<i>Condições de Análise</i>
<i>Tipo de Coluna</i>	coluna capilar HP-5ms (30 m x 0,25 mm)
<i>Fase Móvel (Vazão)</i>	Hélio (1 mL/min)
<i>Fase Estacionária</i>	0,25 µm de espessura, composta por 5 % de fenil e 95% de metilpolissiloxano
<i>Modo de injeção da amostra</i>	Split
<i>Rampa de Aquecimento</i>	60 °C por 4 minutos, 2 °C/min até 150 °C, 150 °C por 1 minuto, 5 °C/min até 280 °C, 280 °C por 5 minutos.
<i>Temperatura do Injetor</i>	280 °C
<i>Temperatura da Linha de Transferência</i>	280 °C
ESPECTRÔMETRO DE MASSAS	
<i>Temperatura da Fonte de Íons</i>	230 °C
<i>Temperatura do Quadrupolo</i>	150 °C
<i>Modo de análise</i>	scan
<i>Faixa de análise</i>	30 a 500 m/z

Tabela 6. Condições do GC-MS definidas para a análise de compostos orgânicos semivoláteis dos extratos de carvão hidrotérmico.

<i>Variáveis</i>	<i>Condições de Análise</i>
<i>Tipo de Coluna</i>	coluna capilar HP-5ms (30 m x 0,25 mm)
<i>Fase Móvel (Vazão)</i>	Hélio (1 mL/min)
<i>Fase Estacionária</i>	0,25 µm de espessura, composta por 5 % de fenil e 95% de metilpolissiloxano
<i>Modo de injeção da amostra</i>	Splitless
<i>Rampa de Aquecimento</i>	60 °C por 4 minutos, 2 °C/min até 100 °C, 100 °C por 5 minutos, 5 °C/min até 200 °C,

	200 °C por 5 minutos, 10 °C/min até 280 °C, 280 °C por 5 minutos.
<i>Temperatura do Injetor</i>	280 °C
<i>Temperatura da Linha de Transferência</i>	280 °C
ESPECTRÔMETRO DE MASSAS	
<i>Temperatura da Fonte de Íons</i>	230 °C
<i>Temperatura do Quadrupolo</i>	150 °C
<i>Modo de análise</i>	scan
<i>Faixa de análise</i>	30 a 500 m/z

4.6. EXTRAÇÃO E ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS POR HS-SPME-GC-MS

A extração de compostos orgânicos voláteis foi realizada em ambas as matrizes, carvão hidrotérmico e água de processo, utilizando-se a técnica HS-SPME (microextração em fase sólida por headspace), adaptando-se o método desenvolvido por Higashikawa et al. (2013). Para realizar a extração, foi utilizada a fibra DVB/CAR/PDMS (divinilbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane) (Supelco™, Sigma Aldrich Co., Germany), com revestimento de 50/30 µm (Figura 8a), mantida no interior de um *holder* (Figura 8b) de amostragem manual. A função do *holder* é proteger a fibra de contaminação, além de controlar a exposição da fibra aos analitos da amostra.

4.6.1. Extração de VOC da água de processo

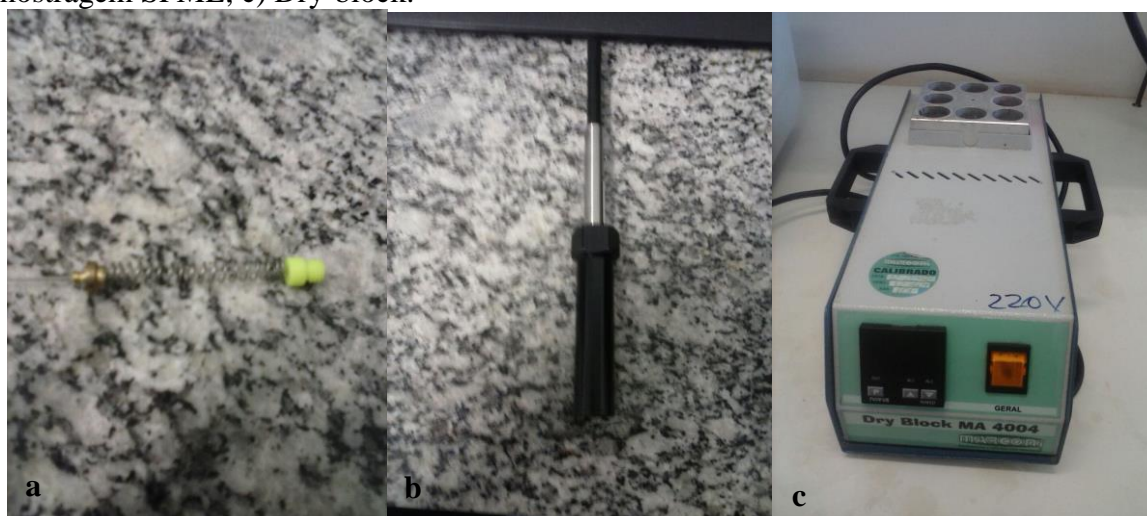
Um planejamento experimental do tipo fatorial completo foi feito, com o objetivo de verificar a influência dos parâmetros da extração (tempo e temperatura de exposição da fibra) sobre o número de compostos voláteis extraídos, e assim determinar a condição que proporcione a determinação do maior número de VOC na água de processo. Para isso, foi aplicado um planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com a adição de um ponto central, totalizando 5 experimentos de extração, conforme apresentado na Tabela 7. O software Minitab (versão 17) foi utilizado na elaboração do planejamento fatorial. As extrações foram executadas de forma aleatória, de modo a se reduzir qualquer efeito externo aos fatores estudados.

Tabela 7. Planejamento fatorial completo utilizado para as extrações de compostos orgânicos voláteis na água de processo, pelo método de HS-SPME.

Ordem	Tempo de exposição (min)	Temperatura de exposição (°C)
APV-1	30	40
APV-2	60	40
APV-5	45	60
APV-3	30	80
APV-4	60	80

Em todas as 5 condições do planejamento experimental foi adicionado para um vial de headspace, uma alíquota de 5 mL da amostra de água de processo e adicionado 25 μ L de n-butanol (0.01 % v/v, Sigma Aldrich Co.) como surrogate. O vial contendo a amostra então foi inserido em Dry-block (MA 4004, Marconi, Figura 8c), onde foi submetido ao aquecimento na temperatura definida no planejamento experimental, durante o período de tempo definido também no planejamento (Tabela 7).

Figura 8. Materiais utilizados na extração HS-SPME. a) Fibra de SPME; b) Holder de amostragem SPME; c) Dry-block.



Durante esse período, com o auxílio de um *holder*, foi realizada a exposição da fibra ao *headspace* do vial, posicionando-se a mesma à distância de 1 cm acima da amostra. Decorrido esse período de tempo, a fibra foi recolhida à parte interna do *holder*, o qual após retirado do vial, foi levado para a injeção manual dos VOC da amostra no GC-MS (Clarus 680, Perkin Elmer). A fibra foi inserida no injetor do cromatógrafo, onde foi exposta à temperatura de 250 °C, durante 1 minuto, para a dessorção térmica dos analitos extraídos da amostra. A análise cromatográfica foi realizada utilizando-se uma coluna Elite-5MS (30 m de comprimento, 250 μ m de espessura, 0.25 mm de diâmetro interno) e hélio como gás de arraste

(1 mL/min), adotando-se a programação de aquecimento de: 40 °C por 4 minutos, 4 °C/min até 100 °C, 2 °C/min até 150 °C, 13 °C/min até 230 °C, permanecendo em 230 °C por 10 minutos, totalizando uma corrida de 60,15 minutos. A determinação dos analitos foi realizada utilizando-se um espectrômetro de massas quadrupolo (Clarus 600T, Perkin Elmer), com a ionização eletrônica no modo positivo (70 eV), na faixa m/z entre 30 e 300, com aquisição de 3 scans/segundo.

A identificação dos picos cromatográficos foi conduzida com auxílio do software TurboMass (versão 5.4.2). Entre cada condição de extração avaliada, a fibra foi submetida ao aquecimento por 30 minutos na temperatura de 250 °C para garantir que nenhum composto volátil tenha ficado remanescente. Além disso, também foram realizados brancos de extração para verificar interferentes do próprio processo de extração ou da fibra utilizada. Uma extração de VOC foi feita para a amostra de vinhaça *in natura*.

4.6.2. Extração de VOC do carvão hidrotérmico

Assim como para a água de processo, foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial completo para a extração de VOC no carvão hidrotérmico, para verificar também a influência dos parâmetros da extração (tempo e temperatura de exposição da fibra) sobre o número de compostos voláteis extraídos dessa matriz, e assim determinar a condição que proporcione a determinação do maior número de VOC no carvão hidrotérmico. Para isso, foi aplicado um planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com a adição de um ponto central, totalizando 5 experimentos de extração, conforme apresentado na Tabela 8. O software Minitab (versão 17) foi utilizado na elaboração do planejamento fatorial. As extrações foram executadas de forma aleatória, de modo a se reduzir qualquer efeito externo aos fatores estudados.

Tabela 8. Planejamento fatorial completo utilizado para as extrações de compostos orgânicos voláteis no carvão hidrotérmico, pelo método HS-SPME.

Ordem	Tempo de exposição (min)	Temperatura de exposição (°C)
CHV-4	60	80
CHV-2	30	80
CHV-1	30	40
CHV-5	45	60
CHV-3	60	40

Em todas as 5 condições do planejamento experimental, foi adicionado para um vial de *headspace*, a quantidade de 1 g da amostra de carvão hidrotérmico e adicionado a alíquota de 25 μL de n-butanol (0.01 % v/v, Sigma Aldrich Co.) como surrogate. Os procedimentos de extração HS-SPME e as condições de análise no GC-MS são idênticos aos do item 4.6.1. Além disso, também foram realizados brancos de extração para verificar os interferentes do próprio processo de extração ou da fibra utilizada. Uma extração de VOC foi feita para a amostra de bagaço de cana *in natura*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

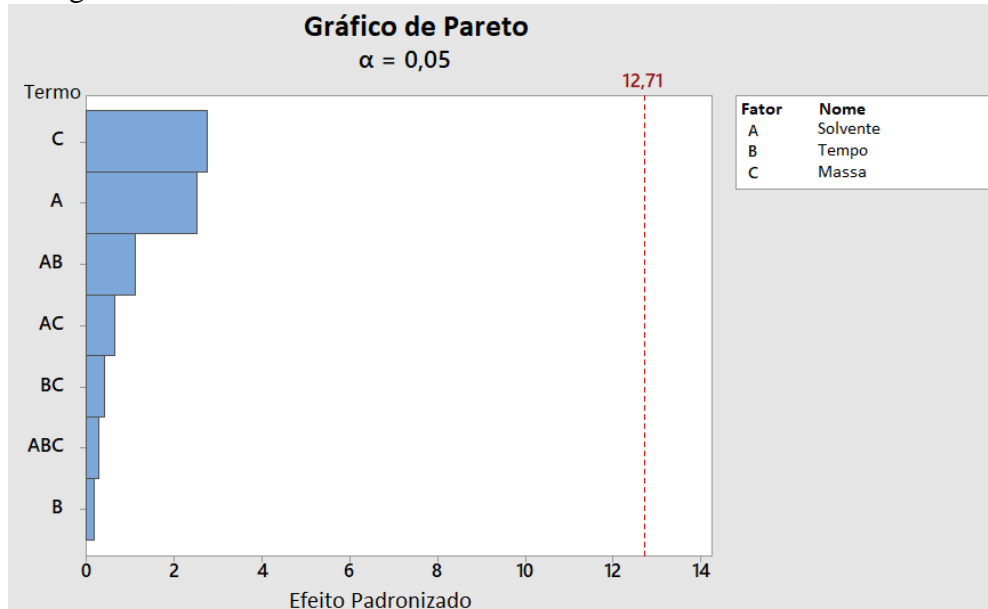
5.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS DO CARVÃO HIDROTÉRMICO

Os extratos obtidos a partir dos 9 procedimentos de extração propostos pelo planejamento experimental (Tabela 4) foram analisados por GC-MS e o maior número de compostos identificados em cada extração foi a resposta escolhida a ser utilizada no tratamento dos dados. Os compostos orgânicos semivoláteis identificados nos 9 extratos obtidos no planejamento experimental gerado para a amostra de carvão hidrotérmico, estão apresentados nas tabelas A.1-A.9 do APÊNDICE A. Foram avaliados, por análise estatística, os efeitos individuais dos parâmetros da extração (solvente-A, tempo-B, massa-C) e da interação entre os efeitos (solvente X tempo-AB, solvente X massa-AC, tempo X massa-BC, solvente X tempo X massa-ABC). Para a análise dos efeitos, foram selecionados os seguintes gráficos: diagrama de Pareto, gráficos dos efeitos principais, gráfico de interação de efeitos e gráfico de contorno.

O diagrama de Pareto é útil na identificação dos parâmetros que apresentam maior significância estatística para a resposta avaliada. Na Figura 9, é apresentado o diagrama de Pareto obtido após a análise das extrações do planejamento experimental. Verifica-se que os parâmetros selecionados (solvente, tempo e massa) não apresentaram um grau elevado de significância (Efeito <12,71), o que pode indicar que os parâmetros, nos níveis utilizados, não foram tão determinantes para a variabilidade da resposta (número de compostos extraídos). Embora nenhum parâmetro tenha influenciado de modo estatisticamente significativo na resposta, é possível inferir do diagrama de Pareto que os parâmetros massa de carvão

hidrotérmico e solvente demonstraram os maiores efeitos para o processo de extração realizado.

Figura 9. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento experimental da extração de compostos orgânicos semivoláteis na amostra de carvão hidrotérmico.

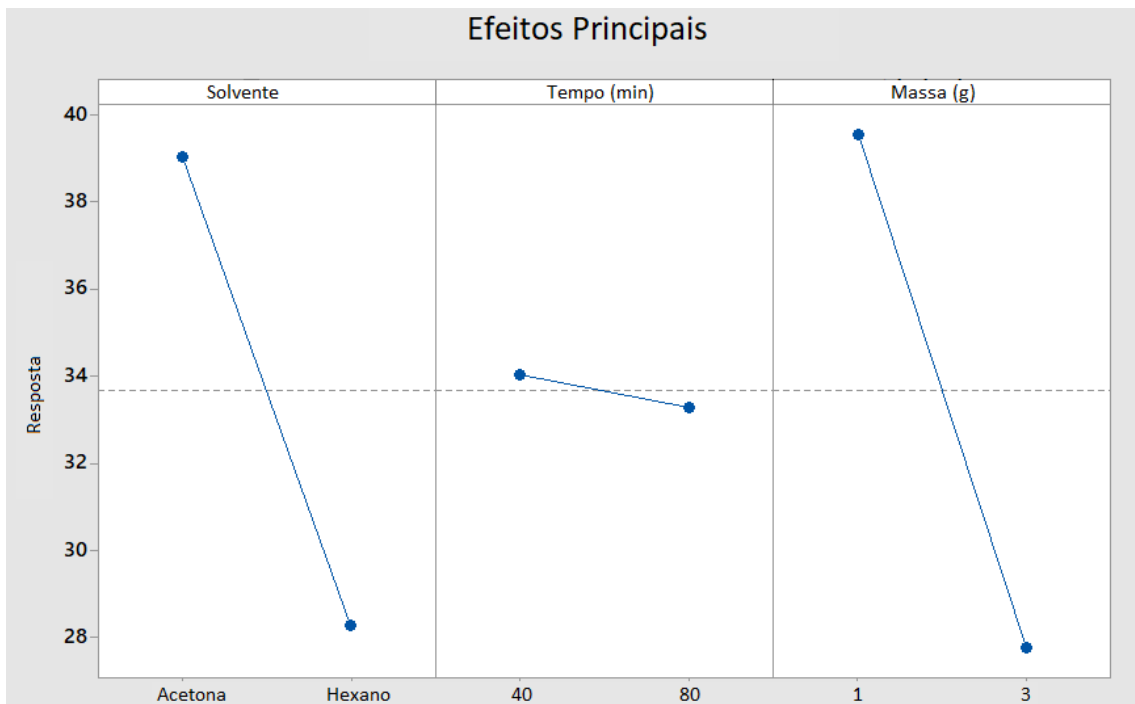


Na Figura 10, são apresentados os gráficos dos efeitos principais individuais de cada parâmetro da extração sobre o número de compostos obtidos. Os níveis maiores para os parâmetros solvente (hexano) e massa de carvão (3,0g) resultaram em efeitos negativos sobre a resposta, ou seja, provocaram a redução do número de compostos obtidos na extração. Assim, as melhores condições foram obtidas nos níveis menores, utilizando acetona como solvente e 1 grama de carvão hidrotérmico no processo de extração. Por outro lado, os níveis do parâmetro tempo não diferiram entre si quanto à influência sobre a resposta.

Foram analisadas também as interações dos parâmetros, tanto os de segunda ordem (solvente X tempo; solvente X massa; tempo X massa) quanto os de terceira ordem (solventes X tempo X massa), quanto ao efeito provocado sobre a resposta (Figura 11). A interação dos parâmetros solvente X tempo provocou influência negativa sobre a resposta, para ambos os níveis de tempo. Entretanto, foi verificado que para o hexano, o aumento no tempo resultou em maior número de compostos, comportamento oposto quando o solvente utilizado era a acetona. A interação solvente X massa apresentou influência negativa em ambos os níveis de massa variados, embora o efeito tenha sido mais significativo para o nível menor, 1 grama de carvão hidrotérmico. Além disso, o uso de maiores quantidades de carvão hidrotérmico provocou a diminuição da resposta para o solvente acetona. A interação tempo X massa

apresentou um comportamento oposto para os dois níveis de massa, ao variar o tempo. O aumento do tempo de extração para o nível menor do parâmetro massa (1 grama de carvão hidrotérmico) resulta em diminuição do número de compostos extraídos, enquanto isso, o oposto se dá para o nível maior (3 gramas de carvão hidrotérmico), tendo o tempo um efeito positivo nessa condição.

Figura 10. Gráfico dos efeitos principais de cada parâmetro avaliado na extração de compostos orgânicos semivoláteis na amostra de carvão hidrotérmico.



A Figura 12 apresenta o gráfico de contorno para a extração de compostos orgânicos semivoláteis a partir do carvão hidrotérmico. Nesse gráfico, são mostradas as regiões onde são obtidas as melhores respostas, ou seja, o maior número de compostos semivoláteis extraídos para cada interação estudada (tempo X solvente; massa X solvente; massa X tempo), sendo representadas pela coloração de maior intensidade (verde escuro), enquanto as regiões de coloração de menor intensidade (verde claro), são atribuídas às menores respostas obtidas. A partir da análise da Figura 6 podem ser verificadas as condições que produziram as melhores respostas (maior número de compostos semivoláteis extraídos), sendo estas observadas para os menores níveis avaliados em cada parâmetro, ou seja, no tempo de 40 minutos, massa de 1 grama de carvão hidrotérmico e utilizando o solvente acetona.

Figura 11. Gráficos da interação dos efeitos, de segunda e terceira ordem, dos parâmetros avaliados na extração de compostos orgânicos semivoláteis a partir do carvão hidrotérmico.

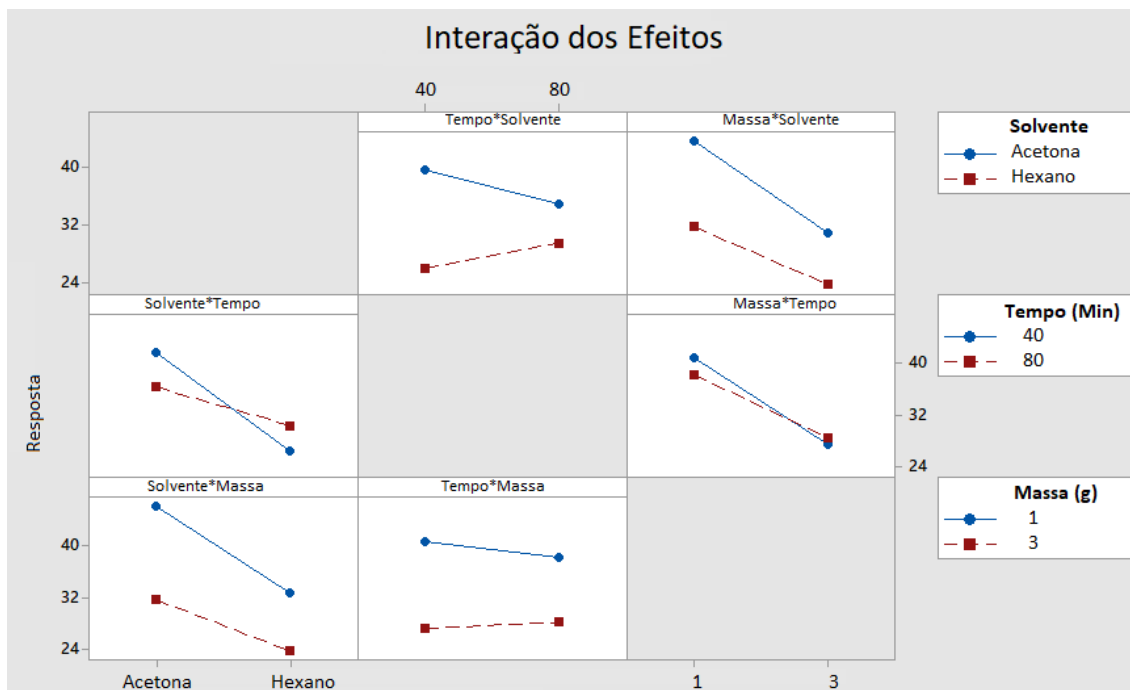
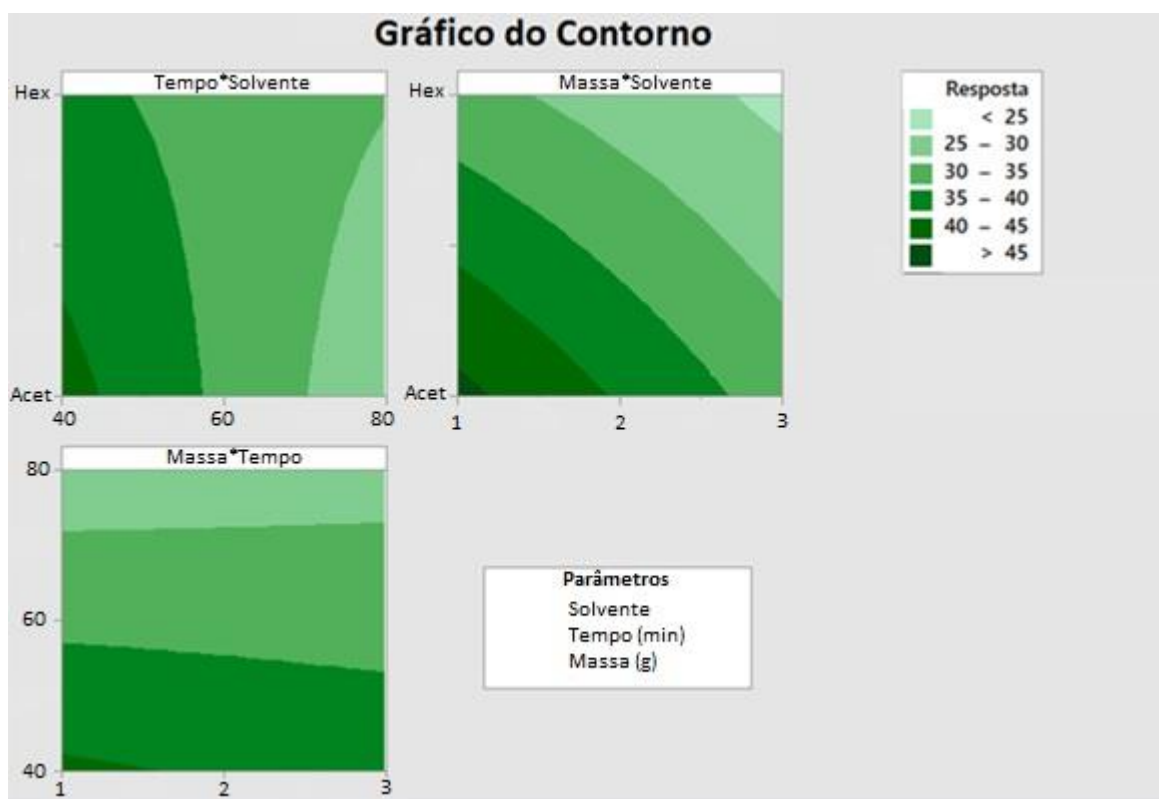


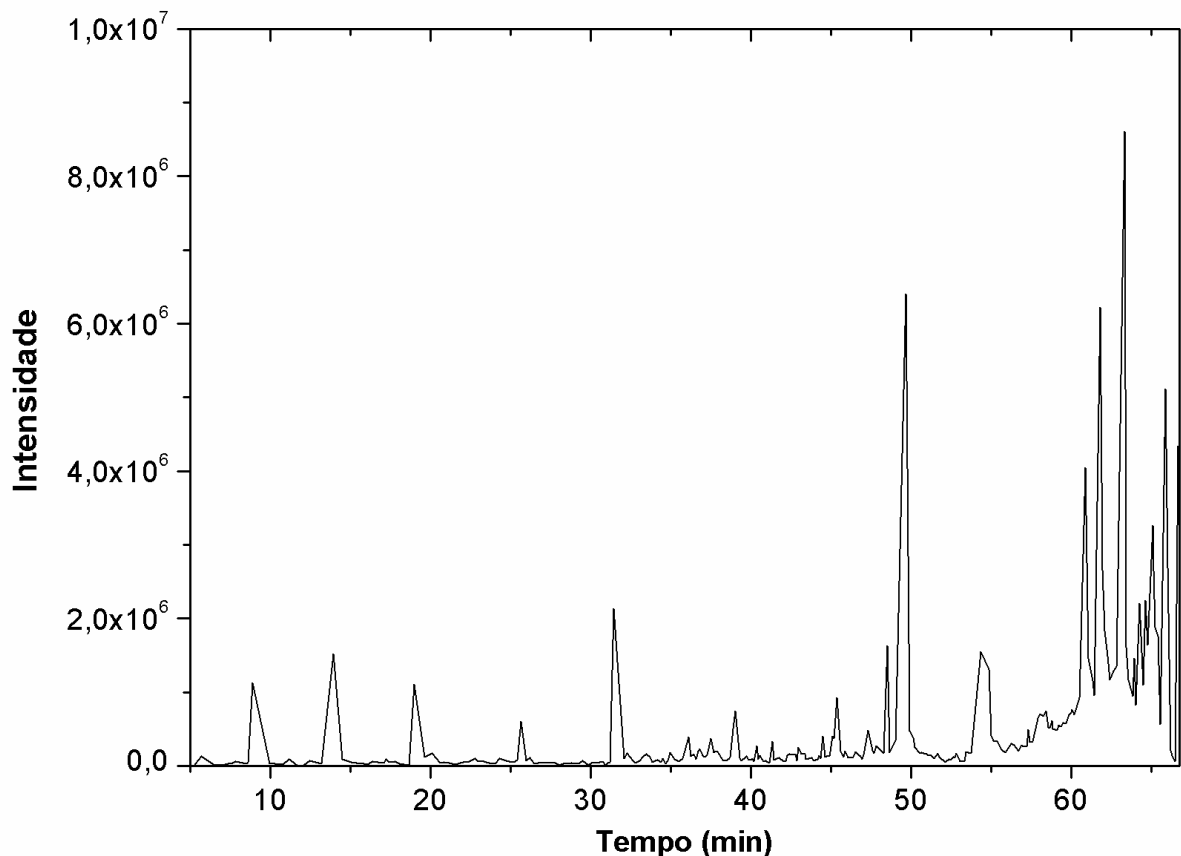
Figura 12. Gráfico de contorno obtido após análise das extrações do planejamento experimental para os semivoláteis no carvão hidrotérmico.



5.2. IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS NAS AMOSTRAS DE CARVÃO HIDROTÉRMICO


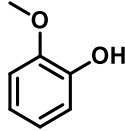
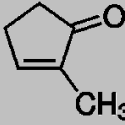
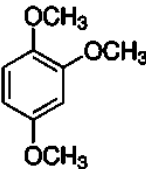
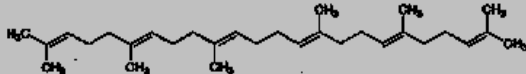
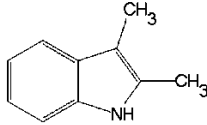
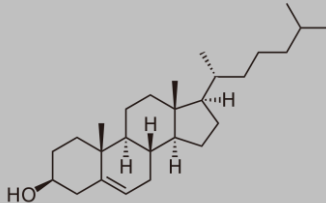
Na Figura 13, pode ser visualizado um cromatograma típico obtido após a análise de um dos extratos de carvão hidrotérmico. Observa-se pelo cromatograma apresentado que o extrato de carvão hidrotérmico é uma mistura complexa de SVOC, tornando assim a identificação desses compostos uma tarefa laboriosa. Assim, para fins de facilitar a compreensão dos efeitos que serão estudados (biomassa e parâmetros CHT), foi realizado o agrupamento desses compostos em classes específicas, baseando-se em trabalhos existentes na literatura, os quais também identificaram compostos orgânicos presentes no carvão hidrotérmico obtidos a partir da CHT de diferentes biomassas e a análise por GC-MS (BECKER et al., 2013; POERSCHMANN et al., 2015b; POERSCHMANN; WEINER; BASKYR, 2013).

Figura 13. Cromatograma típico obtido na análise de semivoláteis para o carvão hidrotérmico obtido na CHT da mistura de bagaço de cana com vinhaça, na condição de 230 °C, 13h e 4% de adição de H₃PO₄.



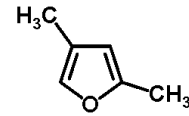
Na Tabela 9 estão descritas as 8 diferentes classes de SVOC escolhidas para agrupar os compostos identificados nos extratos de carvão hidrotérmico, bem como um composto representativo de cada classe e sua fórmula estrutural.

Tabela 9. Classes específicas utilizadas para separar os compostos semivoláteis identificados nos extratos das amostras de carvão hidrotérmico.

Classe	Composto Representativo	Fórmula Estrutural
Ácidos carboxílicos e derivados	Ácido n-hexadecanoico	
Fenóis	2-metoxi-fenol	
Cetonas	2-metil-2-Ciclopenten-1-ona	
Derivados de benzeno	1,2,4-Trimetoxibenzeno	
Hidrocarbonetos	Esqualeno	
Compostos Nitrogenados	2,3-dimetil-indol	
Compostos Cíclicos	Stigmasterol	

Furanos

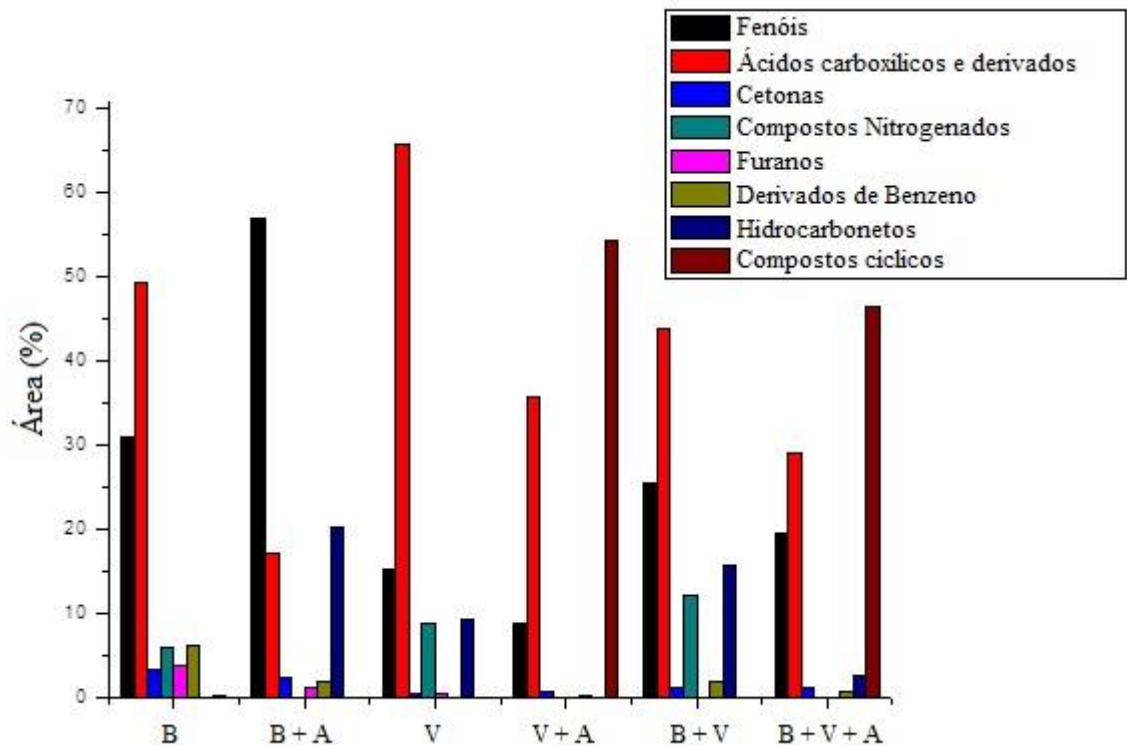
2,4-dimetil-furano



5.2.1. Influência do tipo de biomassa na formação de compostos orgânicos semivoláteis no carvão hidrotérmico

Diferentes amostras de carvão hidrotérmico foram obtidas variando a utilização das biomassas bagaço de cana e vinhaça, com ou sem adição de ácido fosfórico conforme já apresentado na Tabela 1. Para as 6 amostras de carvão hidrotérmico, foram identificados os compostos orgânicos semivoláteis os quais estão apresentados nas tabelas C.1-C.6 do APÊNDICE C. A Figura 14 apresenta as principais classes de SVOC identificadas nos carvões hidrotérmicos obtidos, variando-se a biomassa usada na CHT e a presença de ácido fosfórico no processo.

Figura 14. Principais classes de compostos orgânicos semivoláteis identificadas nas amostras de carvão hidrotérmico obtidas a partir do processo CHT com diferentes tipos de biomassa, na presença ou ausência de ácido fosfórico.

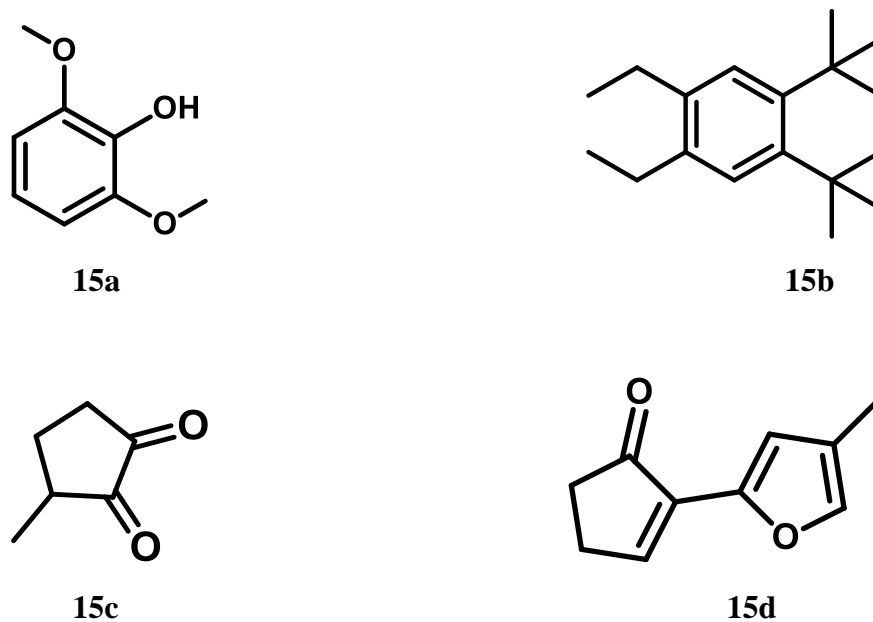


Nota: B- Bagaço de cana; V- Vinhaça; A- Ácido Fosfórico concentrado

A CHT feita utilizando apenas o bagaço de cana como biomassa produziu um carvão hidrotérmico contendo as principais classes (dado em porcentagem de número de compostos identificados): ácidos carboxílicos e derivados (49,4%), fenóis (31,1%), derivados de benzeno (6,2%), compostos nitrogenados (5,9%), furanos (3,7%), cetonas (3,4%) e compostos cíclicos (0,3%). A grande quantidade de compostos fenólicos, bem como de derivados de benzeno, identificados no carvão hidrotérmico obtido apenas da CHT do bagaço de cana possivelmente se deve à degradação parcial da lignina (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014).

O principal composto fenólico identificado nesta amostra de carvão hidrotérmico foi o **2,6-dimetoxi-fenol (15a)** e o composto derivado de benzeno foi **6,7-dietil-1,2,3,4-tetrahidro-1,1,4,4-tetrametil-naftaleno (15b)**.

Figura 15. Compostos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de bagaço de cana. a) 2,6-dimetoxi-fenol; b) 6,7-dietil-1,2,3,4-tetrahidro-1,1,4,4-tetrametil-naftaleno; c) 3-metil-1,2-ciclopentanediona; d) (4-metil-2-furil)-2-Ciclopenten-1-ona.

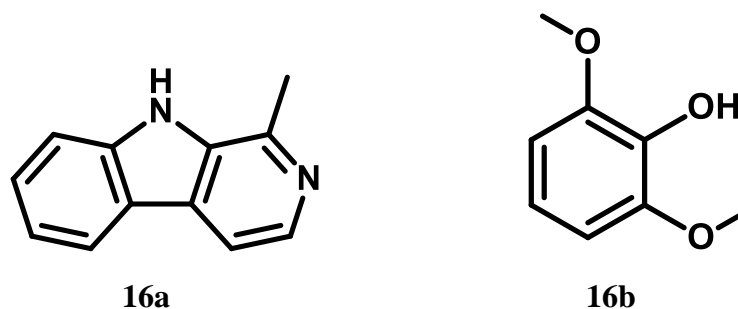


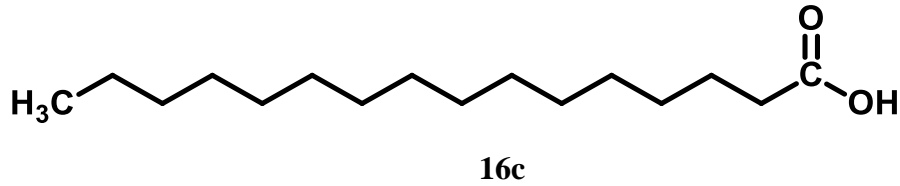
A presença de ácidos carboxílicos, cetonas e furanos é atribuída principalmente à degradação dos açúcares, por meio de reações de desidratação e descarboxilação, os quais são liberados pela hidrólise de hemicelulose e celulose presentes no bagaço de cana (XIAO et al., 2012). O principal composto cetônico identificado nesta amostra de carvão hidrotérmico foi **3-metil-1,2-ciclopentanediona (15c)** e o composto furânico foi **(4-metil-2-furil)-2-Ciclopenten-1-ona (15d)**.

Durante o processo de carbonização hidrotérmica, ocorrem diversas reações, tais como hidrólise, condensação, desidratação, descarboxilação e aromatização (FUNKE; ZIEGLER, 2010). As frações menos estáveis da biomassa (hemicelulose e celulose) são hidrolisadas e se fragmentam em moléculas menores, as quais também podem sofrer reações de hidrólise, descarboxilação e desidratação, gerando compostos contendo funcionalização (ácidos orgânicos, cetonas, furanos e compostos cíclicos), que podem polimerizar e constituir o sólido formado (carvão hidrotérmico) (KRUSE; FUNKE; TITIRICI, 2013). Por outro lado, a lignina é o componente mais estável da estrutura lignocelulósica, devido às ligações éteres existentes entre as subunidades fenólicas, sendo degradada apenas em torno de 200 °C, sob as condições proporcionadas pela água subcrítica. As reações de hidrólise atuam na degradação da lignina, resultando na formação de compostos fenólicos, sobretudo aqueles contendo grupos metila e etila (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014), sendo que muitos possuem alta reatividade e podem rapidamente formar um precipitado, por meio de reações de condensação (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

A CHT feita utilizando apenas a vinhaça como biomassa produziu um padrão distinto de compostos semivoláteis, sendo as principais classes identificadas: ácido carboxílico e derivados (65,9%), fenóis (15,2%), hidrocarbonetos (9,3%), compostos nitrogenados (8,8%), cetonas (0,4%) e furanos (0,4%). Os compostos nitrogenados identificados no carvão hidrotérmico obtido a partir da vinhaça, principalmente **1-metil-9H-pirido[3,4-b]indol (16a)**, mostram que o nitrogênio presente na vinhaça está ficando incorporado no carvão hidrotérmico durante a CHT. Já a presença de compostos fenólicos e ácidos carboxílicos como **2,6-dimetoxifenol (16b)** e **ácido n-hexadecanoico (16c)**, respectivamente, podem ser formados a partir de moléculas menores presentes na vinhaça.

Figura 16. Compostos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de vinhaça. a) 1-metil-9H-pirido[3,4-b]indol; b) 2,6-dimetoxifenol; c) ácido n-hexadecanoico.

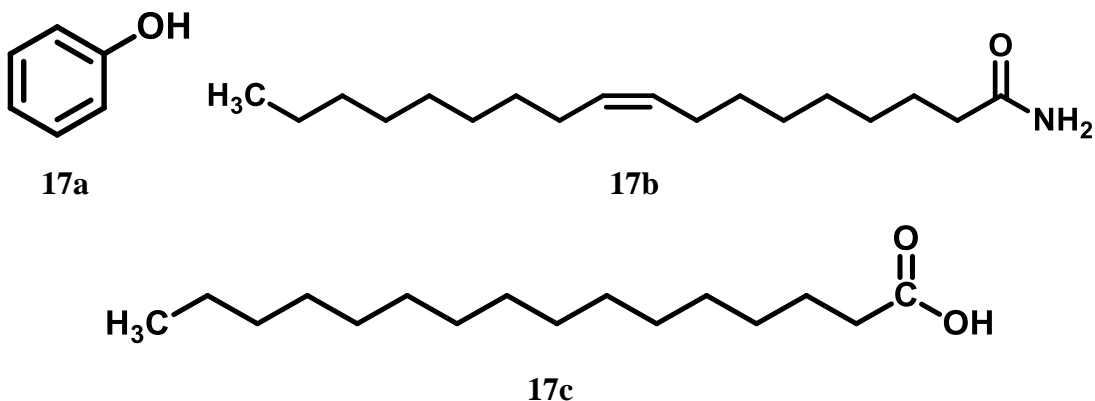




Segundo Parnaudeau et al. (2008), a resistência apresentada pela vinhaça à biodegradação está relacionada com a fração de compostos orgânicos existentes, sobretudo os compostos fenólicos. A presença de ácidos orgânicos na vinhaça também foi relatada por Decloux e Bories (2002), os quais afirmam que cerca de 87% da Demanda Química de Oxigênio (DQO) da vinhaça obtida da cana-de-açúcar é devido aos ácidos orgânicos e glicerol.

