



Renata Cristina Julio da Silva

Identificação de compostos orgânicos não voláteis no carvão hidrotérmico e na
água de processo obtidos da carbonização hidrotérmica de subprodutos da
indústria sucroenergética



São José do Rio Preto

2018

Renata Cristina Julio da Silva

Identificação de compostos orgânicos não voláteis no carvão hidrotérmico e na água de processo obtidos da carbonização hidrotérmica de subprodutos da indústria sucroenergética.

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

Financiadora: CAPES

Orientadora: Prof^a Dr^a Camila de Almeida Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Altair Benedito Moreira

São José do Rio Preto

2018

Silva, Renata Cristina Julio da

Identificação de compostos orgânicos não voláteis no carvão hidrotérmico e na água de processo obtidos da carbonização hidrotérmica de subprodutos da indústria sucroenergética. / Renata Cristina Julio da Silva. -- São José do Rio Preto, 2018

132 f. : il.

Orientador: Camila de Almeida Melo

Coorientador: Altair Benedito Moreira

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

1. Química. 2. Bagaço de cana - Indústria. 3. Cana-de-açúcar - Derivados. 4. Vinhaça. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 633.61

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Renata Cristina Julio da Silva

Identificação de compostos orgânicos não voláteis no carvão hidrotérmico e
água de processo, obtidos da carbonização hidrotérmica de subprodutos da
indústria sucroenergética

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

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Camila de Almeida Melo

UNESP - São José do Rio Preto
Orientadora

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
UFC – Fortaleza

Prof. Dr. Maurício Boscolo
UNESP - São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
16 de Março de 2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu amado esposo, amigo e companheiro, Eder, que se fez presente em todos os momentos desta caminhada me apoiando e me incentivando, compartilhando comigo os momentos de lutas e vitórias.

Esta conquista também é sua!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para que esse trabalho fosse realizado, em especial:

A Deus por estar sempre me guiando e abençoando.

A toda minha família, em especial a minha mãe Aparecida e meus irmãos Reginaldo, Regiane e Franciele que mesmo longe me deram apoio e sempre acreditaram em mim.

Aos meus pais na fé, Sandra e Nelson, por todas as orações, apoio e incentivo.

Um agradecimento especial a minha orientadora Dr^a. Camila de Almeida Melo, pela dedicação, amizade, incentivo e compreensão. Sempre orientando com paciência, sobriedade, parceria e sabedoria. Por não somente me incentivar, mas chamar a atenção quando foi necessário. Agradeço a dedicação e por compartilhar tanta experiência, ser sua aluna com certeza colaborou para me tornar, não somente uma profissional, mas também uma pessoa melhor. E eu serei eternamente grata por isto.

Ao Prof. Dr. Altair Benedito Moreira, pela sua co-orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Prof^a Dr^a Márcia Cristina Bisinoti, pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho

Aos amigos do LECA Laís, Ariane, Lucas, João, Leila, Camila, pelo companheirismo, ajuda e por tornarem os dias de trabalho mais agradáveis.

Ao amigo Márcio Justi Laranja pela amizade criada durante este período e que me ajudou a superar as adversidades do trabalho sempre com muitas gargalhadas e cafés.

A minha amiga Isabela Carrera Constantino que sempre me ajudou e me ensinou quando eu precisei que mesmo distante esteve muito presente.

A técnica de laboratório Daniela Oliveira pela amizade e ajuda no laboratório.

Ao Prof. Dr. Marcos Eberlin por disponibilizar o uso do espectrômetro de massas. E ao Pedro Henrique Vendramini pelo auxílio nas análises por ESI-MS e interpretação dos dados.

Aos professores do DQCA (Departamento de Química e Ciências Ambientais) pelos conhecimentos transmitidos.

RESUMO

O processamento da cana-de-açúcar para a produção do etanol e do açúcar vem crescendo a cada ano no Brasil, gerando grandes quantidades de subprodutos de biomassa, a destacar a vinhaça e o bagaço de cana. O principal uso dessas biomassas é na geração de energia (bagaço de cana) e na fertirrigação (vinhaça). Porém a busca por novas alternativas de utilização do bagaço de cana e da vinhaça são necessárias na tentativa de agregar ainda mais valor a estes subprodutos. Sendo assim, estes subprodutos podem ser utilizados no processo de carbonização hidrotérmica (CHT), uma técnica capaz de converter termicamente a biomassa úmida em um material sólido rico em carbono, denominado carvão hidrotérmico. Devido às características físico-químicas do carvão hidrotérmico, diversas aplicações têm sido sugeridas, sendo umas delas o uso como possível fertilizante. No processo de CHT, também é gerada uma fração líquida denominada água de processo. Conhecer a composição orgânica do carvão hidrotérmico e da água de processo é fundamental para entender os efeitos do uso do carvão hidrotérmico como um fertilizante e para propor um destino adequado para a água de processo. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo fazer um *screening* inicial dos principais compostos orgânicos presentes no carvão hidrotérmico e na água de processo, utilizando um espectrômetro de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS), seguido da identificação dos compostos orgânicos não voláteis, utilizando cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). A partir dos resultados obtidos com a análise por ESI-MS pode-se concluir que as condições de preparo do carvão hidrotérmico e da água de processo, como temperatura e acidez, influenciam na composição orgânica destas amostras. As principais classes de compostos observados apresentaram estruturas semelhantes a proteínas, lipídeos, compostos fenólicos e compostos nitrogenados. Na análise dos extratos de carvão hidrotérmico obtidos por GC-MS foram identificados principalmente compostos derivados de benzeno, compostos cíclicos, compostos fenólicos e ácidos graxos. Já nas amostras de água de processo os principais compostos identificados foram compostos fenólicos, ácidos carboxílicos e compostos nitrogenados.

Palavras – chave: compostos orgânicos não voláteis, carvão hidrotérmico, carbonização hidrotérmica, bagaço de cana e vinhaça.

ABSTRACT

The processing of sugarcane for ethanol and sugar production has been growing every year in Brazil, generating large quantities of biomass by-products, including vinasse and sugarcane bagasse. The main use of these biomasses is for energy generation (sugarcane bagasse) and fertigation (vinasse). However the search for new alternatives of sugarcane bagasse and vinasse uses are necessary in an attempt to add even more value to these by-products. Thus, these by-products can be used in the hydrothermal carbonization (HTC) process, a technique capable to convert thermally the wet biomass into a solid carbon-rich material called hydrochar. Due to the physical-chemical characteristics of the hydrochar, several applications have been suggested, one of them being the use as a possible fertilizer. In the HTC process, a liquid fraction called process water is also generated. Knowing the organic composition of hydrochar and process water is fundamental to understand the effects of the use of hydrochar as a fertilizer and to propose a suitable destination for process water. In this context, the present work aimed to perform an initial screening of the main organic compounds present in hydrochar and process water using an electrospray ionization mass spectrometer (ESI-MS), followed by the identification of the non-volatile organic compounds, using gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). From the results obtained by ESI-MS analysis, it can be concluded that the conditions of production for hydrochar and process water, such as temperature and acidity, influence the organic composition of these samples. The main classes of compounds observed showed similar structures proteins, lipids, phenolic compounds and nitrogen compounds. In the analysis of hydrochar extracts obtained by GC-MS, benzene derivatives, phenolic compounds and fatty acids were identified. In the process water samples, the main compounds identified were phenolic compounds, carboxylic acids, and nitrogen compounds.

Keywords: *non-volatile organic compounds, hydrochar, hydrothermal carbonization, sugarcane bagasse and vinasse.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do processo de ionização por ESI.....	26
Figura 2. Grupos funcionais passíveis de serem derivatizados nas reações de sililação utilizando o agente derivatizante BSTFA.	30
Figura 3. Mecanismo de derivatização utilizando o agente derivatizante BSTFA.	30
Figura 4. Foto do copo de teflon e do reator de aço utilizado na carbonização hidrotérmica feita em forno mufla.....	34
Figura 5. Fluxograma do procedimento de extração por soxhlet e derivatização com BSTFA otimizados, nas amostras de carvão hidrotérmico.	42
Figura 6. Fluxograma do procedimento de extração por SPE e derivatização otimizados, para as amostras de água de processo.....	43
Figura 7. Espectros ESI-MS obtidos a partir da extração utilizando os solventes a) metanol, b) metanol/tolueno e c) metanol/água dos compostos orgânicos presentes na amostra de carvão hidrotérmico produzido nas condições de 180 °C-13h-4%.	44
Figura 8. Distribuição das classes de heteroátomos obtidas nas análises por ESI-MS em função das quantidades de heteroátomos identificados para cada classe nas amostras de carvão hidrotérmico produzidas em diferentes condições de reação. (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado.....	47
Figura 9. Diagrama de van Krevelen para as amostras de carvão hidrotérmico produzidos sob diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado.	50
Figura 10. Gráficos de DBE versus número de carbonos para as amostras de carvão hidrotérmico produzido sob diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado, de acordo com as classes de oxigênio presente.	52
Figura 11. Gráficos de DBE <i>versus</i> número de carbonos para as amostras de carvão hidrotérmico produzido sob diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado, de acordo com as classes de nitrogênio presente.	53
Figura 12. Espectros ESI-MS obtidos a partir da extração (a) sem o uso da resina de troca catiônica (b) com o uso da resina de troca catiônica, dos compostos orgânicos presentes na amostra de água de processo produzida nas condições de 230 °C-13h-4%.....	55

Figura 13. Distribuição das classes de heteroátomos obtidas nas análises por ESI-MS nas amostras de água de processo produzidas em diferentes condições de reação.	56
Figura 14. Diagrama de van Krevelen tridimensional para a amostra de vinhaça in natura e com o uso da resina de troca catiônica.....	58
Figura 15. Diagrama de van Krevelen tridimensional para as amostras de água de processo em diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado.	59
Figura 16. Gráficos de DBE versus número de carbonos para as amostras de água de processo produzida em diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado, de acordo com as classes de oxigênio presente.	61
Figura 17. Gráficos de DBE versus número de carbonos para as amostras de água de processo produzida em diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado, de acordo com as classes de nitrogênio presente.	63
Figura 18. Diagrama de Pareto obtido com dados das amostras do planejamento experimental para a extração dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico.....	65
Figura 19. Gráfico de interação entre os fatores a) tempo/massa, b) tempo/solvente e c) massa/solvente, gerados a partir do planejamento fatorial da extração dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico.....	66
Figura 20. Gráfico de efeitos principais para os fatores a) tempo, b) massa e c) solvente, gerados a partir do planejamento fatorial da extração dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico.	66
Figura 21. Gráfico de contorno entre para os fatores a) massa/tempo, b) solvente/massa e c) solvente/tempo, gerados a partir do planejamento fatorial da extração dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico.....	67
Figura 22. Diagrama de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para a derivatização dos compostos orgânicos presentes nas amostras de água de processo.	68
Figura 23. Gráfico de interação entre os fatores a) tempo/volume, b) tempo/temperatura e c) volume/temperatura, gerados a partir do planejamento fatorial da derivatização dos compostos orgânicos nas amostras de água de processo.....	69
Figura 24. Figura. Gráfico de efeitos principais para os fatores a) tempo, b) volume e c) temperatura, gerados a partir do planejamento fatorial da derivatização dos compostos orgânicos nas amostras de água de processo.....	69