No carvão hidrotérmico obtido da CHT da mistura das biomassas bagaço de cana e vinhaça, foram identificadas as seguintes classes de compostos orgânicos semivoláteis: ácidos carboxílicos e derivados (43,8%), fenóis (25,4%), hidrocarbonetos (15,7%), compostos nitrogenados (12,1%), derivados de benzeno (2,0%) e cetonas (1,1%). Foi observado que os compostos nitrogenados são obtidos principalmente quando a vinhaça está presente, visto que essa biomassa contém alto teor de nitrogênio na forma orgânica, tal como relatado por muitos estudos (DECLOUX; BORIES, 2002; PARNAUDEAU et al., 2008; SILVA; BONO; PEREIRA, 2014), sendo portanto a principal fonte de nitrogênio durante a carbonização hidrotérmica. Na carbonização da mistura, destacaram-se em quantidade os seguintes compostos: o principal composto fenólico obtido foi o **fenol (17a)**, o composto nitrogenado foi **9-(Z)-octadecenamida (17b)** e o principal ácido carboxílico foi o **ácido n-hexadecanóico (17c)**.

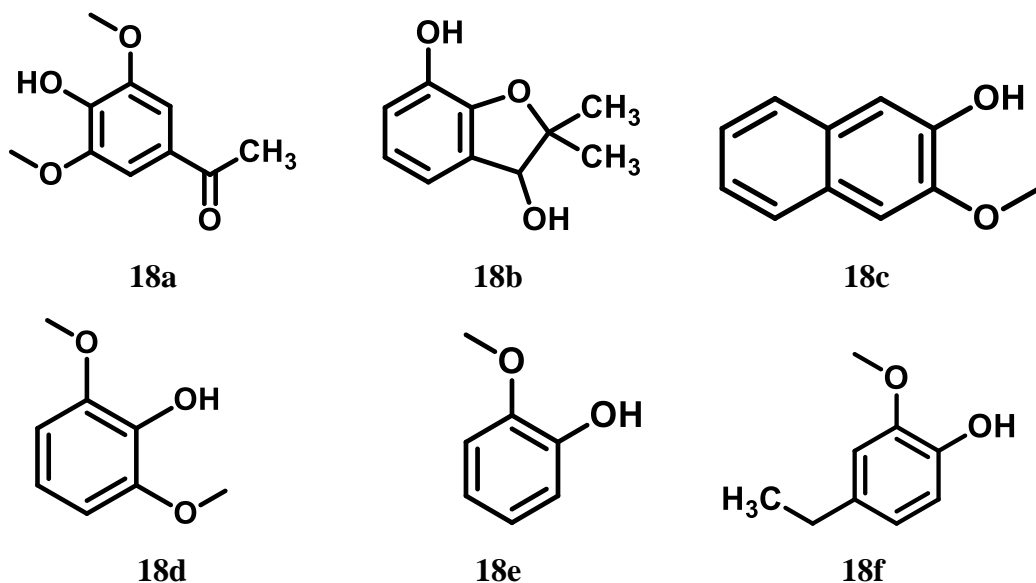
Figura 17. Compostos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça. a) fenol; b) 9-(Z)-octadecenamida; c) ácido n-hexadecanóico.



A formação de compostos fenólicos no processo é dependente da constituição da lignina na biomassa empregada. Assim, segundo alguns estudos, diferentes padrões desses compostos podem ser encontrados. Xiao et al. (2012) conduziram processos de CHT utilizando diferentes tipos de resíduos: agrícola (talo de milho) e florestal (*Tamarix ramosíssima-TR*), e verificaram a obtenção de padrões diferentes nos compostos fenólicos obtidos por esse processo. Segundo os autores, a carbonização do talo de milho produziu compostos com estruturas mais complexas (C_{16} à C_{18}), enquanto a carbonização de TR levou à formação de compostos mais simples (C_6 à C_8), como benzenedióis e fenóis com diferentes padrões de substituição (XIAO et al., 2012).

Do mesmo modo, o processo CHT de bagaço de cana, além de levar à formação de um maior número de compostos fenólicos, também gerou alguns compostos que apresentam estruturas mais complexas, tais como **3,5-dimetoxi-4-hidroxiacetofenona (18a)**, **2,2-dimetil-2,3-dihidro-3,7-benzofurandiolo (18b)** e **3-metoxi-2-naftalenol (18c)** do que os compostos gerados na CHT da vinhaça, os quais são, majoritariamente, fenóis mais simples, tais como **2,6-dimetoxi-fenol (18d)**, **2-metoxi-fenol (18e)** e **4-etil-2-metoxi-fenol (18f)**, entre outros com diferentes substituintes alquila e/ou alcoxila.

Figura 18. Compostos fenólicos identificados no carvão hidrotérmico produzido na CHT de bagaço de cana (a,b,c) e de vinhaça (d,e,f). a) 3,5-Dimetoxi-4-hidroxiacetofenona; b) 2,2-dimetil-2,3-dihidro-3,7-benzofurandiolo; c) 3-metoxi-2-naftalenol; d) 2,6-dimetoxi-fenol; e) 2-metoxi-fenol; f) 4-etil-2-metoxi-fenol.



A presença de ácido fosfórico durante a CHT também foi avaliada na carbonização das biomassas (Figura 13). Muitos autores tem estudado o efeito da adição de um ácido sobre o

processo de carbonização, tendo sido relatado que condições levemente ácidas proporcionaram o aumento da velocidade desse processo (TITIRICI; THOMAS; ANTONIETTI, 2007). Além disso, tais condições, aparentemente foram necessárias para que os experimentos de carbonização atingissem similaridade aos processos que ocorreram naturalmente no planeta e desse modo, esses experimentos poderiam ser utilizados como simulações (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

Condições levemente ácidas são responsáveis por favorecer o aumento da hidrólise de celulose, além disso pequenas quantidades de ácido favorecem a ocorrência de reações de desidratação (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014). Por outro lado, segundo Funke e Ziegler (2010), a alcalinidade possui um papel relevante no processo, já que estimulam a produção de estruturas aromáticas, às quais sob condições hidrotérmicas são altamente estáveis e podem ser consideradas como as unidades formadoras do produto resultante, o carvão hidrotérmico.

De acordo com a Figura 14, é possível verificar que a presença de ácido fosfórico junto às biomassas durante a CHT resulta em menores quantidades de compostos fenólicos (-42% e -23%) para as amostras de carvão hidrotérmico obtido a partir da vinhaça e da mistura bagaço de cana e vinhaça, respectivamente, indicando que a presença do ácido fosfórico desfavoreceu as reações de hidrólise. De forma similar, houve diminuição para compostos da classe de ácido carboxílico e derivados (-46% e -33%) para as amostras de carvão hidrotérmico obtido a partir da vinhaça e da mistura bagaço de cana e vinhaça, respectivamente, indicando que as reações de descarboxilação foram promovidas em meio ácido. Para as cetonas, houve aumento (+69% e +13%), para as amostras de carvão hidrotérmico obtidas a partir da vinhaça e da mistura bagaço de cana e vinhaça, respectivamente. Esses dados podem indicar que o ácido está auxiliando na aromatização e, portanto, na formação do carvão hidrotérmico.

O ácido fosfórico provocou a diminuição de compostos da classe dos furanos (-66% e -100%), para as amostras de carvão hidrotérmico obtidas a partir do bagaço de cana e da vinhaça, respectivamente, indicando haver degradação desses compostos em condições mais ácidas. Não foram encontrados compostos nitrogenados no carvão hidrotérmico produzido a partir da vinhaça acidificada com ácido fosfórico, o que pode ser explicado pela solubilização desses compostos para a água de processo, provocado pela oxidação mais intensa devido ao ácido fosfórico, liberando o nitrogênio na forma de óxidos de nitrogênio. Além disso, alguns compostos nitrogenados, tais como aminas voláteis, são protonadas em pH ácido e perdem sua volatilidade (BECKER et al., 2013).

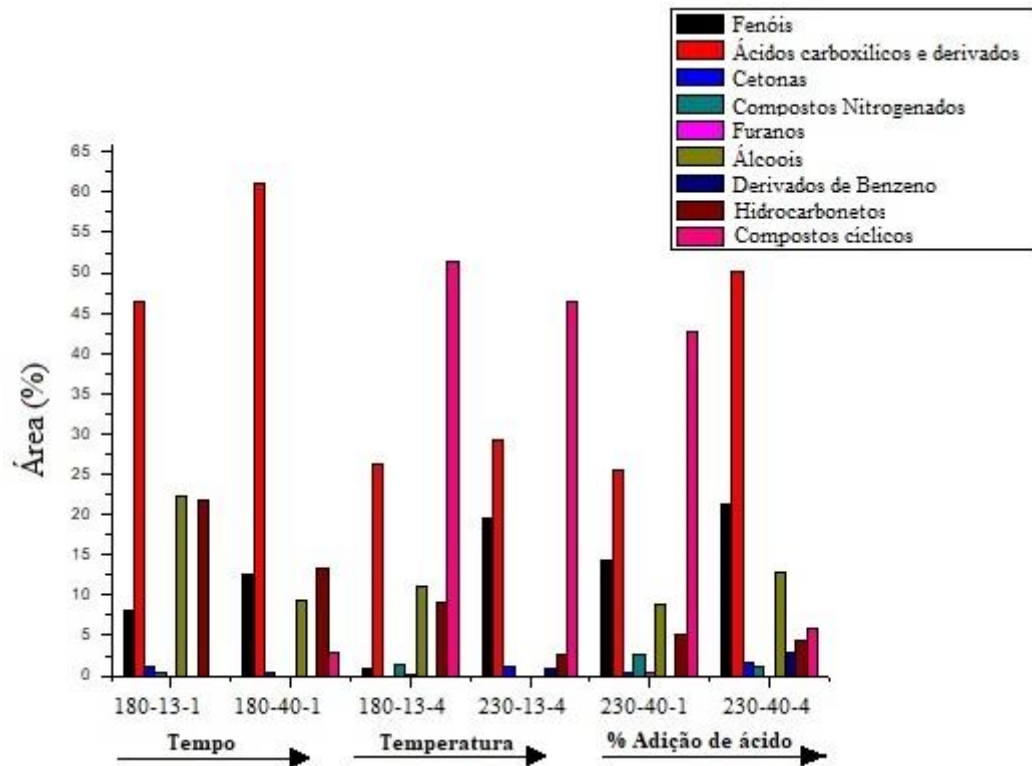
Desse modo, é possível afirmar que o tipo de biomassa utilizada na carbonização hidrotérmica possui influência sobre o padrão de compostos orgânicos semivoláteis que são obtidos, sendo possível produzir um carvão hidrotérmico com as características desejáveis para a aplicação como condicionante de solo. O processo CHT produziu carvão hidrotérmico contendo grande quantidade de compostos oxigenados, os quais possibilitam o aumento da capacidade de troca catiônica do solo (CTC). Além disso, também é importante a presença de uma fração recalcitrante, tal como os compostos aromáticos encontrados no carvão hidrotérmico, para aumentar o estoque de carbono no solo e também a presença de compostos nitrogenados, que podem ser metabolizados pela microbiota do solo, gerando formas mais disponíveis para as plantas, favorecendo o seu crescimento. Por outro lado, compostos fenólicos presentes no carvão hidrotérmico podem causar alguma toxicidade na germinação de sementes, o que reforça a importância de avaliar o efeito dos parâmetros da CHT na formação desses compostos nesse material.

5.2.2. Influência dos parâmetros reacionais na formação de compostos orgânicos semivoláteis no carvão hidrotérmico

Os parâmetros do processo de CHT (temperatura, tempo e adição de ácido) foram estudados em termos da severidade da reação, já que podem exercer influência sobre a intensidade de carbonização do material lignocelulósico empregado (FUNKE; ZIEGLER, 2010; HOEKMAN; BROCH; ROBBINS, 2010; REZA et al., 2015). Efeito esse que pode ser verificado pelos tipos de compostos orgânicos obtidos no carvão hidrotérmico produzido. Para as 6 amostras de carvão hidrotérmico obtidos, foram identificados os compostos orgânicos semivoláteis apresentados nas tabelas C.6–C.11 do APÊNDICE C. A Figura 19 apresenta os diferentes compostos orgânicos semivoláteis identificados nas amostras de carvão hidrotérmico, organizados por classes específicas.

O aumento do tempo de reação de 13 para 40h resultou no incremento de compostos fenólicos (+58%), de ácidos carboxílicos (+32%) e a formação de compostos cíclicos (3%). Por outro lado, foi observada a diminuição de cetonas (-68%), compostos nitrogenados (-100%) e hidrocarbonetos (-38%). Este comportamento sugere que o maior tempo de carbonização promove principalmente a aromatização do carvão hidrotérmico. Gao et al. (2013), Zhang et al. (2015) e Melo et al. (2017) observaram que o maior tempo de carbonização diminuiu as razões O/C e H/C de carvão hidrotérmico, mostrando que processos de aromatização e descarboxilação são comuns na CHT.

Figura 19. Principais classes de compostos orgânicos semivoláteis identificadas nas amostras de carvão hidrotérmico obtidas a partir do processo CHT da mistura bagaço de cana e vinhaça, em diferentes condições de temperatura, tempo de reação e porcentagem de adição de ácido.



Nota: O código utilizado para identificar cada amostra representa, em ordem, a temperatura de carbonização (°C), o tempo de carbonização (h) e a porcentagem de ácido fosfórico (%).

De acordo com Zhang et al. (2015), o parâmetro tempo exerceu influência mínima sobre as características estruturais e químicas do carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de milho. Outros estudos também relataram que o impacto do tempo não é tão significativo, visto a similaridade entre os materiais produzidos (GAO et al., 2013; REZA et al., 2014a). Por outro lado, muitos estudos apontam que a temperatura de carbonização é um parâmetro determinante para a carbonização de biomassas, visto que a maiores temperaturas são obtidos materiais com maior conteúdo em carbono (HOEKMAN; BROCH; ROBBINS, 2010), maior conteúdo energético (LIN et al., 2015), contendo maior número de estruturas aromáticas, além de conservar ou promover grupos funcionais no carvão hidrotérmico obtido (ARELLANO et al., 2016).

A carbonização conduzida em maiores temperaturas (Figura 19) resultou no incremento de compostos fenólicos (+2239%) e na formação de derivados de benzeno (0,81%), o que indica maior aromatização do carvão hidrotérmico e funcionalização do

material. Além disso, sob condições de temperaturas elevadas em água subcrítica, as reações de hidrólise e desidratação ocorrem mais intensamente (FUNKE; ZIEGLER, 2010), contribuindo para a maior oxidação pelo ácido e funcionalização do material, verificado pela formação de compostos cetônicos (1,24%), incremento de ácidos carboxílicos (+11%), além da degradação de compostos nitrogenados (-100%), furânicos (-100%), hidrocarbonetos (-71%) e compostos cíclicos (-9%). As alterações causadas pelo aumento de temperatura foram muito mais expressivas do que as observadas com o aumento do tempo de carbonização.

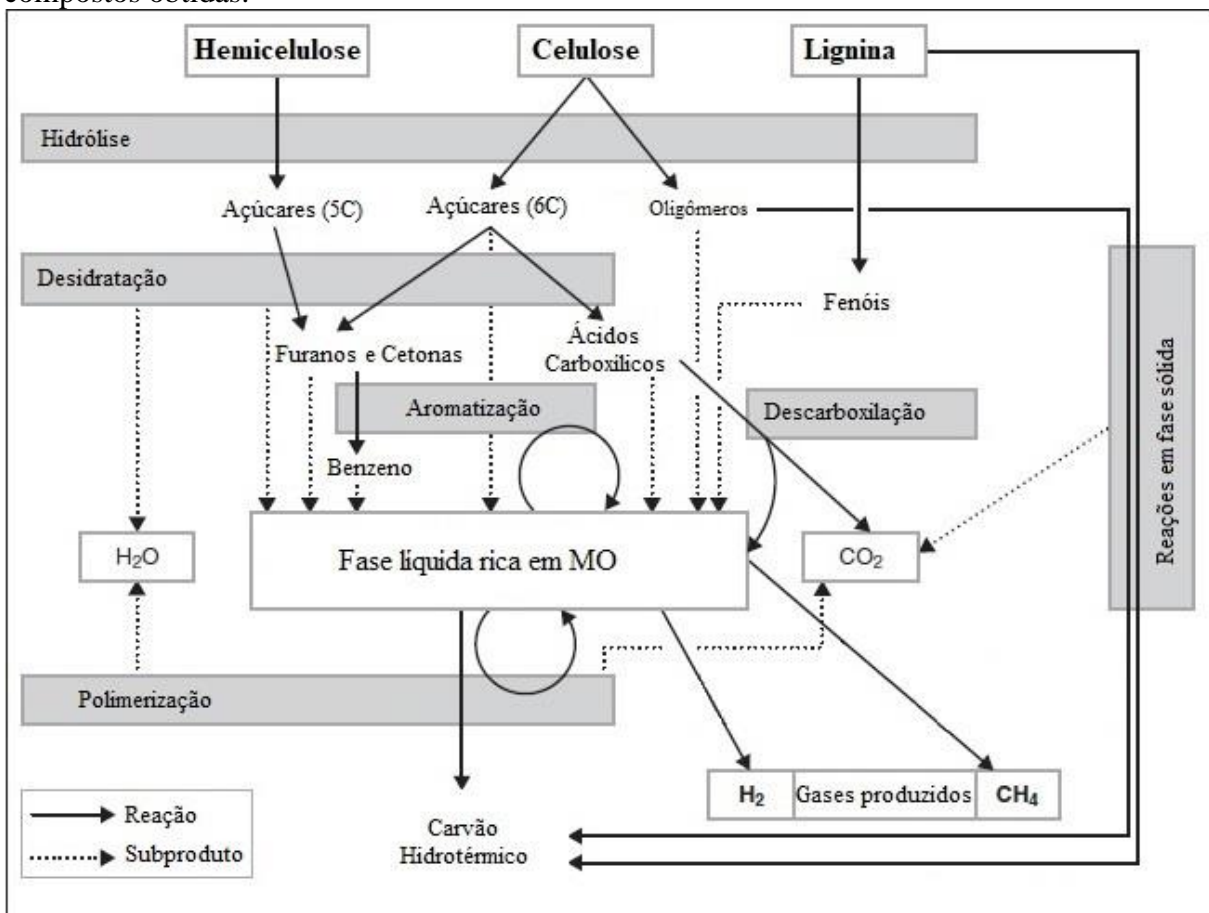
O aumento da porcentagem de adição de ácido provocou alterações no padrão de compostos semivoláteis produzidos (Figura 19). Um aumento foi observado na formação de compostos do tipo ácidos carboxílicos e derivados (+96%), cetonas (+297%) e álcoois (+46%), enquanto compostos nitrogenados (-55%) e compostos cíclicos (-86%) tiveram diminuição. Além disso, a maior concentração de ácido fosfórico provocou a degradação completa de “furanos”. Tais compostos, em meio ácido, sofrem uma série de reações de polimerização, formando cadeias polifurânicas, confirmadas por análises de ressonância magnética nuclear (RMN). Essas cadeias, por sua vez, quando a temperatura do processo de CHT está acima de 180 °C, reagem via condensação intramolecular, desidratação e descarboxilação, resultando em um material com alta concentração de estruturas aromáticas e contendo alguns grupos funcionais oxigenados (carbonila e carboxila) (FALCO; BACCILE; TITIRICI, 2011).

Em relação ao efeito provocado pela adição de ácidos ao processo de carbonização de biomassas, têm sido relatado que algumas alterações na composição do material são dependentes de pH (LU; FLORA; BERGE, 2014; LYNAM et al., 2011; REZA et al., 2015). Os componentes da biomassa possuem reatividades distintas com ácidos, sendo as frações celulose/hemicelulose mais reativas em condições ácidas, as quais favorecem a clivagem das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, e por conseguinte, facilitando a degradação da hemicelulose e frações amorfas da celulose (REZA et al., 2015). Desse modo, a hidrólise da hemicelulose libera açúcares monoméricos, que então são degradados por reações de desidratação, produzindo compostos derivados de furfural, da classe dos furanos (REZA et al., 2013), enquanto a lignina se degrada com maior intensidade sob condições alcalinas (REZA et al., 2015), o que é verificado pela diminuição de compostos fenólicos no carvão hidrotérmico obtido em condições mais ácidas.

Em condições ácidas, a celulose se degrada a oligômeros e açúcares simples. Os açúcares simples, por sua vez, podem sofrer novas reações de hidrólise, assim como condensação, desidratação e descarboxilação, formando assim ácidos carboxílicos e

compostos cetônicos (LYNAM et al., 2011; REZA et al., 2014b), o que pode ser verificado pelo aumento na formação desses compostos no carvão. Já os fragmentos oligoméricos, alguns dos quais altamente reativos, podem polimerizar e/ou aromatizar, constituindo assim um polímero de ligações entrecruzadas, insolúvel em água, e assim, vêm a constituir o sólido gerado na reação de CHT (LU; FLORA; BERGE, 2014; REZA et al., 2014c, 2014b), tal como representado no esquema da Figura 20, onde estão representadas as principais reações do processo CHT.

Figura 20. Esquema das reações ocorridas durante o processo CHT e as principais classes de compostos obtidas.



Adaptado de: Kruse et al. (2013).

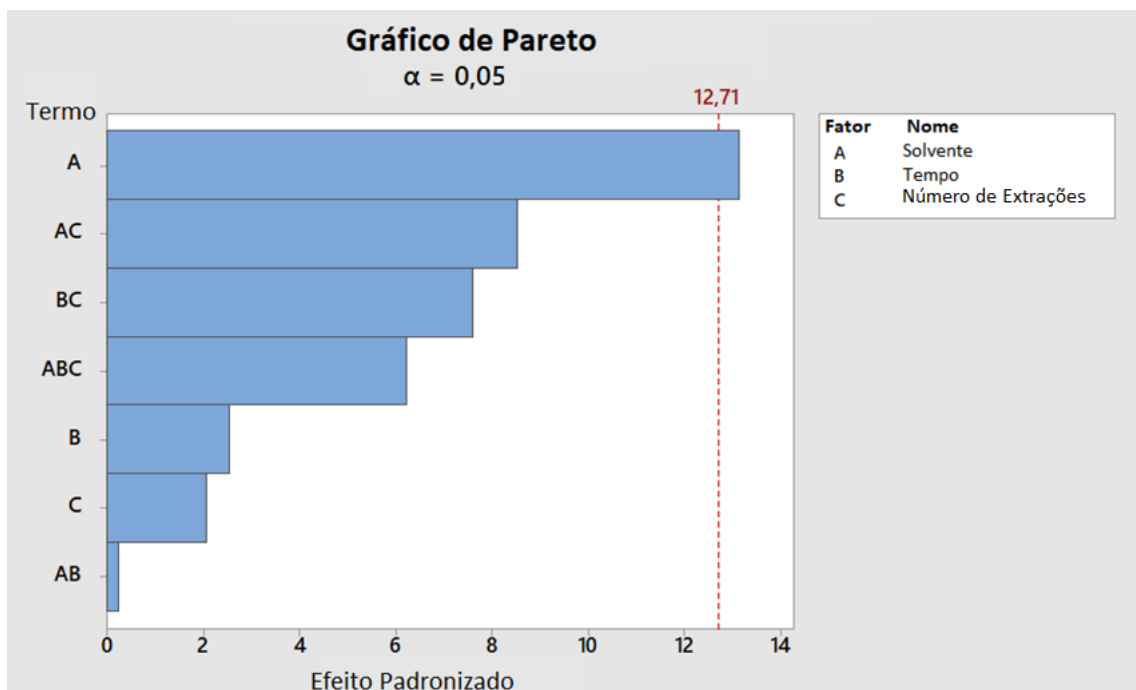
Por outro lado, a lignina se decompõe em menor intensidade sob condições de acidez elevada, e desse modo, permanece na fibra lignocelulósica quase intacta, sobretudo em condições de temperatura menor (REZA et al., 2014c, 2015). Durante o processo de carbonização, a hidrólise da lignina provoca a liberação dos compostos fenólicos, os quais, por meio de reações de condensação entre os fragmentos aromáticos, contribuem para a

formação do carvão hidrotérmico (REZA et al., 2014c). Assim, o comportamento observado para as amostras deste trabalho está de acordo com os resultados obtidos por outros autores (LU; FLORA; BERGE, 2014; LYNAM et al., 2011; REZA et al., 2014b).

5.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS DA ÁGUA DE PROCESSO

A extração de compostos orgânicos semivoláteis foi otimizada de acordo com o planejamento experimental (Tabela 3), sendo os 9 extratos analisados por GC-MS. Os compostos orgânicos semivoláteis identificados nos 9 extratos obtidos a partir das amostras de água de processo estão apresentados nas tabelas B.1-B.9 do APÊNDICE B. Foram avaliados, por análise estatística, os efeitos individuais dos parâmetros da extração (solvente-A, tempo-B, número de extrações-C) e os efeitos da interação entre os parâmetros (solvente X tempo-AB, solvente X número de extrações-AC, tempo X número de extrações-BC, solvente X tempo X número de extrações-ABC) sobre a melhor resposta dada em função do maior número de compostos semivoláteis. Para a análise dos efeitos, foram selecionados os seguintes gráficos: diagrama de Pareto, efeitos principais, interação de efeitos e contorno.

Figura 21. Diagrama de Pareto obtido para o planejamento experimental da extração de compostos orgânicos semivoláteis a partir da água de processo.



Na Figura 21, é mostrado o diagrama de Pareto onde se verifica que o parâmetro solvente foi significativo para a extração, ou seja, a mudança de solvente foi determinante para a variabilidade da resposta (Efeito > 12,71 para $\alpha=0,5$). Por outro lado, os parâmetros tempo e número de extrações, além das interações de segunda e terceira ordem, não apresentaram um grau elevado de significância (Efeito < 12,71), indicando que os parâmetros, nos níveis utilizados, não foram determinantes para a variabilidade da resposta.

Na Figura 22, são apresentados os gráficos de efeitos individuais de cada parâmetro de extração sobre o número de compostos semivoláteis obtidos na extração da água de processo do planejamento experimental. O nível maior para o parâmetro solvente (hexano) resultou em efeito negativo sobre a resposta, provocando a redução do número de compostos obtidos na extração. Por outro lado, os parâmetros tempo e número de extrações produziram as melhores respostas em seus níveis máximos, (20 minutos e 3 extrações), porém com um efeito menor na resposta.

Figura 22. Gráficos dos efeitos principais de cada parâmetro avaliado na extração de compostos orgânicos semivoláteis na amostra de água de processo.

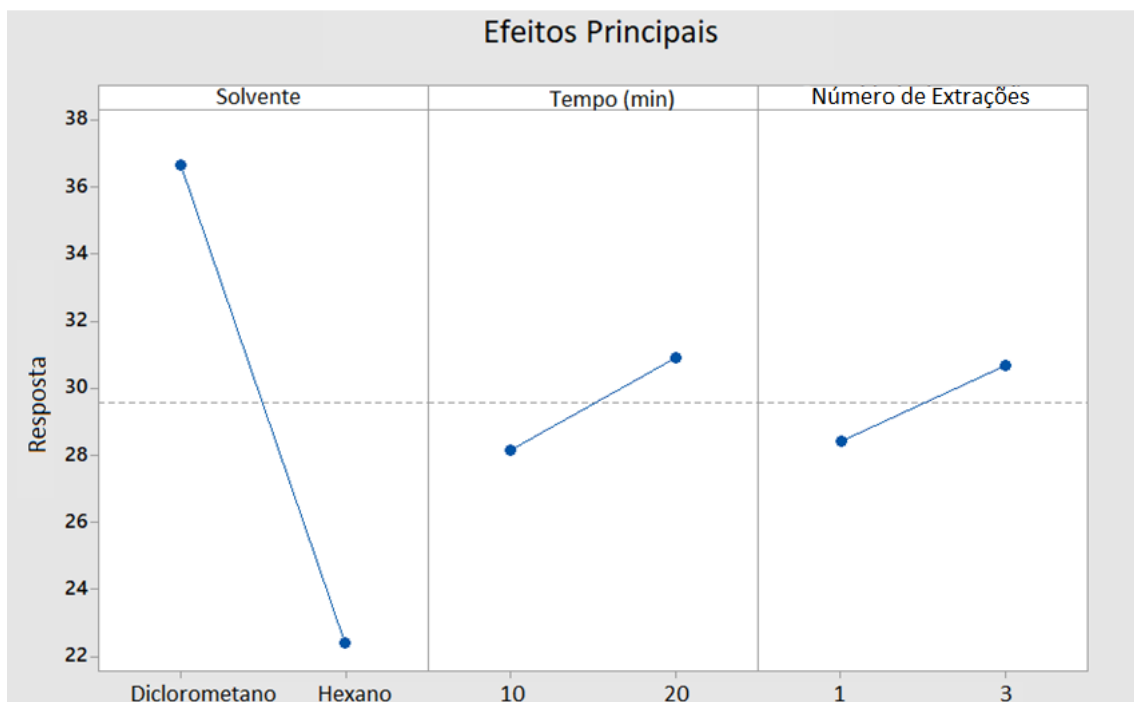
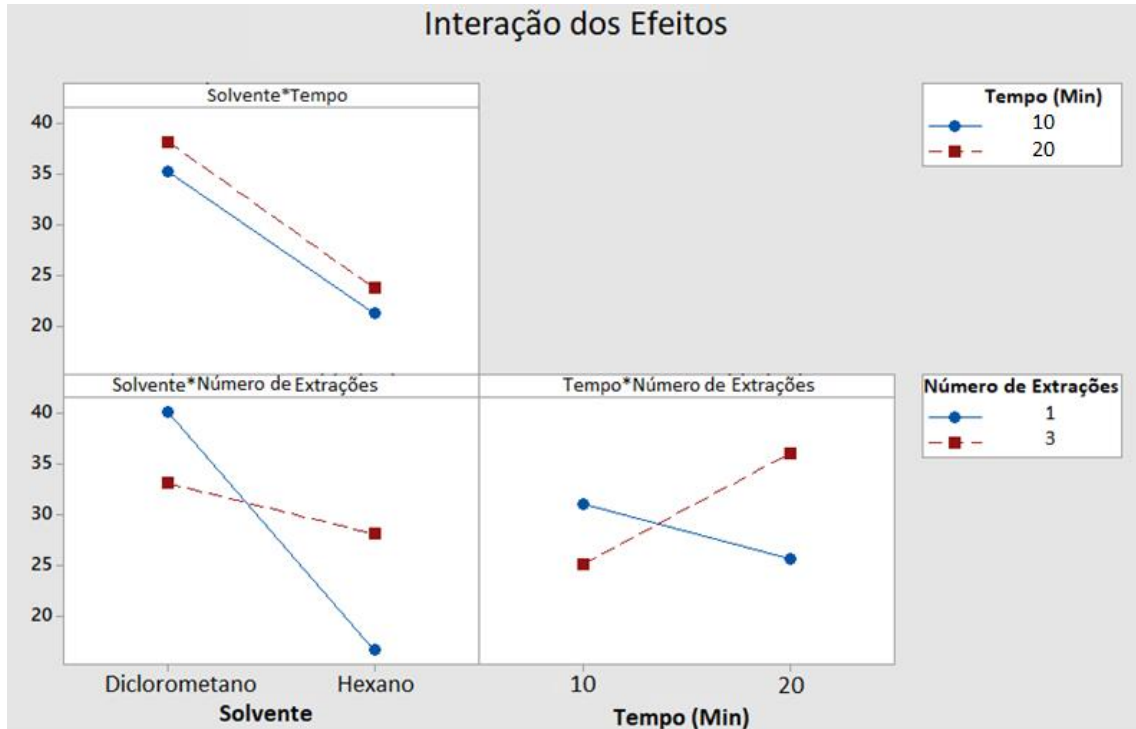


Figura 23. Gráficos da interação dos efeitos, de segunda e terceira ordem, dos parâmetros avaliados na extração de compostos orgânicos semivoláteis a partir da água de processo.

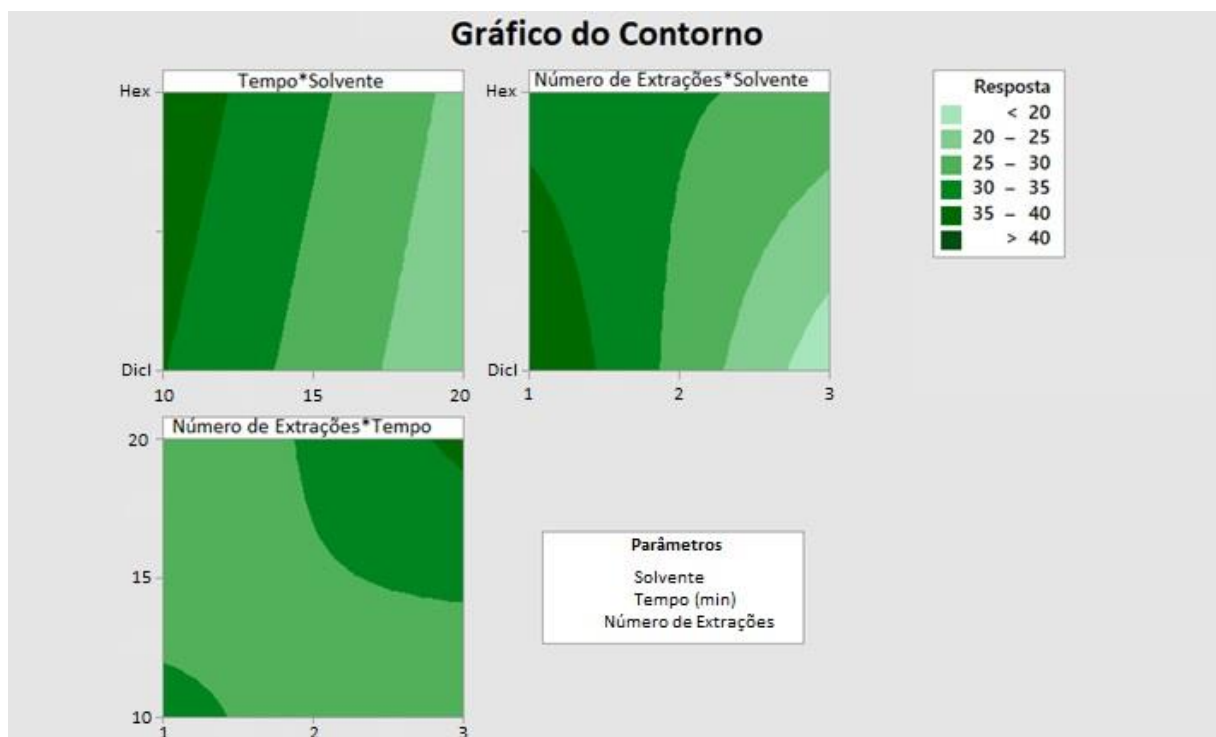


Os efeitos das interações entre os parâmetros (Figura 23), tanto de segunda ordem (solvente X tempo; solvente X número de extrações; tempo X número de extrações) quanto de terceira ordem (solventes X tempo X número de extrações), também foram avaliados. A interação solvente X tempo produziu resposta positiva quando diclorometano foi utilizado como solvente, independentemente do tempo de extração. Dessa forma, para a extração da água de processo, o solvente diclorometano é mais adequado. A interação solvente X número de extrações também apresentou resposta positiva quando diclorometano foi utilizado, sendo o efeito mais pronunciado quando apenas uma extração foi realizada. A interação tempo X número de extrações apresentou um comportamento oposto para os dois níveis de número de extrações, ao variar-se o tempo. O aumento do tempo da extração para o nível menor do parâmetro número de extrações (1 extração) resulta em diminuição do número de compostos extraídos, enquanto isso, o oposto se dá para o nível maior (3 extrações), tendo o tempo um efeito positivo nessa condição.

A Figura 24 apresenta o gráfico de contorno para a extração de compostos orgânicos semivoláteis a partir da água de processo. Nesse gráfico, são mostradas as regiões onde são obtidas as melhores respostas, ou seja, o maior número de compostos semivoláteis extraídos para cada interação estudada (tempo X solvente; número de extrações X solvente; número de extrações X tempo), sendo representadas pela coloração de maior intensidade (verde escuro),

enquanto as regiões de coloração de menor intensidade (verde claro), são atribuídas às menores respostas obtidas, ou seja ao menor número de compostos semivoláteis extraídos. A partir da análise da Figura 24, podem ser verificadas que as condições em que se produzem as melhores respostas são observadas para o parâmetro solvente no menor nível e os parâmetros número de extrações e tempo nos maiores níveis, ou seja, quando o solvente foi o diclorometano, o tempo de 20 minutos e apenas uma extração feita.

Figura 24. Gráfico de contorno obtido após análise das extrações do planejamento experimental para os semivoláteis na água de processo.



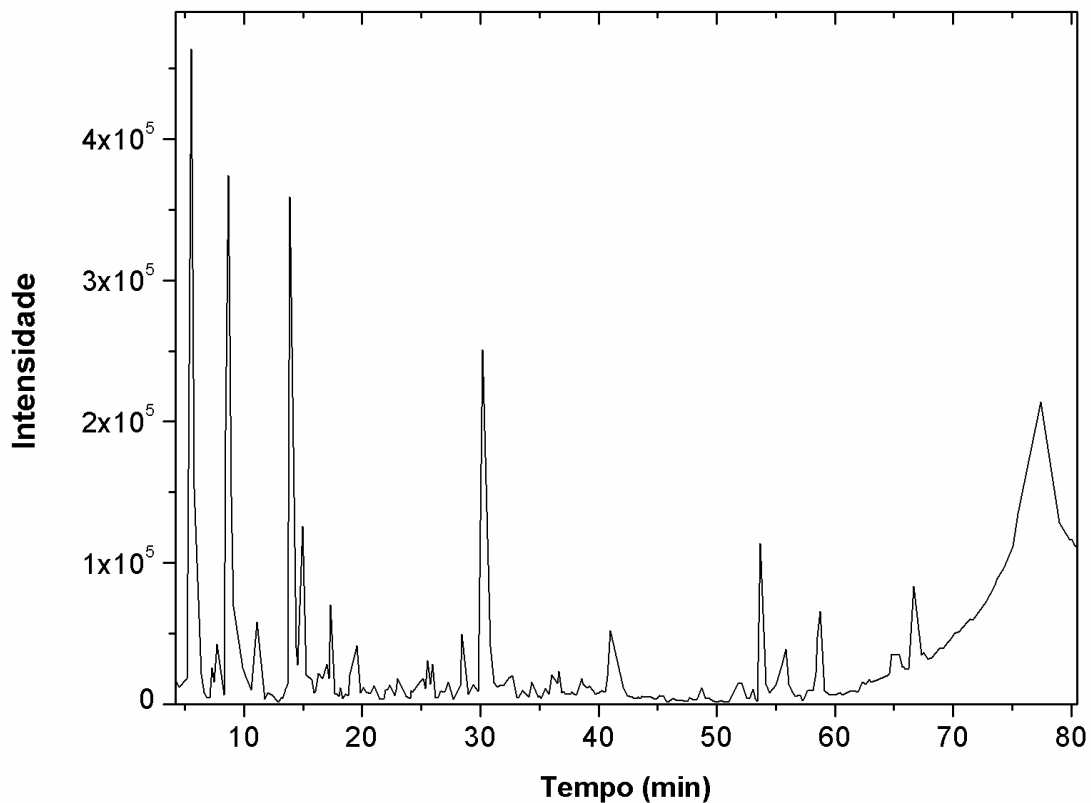
5.4. IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE PROCESSO

Na Figura 25, pode ser visualizado um cromatograma típico obtido após a análise de um dos extratos de água de processo. Observa-se pelo cromatograma apresentado que o extrato de água de processo é uma mistura ainda mais complexa de SVOC se comparado ao do carvão hidrotérmico.

Do mesmo modo, optou-se por agrupar os SVOC identificados em grupos específicos, visando facilitar a compreensão dos efeitos que serão estudados (biomassa e parâmetros CHT), utilizando como base estudos já realizados com outras biomassas, os quais também

fizeram a identificação por GC-MS (BECKER et al., 2013; CHANG et al., 2013; POERSCHMANN et al., 2014, 2015b).

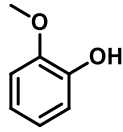
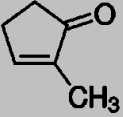
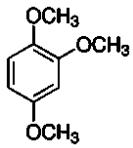
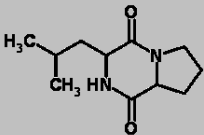
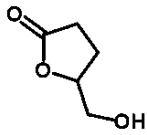
Figura 25. Cromatograma típico obtido na análise de semivoláteis para a água de processo obtida na CHT da mistura de bagaço de cana com vinhaça, na condição de 230 °C, 13h e 4% de adição de H₃PO₄.



Na Tabela 10 estão descritas as 6 diferentes classes de SVOC escolhidas para agrupar os compostos identificados nos extratos da água de processo, bem como um composto representativo de cada classe e sua fórmula estrutural.

Tabela 10. Classes específicas utilizadas para separar os compostos semivoláteis identificados nos extratos das amostras de água de processo.

Categoria	Compostos Representativos	Fórmula Estrutural
<i>Ácidos carboxílicos e derivados</i>	Ácido 4-metil-3-pentinoico	

<i>Fenóis</i>	2-metoxi-fenol	
<i>Cetonas</i>	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	
<i>Derivados de benzeno</i>	1,2,4-Trimetoxibenzeno	
<i>Compostos Nitrogenados</i>	hexahidro-3-(2-metilpropil-Pirrolo[1,2-a]pirazina-1,4-diona	
<i>Furanos</i>	2(3H)dihidro-Furanona	

5.4.1. Influência do tipo de biomassa na identificação de compostos orgânicos semivoláteis na água de processo

Diferentes amostras de água de processo foram obtidas variando a utilização das biomassas bagaço de cana e vinhaça, com ou sem adição de ácido fosfórico. A CHT do bagaço de cana apenas (Figura 26) produziu uma água de processo contendo diversos compostos, sendo que as principais classes obtidas foram: fenóis (58,3%), cetonas (34,7%) e furanos (7,0%). O principal composto fenólico identificado foi **2,6-dimetoxi-fenol (26a)**, o principal composto furânico foi **4,4a,5,6,7a,8-hexahidro-7H-Indeno[5,6-b]furan-7-ona (26b)** e o principal composto cetônico foi **2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona (26c)**.