Figura 25. Gráfico de contorno entre para os fatores a) volume/tempo, b) temperatura/volume e c) temperatura/tempo, gerados a partir do planejamento fatorial da derivatização dos compostos orgânicos nas amostras de água de processo.	70
Figura 26. Cromatograma obtido a partir da análise por GC-MS da amostra de carvão hidrotérmico produzida com o uso das biomassas bagaço de cana e vinhaça com adição de H_3PO_4 na condição de reação 230°C - 13h - 4%.	71
Figura 27. Compostos identificados na amostra de carvão hidrotérmico produzido com a CHT da vinhaça.	74
Figura 28. Compostos identificados na amostra de carvão hidrotérmico produzida com bagaço de cana e água.	76
Figura 29. Principais classes identificadas na amostra de carvão hidrotérmico produzida com bagaço de cana e vinhaça.	76
Figura 30. Gráfico da distribuição para as classes orgânicas identificadas na amostra de bagaço de cana <i>in natura</i> e amostras de CH produzidas com a CHT variando o uso das biomassas na condição de reação de 230 °C, 13h, e com 4% de H_3PO_4 , utilizando o derivatizante BSTFA. Obtido com a normalização dos picos com áreas maiores que 0,1%. .	77
Figura 31. Gráfico da distribuição das classes de substâncias orgânicas identificadas nas amostras de carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de bagaço de cana e vinhaça variando as condições reacionais: temperatura, tempo de reação e porcentagem de H_3PO_4 , utilizando o agente derivatizante BSTFA. Obtido com a normalização dos picos com áreas maiores que 0,1%.	79
Figura 32. Cromatograma obtido a partir da análise por GC-MS da amostra de água de processo produzida com o uso das biomassas bagaço de cana e vinhaça com adição de H_3PO_4 na condição de reação 230°C - 13h - 4%.	80
Figura 33. Principais compostos identificados na amostra de água de processo produzida com a CHT da vinhaça	82
Figura 34. Principais compostos identificados na amostra de água de processo produzida com a CHT do bagaço de cana e água.	83
Figura 35. Principais compostos identificados na amostra de água de processo produzida com a CHT do bagaço de cana e vinhaça.	84
Figura 36. Gráfico da distribuição para as classes orgânicas identificadas na amostra de vinhaça <i>in natura</i> e amostras de água de processo produzidas com a CHT de diferentes biomassas na condição de reação de 230°C - 13h - 4% de H_3PO_4 , utilizando o derivatizante BSTFA. Obtido com a normalização dos picos com áreas maioresque 0,1%.	84

Figura 37. Gráfico da distribuição para as classes de substâncias orgânicas identificadas nas amostras de água de processo produzidas com a CHT de bagaço de cana e vinhaça variando as condições reacionais: temperatura, tempo de reação e porcentagem de H_3PO_4 , utilizando o agente derivatizante BSTFA. Obtido com a normalização dos picos com áreas maiores que 0,1%.	86
Figura 38. Caracterização da água de processo produzida a partir de diferentes biomassas quanto aos valores de pH (após a reação de CHT) e de carbono orgânico total.	88
Figura 39. Caracterização da água de processo produzida a partir de diferentes condições de reações de CHT quanto aos valores de pH (após a reação de CHT) e de carbono orgânico total.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições de temperatura, tempo de reação e porcentagem de ácido utilizada nas reações de CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça.....	32
Tabela 2. Planejamento experimental com as condições de extração dos compostos orgânicos não voláteis na amostra de carvão hidrotérmico.	35
Tabela 3. Condições de reação utilizadas no planejamento experimental aplicado na derivatização dos compostos orgânicos não voláteis presentes no extrato obtido da água de processo.....	38
Tabela 4. Biomassas utilizadas, massa de bagaço de cana e volume de vinhaça, ácido e água utilizada para conduzir as reações de CHT.	40
Tabela 5. Massa de baga de cana, volume de vinhaça e de ácido utilizados no processo de CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça variando as condições reacionais temperatura, tempo de reação e porcentagem de ácido adicionado.....	41
Tabela 6. Compostos identificados nas amostras de carvão hidrotérmico e separados de acordo com a principal função química presente na molécula.....	72
Tabela 7. Compostos identificados nas amostras de água de processo e separados de acordo com a principal função química presente na molécula.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSTFA - *N,O*-Bis-(trimetilsilil)trifluoroacetamida

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

COT - Carbono orgânico total

CHT - Carbonização Hidrotérmica

DBE - *Double Bond Equivalent*

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EFS - Extração por fluido supercrítico

ELL - Extração líquido-líquido

EPA - *Environmental Protection Agency*

ESI-MS - Espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (do inglês *Electrospray ionization mass spectrometry*)

FT-ICR MS - Espectrometria de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (do inglês *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*)

GC-MS - Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas (do inglês *Gas chromatography mass spectrometry*)

HMF - Hidroximetilfurfural

m/z – Razão massa sobre carga

SPE – *Extração em fase sólida* (do inglês *Solid phase extraction*)

SN₂ - Substituição nucleofílica bimolecular

TMS – Trimetilsilil

ÚNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Produção das indústrias sucroenergéticas e os subprodutos gerados.....	19
2.2 Carbonização hidrotérmica e produtos gerados	20
2.3 Compostos orgânicos presentes no carvão hidrotérmico e na água de processo..	23
2.4 Técnicas de identificação de compostos orgânicos	24
2.4.1 Ionização por electrospray (ESI)	24
2.4.2 Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)..	26
2.5 Métodos de extração de compostos orgânicos	27
2.5.1 Matriz sólida.....	27
2.5.2 Matriz líquida	28
2.6 O uso da derivatização para a análise de compostos orgânicos não voláteis.....	29
3 OBJETIVO GERAL.....	30
3.1 Objetivos específicos	30
4 PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1 Materiais e reagentes	31
4.2 Obtenção do bagaço de cana e vinhaça.....	31
4.3 Análise do carvão hidrotérmico e da água de processo utilizando espectrometria de massas (MS) com ionização por <i>electrospray</i> (ESI)	32
4.3.1 Extração dos compostos orgânicos nas amostras de carvão hidrotérmico.....	32
4.3.2 Extração dos compostos orgânicos nas amostras de água de processo	32
4.3.3 Obtenção dos espectros de massas utilizando ESI-MS.....	33
4.4 Análise de carvão hidrotérmico e água de processo por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)	33
4.4.1 Preparo do carvão hidrotérmico e água de processo para adaptação dos métodos de extração	33
4.4.2 Extração dos compostos orgânicos não voláteis no carvão hidrotérmico.....	34
4.4.3 Otimização da derivatização no extrato obtido do carvão hidrotérmico	36
4.4.4 Análise e identificação dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico.....	36
4.4.5 Extração dos compostos orgânicos não voláteis na água de processo.....	37

4.4.6	Otimização do processo de derivatização no extrato obtido da água de processo.....	38
4.4.7	Análise e identificação dos compostos orgânicos na água de processo.....	39
4.4.8	Preparo do carvão hidrotérmico e água de processo variando o uso das biomassas.....	39
4.4.9	Preparo do carvão hidrotérmico e da água de processo variando as condições de reação	40
4.4.10	Extração, derivatização e análise dos compostos orgânicos não voláteis presentes no carvão hidrotérmico.....	41
4.4.11	Extração, derivatização e análise dos compostos orgânicos não voláteis presentes na água de processo.....	42
4.5	Análise de carbono orgânico total (COT) na água de processo	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1	Análises utilizando ESI-MS nas amostras de carvão hidrotérmico.....	44
5.1.1	Distribuição das classes de heteroátomos para as amostras de carvão hidrotérmico	45
5.1.2	Diagrama van Krevelen para as amostras de carvão hidrotérmico	48
5.1.3	Gráfico de DBE versus número de carbono para as amostras de carvão hidrotérmico	50
5.2	Análises utilizando ESI-MS nas amostras de água de processo.....	54
5.2.1	Distribuição das classes de heteroátomos para as amostras de água de processo.....	55
5.2.2	Diagrama de van Krevelen para as amostras de água de processo.....	57
5.2.3	Gráfico de DBE versus número de carbono para as amostras de água de processo.....	60
5.3	Otimização do processo de extração dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico utilizando extração soxhlet	63
5.4	Otimização do processo de derivatização dos compostos orgânicos na água de processo.....	67
5.5	Identificação dos compostos orgânicos não voláteis por GC-MS nas amostras de carvão hidrotérmico	70
5.5.1	Compostos orgânicos não voláteis identificados nas amostras de carvão hidrotérmico produzidos a partir da CHT variando o uso de biomassas.....	72

5.5.2 Compostos orgânicos não voláteis identificados nas amostras de carvão hidrotérmico produzidos a partir da CHT variando as condições reacionais	77
5.6 Identificação dos compostos orgânicos não voláteis por GC-MS nas amostras de água de processo.....	80
5.6.1 Compostos orgânicos não voláteis identificados nas amostras de água de processo produzidas a partir da CHT variando o uso das biomassas.....	81
5.6.2 Compostos orgânicos não voláteis identificados nas amostras de água de processo produzidas a partir da CHT variando o uso das condições reacionais.....	85
5.7 Caracterização da água de processo quanto a concentração de carbono orgânico total (COT) e pH.....	86
6 CONCLUSÃO.....	89
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÊNDICES	99

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o país responsável pela maior produção de cana-de-açúcar no mundo, sendo o primeiro na produção de açúcar e o segundo na produção de etanol, e a cada ano sua produção tem aumentado (UNICA, 2017). Com o crescimento na produção, as indústrias sucroenergéticas enfrentam o consequente aumento na geração de subprodutos de biomassa e a preocupação com disposição final dos mesmos. Os principais subprodutos gerados na indústria sucroenergética são a vinhaça e o bagaço de cana. A vinhaça é um efluente líquido rico em matéria orgânica, ânions e cátions (SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007). O bagaço de cana é o subproduto sólido resultante da moagem da cana-de-açúcar constituído de celulose, hemicelulose e lignina (MIRANDA, 2013). Uma das alternativas para o emprego da vinhaça nas indústrias é seu uso como fertilizante nos solos a partir da fertirrigação, trazendo diversos benefícios aos solos e tornando-se uma opção economicamente viável para as indústrias (MAGALHÃES, 2010). No entanto, estudos mostraram que com o passar do tempo e uso contínuo da vinhaça, esta prática pode causar danos aos solos, como a salinização, a contaminação das águas subterrâneas e superficiais e, recentemente, problemas como a proliferação de insetos (BIANCHI, 2008). O bagaço de cana geralmente é utilizado dentro das próprias indústrias para produzir e gerar energia em reservatórios de vapor por meio de sua queima, sendo destinado para outras aplicações como a produção de biocombustível. Contudo, mesmo com as vantagens e desvantagens citadas para o destino da vinhaça e do bagaço de cana, tornam-se necessárias novas alternativas para o emprego desses subprodutos produzidos nas indústrias sucroenergéticas, a fim de agregar ainda mais valor aos mesmos e minimizar os impactos ambientais causados.

O processo de carbonização hidrotérmica tem se mostrado uma técnica promissora na conversão térmica de biomassa de diversas fontes em um material sólido rico em carbono, denominado carvão hidrotérmico (REZA et al., 2014). Sendo um processo que ocorre em meio aquoso e sob temperaturas médias, o uso desta técnica nos subprodutos da indústria sucroenergética torna-se uma alternativa para o destino final da vinhaça e do bagaço de cana, gerando um carvão hidrotérmico constituído de nutrientes inorgânicos e matéria orgânica. Uma vez que o carvão hidrotérmico possui carbono e nutrientes, sua utilização como um fertilizante mostra-se bastante interessante, pois associa dois elementos fundamentais para o desenvolvimento das plantas e conservação do solo. Entretanto, muitos estudos ainda devem ser conduzidos para avaliar a eficácia do carvão hidrotérmico como um fertilizante. Além disso, no processo de carbonização hidrotérmica do bagaço de cana e da vinhaça é gerado um subproduto líquido, denominado água de processo, que precisa receber uma

aplicação/tratamento adequado. Conhecer a composição orgânica do carvão hidrotérmico e da água de processo é fundamental para entender o porquê, por exemplo, de o carvão hidrotérmico favorecer ou desfavorecer a germinação e crescimento de plantas no caso de sua aplicação como fertilizante, bem como para investigar quais são as principais classes de compostos orgânicos na água de processo, visando separar o que for de interesse industrial e propor um tratamento químico/biológico mais adequado em função das legislações existentes para o lançamento de efluentes. Desta maneira a caracterização dos principais compostos orgânicos não voláteis presentes no carvão hidrotérmico e na água de processo, auxiliará nas futuras aplicações em que estes materiais podem ser destinados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção das indústrias sucroenergéticas e os subprodutos gerados

O estado de São Paulo é o maior produtor de cana-de-açúcar do país, possuindo 54% (4.678,7 mil hectares) da área cultivada no Brasil. Outros estados como Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Paraná, Alagoas, Pernambuco e Mato Grosso são responsáveis por 41,2% da produção nacional. Estima-se que a produtividade para a temporada da safra 2017/18 de cana de açúcar alcance 635 milhões de toneladas totalizando em 8,74 milhões de hectares de área cultivada. A produção de açúcar deve atingir 39 milhões de toneladas e a produção de etanol total deve ultrapassar 27 bilhões de litros (CONAB 2017). Contudo, o aumento na produtividade de etanol e açúcar nas indústrias sucroenergéticas, acarreta em grandes quantidades de subprodutos de biomassa gerados, sendo que os principais subprodutos são a vinhaça e o bagaço de cana. De acordo com Gunkele colaboradores (2007), para cada tonelada de cana-de-açúcar são produzidos 94 kg de açúcar e 12 litros de etanol, gerando como subprodutos em média 156 litros de vinhaça e 250 kg de bagaço de cana.

A vinhaça é um efluente líquido resultante da destilação do etanol e sua produção varia entre 10 a 14 litros de vinhaça por litro de etanol (PINTO, 1999; RESENDE et al., 2006). A composição da vinhaça varia de acordo com a sua origem, da variedade da cana-de-açúcar utilizada, da época da safra, do preparo do mosto, entre outros. De modo geral, apresenta valores de pH ácidos (entre 3,5 e 4,9), alto teor de matéria orgânica com valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO) variando em torno de 21 g L⁻¹ e concentração de carbono orgânico total (COT) na faixa de 12 a 30 g L⁻¹ (LYRA; ROLIM; SILVA, 2003; FERRARESE, 2011). Além disso, contém potássio, nitrogênio, fósforo, cálcio e magnésio (MORAN-SALAZAR et al., 2016). Devido a estas características composicionais, a vinhaça é utilizada como fertilizante pelas indústrias sucroenergéticas nas plantações de cana-de-açúcar

por meio da fertirrigação, promovendo diversos benefícios ao solo como melhor retenção de cátions, aumento da matéria orgânica, disponibilidade de nutrientes, melhora da estrutura física do solo, dentre outros (BIANCHI, 2008; BUENO et al., 2009). Entretanto o uso contínuo da vinhaça tem sido associado como causa de surtos da mosca *Stomoxys calcitrans*, conhecida popularmente como mosca-dos-estábulo, pois dependendo da forma como a vinhaça é aplicada nas áreas de plantio de cana-de-açúcar podem fornecer condições adequadas para o desenvolvimento e sobrevivência destas pragas, causando grandes prejuízos para os pecuaristas que se encontram próximos as plantações de cana-de-açúcar (CORRÊA et al., 2013; LEITE; CARVALHO; BITTENCOURT, 2013). Outra desvantagem quanto ao uso da vinhaça na fertirrigação está associada aos custos de transporte para descarregar a vinhaça no campo fazendo com que as indústrias acabem armazenando grandes volumes de vinhaça, correndo o risco de provocar a salinização do solo e contaminação das águas subterrâneas e superficiais (LYRA; ROLIM; SILVA, 2003; BUENO et al., 2009).

O bagaço de cana é um subproduto produzido em grandes quantidades nas indústrias sucroenergéticas. Resultante do processo de moagem da cana-de-açúcar, o bagaço de cana é composto basicamente por matéria orgânica vegetal rica em celulose, hemicelulose e lignina (PANDEY et al., 2000). Grande parte do bagaço de cana produzido é utilizado pelas indústrias na geração de energia elétrica com o aquecimento de caldeiras. No entanto, o uso desta biomassa não está restrito somente para esse fim. Devido a suas características físicas e químicas esse material vem sendo utilizado para a produção de ração animal (TEIXEIRA; PIRES; NASCIMENTO, 2007; FERREIRA, 2014), produção de papel, papelão (DIAS; ROWE, 2013) e aglomerados (MENDES et al., 2010). Outros estudos visam o uso do bagaço de cana na produção de biocombustível, como o etanol de segunda geração, com o objetivo de agregar valor a essa biomassa (ZÚNIGA, 2006; DIAS et al., 2012; MEDINA, 2013). Atualmente a produção do etanol de segunda geração encontra-se em fase de desenvolvimento em busca da viabilidade econômica e competitividade comercial, pois apesar das vantagens do uso da biomassa lignocelulósica, o etanol de segunda geração precisa ser capaz de competir economicamente com o etanol de primeira geração.

2.2 Carbonização hidrotérmica e produtos gerados

Diversos estudos mencionam a carbonização hidrotérmica (CHT) como uma tecnologia promissora para o processo de conversão térmica de biomassa de várias fontes em um material sólido, rico em carbono e com um grande poder energético, denominado carvão

hidrotérmico ou carbono hidrotérmico (BERGE et al., 2011; TITIRICI et al., 2012; REZA et al., 2014, 2015; FERNANDEZ et al., 2015).

O processo de CHT ocorre em meio aquoso, em sistema fechado, com temperaturas entre 150 a 300 °C, sob condições de pressão autogeradas, o que permite a rápida transformação da biomassa, concentrando carbono no material sólido. No processo, além do carvão hidrotérmico, há a geração da água de processo e de fase gasosa. Durante este processo diversas reações simultâneas podem ocorrer como: hidrólise, desidratação, descarboxilação e condensação (LU et al., 2013). A principal vantagem da CHT é que, devido ao processo ocorrer em meio aquoso, diferentes biomassas contendo alto teor de umidade podem ser empregadas como lodo de esgoto (MUNIR et al., 2017; XU; JIANG, 2017), esterco de animais (HAN et al., 2017; LIU et al., 2017b), algas (HEILMANN et al., 2010; ALBA et al., 2012), e outros materiais (CATALLO; SHUPE; EBERHARDT, 2008; POERSCHMANN et al., 2015).

O processo de CHT pode ser conduzido sob diferentes condições de carbonização e em diferentes equipamentos. Fatores como a temperatura, tempo de reação, adição de ácidos e de gases podem ser estudados durante a CHT. Assim como, o uso de equipamentos mais ou menos sofisticados e com controle de temperatura e pressão também são comumente utilizados no processo de CHT. Poerschmann et al. (2013) realizaram a CHT em duas temperaturas diferentes (180 °C e 220 °C) por 14 horas utilizando como equipamento uma autoclave de aço inox equipada com termômetro e medidor de pressão. Xiao e colaboradores (2012) conduziram a CHT na temperatura de 250 °C por um período de 4 horas em um reator de alta pressão da marca Parr. Já Melo et al. (2017) utilizaram um reator de aço inox o qual era aquecido em forno tipo mufla sob diferentes temperaturas (180 °C e 230 °C), com diferentes tempo de reação (13 e 40h) e porcentagens de ácido (0%, 1% e 4%). Estes fatores citados podem influenciar na composição final do carvão hidrotérmico e da água de processo produzidos, sobretudo a fonte da matéria-prima (BERGE et al., 2011; LU et al., 2013; MELO et al., 2017). Sendo assim, cada matéria-prima utilizada no processo de CHT pode apresentar um carvão hidrotérmico com propriedades físico-químicas e estruturais diferenciadas. O uso de diferentes tipos de biomassas no processo de CHT tem sido estudado por vários autores (RILLIG et al., 2010; HOEKMAN; BROCH; ROBBINS, 2011; XIAO et al., 2012; REZA et al., 2014). Entretanto, poucos estudos abordam o uso de biomassa da indústria sucroenergética (bagaço de cana ou a vinhaça) no processo de carbonização hidrotérmica (FANG et al., 2015; SILVA et al., 2016; KURNIATI; NURHAYATI; MADDU, 2017).

Várias aplicações têm sido sugeridas para o carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT, tais como adsorventes de líquidos e gases, na catálise heterogênea, na fotocatalise, no armazenamento de energia e supercapacitores, para aplicações biológicas, entre outras (HU et al., 2010; TITIRICI; ANTONIETTI, 2010; BASSO et al., 2013). Outra possibilidade relatada por Titirici et al. (2012) para o uso do carvão hidrotérmico é sua aplicação como um condicionante de solo a fim de promover alguns benefícios como a melhoria de retenção de água, armazenamento de longo prazo do carbono e disponibilização de nutrientes e matéria orgânica. No entanto, são escassos os estudos sobre os possíveis efeitos do carvão hidrotérmico na biota do solo e nas plantas. Rillig et al. (2010) em seus estudos mostraram que a atividade microbiana e o crescimento das plantas podem responder de maneiras opostas quanto ao uso do carvão hidrotérmico no solo, revelando efeitos positivos na colonização das raízes por fungos, porém o crescimento das plantas foi afetado negativamente. George e colaboradores (2012) mostram que a agregação do solo foi influenciada positivamente pela adição do carvão hidrotérmico. Já a aplicação do carvão hidrotérmico em ensaios laboratoriais e de campo revelou possíveis efeitos negativos e potencialmente prejudiciais sobre a germinação das sementes (BUSCH et al., 2012), e no aumento da toxicidade das plantas (JANDL et al., 2012). Esses indícios iniciais de possíveis efeitos toxicológicos podem ser parcialmente atribuídos a alta carga orgânica presente no carvão hidrotérmico produzido (BUSCH et al., 2012).