Já na CHT da vinhaça (Figura 27) houve uma alteração no padrão de compostos semivoláteis obtidos, sendo as principais classes identificadas: fenóis (60,0%), compostos nitrogenados (35,0%), cetonas (3,5%) e ácido carboxílico e derivados (1,4%). O principal composto nitrogenado foi **quinuclidin-3-ol (27a)**, o composto fenólico foi **2,6-dimetoxi-**

fenol (27b), o composto cetônico foi **2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-ona** (27c) e o ácido carboxílico foi o **ácido 4-metil-3-pentenoico** (27d).

Figura 26. Compostos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT do bagaço de cana. a) 2,6-dimetoxi-fenol; b) 4,4a,5,6,7a,8-hexahidro-7H-Indeno[5,6-b]furan-7-ona; c) 2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona.

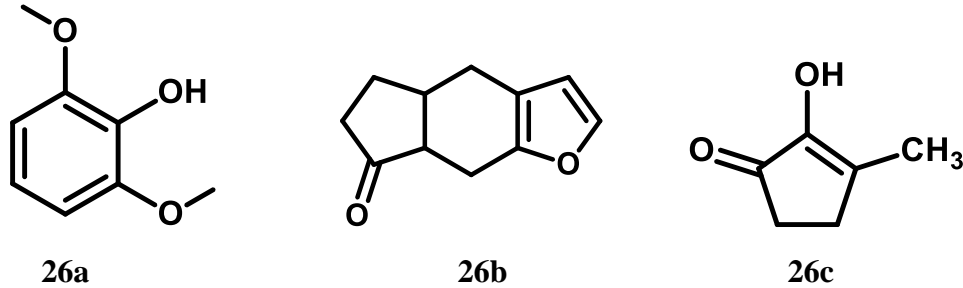
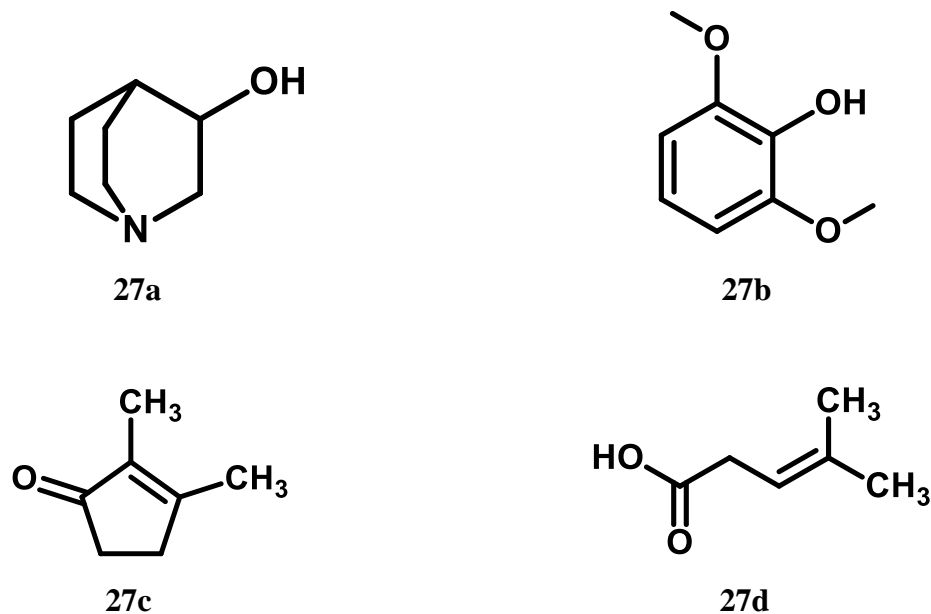


Figura 27. Compostos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT de vinhaça. a) quinuclidin-3-ol; b) 2,6-dimetoxi-fenol; c) 2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-ona; d) ácido 4-metil-3-pentenoico.



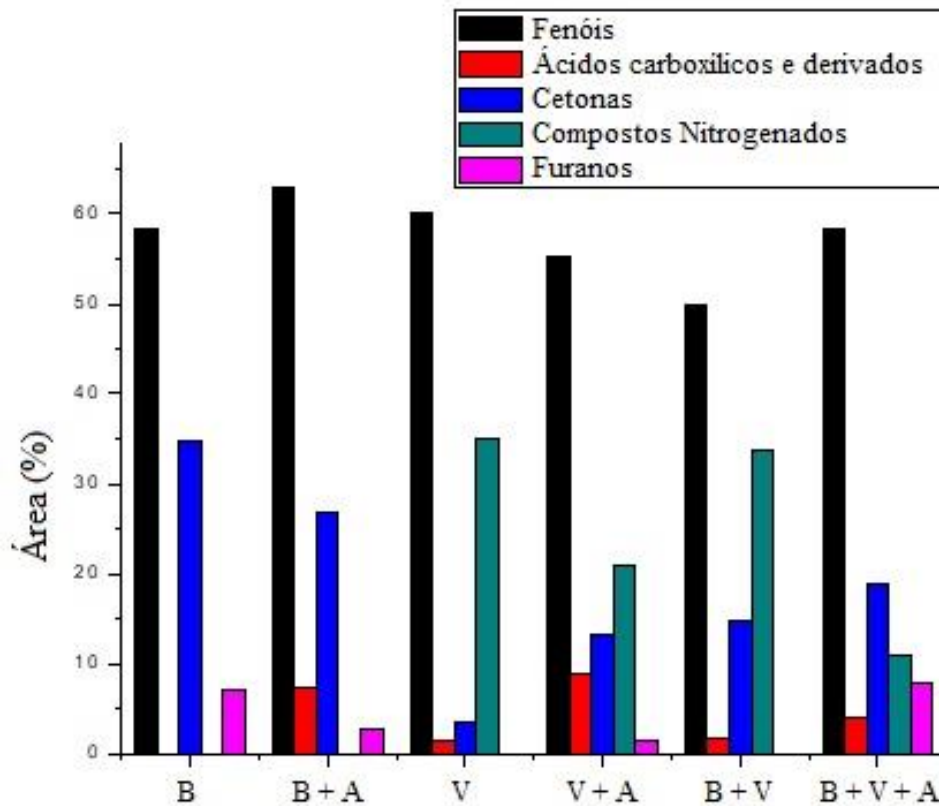
Quando a mistura de bagaço de cana e vinhaça foi submetida à carbonização hidrotérmica, as seguintes classes de compostos foram identificadas: fenóis (49,8%), compostos nitrogenados (33,8%), cetonas (14,7%), e ácidos carboxílicos e derivados (1,8%). Foi observada uma alteração no principal composto fenólico identificado na água de processo da mistura, obtendo-se um fenol menos substituído, o 2-metoxi-fenol. Os compostos das demais classes encontradas apresentaram padrão similar àqueles identificados na água de processo da CHT de vinhaça.

Pode-se relacionar a presença de compostos nitrogenados na água de processo como efeito da vinhaça, o que é corroborado por diversos trabalhos na literatura, visto que essa biomassa contém grandes quantidades de nitrogênio (AGUIAR et al., 2010; RESENDE et al., 2006), estando a sua maior parte na forma orgânica (PARNAUDEAU et al., 2008). Por outro lado, compostos derivados de furanos, cetonas e ácidos carboxílicos são formados em decorrência da degradação dos açúcares (pentoses e hexoses) que são liberados após a hidrólise da celulose e hemicelulose (KRUSE; FUNKE; TITIRICI, 2013) e portanto, tais produtos estão relacionados à carbonização do bagaço de cana e provavelmente, aos açúcares que já estavam presentes na vinhaça antes da carbonização. Já os compostos fenólicos são obtidos pela despolimerização parcial da lignina (FUNKE; ZIEGLER, 2010; KRUSE; FUNKE; TITIRICI, 2013; RUIZ et al., 2013; TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014) presente no bagaço de cana.

Para as 6 amostras de água de processo obtidas, foram identificados os compostos orgânicos semivoláteis apresentados nas tabelas D.1-D.6 do APÊNDICE D, distribuídos em diferentes classes, tal como demonstrado na Figura 28. Comparando-se os perfis de compostos orgânicos semivoláteis identificados tanto no carvão hidrotérmico quanto na água de processo das biomassas carbonizadas por CHT, percebe-se claramente a predominância de compostos fenólicos, cetônicos e furânicos. Entretanto, no carvão hidrotérmico também verifica-se a formação de compostos derivados de benzeno, hidrocarbonetos e compostos cíclicos, os quais não ocorrem na água de processo. Além disso, no carvão hidrotérmico foi identificado um número maior de compostos do tipo ácido carboxílico do que na água de processo, indicando que o processo CHT foi capaz de permitir oxidação do carvão hidrotérmico, levando à funcionalização desse material. Para a CHT de vinhaça, foi observada a predominância de compostos nitrogenados sobre os compostos fenólicos na amostra de carvão hidrotérmico, sendo o oposto observado na água de processo, o que confirma o enriquecimento do carvão hidrotérmico com nitrogênio.

A partir da análise da Figura 28, se verifica também o efeito que a adição do ácido fosfórico provocou sobre os compostos orgânicos semivoláteis gerados na água de processo. De maneira geral, a adição de ácido provocou a diminuição de compostos nitrogenados (-40% e -67%) na água de processo obtida a partir da CHT da vinhaça e da mistura bagaço de cana e vinhaça, respectivamente.

Figura 28. Principais classes de compostos orgânicos semi-voláteis identificadas nas amostras de água de processo obtidas a partir do processo CHT com diferentes tipos de biomassa, na presença ou ausência de ácido fosfórico.



Nota: B- Bagaço de cana; V- Vinhaça; A- Ácido Fosfórico concentrado;

Na água de processo resultante da CHT do bagaço de cana houve diminuição de cetonas (-23%) e aumento de fenóis (+8%). Já para a CHT da vinhaça, o comportamento oposto foi observado na água de processo, com o aumento de cetonas (+284%) e diminuição de fenóis (-8%). Na água de processo obtida na CHT da mistura bagaço de cana e vinhaça houve um aumento no número de compostos fenólicos identificados (+17%). Em relação aos ácidos carboxílicos, a adição do ácido fosfórico exerceu um efeito positivo, favorecendo a formação desses compostos na CHT do bagaço de cana (7,4%), da vinhaça (+561%) e da mistura de bagaço de cana e vinhaça (+115%) na água de processo. Já para os furanos, a adição de H_3PO_4 produziu efeito negativo, resultando na diminuição desses compostos (-60,3% no bagaço de cana), apesar disso, na carbonização em presença da vinhaça, houve efeito positivo e formação desses compostos (1,5% na vinhaça e 7,9% na mistura).

A diminuição na quantidade de compostos fenólicos e de furanos pode indicar a ocorrência do processo de aromatização e formação do carvão hidrotérmico, já que tais

substâncias podem sofrer reações de condensação, catalisada por ácido, e se polimerizar (FUNKE; ZIEGLER, 2010; KRUSE; FUNKE; TITIRICI, 2013). Por outro lado, o aumento nos teores de compostos oxigenados, sobretudo ácidos orgânicos, pode ser resultado da oxidação promovida pelo ácido sobre a superfície do carvão produzido, e que disponibilizaria estes para a água de processo, assim como da degradação mais intensa dos açúcares em solução (KRUSE; FUNKE; TITIRICI, 2013; MELO et al., 2017; RUIZ et al., 2013). As condições mais ácidas contribuíram para a redução na formação de compostos nitrogenados, os quais por serem básicos, possivelmente devam ter sofrido reação do tipo ácido-base, contribuindo para a protonação desses compostos.

Desse modo, é possível afirmar que o tipo de biomassa utilizada na carbonização hidrotérmica possui influência sobre o padrão de compostos orgânicos semivoláteis que são formados também na água de processo. A adição de ácido fosfórico ao processo CHT contribuiu para a redução do número de compostos fenólicos na água de processo, os quais provavelmente foram transferidos para o carvão hidrotérmico pelos processos de polimerização e aromatização, assim como elevação das cetonas e ácidos carboxílicos. Tais resultados demonstram que, nessas condições, é possível se obter uma solução de menor toxicidade e com menor necessidade de tratamento, visto ser mais simples o tratamento de ácidos carboxílicos e cetonas, quando comparado a furanos e fenóis, os quais podem impactar as comunidades microbianas no processo de digestão anaeróbica de efluentes (WIRTH; MUMME, 2014) e pequenos organismos aquáticos, como a *Daphnia magna* (KEEN; BAILLOD, 1985), que é utilizada como organismo modelo em estudos de toxicidade aquática. Ademais, é importante investigar os compostos orgânicos presentes na fração líquida da CHT que possam ser utilizados como matéria-prima na indústria, para a síntese de produtos com alto valor agregado (Figura 29). O ácido levulínico (**29a**), encontrado na água de processo obtida da carbonização de bagaço de cana com ácido fosfórico, é um composto muito versátil, utilizado como intermediário em diversos processos industriais, nos segmentos alimentício, farmacêutico e químico (BEVILAQUA, 2010). O ácido 4-metil-3-pentenóico (**29b**), encontrado em grande quantidade na água de processo obtida na carbonização da mistura de bagaço de cana e vinhaça com ácido fosfórico, é utilizado na indústria alimentícia como agente aromatizante (PUBCHEM, 2017).

Figura 29. Compostos orgânicos de interesse industrial identificados na água de processo obtida, respectivamente, da CHT de bagaço de cana e da mistura bagaço de cana e vinhaça. a) ácido levulínico; b) ácido 4-metil-3-pentenóico.

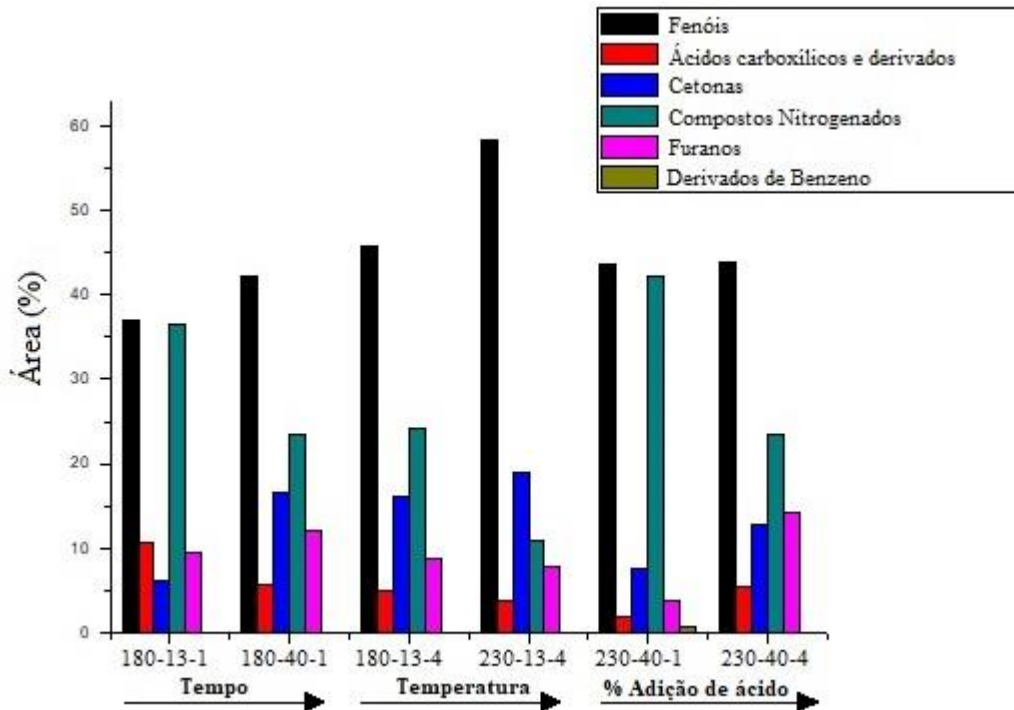


5.4.2. *Influência dos parâmetros reacionais na identificação de compostos orgânicos semivoláteis na água de processo*

Os parâmetros do processo de CHT (temperatura, tempo e adição de ácido) também foram estudados, a fim de verificar seus efeitos sobre a composição da água de processo. Para as 6 amostras de água de processo obtidas, foram identificados os compostos orgânicos semivoláteis apresentados nas tabelas B.6–B.11 do APÊNDICE B. Na Figura 30, foi representada a distribuição das principais classes de compostos semivoláteis obtidas em cada condição. O grau de carbonização de um material lignocelulósico aumenta com o tempo de residência e a temperatura na qual ocorre o processo de carbonização (TREMEL et al., 2012). Apesar disso, os efeitos provocados pelo aumento do tempo é menos relevante ao processo do que a elevação da temperatura (BASSO et al., 2015; ERDOGAN et al., 2015).

Analisando-se a Figura 30, é possível verificar que a ocorrência da carbonização hidrotérmica, em maior intervalo de tempo, resultou no incremento de compostos fenólicos (+14%), cetonas (+170%) e furanos (+26%), indicando assim que reações de hidrólise e a desidratação de açúcares foram favorecida, já que fenóis são oriundos da depolimerização de lignina, ácidos carboxílicos provêm da degradação dos açúcares em solução e furanos da decomposição da hemicelulose (KRUSE; FUNKE; TITIRICI, 2013). Por outro lado, houve a diminuição de ácidos carboxílicos (-45%), favorecida provavelmente pelas reações de descarboxilação. Da mesma forma, foi observada a redução da quantidade de compostos nitrogenados (-36%), o que deve estar relacionado à exposição mais prolongada ao ácido fosfórico.

Figura 30. Principais classes de compostos orgânicos semivoláteis identificadas nas amostras de água de processo obtidas a partir do processo CHT da mistura bagaço de cana e vinhaça, em diferentes condições de temperatura, tempo e porcentagem de adição de ácido.



Nota: O código utilizado para identificar cada amostra representa, em ordem, a temperatura de carbonização (°C), o tempo de carbonização (h) e a porcentagem de ácido fosfórico (%).

A carbonização da mistura bagaço de cana e vinhaça, em maiores temperaturas (Figura 30) resulta no incremento de compostos fenólicos (+27%) e diminuição de ácidos carboxílicos (-22%), o que pode indicar que a temperatura favoreceu as reações de hidrólise da lignina e a descarboxilação dos açúcares liberados. Além disso, sob condições de temperaturas elevadas em água subcrítica, as reações de hidrólise ocorrem em maior extensão (FUNKE; ZIEGLER, 2010), favorecendo assim a degradação da hemicelulose e da celulose e um aumento na liberação de compostos cetônicos para a água de processo (+17%).

Da mesma forma, as reações de desidratação são altamente favorecidas, promovendo a degradação de furanos (-11%). O aumento da temperatura de carbonização contribuiu também para a redução na quantidade de compostos nitrogenados em solução (-55%), o que pode ser explicado pelo aumento do produto iônico (K_w) da água (FUNKE; ZIEGLER, 2010; TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014), provocado pelo aumento da dissociação da molécula de água e maior formação de íons hidrogênio (H^+). Dessa forma, as reações ácido-base foram

favorecidas, ocorrendo a protonação dos compostos nitrogenados presentes na água de processo.

O aumento na porcentagem de adição de ácido provocou alterações na composição da água de processo (Figura 30). Foram obtidas maiores quantidades de ácidos carboxílicos (+165%), cetonas (+71%), furanos (+277%) e um aumento pouco expressivo na quantidade de fenóis (+0,43%). Por outro lado, condições mais ácidas favoreceram a degradação dos derivados de benzeno (-100%). Segundo a literatura, condições ácidas favorecem a hidrólise das componentes celulose e hemicelulose presentes na biomassa lignocelulósica, devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que mantêm essas estruturas unidas (REZA et al., 2015), além de reações de degradação. A hidrólise dessas componentes libera açúcares monoméricos (pentoses e hexoses), que então são degradados por reações de desidratação e descarboxilação, produzindo compostos derivados de furfural (furanos), ácidos carboxílicos (LYNAM et al., 2011; REZA et al., 2013) e também cetonas (KRUSE; FUNKE; TITIRICI, 2013).

Por outro lado, em condições ácidas, a lignina se decompõe com menor intensidade, e desse modo, permanece na fibra lignocelulósica quase intacta, sobretudo em condições de temperatura menor (REZA et al., 2014c, 2015). Durante o processo de carbonização, a hidrólise da lignina provoca a liberação dos compostos fenólicos, os quais, por meio de reações de condensação entre os fragmentos aromáticos, contribuem para a formação do carvão hidrotérmico (REZA et al., 2014c). A condição de maior acidez também provocou a redução no número de compostos nitrogenados (-44%), o que está relacionado com a protonação dessas espécies, que contribui para diminuir a volatilidade desses compostos, tal como descrito por Becker e colaboradores (2013), os quais verificaram esse efeito durante a análise de compostos voláteis obtidos na carbonização de biomassas lignocelulósicas.

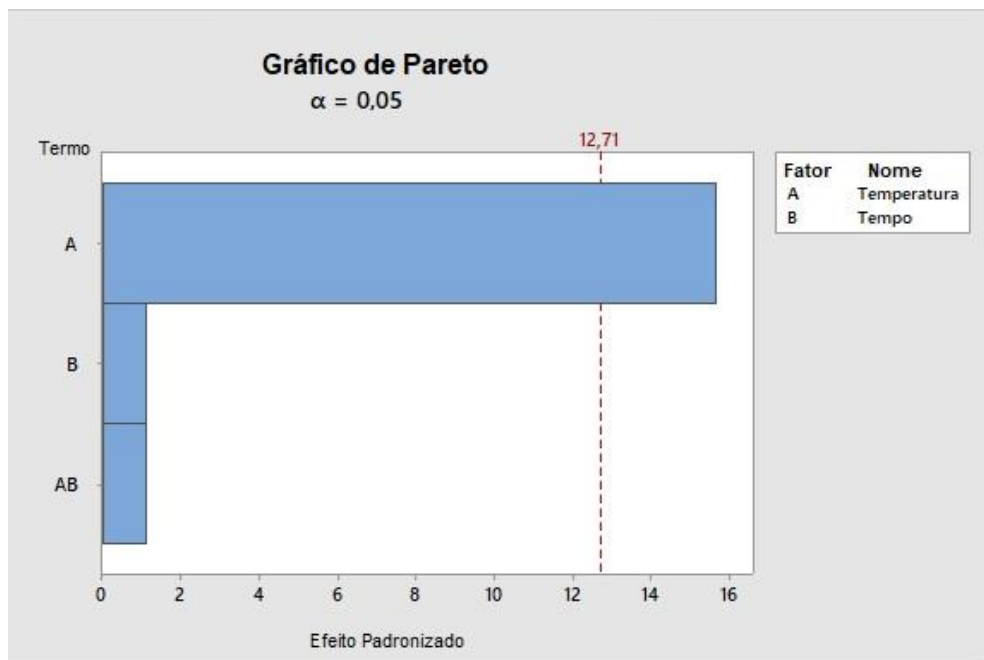
Assim, os parâmetros estudados (tempo, temperatura e porcentagem de adição de ácido) tiveram influência sobre a composição da água de processo gerada após a carbonização da mistura bagaço de cana e vinhaça.

5.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DO CARVÃO HIDROTÉRMICO

Os 5 procedimentos de extração SPME propostos no planejamento experimental (Tabela 8) foram realizados aleatoriamente com o carvão hidrotérmico e a resposta escolhida

para a definição das melhores condições de extração foi o maior número de compostos orgânicos voláteis identificados pela análise no GC-MS. Nas tabelas E.1-E.5 do APÊNDICE E, estão descritos os compostos identificados em cada uma das condições de extração utilizadas no planejamento. Foi utilizada a análise estatística para encontrar as melhores condições de extração, dentre os valores avaliados em cada parâmetro no planejamento experimental. Para isso, foram construídos os gráficos de efeitos individuais dos parâmetros da extração (temperatura-A, tempo-B), da interação entre os efeitos (temperatura X tempo-AB), diagrama de Pareto e gráfico de contorno.

Figura 31. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento experimental da extração de compostos orgânicos voláteis na amostra de carvão hidrotérmico.



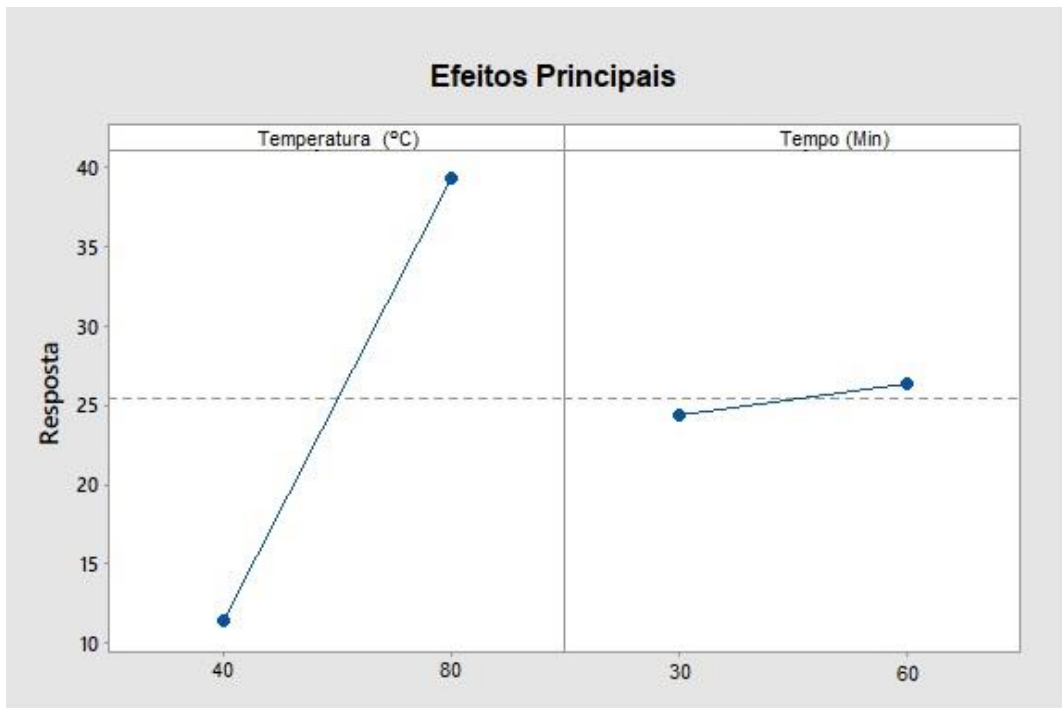
Na Figura 31, é apresentado o diagrama de Pareto obtido após o tratamento dos dados para a extração de VOC do carvão hidrotérmico. Verifica-se que apenas a temperatura demonstrou uma influência significativa sobre a resposta avaliada (Efeito > 12,71), em um intervalo de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). Já o tempo e a interação temperatura X tempo não produziram uma influência considerável sobre a resposta (Efeito < 12,71), o que pode indicar que os parâmetros, nos níveis utilizados, não foram tão determinantes para gerar uma variabilidade da resposta (número de compostos orgânicos voláteis extraídos).

Na Figura 32, são apresentados os gráficos dos efeitos principais para a extração SPME do carvão hidrotérmico. O nível maior para o parâmetro temperatura (80 °C) produziu um efeito positivo sobre a resposta, ou seja, em condições de maior temperatura foi possível

extrair um maior número de compostos do material. Já o parâmetro tempo não apresentou um efeito considerável sobre a resposta, corroborado pelos resultados obtidos a partir do gráfico de Pareto. Assim, a melhor condição para a extração de voláteis foi obtida na temperatura de 80 °C. Com relação ao tempo, é melhor utilizar 30 minutos, por ser menor e portanto, consumir menos energia e proporcionar agilidade para as análises.

Além dos efeitos individuais, também foi avaliada a interação entre os parâmetros (temperatura X tempo) sobre o número de compostos voláteis extraídos do carvão hidrotérmico (Figura 33). A interação temperatura X tempo provocou um efeito positivo sobre a resposta, para ambos os níveis de tempo, sendo mais acentuado para o nível menor (30 minutos).

Figura 32. Gráfico dos efeitos principais de cada parâmetro avaliado na extração de compostos orgânicos voláteis na amostra de carvão hidrotérmico.



A Figura 34 apresenta o gráfico de contorno para a extração de compostos orgânicos voláteis a partir do carvão hidrotérmico. Nesse gráfico, podem ser visualizadas desde as regiões onde as condições de extração fornecem as melhores respostas (verde escuro) ou piores respostas (azul escuro), sendo definido como resposta o maior número de VOCs extraídos. Analisando-se o gráfico, pode ser verificado que a melhor condição para a extração é obtida com a temperatura de 80 °C, enquanto o tempo não influenciou de maneira significativa a resposta, e por isso, a condição de 30 minutos foi definido como a melhor.

Figura 33. Interação dos efeitos entre os parâmetros avaliados na extração de compostos orgânicos voláteis a partir do carvão hidrotérmico.

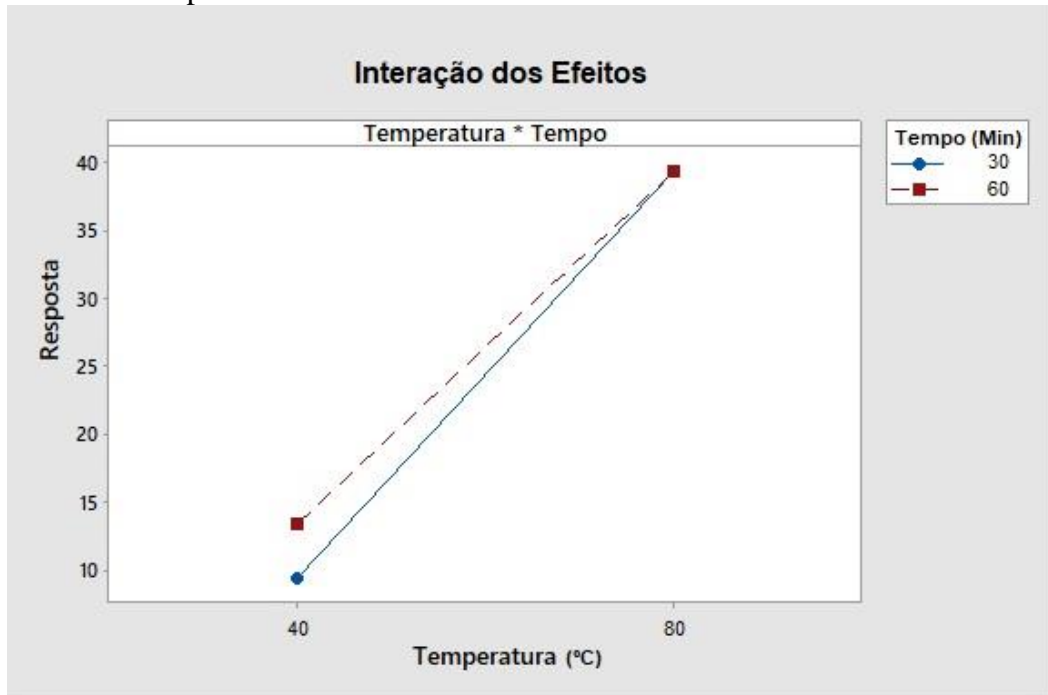
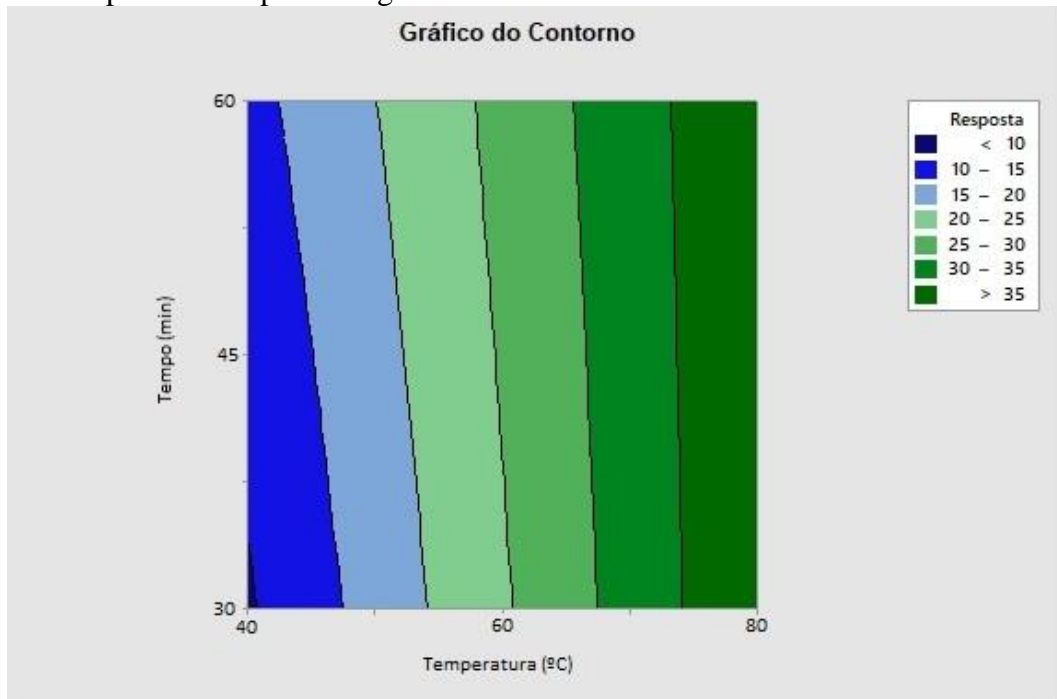


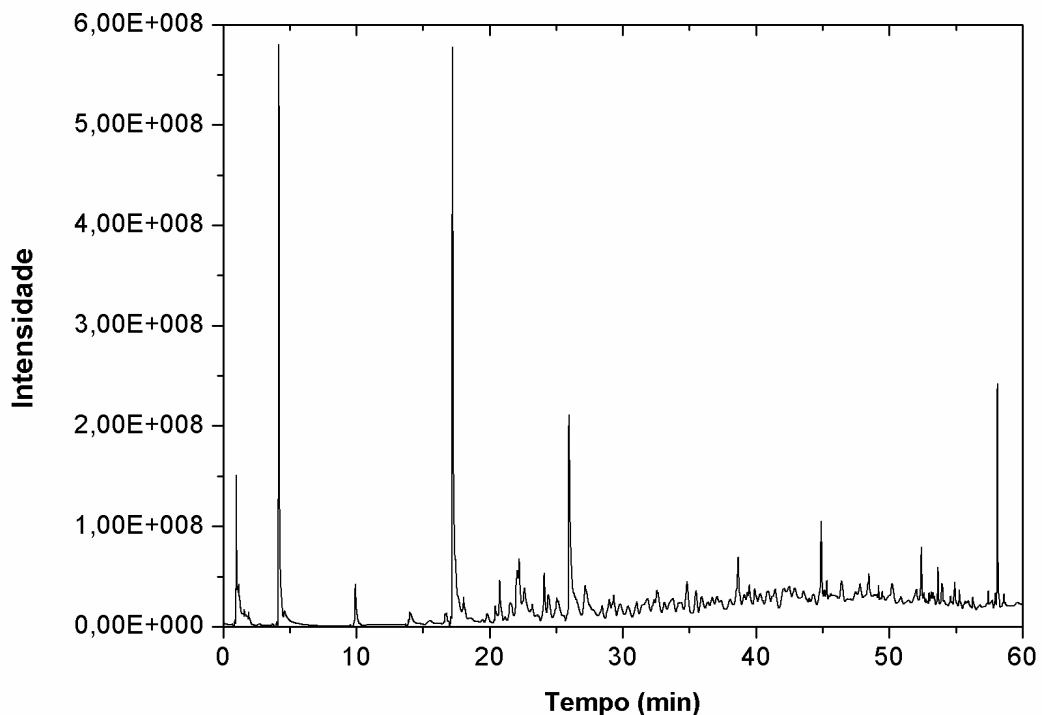
Figura 34. Gráfico de contorno obtido após análise das extrações do planejamento experimental para os compostos orgânicos voláteis no carvão hidrotérmico.



5.6. IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NO CARVÃO HIDROTÉRMICO

Na Figura 35, pode ser visualizado um cromatograma típico obtido após a análise do carvão hidrotérmico, a partir do método HS-SPME, utilizado para a extração dos compostos orgânicos voláteis (VOC). No cromatograma apresentado, verifica-se uma grande quantidade de VOC presentes no carvão hidrotérmico, sendo eles dos mais diversos tipos. Para a análise de VOC, também foi adotado o agrupamento deles em classes específicas, de acordo com os grupos funcionais presentes na molécula, para facilitar a compreensão dos efeitos que serão estudados (biomassa e parâmetros CHT). O agrupamento foi realizado tomando por base outros trabalhos existentes na literatura, os quais também identificaram VOC presentes em biochars e carvões hidrotérmicos obtidos na CHT de diferentes biomassas e condições reacionais (temperatura e tempo), por meio da análise em GC-MS (BECKER et al., 2013; SPOKAS et al., 2011).

Figura 35. Cromatograma típico obtido na análise de VOC do carvão hidrotérmico obtido na CHT da mistura de bagaço de cana com vinhaça, na condição de 230 °C, 13h e 4% de adição de H₃PO₄.



Na Tabela 11 estão descritas as diferentes classes escolhidas para o agrupamento dos diferentes VOC identificados no carvão hidrotérmico, bem como alguns compostos representativos e suas fórmulas estruturais.

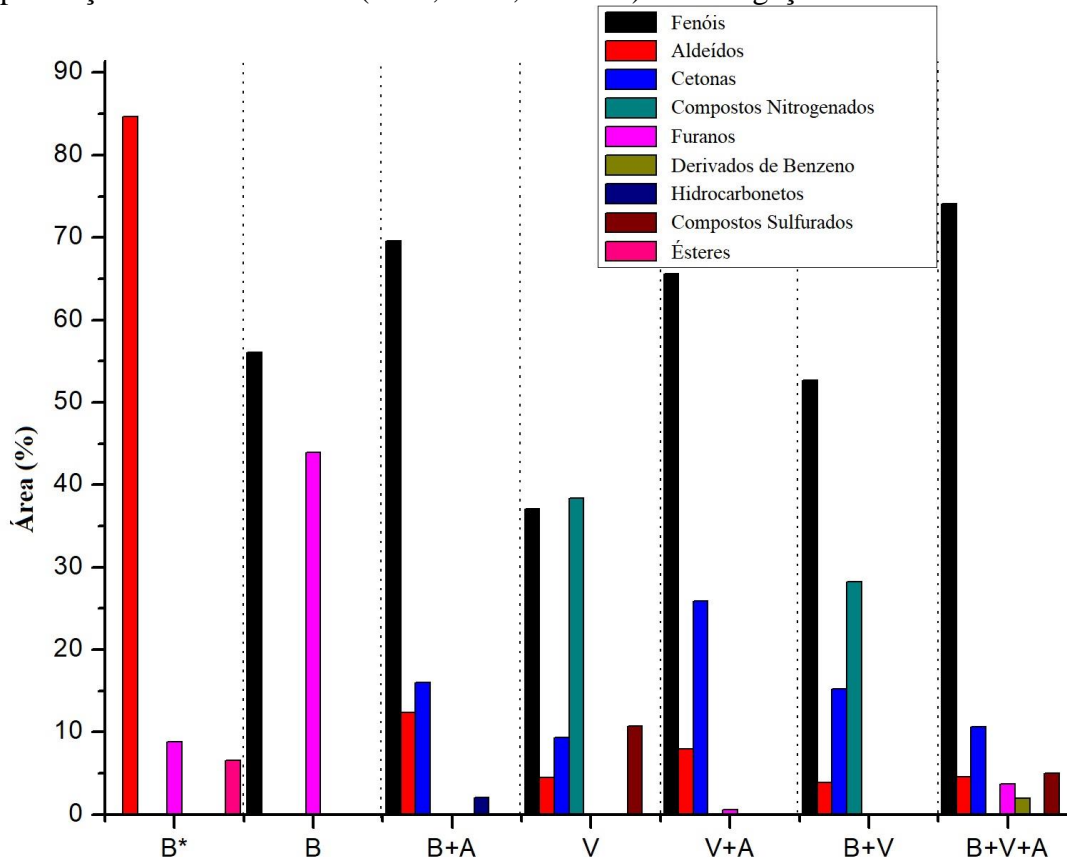
Tabela 11. Classes específicas utilizadas para agrupar os compostos orgânicos voláteis identificados nas amostras de carvão hidrotérmico.

Classe	Composto Representativo	Fórmula Estrutural
Ácidos carboxílicos	Ácido 4-metil-3-pentenóico	
Aldeídos	Acetaldeído	
Cetonas	Acetona	
Compostos Nitrogenados	Pirazina, 3-etil-2,5-dimetil	
Compostos Sulfurados	2-Acetil-tiofeno	
Derivados de Benzenos	1-Etil-4-isobutilbenzeno	
Ésteres	Ácido butanóico, butil éster	
Fenóis	Fenol	
Furanos	2-metil-benzofurano	
Hidrocarbonetos	Hexano	

5.6.1. Influência do tipo de biomassa e do H_3PO_4 sobre as principais classes de compostos orgânicos voláteis identificadas no carvão hidrotérmico

Foram realizadas 6 outras novas carbonizações, nas condições definidas de acordo com a Tabela 1, para analisar a influência do tipo de biomassa carbonizada e do ácido empregado na carbonização sobre as classes de compostos orgânicos voláteis (VOC) identificadas por GC-MS. Os cromatogramas contendo os VOC identificados no bagaço de cana “*in natura*” e nos carvões hidrotérmicos obtidos em cada condição avaliada estão apresentados nas tabelas G.1-G.7 do APÊNDICE G. A Figura 36 apresenta a distribuição, em porcentagem de área normalizada, das principais classes de compostos orgânicos voláteis (VOC), obtidas para as amostras de carvão hidrotérmico preparadas utilizando as biomassas bagaço de cana e vinhaça.

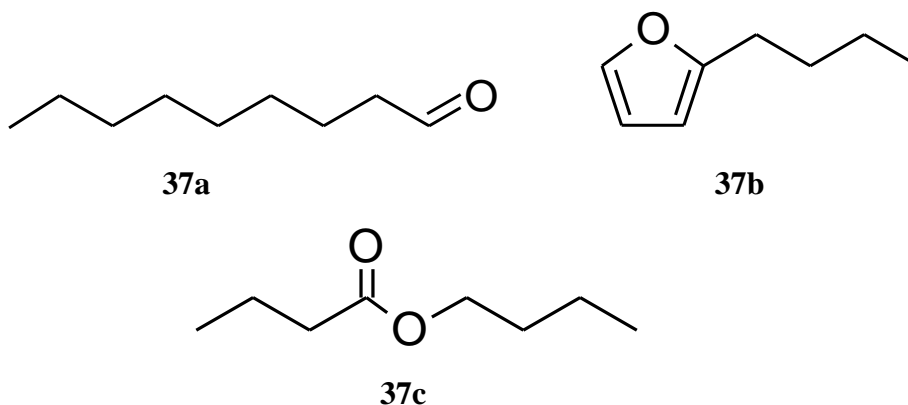
Figura 36. Principais classes de VOC identificadas nos carvões hidrotérmicos obtidos na CHT de diferentes tipos de biomassa (bagaço-B, vinhaça-V e bagaço+vinhaça-B+V) e na presença de ácido fosfórico (B+A, V+A, B+V+A). B* - bagaço *in natura*.