A água de processo trata-se de uma mistura complexa que vem sendo estudada por conter diversos compostos de interesse industrial. No entanto, a composição química da água de processo irá depender principalmente do tipo de biomassa utilizada e dos parâmetros empregados durante o processo de CHT (LI et al., 2014). Segundo Poerschmann et al., (2013) a água de processo pode ser utilizada com substrato para a produção de biogás ou bicomcombustível, devido à decomposição de compostos de alto peso molecular em unidades menores durante o tratamento hidrotérmico. Para Vitasari; Meindersma e Haan (2011), diferentes tratamentos podem ser empregados na água de processo para produzir diversos produtos químicos com alto valor agregado, tais como ácidos, compostos fenólicos, aldeídos, furanos e cetonas que podem ser utilizados como intermediários ou como produto final. De acordo com Funke e Zeigler (2009) a água de processo pode ser tratada por meio de processos aeróbicos comuns, sendo possível recuperar alguns dos produtos químicos da água de processo. Alternativamente, pode ser possível reciclar a água do processo, utilizando-a como fonte líquida para subsequente carbonização. Xu et al., (2011) ressaltam que na água de processo alguns parâmetros ambientais estão acima dos limites aceitáveis regulamentados nas

legislações ambientais, sendo que, algumas substâncias presentes na água de processo são preocupantes do ponto de vista ambiental, devido ao seu alto grau de toxicidade, necessitando algum tratamento antes de ser descartada no meio ambiente.

2.3 Compostos orgânicos presentes no carvão hidrotérmico e na água de processo

Sabe-se que as características dos produtos obtidos a partir da CHT dependem da matéria-prima utilizada e do processo aplicado. Mas uma compreensão mais detalhada quanto à composição química destes materiais é de grande importância para assim propor novas aplicações e usos dos mesmos, na tentativa de agregar valor e minimizar possíveis impactos ambientais.

Becker et al. (2013) em seus estudos caracterizaram os principais compostos orgânicos voláteis (COV) presentes no carvão hidrotérmico produzido a partir de diferentes fontes de biomassas (palha de trigo, madeira de álamo e madeira de pinheiro), e sob diferentes temperaturas (entre 190 °C e 270 °C). Os principais compostos orgânicos identificados por estes autores foram derivados de furano, derivados de benzeno, compostos fenólicos, álcoois, hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, dentre outros, citando que os COV foram observados em maior quantidade em temperaturas superiores a 230 °C. Poerschman et al. (2013) objetivaram utilizar a carbonização hidrotérmica em águas residuais de produção de azeite visando obter uma água residual mais “limpa”, identificando os principais compostos orgânicos presentes na água de processo produzida. Sendo que, os compostos identificados foram álcoois, ácidos benzóico, ácidos cinâmico, ácidos fenólicos, flavonas/ flavonóis, bem como, compostos orgânicos voláteis e de cadeia curta. Outro estudo conduzido por Poerschman et al. (2015) identificou a presença de compostos orgânicos de baixo peso molecular presente no carvão hidrotérmico e na água de processo, produzidos por CHT de grãos de cervejaria, identificando em ambas as amostras uma ampla gama de ácidos carboxílicos, ácidos graxos, derivados fenólicos e ciclopentenona. Porém, a presença de ácidos graxos foi observada principalmente nas amostras de carvão hidrotérmico. Já Wang; Lin e Song (2012) em suas análises dos compostos orgânicos presente na água de processo produzida a partir da CHT de celulose, identificaram ácidos pequenos como ácido levulínico, ácido acético, ácido propanóico, cetonas e derivados fenólicos.

Conhecer a natureza e as concentrações dos compostos orgânicos presentes no carvão hidrotérmico e na água de processo produzidos a partir da CHT é de extrema importância considerando sua aplicação como fertilizante, pois a aplicação dos mesmos no solo não deve causar estresse abiótico para plantas devido aos possíveis constituintes

químicos presentes em sua composição. De acordo com Becker et. al., (2013) compostos fenólicos e hidrocarbonetos benzênicos podem afetar na ecologia do solo e contribuir para o efeito inibitório na germinação de sementes. Bargmann e colaboradores (2013) em seus estudos de germinação em semente de agrião mostraram que a presença de dois ácidos orgânicos (ácido glicólico e ácido levulínico) em concentrações a partir de 2600 mg L^{-1} causaram a inibição total da germinação. Além disso, os autores discutem que o derivado de fenol (2-metoxifenol) em concentrações a partir de 160 mg L^{-1} , foi responsável por cerca de 50% de impedimento da germinação e os compostos ácido acético (1600 mg L^{-1}), dímeros de glutaraldeído (240 mg L^{-1}) e o benzenodiol (290 mg L^{-1}) causaram um efeito negativo na germinação das sementes. Outros compostos como hidroximetilfurfural (10 mg L^{-1}), fenol (60 mg L^{-1}), ácido propanóico (70 mg L^{-1}), ácido tartárico (215 mg L^{-1}), e ácido fórmico (400 mg L^{-1}) não causaram efeito negativo na germinação, sendo que, aproximadamente 100% das sementes germinaram na presença destes compostos (BARGMANN et al., 2013).

Sendo assim, é preciso avaliar e conhecer a composição dos compostos orgânicos não voláteis presentes no carvão hidrotérmico para entender seus efeitos quando aplicado aos solos. Bem como nas amostras de água de processo, podendo separar o que for de interesse industrial e poder propor um destino final para estes materiais os quais necessitariam de um tratamento químico ou biológico adequado e assim a água do processo ser descartada.

2.4 Técnicas de identificação de compostos orgânicos

No que se refere à identificação de compostos orgânicos, o uso de técnicas como a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e a espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS) têm sido técnicas instrumentais utilizadas para este tipo de investigação (SLEIGHTER; HATCHER, 2007; POERSCHMANN et al., 2013; RIEDEL; DITTMAR, 2014; DÉNIEL et al., 2016).

2.4.1 Ionização por *electrospray* (ESI)

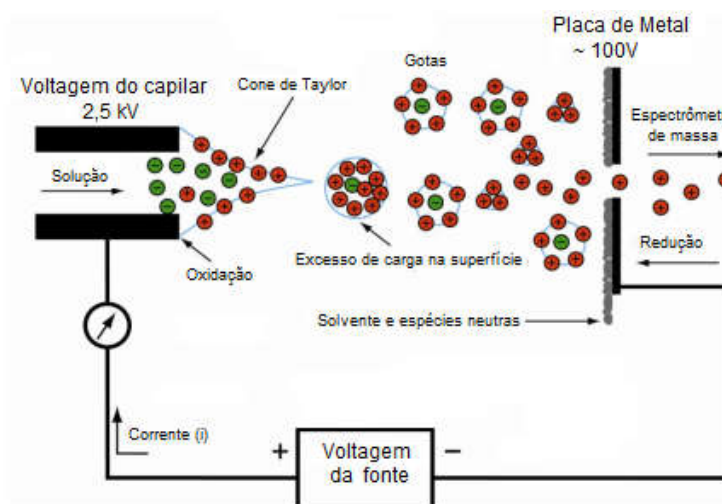
Na ionização por *electrospray* (ESI) a possibilidade de ionizar moléculas de baixa ou alta massa molecular, alta polaridade e com uma grande complexidade estrutural é uma grande vantagem da técnica, sendo que as moléculas são facilmente ionizadas (COLE, 2000). A formação dos íons durante a ionização por *electrospray* está relacionada às propriedades químicas dos compostos, sendo que a formação desses íons se dá pelo tipo de reações que ocorre durante o processo de ionização, que podem ser por meio de reações redox, (produzindo íons moleculares), reações ácido/base resultando na formação de moléculas

protonadas ou desprotonadas e a coordenação com cátions (normalmente os da família 1A) ou ânions (preferencialmente cloretos), que leva à formação de moléculas cationizadas ou anionizadas (CROTTI et al., 2006).

A ESI é uma técnica de ionização considerada suave, resultando em pouca (ou nenhuma) fragmentação dos analitos empregados, por isso, nos espectros de massas gerados por este tipo de ionização é observado, geralmente, um único íon referente à molécula de interesse (DINIZ, 2011). Durante a ionização por *electrospray* é possível escolher os tipos de íons a serem analisados (positivos ou negativos), pois dependendo do analito utilizado pode ser mais fácil a formação de cátions ou ânions em solução. Por exemplo, moléculas que possuem o grupo funcional ácido carboxílico em sua estrutura geram, com facilidade, espécies desprotonadas (base conjugada) em solução aquosa. Sendo assim, é necessário que se trabalhe no modo negativo de ionização para a obtenção de melhores resultados na análise destes tipos de moléculas (COLATI, 2012).

A Figura 1 ilustra um esquema típico de uma fonte de ESI, basicamente a solução é passada por um capila onde é aplicada uma alta tensão, sob pressão atmosférica, formando-se um fino *spray* e gotas com excesso de carga (positiva ou negativa). A evaporação do solvente, devido à ação do gás nebulizador, diminui o tamanho destas gotas e, conseqüentemente, aumenta a repulsão eletrostática entre as cargas. A tensão superficial das gotas vai se tornando cada vez menor até que a gota seja rompida. Eventualmente, gotas contendo apenas um íon são formadas e após toda a evaporação do solvente, o íon é transferido para a fase gasosa. Podem também ser formadas gotas com vários íons e estes são expelidos para a fase gasosa devido à alta repulsão entre íons de mesma carga (ALVES, 2014).

Figura 1. Esquema do processo de ionização por ESI.



O uso da técnica de ESI acoplada à espectrometria de massas (ESI-MS) para a análise de compostos orgânicos presentes em amostras complexas vem sendo muito utilizada, pois reúne a extensão da aplicação da ionização com as vantagens da espectrometria de massas, apresentando diversos benefícios como a alta sensibilidade e seletividade, facilidade de uso com consumo reduzido de amostra e a análise pode ser feita em uma ampla variedade de substâncias, permitindo assim o conhecimento prévio e qualitativo dos compostos presentes na amostra analisada. Hertzog et al. (2017) utilizaram a técnica de ESI acoplada a espectrometria de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) para caracterizar amostras de bio-óleo produzidas a partir da pirólise de carvalho, identificando cerca de 4500 possíveis compostos, sendo que aproximadamente 90% das fórmulas foram atribuídas a $C_xH_yO_z$. Cole; Smith e Lee (2012) empregaram a ESI na identificação de moléculas orgânicas presentes nos biochars produzidos a partir da pirólise e gaseificação de *Panicum virgatum* (gramínea nativa da América do Norte), sendo que, as principais classes de compostos identificados foram compostos aromáticos, derivados de fenol e hidrocarbonetos aromáticos condensados.

2.4.2 Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

A cromatografia em fase gasosa (GC, *gas chromatography*) é uma técnica analítica com um alto desempenho e muito utilizada na identificação de compostos orgânicos.

É uma técnica com grande poder de resolução e alta sensibilidade, sendo possível analisar diversas substâncias em uma mesma amostra. O constante uso da cromatografia em fase gasosa deve-se ao fato de ser utilizada quantitativamente apresentando baixos limites de detecção que podem ser empregados. Dependendo da amostra, pode-se detectar cerca de

10^{-12} g ou até menos de um composto orgânico de interesse. (BONATO, 2014). O uso do GC combinada com espectrometria de massas (MS, *mass spectrometry*) reúne as vantagens da cromatografia como a alta seletividade e a eficiência de separação, com os benefícios de obtenção de informação estrutural, massa molecular e aumento adicional da seletividade fornecido pela espectrometria de massas, permitindo assim a separação e identificação dos compostos de interesse de uma maneira eficiente obtendo-se assim melhores resultados nas análises (VÉKEY, 2001).