Na análise HS-SPME do bagaço de cana “*in natura*” foram identificados VOC das seguintes classes: aldeídos (84,7%), furanos (8,8%) e ésteres (6,5%). Dos VOC encontrados

em maior quantidade no bagaço de cana, destacaram-se **nonanal (37a)**, **2-pentilfurano (37b)** e **butanoato de butila (37c)**.

Figura 37. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, no bagaço de cana “in natura”. a) Nonanal; b) 2-pentilfurano; c) Butanoato de butila.



Em outros trabalhos na literatura, analisando-se os compostos orgânicos voláteis liberados por outros tipos de biomassas vegetais, também foram identificados compostos pertencentes às classes dos aldeídos (pentanal, hexanal, heptanal e octanal) e furanos (furano, 2-metilfurano, 2-propilfurano e 2-pentilfurano) (RISHOLM-SUNDMAN et al., 1998; SPOKAS et al., 2011). Segundo Risholm-Sundman e colaboradores (1998), aldeídos podem se originar devido à oxidação de ácidos graxos insaturados. Após a CHT do bagaço de cana, o padrão de VOC encontrados no carvão hidrotérmico é alterado, sendo obtido uma amostra contendo VOC das classes: fenóis (56,1%) e furanos (43,9%), em que se destacam em maior área o **fenol (38a)** e o **furfural (38b)**.

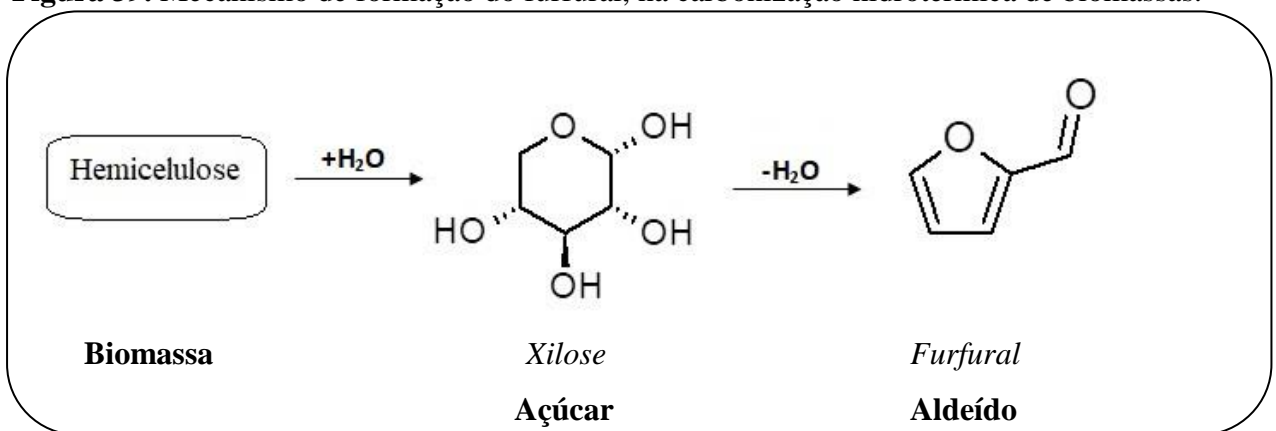
Figura 38. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, no carvão hidrotérmico obtido a partir do bagaço de cana. a) Fenol; b) Furfural.



A clivagem das ligações éteres e carbono-carbono na estrutura da lignina, seja através do aquecimento ou da hidrólise, é responsável por gerar uma diversidade de compostos fenólicos dentre os principais produtos de degradação nos processos CHT e pirolíticos de

biomassas. Por outro lado, sendo menos termicamente estável do que a lignina, a fração hemicelulósica é degradada completamente. No bagaço de cana, a principal macromolécula constituinte da fração hemicelulose é a xilana (polissacarídeo) (SANTOS et al., 2012), que se hidrolisa em meio ácido em moléculas de xilose (açúcar). Além disso, nessas mesmas condições, açúcares são convertidos para aldeídos e ácidos orgânicos por reações de desidratação, as quais no caso da xilose levam à formação do furfural (KRUSE; GAWLIK, 2003), tal como demonstrado no mecanismo apresentado na Figura 39.

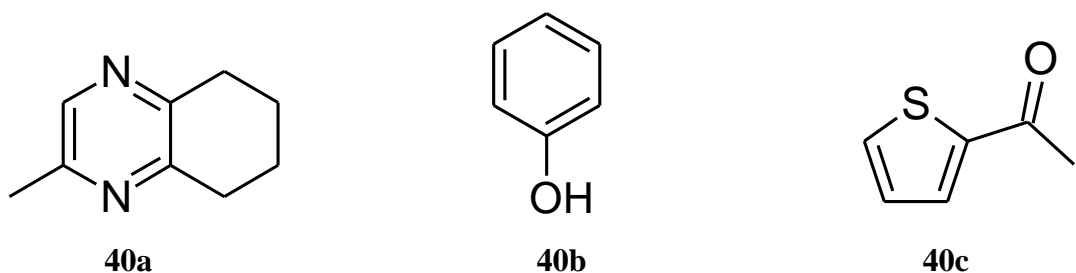
Figura 39. Mecanismo de formação do furfural, na carbonização hidrotérmica de biomassas.



Adaptado de: Kruse e Gawlik (2003).

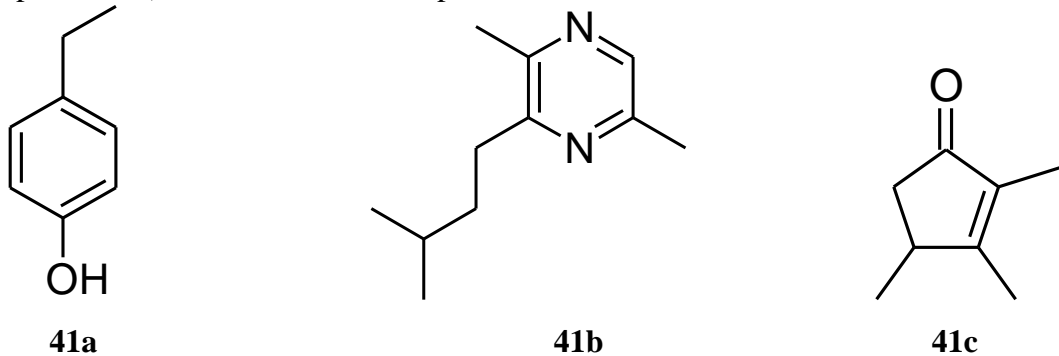
Já o carvão hidrotérmico obtido a partir da vinhaça apresentou dentre as principais classes de VOC: compostos nitrogenados (38,4%), fenóis (37,1%), compostos sulfurados (10,8%), cetonas (9,3%) e aldeídos (4,5%). Destacaram-se em quantidade os compostos **2-metil-5,6,7,8-tetrahydroquinoxalina (40a)**, **fenol (40b)** e **2-acetiltiofeno (40c)**.

Figura 40. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, no carvão hidrotérmico obtido a partir da vinhaça. a) 2-metil-5,6,7,8-tetrahydroquinoxalina; b) Fenol; c) 2-Acetiltiofeno.



Na CHT da mistura de bagaço de cana com vinhaça, foram obtidas as seguintes classes de VOC: fenóis (52,7%), compostos nitrogenados (28,2%), cetonas (15,2%) e aldeídos (3,9%). Destacaram-se em quantidade os compostos **4-etilfenol (41a)**, **3-isopentil-2,5-dimetilpirazina (41b)** e **2,3,4-trimetil-2-ciclopenten-1-ona (41c)**.

Figura 41. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, no carvão hidrotérmico obtido a partir da mistura bagaço de cana+vinhaça. a) 4-etilfenol; b) 3-isopentil-2,5-dimetilpirazina; c) 2,3,4-trimetil-2-ciclopenten-1-ona.



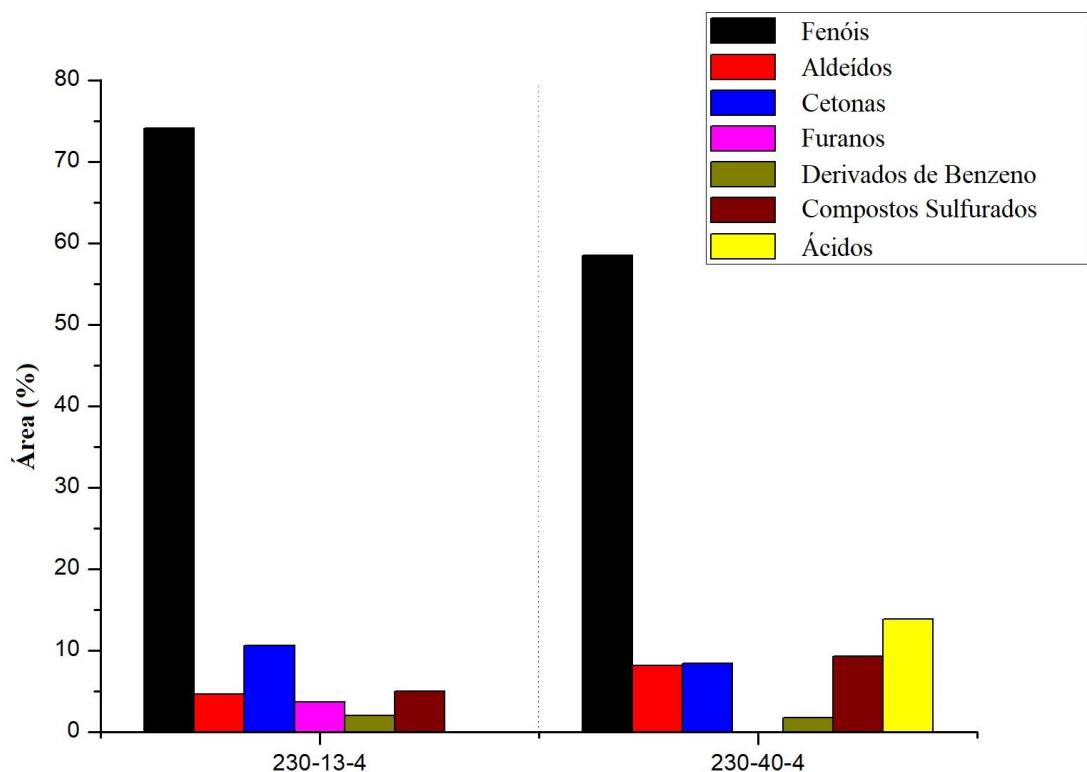
A partir da análise da Figura 36, pode ser observado que a adição de H₃PO₄ às biomassas provoca o aumento na quantidade de compostos fenólicos após a CHT (+24%, +77% e +41%) para o carvão hidrotérmico obtido a partir do bagaço de cana, da vinhaça e da mistura bagaço de cana e vinhaça, respectivamente, e na formação dos derivados do benzeno no carvão hidrotérmico obtido da mistura (2%). Para os compostos carbonilados (aldeídos e cetonas), houve a formação no carvão hidrotérmico obtido do bagaço de cana (12% e 16%, respectivamente) e aumento no carvão hidrotérmico obtido da vinhaça (+77% e +178%, respectivamente). Novamente, os dados apontam para um efeito do ácido na aromatização e na funcionalização do carvão hidrotérmico.

O ácido fosfórico também provocou a diminuição de compostos da classe dos furanos (-100%) no carvão hidrotérmico obtido a partir do bagaço de cana e a formação de furanos nos carvões hidrotérmicos obtidos da vinhaça (0,56%) e da mistura (3,7%). Não foram encontrados compostos nitrogenados nos carvões hidrotérmicos produzidos em meio acidificado, o que está associado à protonação em pH ácido de tais compostos e posterior perda de volatilidade (BECKER et al., 2013). As condições mais ácidas promoveram a degradação de compostos sulfurados no carvão hidrotérmico de vinhaça e a formação para o carvão hidrotérmico obtido da mistura de biomassas (5%).

5.6.2. Influência dos parâmetros da carbonização hidrotérmica sobre as principais classes de compostos orgânicos voláteis identificadas no carvão hidrotérmico

Os parâmetros do processo de CHT (tempo, temperatura e porcentagem de adição de H_3PO_4) também foram estudados para verificar a influência em relação aos compostos orgânicos voláteis (Figuras 42, 44 e 45). Os compostos orgânicos voláteis (VOC) foram identificados a partir dos cromatogramas e estão apresentados nas tabelas G.7–G.11 do APÊNDICE G. As figuras 42, 44 e 45 apresentam a distribuição, em porcentagem de área normalizada, das principais classes de VOC, obtidas nas amostras dos carvões hidrotérmicos preparados sob diferentes condições de tempo de reação, temperatura e porcentagem de adição de ácido.

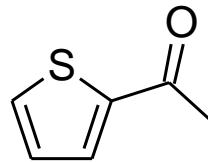
Figura 42. Principais classes de VOC identificadas nos carvões hidrotérmicos obtidos na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, em diferentes tempos de reação.



O aumento do tempo de reação de 13 para 40h (Figura 42) resultou no incremento de aldeídos (+77%) e compostos sulfurados (+86%) e a formação de ácidos carboxílicos (14%).

Por outro lado, a CHT em maiores tempos, resultou em diminuição dos fenóis (-21%), cetonas (-20%), derivados de benzeno (-12%) e a degradação completa de furanos. A CHT conduzida em maiores temperaturas resultou no incremento de compostos fenólicos (+375%) e na formação de derivados de benzeno (2%) e de compostos sulfurados (5%), o que indica uma degradação mais intensa da lignina e aromatização do carvão hidrotérmico, além da incorporação do enxofre presente na vinhaça, na forma de tiofenos e derivados (Figura 43).

Figura 43. Composto sulfurado volátil identificado, em maior porcentagem de área, no carvão hidrotérmico obtido a partir da mistura bagaço de cana+vinhaça, em 230 °C, 13h e 4% de H₃PO₄.

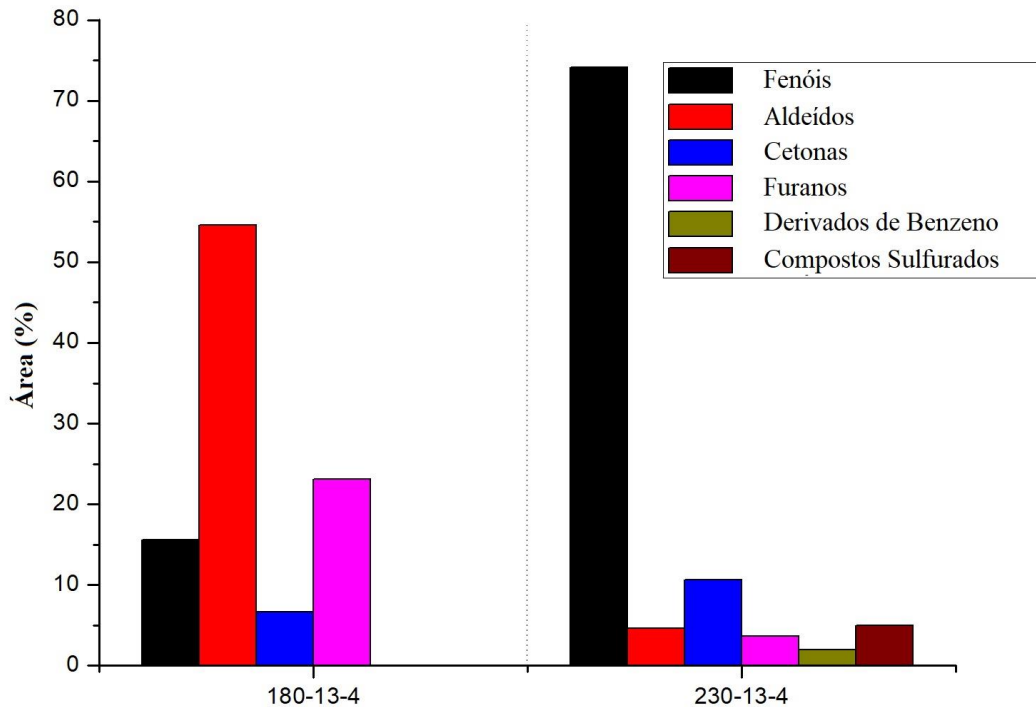


2-Acetylthiopheno

Os compostos sulfurados são responsáveis pelo aroma em diversos alimentos, totalizando 10% de VOC presentes em alimentos e bebidas (UEKANE; ROCHA-LEÃO; REZENDE, 2013). Além disso, de acordo com Uekane e colaboradores (2013), VOC sulfurados são responsáveis pelo aroma característico emitido na etapa de torra do grão de café, tendo sido identificado cerca de 46 diferentes tipos no grão, e dentre eles, alguns são comuns aos que foram identificados nos carvões hidrotérmicos deste trabalho, caso do tiofeno (odor adocicado similar ao benzeno) e do dimetilsulfeto (odor que remete a café torrado).

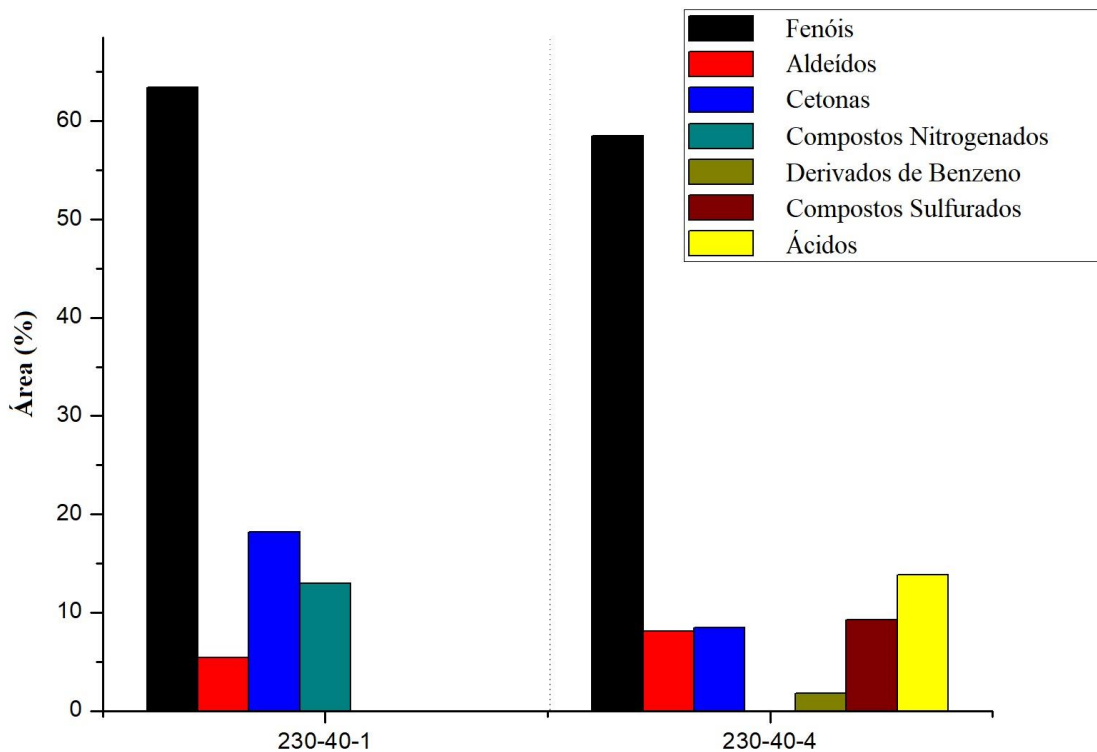
O aumento da temperatura de 180 para 230 °C (Figura 44) provocou a diminuição de aldeídos (-92%) e furanos (-84%). Desse modo, pode ser verificado que as reações de descarboxilação foram intensificadas pelo aumento da temperatura, além disso, é possível que a diminuição dos furanos esteja relacionada com o aumento de fenóis, ou seja, temperaturas maiores podem estar favorecendo a conversão de furanos para fenóis (KRUSE; GAWLIK, 2003). De modo geral, as alterações causadas pelo aumento de temperatura foram muito mais expressivas do que as observadas com o aumento do tempo de carbonização.

Figura 44. Principais classes de VOC identificadas nos carvões hidrotérmicos obtidos na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, em diferentes temperaturas.



O aumento na porcentagem de H_3PO_4 de 1 para 4% (v/v) também influenciou os tipos de VOC produzidos na CHT (Figura 45). Foi observada a formação de ácidos carboxílicos (14%), compostos sulfurados (9%) e derivados de benzeno (2%) e aumento de aldeídos (+49%). Por outro lado, o aumento da quantidade de ácido adicionada no meio reacional favoreceu a degradação de compostos nitrogenados (-100%) e a diminuição de fenóis (-8%) e de cetonas (-53%). A lignina se degrada com maior intensidade sob condições alcalinas (REZA et al., 2015), e por isso, o aumento da acidez do meio acarreta em menor hidrólise dessa componente, verificada pela diminuição de compostos fenólicos no carvão hidrotérmico obtido em condições mais ácidas. Por outro lado, as condições ácidas favorecem a hidrólise da celulose e hemicelulose, além da degradação dos açúcares liberados em solução na forma de compostos das classes de aldeídos e ácidos carboxílicos.

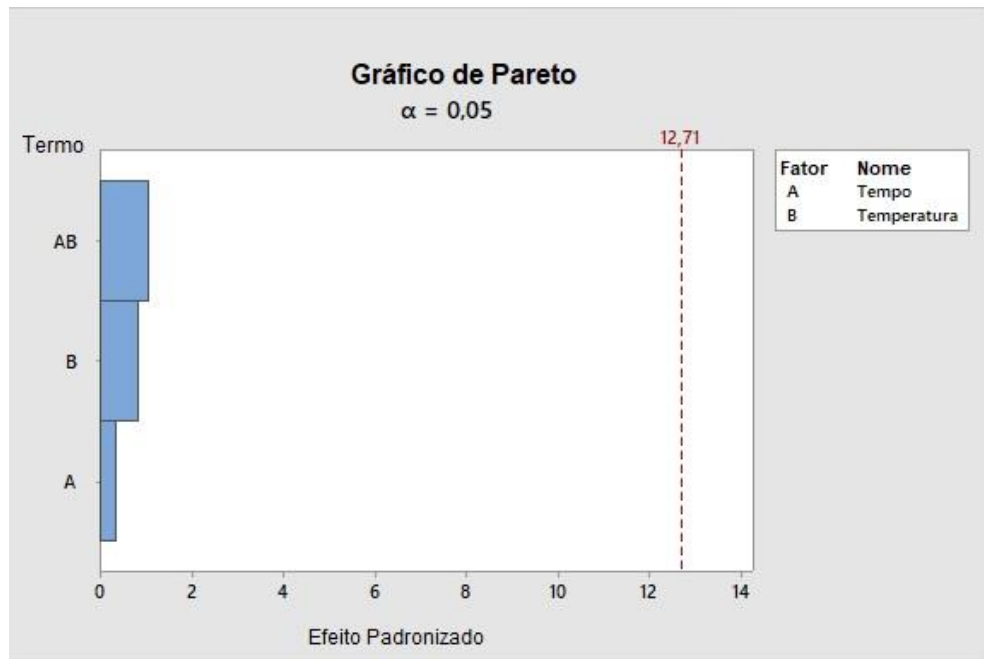
Figura 45. Principais classes de VOC identificadas nos carvões hidrotérmicos obtidos na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, com diferentes porcentagens de H_3PO_4 .



5.7. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DA ÁGUA DE PROCESSO

Os 5 procedimentos de extração HS-SPME propostos no planejamento experimental da água de processo (Tabela 7) foram realizados de modo aleatório, definido pelo Minitab. Para a definição das melhores condições de temperatura e tempo da extração, optou-se por utilizar o maior número de compostos orgânicos voláteis extraídos pela fibra e identificados pela análise no GC-MS em cada procedimento de extração. Nas tabelas F.1-F.5 do APÊNDICE F, estão descritos os compostos que foram identificados, por análise em GC-MS, em cada uma das condições de extração utilizadas no planejamento. Por meio de análise estatística, foram avaliados os melhores valores para os parâmetros tempo e temperatura. Para isso, foram construídos os gráficos de efeitos individuais dos parâmetros da extração (tempo-A, temperatura-B), da interação entre os efeitos (tempo X temperatura-AB), diagrama de Pareto e gráfico de contorno.

Figura 46. Diagrama de Pareto obtido para o planejamento experimental da extração de compostos orgânicos voláteis a partir da água de processo.



Na Figura 46, é apresentado o diagrama de Pareto obtido após o tratamento dos dados obtidos no planejamento experimental para as amostras de água de processo. Verifica-se que nenhum dos parâmetros avaliados influenciaram de maneira significativa (Efeito < 12,71) em um intervalo de confiança de 95% ($\alpha=0,05$) a resposta escolhida (número de VOC extraídos). Esse resultado pode indicar que, pelo menos na região definida entre os níveis de cada parâmetro ($40\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \text{temperatura} \leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30 \leq \text{tempo} \leq 60\text{ min}$), a variabilidade da resposta foi baixa. De modo similar, a interação temperatura X tempo não produziu uma influência considerável sobre a resposta. Na Figura 47, são apresentados os gráficos dos efeitos principais para a extração SPME da água de processo. O aumento da temperatura de extração (40 para 80 °C) produziu um efeito negativo sobre o processo de extração SPME da água de processo, e por outro lado o aumento do tempo de extração (30 para 60 min) influenciou positivamente a extração. Apesar disso, os efeitos da temperatura e do tempo não são estatisticamente significativos, tal como mostrado no diagrama de Pareto.

Além da avaliação dos efeitos individuais de tais parâmetros, também foi avaliado o efeito resultante da interação entre os parâmetros (temperatura X tempo) sobre o número de compostos voláteis extraídos da água de processo (Figura 48). O aumento do tempo de extração, mantendo-se a temperatura em 40 °C provocou a diminuição do número de VOC extraídos da água de processo pela fibra, por outro lado quando a temperatura foi mantida em

80 °C, o aumento do tempo favoreceu o processo de extração, resultando em um maior número de VOC extraídos.

Figura 47. Gráficos dos efeitos principais de cada parâmetro avaliado na extração de compostos orgânicos voláteis na amostra de água de processo.

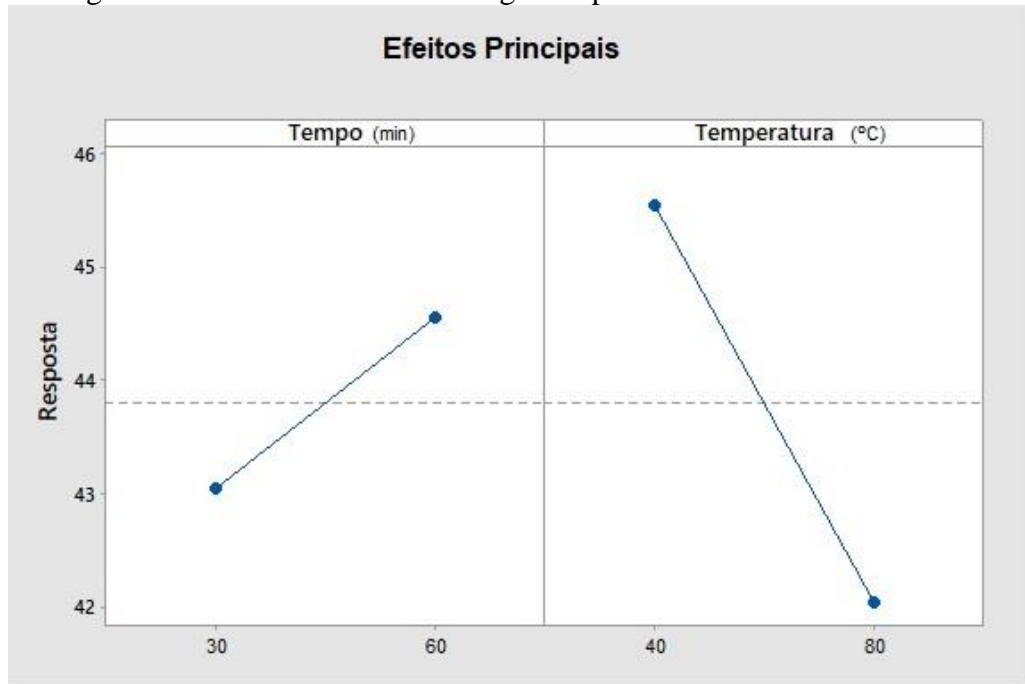
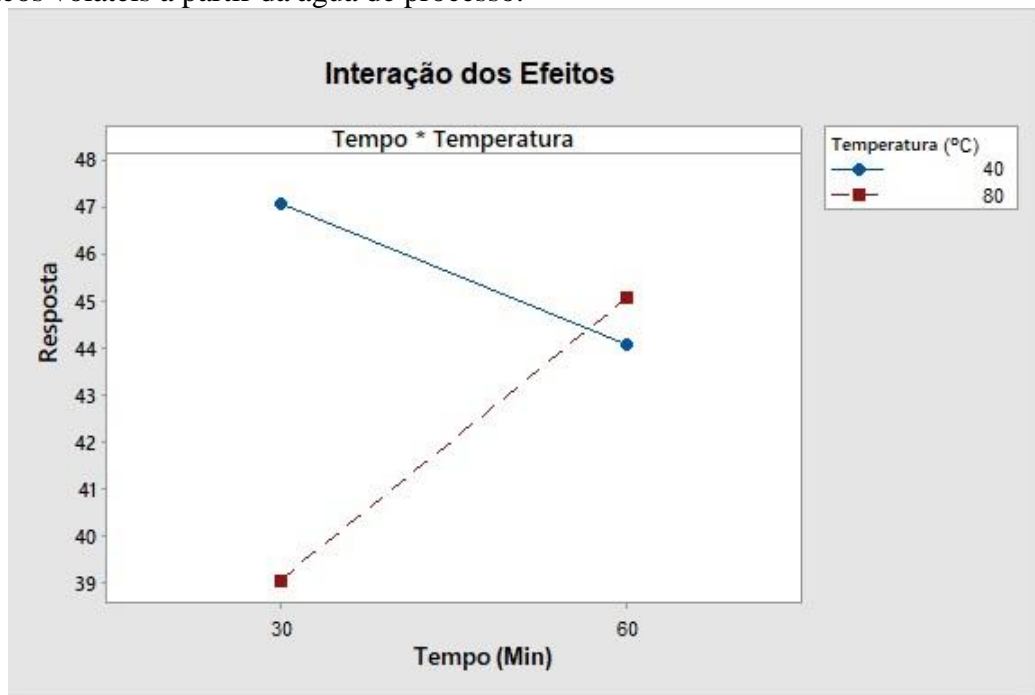
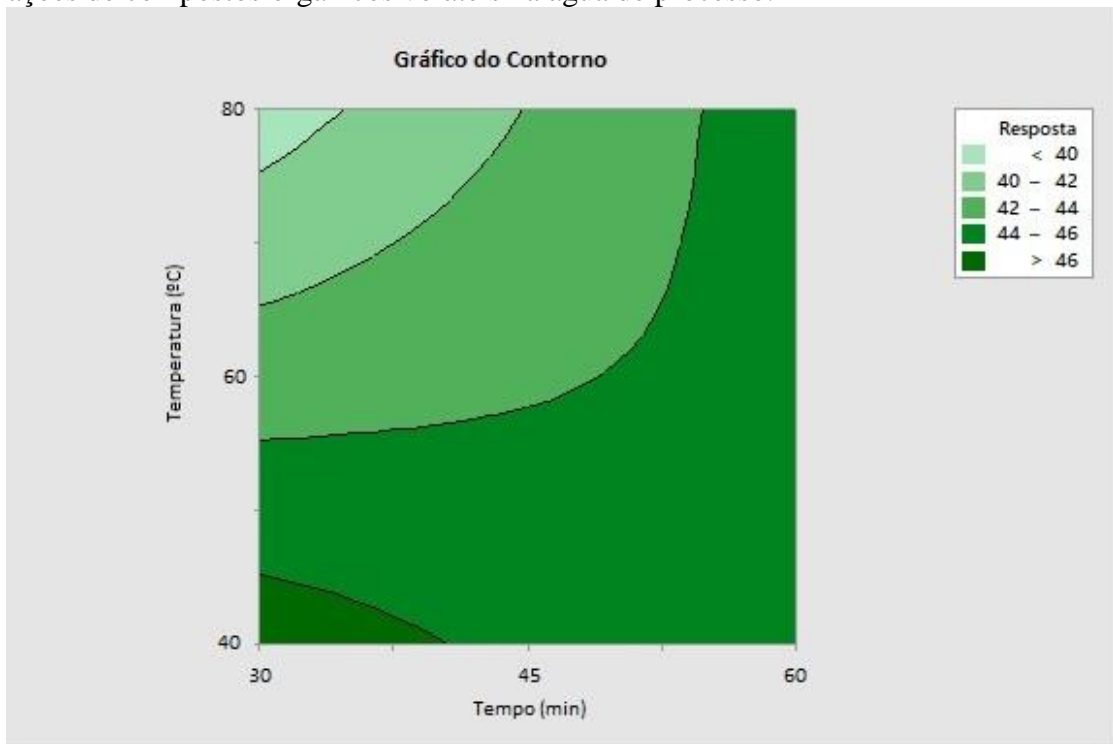


Figura 48. Interação dos efeitos entre os parâmetros avaliados na extração de compostos orgânicos voláteis a partir da água de processo.



Na Figura 49, apresenta-se o gráfico de contorno obtido após a análise do planejamento experimental das extrações de VOC da água de processo. As regiões em tons mais escuros de verde indicam as condições de temperatura X tempo em que se dá a extração do maior número de VOC, enquanto o tom mais claro de verde indica onde a extração não é tão eficaz. Analisando-se o gráfico, pode ser verificado que a melhor condição para a extração é obtida com a temperatura de 40 °C, sendo o tempo um parâmetro não-significativo para essa temperatura, e portanto, optou-se por realizar as extrações no menor intervalo de tempo (30 minutos).

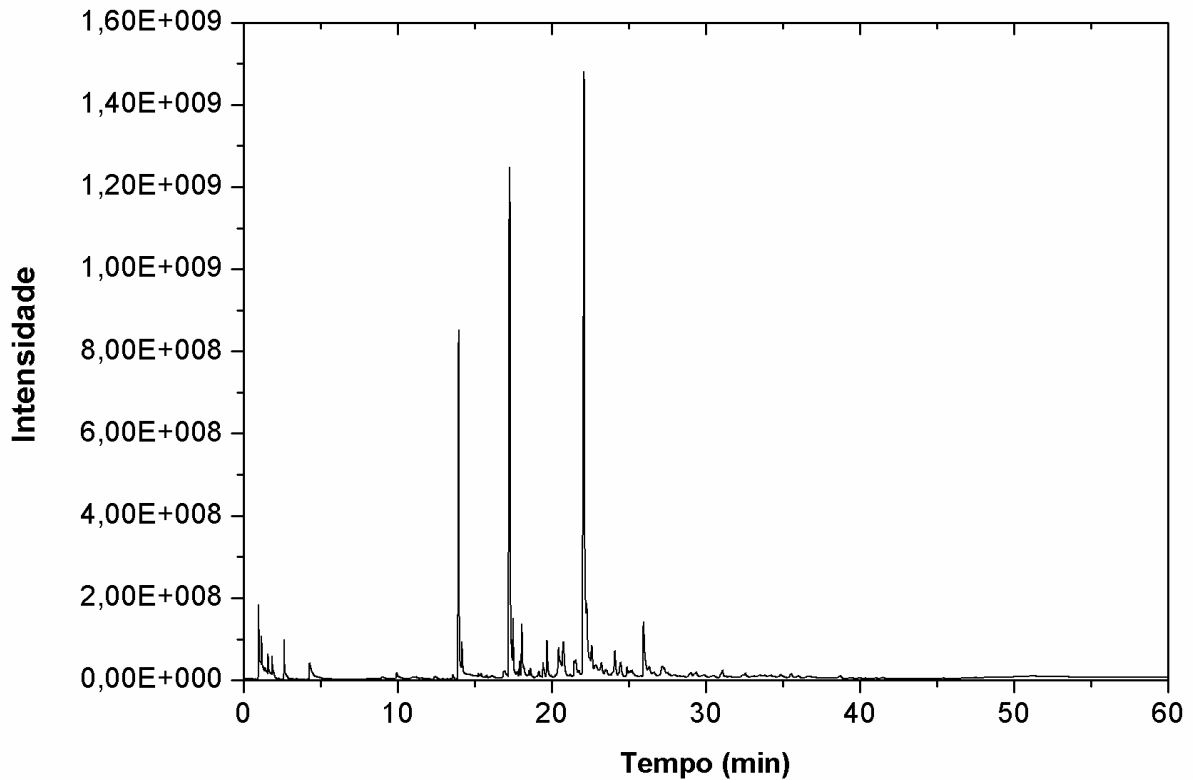
Figura 49. Gráfico de contorno obtido após análise do planejamento experimental das extrações de compostos orgânicos voláteis na água de processo.



5.8. IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS NA ÁGUA DE PROCESSO

Na Figura 50, pode ser visualizado um cromatograma típico obtido após a análise da água de processo, a partir do método HS-SPME, utilizado para a extração dos compostos orgânicos voláteis (VOC). Para a análise de VOC, também foi adotado o agrupamento deles em classes específicas, de acordo com os grupos funcionais presentes na molécula, para facilitar a compreensão dos efeitos que serão estudados (biomassa e parâmetros CHT).

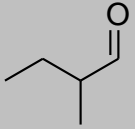
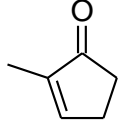
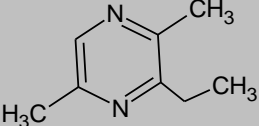
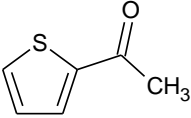
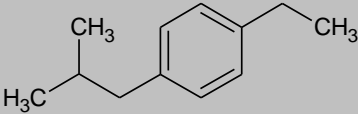
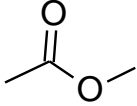
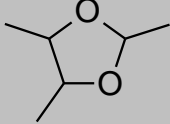
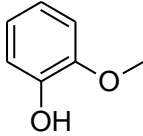
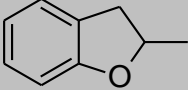
Figura 50. Cromatograma típico obtido na análise de VOC da água de processo obtida na CHT da mistura de bagaço de cana com vinhaça, na condição de 230 °C, 13h e 4% de adição de H₃PO₄.



A Tabela 12 apresenta as classes nas quais foram agrupados os diferentes VOC, bem como apresenta um composto representativo para cada classe e sua fórmula estrutural. Adotou-se tal procedimento de modo a permitir um melhor entendimento dos efeitos causados tanto pelo tipo de biomassa utilizada na CHT, quanto pelos parâmetros da carbonização (tempo, temperatura e porcentagem de adição de H₃PO₄).

Tabela 12. Classes específicas utilizadas para agrupar os compostos orgânicos voláteis identificados nos extratos de água de processo.

Classe	Compostos Representativos	Fórmula Estrutural
Ácidos carboxílicos	Ácido 4-metil-3-pentenoico	
Álcoois	Metanol	—OH

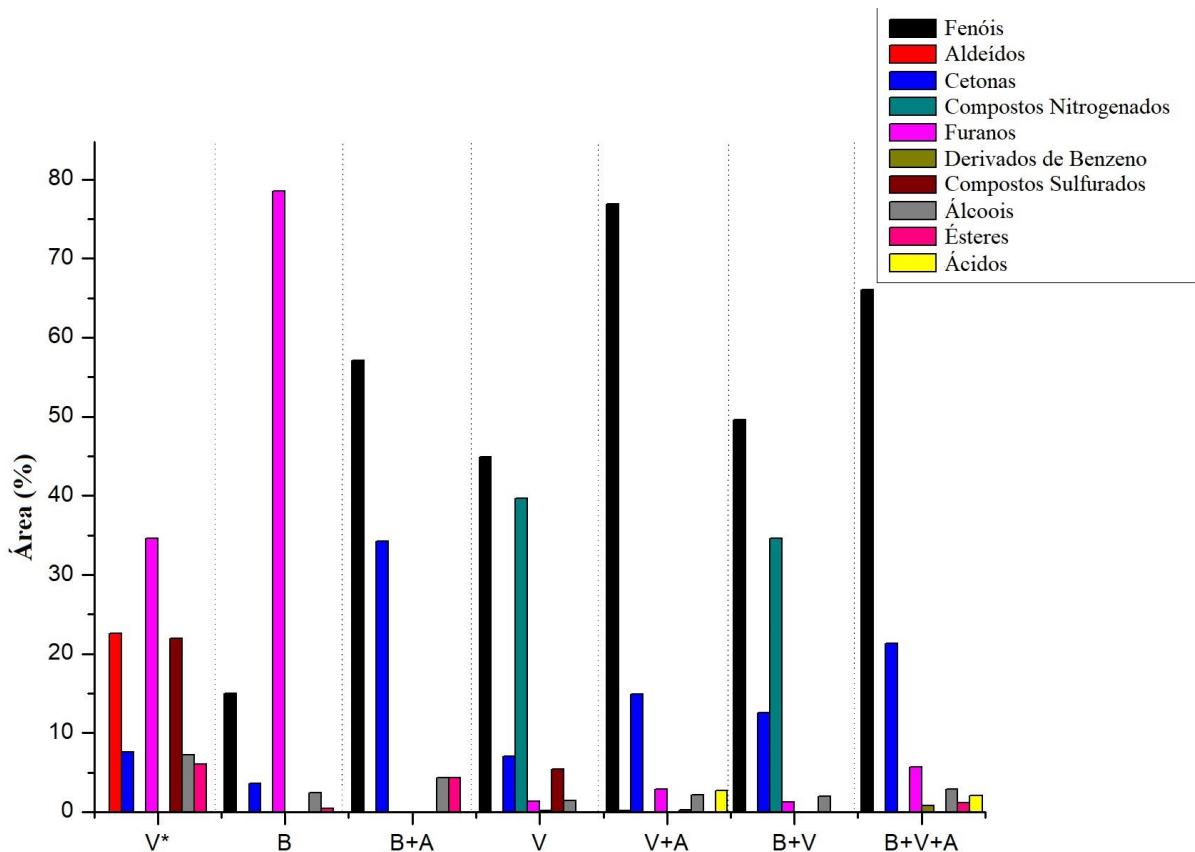
Aldeídos	2-metilbutanal	
Cetonas	2-metil-2-ciclopentenona	
Compostos Nitrogenados	Pirazina, 3-etil-2,5-dimetil	
Compostos Sulfurados	2-Acetil-tiofeno	
Derivados de Benzeno	1-Etil-4-isobutilbenzeno	
Ésteres	Ácido acético, metil éster	
Éteres	1,3-dioxolano-2,4,5-trimetil	
Fenóis	2-metoxifenol	
Furanos	2-metil-benzofurano	

5.8.1. Influência do tipo de biomassa e do H_3PO_4 sobre as principais classes de compostos orgânicos voláteis identificadas na água de Processo

Foram realizadas 6 outras novas carbonizações, nas condições definidas de acordo com a Tabela 1, para analisar a influência do tipo de biomassa carbonizada e do ácido empregado na carbonização sobre as classes de compostos orgânicos voláteis (VOC) identificadas por GC-MS na água de processo. A partir dos cromatogramas contendo os VOC identificados na vinhaça “*in natura*” e nas amostras de águas de processo obtidas em cada

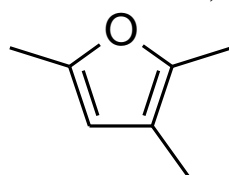
condição avaliada, foi possível identificar os VOC, os quais estão apresentados nas tabelas H.1-H.7 do APÊNDICE H. A Figura 51 apresenta a distribuição, em porcentagem de área normalizada, das principais classes de VOC para as amostras de água de processo.

Figura 51. Principais classes de VOC identificadas nas águas de processo obtidas na CHT de diferentes tipos de biomassa (bagaço de cana -B, vinhaça-V e bagaço de cana+vinhaça-B+V) e na presença de ácido fosfórico (B+A, V+A, B+V+A). V* - vinhaça *in natura*.

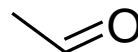


A análise por HS-SPME da vinhaça “*in natura*” mostrou a predominância das seguintes classes de VOC: furanos (34,6%), aldeídos (22,6%), compostos sulfurados (22,0%), cetonas (7,6%), álcoois (7,2%) e ésteres (6,0%). Destacaram-se em quantidade os compostos **2,3,5-trimetilfurano (52a)**, **acetaldeído (52b)** e **dimetil sulfeto (52c)**.

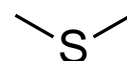
Figura 52. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, na vinhaça “*in natura*”. a) 2,3,5-trimetilfurano; b) Acetaldeído; c) Dimetil sulfeto.



52a



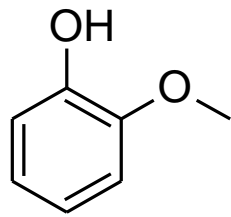
52b



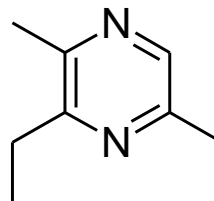
52c

Após a carbonização da vinhaça, a água de processo obtida apresentou VOC das seguintes classes: fenóis (44,9%), compostos nitrogenados (39,7%), cetonas (7,0%), compostos sulfurados (5,4%), álcoois (1,4%), furanos (1,3%) e derivados de benzeno (0,2%). Destacaram-se em quantidade os compostos **fenol (53a)**, **3-etil-2,5-dimetilpirazina (53b)** e **2,3-dimetil-ciclopenten-2-ona (53c)**.

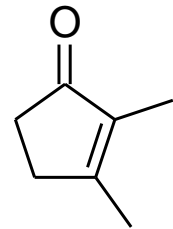
Figura 53. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, na água de processo obtida a partir da CHT da vinhaça. a) 2-metoxifenol; b) 3-etil-2,5-dimetilpirazina; c) 2,3-dimetil-ciclopenten-2-ona.



53a



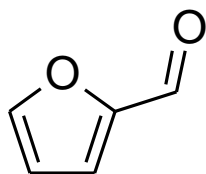
53b



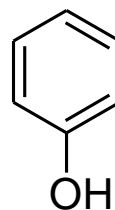
53c

Na CHT do bagaço de cana foi obtida água de processo com um padrão diferente de VOC: furanos (78,5%), fenóis (15,0%), cetonas (3,6%), álcoois (2,5%) e ésteres (0,5%). Destacaram-se em quantidade os compostos **furfural (54a)**, **fenol (54b)** e **acetona (54c)**. Já o processo de CHT utilizando a mistura de bagaço de cana com vinhaça produziu água de processo contendo VOC das classes: fenóis (49,6%), compostos nitrogenados (34,6%), cetonas (12,5%), álcoois (2,0%) e furanos (1,2%). Destacaram-se em quantidade os compostos **2-metoxifenol (55a)**, **2-etil-5-metilpirazina (55b)** e **2,3-dimetil-ciclopentenona (55c)**.

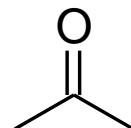
Figura 54. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, na água de processo obtida a partir da CHT do bagaço de cana. a) Furfural; b) Fenol; c) Acetona.



54a

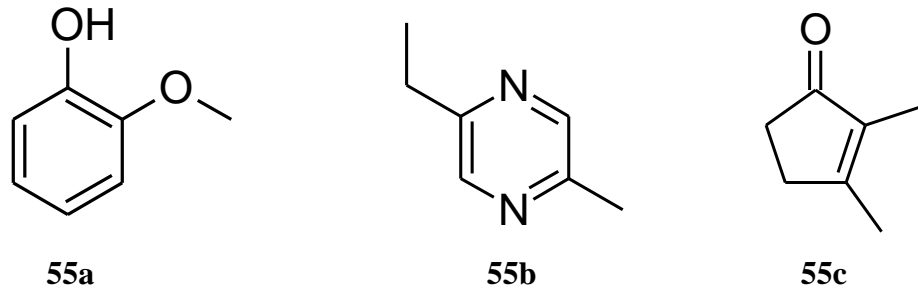


54b



54c

Figura 55. Compostos voláteis identificados, em maior porcentagem de área, na água de processo obtida a partir da CHT da mistura bagaço de cana+vinhaça. a) 2-metoxifenol; b) 2-etil-5-metilpirazina; c) 2,3-dimetil-ciclopentenona.



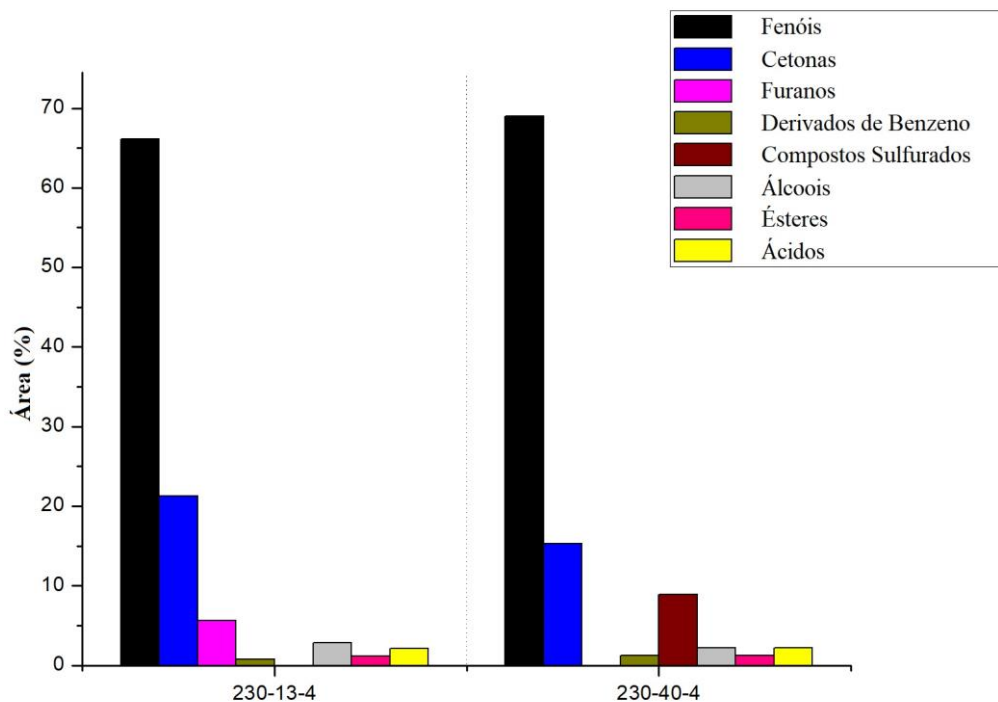
Na Figura 51, podem ser visualizados os efeitos provocados pela adição de H₃PO₄ em cada biomassa antes da CHT (B+A, V+A, B+V+A) sobre as classes de VOC obtidas na água de processo. A adição de ácido provocou a degradação completa dos compostos nitrogenados verificados anteriormente na água de processo da CHT de vinhaça e da mistura bagaço de cana e vinhaça. Em contrapartida, foram observados aumento de compostos fenólicos (+282%, +71% e +33%), cetonas (+854%, +112% e +70%) e álcoois (+75%, +51% e +44%), na água de processo obtida da CHT de bagaço, vinhaça e da mistura respectivamente, na presença do ácido. Para os furanos, houve degradação (-100%) ou aumento (+117% e +359%) na água de processo da CHT de bagaço, vinhaça e da mistura, respectivamente. Em relação aos ácidos carboxílicos, a adição do ácido fosfórico exerceu um efeito positivo, favorecendo a formação desses compostos na água de processo da CHT de vinhaça (2,7%) e da mistura (2,1%), respectivamente. O ácido fosfórico favoreceu a formação de aldeídos (0,19%) na água de processo obtida na CHT de vinhaça, enquanto os compostos sulfurados, sofreram degradação (-100%).

5.8.2. Influência dos parâmetros da carbonização hidrotérmica sobre as principais classes de compostos orgânicos voláteis identificadas na água de processo

Os parâmetros do processo de CHT também foram estudados para verificar a influência em relação aos compostos orgânicos voláteis na água de processo (Figuras 56-58). Assim, 5 novas carbonizações foram conduzidas, utilizando como biomassa a mistura de bagaço de cana com a vinhaça nas condições estabelecidas na Tabela 2.

Os compostos orgânicos voláteis (VOC) foram identificados estão apresentados nas tabelas H.7–H.11 do APÊNDICE H. As Figuras 56, 57 e 58 apresentam a distribuição, em porcentagem de área normalizada, das principais classes de VOC, obtidas nas amostras de águas de processo obtidas em diferentes tempos de reação, temperaturas e porcentagens de adição de ácido fosfórico.

Figura 56. Principais classes de VOC identificadas nas águas de processo obtidas na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, em diferentes tempos de reação.

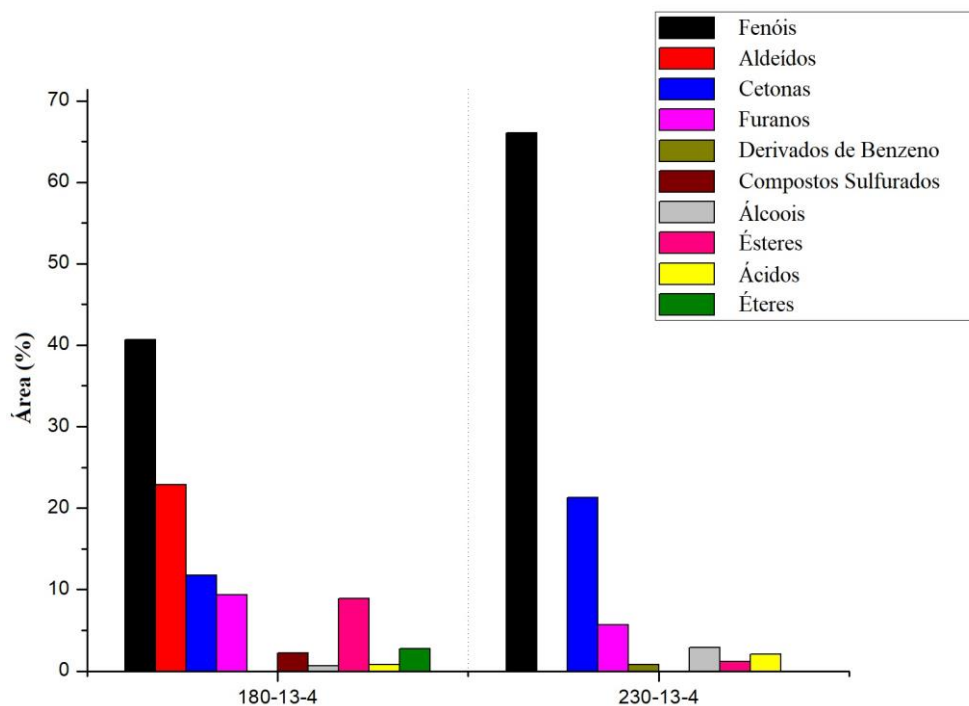


Aumentando-se o tempo do processo CHT de 13 para 40h (Figura 56) houve um incremento de compostos fenólicos (+4%), ésteres (+5%), ácidos carboxílicos (+4%) e derivados de benzeno (+53%) na água de processo. Além disso, em maiores tempos também é possível perceber a formação dos compostos sulfurados (8,95%) e a degradação de furanos (-100%), cetonas (-28%) e álcoois (-22%) na água de processo.

Com relação ao aumento da temperatura, de 180 para 230 °C, a carbonização da mistura bagaço de cana e vinhaça (Figura 57) resulta nos incrementos de compostos fenólicos (+63%), de ácidos carboxílicos (+159%), e na diminuição de ésteres (-87%) favorecidos pela maior hidrólise das componentes da biomassa, e por consequência, de açúcares, proteínas e lipídios liberados via hidrólise na água de processo. Da mesma forma, há diminuição de furanos (-40%), o que pode estar relacionado à conversão de tais compostos para fenóis,

facilitada nessas condições. Além disso, o aumento da temperatura promove a conversão de aldeídos (-100%) para cetonas (+81%), além do aumento de álcoois (+328%), favorecido pelo meio oxidante produzido pelo ácido fosfórico. Não foram observados compostos sulfurados e éteres na água de processo após o aumento da temperatura de carbonização, por outro lado foi observada a formação de derivados de benzeno (0,8%).

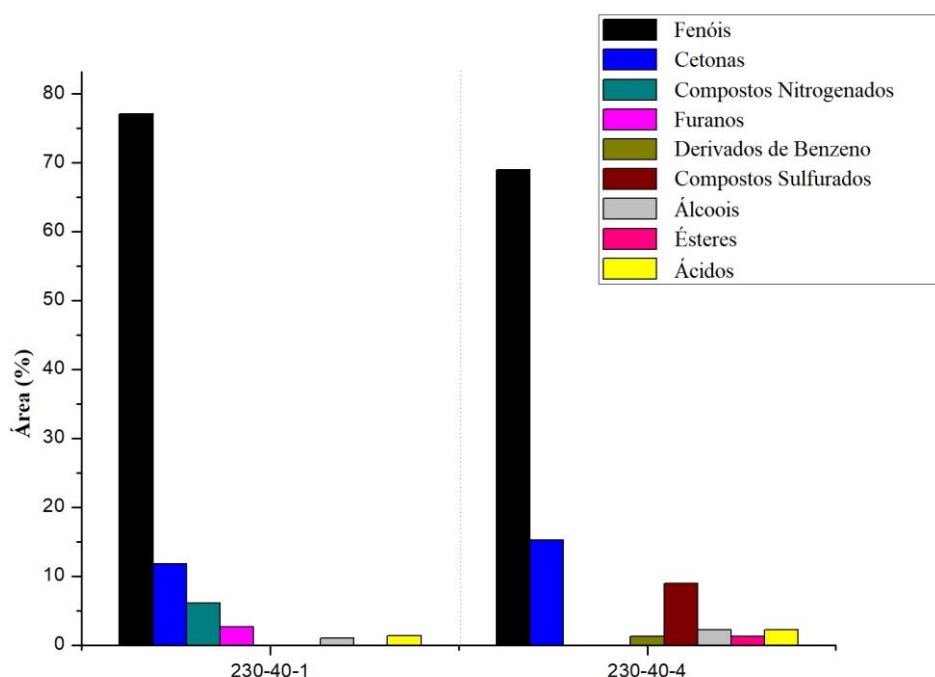
Figura 57. Principais classes de VOC identificadas nas águas de processo obtidas na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, em diferentes temperaturas.



O aumento na porcentagem de ácido fosfórico também provocou alterações na composição da água de processo (Figura 58). Foram obtidas maiores quantidades de ácidos carboxílicos (+57%) e cetonas (+29%). A hidrólise da celulose e hemicelulose libera açúcares monoméricos (pentoses e hexoses), que então são degradados por reações de desidratação e descarboxilação, produzindo compostos derivados de furfural (furanos) e ácidos carboxílicos (LYNAM et al., 2011; REZA et al., 2013) e também cetonas (KRUSE; FUNKE; TITIRICI, 2013). Por outro lado, ocorreu a diminuição de furanos (-100%) e formação dos derivados de benzeno (1,22%), que segundo a literatura, são obtidos como intermediários da conversão entre furanos e fenóis. Embora o meio reacional mais ácido possa favorecer a formação de fenóis por essa via, por outro lado a hidrólise da lignina é desfavorecida, afetando a liberação dos monômeros fenólicos, acarretando na diminuição de fenóis (-10%).

A condição de maior adição de ácido também provocou a degradação dos compostos nitrogenados (-100%), o que está relacionada com a protonação dessas espécies, que contribui para diminuir a volatilidade desses compostos, efeito descrito por Becker e colaboradores (2013).

Figura 58. Principais classes de VOC identificadas nas águas de processo obtidas na carbonização da mistura do bagaço de cana e vinhaça, com diferentes porcentagens de adição de H_3PO_4 .

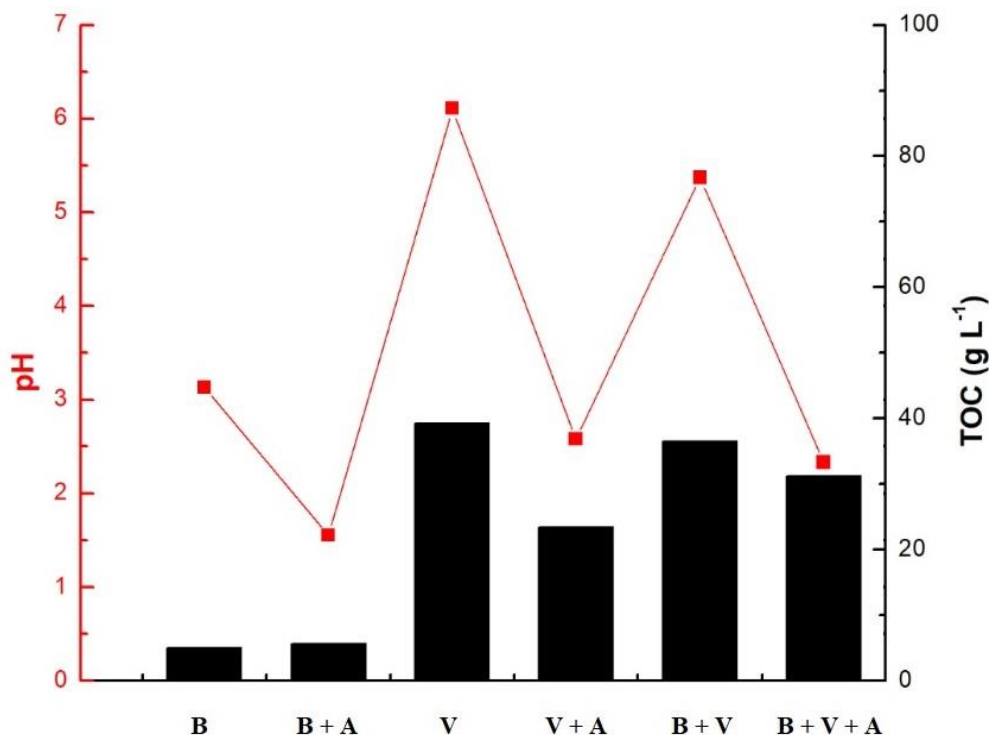


5.9. ANÁLISE DO pH E DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL DA ÁGUA DE PROCESSO PRODUZIDA

Após a realização de cada carbonização hidrotérmica, foram medidos os valores de pH e concentração de carbono orgânico total (TOC), nas amostras de água de processo obtidas. Os efeitos resultantes do tipo de biomassa carbonizada e dos parâmetros do processo de CHT estão apresentados na Figura 59 e 60, respectivamente.

A carbonização hidrotérmica de resíduos agroindustriais produz uma fração líquida (água de processo), contendo TOC elevado ($13-26 \text{ g L}^{-1}$) e com valores de pH baixos (pH 3-5) (OLIVEIRA; BLÖHSE; RAMKE, 2013). As CHT do bagaço de cana, da vinhaça ou da mistura de bagaço de cana e vinhaça, na ausência de ácido fosfórico, resultaram na obtenção de águas de processo com valores de pH ácidos (3,13 – 6,11) e concentração de carbono orgânico total elevada ($5,0 - 39,3 \text{ g L}^{-1}$) (Figura 59).

Figura 59. Efeito do tipo de biomassa sobre o pH e TOC medidos na água de processo obtida após o processo de carbonização hidrotérmica de diferentes biomassas, conduzida a 230°C, por 13 h, na presença ou ausência de H₃PO₄.



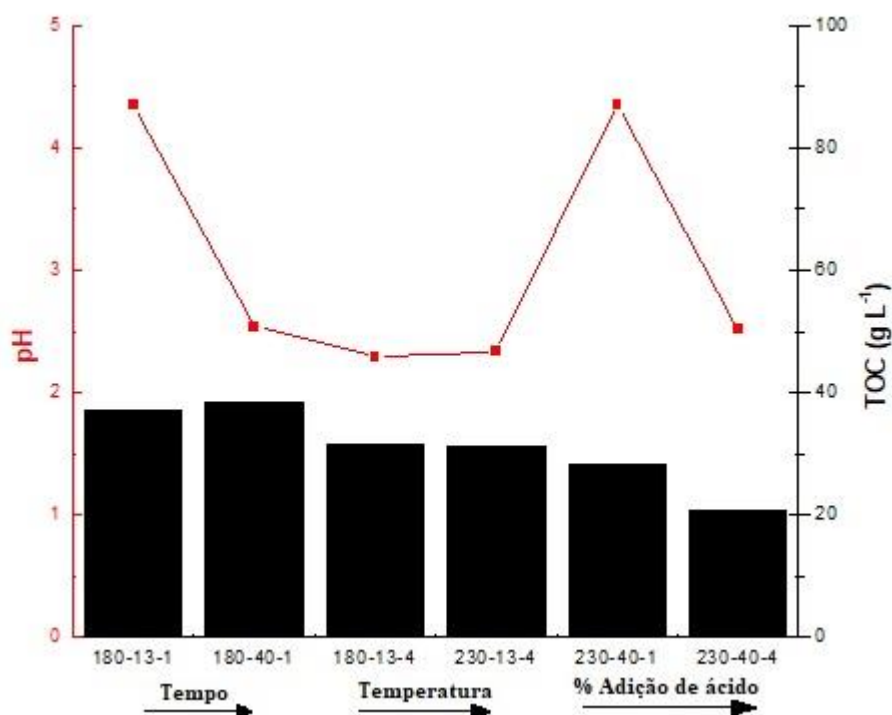
Nota: B- Bagaço de cana; V- Vinhaça; A- Ácido Fosfórico concentrado;

A vinhaça utilizada apresentou o TOC inicial de 47,6 g L⁻¹ e o pH de 4,81. O processo CHT utilizando a vinhaça promoveu a redução de 17,44% de TOC na água de processo resultante (47,6 para 39,3 g L⁻¹), e o aumento do pH (4,81 para 6,11). A diminuição de TOC está relacionada com a transferência de carbono que ocorre da água de processo para o carvão hidrotérmico, devido às reações de aromatização que são favorecidas pelo meio menos ácido conferido pela vinhaça (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Desse modo, o processo CHT auxilia na melhora da água de processo, já que facilita o tratamento posterior, ao demandar uma menor correção de pH e proporcionar também a redução no TOC.

De acordo com Stemman e colaboradores (2013), cerca de 30-50% do TOC é originado a partir dos ácidos orgânicos e de modo geral, a água do processo é ácida (~pH 3.5). Além disso, o TOC extraível é de natureza polar e aromática, sendo a maior parte correspondente a compostos que possuem elevada massa molecular (STEMANN; PUTSCHEW; ZIEGLER, 2013). Na presença de ácido fosfórico, as carbonizações das biomassas (bagaço de cana, vinhaça ou mistura) levaram a menores valores de pH (1,55-

2,58), o que pode ser visualizado também pelo aumento na formação de compostos orgânicos do tipo ácido carboxílico, conforme anteriormente discutido na seção 5.4.1 (Figura 28, pag. 72). Já a concentração de carbono orgânico diminuiu com a adição de H_3PO_4 na carbonização de vinhaça (39,3 para 23,4 $g L^{-1}$) e da mistura (36,5 para 31,2 $g L^{-1}$).

Figura 60. Efeito dos parâmetros (tempo, temperatura e adição de ácido) sobre o pH e TOC medidos na água de processo obtida após a carbonização hidrotérmica da mistura bagaço de cana+vinhaça+ H_3PO_4 .



Nota: O código utilizado para identificar cada amostra representa, em ordem, o tempo de carbonização (h), a temperatura de carbonização ($^{\circ}C$) e a porcentagem de ácido fosfórico (%).

Assim como o tipo de biomassa, a severidade do processo de carbonização hidrotérmica (tempo, temperatura e adição de ácido) foi avaliado em relação ao seu efeito sobre o pH e concentração de carbono orgânico na água de processo (Figura 60). Com o aumento do tempo da reação de 13 para 40 h ocorre uma diminuição do pH da água de processo (4,35 para 2,53), entretanto a variação de TOC não é significativa (37,1 para 38,3 $g L^{-1}$). Por outro lado, com o aumento da temperatura de 180 para 230 $^{\circ}C$, tanto o pH (2,29 para 2,33) quanto o TOC da água de processo (31,6 para 31,2 $g L^{-1}$) pouco variaram. Conforme a

severidade do processo de CHT aumenta (maiores temperaturas e tempos), geralmente se observa um leve decréscimo no TOC, provocado pelo aumento na polimerização dos compostos na fase líquida e precipitação dos sólidos insolúveis (FUNKE; ZIEGLER, 2010; HOEKMAN; BROCH; ROBBINS, 2010).

O aumento na porcentagem de ácido fosfórico resultou na redução do TOC (28,3 para 20,5 g L⁻¹) e na diminuição do pH (4,35 para 2,58). Segundo a literatura, as reações de hidrólise da celulose/hemicelulose e as reações de desidratação de açúcares são favorecidas em condições ácidas (FUNKE; ZIEGLER, 2010; REZA et al., 2015). Portanto, nessas condições, ocorre uma decomposição mais intensa das frações celulose e hemicelulose, o que resulta na maior liberação de compostos orgânicos na água de processo, sobretudo compostos furânicos e cetônicos. Do mesmo modo, condições ácidas favorecem as reações de degradação dos compostos liberados em solução, causando a produção de compostos da classe dos ácidos carboxílicos, que contribuem para a diminuição do pH da solução.

6. CONCLUSÃO

Diferentes biomassas (bagaço de cana, vinhaça e a mistura de bagaço de cana e a vinhaça) foram carbonizadas, e os produtos obtidos nesse processo (carvão hidrotérmico e água de processo) foram avaliados em relação às principais classes de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis. Além disso, as condições do processo CHT (tempo, temperatura e porcentagem de adição de ácido) foram variadas, a fim de verificar os efeitos desses parâmetros sobre as classes de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis obtidas no carvão hidrotérmico e na água de processo. A carbonização do bagaço de cana produziu um carvão hidrotérmico contendo diferentes classes de compostos, destacando-se os fenóis, derivados de benzeno, cetonas e furanos. Já a CHT da vinhaça produziu um carvão hidrotérmico com um padrão diferente de compostos, com destaque para os compostos nitrogenados, fenóis, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. A carbonização da mistura dessas duas biomassas gerou um carvão hidrotérmico contendo um padrão misto de compostos, destacando-se os fenóis, compostos nitrogenados, ácidos carboxílicos e derivados de benzeno. A presença de ácido fosfórico junto às biomassas durante a CHT auxiliou na aromatização e, portanto, na formação do carvão hidrotérmico, além de promover a oxidação do material e aumentar a funcionalização do carvão hidrotérmico produzido.

A presença de compostos nitrogenados no carvão hidrotérmico confirma que o nitrogênio está sendo retido pelo material, o que é de extrema importância para a aplicação do carvão hidrotérmico na função de condicionador de solo. Além disso, todos os carvões hidrotérmicos apresentaram um grande número de compostos polares contendo funcionalizações, que contribuem para o aumento da CTC e auxiliam no processo de fixação de nutrientes e na retenção de água pelo solo.

A temperatura de carbonização exerceu um efeito mais significativo sobre o padrão de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis identificados, quando comparado ao efeito do tempo de reação, sobretudo no que diz respeito ao número de compostos aromáticos presentes no carvão hidrotérmico.

Da mesma forma, a água de processo contém diversos compostos orgânicos semivoláteis e voláteis, os quais são influenciados pelas diferentes biomassas carbonizadas e condições do processo de CHT. A adição de ácido no processo CHT promoveu a diminuição na quantidade de compostos fenólicos e de furanos na água de processo e aumentou a quantidade de compostos oxigenados, como cetonas e ácidos orgânicos. Tais resultados demonstram que, nessas condições, é possível se obter uma água de processo possivelmente de menor toxicidade e com menor necessidade de tratamento, visto ser mais simples o tratamento de ácidos carboxílicos e cetonas, quando comparado a furanos e fenóis. Além disso, alguns dos ácidos encontrados podem ser reaproveitados na indústria, tais como o ácido 4-metil-pentenóico e o levulínico, encontrados em grande quantidade na água de processo obtida na carbonização da mistura de bagaço de cana e vinhaça em ácido fosfórico.

Desse modo, é possível afirmar que tanto o tipo de biomassa utilizada na carbonização hidrotérmica quanto às condições de temperatura, adição de ácido e tempo possuem influência sobre o padrão de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis que são obtidos, sendo possível produzir um carvão hidrotérmico com as características desejáveis para a aplicação como condicionante de solo e uma água de processo com características para um tratamento mais fácil e de interesse industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRAWAL, C. S.; PANDEY, G. S. Soil pollution by spent wash discharge: depletion of manganese (II) and impairment of its oxidation. **Journal of Environmental Biology**, v. 15, n. 1, p. 49-53, 1994.
- AGÊNCIA CÂMARA. **Projeto de lei cria regras para armazenamento e utilização da vinhaça**. Disponível em: <<http://blog.ruralpecuaria.com.br/2013/10/projeto-de-lei-cria-regras->

para.html>. Acesso em: 23 maio. 2017.

AGUIAR, M. M. et al. Use of Vinasse and Sugarcane Bagasse for the Production of Enzymes by Lignocellulolytic Fungi. v. 53, n. October, p. 1245–1254, 2010.

ALTEMIMI, A. et al. Ultrasound Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Peaches and Pumpkins. **PLoS ONE**, v. 11, n. 2, p. 1–20, 2016.

AQUINO, C. A. B. **IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs) EMITIDOS POR FLORESTAS NA REGIÃO AMAZÔNICA**. [s.l.] Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT), 2006.

ARELLANO, O. et al. Hydrothermal Carbonization of Corncob and Characterization of the Obtained Hydrochar. v. 50, n. ii, p. 235–240, 2016.

ASHLEY, K. et al. Ultrasonic extraction as a sample preparation technique for elemental analysis by atomic spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, p. 1147–1153, 2001.

ATKINSON, R.; AREY, J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 12, p. 4605–4638, 2003.

BARGMANN, I. et al. Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 1, p. 48–58, 2014.

BASSO, D. et al. Hydrothermal carbonization of off-specification compost: A byproduct of the organic municipal solid waste treatment. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 217–224, 2015.

BECKER, R. et al. Hydrothermally carbonized plant materials: Patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 621–628, 2013.

BECKER, R. et al. Hydrothermal Carbonization of Biomass : Major Organic Components of the Aqueous Phase. n. 3, p. 511–518, 2014.

BERNARDO, M. et al. Toxicity of char residues produced in the co-pyrolysis of different wastes. **Waste Management**, v. 30, n. 4, p. 628–635, 2010.

BEVILAQUA, D. B. **Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

BHATNAGAR, A.; KESARI, K. K.; SHURPALI, N. Multidisciplinary Approaches to Handling Wastes in Sugar Industries. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 1, 2016.

BICCHI, C. et al. Headspace sampling of the volatile fraction of vegetable matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 1184, p. 220–233, 2008.

BONATO, P. S. Cromatografia Gasosa. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. (Eds.). **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 7. ed. Campinas - SP: Editora da Unicamp, 1997. p. 143.

BORTOLUZZI, J. H. **APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE SPME-GC-MS NA DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS VOLÁTEIS GERADOS NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2007.

BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Metodo De Extração E Qualidade Da Fração Lipídica De Materias-Primas De Origem Vegetal E Animal. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 849–854, 2009.

BUSCH, D.; GLASER, B. Stability of co-composted hydrochar and biochar under field conditions in a temperate soil. **Soil Use and Management**, v. 31, n. 2, p. 251–258, 2015.

BUSCH, D. et al. Simple Biototoxicity Tests for Evaluation of Carbonaceous Soil Additives: Establishment and Reproducibility of Four Test Procedures. **Journal of Environment Quality**, v. 41, n. 4, p. 1023–1032, 2012.

CANÇADO, P.; BARROS, T. **Surtos da mosca-dos-estábulo próximos a usinas de cana-de-açúcar**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/>

/noticia/2649716/artigo-surtos-da-mosca-dos-estabulos-proximos-a-usinas-de-cana-de-acucar>. Acesso em: 17 ago. 2017.

CANELA, A. M.; MUEHLEISEN, H. Application of headspace gas chromatography to the measurement of organic emissions. **Journal of Chromatography**, v. 456, n. 1988, p. 241–249, 2000.

CASSOL, D. M. S. **Um problema ambiental chamado Stomoxys Calcitrans “Mosca dos Estábulo”**. Disponível em: <<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=21208&secao=Sanidad e Animal>>. Acesso em: 17 ago. 2017.

CASTRO, M. D. L. DE; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction : Past and present panacea. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2383–2389, 2010.

CETESB. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimentos, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: [s.n.].

CHANG, S. et al. Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 321–328, 2013.

CHEN, P. et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar-based fertilizer by gas chromatography-mass spectrometry. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 407, n. 20, p. 6149–6157, 2015.

CHRISTOFOLETTI, C. A. et al. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2752–2761, 2013.

CONAB. **Acompanhamento da Safra Brasileira (Cana-de-Açúcar) - Safra 2017/18 - Primeiro Levantamento**. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento, 2017. Disponível em:

<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_04_20_14_04_31_boletim_cana_portugues_-_1o_lev_-_17-18.pdf>.

CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, v. 2, p. 111–146, 1992.

DECLoux, M.; BORIES, A. Stillage treatment in the French alcohol fermentation industry. **International Sugar Journal**, v. 104, n. 1247, p. 509–517, 2002.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357–1378, 2001.

DUTTA, T.; KWON, E.; BHATTACHARYA, S. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil : a review. **Global Change Biology Bioenergy**, v. 9, p. 990–1004, 2017.

ERDOGAN, E. et al. Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 35–42, 2015.

ESPANA-GAMBOA, E. et al. Vinasses: characterization and treatments. **Waste Management & Research**, v. 29, n. 12, p. 1235–1250, 2011.

EWING, G. W. Cromatografia de gás. In: **Métodos Instrumentais de Análise Química**. 1. ed. São Paulo - SP: Edgard Blücher Ltda., 1972. p. 376–397.

FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. Morphological and Structural Differences between Glucose , Cellulose and Lignocellulosic Biomass Derived Hydrothermal Carbons. **Green Chemistry**, v. 13, p. 3273–3281, 2011.

FANG, J. et al. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 253–259, 2015.

FERNANDES, M. B.; BROOKS, P. Characterization of carbonaceous combustion residues: II. Nonpolar organic compounds. **Chemosphere**, v. 53, n. 5, p. 447–458, 2003.

- FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 160–177, 2010.
- GALE, N. V; SACKETT, T. E.; THOMAS, S. C. Thermal treatment and leaching of biochar alleviates plant growth inhibition from mobile organic compounds. **Peerj**, 2016.
- GAO, Y. et al. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. **Energy**, v. 58, p. 376–383, 2013.
- GHIDOTTI, M.; FABBRI, D.; HORNING, A. Profiles of volatile organic compounds in biochar: insights into process conditions and quality. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 510–517, 2017.
- GOLUMBIC, C. Liquid-Liquid Extraction Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 9, p. 1210–1217, 1951.
- GONZAGA, M. I. S. et al. Pyrolysis methods impact biosolids-derived biochar composition, maize growth and nutrition. **Soil and Tillage Research**, v. 165, p. 59–65, 2017.
- GULLÓN, P.; ROMANÍ, A; VILA, C. ET AL. Potential of hydrothermal treatments in lignocellulose biorefineries. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 2, p. 219–232, 2012.
- HENNION, M. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. v. 856, p. 3–54, 1999.
- HIGASHIKAWA, F. S. et al. Matrix effect on the performance of headspace solid phase microextraction method for the analysis of target volatile organic compounds (VOC) in environmental samples. **Chemosphere**, v. 93, n. 10, p. 2311–2318, 2013.
- HOEKMAN, S. K. et al. Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 3, n. 2, p. 113–126, 2013.
- HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. **Energy and Fuels**, v. 25, p. 1802–1810, 2010.
- KEEN, R.; BAILLOD, C. R. TOXICITY TO DAPHNIA OF THE END PRODUCTS OF WET OXIDATION OF PHENOL AND SUBSTITUTED PHENOLS. **Water Research**, v. 19, n. 6, p. 767–772, 1985.
- KESSELMEIER, J.; STAUDT, M. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 33, p. 23–88, 1999.
- KIM, D.; YOSHIKAWA, K.; PARK, K. Y. Characteristics of biochar obtained by hydrothermal carbonization of cellulose for renewable energy. **Energies**, v. 8, p. 14040–14048, 2015.
- KLINKE, H. B.; THOMSEN, A. B.; AHRING, B. K. Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 66, n. 1, p. 10–26, 2004.
- KRUGLY, E. et al. Characterization of particulate and vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of primary schools. **Atmospheric Environment**, v. 82, p. 298–306, 2014.
- KRUSE, A.; FUNKE, A.; TITIRICI, M. M. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 17, n. 3, p. 515–521, 2013.
- KRUSE, A.; GAWLIK, A. Biomass Conversion in Water at 330 - 410 ° C and 30 - 50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 267–279, 2003.
- KUBWABO, C. et al. Simultaneous quantification of bisphenol A, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in indoor dust by gas chromatography-tandem mass spectrometry and a comparison between two sampling techniques. **Anal. Methods**, v. 8, n. 20, p. 4093–4100,

2016.

LABORIE, S. et al. A new analytical protocol for the determination of 62 endocrine-disrupting compounds in indoor air. **Talanta**, v. 147, p. 132–141, 2016.

LIBRA, J. A. et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, 2011.

LIN, Y. et al. Effect of hydrothermal carbonization temperature on combustion behavior of hydrochar fuel from paper sludge. **Applied Thermal Engineering**, v. 91, p. 574–582, 2015.

LINGENS, A.; WINDEISEN, E.; WEGENER, G. Investigating the combustion behaviour of various wood species via their fire gases. **Wood Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 49–60, 2005.

LU, X.; FLORA, J. R. V; BERGE, N. D. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 229–239, 2014.

LYNAM, J. G. et al. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6192–6199, 2011.

MÄKELÄ, M.; BENAVENTE, V.; FULLANA, A. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties. **Applied Energy**, v. 155, p. 576–584, 2015.

MALATÁK, J.; DLABAJA, T. Hydrothermal carbonization of stabilized sludge and meat and bone meal. v. 61, n. 1, p. 21–28, 2015.

MELO, C. A. et al. Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, p. 1139–1151, 2017.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

MONIRUZZAMAN, M. et al. Assessment of gas chromatography time-of-flight accurate mass spectrometry for identification of volatile and semi-volatile compounds in honey. **Talanta**, v. 129, p. 505–515, 2014.

MORENO, A. I.; FONT, R. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Pyrolysis of furniture wood waste: Decomposition and gases evolved. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 464–473, 2015.

MORENO, A. I.; FONT, R.; CONESA, J. A. Characterization of gaseous emissions and ashes from the combustion of furniture waste. **Waste Management**, v. 58, n. x, p. 299–308, 2016.

MUMME, J. et al. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9255–9260, 2011.

MUN, S. P.; KU, C. S. Pyrolysis GC-MS analysis of tars formed during the aging of wood and bamboo crude vinegars. **Journal of Wood Science**, v. 56, n. 1, p. 47–52, 2010.

NAVARRO, A. R.; DEL C. SEPÚLVEDA, M.; RUBIO, M. C. Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. **Waste Management**, v. 20, n. 7, p. 581–585, 2000.

OJA, V.; HAJALIGOL, M. R.; WAYMACK, B. E. The vaporization of semi-volatile compounds during tobacco pyrolysis. v. 76, p. 117–123, 2006.

OLIVEIRA, I.; BLÖHSE, D.; RAMKE, H. G. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 138–146, 2013.

OLSSON, M.; KJÄLLSTRAND, J. Emissions from burning of softwood pellets. v. 27, p. 607–611, 2004.

PARNAUDEAU, V. et al. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1553–1562, 2008.