O uso do GC-MS para a caracterização de compostos orgânicos em amostras produzidas a partir da pirólise ou carbonização hidrotérmica é descrita por vários autores. Spokas e colaboradores (2011) empregaram a cromatografia em fase gasosa na identificação qualitativa de compostos orgânicos presentes em amostras de biochars produzidos a partir de diferentes matérias-primas e temperaturas. Os autores discutem que em temperaturas abaixo de 350 °C os principais compostos orgânicos identificados no biochar foram aldeídos, furanos e cetonas de cadeia curta, e para os biochars produzidos em temperaturas acima de 350 °C foram observados principalmente compostos aromáticos e hidrocarbonetos de cadeia longa. Zheng et. al. (2016) utilizaram cromatografia em fase gasosa na análise quantitativa de amostras de carvão de hidrotérmico produzido em diferentes temperaturas, entre 160 °C e 190 °C, a partir de madeira de eucalipto, observando a presença de cetonas, ésteres, ácidos orgânicos, derivados de furanos e derivados fenólicos.

2.5 Métodos de extração de compostos orgânicos

Existem diversos métodos de extração de compostos orgânicos por solventes utilizados em matrizes complexas como sedimentos, lodos de esgoto, fertilizantes, matrizes biológicas, dentre outras. No entanto a escolha adequada do método de extração a ser aplicado é um fator chave na obtenção de resultados confiáveis e exatos, portanto a seleção da técnica e das condições experimentais deve ser conduzida cuidadosamente.

2.5.1 Matriz sólida

Dentre os métodos tradicionais de extração de compostos orgânicos em matrizes sólidas destacam-se a extração feita por banho de ultrassom (MELÉNDEZ, 2012; BAYAR et al., 2017), extração por fluido supercrítico (HAWTHORNE et al., 2000; FILIPPIS, 2001; GIUFRIDA et al., 2016), e extração por soxhlet (HAWTHORNE et al., 2000; GRASSET et al., 2009; YAO et al., 2010; ESTOURNEL-PELARDY et al., 2013).

A extração por banho de ultrassom é um processo que utiliza a energia de ondas sonoras criando uma vibração que causa uma variação na pressão do líquido gerando a cavitação (SANTOS, 2009). A extração por banho de ultrassom apresenta algumas vantagens como melhor distribuição da energia na amostra, não requer adaptações especiais e baixo custo na análise (LEITE, 2015).

A extração por fluido supercrítico (EFS) é o processo de separação de um componente de outro (a matriz) usando-se fluido supercrítico como solvente. A EFS é geralmente mais rápida em comparação com extrações com solventes comuns e não poluente quando usa o CO₂ como fluido supercrítico (CAVALCANTI; VEGGI; MEIRELES, 2011). Este método apresenta como vantagem menor ocorrência de degradação térmica dos compostos extraídos, menor tempo gasto com a remoção de solventes, não utiliza solventes orgânicos e a possibilidade de ajustes nas variáveis do processo. Entretanto, as desvantagens são que o analito deve ser solúvel no fluido supercrítico utilizado, e o alto custo do equipamento utilizado (FILIPPIS, 2001).

A extração por soxhlet envolve o método de extração líquido-sólido, sendo um processo que funciona de forma contínua. A eficiência deste método depende da natureza do material a ser extraído e de outras propriedades como: polaridade do solvente, ligação dos lipídeos com outros componentes, circulação do solvente através da amostra, tamanho das partículas, umidade da amostra, velocidade de refluxo e quantidade relativa de solvente (BRUM, 2004). Algumas vantagens que podem ser destacadas para a extração por soxhlet é que a amostra não fica em contato direto com o solvente em ebulição; o processo de extração é contínuo; não é necessário filtrar a amostra após o término da extração, devido ao uso do cartucho de celulose durante todo o procedimento, dentre outros (HAWTHORNE et al., 2000). Entre as desvantagens da extração por soxhlet estão o longo tempo e o volume de solvente necessário para a extração (CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998).

2.5.2 Matriz líquida

Entre os métodos utilizados para se extrair compostos orgânicos de matrizes líquidas, a extração líquido-líquido (ELL) (RAO et al., 2016; XING et al., 2016) e a extração em fase sólida – *solid phase extraction* (SPE) (CAVALCANTE, 2007; DITTMAR et al., 2008) são amplamente empregados.

A ELL ocorre a partir da partição da amostra entre duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa). A eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações que serão feitas (XING et al., 2016). A ELL é um

método simples, rápido e de custos muito baixos, podendo utilizar diversos solventes, obtendo-se assim, uma ampla faixa de solubilidade. Por outro lado, este método apresenta algumas desvantagens, tais como: o solvente orgânico pode extrair parcialmente amostras com afinidade pela água, são necessários grandes volumes de amostra, toxicidade de alguns solventes orgânicos e a formação de emulsões durante a extração (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

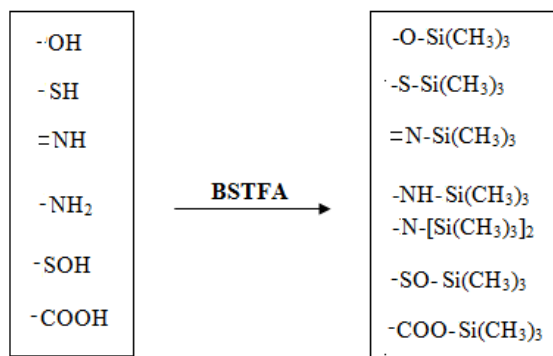
O procedimento de SPE é um método muito utilizado para a extração de compostos semi-voláteis e não voláteis de amostras líquidas, podendo ser usado também em amostras sólidas pré-extraídas com solvente. Geralmente na extração SPE são utilizados cartuchos em forma de seringa. Esses cartuchos são recheados com sorventes que se baseiam em grupos orgânicos como C18, C8, C2, cicloexil, fenil, cianopropil, aminopropil, ligados quimicamente à sílica. Outros tipos de sorventes incluem as fases poliméricas, como o metacrilato e o copolímero poliestireno divinilbenzeno (JARDIM, 2010). Algumas das vantagens da extração em fase sólida são menor consumo de solvente orgânico, não ocorre formação de emulsões, maiores porcentagens de recuperação do analito, volumes reduzidos de resíduos tóxicos e disponibilidade comercial de muitos equipamentos e sorventes para SPE (ISLAM et al., 2016).

2.6 O uso da derivatização para a análise de compostos orgânicos não voláteis

Em relação à identificação de compostos orgânicos não voláteis por cromatografia em fase gasosa, em que é separado na análise preferencialmente compostos gasosos voláteis e termicamente estáveis, faz-se necessário uma adequação da amostra capaz de aumentar a volatilidade dos compostos orgânicos presentes (BONATO, 2014). A derivatização da amostra é um procedimento comumente feito em amostras a serem analisadas por GC-MS. As reações de derivatização permitem a modificação de grupos funcionais da molécula, aumentando a sua volatilidade, diminuindo a polaridade e melhorando a sua estabilidade, aumentando assim a eficiência cromatográfica da análise (SCHUMMER et al., 2009). Alguns exemplos de reações de derivatização comumente utilizadas são a alquilação, esterificação e sililação.

Nas reações de sililação, moléculas polares que contém o hidrogênio mais instável de ácidos, álcoois, aminas, amidas ou cetonas e aldeídos é substituído pelo grupo trimetilsilil (TMS) (PESSOA, 2012). Os grupos funcionais passíveis de sililação e os seus produtos estão apresentados na Figura 2.

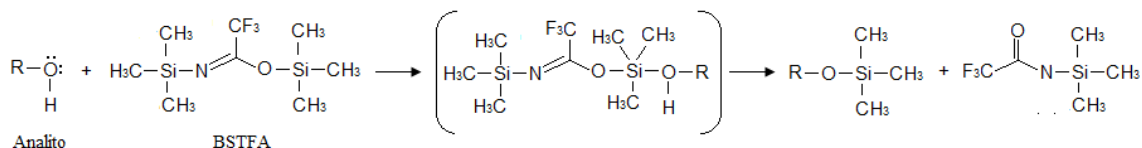
Figura 2. Grupos funcionais passíveis de serem derivatizados nas reações de sililação utilizando o agente derivatizante BSTFA.



Para que a reação de sililação ocorra é necessário o controle da temperatura e tempo, pois a redução dos mesmos pode diminuir significativamente a concentração dos produtos formados (PAIVA, 2013).

Entre os compostos sililantes mais utilizados, o agente derivatizante *N,O*-Bis-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) é amplamente empregado na derivatização de amostras (FARAJZADEH; NOURI; KRORRAM, 2014). O mecanismo da reação de derivatização utilizando o BSTFA pode ser observado na Figura 3. A reação envolve a substituição do hidrogênio por um grupo trimetilsilil, ocorrendo uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) (PINTO, 2015).

Figura 3. Mecanismo de derivatização utilizando o agente derivatizante BSTFA.



3 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar os principais compostos orgânicos não voláteis presentes no carvão hidrotérmico e na água de processo, obtidos por meio da carbonização hidrotérmica do bagaço de cana e vinhaça.

3.1 Objetivos específicos

- a) Fazer um *screening* inicial dos principais compostos orgânicos presentes em amostras de água de processo e de carvão hidrotérmico produzidas a partir da CHT da mistura bagaço de cana e vinhaça sob diferentes condições de temperatura, tempo de reação e

- porcentagem de ácido adicionado, utilizando espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS);
- b) Tratar os dados obtidos por ESI-MS para o carvão hidrotérmico e água de processo, avaliando as principais classes de compostos orgânicos presentes por meio de gráficos de van Krevelen e *Double Bond Equivalent* (DBE);
 - c) Utilizar planejamento experimental para avaliar as melhores condições de extração e análise dos compostos orgânicos não voláteis presentes na água de processo e no carvão hidrotérmico;
 - d) Caracterizar os compostos orgânicos não voláteis presentes no CH e na AP produzidos a partir da CHT de bagaço de cana e vinhaça, avaliando o uso da biomassa, a influência da adição de H_3PO_4 e o uso de diferentes condições reacionais, por GC-MS.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e reagentes

Todos os solventes utilizados no trabalho são de grau analítico cromatográfico sendo os solventes, acetona (J. T. Baker), metanol (J. T. Baker), n-Hexano 95% (Tedia) os mais empregados no trabalho. O sulfato de sódio anidro (Sigma-Aldrich) utilizado nos procedimentos foi previamente seco em forno mufla por 4 horas a 400 °C e armazenado em dessecador. Todos os materiais de vidro foram previamente descontaminados sendo lavados com solução de Extran 5% (v/v) em água corrente e posteriormente enxaguados com água deionizada. Em seguida, calcinaram-se as vidrarias em forno mufla (Marconi, MA385) a 400 °C durante seis horas (exceto os materiais volumétricos). Após as etapas de limpeza, acondicionou-se a vidraria em local apropriado, envolta em papel alumínio e manuseada apenas com o uso de luvas de polietileno para evitar contaminações.