PENG, N. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Toxic Heavy Metals in Municipal

- Solid Waste and Corresponding Hydrochars. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1665–1671, 2017.
- POERSCHMANN, J. et al. Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 581–588, 2013.
- POERSCHMANN, J. et al. Characterization of biocoals and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 162–169, 2014.
- POERSCHMANN, J. et al. Characterization of biochars and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of *Elodea nuttallii*. **Bioresource Technology**, v. 189, p. 145–153, 2015a.
- POERSCHMANN, J. et al. Organic breakdown products resulting from hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. **Chemosphere**, v. 131, p. 71–77, 2015b.
- POERSCHMANN, J.; WEINER, B.; BASKYR, I. Organic compounds in olive mill wastewater and in solutions resulting from hydrothermal carbonization of the wastewater. **Chemosphere**, v. 92, n. 11, p. 1472–1482, 2013.
- POREVSKY, P. Á.; RUIZ, H. G. Comparison of Soxhlet extraction, ultrasonic bath and focused microwave extraction techniques for the simultaneous extraction of PAHs and pesticides from sediment samples. **Scientia Chromatographica**, v. 6, n. 2, p. 124–138, 2014.
- PUBCHEM. **4-Methyl-3-Pentenoic Acid**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-methylpent-3-enoic_acid#section=Top>. Acesso em: 1 set. 2017.
- QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68–76, 2001.
- RAMKE, H. et al. **Hydrothermal Carbonization of Organic Waste**. (R. Cossu, L. F. Diaz, R. Stegmann, Eds.) Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium. **Anais...Sardinia, Italy: CISA publisher, 2009**
- RESENDE, A. S. DE et al. Long-term effects of pre-harvest burning and nitrogen and vinasse applications on yield of sugar cane and soil carbon and nitrogen stocks on a plantation in Pernambuco, N. E. Brazil. **Plant and Soil**, p. 339–351, 2006.
- REZA, M. T. et al. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 161–169, 2013.
- REZA, M. T. et al. **Hydrothermal carbonization: effect of temperature and time**. Dallas, TX, USA: ACS National Meeting, 2014a
- REZA, M. T. et al. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. **BIORESOURCETECHNOLOGY**, v. 169, p. 352–361, 2014b.
- REZA, M. T. et al. Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 311–321, 2014c.
- REZA, M. T. et al. Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 336–344, 2015.
- REZA, M. T. et al. Wet Air Oxidation of Hydrothermal Carbonization (HTC) Process Liquid. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 6, p. 3250–3254, 2016.
- RICHTER, B. E. et al. Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 6, p. 1033–1039, 1996.
- RIGOL, A. et al. Determination of toxic compounds in paper-recycling process waters by gas chromatography – mass spectrometry and liquid chromatography – mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 963, p. 265–275, 2002.
- RILLIG, M. C. et al. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant

- growth and arbuscular mycorrhiza. **Applied Soil Ecology**, v. 45, n. 3, p. 238–242, 2010.
- RISHOLM-SUNDMAN, M. et al. Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. **Holz Roh-Werkstoffe**, v. 56, p. 125–129, 1998.
- ROBERTIELLO, A. Upgrading of agricultural and agro-industrial wastes: The treatment of distillery effluents (vinasses) in Italy. **Agricultural Wastes**, v. 4, n. 5, p. 387–395, 1982.
- ROMBOLA, A. G. et al. Relationships between Chemical Characteristics and Phytotoxicity of Biochar from Poultry Litter Pyrolysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 6660–6667, 2015.
- ROSSIGNOL, S. et al. Organic aerosol molecular composition and gas-particle partitioning coefficients at a Mediterranean site (Corsica). **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 40, p. 92–104, 2016.
- RUIZ, H. A. et al. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 35–51, 2013.
- SALLES, M. **Moscas vindas dos canaviais atacam o gado em SP**. Disponível em: <<http://www.portaldbo.com.br/revista-dbo/noticias/moscas-vindas-dos-canaviais-atacam-o-gado-em-sp/14375>>. Acesso em: 17 ago. 2017.
- SANTANA, V. S.; FERNANDES MACHADO, N. R. C. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. **Catalysis Today**, v. 133–135, n. 1–4, p. 606–610, 2008.
- SANTOS, F. A et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.
- SCHIMMELPFENNIG, S. et al. Changes in macro- and micronutrient contents of grasses and forbs following *Miscanthus giganteus* feedstock, hydrochar and biochar application to temperate grassland. **Grass and Forage Science**, v. 70, n. 4, p. 582–599, 2015.
- SCIORTINO, J. A.; RAVIKUMAR, R. Potential pollutants, their sources and their impacts. In: SCIORTINO, J. A.; RAVIKUMAR, R. (Ed.). **Fishery harbour manual on the prevention of pollution – Bay of bengal programme**. Madras: BOBP/MAG/22, 1999.
- SILVA, A. P. M.; BONO, J. A. M.; PEREIRA, F. A. R. Aplicação de vinhaça na cultura da cana-de-açúcar: Efeito no solo e na produtividade de colmos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 38–43, 2014.
- SILVA, C. C. et al. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 213–221, 2017.
- SILVA, L. **Controle da poluição do ar na indústria açucareira**, 2000.
- SINGH, H.; JAMIE, K.; ANIMESH, M. Process Water from the Hydrothermal Carbonization of Biomass : A Waste or a Valuable Product ? **Waste and Biomass Valorization**, v. 0, n. 0, p. 0, 2017.
- SKOOG, D. A. et al. Cromatografia Gasosa. In: **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo - SP: CENGAGE Learning, 2013. p. 899–923.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Cromatografia Gasosa. In: CARACELLI, I. (Ed.). **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 620–640.
- SNEDDON, J.; MASURAM, S.; RICHERT, J. C. Gas Chromatography - Mass Spectrometry - Basic Principles, Instrumentation and Selected Applications for Detection of Organic Compounds. **Analytical Letters**, v. 40, n. 6, p. 1003–1012, 2007.
- SPOKAS, K. A. et al. Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. **Chemosphere**, v. 85, n. 5, p. 869–882, 2011.
- STEINBEISS, S.; GLEIXNER, G.; ANTONIETTI, M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, n. 6, p.

1301–1310, 2009.

STEMANN, J.; PUTSCHEW, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization : Process water characterization and effects of water recirculation. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 139–146, 2013.

STRELAU, J. R. DE MENDONÇA; B. DE CASTILHOS JR., A.; MADUREIRA, L. A. DOS S. Extração de Compostos Orgânicos em Lixiviados de Aterros Sanitários e Determinação por Cromatografia a Gás Acoplada ao Espectrômetro de Massas. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 32, p. 19–30, 2009.

STRELAU, J. R. DE M. **Estudo comparativo de métodos de extração para determinação de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS)**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

SUN, D. et al. Effect of volatile organic compounds absorbed to fresh biochar on survival of *Bacillus mucilaginosus* and structure of soil microbial communities. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, p. 271–281, 2015.

TEKIN, K.; KARAGÖZ, S.; BEKTAŞ, S. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, 2014.

TESSINI, C. et al. DEVELOPMENT OF AN ANALYTICAL METHOD FOR THE MAIN ORGANIC COMPOUNDS DERIVED FROM THERMOCHEMICAL CONVERSION OF BIOMASS. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 61, n. 1, p. 2837–2842, 2016.

TITIRICI, M. M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as na eficiente chemical process to threat the CO2 problem?. **New Journal of Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 787–789, 2007.

TORRI, C. et al. Comparative analysis of pyrolysate from herbaceous and woody energy crops by Py-GC with atomic emission and mass spectrometric detection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 175–180, 2010.

TREMEL, A. et al. Entrained flow gasification of biocoal from hydrothermal carbonization. **Fuel**, v. 102, p. 396–403, 2012.

TUOMELA, M. et al. Biodegradation of lignin in a compost environment: A review. **Bioresource Technology**, v. 72, n. 2, p. 169–183, 2000.

UEKANE, T. M.; ROCHA-LEÃO, M. H. M.; REZENDE, M. Compostos Sulfurados no Aroma do Café : Origem e Degradação. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 5, p. 891–911, 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Method 3540C - Soxhlet Extraction. In: **Hazardous Waste Test Methods (SW-846)**. [s.l.] United States Environmental Protection Agency, 1996a. p. 1–8.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Method 3510C - Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction. In: **Hazardous Waste Test Methods (SW-846)**. [s.l.] United States Environmental Protection Agency, 1996b. p. 1–8.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Method 3550C - Ultrasonic Extraction. In: **Hazardous Waste Test Methods (SW-846)**. [s.l.] United States Environmental Protection Agency, 2007. p. 1–17.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Method 5021A - Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis. In: **Hazardous Waste Test Methods (SW-846)**. [s.l.] United States Environmental Protection Agency, 2014. p. 1–31.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 523–530, 2000.

VAS, G.; VÉKEY, K. Solid-phase microextraction : a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 39, p. 233–254, 2004.

- WALISZEWSKI, K. N.; ROMERO, A.; PARDIO, V. T. Use of cane condensed molasses solubles in feeding broilers. **Animal Feed Science and Technology**, v. 67, n. 2, p. 253–258, 1997.
- WANG, L.; LI, A.; CHANG, Y. Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: Heavy metals, volatile organic compounds and combustion characteristics of hydrochar. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 297, p. 1–10, 2016.
- WANG, Z.; LIN, W.; SONG, W. Liquid product from hydrothermal treatment of cellulose by direct GC/MS analysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 56–60, 2012.
- WATSON, C. et al. Mitigating Negative Microbial Effects of p-Nitrophenol, Phenol, Copper and Cadmium in a Sandy Loam Soil Using Biochar. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 2, 2017.
- WEBSTER, G. R. B. **Soxhlet and Ultrasonic Extraction of Organics in Solids** John Wiley & Sons Ltd., , 2006. (Nota técnica).
- WEN-YE, Z.; HONG-ZHONG, Z.; YU-AN, S. **Comparison of Different Pretreatments for Analysis of Organic Components by GC in Landfill Leachate**. 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. **Anais...**Chengdu, China: IEEE, 2010
- WESCHLER, C. J.; NAZAROFF, W. W. Semivolatile organic compounds in indoor environments. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 40, p. 9018–9040, 2008.
- WIRTH, B.; MUMME, J. Anaerobic Digestion of Waste Water from Hydrothermal Carbonization of Corn Silage. **Applied Bioenergy**, v. 1, n. 1, p. 1–10, 2014.
- WU, G. et al. Influence of mature compost amendment on total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soils. **Chemosphere**, v. 90, n. 8, p. 2240–2246, 2013.
- XIAO, L. P. et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 619–623, 2012.
- XUE, X. et al. Hydrothermal and Pyrolysis Treatment for Sewage Sludge: Choice from Product and from Energy Benefit. **Energy Procedia**, v. 66, p. 301–304, 2015.
- ZHANG, L. et al. Effect of Residence Time on Hydrothermal Carbonization of Corn Cob Residual. v. 10, n. 3, p. 3979–3986, 2015.
- ZHANG, L.; XU, C. (CHARLES); CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 969–982, 2010.
- ZHANG, X. et al. Adsorption of VOC onto engineered carbon materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 102–123, 2017.
- ZHENG, A. et al. Effect of Hydrothermal Treatment on Chemical Structure and Pyrolysis Behavior of Eucalyptus Wood. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 4, p. 3057–3065, 2016.

APÊNDICES

Apêndices A – Compostos orgânicos semivoláteis identificados nos extratos do planejamento experimental para a amostra de carvão hidrotérmico

Obs: Os compostos identificados foram descritos pela nomenclatura em inglês, devido ao idioma do software utilizado para a análise no GC-MS. A área de cada composto se refere às contribuições individuais dos picos em relação à área total do cromatograma.

APÊNDICE A.1 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem CHSV-1.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
7.71	0,66	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O
8.60	0,42	Phenol	C6H6O
8.74	4,60	Phenol	C6H6O
9.23	0,24	2,4-Hexadiene, 2,5-dimethyl-	C8H14
10.67	0,27	Cyclobutane, 1,1,2,3,3-pentamethyl-	C9H18
11.24	0,49	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
11.37	0,70	2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	C5H9NO
12.30	1,09	Phenol,methyl	C7H8O
13.46	2,22	Carbamic acid, methyl-, 3-methylphenyl ester	C9H11NO2
14.09	1,08	methyl,propyl-succinimide	C8H13NO2
15.15	2,18	Phosphonofluoridic acid, (1-methylethyl)-, octyl ester	C11H24FO2P
15.86	0,20	Imidazole, 1,5-dimethyl-4-nitro-	C5H7N3O2
16.36	0,67	3,5-Octadien-2-one	C8H12O
17.06	1,27	Phenol, ethyl	C8H10O
17.44	0,32	dimethylamino,pentendione	C7H11NO2
17.59	0,71	Phenol,dimethyl	C8H10O
18.83	3,16	Phenol, ethyl	C8H10O
21.22	0,51	Benzenediol	C6H6O2
22.19	0,32	Phenol, propyl	C9H12O
22.56	0,44	Phenol, ethyl-methyl	C9H12O
23.15	0,52	Phenol, 2-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	C11H15NO2
24.46	0,52	Tyrosine	C9H11NO3
25.32	0,38	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C9H8O
26.17	0,17	1-Propanamine, N,N-dipropyl-	C9H21N
27.19	0,70	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	C7H8O2
28.56	0,44	Diethylphenol	C10H14O
31.21	0,34	4-Ethylcatechol	C8H10O2
31.94	0,14	1-Ethoxy-4-ethylbenzene	C10H14O
33.19	0,22	2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	C11H14
33.58	0,76	4-Ethylcatechol	C8H10O2
34.20	0,81	Acetylphenol	C8H8O2
36.20	0,33	3-Buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-,	C13H20O
36.39	0,35	2H-1-Benzopyran, 3,4-dihydro-2,2-dimethyl-	C11H14O
37.38	0,28	Coniferyl alcohol	C10H12O3
37.60	0,36	7-Oxabicyclo[3.3.1]non-2-ene, 8-(4-methoxyphenyl)-2,4,9-trimethyl-	C18H24O2
37.87	0,54	2-Penten-1-one, 1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-	C12H14O2
38.24	0,25	2-Butenoic acid, 3-phenyl-	C10H10O2
38.53	0,53	Carbaril	C12H11NO2
38.91	0,41	5,6-Dimethyl-2-benzimidazolinone	C9H10N2O
41.51	0,95	Methyl-naphthol	C11H10O
42.10	0,58	1H-Pyrazole, 3-methyl-5-phenyl-	C10H10N2
44.05	0,86	dimethyl-naphthol	C12H12O
45.62	0,62	Tricyclo[5.4.3.0(1,8)]tetradecan-3-ol-9-one, 4-ethenyl-6-(2-hydroxyacetoxy)-2,4,7,14-tetramethyl-	C22H34O5
46.38	0,28	s-Indacene, 1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-	C14H18
46.60	0,45	Carbazole	C12H9N
47.24	0,68	trimethyl-naphthol	C13H14O
48.21	0,30	Methylcarbazole	C13H11N
49.41	2,38	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2
50.90	0,42	dimethyl-carbazole	C14H13N
53.70	0,11	trimethyl-carbazole	C15H15N

57.43	0,30	Heptadecane, 9-hexyl-	C23H48
58.87	0,67	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C26H54
60.05	0,35	Ethylene glycol monoctadecyl ether	C20H42O2
61.98	1,00	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C26H54
62.88	1,60	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	C54H108Br2

APÊNDICE A.2 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem CHSV-2.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
7.66	0,27	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O
8.44	1,87	Phenol	C6H6O
11.06	0,18	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
12.05	0,50	Phenol,methyl	C7H8O
13.23	0,90	Phenol,methyl	C7H8O
13.89	0,38	Cyclohexanone, 2-ethyl-, oxime	C8H15NO
14.88	1,29	Propylphosphonic acid, fluoroanhydride, heptyl ester	C10H22FO2P
16.91	0,50	Phenol, ethyl	C8H10O
17.46	0,27	Phenol,dimethyl	C8H10O
18.65	1,29	Phenol, ethyl	C8H10O
22.11	0,09	Phenol, propyl	C9H12O
22.48	0,29	Phenol, ethyl-methyl	C9H12O
23.08	0,52	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	C9H12O
24.39	0,15	Phenol, 2-propyl-	C9H12O
24.86	0,05	Phenol, 2,4,6-trimethyl-	C9H12O
25.28	0,08	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C9H8O
28.50	0,18	Diethylphenol	C10H14O
31.90	0,05	Phenol, butyl	C10H14O
37.85	0,12	4-tert-Butylphenyl)acetaldehyde	C12H16O
38.48	0,11	Benzofuran, 2-ethenyl-	C10H8O
38.88	0,10	1,4-Naphthalenedione, 1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-2,8a-dimethyl	C12H14O2
40.20	0,13	Azabicyclo	C11H13NO
41.34	0,33	Methyl-naphthol	C11H10O
42.06	0,20	1H-Pyrazole, 3-methyl-5-phenyl-	C10H10N2
42.46	0,14	Phenol, 2-(1,1-dimethyl-2-propenyl)-3,6-dimethyl-	C13H18O
44.04	0,11	1-Naphthol, 6,7-dimethyl-	C12H12O
44.63	0,19	dimethyl-naphthol	C12H12O
46.21	0,13	s-Indacene, 1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-	C14H18
46.35	0,13	1-Naphthol, 2,5,8-trimethyl-	C13H14O
46.90	0,20	s-Indacene, 1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-	C14H18
47.35	0,12	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	C20H30O4
48.20	0,24	Methylcarbazole	C13H11N
49.46	0,13	dimethyl-carbazole	C14H13N
52.49	0,13	trimethyl-carbazole	C15H15N
56.44	0,24	9H-Carbazole-2-ethanamine, 3-ethyl-N,1-dimethyl-	C18H22N2
57.43	0,16	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C26H54
60.05	0,83	Octadecane, 9-ethyl-9-heptyl-	C27H56
61.07	2,22	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C26H54

APÊNDICE A.3 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem CHSV-3.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
5.91	0,10	Butanoic acid, 4-hydroxy-	C4H8O3
7.71	0,62	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O
8.74	4,98	Phenol	C6H6O

10.28	0,21	2,3-Dimethylcyclohexylamine	C8H17N
10.70	0,26	Cyclobutane, 1,1,2,3,3-pentamethyl-	C9H18
11.25	0,47	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
12.31	1,08	Phenol,methyl	C7H8O
13.12	0,20	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C7H10O
13.47	2,19	Phenol,methyl	C7H8O
14.11	0,98	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	C5H7NO2
15.15	1,94	Propylphosphonic acid, fluoroanhydride, heptyl ester	C10H22FO2P
15.87	0,19	Imidazole, 1,5-dimethyl-4-nitro-	C5H7N3O2
16.37	0,57	3,5-Octadien-2-one	C8H12O
17.08	1,23	Phenol, ethyl	C8H10O
17.60	0,69	Phenol,dimethyl	C8H10O
18.84	2,76	Phenol, ethyl	C8H10O
20.37	0,34	Phenol,dimethyl	C8H10O
21.22	0,43	Benzenediol	C6H6O2
22.19	0,32	Phenol, propyl	C9H12O
22.57	0,42	Phenol, ethyl-methyl	C9H12O
23.16	0,50	Phenol, 2-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	C11H15NO2
24.47	0,49	Phenol,propyl	C9H12O
25.32	0,37	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C9H8O
26.18	0,18	1-Propanamine, N,N-dipropyl-	C9H21N
27.20	0,64	Benzenediol, methyl	C7H8O2
28.57	0,44	Diethylphenol	C10H14O
31.21	0,33	4-Ethylcatechol	C8H10O2
31.94	0,21	4-Isobutylphenol	C10H14O
33.19	0,21	7-Methylindan-1-one	C10H10O
33.58	0,70	4-Ethylresorcinol	C8H10O2
34.20	0,68	Acetylphenol	C8H8O2
36.21	0,27	Butenone	C13H20O
36.39	0,33	2H-1-Benzopyran, 3,4-dihydro-2,2-dimethyl-	C11H14O
38.53	0,48	Benzofuran, 2-ethenyl-	C10H8O
38.91	0,33	5,6-Dimethyl-2-benzimidazolinone	C9H10N2O
41.37	0,67	Methyl-naphthol	C11H10O
42.10	0,56	Methyl-naphthol	C11H10O
44.06	0,47	dimethyl-naphthol	C12H12O
44.547	0,34	dimethyl-naphthol	C12H12O
46.389	0,27	s-Indacene, 1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-	C14H18
46.61	0,44	Carbazole	C12H9N
47.24	0,66	trimethyl-naphthol	C13H14O
48.22	0,30	Methylcarbazole	C13H11N
49.42	2,66	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2
50.90	0,41	dimethyl-carbazole	C14H13N
52.53	0,21	trimethyl-carbazole	C15H15N
57.43	0,41	Heptadecane, 9-hexyl-	C23H48
58.87	0,77	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C26H54
60.05	0,36	Hexacosane, 9-octyl-	C34H70
61.07	0,94	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C26H54
61.98	1,57	Tetratetracontane	C44H90
62.88	1,81	Tetratetracontane	C44H90

APÊNDICE A.4 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem CHSV-4.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
7.61	0,79	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O

8.43	5,06	Phenol	C6H6O
11.05	0,40	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
12.05	1,32	Phenol,methyl	C7H8O
13.23	2,55	Phenol,4-methyl	C7H8O
13.87	1,75	Piperidine-2,5-dione	C5H7NO2
16.91	1,43	Phenol, ethyl	C8H10O
17.45	0,77	Phenol,dimethyl	C8H10O
18.65	3,64	Phenol, ethyl	C8H10O
20.25	0,52	Phenol, dimethyl	C8H10O
22.10	0,28	Phenol, propyl	C9H12O
22.4	0,67	Phenol, ethyl-methyl	C9H12O
23.08	0,52	Phenol,ethyl-methyl	C9H12O
24.38	0,44	Phenol,propyl-	C9H12O
24.85	0,15	Phenol,trimethyl-	C9H12O
25.26	0,29	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C9H8O
28.49	0,50	Diethylphenol	C10H14O
31.90	0,13	Phenol, isobutyl	C10H14O
34.09	0,20	Methylindanone	C10H10O
37.51	0,14	sec-Butylphenol	C10H14O
37.85	0,35	tert-Butyl-3-ethyl-5-methylbenzene	C13H20
38.47	0,11	Naphthol	C10H8O
38.88	0,28	Dimethyl-benzimidazolinone	C9H10N2O
41.34	0,45	Methyl-naphthol	C11H10O
41.48	0,16	Methyl-naphthol	C11H10O
42.06	0,50	1H-Pyrazole, 3-methyl-5-phenyl-	C10H10N2
42.46	0,34	Phenol, 2-(1,1-dimethyl-2-propenyl)-3,6-dimethyl-	C13H18O
44.04	0,27	2-Ethyl-3-methylene-indan-1-one	C12H12O
45.10	0,69	5-Methyl-3-phenylcyclopent-2-en-1-one	C12H12O
45.42	0,41	Naphthalene, 1,2-dihydro-3,5,8-trimethyl-	C13H16
46.21	0,33	s-Indacene, 1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-	C14H18
46.35	0,30	1-Naphthol, 2,5,8-trimethyl-	C13H14O
46.59	0,47	Carbazole	C12H9N
46.90	0,20	s-Indacene, 1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-	C14H18
47.21	0,32	1-Naphthol, 2,5,8-trimethyl-	C13H14O
48.20	0,55	Methylcarbazole	C13H11N
49.46	0,34	dimethyl-carbazole	C14H13N
50.31	0,21	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	C15H16
52.50	0,28	trimethyl-carbazole	C15H15N
57.43	0,16	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C26H54

APÊNDICE A.5 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem CHSV-5.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
7.61	0,14	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O
8.82	1,57	Phenol	C6H6O
8.98	2,43	Phenol	C6H6O
11.63	0,23	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
12.65	1,11	Phenol,methyl	C7H8O
13.23	0,05	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C7H10O
13.87	1,56	Phenol,methyl	C7H8O
14.34	0,18	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	C5H7NO2
14.64	0,52	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	C5H7NO2
17.39	1,04	Phenol, ethyl	C8H10O
17.85	0,57	Phenol,dimethyl	C8H10O

19.17	2,48	Phenol, ethyl	C8H10O
20.63	0,34	Phenol,dimethyl	C8H10O
21.31	0,34	2,5-Pyrrolidinedione, 3-ethyl-1,3-dimethyl-	C8H13NO2
21.79	0,67	Benzenediol	C6H6O2
22.10	0,39	Benzenediol	C6H6O2
22.38	0,36	Phenol, propyl	C9H12O
22.77	0,31	Phenol, ethyl-methyl	C9H12O
23.36	0,51	Phenol, 2-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	C11H15NO2
24.70	0,28	Phenol,propyl	C9H12O
25.52	0,37	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C9H8O
27.85	0,64	Benzenediol, methyl-	C7H8O2
28.77	0,43	Isopropyl-methylphenol	C10H14O
31.48	0,54	4-Ethylcatechol (ethylbenzenediol)	C8H10O2
32.09	0,17	4-Isobutylphenol	C10H14O
33.33	0,22	7-Methylindan-1-one	C10H10O
33.98	0,82	4-Ethylresorcinol	C8H10O2
34.60	0,56	Acetylphenol	C8H8O2
37.55	0,46	Propylbenzenediol	C9H12O2
37.98	0,30	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-5-(1-methylethyl)-	C13H20
38.67	0,45	Benzofuran, 2-ethenyl-	C10H8O
39.02	0,30	5,6-Dimethyl-2-benzimidazolinone	C9H10N2O
41.63	0,55	Methyl-naphthol	C11H10O
42.22	1,12	Methyl-naphthol	C11H10O
44.64	0,35	dimethyl-naphthol	C12H12O
45.24	0,50	5-Methyl-3-phenylcyclopent-2-en-1-one	C12H12O
46.67	0,48	Carbazole	C12H9N
46.96	0,51	s-Indacene, 1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-	C14H18
48.28	0,43	Methylcarbazole	C13H11N
49.74	3,60	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2
51.08	0,49	dimethyl-carbazole	C14H13N
52.53	0,35	trimethyl-carbazole	C15H15N

APÊNDICE A.6 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem CHSV-6.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
5.53	0,39	2-Cyclopenten-1-one, methyl-	C6H8O
8.46	2,55	Phenol	C6H6O
11.07	0,21	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
12.07	0,29	Phenol,methyl	C7H8O
13.27	0,57	Phenol,4-methyl	C7H8O
13.80	2,01	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2
16.94	0,54	Phenol, ethyl	C8H10O
17.57	0,27	Phenol,dimethyl	C8H10O
18.70	2,09	Phenol, ethyl	C8H10O
20.04	0,21	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C8H10O2
22.14	0,21	Phenol, propyl	C9H12O
22.51	0,21	Phenol, ethyl-methyl	C9H12O
24.27	0,21	Benzene, 1-ethyl-4-(2-methylpropyl)-	C12H18
24.42	0,28	Phenol,4-propyl-	C9H12O
25.58	0,32	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C9H12O2
28.55	0,31	methyl-isopropylphenol	C10H14O
31.29	0,33	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C8H10O3
31.95	0,17	Phenol, isobutyl	C10H14O
37.87	0,18	1-Isopropyl-2,3,4,5-tetramethylbenzene	C13H20

47.84	0,22	17-Pentatriacontene	C35H70
48.52	0,27	Hexadecanoic acid, methyl ester	C17H34O2
52.70	0,28	Octadecanoic acid, 4-hydroxy-, methyl ester	C19H38O3
57.35	0,86	1-Hexacosanol	C26H54O
57.69	0,87	Octadecanoic acid, 4-hydroxy-, methyl ester	C19H38O3

APÊNDICE A.7 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem CHSV-7.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
7.25	1,93	1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl-, (S)-	C6H12O3
8.23	0,11	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O
8.99	1,57	Phenol	C6H6O
13.72	0,45	Phenol,methyl	C7H8O
14.15	1,34	Thiophene, 2-ethyl-5-methyl-	C7H10S
19.14	1,41	Phenol, ethyl	C8H10O
20.26	0,14	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C8H10O2
22.53	1,07	Benzenediol	C6H6O2
23.35	0,18	Phenol, ethyl-methyl	C9H12O
24.43	0,13	Benzene, 1-ethyl-4-(2-methylpropyl)-	C12H18
24.74	0,22	Phenol,propyl	C9H12O
25.74	0,28	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C9H12O2
28.82	0,26	3,4-Diethylphenol	C10H14O
31.60	0,30	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C8H10O3
34.08	0,51	4-Ethylcatechol	C8H10O2
34.73	0,34	3-Buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-, (E)-	C13H20O
36.90	0,92	o-Acetylphenol	C8H8O2
37.68	0,29	tert-Butyl-1,4-Benzenediol	C10H14O2
38.97	0,43	Acetamide, N-(2,4-dihydroxyphenyl)-	C8H9NO3
39.17	0,19	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C10H12O3
40.08	0,79	Benzoic acid, 3-hydroxy-	C7H6O3
42.25	0,49	2,4,4-Trimethyl-3,4-dihydroquinoline	C12H15N
43.50	0,45	Benzenepropanoic acid, 4-hydroxy-	C9H10O3
47.43	0,46	Pentadecanoic acid	C15H30O2
48.31	0,45	Methylcarbazole	C13H11N
48.55	0,43	Hexadecanoic acid, methyl ester	C17H34O2
49.91	6,38	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2
54.51	2,01	9-Octadecenoic acid (Z)-	C18H34O2
57.77	1,59	Octadecanoic acid, 4-hydroxy-, methyl ester	C19H38O3
60.07	1,57	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C26H54

APÊNDICE A.8 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem CHSV-8.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
7.64	0,32	2-Cyclopenten-1-one, methyl-	C6H8O
8.50	2,20	Phenol	C6H6O
11.09	0,32	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
13.04	0,09	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C7H10O
13.33	1,23	Phenol,4-methyl	C7H8O
16.60	0,10	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	C6H9NO2
17.54	0,43	Phenol,dimethyl	C8H10O
18.76	2,08	Phenol, ethyl	C8H10O
21.03	0,17	2,5-Pyrrolidinedione, 3-ethyl-1,3-dimethyl-	C8H13NO2
22.55	0,33	Phenol, ethyl-methyl	C9H12O
24.47	0,29	Phenol, propyl	C9H12O

25.30	0,17	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C9H8O
28.58	0,34	methyl-isopropylphenol	C10H14O
37.88	0,20	1-Isopropyl-2,3,4,5-tetramethylbenzene	C13H20
38.53	0,18	Naphthol	C10H8O
41.38	0,21	Methyl – naphthol	C11H10O
44.43	0,15	Naphthol-dimethyl-	C12H12O
46.39	0,14	s-Indacene, 1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-	C14H18
46.61	0,20	Carbazole	C12H9N
47.25	0,27	1-Naphthol, 2,5,8-trimethyl-	C13H14O
48.23	0,27	4-Methylcarbazole	C13H11N
48.53	0,18	Pentadecanoic acid, 13-methyl-, methyl ester	C17H34O2
49.42	0,91	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2
51.02	0,18	Carbazole, 1,4-dimethyl-	C14H13N
52.56	0,15	Carbazole, 2,4,6-trimethyl-	C15H15N
58.88	0,59	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C26H54
60.05	1,03	Heptadecane, 9-hexyl-	C23H48

APÊNDICE A.9 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem CHSV-9.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
5.93	0,14	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O
7.18	1,68	1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl-, (S)-	C6H12O3
9.06	2,18	Phenol	C6H6O
12.54	0,23	Phenol,methyl	C7H8O
17.87	0,23	Phenol, 2,5-dimethyl-	C8H10O
19.26	1,63	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O
22.76	1,23	Benzenediol	C6H6O2
23.45	0,23	Phenol, ethyl-methyl	C9H12O
24.50	0,21	Benzene, 1-ethyl-4-(2-methylpropyl)-	C12H18
24.88	0,22	Phenol,propyl	C9H12O
25.80	0,30	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C9H12O2
28.94	0,22	3,4-Diethylphenol	C10H14O
31.65	0,15	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C8H10O3
34.14	0,58	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	C8H10O2
34.87	0,25	3-Buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-, (E)-	C14H22O
36.99	0,82	o-Acetylphenol	C8H8O2
37.75	0,19	tert-Butyl-1,4-Benzenediol	C10H14O2
39.24	0,19	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C10H12O3
40.16	0,66	Benzoic acid, 3-hydroxy-	C7H6O3
41.32	0,20	Benzofuran, 2,3-dihydro-2,2,4,6-tetramethyl-	C12H16O
42.33	0,33	1-Naphthalenol, 4-methyl-	C11H10O
47.51	0,51	Pentadecanoic acid	C15H30O2
48.35	0,38	9H-Carbazole, 2-methyl-	C13H11N
48.58	0,51	Hexadecanoic acid, methyl ester	C17H34O2
50.10	5,78	n-Hexadecanoic acid	C16H32O2
52.91	0,55	Octadecanoic acid, 4-hydroxy-, methyl ester	C19H38O3
54.69	2,06	6-Octadecenoic acid (Z)-	C18H34O2
57.82	1,30	2(3H)-Furanone, dihydro-5-tetradecyl-	C18H34O2

Apêndices B – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no planejamento fatorial da extração da água de processo

Obs: Os compostos identificados foram descritos pela nomenclatura em inglês, devido ao idioma do software utilizado para a análise no GC-MS. A área de cada composto se refere às contribuições individuais dos picos em relação à área total do cromatograma.

APÊNDICE B.1 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem APSV-1.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
4.31	0,27	Butanoic acid, 2-methyl-	C5H10O2
4.49	0,17	Furan, 2-ethyl-	C6H8O
5.15	0,53	Cyclohexanone	C6H10O
5.53	4,09	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O
5.85	1,50	Butanoic acid, 4-hydroxy-	C4H8O3
6.38	0,34	2-Cyclohexen-1-one	C6H8O
6.93	0,07	Cyclohexanone, 2-methyl-	C7H12O
7.03	0,06	Cyclopentanone, 2,2-dimethyl-	C7H12O
7.17	0,49	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	C5H8O2
8.57	14,19	Phenol	C6H6O
8.80	0,28	Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester	C6H10O3
9.05	0,16	2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-	C7H10O
9.90	0,11	2-Pentene, 4-methyl-	C6H12
10.40	0,15	1-Acetylcyclohexene	C8H12O
11.06	1,16	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
11.33	0,33	2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	C5H9NO
13.01	0,48	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C7H10O
13.39	1,73	Phenol, 4-methyl-	C7H8O
13.84	5,65	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2
14.02	1,44	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	C5H7NO2
15.29	0,48	Phenylethyl Alcohol	C8H10O
16.64	0,39	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	C6H9NO2
17.54	0,14	Phenol, 2,5-dimethyl-	C8H10O
18.79	1,88	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O
19.57	0,60	2-Acetyl cyclopentanone	C8H12O2
19.93	0,20	Benzoic acid	C7H6O2
20.05	0,30	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C8H10O2
21.29	1,12	1,2-Benzenediol	C6H6O2
22.57	0,09	Phenol, 4-ethyl-3-methyl-	C9H12O
22.72	0,16	Quinoline	C9H7N
23.00	0,44	2-Thiopheneacetic acid, undec-10-enyl ester	C17H26O2S
23.58	0,27	2-Cyclohexen-1-one, 4,4,6-trimethyl-	C9H14O
24.36	2,79	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	C7H8O3
25.49	0,33	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C9H12O2
26.90	0,49	1,2-Benzenediol, 3-methyl-	C7H8O2
30.13	1,16	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C8H10O3
32.69	0,78	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	C8H10O2
36.27	1,77	2-Acetylphenol	C8H8O2
38.20	0,41	tert-Butyl-1,4-Benzenediol	C10H14O2
38.49	0,38	4-sec-Butylphenol	C10H14O
40.89	0,64	4-Hydroxy-3-methoxyphenyl acetone	C10H12O3
47.44	0,19	Phenol, 4-(ethoxymethyl)-2-methoxy-	C10H14O3
48.67	0,19	7H-Indeno[5,6-b]furan-7-one, 4,4a,5,6,7a,8-hexahydro-	C11H12O2
53.68	0,29	1-(2,6-Dihydroxy-4-methoxyphenyl)-1-butanone	C11H14O4
58.52	0,26	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine	C14H22N2O2
66.67	0,13	Ergotaman-3',6',18-trione, 9,10-dihydro-12'-hydroxy-2'-methyl-5'-(phenylmethyl)-, (5 α ,10 α)-	C33H37N5O5

APÊNDICE B.2 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem APSV-2.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
5.12	0,10	Cyclohexanone	C6H10O
5.48	1,13	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O
6.35	0,05	2-Cyclohexen-1-one	C6H8O
6.90	0,04	Cyclohexanone, 2-methyl-	C7H12O
8.40	1,31	Phenol	C6H6O
8.93	0,09	2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-	C7H10O
10.99	0,32	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
13.19	0,18	Phenol, 2-methyl-	C7H8O
13.76	2,13	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2
15.14	0,07	Phenylethyl Alcohol	C8H10O
16.90	0,26	Phenol, 3-ethyl-	C8H10O
18.65	0,72	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O
20.00	0,12	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C8H10O2
22.47	0,05	Phenol, 4-ethyl-3-methyl-	C9H12O
25.45	0,14	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C9H12O2
30.07	0,17	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C8H10O3

APÊNDICE B.3 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem APSV-3.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
5.01	0,32	Pentanoic acid	C5H10O2
5.75	0,81	Butyrolactone	C4H6O2
7.58	2,53	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O
8.48	12,32	Phenol	C6H6O
9.14	0,76	Dihydro-2-(3H)-thiophenone	C4H6OS
11.03	1,62	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
11.19	2,60	2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	C5H9NO
12.34	0,22	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,4-trimethyl-	C8H12O
12.98	0,44	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C7H10O
13.47	2,76	Phenol, 4-methyl-	C7H8O
14.06	5,38	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	C5H7NO2
14.24	0,66	1,5-Dimethyl-2-pyrrolidinone	C6H11NO
15.46	0,25	2,2-Dimethyl-N-ethylpyrrolidine	C8H17N
15.80	0,62	1H-Imidazole, 1,2-dimethyl-4-nitro-	C5H7N3O2
16.61	0,58	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	C6H9NO2
16.99	1,39	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O
17.51	0,26	Phenol, 3,4-dimethyl-	C8H10O
18.72	1,78	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O
20.29	0,79	α -Methyl- α -propylsuccinimide	C8H13NO2
21.01	0,59	2,5-Pyrrolidinedione, 3-ethyl-1,3-dimethyl-	C8H13NO2
21.18	0,40	1,2-Benzenediol	C6H6O2
22.12	0,24	2,5-Pyrrolidinedione, 1-propyl-	C7H11NO2
22.55	0,60	Quinoline	C9H7N
23.31	0,21	2-Pyrrolidinone, 1-butyl-	C8H15NO
24.09	0,14	2,5-Pyrrolidinedione, 3-ethyl-1,3-dimethyl-	C8H13NO2
26.79	0,98	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	C7H8O2
29.68	0,38	Quinoline, -methyl-	C10H9N
32.57	0,52	4-Ethylcatechol	C8H10O2
33.31	0,91	2-Acetylphenol	C8H8O2
35.19	0,25	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	C8H10O2
36.40	0,61	Phenol, 4-butyl-	C10H14O

38.41	0,49	2-sec-Butylphenol	C10H14O
-------	------	-------------------	---------

APÊNDICE B.4 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem APSV-4.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
5.50	0,51	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O
8.42	1,30	Phenol	C6H6O
9.12	0,26	Dihydro-2-(3H)-thiophenone	C4H6OS
11.00	0,87	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
12.33	0,19	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	C8H12O
12.97	0,17	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C7H10O
13.21	0,81	Phenol, 4-methyl-	C7H8O
13.78	1,45	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2
16.24	0,27	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2
17.47	0,18	Phenol, 3,4-dimethyl-	C8H10O
18.67	1,18	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O
20.98	0,27	2,5-Pyrrolidinedione, 3-ethyl-1,3-dimethyl-	C8H13NO2
22.50	0,13	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	C9H12O
25.22	0,14	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C9H8O
25.48	0,11	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C9H12O2
25.93	0,20	1H-1,2,4-Triazole, 3-nitro-	C2H2N4O2
30.11	0,14	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C8H10O3

APÊNDICE B.5 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem APSV-5.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
4.87	0,13	Pentanoic acid	C5H10O2
5.71	0,41	Butyrolactone	C4H6O2
7.58	1,05	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C6H8O
8.44	5,95	Phenol	C6H6O
9.13	0,32	Dihydro-2-(3H)-thiophenone	C4H6OS
11.01	0,63	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
11.11	1,31	2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	C5H9NO
12.33	0,10	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,5-trimethyl-	C8H12O
12.97	0,25	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C7H10O
13.32	1,39	Phenol, 4-methyl-	C7H8O
13.95	2,42	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	C5H7NO2
14.07	0,37	1,5-Dimethyl-2-pyrrolidinone	C6H11NO
15.00	5,72	éster de ácido alquilfosfônico	
16.57	0,23	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	C6H9NO2
18.68	0,67	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O
20.26	0,29	Piperidine-2,5-dione	C5H7NO2
20.98	0,25	2,5-Pyrrolidinedione, 3-ethyl-1,3-dimethyl-	C8H13NO2
21.12	0,17	1,2-Benzenediol	C6H6O2
22.51	0,31	Quinoline	C9H7N
26.80	0,19	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	C7H8O2
29.65	0,18	Quinoline, -methyl-	C10H9N
33.27	0,30	2-Acetylphenol	C8H8O2
35.21	0,23	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	C8H10O2
36.37	0,24	Phenol, 2-butyl-	C10H14O

APÊNDICE B.6 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem APSV-6.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
-------------------------	------	------	---------

4.80	0,22	Pentanoic acid	C5H10O2
5.12	0,20	Cyclohexanone	C6H10O
5.48	2,24	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O
6.35	0,12	2-Cyclohexen-1-one	C6H8O
7.13	0,23	Pentanoic acid, 4-methyl-	C6H12O2
8.40	6,78	Phenol	C6H6O
8.93	0,18	2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-	C7H10O
9.10	0,60	Dihydro-2-(3H)-thiophenone	C4H6OS
10.67	0,13	2-Cyclohexen-1-one, 3,4-dimethyl-	C8H12O
10.98	2,25	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
11.83	0,16	2(3H)-Furanone, 5-ethyl-dihydro-	C6H10O2
12.30	0,36	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	C8H12O
12.93	0,57	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C7H10O
13.17	2,76	Phenol, 4-methyl-	C7H8O
13.75	4,25	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2
15.13	0,34	Phenylethyl Alcohol	C8H10O
16.21	0,55	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2
17.44	0,37	Phenol, 2,3-dimethyl-	C8H10O
18.64	3,27	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O
19.99	0,23	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C8H10O2
20.96	0,66	2,5-Pyrrolidinedione, 3-ethyl-1,3-dimethyl-	C8H13NO2
22.47	0,25	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	C9H12O
25.20	0,17	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C9H8O
25.45	0,24	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C9H12O2
30.07	0,43	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C8H10O3

APÊNDICE B.7 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem APSV-7.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
4.87	0,12	Pentanoic acid	C5H10O2
5.15	0,12	Cyclohexanone	C6H10O
5.49	1,83	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O
5.74	0,97	Butyrolactone	C4H6O2
6.36	0,10	2-Cyclohexen-1-one	C6H8O
7.15	0,28	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	C5H8O2
8.44	7,86	Phenol	C6H6O
8.69	0,26	Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester	C6H10O3
10.84	0,14	Pantolactone	C6H10O3
11.02	0,38	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
11.11	1,31	2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	C5H9NO
11.84	0,16	2(3H)-Furanone, 5-ethyl-dihydro-	C6H10O2
12.97	0,50	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C7H10O
13.21	0,94	Phenol, 4-methyl-	C7H8O
13.77	2,43	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2
13.91	0,91	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	C5H7NO2
14.18	0,35	2-Pyrrolidinone	C4H7NO
15.17	0,19	Phenylethyl Alcohol	C8H10O
16.58	0,12	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	C6H9NO2
16.92	0,30	3-Hexen-2-one, 3,4-dimethyl-, (E)-	C8H14O
17.63	0,19	Pyrrolidine, 1-acetyl-	C6H11NO
18.68	0,87	Phenol, 2-ethyl-	C8H10O
19.49	0,30	2-Acetylcyclopentanone	C8H12O2
20.02	0,16	Phenol, 2-methoxy-4-methyl	C8H10O2
20.28	0,15	Phenol, 3,4-dimethyl-	C8H10O

20.90	0,26	Dianhydromannitol	C6H10O4
21.10	1,14	1,2-Benzenediol	C6H6O2
21.46	0,30	2-Pyrrolidinone, 4,4-dimethyl-5-methylidene-	C7H11NO
22.58	0,21	Quinoline	C9H7N
22.93	0,26	Cyclohexanone, 3-butyl-	C10H18O
23.52	0,15	4-Isopropyl-2-cyclohexenone	C9H14O
24.27	1,80	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	C7H8O3
25.46	0,20	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C9H12O2
27.90	0,31	2-Pyrrolidinone, 1-butyl-	C8H15NO
28.37	0,39	3-Isopropyl-6-methyl-2-cyclohexen-1-one	C10H16O
30.07	0,63	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C8H10O3
30.77	0,26	3-Methyl-1-(3-methyl-2-furyl)-1-butanone	C10H14O2
32.62	0,19	5,7-Octadien-2-one, 3-acetyl-	C10H14O2
36.04	1,15	2-Acetylphenol	C8H8O2
38.38	0,25	2,4,6-Cycloheptatrien-1-one, 2-hydroxy-4-(1-methylethyl)-	C10H12O2
40.82	0,27	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)- ou guaiacylacetone	C10H12O3

APÊNDICE B.8 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem APSV-8.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
5.13	0,19	Cyclohexanone	C6H10O
5.48	2,25	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O
6.35	0,12	2-Cyclohexen-1-one	C6H8O
6.91	0,15	Cyclohexanone, 2-methyl-	C7H12O
7.15	0,12	Pentanoic acid, 4-methyl-	C6H12O2
8.42	3,45	Phenol	C6H6O
8.95	0,18	2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-	C7H10O
10.68	0,14	2-Cyclohexen-1-one, 3,4-dimethyl-	C8H12O
10.99	0,85	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
11.84	0,17	2(3H)-Furanone, 5-ethyl-dihydro-	C6H10O2
12.32	0,21	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,4-trimethyl-	C8H12O
12.96	0,27	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C7H10O
13.21	0,73	Phenol, 4-methyl-	C7H8O
13.41	0,26	4H-Imidazol-4-one, 2-amino-1,5-dihydro-	C3H5N3O
13.79	6,51	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2
15.15	0,25	Phenylethyl Alcohol	C8H10O
16.22	0,32	5-Ethyl-2-furaldehyde	C7H8O2
17.56	0,23	Phenol, 2,5-dimethyl-	C8H10O
17.99	0,13	2-Acetylphenol	C8H8O2
18.66	2,02	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O
19.49	0,36	2-Acetonilcyclopentanone	C8H12O2
20.02	0,48	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C8H10O2
22.11	0,16	4-Methylphenyl acetone	C10H12O
22.48	0,10	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	C9H12O
25.21	0,10	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C9H8O
25.46	0,51	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C9H12O2
30.07	1,48	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C8H10O3
35.96	0,34	1,2,4-Trimethoxybenzene	C9H12O3
40.81	0,23	Guaiacylacetone	C10H12O3

APÊNDICE B.9 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no extrato de carvão hidrotérmico da ordem APSV-9.