4.2 Obtenção do bagaço de cana e vinhaça

As amostras de vinhaça e bagaço de cana foram cedidas por uma indústria sucroenergética da região de São José do Rio Preto. O bagaço de cana foi seco em temperatura ambiente, triturado em triturador forrageiro (Trapp, TRF400), homogeneizado e peneirado em malha de 0,5 mm (Granutest). A vinhaça concentrada foi coletada em galões plásticos de 20L, armazenada em freezer a -15 °C e antes do seu uso, a vinhaça foi descongelada e homogeneizada por agitação manual.

4.3 Análise do carvão hidrotérmico e da água de processo utilizando espectrometria de massas (MS) com ionização por *electrospray* (ESI)

Um *screening* inicial dos principais compostos orgânicos presentes nas amostras de carvão hidrotérmico e água de processo foi feito utilizando um espectrômetro de massas com ionização por *electrospray* (Q-Exactive, Thermo Scientific) instalado no laboratório Thomson de espectrometria de massas na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), sob a responsabilidade do Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin.

4.3.1 Extração dos compostos orgânicos nas amostras de carvão hidrotérmico

Foram utilizadas seis amostras de carvão hidrotérmico, previamente preparadas pelo grupo de pesquisa (MELO et al., 2017), sob diferentes condições de temperatura, tempo de reação e porcentagem de ácido adicionado, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Condições de temperatura, tempo de reação e porcentagem de ácido utilizada nas reações de CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça.

	Temperatura (°C)	Tempo de reação (horas)	% Ácido (v/v)
Reação 1	180	13	1,0
Reação 2	180	40	1,0
Reação 3	180	13	4,0
Reação 4	230	13	4,0
Reação 5	230	40	1,0
Reação 6	230	40	4,0

As extrações nas amostras de carvão hidrotérmico foram feitas utilizando como solventes: metanol, metanol/tolueno (1:1) e metanol/H₂O (1:1). Uma massa de 2 mg de carvão hidrotérmico foi adicionada em 2 mL de solvente em tubos eppendorfs. As amostras foram submetidas a banho de ultrassom por 1 hora e o sobrenadante injetado diretamente no equipamento.

4.3.2 Extração dos compostos orgânicos nas amostras de água de processo

Foram utilizadas seis amostras de água de processo previamente preparadas pelo grupo de pesquisa em diferentes condições de temperatura, tempo de reação e porcentagem de ácido, como já descritas para o carvão hidrotérmico (Tabela 1).

As extrações nas amostras de água de processo foram feitas em duplicata, sendo que em uma das amostras foi adicionado 5 mg de resina de troca catiônica Dowex (50WX8) para avaliar se os cátions presentes nas amostras de água de processo têm alguma influência na análise. Uma alíquota de 200 µL de cada amostra de água de processo foi diluída em

2 mL do solvente metanol/H₂O (1:1) e mantida em repouso por 5 minutos. A massa de resina utilizada e o tempo de equilíbrio para a remoção dos cátions foram estudados previamente.

4.3.3 Obtenção dos espectros de massas utilizando ESI-MS

Os espectros de massas foram obtidos num espectrômetro de massas com ionização por electrospray (ESI-MS) Orbitrap Q-Exactive (Thermo Fischer Scientific) com resolução de massa de 140000-400. Para a obtenção dos espectros de massas, infundiu-se a amostra extraída como descrito nos itens anteriores, diretamente na fonte de ionização por meio de uma microseringa (Hamilton, 500 µL), num fluxo de 3 µL/min. Foram utilizadas as seguintes condições: voltagem do electrospray de 3.4 kV; S-Lens: 50; temperatura do capilar (280 °C). O monitoramento da reação foi no modo positivo, com varredura na faixa de 50-750 m/z.

4.4 Análise de carvão hidrotérmico e água de processo por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)

Primeiramente foi selecionada uma reação de CHT dentre as reações apresentadas na Tabela 1 para adaptar os métodos de extração dos compostos orgânicos presentes tanto no carvão hidrotérmico quanto na água de processo. Foi utilizado um planejamento fatorial completo nos estudos de extração dos compostos orgânicos de modo a otimizar os experimentos. Uma vez encontrada as melhores condições de extração para ambas as amostras de carvão hidrotérmico e água de processo, novas CHT foram conduzidas variando o uso das biomassas a fim de compreender os principais compostos orgânicos que são provenientes do bagaço de cana, da vinhaça, da mistura das duas biomassas e o efeito do uso do ácido no processo.

4.4.1 Preparo do carvão hidrotérmico e água de processo para adaptação dos métodos de extração

Foi escolhida a reação 4 da Tabela 1 (temperatura de 230 °C, tempo de reação de 13h e 4% de ácido) para iniciar as carbonizações a fim de primeiramente adaptar o melhor método de extração para posteriormente aplicá-lo para as demais reações.

O reator utilizado nas reações de carbonização hidrotérmica constitui de um copo de teflon com volume total de 600 mL, o qual é acondicionado posteriormente dentro de um reator de aço inoxidável (Figura 4). Por medidas de segurança, o reator foi preenchido com um volume final de 400 mL levando em conta o uso de apenas 2/3 do volume total do reator.

A reação foi conduzida utilizando 19,2 g de bagaço de cana, 384 mL de vinhaça e 16 mL de H_3PO_4 concentrado. Após a mistura da vinhaça, do ácido e do bagaço de cana, o pH foi medido. O reator de aço inoxidável foi então colocado no forno mufla (Marconi, MA385) e submetido à rampa de aquecimento não controlada até a temperatura desejada e mantido pelo tempo necessário. Ao final da reação, o reator foi retirado e resfriado na capela até atingir temperatura ambiente. Após abertura do reator, o pH foi novamente medido. A mistura de carvão hidrotérmico e água de processo foi separada por filtração utilizando papel filtro qualitativo. O volume de água de processo produzido foi anotado e uma alíquota da amostra de água de processo foi coletada e o pH foi medido. A amostra de água de processo foi armazenada em frascos de vidro âmbar em geladeira. O carvão hidrotérmico separado foi para secagem em dessecador. Após a secagem do carvão hidrotérmico este foi homogeneizado em gral com pistilo, pesado sua massa e armazenado em frascos de vidro âmbar em geladeira. Este procedimento foi realizado 6 vezes até obter a massa de carvão hidrotérmico e o volume de água de processo necessário para as extrações e análises.

Figura 4. Foto do copo de teflon e do reator de aço utilizado na carbonização hidrotérmica feita em forno mufla.



4.4.2 Extração dos compostos orgânicos não voláteis no carvão hidrotérmico

A extração dos compostos orgânicos não voláteis presentes no carvão hidrotérmico foi feita utilizando o método de extração líquido-sólido por soxhlet, baseado no método da Environmental Protection Agency (EPA) 3540C (EPA, 1996). Este método foi escolhido devido a sua alta eficiência em extrair compostos orgânicos semi-voláteis e não voláteis de matrizes sólidas e com grande complexidade, como o carvão hidrotérmico. Neste tipo de extração é possível variar o uso de alguns parâmetros como: massa da amostra, tempo de extração e o uso de diferentes solventes ou uma combinação entre os mesmos.

Com o objetivo de obter a melhor condição de extração dos compostos orgânicos não voláteis nas amostras de carvão hidrotérmico foi aplicado um planejamento experimental do tipo fatorial completo, sendo composto por 2^3 (3 variáveis sob 2 níveis) mais um ponto central. O planejamento permite, a partir de um número reduzido de experimentos, escolher a melhor condição de extração, otimizando o tempo e o consumo de reagentes no laboratório. Foi utilizado o software Minitab versão 17 para a montagem do planejamento experimental, totalizando 9 condições de extrações. Na Tabela 2 estão apresentadas as 9 condições nas quais cada uma das extrações foi conduzida na amostra de carvão hidrotérmico.

Tabela 2. Planejamento experimental com as condições de extração dos compostos orgânicos não voláteis na amostra de carvão hidrotérmico.

Planejamento	Solvente	Massa de carvão hidrotérmico (g)	Tempo (horas)
1	Acetona	0,25	8
2	Hexano	0,25	8
3	Acetona	0,25	16
4	Hexano	0,25	16
5	Acetona	1,00	8
6	Hexano	1,00	8
7	Acetona	1,00	16
8	Hexano	1,00	16
9	Acetona/Hexano	0,50	12

As extrações foram feitas em ordem aleatória de acordo com o planejamento experimental proposto. De modo geral, a extração foi feita primeiramente transferindo-se para o balão de destilação o solvente (200 mL), sendo que, para a extração 9 utilizou-se a proporção (1:1) de solvente, o qual foi mantido em uma manta aquecedora a temperatura de aproximadamente 60 °C. A massa de carvão hidrotérmico foi transferida para um cartucho extrator de celulose timble, e, em seguida, adicionou-se 1,00 g de sulfato de sódio anidro. O sistema foi mantido em capela de acordo com o tempo de extração proposto em cada ordem do planejamento. Após a extração, o extrato obtido foi concentrado em rotaevaporador (Fisatom 802) até atingir um volume de aproximadamente 10 mL. O extrato concentrado foi transferido para uma coluna de vidro de 25 cm de altura empacotada com 10 cm de sulfato de sódio anidro como etapa de limpeza e, em seguida, foram passados pela coluna 50 mL do solvente utilizado na extração para eluição. O extrato purificado foi recolhido e concentrado

novamente em rotaevaporador até obter-se um volume de aproximadamente 3 mL. Os extratos foram acondicionados em vials de 1,5 mL e armazenados em freezer a -15 °C. Os extratos foram descongelados em geladeira e posteriormente submetidos à análise por GC-MS.

4.4.3 Otimização da derivatização no extrato obtido do carvão hidrotérmico

Após definida a melhor condição de extração dos compostos orgânicos não voláteis no carvão hidrotérmico, a derivatização também foi otimizada. Inicialmente no processo de derivatização foram avaliados alguns parâmetros como: volume de amostra (50 µL-150 µL), tempo de reação (30 min.-120 min.) e temperatura de reação (60 °C – 80 °C), mantendo o volume do agente derivatizante N,O-Bis(trimethylsilyl) acetamide 99% (BSTFA, Sigma-Aldrich) fixo em 100 µL. Também foi realizada a análise da ausência do meio reacional, sendo que a amostra de carvão hidrotérmico (150 µL), foi completamente evaporada sob fluxo de nitrogênio (N₂) 99,9% e posteriormente, adicionado o reagente de derivatização (100 µL).

Após otimizadas as condições analíticas no processo de derivatização, adotou-se o seguinte procedimento: em um vial adicionou-se 150 µL da amostra de carvão hidrotérmico extraída e secou-se sob fluxo de nitrogênio em temperatura ambiente. Após a completa secagem da amostra foi acrescentado ao vial 100 µL do agente derivatizante BSTFA, sendo aquecido em estufa a temperatura de 80 °C por 30 minutos. Em seguida a amostra foi submetida à análise por GC-MS.

4.4.4 Análise e identificação dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico

As condições cromatográficas foram baseadas em métodos publicados na literatura científica (GUIOTOKU et al., 2012; LU et al., 2013; POERSCHMANN et al., 2013, 2015). Alguns testes foram realizados variando o modo de injeção, fluxo do gás de arraste e a programação da temperatura do forno, com o objetivo de otimizar as condições para análise dos compostos em estudo na amostra de carvão hidrotérmico.