Tempo de Retenção (min)	Área	Nome	Fórmula
-------------------------	------	------	---------

4.48	0,12	2,4-Hexadienal, (E,E)-	C6H8O
4.83	0,14	Pentanoic acid	C5H10O2
5.13	0,20	Cyclohexanone	C6H10O
5.48	2,93	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O
5.70	0,53	Butanoic acid, 4-hydroxy-	C4H8O3
6.35	0,10	2-Cyclohexen-1-one	C6H8O
6.91	0,18	Cyclohexanone, 2-methyl-	C7H12O
7.14	0,28	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	C5H8O2
8.42	7,11	Phenol	C6H6O
8.67	0,24	Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester	C6H10O3
8.96	0,13	2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-	C7H10O
11.00	0,55	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C7H10O
11.84	0,17	2(3H)-Furanone, 5-ethyl-dihydro-	C6H10O2
12.96	0,21	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C7H10O
13.21	0,51	Phenol, 4-methyl-	C7H8O
13.77	3,66	Phenol, 2-methoxy-	C7H8O2
14.05	0,18	2(3H)-Furanone, 5-ethyl-dihydro-3-methyl-	C7H12O2
15.15	0,15	Phenylethyl Alcohol	C8H10O
18.66	0,91	Phenol, 4-ethyl-	C8H10O
19.47	0,31	2-Acetyl-cyclopentanone	C8H12O2
20.02	0,15	Phenol, 2-methoxy-4-methyl	C8H10O2
22.27	0,11	2-Acetyl-5-methyl-2,3-dihydro-4H-pyran	C8H12O2
24.25	0,42	1,4-Benzenediol, 2-methoxy-	C7H8O3
25.46	0,24	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C9H12O2
28.34	0,29	3-Isopropyl-6-methyl-2-cyclohexen-1-one	C10H16O
30.07	0,74	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C8H10O3
30.75	0,24	3-Methyl-1-(3-methyl-2-furyl)-1-butanone	C10H14O2
32.61	0,17	5,7-Octadien-2-one, 3-acetyl-	C10H14O2
35.97	0,15	4-Methoxy-3-(methoxymethyl)phenol	C9H12O3
40.82	0,23	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C10H12O3

Apêndices C – Compostos orgânicos semivoláteis identificados nos extratos de carvão hidrotérmico.

Obs: Os compostos identificados foram descritos pela nomenclatura em inglês, devido ao idioma do software utilizado para a análise no GC-MS. A área de cada composto se refere às contribuições individuais dos picos em relação à área total do cromatograma.

APÊNDICE C.1 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de bagaço de cana, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h, na ausência de ácido.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.69	0,26	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
7.38	0,08	C6H8S	Thiophene, 2-ethyl-
8.84	1,16	C6H6O	Phenol
10.68	0,29	C6H8O2	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
12.47	0,07	C7H8O	Phenol, 3-methyl-
13.91	1,36	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
18.92	1,06	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
22.57	0,10	C8H8O	Benzofuran, 2,3-dihydro-
22.71	0,13	C8H11N	Benzenamine, N,4-dimethyl-
23.68	0,15	C9H14O	2-Cyclohexen-1-one, 4-isopropyl-
25.22	0,12	C8H8O3	2,6-Dihydroxyacetophenone
25.36	0,23	C9H8O	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-
25.62	0,34	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
28.23	0,06	C10H10O	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-2-methyl-

28.38	0,05	C9H10O2	2-Methoxy-4-vinylphenol
31.45	2,05	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
33.64	0,11	C7H6O2	Benzaldehyde, 3-hydroxy-
33.83	0,15	C9H8O2	2-Methyl-5-hydroxybenzofuran
33.95	0,52	C8H8O3	2-Methoxy-4-formylphenol
34.16	0,36	C10H10O	7-Methylindan-1-one
34.74	0,12	C13H20O	3-Buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-, (E)-
35.06	0,29	C9H8O2	2-Methyl-5-hydroxybenzofuran
37.55	0,19	C10H14O2	4-tert-Butyl-1,2-benzenediol
39.06	0,27	C10H12O3	3,7-Benzofurandirol, 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-
39.38	0,11	C12H14O	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,4,7-trimethyl-
40.17	0,39	C10H10O2	2-Cyclopenten-1-one, 2-(4-methyl-2-furyl)-
40.97	0,09	C11H12O2	7H-Indeno[5,6-b]furan-7-one, 4,4a,5,6,7a,8-hexahydro-
42.57	0,39	C11H10O2	2-Naphthalenol, 3-methoxy-
42.73	0,49	C9H10O4	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-
44.28	0,32	C14H18	Phenanthrene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-
44.51	0,61	C10H12O4	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenone
46.11	1,05	C8H10N4O2	1,4-Dimethyl-4,5,7,8-tetrahydroimidazo-[4,5-E]-1,4-diazepin-5,8(6H)-dione
49.54	4,90	C16H32O2	n-Hexadecanoic acid
54.20	0,86	C16H30O2	9-Hexadecenoic acid
54.75	0,86	C18H36O2	Octadecanoic acid
55.95	0,51	C18H28	Naphthalene, 6,7-diethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,1,4,4-tetramethyl-
58.46	1,26	C20H40O2	Eicosanoic acid

APÊNDICE C.2 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de bagaço, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.69	0,33	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
7.83	0,34	C6H8O	Furan, 2,4-dimethyl-
8.85	2,62	C6H6O	Phenol
11.17	0,39	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
13.25	0,10	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-
13.93	1,27	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
14.43	0,36	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
18.93	0,98	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
25.38	0,30	C9H8O	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-
25.63	0,15	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
28.23	0,06	C10H10O	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-2-methyl-
30.77	0,15	C10H10O	7-Methylindan-1-one
31.10	0,10	C10H12O	2-(Cyclohex-1-enyl)-furan
31.43	0,26	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
32.59	0,10	C10H10O2	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-7-hydroxy-3-methyl-
36.69	0,09	C11H14O	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxy-
37.25	0,15	C11H14O	Benzaldehyde, 2,3,4,5-tetramethyl-
48.51	0,30	C18H36O2	Hexadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester
49.40	3,55	C16H32O2	n-Hexadecanoic acid
52.71	0,36	C18H34O2	2(3H)-Furanone, dihydro-5-tetradecyl-
54.61	0,38	C18H36O2	Octadecanoic acid
57.68	1,47	C18H34O2	2(3H)-Furanone, dihydro-5-tetradecyl-
61.97	4,85	C26H54	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-

66.64	2,31	C ₃₅ H ₇₀	17-Pentatriacontene
-------	------	---------------------------------	---------------------

APÊNDICE C.3 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h, na ausência de ácido.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
8.85	1,17	C ₆ H ₆ O	Phenol
11.18	0,13	C ₇ H ₁₀ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
12.41	0,06	C ₇ H ₈ O	Phenol, 3-methyl-
13.31	0,06	C ₈ H ₁₂ N ₂	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
13.61	0,10	C ₇ H ₈ O	Phenol, 4-methyl-
13.92	1,14	C ₇ H ₈ O ₂	Phenol, 2-methoxy-
18.99	0,24	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 4-ethyl-
20.10	0,13	C ₈ H ₁₀ O ₂	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
24.27	0,14	C ₉ H ₁₅ N	Pyrrolidine, 1-(1-cyclopenten-1-yl)-
25.64	0,32	C ₉ H ₁₂ O ₂	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
26.42	0,09	C ₉ H ₁₂ N ₂	2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline
31.48	1,30	C ₈ H ₁₀ O ₃	Phenol, 2,6-dimethoxy-
32.26	0,10	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
32.38	0,06	C ₁₀ H ₉ N	Quinoline, 4-methyl-
37.27	0,21	C ₁₀ H ₁₁ N	Benzonitrile, 2,4,6-trimethyl-
37.57	0,29	C ₁₀ H ₁₁ N	1H-Indole, 2,3-dimethyl-
37.91	0,13	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	3-2H-Isobenzofuranone, 3,3,7-trimethyl-
38.91	0,28	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	5-tert-Butylpyrogallol
39.77	0,31	C ₁₁ H ₁₃ N	1H-Indole, 5,6,7-trimethyl-
39.96	0,10	C ₁₁ H ₁₃ N	2,3,7-Trimethylindole
40.66	0,24	C ₁₁ H ₁₃ N	1H-Indole, 1,2,3-trimethyl-
41.62	0,20	C ₁₂ H ₁₅ N	Indole, 2-tert-butyl-
41.82	0,17	C ₁₂ H ₁₅ N	Quinoline, 1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-
42.48	0,24	C ₁₂ H ₁₅ N	Quinoline, 1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-
42.57	0,17	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	1-Ethanone, 1-[3,6-dihydroxy-2-(2-propenyl)phenyl]-
43.48	0,11	C ₁₂ H ₁₅ N	1,2,3,7-Tetramethylindole
45.11	0,23	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Acetic acid, 2-phenylethyl ester
48.53	0,57	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester
49.81	7,82	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	n-Hexadecanoic acid
50.11	0,69	C ₁₂ H ₁₀ N ₂	9H-Pyrido[3,4-b]indole, 1-methyl-
52.47	0,27	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester
54.60	9,15	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-
55.49	2,20	C ₁₈ H ₃₇ NO	Octadecanamide
58.41	0,78	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, ethyl ester
58.82	0,70	C ₁₈ H ₃₅ NO	9-Octadecenamide, (Z)-
63.24	1,31	C ₃₀ H ₅₀	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl
66.71	1,77	C ₂₆ H ₅₂	1-Hexacosene

APÊNDICE C.4 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.68	0,14	C ₆ H ₈ O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
8.89	1,20	C ₆ H ₆ O	Phenol
11.25	0,07	C ₇ H ₁₀ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
12.44	0,06	C ₇ H ₈ O	Phenol, 2-methyl-
13.66	0,12	C ₇ H ₈ O	Phenol, 4-methyl-
13.94	1,14	C ₇ H ₈ O ₂	Phenol, 2-methoxy-
14.52	0,11	C ₈ H ₁₂ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-

17.24	0,16	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
19.00	0,26	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
20.13	0,12	C8H10O2	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
22.74	0,04	C9H12O	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-
24.31	0,12	C12H18	Benzene, 1-ethyl-4-(2-methylpropyl)-
24.71	0,06	C9H12O	Phenol, 2-propyl-
25.66	0,24	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
31.43	0,51	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
32.26	0,10	C10H14O2	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
38.92	0,12	C10H14O3	5-tert-Butylpyrogallol
39.05	0,16	C10H12O3	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
40.42	0,18	C12H24O2	Dodecanoic acid
45.12	0,22	C10H12O2	Acetic acid, 2-phenylethyl ester
47.34	0,25	C15H30O2	Pentadecanoic acid
48.53	0,35	C17H34O2	Hexadecanoic acid, methyl ester
49.83	8,64	C16H32O2	n-Hexadecanoic acid
54.58	5,87	C18H34O2	9-Octadecenoic acid (Z)-
55.03	1,39	C18H36O2	Octadecanoic acid
57.72	0,40	C19H38O3	Octadecanoic acid, 4-hydroxy-, methyl ester
61.04	7,23	C27H44O2	22-Ketocholesterol
61.96	7,65	C29H48O	Stigmasterol
63.46	11,35	C29H50O	γ -Sitosterol

APÊNDICE C.5 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h, na ausência de ácido.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.73	0,15	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
8.91	1,59	C6H6O	Phenol
11.27	0,13	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
12.47	0,10	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
13.35	0,10	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
13.68	0,13	C7H8O	Phenol, 4-methyl-
13.97	1,15	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
17.29	0,06	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
19.12	1,44	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
20.19	0,22	C8H10O2	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
22.84	0,07	C9H12O	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-
23.40	0,11	C9H12O	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-
25.71	0,57	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
26.55	0,08	C9H12N2	2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline
28.89	0,10	C10H14O	2-Isopropyl-5-methylphenol
31.51	0,74	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
32.29	0,19	C10H14O2	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
36.15	0,22	C9H12O3	1,2,4-Trimethoxybenzene
37.62	0,22	C10H11N	1H-Indole, 2,3-dimethyl-
39.81	0,37	C11H13N	2,3,5,6-Tetramethylbenzotrile
40.69	0,35	C11H13N	2,3,7-Trimethylindole
41.65	0,30	C12H15N	Indole, 2-tert-butyl-
42.51	0,48	C12H15N	1H-Indole, 2,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2-methylene-
43.51	0,19	C12H15N	2H-Isoindole, 4,5,6,7-tetramethyl-
45.153	0,28	C10H12O	Phenylbutanal
48.55	0,45	C17H34O2	Hexadecanoic acid, methyl ester

49.86	5,81	C16H32O2	n-Hexadecanoic acid
50.17	0,45	C12H10N2	9H-Pyrido[3,4-b]indole, 1-methyl-
54.59	3,83	C18H32O2	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-
55.10	1,05	C18H36O2	Octadecanoic acid
55.44	0,54	C18H35NO	9-Octadecenamide, (Z)-
61.99	2,37	C26H54	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-
63.96	1,62	C35H70	17-Pentatriacontene

APÊNDICE C.6 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.69	0,29	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
8.92	1,55	C6H6O	Phenol
11.25	0,08	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
12.46	0,10	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
13.95	2,01	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
14.51	0,19	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
17.26	0,09	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
17.77	0,09	C8H10O	Phenol, 3,4-dimethyl-
19.02	1,01	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
20.14	0,22	C8H10O2	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
22.77	0,09	C9H12O	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-
24.74	0,07	C9H12O	Phenol, 2-propyl-
25.67	0,47	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
31.47	1,59	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
32.27	0,14	C10H14O2	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
36.12	0,23	C9H12O3	1,2,4-Trimethoxybenzene
37.54	0,22	C9H10O3	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
38.92	0,24	C10H14O3	5-tert-Butylpyrogallol
39.05	0,40	C10H12O3	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
44.50	0,19	C10H12O4	Ethanone, 1-(2-hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-
45.11	0,14	C10H12O	4-Phenylbutanal
45.38	0,40	C11H14O4	Desaspidinol
48.53	0,47	C17H34O2	Hexadecanoic acid, methyl ester
49.69	8,46	C16H32O2	n-Hexadecanoic acid
54.38	3,23	C18H34O2	9-Octadecenoic acid (Z)-
54.86	1,02	C18H36O2	Octadecanoic acid
60.92	5,37	C27H44O2	22-Ketocholesterol
61.84	5,84	C29H48O	Stigmasterol
61.98	1,18	C26H54	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-
63.33	9,80	C29H50O	γ-Sitosterol

APÊNDICE C.7 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizado na temperatura de 180°C, tempo de 13h e 1% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
13.85	0,12	C8H11N	Benzenamine, N,N-dimethyl-
14.02	0,34	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,5-trimethyl-
25.67	0,22	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
28.44	0,16	C9H10O2	2-Methoxy-4-vinylphenol

31.44	0,63	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
38.89	0,20	C10H14O3	5-tert-Butylpyrogallol
43.66	0,36	C11H14O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
45.35	1,01	C11H14O4	Desaspidinol
49.43	6,35	C16H32O2	n-Hexadecanoic acid
53.89	3,06	C18H32O2	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-
54.09	3,95	C18H32O2	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-
54.71	1,55	C18H36O2	Octadecanoic acid
60.04	0,52	C26H54	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-
61.97	1,90	C27H56	Heptacosane
63.22	4,60	C30H50	Squalene
66.67	7,20	C28H58O	1-Octacosanol

APÊNDICE C.8 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizado na temperatura de 180°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
13.84	0,12	C8H11N	Benzenamine, N,N-dimethyl-
31.49	0,11	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
43.13	0,07	C13H10O2	2-Phenyl-3-(2-furyl)-propenal
45.35	0,38	C11H14O4	Desaspidinol
48.51	0,12	C17H34O2	Hexadecanoic acid, methyl ester
49.12	0,66	C11H18N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-
49.51	6,17	C16H32O2	n-Hexadecanoic acid
54.03	4,40	C18H32O2	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-
54.19	3,26	C18H32O2	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-
54.77	1,46	C18H36O2	Octadecanoic acid
60.04	0,51	C26H54	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-
60.78	6,81	C28H48O	Ergost-5-en-3-ol, (3β)-
61.72	7,74	C29H48O	Stigmasterol
61.98	2,61	C29H60	Nonacosane
63.21	15,41	C29H50O	γ-Sitosterol
63.91	2,17	C29H60	Nonacosane
66.69	6,45	C28H58O	1-Octacosanol

APÊNDICE C.9 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizado na temperatura de 180°C, tempo de 40h e 1% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
10.76	0,15	C6H8O2	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-
13.99	0,66	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
19.08	0,31	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
19.64	0,11	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
25.66	0,28	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
31.41	1,04	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
37.66	0,30	C10H14O2	tert-Butyl-1,4-Benzenediol
39.04	0,82	C10H12O3	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
39.52	0,16	C9H10O4	Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-
44.48	0,27	C10H12O4	Ethanone, 1-(2-hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-
45.36	1,62	C11H14O4	Desaspidinol
48.52	0,46	C17H34O2	Hexadecanoic acid, methyl ester
49.59	15,06	C16H32O2	n-Hexadecanoic acid

54.12	8,52	C18H32O2	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-
54.83	2,84	C18H36O2	Octadecanoic acid
61.97	1,29	C29H60	Nonacosane
63.21	3,06	C30H50	Squalene
63.91	1,54	C26H54	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-
65.87	1,32	C31H50O2	Stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3 β)-
66.67	4,11	C28H58O	1-Octacosanol

APÊNDICE C.10 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 40h e 1% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
8.95	0,95	C6H6O	Phenol
11.19	0,14	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
12.48	0,07	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
13.94	1,02	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
17.89	0,08	C8H10O	Phenol, 2,3-dimethyl-
18.99	1,02	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
19.72	0,22	C8H10O	Phenol, 3-ethyl-
20.14	0,2	C8H10O2	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
22.76	0,08	C9H12O	Phenol, 4-ethyl-2-methyl-
25.65	0,48	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
26.46	0,09	C9H12N2	2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline
31.41	0,78	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
32.25	0,22	C10H14O2	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
37.58	0,21	C10H11N	1H-Indole, 2,3-dimethyl-
38.91	0,24	C10H14O3	5-tert-Butylpyrogallol
39.04	0,17	C10H12O3	3,7-Benzofurandirol, 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-
39.77	0,16	C11H13N	2,3,5,6-Tetramethylbenzotrile
40.65	0,21	C11H13N	2,3,7-Trimethylindole
41.62	0,14	C12H15N	1H-Indole, 2,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2-methylene-
41.81	0,16	C12H15N	Quinoline, 1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-
48.53	0,53	C17H34O2	Hexadecanoic acid, methyl ester
49.54	5,73	C16H32O2	n-Hexadecanoic acid
54.05	0,75	C18H34O2	9-Octadecenoic acid (Z)-
54.27	1,66	C18H34O2	9-Octadecenoic acid (Z)-
54.76	0,85	C18H36O2	Octadecanoic acid
60.76	4,87	C28H48O	Ergost-5-en-3-ol, (3 β)-
61.71	4,59	C29H48O	Stigmasterol
61.98	1,91	C26H54	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-
63.15	6,42	C29H50O	γ -Sitosterol
66.67	3,26	C26H54O	1-Octacosanol

APÊNDICE C.11 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 40h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.69	0,16	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
8.96	0,91	C6H6O	Phenol
11.18	0,21	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
12.49	0,22	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
13.94	1,42	C6H6OS	3-Acetylthiophene

17.24	0,47	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
17.79	0,26	C8H10O	Phenol, 2,3-dimethyl-
19.00	1,89	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
20.14	0,31	C8H10O2	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
22.40	0,19	C9H12O	Phenol, 2-propyl-
22.76	0,16	C9H12O	Phenol, 4-ethyl-2-methyl-
24.31	0,32	C12H18	Benzene, (1,1-dimethylbutyl)-
25.66	0,29	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
28.79	0,29	C10H14O	2,5-Diethylphenol
30.04	0,11	C12H18	Benzene, 1-ethyl-4-(2-methylpropyl)-
32.27	0,23	C10H14O2	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
33.50	0,20	C14H32NO2PS	Propyl S-2-(dipropylamino)ethyl propylphosphonothiolate
34.51	0,17	C11H14O	Benzeneacetaldehyde, α ,2,5-trimethyl-
40.12	0,12	C12H16O	1-Naphthalenemethanol, 1,2,3,4-tetrahydro-8-methyl-
48.30	0,29	C13H11N	3-Methylcarbazole
48.53	0,69	C17H34O2	Hexadecanoic acid, methyl ester
49.59	8,01	C16H32O2	n-Hexadecanoic acid
54.23	1,22	C18H34O2	9-Octadecenoic acid (Z)-
54.79	1,16	C18H36O2	Octadecanoic acid
57.71	1,03	C19H38O3	Octadecanoic acid, 4-hydroxy-, methyl ester
61.03	1,15	C26H54O	1-Hexacosanol
61.98	1,10	C26H54	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-
66.67	1,99	C26H54O	1-Octacosanol

Apêndices D – Compostos orgânicos semivoláteis identificados nos extratos de água de processo.

Obs: Os compostos identificados foram descritos pela nomenclatura em inglês, devido ao idioma do software utilizado para a análise no GC-MS. A área de cada composto se refere às contribuições individuais dos picos em relação à área total do cromatograma.

APÊNDICE D.1 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT de bagaço de cana, realizada na temperatura de 230°C, tempo de 13h, na ausência de ácido.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
4.25	0,22	C4H8O	2-Butanone
5.55	0,23	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
5.77	0,24	C6H6O2	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
6.26	0,87	C6H10O2	2,5-Hexanedione
7.23	0,26	C5H8O2	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-
7.68	0,24	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
8.67	1,57	C6H6O	Phenol
10.58	2,05	C6H8O2	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
11.07	0,43	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
12.06	0,14	C7H10O2	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
13.85	1,15	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
18.96	0,31	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
25.18	0,13	C8H8O3	Ethanone, 1-(2,4-dihydroxyphenyl)-
25.52	0,15	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
30.18	2,14	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
33.20	0,36	C8H8O3	Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy-
38.37	0,17	C9H10O3	Ethanone, 1-(2-hydroxy-6-methoxyphenyl)-
38.73	0,18	C9H12O	Phenol, 2-ethyl-6-methyl-
40.99	0,30	C10H12O3	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
48.33	0,21	C9H10O4	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-
48.71	0,35	C11H12O2	7H-Indeno[5,6-b]furan-7-one, 4,4a,5,6,7a,8-hexahydro-

52.10	0,36	C10H12O4	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
-------	------	----------	--

APÊNDICE D.2 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT de bagaço, realizada na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.58	0,48	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
7.30	0,23	C5H8O2	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-
7.73	0,55	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
8.68	4,72	C6H6O	Phenol
11.08	0,60	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
14.59	0,61	C5H8O3	Levulinic acid
17.21	0,22	C6H12O2	2-Hexanone, 6-hydroxy-
18.98	0,45	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
19.57	0,34	C8H12O2	2-Acetonilcyclopentanone

APÊNDICE D.3 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT de vinhaça, realizada na temperatura de 230°C, tempo de 13h, na ausência de ácido.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.66	0,95	C6H8N2	Pyrazine, 2,6-dimethyl-
7.75	0,20	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
8.47	0,21	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
8.73	0,52	C6H6O	Phenol
11.07	0,34	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
13.27	0,32	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
13.84	2,47	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
14.95	2,00	C7H13NO	Quinuclidine-3-ol
16.65	0,22	C6H9NO2	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-
25.53	0,20	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
26.17	0,12	C9H12N2	2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline
30.18	3,83	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
38.33	0,34	C9H10O3	Ethanone, 1-(2-hydroxy-6-methoxyphenyl)-
38.56	0,21	C10H14O2	1,4-Benzenediol, 2-(1,1-dimethylethyl)-
40.75	0,19	C10H14O3	5-tert-Butylpyrogallol
41.00	0,32	C10H12O3	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
46.23	0,38	C9H12O4	Phenol, 3,4,5-trimethoxy-
51.76	0,28	C10H18N2O2	3,6-Diisopropylpiperazin-2,5-dione
52.11	0,37	C10H12O4	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
53.73	0,51	C11H14O4	Desaspidinol
58.50	0,60	C14H22N2O2	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine
58.79	0,94	C11H18N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-

APÊNDICE D.4 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT de vinhaça, realizada na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.16	0,14	C6H10O	Cyclohexanone
5.52	1,24	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
5.77	1,01	C4H8O3	Butanoic acid, 4-hydroxy-
6.39	0,14	C6H8O	2-Cyclohexen-1-one
7.24	0,21	C5H8O2	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-
7.51	0,10	C6H12O2	Pentanoic acid, 4-methyl-
7.68	0,40	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
8.45	0,67	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
8.61	3,30	C6H6O	Phenol

11.07	0,46	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
11.94	0,12	C6H10O2	2(3H)-Furanone, 5-ethyl-dihydro-
13.84	3,34	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
14.95	1,24	C7H13NO	Quinuclidine-3-ol
16.52	0,16	C6H10O3	4-Acetylbutyric acid
16.63	0,30	C6H9NO2	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-
16.98	0,15	C8H14O	4-Hexen-2-one, 3,4-dimethyl-
17.16	0,12	C6H12O2	2-Hexanone, 6-hydroxy-
18.96	0,23	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
19.55	0,25	C8H12O2	2-Acetyl-cyclopentanone
20.08	0,12	C8H10O2	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
24.61	0,14	C7H8O3	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-
25.19	0,22	C6H9NO3	N-[2-Hydroxyethyl]succinimide
25.51	0,20	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
25.98	0,29	C14H32NO2PS	Propyl S-2-(dipropylamino)ethyl propylphosphonothiolate
30.17	1,83	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
36.05	0,36	C9H12O3	Phenol, 4-methoxy-3-(methoxymethyl)-
38.29	0,27	C9H10O3	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
40.94	1,04	C10H12O3	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
53.72	1,18	C11H14O4	Desaspidinol
58.55	0,98	C14H22N2O2	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine
58.86	1,51	C11H18N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-

APÊNDICE D.5 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizada na temperatura de 230°C, tempo de 13h, na ausência de ácido.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.17	0,10	C6H10O	Cyclopentanone, 2-methyl-
5.56	0,61	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
5.68	1,55	C6H8N2	Pyrazine, 2,6-dimethyl-
7.71	1,21	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
8.48	0,58	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
8.70	2,99	C6H6O	Phenol
11.17	0,74	C7H10O	4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one
11.07	1,49	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
12.36	0,21	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
13.11	0,35	C7H10O	2,4-Heptadienal, (E,E)-
13.85	6,91	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
14.94	7,00	C7H13NO	Quinuclidine-3-ol
16.65	0,64	C6H9NO2	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-
19.17	0,97	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
21.02	0,45	C8H13NO2	2,5-Pyrrolidinedione, 3-ethyl-1,3-dimethyl-
25.52	0,84	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
25.96	0,69	C14H32NO2PS	Propyl S-2-(dipropylamino)ethyl propylphosphonothiolate
26.18	0,21	C9H12N2	2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline
30.20	3,83	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
40.75	0,43	C10H14O3	5-tert-Butylpyrogallol
58.52	0,29	C14H22N2O2	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine

APÊNDICE D.6 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizada na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.53	1,69	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
5.79	1,25	C4H6O2	2(3H)-Furanone, dihydro-
6.41	0,14	C6H8O	2-Cyclohexen-1-one
7.28	0,15	C5H8O2	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-
7.71	0,47	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
8.46	0,69	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
8.65	2,56	C6H6O	Phenol
11.07	0,48	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
13.85	2,88	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
14.94	0,82	C7H13NO	Quinuclidine-3-ol
16.65	0,17	C6H9NO2	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-
16.99	0,17	C8H14O	3-Hexen-2-one, 3,4-dimethyl-
17.19	0,11	C6H12O2	2-Hexanone, 6-hydroxy-
18.98	0,28	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
19.54	0,29	C8H12O2	2-Acetylcyclopentanone
25.52	0,22	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
25.97	0,14	C10H21N	Dipropylamine, N-(3-butenyl)-
30.18	2,18	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
38.57	0,29	C10H14O2	tert-Butyl-1,4-Benzenediol
40.97	0,94	C10H14O2	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
52.11	0,18	C10H12O4	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
53.72	0,81	C11H14O4	Desaspidinol
58.51	0,24	C14H22N2O2	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine
58.77	0,58	C11H18N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-

APÊNDICE D.7 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizada na temperatura de 180°C, tempo de 13h e 1% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.59	0,13	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
5.71	0,13	C6H8N2	Pyrazine, 2,6-dimethyl-
5.91	0,67	C4H6O2	2(3H)-Furanone, dihydro-
8.48	0,33	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
9.12	0,34	C6H6O	Phenol
10.60	0,53	C6H8O2	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
11.02	0,65	C6H10O3	2(3H)-Furanone, dihydro-3-hydroxy-4,4-dimethyl-, (R)-
12.07	0,18	C7H10O2	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
13.90	1,29	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
14.98	0,34	C7H13NO	Quinuclidine-3-ol
30.24	2,28	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
32.05	1,13	C13H28FO2P	Propylphosphonic acid, fluoroanhydride, decyl ester
41.10	0,43	C10H12O3	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
52.84	0,28	C10H18N2O2	3,6-Diisopropylpiperazin-2,5-dione
53.73	0,76	C11H14O4	Desaspidinol
58.49	0,43	C14H22N2O2	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine
58.69	1,57	C11H18N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-

			methylpropyl)-
64.79	1,13	C14H18N2O2	2,5-Piperazinedione, 3-benzyl-6-isopropyl-
66.69	1,16	C14H16N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(phenylmethyl)-

APÊNDICE D.8 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizada na temperatura de 180°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.59	0,29	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
5.96	0,53	C4H6O2	2(3H)-Furanone, dihydro-
8.47	0,68	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
9.00	1,22	C6H6O	Phenol
10.53	2,24	C6H8O2	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
11.00	1,27	C6H10O3	2(3H)-Furanone, dihydro-3-hydroxy-4,4-dimethyl-, (R)-
12.09	0,20	C6H8O2	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
13.88	2,95	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
15.63	0,56	C7H10O2	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
30.24	3,19	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
32.11	0,33	C12H26FO2P	Phosphonofluoridic acid, propyl-, nonyl ester
41.11	0,16	C10H12O3	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
52.84	0,28	C10H18N2O2	3,6-Diisopropylpiperazin-2,5-dione
53.73	1,79	C11H14O4	Desaspidinol
58.49	0,50	C14H22N2O2	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine
58.69	2,04	C11H18N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-
64.79	1,03	C14H18N2O2	2,5-Piperazinedione, 3-benzyl-6-isopropyl-
66.69	1,07	C14H16N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(phenylmethyl)-

APÊNDICE D.9 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizada na temperatura de 180°C, tempo de 40h e 1% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.56	1,50	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
5.87	1,97	C4H6O2	2(3H)-Furanone, dihydro-
8.46	1,72	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
8.92	1,09	C6H6O	Phenol
9.09	2,37	C6H6O	Phenol
10.53	4,77	C6H8O2	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
11.00	2,62	C6H10O3	2(3H)-Furanone, dihydro-3-hydroxy-4,4-dimethyl-,
13.90	3,84	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
14.99	0,75	C7H13NO	Quinuclidine-3-ol
30.25	3,57	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
32.10	0,49	C9H20FO2P	Propylphosphonic acid, fluoroanhydride, hexyl ester
41.11	1,75	C10H12O3	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
52.87	0,45	C10H18N2O2	3,6-Diisopropylpiperazin-2,5-dione
53.72	3,45	C11H14O4	Desaspidinol
58.49	0,98	C14H22N2O2	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine
58.71	3,34	C11H18N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-

64.79	1,49	C14H18N2O2	2,5-Piperazinedione, 3-benzyl-6-isopropyl-
66.69	1,87	C14H16N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(phenylmethyl)-

APÊNDICE D.10 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizada na temperatura de 230°C, tempo de 40h e 1% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
5.17	0,05	C6H10O	Cyclohexanone
5.56	0,63	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
5.83	0,74	C4H6O2	2(3H)-Furanone, dihydro-
7.29	0,12	C5H8O2	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-
7.71	0,47	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
8.46	0,46	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
8.67	2,06	C6H6O	Phenol
8.87	1,09	C6H6O	Phenol
9.09	0,49	C6H6O	Phenol
11.07	0,55	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
13.85	3,28	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
14.95	4,28	C7H13NO	Quinuclidine-3-ol
16.63	0,42	C6H9NO2	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-
19.15	0,45	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
20.10	0,15	C8H10O2	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
20.33	0,17	C8H13NO2	2,5-Pyrrolidinedione, 3-methyl-3-propyl-
21.02	0,12	C8H13NO2	2,5-Pyrrolidinedione, 3-ethyl-1,3-dimethyl-
25.18	3,57	C6H9NO3	1-(2-Hydroxyethyl)-2,5-pyrrolidinedione
25.52	0,25	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
30.19	1,86	C8H10O3	Phenol, 2,6-dimethoxy-
36.07	0,18	C9H12O3	1,2,4-Trimethoxybenzene
53.74	0,26	C11H14O4	Desaspidinol
58.50	0,45	C14H22N2O2	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine
58.78	0,53	C11H18N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-

APÊNDICE D.11 – Compostos orgânicos semivoláteis identificados na água de processo obtida na CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça, realizada na temperatura de 230°C, tempo de 40h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
4.18	0,33	C5H10O2	Butanoic acid, 2-methyl-
5.17	0,24	C6H10O	Cyclohexanone
5.55	1,98	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
5.78	4,95	C4H6O2	2(3H)-Furanone, dihydro-
7.30	0,27	C5H8O2	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-
7.45	0,33	C6H12O	Furan, tetrahydro-2,5-dimethyl-
7.70	1,36	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-
8.46	1,49	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
8.64	8,17	C6H6O	Phenol
8.89	2,78	C6H6O	Phenol
9.10	2,96	C6H6O	Phenol
11.07	1,25	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
13.89	4,94	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
14.94	8,71	C7H13NO	Quinuclidine-3-ol
16.65	0,61	C6H9NO2	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-

18.99	0,61	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
19.54	0,96	C8H12O2	2-Acetyl-cyclopentanone
20.34	0,29	C8H13NO2	2,5-Pyrrolidinedione, 3-methyl-3-propyl-
21.02	0,52	C8H13NO2	2,5-Pyrrolidinedione, 3-ethyl-1,3-dimethyl-
25.53	0,30	C9H12O2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
26.73	0,53	C8H10O2	3,5-Methano-2H-cyclopenta[b]furan-2-one, 3,3a,4,5,6,6a-hexahydro
28.45	0,60	C9H14O3	2-Hexenoic acid, 3,4,4-trimethyl-5-oxo-
30.83	0,37	C10H14O2	3-Methyl-1-(3-methyl-2-furyl)-1-butanone
58.52	0,23	C14H22N2O2	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a;1',2'-d]pyrazine
58.77	0,24	C11H18N2O2	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-

Apêndices E – Compostos orgânicos voláteis identificados nos extratos do planejamento experimental para a amostra de carvão hidrotérmico

Obs: Os compostos identificados foram descritos pela nomenclatura em inglês, devido ao idioma do software utilizado para a análise no GC-MS. A área de cada composto se refere às contribuições individuais dos picos em relação à área total do cromatograma.

APÊNDICE E.1 – Compostos orgânicos voláteis identificados na extração de carvão hidrotérmico da ordem CHV-1 (40°C, 30 min).

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.24	20,73	C2H4O	Acetaldehyde
9.80	6,50	C6H12O	Hexanal
13.67	0,97	C7H14O	Heptanal
13.76	26,32	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
16.62	25,17	C6H6O	Phenol
17.17	20,30	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-

APÊNDICE E.2 – Compostos orgânicos voláteis identificados na extração de carvão hidrotérmico da ordem CHV-2 (80°C, 30 min).

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.25	2,21	C2H4O	Acetaldehyde
9.78	0,51	C6H12O	Hexanal
13.64	0,42	C7H14O	Heptanal
13.74	4,48	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
13.95	2,47	C6H6O2	2-Acetylfuran
16.01	0,77	C7H6O	Benzaldehyde
16.43	31,56	C6H6O	Phenol
16.64	4,53	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
16.85	2,20	C9H14O	Furan, 2-pentyl-
17.13	2,97	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17.49	0,63	C7H8O2	1-Propanone, 1-(2-furyl)-
18.24	1,25	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
18.41	0,37	C7H8O2	2-Acetyl-5-methylfuran
18.89	0,42	C8H12O	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
19.00	1,06	C7H8O	Phenol, 3-methyl-
19.59	0,42	C8H8O	Acetophenone

19.73	0,76	C7H8O	Phenol, 4-methyl-
19.80	1,84	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
20.20	9,81	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
20.46	1,97	C5H8	Cyclopentene
20.55	3,28	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
20.68	4,08	C9H18O	Nonanal
20.98	1,89	C9H8O	Benzofuran, 2-methyl-
21.67	2,90	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
22.07	0,81	C8H10O	Phenol, 3,4-dimethyl-
22.60	6,14	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
22.96	1,48	C8H10O	Phenol, 2,3-dimethyl-
23.16	0,61	C8H10O3	2,5-Furandione, 3-methyl-4-propyl-
23.83	1,09	C10H20O	Decanal
24.07	1,27	C10H10O	Ethyl-2-benzofuran
24.77	0,89	C9H12O	Phenol, 2,4,6-trimethyl-
24.98	1,59	C10H18	Naphthalene, decahydro-
25.32	0,56	C10H16O	2-Cyclopenten-1-one, 2-pentyl-
25.87	0,96	C11H14	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-
27.77	1,18	C13H18	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-
37.36	0,62	C11H24O	1-Nonanol, 4,8-dimethyl-

APÊNDICE E.3 – Compostos orgânicos voláteis identificados na extração de carvão hidrotérmico da ordem CHV-3 (40°C, 60 min).

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.22	9,88	CH4O	Methyl Alcohol
7.75	1,22	C7H14O2	1,3-Dioxolane, 2,2,4,5-tetramethyl-, cis-
9.72	2,18	C6H12O	Hexanal
13.61	1,28	C7H14O	Heptanal
13.69	17,45	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
13.92	4,65	C6H6O2	2-Acetylfuran
16.37	52,34	C6H6O	Phenol
17.08	7,66	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
18.27	3,32	C10H16	Limonene

APÊNDICE E.4 – Compostos orgânicos voláteis identificados na extração de carvão hidrotérmico da ordem CHV-4 (80°C, 60 min).