Após a escolha da melhor condição cromatográfica, os extratos obtidos a partir da amostra de carvão hidrotérmico foram submetidos à análise por GC-MS, em um cromatógrafo a gás (Agilent, 7890A) com espectrômetro de massas (Agilent, 5975C), utilizando uma coluna HP-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O método cromatográfico utilizado teve as seguintes condições selecionadas:

- Modo de injeção: splitless

- Gás de arraste: Hélio (fluxo de 0,5 mL/min)
- Temperatura do injetor: 280 °C
- Programação da temperatura do forno: 40 °C por 4 min, 5 °C/min até 180 °C e 5 °C/min até 280 °C por 10 min.
- Tempo total da corrida: 62 minutos

O espectrômetro de massas foi operado nas seguintes condições:

- Modo de operação: *scan* (30 a 500 *m/z*)
- Temperatura da fonte de ionização: 230 °C

A análise e interpretação dos espectros de massas obtidos foram realizadas por meio de uma identificação qualitativa utilizando a biblioteca NIST 2009 mediante a fragmentação espectrométrica de massas conhecidas e uma série de padrões autênticos, para os picos com área maior que 0,1%. Foi feita também uma análise semi-quantitativa para os compostos identificados, a partir da normalização da área para cada pico analisado.

4.4.5 Extração dos compostos orgânicos não voláteis na água de processo

A extração dos compostos orgânicos não voláteis presentes na amostra de água de processo foi feita utilizando o método de extração em fase sólida (SPE), de acordo com o método proposto pela Environmental Protection Agency (EPA) 3535A (EPA, 1998). Os cartuchos empregados na extração foram os SPE STRACTA SDBL (Phenomenex, USA / 500 mg, 6 mL). A escolha do uso da SPE foi devido à rapidez e sensibilidade da técnica, permitindo a extração dos analitos contidos em uma matriz aquosa.

Inicialmente no processo de extração dos compostos orgânicos não voláteis nas amostras de água de processo foi avaliado o volume de amostra necessário, devido ao fato de que volumes maiores de amostra numa determinada massa de adsorvente podem saturar os sítios ativos do cartucho. Assim, volumes de 5 mL, 7 mL e 10 mL de amostra de água de processo foi adicionado aos cartuchos, com o objetivo de escolher o melhor volume de amostra para extração.

A extração foi realizada acoplando-se o cartucho em um sistema de vácuo, tipo Manifold (Agilent, Vac Elut 12). Inicialmente o condicionamento do cartucho foi feito com a passagem de 4 mL de metanol, seguido da adição de 6 mL de metanol mantendo-se overnight. Em seguida adicionou-se 8 mL água deionizada, seguido de 4 mL de metanol e ao final 2 mL de água acidificada (pH=2) com HCl 0,1 M. Após o condicionamento do cartucho, foi percolado 7 mL da amostra de água de processo, seguida pela passagem de 4 mL de HCl

0,1 M. Ao final os cartuchos foram secos por 30 minutos sob fluxo de nitrogênio (99,9%). A eluição do extrato retido no cartucho foi conduzida por meio da passagem de aproximadamente 30 mL de metanol. Em seguida o extrato eluído foi concentrado em rotaevaporador até obter-se aproximadamente 3 mL. O extrato foi acondicionado em vials de 1,5 mL e armazenado em freezer a -15 °C.

4.4.6 Otimização do processo de derivatização no extrato obtido da água de processo

Após definida a melhor condição de extração dos compostos orgânicos não voláteis nas amostras de água de processo foi feita a derivatização das amostras.

Com o objetivo de obter a melhor condição de derivatização nas amostras foi aplicado um planejamento experimental do tipo fatorial completo, sendo compostos por 2^3 mais um ponto central. Os parâmetros avaliados foram: volume de amostra, temperatura da reação e tempo de reação. O software utilizado durante o estudo foi o Minitab versão 17 totalizando 9 condições de derivatização. O planejamento experimental gerado pelo software pode ser visualizado na Tabela 3.

Tabela 3. Condições de reação utilizadas no planejamento experimental aplicado na derivatização dos compostos orgânicos não voláteis presentes no extrato obtido da água de processo.

Planejamento	Tempo de reação (min.)	Volume de amostra (µL)	Temperatura (°C)
1	30	50	60
2	120	50	60
3	30	150	60
4	120	150	60
5	30	50	80
6	120	50	80
7	30	150	80
8	120	150	80
9	75	100	70

As reações foram feitas em ordem aleatória de acordo com o planejamento experimental proposto. Para a derivatização dos compostos orgânicos não voláteis presentes nas amostras de água de processo, o agente derivatizante utilizado foi o N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamide (BSTFA, Sigma). O volume de BSTFA utilizado foi fixado sempre em 100 µL. O volume de amostra de água de processo extraída foi transferido para o vial e seco sob fluxo de nitrogênio em temperatura ambiente. Após a completa secagem da amostra, foi acrescentado ao vial 100 µL do agente derivatizante BSTFA, sendo em seguida

aquecido em estufa na temperatura e o tempo estabelecido no planejamento experimental (Tabela 3). Em seguida a amostra foi submetida à análise por GC-MS.

4.4.7 Análise e identificação dos compostos orgânicos na água de processo

As condições cromatográficas foram baseadas em métodos publicados na literatura científica (WANG; LIN; SONG, 2012; DÉNIEL et al., 2016; FU et al., 2016). Foram realizados vários testes visando otimizar as condições de análise dos compostos em estudo, uma vez que não existe um método padronizado. Sendo assim, variou-se o modo de injeção, fluxo do gás de arraste e a programação da temperatura do forno, com o objetivo de obter-se uma maior separação dos picos e melhor resolução dos cromatogramas.

Após a escolha da melhor condição cromatográfica as amostras de água de processo extraídas foram submetidas à análise por GC-MS, em um cromatógrafo a gás (Agilent, 7890A) com espectrômetro de massas (Agilent, 5975C), utilizando uma coluna HP-5ms (30 m x 0,25 mm x) revestida por uma fase estacionária de 0,25 µm de espessura, composta por 5% de fenil e 95% de metilpolisiloxano. O método cromatográfico utilizado teve as seguintes condições selecionadas:

- Modo de injeção: splitless
- Gás de arraste: Hélio (fluxo de 0,5 mL/min)
- Temperatura do injetor: 280 °C
- Programação da temperatura do forno: 40 °C por 4 min, 5 °C/min até 180 °C e 4 °C/min até 280 °C por 10 min.
- Tempo total da corrida: 67 minutos

O espectrômetro de massas foi operado nas seguintes condições:

- Modo de operação: *scan* (30 a 500 *m/z*)
- Temperatura da fonte de ionização: 230 °C

A análise e interpretação dos espectros de massas obtidos foi realizada por meio de uma identificação qualitativa utilizando a biblioteca NIST 2009 mediante a fragmentação espectrométrica de massa conhecidas e uma série de padrões autênticos, para os picos com área maior que 0,1%.

4.4.8 Preparo do carvão hidrotérmico e água de processo variando o uso das biomassas

Foram conduzidas reações de CHT variando o uso das biomassas e a presença ou não do ácido no processo, a fim de conhecer os principais compostos orgânicos que são

provenientes do bagaço de cana, ou da vinhaça e como a mistura das biomassas é influenciada pela adição do ácido. Desta maneira, busca-se tanto encontrar alguns compostos marcadores de cada biomassa utilizada, a composição da mistura das biomassas e como o uso de ácido atua no processo de CHT. As reações de CHT foram feitas de acordo com a massa de bagaço de cana e os volumes de vinhaça e ácido apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Biomassas utilizadas, massa de bagaço de cana e volume de vinhaça, ácido e água utilizada para conduzir as reações de CHT.

Biomassa	Massa de Bagaço de cana (g)	Volume de Vinhaça (mL)	Volume de H ₃ PO ₄ (mL)	Volume de H ₂ O (mL)
Vinhaça	-	400	-	-
Bagaço/H ₂ O	20,0	-	-	400
Bagaço/Vinhaça	20,0	400	-	-
Vinhaça/Ácido	-	384	16	-
Bagaço/H ₂ O/Ácido	19,2	-	16	384
Bagaço/Vinhaça/Ácido	19,2	384	16	-
Bagaço/Vinhaça/Ácido	19,2	384	16	-

(-) não adicionada à reação

O preparo do carvão hidrotérmico e da água de processo das reações apresentadas na Tabela 4 seguiram o mesmo procedimento previamente descrito no item 4.4.1. A temperatura e o tempo de reação foram mantidos as mesmas em todas as reações, 230 °C e 13h. A separação e o armazenamento do carvão hidrotérmico e da água de processo também seguiram os procedimentos já descritos no item 4.4.1, sendo que, as amostras de carvão hidrotérmico foram lavadas com água destilada até pH constante.

As amostras de carvão hidrotérmico e água de processo foram posteriormente submetidas aos métodos de extração e derivatização já adaptados para as melhores condições e analisados por GC-MS.

Com o objetivo de identificar possíveis interferentes durante a análise dos compostos orgânicos foram conduzidas duas novas reações de CHT utilizando 400 mL de água destilada e 384 mL água destilada e 16 mL de ácido fosfórico, empregando as mesmas condições de reação e análise por GC-MS citada acima.

4.4.9 Preparo do carvão hidrotérmico e da água de processo variando as condições de reação

Foram conduzidas reações de CHT variando as condições de reação: temperatura, tempo de reação e porcentagem de ácido do meio reacional. O principal objetivo neste caso é avaliar as diferenças geradas a partir da mudança de temperatura de reação, do tempo de

reação e da quantidade de ácido adicionado ao sistema, identificando os principais compostos orgânicos não voláteis presentes no carvão hidrotérmico e na água de processo.

As reações de CHT foram feitas de acordo com a massa de bagaço de cana e os volumes de vinhaça e ácido apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Massa de bagaço de cana, volume de vinhaça e de ácido utilizados no processo de CHT da mistura de bagaço de cana e vinhaça variando as condições reacionais temperatura, tempo de reação e porcentagem de ácido adicionado.