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.22	1,87	C2H4O	Acetaldehyde
9.75	0,34	C6H12O	Hexanal
13.63	0,43	C7H14O	Heptanal
13.73	3,01	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
13.94	2,02	C6H6O2	2-Acetylfuran
15.99	0,71	C7H6O	Benzaldehyde
16.44	32,23	C6H6O	Phenol

16.65	3,30	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
16.84	1,39	C9H14O	Furan, 2-pentyl-
17.13	2,11	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17.48	0,59	C7H8O2	1-Propanone, 1-(2-furanyl)-
18.25	0,61	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
18.38	0,48	C7H8O2	2-Acetyl-5-methylfuran
18.88	0,32	C8H12O	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
18.99	1,08	C7H8O	Phenol, 3-methyl-
19.56	0,51	C8H8O	Acetophenone
19.71	1,01	C7H8O	Phenol, 4-methyl-
19.80	1,96	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
20.02	0,37	C8H12N2	Pyrazine, 2,6-diethyl-
20.18	13,56	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
20.47	1,76	C5H8	Cyclopentene
20.56	2,33	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
20.66	3,35	C9H18O	Nonanal
20.97	1,79	C9H8O	Benzofuran, 2-methyl-
21.44	1,63	C8H10O2	1-Propanone, 1-(5-methyl-2-furanyl)-
21.66	2,51	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
22.06	2,83	C8H10O	Phenol, 3,4-dimethyl-
22.58	7,80	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
23.15	0,62	C8H10O3	2,5-Furandione, 3-methyl-4-propyl-
23.82	1,36	C10H20O	Decanal
24.05	1,68	C10H10O	Ethyl-2-benzofuran
24.77	1,05	C9H12O	Phenol, 2,4,6-trimethyl-
25.30	0,85	C10H16O	2-Cyclopenten-1-one, 2-pentyl-
25.85	1,41	C11H14	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-
27.76	0,88	C13H18	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-
43.29	0,27	C17H34O2	Hexadecanoic acid, methyl ester

APÊNDICE E.5 – Compostos orgânicos voláteis identificados na extração de carvão hidrotérmico da ordem CHV-5 (60°C, 45 min).

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
9.78	0,58	C6H12O	Hexanal
13.64	0,63	C7H14O	Heptanal
13.72	7,29	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
13.97	3,85	C6H6O2	2-Acetylfuran
16.02	1,36	C7H6O	Benzaldehyde
16.41	41,05	C6H6O	Phenol
16.62	8,24	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
16.85	3,92	C9H14O	Furan, 2-pentyl-
17.12	5,45	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17.49	0,98	C7H8O2	1-Propanone, 1-(2-furanyl)-
18.24	2,54	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-

18.88	0,98	C8H12O	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
19.01	1,69	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
19.60	0,76	C8H8O	Acetophenone
20.67	3,22	C9H18O	Nonanal
20.98	2,58	C9H8O	Benzofuran, 2-methyl-
22.08	1,01	C8H10O	Phenol, 3,4-dimethyl-
22.63	6,84	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
23.17	0,92	C8H10O3	2,5-Furandione, 3-methyl-4-propyl-
23.83	1,65	C10H20O	Decanal
24.07	1,65	C10H10O	Ethyl-2-benzofuran
25.32	1,13	C10H16O	2-Cyclopenten-1-one, 2-pentyl-
27.77	1,67	C13H18	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-

Apêndices F – Compostos orgânicos voláteis identificados no planejamento fatorial da extração da água de processo

Obs: Os compostos identificados foram descritos pela nomenclatura em inglês, devido ao idioma do software utilizado para a análise no GC-MS. A área de cada composto se refere às contribuições individuais dos picos em relação à área total do cromatograma.

APÊNDICE F.1 – Compostos orgânicos voláteis identificados na extração da água de processo da ordem APV-1 (40°C, 30 min).

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.20	1,44	CH4O	Methanol
1.45	0,60	C2H6O	Ethanol
1.90	0,24	C2H6S	Dimethyl sulfide
1.97	0,64	C3H6O2	Methyl acetate
2.33	0,43	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
2.88	8,34	C4H8O	2-Butanone
3.76	0,32	C4H10O	1-Propanol, 2-methyl-
4.04	0,18	C5H12O	2-Butanol, 2-methyl-
4.46	0,11	C5H10O	Butanal, 3-methyl-
4.51	0,11	C5H10O	2-Butanone, 3-methyl-
4.73	0,47	C5H10O	Butanal, 2-methyl-
5.42	0,26	C5H10O	2-Pentanone
5.76	0,27	C5H10O	3-Pentanone
7.39	0,12	C6H12O	2-Pentanone, 4-methyl-
9.12	0,04	C6H12O	3-Hexanone
9.36	0,24	C5H8O	Cyclopentanone
11.05	0,15	C5H6O	2-Cyclopenten-1-one
11.14	0,26	C6H10O	3-Penten-2-one, 3-methyl-
11.38	0,32	C6H10O	Cyclopentanone, 2-methyl-
11.64	0,11	C6H10O	3-Methylcyclopentanone
11.91	0,17	C7H14O	2-Hexanone, 5-methyl-
13.40	0,20	C6H10O	Cyclohexanone
13.75	12,43	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
13.90	2,55	C6H6O2	2-Acetylfuran

14.81	2,25	C ₆ H ₈ O	2-Cyclohexen-1-one
14.92	0,46	C ₇ H ₁₀ O	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
15.41	0,18	C ₇ H ₁₂ O	Cyclohexanone, 2-methyl-
16.47	23,99	C ₆ H ₆ O	Phenol
16.69	1,45	C ₆ H ₁₀ O ₂	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
17.10	4,02	C ₇ H ₁₀ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17.47	0,71	C ₇ H ₈ O ₂	1-Propanone, 1-(2-furanyl)-
18.25	0,56	C ₆ H ₆ O ₃	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
18.37	0,29	C ₇ H ₈ O ₂	2-Acetyl-5-methylfuran
18.64	0,23	C ₈ H ₁₂ O	2-Cyclohexen-1-one, 3,5-dimethyl-
18.88	0,48	C ₈ H ₁₂ O	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
19.84	0,32	C ₈ H ₁₂ N ₂	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
19.56	0,76	C ₈ H ₈ O	Acetophenone
19.73	0,92	C ₇ H ₈ O	Phenol, 4-methyl-
20.22	25,30	C ₇ H ₈ O ₂	Phenol, 2-methoxy-
20.97	1,14	C ₉ H ₈ O	Benzofuran, 2-methyl-
21.66	0,72	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2-ethyl-
22.06	0,58	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2,4-dimethyl-
22.59	3,97	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 4-ethyl-
22.96	0,46	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2,3-dimethyl-
23.15	0,45	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,5-Furandione, 3-methyl-4-propyl-
24.44	0,76	C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-

APÊNDICE F.2 – Compostos orgânicos voláteis identificados na extração da água de processo da ordem APV-2 (40°C, 60 min).

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.21	1,14	CH ₄ O	Methanol
1.46	0,24	C ₂ H ₆ O	Ethanol
1.92	0,21	C ₂ H ₆ S	Dimethyl sulfide
1.98	0,53	C ₃ H ₆ O ₂	Methyl acetate
2.34	0,38	C ₄ H ₈ O	Propanal, 2-methyl-
2.89	7,76	C ₄ H ₈ O	2-Butanone
4.06	0,13	C ₅ H ₁₂ O	2-Butanol, 2-methyl-
4.47	0,07	C ₅ H ₁₀ O	Butanal, 3-methyl-
4.52	0,07	C ₅ H ₁₀ O	2-Butanone, 3-methyl-
4.74	0,40	C ₅ H ₁₀ O	Butanal, 2-methyl-
5.43	0,18	C ₅ H ₁₀ O	2-Pentanone
5.78	0,19	C ₅ H ₁₀ O	3-Pentanone
7.41	0,05	C ₆ H ₁₂ O	2-Pentanone, 4-methyl-
9.13	0,02	C ₆ H ₁₂ O	3-Hexanone
9.37	0,24	C ₅ H ₈ O	Cyclopentanone
11.15	0,51	C ₆ H ₁₀ O	3-Penten-2-one, 3-methyl-

11.33	0,19	C6H10O	Cyclopentanone, 2-methyl-
11.64	0,24	C6H10O	3-Methylcyclopentanone
11.91	0,12	C7H14O	2-Hexanone, 5-methyl-
13.40	0,16	C6H10O	Cyclohexanone
13.74	9,99	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
13.89	3,82	C6H6O2	2-Acetylfuran
14.79	0,32	C6H8O	2-Cyclohexen-1-one
16.46	24,24	C6H6O	Phenol
16.68	0,96	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
17.14	2,70	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17.47	0,57	C7H8O2	1-Propanone, 1-(2-furanyl)-
18.25	0,58	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
18.37	0,32	C7H8O2	2-Acetyl-5-methylfuran
18.64	0,19	C8H12O	2-Cyclohexen-1-one, 3,5-dimethyl-
18.88	1,29	C8H12O	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
19.56	0,35	C8H8O	Acetophenone
19.71	1,15	C7H8O	Phenol, 4-methyl-
19.84	1,01	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
20.22	29,78	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
20.98	1,29	C9H8O	Benzofuran, 2-methyl-
21.66	0,84	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
22.06	0,65	C8H10O	Phenol, 2,4-dimethyl-
22.58	4,58	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
22.95	0,56	C8H10O	Phenol, 2,3-dimethyl-
23.15	0,55	C8H10O3	2,5-Furandione, 3-methyl-4-propyl-
24.43	1,18	C9H12O	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-
25.70	0,26	C9H12O	Phenol, 2,4,6-trimethyl-

APÊNDICE F.3 – Compostos orgânicos voláteis identificados na extração da água de processo da ordem APV-3 (80°C, 30 min).

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.21	2,19	CH4O	Methanol
1.46	0,48	C2H6O	Ethanol
1.92	0,19	C2H6S	Dimethyl sulfide
1.98	0,63	C3H6O2	Methyl acetate
2.34	0,47	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
2.88	10,08	C4H8O	2-Butanone
3.73	0,37	C4H10O	1-Propanol, 2-methyl-
4.04	0,09	C5H12O	2-Butanol, 2-methyl-
4.46	0,20	C5H10O	Butanal, 3-methyl-
4.73	0,43	C5H10O	Butanal, 2-methyl-
5.42	0,28	C5H10O	2-Pentanone
5.76	0,30	C5H10O	3-Pentanone
7.37	0,53	C6H12O	2-Pentanone, 4-methyl-

9.35	0,43	C5H8O	Cyclopentanone
10.96	0,26	C5H6O	2-Cyclopenten-1-one
11.33	0,89	C6H10O	Cyclopentanone, 2-methyl-
11.90	0,34	C7H14O	2-Hexanone, 5-methyl-
13.38	0,23	C6H10O	Cyclohexanone
13.73	15,66	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
13.88	5,19	C6H6O2	2-Acetylfuran
14.77	0,46	C6H8O	2-Cyclohexen-1-one
14.91	0,34	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
16.45	29,72	C6H6O	Phenol
16.65	1,75	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
17.11	3,44	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17.47	0,65	C7H8O2	1-Propanone, 1-(2-furanyl)-
18.24	0,61	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
18.36	0,41	C7H8O2	2-Acetyl-5-methylfuran
19.69	1,77	C7H8O	Phenol, 4-methyl-
20.97	1,19	C9H8O	Benzofuran, 2-methyl-
21.66	1,83	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
22.05	2,23	C8H10O	Phenol, 2,4-dimethyl-
22.27	0,55	C9H14N2	Pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-
22.57	10,30	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
22.94	1,36	C8H10O	Phenol, 2,3-dimethyl-
23.14	0,74	C8H10O3	2,5-Furandione, 3-methyl-4-propyl-
24.41	2,53	C9H12O	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-
25.69	0,91	C9H12O	Phenol, 2,4,6-trimethyl-

APÊNDICE F.4 – Compostos orgânicos voláteis identificados na extração da água de processo da ordem APV-4 (80°C, 60 min).

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.19	1,75	CH4O	Methanol
1.44	0,69	C2H6O	Ethanol
1.90	0,26	C2H6S	Dimethyl sulfide
1.97	0,56	C3H6O2	Methyl acetate
2.33	0,21	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
2.88	7,36	C4H8O	2-Butanone
3.69	0,25	C4H10O	1-Propanol, 2-methyl-
4.04	0,07	C5H12O	2-Butanol, 2-methyl-
4.44	0,09	C5H10O	Butanal, 3-methyl-
4.51	0,08	C5H10O	2-Butanone, 3-methyl-
4.73	0,34	C5H10O	Butanal, 2-methyl-
5.41	0,06	C5H10O	2-Pentanone
5.77	0,26	C5H10O	3-Pentanone
7.36	0,25	C6H12O	2-Pentanone, 4-methyl-
9.34	0,33	C5H8O	Cyclopentanone

11.14	1,13	C6H10O	3-Penten-2-one, 3-methyl-
11.33	0,70	C6H10O	Cyclopentanone, 2-methyl-
11.90	0,27	C7H14O	2-Hexanone, 5-methyl-
13.40	0,27	C6H10O	Cyclohexanone
16.53	20,97	C6H6O	Phenol
16.73	1,97	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
17.09	2,70	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17.46	0,50	C7H8O2	1-Propanone, 1-(2-furanyl)-
18.37	0,33	C7H8O2	2-Acetyl-5-methylfuran
19.72	1,13	C7H8O	Phenol, 4-methyl-
19.84	1,29	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
20.23	31,16	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
20.56	3,59	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
20.97	1,01	C9H8O	Benzofuran, 2-methyl-
21.67	1,25	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
22.06	1,90	C8H10O	Phenol, 2,4-dimethyl-
22.60	8,11	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
22.96	0,82	C8H10O	Phenol, 2,3-dimethyl-
23.15	0,37	C8H10O3	2,5-Furandione, 3-methyl-4-propyl-
24.44	1,60	C9H12O	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-
25.70	1,05	C9H12O	Phenol, 2,4,6-trimethyl-
32.07	4,81	C11H12O2	1,3-2H-Isobenzofuranone, 3,3,7-trimethyl-
40.93	0,51	C16H22O4	Phthalic acid, diisobutyl ester

APÊNDICE F.5 – Compostos orgânicos voláteis identificados na extração da água de processo da ordem APV-5 (60°C, 45 min).

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.22	1,30	CH4O	Methanol
1.46	0,58	C2H6O	Ethanol
1.92	0,15	C2H6S	Dimethyl sulfide
1.98	0,45	C3H6O2	Methyl acetate
2.34	0,32	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
2.89	6,73	C4H8O	2-Butanone
3.72	0,26	C4H10O	1-Propanol, 2-methyl-
4.05	0,14	C5H12O	2-Butanol, 2-methyl-
4.47	0,06	C5H10O	Butanal, 3-methyl-
4.52	0,05	C5H10O	2-Butanone, 3-methyl-
4.74	0,31	C5H10O	Butanal, 2-methyl-
5.44	0,15	C5H10O	2-Pentanone
5.78	0,18	C5H10O	3-Pentanone
7.41	0,08	C6H12O	2-Pentanone, 4-methyl-
9.37	0,25	C5H8O	Cyclopentanone

11.16	0,54	C6H10O	3-Penten-2-one, 3-methyl-
11.34	0,53	C6H10O	Cyclopentanone, 2-methyl-
11.91	0,24	C7H14O	2-Hexanone, 5-methyl-
13.41	0,16	C6H10O	Cyclohexanone
13.75	9,56	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
13.90	2,00	C6H6O2	2-Acetylfuran
14.80	0,26	C6H8O	2-Cyclohexen-1-one
14.93	0,24	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
15.41	0,10	C7H12O	Cyclohexanone, 2-methyl-
16.48	20,80	C6H6O	Phenol
16.68	0,95	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
17.10	2,32	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
17.48	0,45	C7H8O2	1-Propanone, 1-(2-furanyl)-
18.26	0,40	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
18.37	0,25	C7H8O2	2-Acetyl-5-methylfuran
18.64	0,15	C8H12O	2-Cyclohexen-1-one, 3,5-dimethyl-
19.71	1,22	C7H8O	Phenol, 4-methyl-
19.84	1,12	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
20.22	29,66	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
20.56	4,07	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
20.98	0,90	C9H8O	Benzofuran, 2-methyl-
21.66	1,51	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
22.06	0,73	C8H10O	Phenol, 2,4-dimethyl-
22.28	0,40	C9H14N2	Pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-
22.59	7,05	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
22.96	0,67	C8H10O	Phenol, 2,3-dimethyl-
23.15	0,56	C8H10O3	2,5-Furandione, 3-methyl-4-propyl-
24.44	1,65	C9H12O	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-
25.70	0,50	C9H12O	Phenol, 2,4,6-trimethyl-

Apêndices G – Compostos orgânicos voláteis identificados nos extratos de carvão hidrotérmico.

Obs: Os compostos identificados foram descritos pela nomenclatura em inglês, devido ao idioma do software utilizado para a análise no GC-MS. A área de cada composto se refere às contribuições individuais dos picos em relação à área total do cromatograma.

APÊNDICE G.1 – Compostos orgânicos voláteis identificados no bagaço de cana *in natura*.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
17.77	8,79	C9H14O	Furan, 2-pentyl-
17.96	6,53	C8H16O2	Butanoic acid, butyl ester
18.37	12,08	C8H16O	Octanal
22.88	46,06	C9H18O	Nonanal
28.24	26,54	C10H20O	Decanal

APÊNDICE G.2 – Compostos orgânicos voláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de bagaço de cana, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e na ausência de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
10.83	31,42	C5H4O2	Furfural
16.73	10,14	C6H6O2	Furfural, 5-methyl-

17.47	41,17	C ₆ H ₆ O	Phenol
23.29	2,34	C ₉ H ₈ O	Benzofuran, 2-methyl-
26.77	14,93	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 4-ethyl-

APÊNDICE G.3 – Compostos orgânicos voláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de bagaço de cana, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.19	12,35	C ₂ H ₄ O	Acetaldehyde
1.63	5,21	C ₃ H ₆ O	Acetone
2.72	2,02	C ₆ H ₁₄	Hexane
17.24	58,55	C ₆ H ₆ O	Phenol
19.89	6,13	C ₇ H ₁₀ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
22.31	3,11	C ₈ H ₁₂ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
24.79	1,58	C ₁₀ H ₁₈ O	(3E)-5-Ethyl-6-methyl-3-hepten-2-one
26.88	11,06	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 3-ethyl-

APÊNDICE G.4 – Compostos orgânicos voláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e na ausência de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.20	2,46	C ₂ H ₄ O	Acetaldehyde
1.60	3,80	C ₃ H ₆ O	Acetone
2.19	0,58	C ₄ H ₈ O	Propanal, 2-methyl-
2.70	1,63	C ₆ H ₁₂ O	2-Pentanone, 3-methyl-
14.34	2,02	C ₆ H ₈ N ₂	Pyrazine, 2,5-dimethyl-
16.73	1,45	C ₇ H ₆ O	Benzaldehyde
17.25	18,54	C ₆ H ₆ O	Phenol
18.27	2,58	C ₇ H ₁₀ N ₂	Pyrazine, trimethyl-
19.77	1,23	C ₇ H ₁₀ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
20.49	0,48	C ₇ H ₈ O	Phenol, 2-methyl-
21.52	5,95	C ₈ H ₁₂ N ₂	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
22.26	7,63	C ₆ H ₆ OS	2-Acetylthiophene
22.63	2,66	C ₈ H ₁₂ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
24.47	2,42	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2-ethyl-
26.08	8,43	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 4-ethyl-
26.63	2,42	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2,5-dimethyl-
28.33	3,12	C ₇ H ₈ OS	2-Acetyl-5-methylthiophene
29.15	5,89	C ₉ H ₁₂ N ₂	5H-Cyclopentapyrazine, 6,7-dihydro-2,5-dimethyl-
29.79	4,80	C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 2,3,6-trimethyl-
33.40	8,30	C ₉ H ₁₂ N ₂	2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline
34.33	5,46	C ₁₁ H ₁₈ N ₂	Pyrazine, 3-isopentyl-2,5-dimethyl-
48.11	8,17	C ₁₂ H ₁₅ N	1H-Indole, 2,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2-methylene-

APÊNDICE G.5 – Compostos orgânicos voláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.19	6,39	C ₂ H ₄ O	Acetaldehyde

1.62	4,82	C3H6O	Acetone
2.19	0,79	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
2.70	1,92	C4H8O	2-Butanone
4.03	0,13	C5H10O	Butanal, 3-methyl-
13.95	0,36	C7H14O	Heptanal
14.06	2,41	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
16.71	0,26	C7H6O	Benzaldehyde
17.24	35,49	C6H6O	Phenol
18.09	3,43	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
19.47	0,56	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
20.52	0,62	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
22.13	9,25	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
22.65	13,30	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
24.47	3,98	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
25.10	4,27	C8H10O	Phenol, 2,4-dimethyl-
26.10	4,85	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
26.62	2,99	C8H10O	Phenol, 2,3-dimethyl-
29.35	4,17	C9H12O	Phenol, 4-ethyl-3-methyl-

APÊNDICE G.6 – Compostos orgânicos voláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e na ausência de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.20	3,29	C2H4O	Acetaldehyde
1.62	2,16	C3H6O	Acetone
2.20	0,34	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
14.06	0,17	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14.34	2,44	C6H8N2	Pyrazine, 2,5-dimethyl-
16.71	0,23	C7H6O	Benzaldehyde
17.27	16,73	C6H6O	Phenol
18.28	4,19	C7H10N2	Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-
19.74	1,86	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
20.51	0,14	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
21.53	5,63	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
22.08	14,17	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
22.62	11,02	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
25.41	2,80	C9H14N2	Pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-
26.00	21,67	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
29.17	4,06	C9H12N2	5H-Cyclopentapyrazine, 6,7-dihydro-2,5-dimethyl-
33.41	3,07	C9H12N2	2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline
34.34	6,02	C11H18N2	Pyrazine, 3-isopentyl-2,5-dimethyl-

APÊNDICE G.7 – Compostos orgânicos voláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.18	4,28	C2H4O	Acetaldehyde
1.60	1,94	C3H6O	Acetone
14.01	3,08	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-

16.67	0,31	C7H6O	Benzaldehyde
17.22	36,68	C6H6O	Phenol
18.07	5,58	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
20.44	1,21	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
22.08	5,03	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
22.23	4,99	C6H6OS	2-Acetylthiophene
23.22	2,19	C9H8O	Benzofuran, 2-methyl-
24.42	3,25	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
25.06	4,90	C8H10O	Phenol, 2,4-dimethyl-
25.97	23,05	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
28.44	1,51	C10H10O	Ethyl-2-benzofuran
31.07	2,00	C12H18	1-Ethyl-4-isobutylbenzene

APÊNDICE G.8 – Compostos orgânicos voláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 180°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.18	13,27	C2H4O	Acetaldehyde
1.61	6,68	C3H6O	Acetone
2.17	0,77	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
3.98	0,60	C5H10O	Butanal, 3-methyl-
9.33	6,63	C6H12O	Hexanal
13.90	2,09	C7H14O	Heptanal
16.67	4,98	C7H6O	Benzaldehyde
17.37	15,60	C6H6O	Phenol
17.72	20,29	C9H14O	Furan, 2-pentyl-
19.46	2,85	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
20.72	5,01	C8H14O	2-Octenal, (E)-
22.87	2,74	C9H18O	Nonanal
25.71	12,83	C9H16O	2-Nonenal, (E)-
28.22	5,65	C10H20O	Decanal

APÊNDICE G.9 – Compostos orgânicos voláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 180°C, tempo de 40h e 1% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.20	13,62	C2H4O	Acetaldehyde
1.62	7,04	C3H6O	Acetone
2.19	1,02	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
4.02	0,43	C5H10O	Butanal, 3-methyl-
9.39	2,06	C6H12O	Hexanal
13.97	0,72	C7H14O	Heptanal
16.83	2,88	C7H6O	Benzaldehyde
17.41	12,52	C6H6O	Phenol
17.76	6,18	C9H14O	Furan, 2-pentyl-
18.31	8,70	C7H10N2	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-
19.49	1,18	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
20.72	3,44	C8H14O	2-Octenal, (E)-
21.52	2,74	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-

22.89	7,72	C ₉ H ₁₈ O	Nonanal
25.23	2,49	C ₉ H ₁₄ N ₂	Pyrazine, 2,3-diethyl-5-methyl-
25.75	5,10	C ₉ H ₁₆ O	2-Nonenal, (E)-
26.13	11,38	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 4-ethyl-
26.76	4,79	C ₈ H ₁₀ O ₂	Phenol, 4-methoxy-3-methyl-
28.24	3,53	C ₁₀ H ₂₀ O	Decanal
29.83	2,46	C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 2,4,6-trimethyl-

APÊNDICE G.10 – Compostos orgânicos voláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 40h e 1% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.19	5,44	C ₂ H ₄ O	Acetaldehyde
1.62	2,57	C ₃ H ₆ O	Acetone
14.12	0,71	C ₆ H ₈ O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14.44	1,21	C ₆ H ₈ N ₂	Pyrazine, 2,5-dimethyl-
17.24	34,95	C ₆ H ₆ O	Phenol
18.27	2,38	C ₇ H ₁₀ N ₂	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-
19.76	2,18	C ₇ H ₁₀ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
20.50	1,01	C ₇ H ₈ O	Phenol, 2-methyl-
21.54	4,73	C ₈ H ₁₂ N ₂	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
22.10	12,70	C ₈ H ₁₂ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
25.98	24,00	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 4-ethyl-
29.19	2,11	C ₉ H ₁₂ N ₂	5H-Cyclopentapyrazine, 6,7-dihydro-2,5-dimethyl-
29.80	3,48	C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 2,4,6-trimethyl-
33.41	2,52	C ₉ H ₁₂ N ₂	2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline

APÊNDICE G.11 – Compostos orgânicos voláteis identificados no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 40h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.19	7,28	C ₂ H ₄ O	Acetaldehyde
1.61	3,79	C ₃ H ₆ O	Acetone
14.18	1,56	C ₆ H ₈ O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
16.81	0,85	C ₇ H ₆ O	Benzaldehyde
17.23	29,58	C ₆ H ₆ O	Phenol
17.43	13,87	C ₆ H ₁₀ O ₂	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
19.80	2,19	C ₇ H ₁₀ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
20.51	2,05	C ₇ H ₈ O	Phenol, 2-methyl-
20.79	0,92	C ₈ H ₁₂ O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
22.24	9,26	C ₆ H ₆ OS	3-Acetylthiophene
24.42	4,59	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 2-ethyl-
25.98	22,30	C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 4-ethyl-
31.09	1,77	C ₉ H ₁₂ O	1-Ethyl-4-isobutylbenzene

Apêndices H – Compostos orgânicos voláteis identificados nos extratos de água de processo.

Obs: Os compostos identificados foram descritos pela nomenclatura em inglês, devido ao idioma do software utilizado para a análise no GC-MS. A área de cada composto se refere às contribuições individuais dos picos em relação à área total do cromatograma.

APÊNDICE H.1 – Compostos orgânicos voláteis identificados na vinhaça *in natura*.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.18	15,24	C2H4O	Acetaldehyde
1.41	7,25	C2H6O	Ethanol
1.59	7,58	C3H6O	Acetone
1.80	21,98	C2H6S	Dimethyl sulfide
2.17	2,22	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
2.78	1,49	C5H6O	Furan, 2-methyl-
2.98	4,25	C4H8O2	Ethyl Acetate
3.98	2,08	C5H10O	Butanal, 3-methyl-
5.27	3,07	C5H10O	Pentanal
5.53	9,38	C6H8O	Furan, 2,5-dimethyl-
9.94	23,72	C7H10O	Furan, 2,3,5-trimethyl-
17.95	1,75	C8H16O2	Butanoic acid, butyl ester

APÊNDICE H.2 – Compostos orgânicos voláteis identificados na água de processo produzida a partir da CHT de bagaço de cana, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e na ausência de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.18	2,46	CH4O	Methanol
1.62	1,48	C3H6O	Acetone
10.88	66,22	C5H4O2	Furfural
14.03	0,44	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14.21	2,72	C6H6O2	Acetylfuran
16.49	7,16	C6H6O2	Furfural, 5-methyl-
17.25	8,28	C6H6O	Phenol
17.93	0,49	C8H16O2	Butanoic acid, butyl ester
18.50	0,91	C7H8O2	1-Propanone, 1-(2-furanyl)-
19.60	1,23	C7H8O2	2-Acetyl-5-methylfuran
19.80	0,76	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
20.47	0,84	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
23.24	1,18	C9H8O	Benzofuran, 2-methyl-
26.03	5,84	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-

APÊNDICE H.3 – Compostos orgânicos voláteis identificados na água de processo produzida a partir da CHT de bagaço de cana, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.18	4,30	CH4O	Methanol
1.59	1,62	C3H6O	Acetone
1.86	1,83	C3H6O2	Acetic acid, methyl ester
2.69	0,64	C4H8O	2-Butanone
8.97	1,28	C5H8O	Cyclopentanone
10.74	4,19	C5H6O	2-Cyclopenten-1-one
13.99	7,51	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
16.22	0,88	C5H8O2	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-
17.28	49,15	C6H6O	Phenol
17.96	1,63	C8H16O2	Butanoic acid, butyl ester
19.73	4,81	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-

20.49	1,22	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
21.18	1,71	C8H8O	Acetophenone
22.08	12,47	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
26.04	6,75	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-

APÊNDICE H.4 – Compostos orgânicos voláteis identificados na água de processo produzida a partir da CHT de vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e na ausência de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.19	0,87	CH4O	Methanol
1.42	0,54	C2H6O	Ethanol
1.61	0,21	C3H6O	Acetone
1.65	1,06	C4H4O	Furan
2.72	0,09	C4H8O	2-Butanone
2.81	0,27	C5H6O	Furan, 3-methyl-
6.81	0,16	C4H4N2	Pyrazine
7.26	0,91	C5H5N	Pyridine
8.00	0,20	C7H8	Toluene
8.52	0,16	C5H6S	Thiophene, 3-methyl-
8.98	0,23	C5H8O	Cyclopentanone
10.40	3,38	C5H6N2	Pyrazine, methyl-
13.60	0,14	C6H10O	Cyclohexanone
13.98	1,74	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14.31	6,35	C6H8N2	Pyrazine, 2,5-dimethyl-
14.56	1,68	C6H8N2	Pyrazine, 2,3-dimethyl-
17.31	13,88	C6H6O	Phenol
18.12	2,36	C7H10N2	Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-
18.28	6,84	C7H10N2	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-
19.73	2,41	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
20.52	0,71	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
21.56	8,29	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
22.13	28,52	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
22.31	3,92	C6H6OS	2-Acetylthiophene
22.62	2,22	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
25.23	1,87	C9H14N2	Pyrazine, 2,3-diethyl-5-methyl-
25.41	2,15	C9H14N2	Pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-
26.07	1,82	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
27.82	1,24	C10H16N2	Pyrazine, 3-isobutyl-2,5-dimethyl-
28.34	1,32	C7H8OS	2-Acetyl-5-methylthiophene
28.56	0,83	C8H10N2	5,6,7,8-Tetrahydroquinoxaline
29.16	2,02	C9H12N2	5H-Cyclopentapyrazine, 6,7-dihydro-2,5-dimethyl-
33.40	1,62	C9H12N2	2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline

APÊNDICE H.5 – Compostos orgânicos voláteis identificados na água de processo produzida a partir da CHT de vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.19	1,39	CH4O	Methanol
1.42	0,75	C2H6O	Ethanol

1.61	0,91	C3H6O	Acetone
1.82	0,27	C2H6S	Dimethyl sulfide
2.20	0,19	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
2.67	0,73	C4H8O	2-Butanone
2.79	0,95	C5H6O	Furan, 3-methyl-
13.63	0,34	C6H10O	Cyclohexanone
13.98	9,57	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14.22	1,93	C6H6O2	Acetylfuran
17.28	28,12	C6H6O	Phenol
17.51	2,70	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
19.46	1,27	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
19.72	1,50	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
20.23	0,61	C8H12O	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
20.47	1,15	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
21.47	0,96	C7H8O	Phenol, 4-methyl-
22.13	41,62	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
24.45	1,71	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
25.08	0,75	C8H10O	Phenol, 2,5-dimethyl-
26.06	1,03	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
26.61	1,02	C8H10O	Phenol, 2,6-dimethyl-
26.90	0,52	C8H10O3	2,5-Furandione, 3-methyl-4-propyl-

APÊNDICE H.6 – Compostos orgânicos voláteis identificados na água de processo produzida a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e na ausência de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.19	1,33	CH4O	Methanol
1.42	0,66	C2H6O	Ethanol
1.61	1,57	C3H6O	Acetone
2.70	0,27	C4H8O	2-Butanone
6.93	0,24	C4H4N2	Pyrazine
7.68	0,41	C5H5N	Pyridine
8.95	0,33	C5H8O	Cyclopentanone
10.38	2,56	C5H6N2	Pyrazine, methyl-
11.19	0,23	C6H10O	Cyclopentanone, 2-methyl-
11.57	0,24	C6H10O	3-Methylcyclopentanone
13.62	0,12	C6H10O	Cyclohexanone
13.95	2,66	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14.18	0,66	C6H6O2	Acetylfuran
14.29	4,30	C6H8N2	Pyrazine, 2,5-dimethyl-
14.49	2,24	C6H8N2	Pyrazine, ethyl-
16.48	0,11	C7H12O	3-Ethylcyclopentanone
17.30	13,25	C6H6O	Phenol
18.01	3,54	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
18.09	2,09	C7H10N2	Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-
18.28	5,96	C7H10N2	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-
18.50	0,28	C7H8O2	2-Propionylfuran
19.61	0,30	C7H8O2	2-Acetyl-5-methylfuran

20.52	0,59	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
21.56	5,44	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
22.14	30,43	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
22.29	4,39	C8H12N2	Pyrazine, 2,5-diethyl-
22.43	1,86	C8H12N2	Pyrazine, 2-methyl-5-propyl-
22.61	3,46	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
25.22	1,50	C9H14N2	Pyrazine, 2,3-diethyl-5-methyl-
25.41	1,86	C9H14N2	Pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-
25.98	5,35	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
28.58	0,41	C8H10N2	5,6,7,8-Tetrahydroquinoxaline
29.17	0,86	C9H12N2	5H-Cyclopentapyrazine, 6,7-dihydro-2,5-dimethyl-
33.41	0,52	C9H12N2	2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline

APÊNDICE H.7 – Compostos orgânicos voláteis identificados na água de processo produzida a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.18	2,01	CH4O	Methanol
1.41	0,86	C2H6O	Ethanol
1.59	1,24	C3H6O	Acetone
1.86	1,18	C3H6O2	Acetic acid, methyl ester
2.65	1,44	C4H8O	2-Butanone
9.00	0,72	C5H8O	Cyclopentanone
11.19	0,30	C6H10O	Cyclopentanone, 2-methyl-
13.59	0,28	C6H10O	Cyclohexanone
13.98	11,33	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14.18	3,50	C6H6O2	Acetylfuran
15.25	0,37	C6H8O	2-Cyclohexen-1-one
17.29	27,40	C6H6O	Phenol
17.50	2,10	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
18.07	2,73	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
18.52	0,38	C7H8O2	2-Propionylfuran
19.45	0,79	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
20.46	2,74	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
21.47	0,71	C7H8O	Phenol, 4-methyl-
22.10	31,45	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
22.62	2,11	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
23.25	1,77	C9H8O	Benzofuran, 2-methyl-
25.97	3,80	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
31.09	0,80	C12H18	1-Ethyl-4-isobutylbenzene

APÊNDICE H.8 – Compostos orgânicos voláteis identificados na água de processo produzida a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 180°C, tempo de 13h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.20	1,82	C2H4O	Acetaldehyde
1.41	0,56	C2H6O	Ethanol
1.59	0,89	C3H6O	Acetone
1.65	1,12	C4H4O	Furan

1.82	2,22	C2H6S	Dimethyl sulfide
2.18	2,66	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
2.65	3,90	C4H8O	2-Butanone
3.65	0,11	C5H12O	2-Butanol, 2-methyl-
3.99	3,20	C5H10O	Butanal, 3-methyl-
4.25	6,23	C5H10O	Butanal, 2-methyl-
4.90	0,45	C5H10O	2-Pentanone
5.22	0,46	C5H10O	2-Pentanone
6.33	2,23	C6H12O2	1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-
6.85	0,04	C6H12O2	2-Pentanone, 4-methyl-
7.01	0,20	C5H8O	2-Butenal, 2-methyl-
8.71	0,10	C6H12O	3-Hexanone
10.75	5,35	C5H4O2	Furfural
11.88	0,15	C7H14O	2-Hexanone, 5-methyl-
12.65	8,93	C10H18O4	Butanedioic acid, dipropyl ester
13.97	2,40	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14.20	1,91	C6H6O2	Acetylfuran
15.27	0,25	C6H8O	2-Cyclohexen-1-one
16.49	2,12	C6H6O2	Furfural, 5-methyl-
17.26	8,35	C6H6O	Phenol
17.46	0,81	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
18.05	1,30	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
18.39	0,53	C8H16O2	1,3-Dioxolane, 2-butyl-4-methyl-
18.48	1,55	C7H8O2	2-Propionylfuran
19.45	0,90	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
19.59	0,98	C7H8O2	2-Acetyl-5-methylfuran
20.12	1,06	C8H8O	Phenylethanal
20.25	0,63	C8H12O	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
20.47	0,33	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
22.12	30,13	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
23.24	2,05	C9H8O	Benzofuran, 2-methyl-
23.75	1,34	C8H10O2	1,3-Benzenediol, 4-ethyl-
24.04	1,74	C8H10O2	5-Methyl-2-propionylfuran
26.07	0,50	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
26.91	0,28	C8H10O3	2,5-Furandione, 3-methyl-4-propyl-
31.96	0,19	C10H10O	(2Z)-2-Phenyl-2-butenal

APÊNDICE H.9 – Compostos orgânicos voláteis identificados na água de processo produzida a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 180°C, tempo de 40h e 1% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.18	2,14	C2H4O	Acetaldehyde
1.41	0,70	C2H6O	Ethanol
1.59	1,91	C3H6O	Acetone
1.82	0,64	C2H6S	Dimethyl sulfide
2.18	0,28	C4H8O	Propanal, 2-methyl-
2.65	1,11	C4H8O	2-Butanone
3.65	0,06	C5H12O	2-Butanol, 2-methyl-

4.01	0,15	C5H10O	Butanal, 3-methyl-
4.92	0,29	C5H10O	2-Pentanone
5.24	0,42	C5H10O	2-Pentanone
6.36	0,10	C6H12O2	1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-
10.58	0,32	C5H6N2	Pyrazine, methyl-
11.20	0,71	C6H10O	Cyclopentanone, 2-methyl-
11.59	0,18	C6H10O	Cyclopentanone, 3-methyl-
11.90	0,18	C7H14O	2-Hexanone, 5-methyl-
13.97	2,73	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14.19	2,06	C6H6O2	Acetylfuran
14.33	2,19	C6H8N2	Pyrazine, 2,5-dimethyl-
14.55	0,65	C6H8N2	Pyrazine, ethyl-
17.28	12,61	C6H6O	Phenol
18.02	2,28	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
18.30	3,67	C7H10N2	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-
18.48	1,71	C7H8O2	2-Propionylfuran
19.46	0,64	C6H6O3	2,5-Furandione, 3,4-dimethyl-
19.59	0,99	C7H8O2	2-Acetyl-5-methylfuran
19.93	0,30	C8H12O	2-Cyclohexen-1-one, 3,5-dimethyl-
20.26	0,34	C8H12O	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-
20.48	0,88	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
21.58	4,03	C8H12N2	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-
22.13	38,43	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
22.27	6,98	C8H12N2	Pyrazine, 2,5-diethyl-
23.07	2,54	C8H10O	Phenol, 2,6-dimethyl-
25.24	1,26	C9H14N2	Pyrazine, 2,3-diethyl-5-methyl-
25.42	2,13	C9H14N2	Pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-
26.02	2,49	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
26.68	1,90	C8H10O2	2-Methoxy-5-methylphenol

APÊNDICE H.10 – Compostos orgânicos voláteis identificados na água de processo produzida a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 40h e 1% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.18	1,00	CH ₄ O	Methanol
1.60	1,06	C ₃ H ₆ O	Acetone
2.67	0,43	C ₄ H ₈ O	2-Butanone
8.97	0,36	C ₅ H ₈ O	Cyclopentanone
10.66	0,73	C ₅ H ₆ N ₂	Pyrimidine, 2-methyl-
11.20	0,29	C ₆ H ₁₀ O	Cyclopentanone, 2-methyl-
11.58	0,47	C ₆ H ₁₀ O	Cyclopentanone, 3-methyl-
13.60	0,25	C ₆ H ₁₀ O	Cyclohexanone
13.96	3,91	C ₆ H ₈ O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
14.18	1,85	C ₆ H ₆ O ₂	Acetylfuran
14.33	2,09	C ₆ H ₈ N ₂	Pyrazine, 2,5-dimethyl-
14.55	1,57	C ₆ H ₈ N ₂	Pyrazine, ethyl-
17.31	21,88	C ₆ H ₆ O	Phenol
17.51	1,39	C ₆ H ₁₀ O ₂	3-Pentenoic acid, 4-methyl-

17.94	0,86	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
18.51	0,42	C7H8O2	2-Propionylfuran
19.61	0,38	C7H8O2	2-Acetyl-5-methylfuran
19.71	2,15	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
20.51	2,19	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
20.77	2,07	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
21.92	0,78	C8H12N2	Pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl-
22.13	45,48	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
25.98	5,95	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
26.67	1,55	C8H10O2	2-Methoxy-5-methylphenol
33.40	0,89	C9H12N2	2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline

APÊNDICE H.11 – Compostos orgânicos voláteis identificados na água de processo produzida a partir da CHT da mistura bagaço+vinhaça, realizado na temperatura de 230°C, tempo de 40h e 4% de adição de H₃PO₄.

Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Fórmula	Nome do Composto
1.18	1,69	CH4O	Methanol
1.41	0,54	C2H6O	Ethanol
1.59	1,10	C3H6O	Acetone
1.86	1,05	C3H6O2	Acetic acid, methyl ester
2.65	1,17	C4H8O	2-Butanone
3.37	0,19	C4H8O2	Propanoic acid, methyl ester
8.97	0,57	C5H8O	Cyclopentanone
11.19	0,38	C6H10O	Cyclopentanone, 2-methyl-
11.57	0,25	C6H10O	Cyclopentanone, 3-methyl-
13.59	0,39	C6H10O	Cyclohexanone
13.97	5,95	C6H8O	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
15.58	0,15	C7H12O	Cyclopentanone, 2-ethyl-
15.99	0,12	C7H12O	Cyclohexanone, 2-methyl-
17.32	32,77	C6H6O	Phenol
17.54	2,18	C6H10O2	3-Pentenoic acid, 4-methyl-
17.93	1,02	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
19.71	1,95	C7H10O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
20.47	2,78	C7H8O	Phenol, 2-methyl-
20.77	2,11	C8H12O	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-
21.45	3,09	C7H8O	Phenol, 4-methyl-
22.10	22,30	C7H8O2	Phenol, 2-methoxy-
22.31	8,95	C6H6OS	2-Acetylthiophene
24.42	2,17	C8H10O	Phenol, 2-ethyl-
25.97	5,89	C8H10O	Phenol, 4-ethyl-
31.10	1,22	C12H18	1-Ethyl-4-isobutylbenzene