Reações	Massa de Bagaço de cana (g)	Volume de Vinhaça (mL)	Volume de H ₃ PO ₄ (mL)
180°C – 13h – 1%	19,8	396	4
180°C – 40h – 1%	19,8	396	4
180°C – 13h – 4%	19,2	386	16
230°C – 13h – 4%	19,2	384	16
230°C – 40h – 1%	19,8	396	4
230°C – 40h – 4%	19,2	384	16

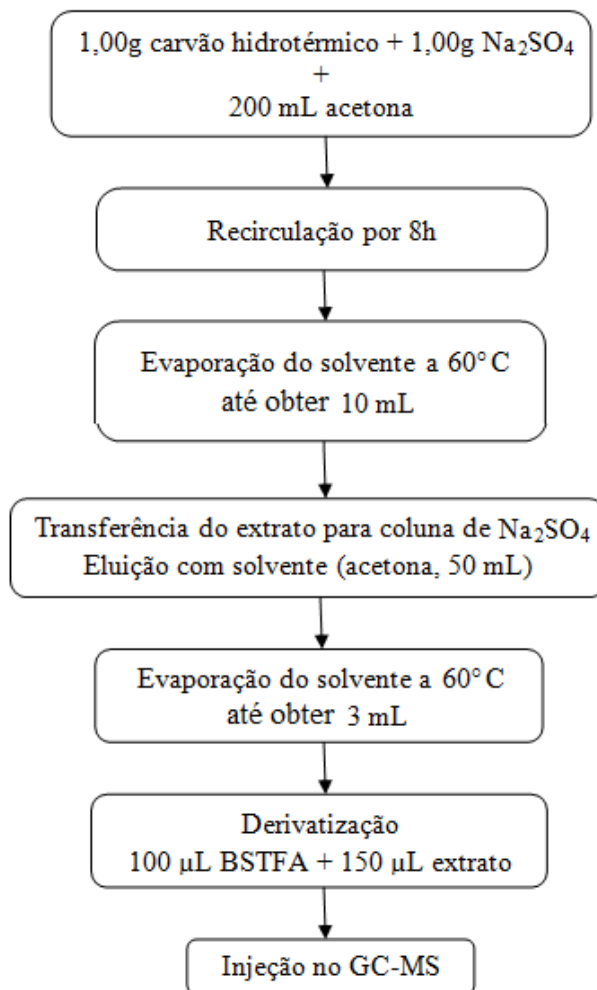
O preparo, a separação e o armazenamento do carvão hidrotérmico e da água de processo seguiram o mesmo procedimento previamente descrito no item 4.4.1, sendo que, as amostras de carvão hidrotérmico foram lavadas com água destilada até pH constante.

As amostras de carvão hidrotérmico e água de processo foram posteriormente submetidas aos métodos de extração e derivatização já adaptados para as melhores condições e analisados por GC-MS.

4.4.10 Extração, derivatização e análise dos compostos orgânicos não voláteis presentes no carvão hidrotérmico

Após otimizadas as condições de extração por soxhlet, derivatização e análise por GC-MS (conforme descrito nos itens 4.4.2, 4.4.3 e 4.4.4), foram aplicados os procedimentos nas melhores condições nas amostras de carvão hidrotérmico produzidas a partir de diferentes biomassas e de diferentes condições reacionais. Também foi feita a extração da amostra de bagaço de cana *in natura* a fim de verificar os compostos orgânicos não voláteis presentes. A Figura 5 apresenta um fluxograma com o procedimento de extração e derivatização adotado para as amostras de bagaço de cana e de carvão hidrotérmico.

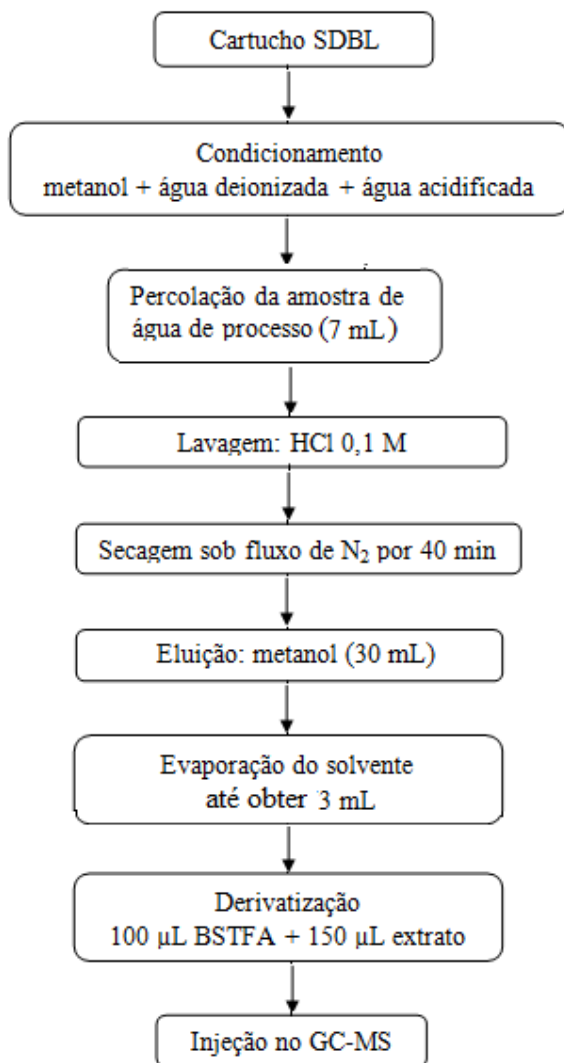
Figura 5. Fluxograma do procedimento de extração por soxhlet e derivatização com BSTFA otimizados, nas amostras de carvão hidrotérmico.



4.4.11 Extração, derivatização e análise dos compostos orgânicos não voláteis presentes na água de processo

Após otimizadas as condições de extração por SPE, derivatização e análise por GC-MS (conforme descrito nos itens 4.4.5, 4.4.6 e 4.4.7) foram aplicados os procedimentos nas melhores condições para as amostras de água de processo produzidas a partir de diferentes biomassas e diferentes condições reacionais. Também foi feita a extração da amostra de vinhaça *in natura* para verificar os compostos orgânicos não voláteis presente. A Figura 6 apresenta um fluxograma com o procedimento de extração e derivatização utilizados nas amostras de vinhaça e de água de processo.

Figura 6. Fluxograma do procedimento de extração por SPE e derivatização otimizados, para as amostras de água de processo.



4.5 Análise de carbono orgânico total (COT) na água de processo

Todas as amostras de água de processo produzidas a partir de diferentes biomassas e diferentes condições reacionais, bem como da amostra de vinhaça *in natura*, foram analisadas quanto à concentração de carbono orgânico total (COT).

As análises foram feitas utilizando um Analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu, TOC-VCSN) previamente calibrado. O analisador de carbono orgânico total possibilita a resposta de três valores de concentração: carbono total (TC), carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico total (COT) em amostras líquidas. O TC é quantificado através da oxidação da matéria orgânica, transformando toda matéria orgânica em dióxido de carbono (CO₂). Na quantificação de IC, a amostra é acidificada com ácido clorídrico convertendo

todos os carbonatos e bicarbonatos a dióxido de carbono. Já a concentração de COT é dada pela diferença entre TC e IC (CLEMENTINO, 2006).

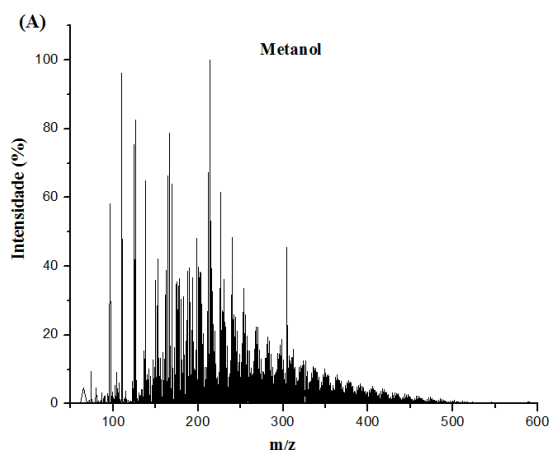
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

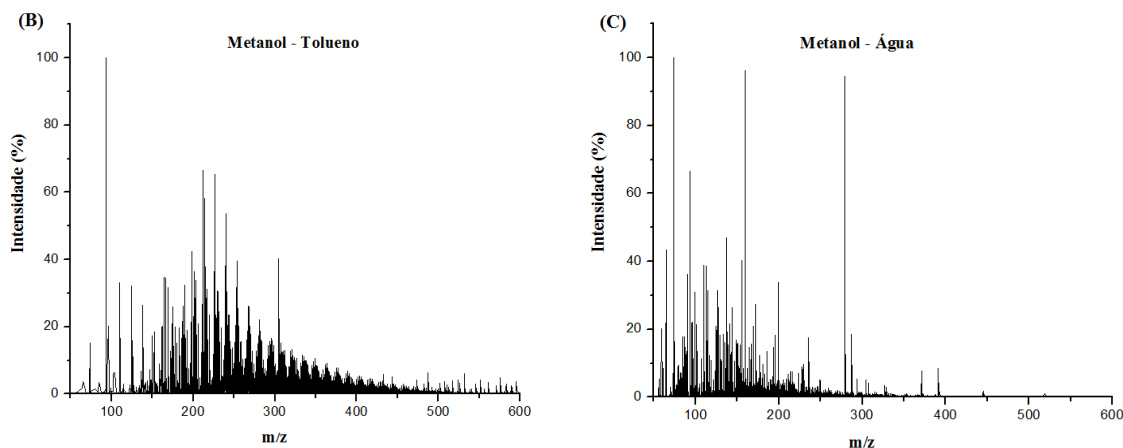
5.1 Análises utilizando ESI-MS nas amostras de carvão hidrotérmico

Foram gerados um total de 18 espectros para as amostras de carvão hidrotérmico obtidas variando as condições experimentais de tempo de reação, temperatura e porcentagem de ácido adicionado (6 amostras) e os solventes utilizados durante a extração (3 solventes). Houve uma variação nos perfis encontrados quanto ao uso dos diferentes solventes (metanol/água, metanol e metanol/tolueno) (Figura 7).

Para as amostras extraídas com a mistura dos solventes metanol/H₂O não foi possível a visualização de uma quantidade expressiva de compostos, sendo identificados cerca de 2990 íons (Figura 7c). Já para as extrações feitas no carvão hidrotérmico utilizando o solvente metanol (Figura 7a) e a mistura dos solventes metanol/tolueno (Figura 7b), uma grande quantidade de compostos foram obtidos nos espectros (cerca de 4250 íons). Poucas diferenças podem ser observadas nos espectros (e também no tratamento dos dados) quanto ao uso de metanol e metanol/tolueno. Sendo assim, optou-se em utilizar para análise os dados obtidos somente com as extrações feitas com o uso do solvente metanol.

Figura 7. Espectros ESI-MS obtidos a partir da extração utilizando os solventes a) metanol, b) metanol/tolueno e c) metanol/água dos compostos orgânicos presentes na amostra de carvão hidrotérmico produzido nas condições de 180 °C-13h-4%.





O software Xcalibur 3.0 (Thermo Scientific, Bremen, Germany) foi utilizado para o primeiro tratamento dos dados obtidos a partir dos espectros. A partir do tratamento inicial, foi possível separar os possíveis compostos presentes nas amostras com intensidade relativa de 0,1 a 100%, para cada relação massa/carga (m/z). Os dados obtidos para o modo positivo do espectro (+) foram exportados e colocados em matrizes (colunas e linhas), utilizando Microsoft Office Excel 2013, o qual permitiu um segundo tratamento dos dados, sendo separados os compostos de acordo com as classes de heteroátomos constituintes.

5.1.1 Distribuição das classes de heteroátomos para as amostras de carvão hidrotérmico

A distribuição das classes de heteroátomos para as 6 amostras de carvão hidrotérmico analisadas por ESI-MS em função da quantidade de heteroátomos identificados estão ilustradas na Figura 8. A distribuição das classes de heteroátomos foi apresentada apenas para as classes com abundância maior que 0,1%. No total, 16 diferentes classes foram identificadas, variando a presença de N, S, O e as quantidades de cada um dos elementos presentes.

A análise da composição química mostrou várias classes de heteroátomos, com predominância de compostos nitrogenados para todas as amostras analisadas. A presença de compostos com enxofre é observada em menor quantidade. Além disso, a presença de compostos nitrogenados e oxigenados também pode ser observada em quantidades expressivas para as amostras de carvão hidrotérmico.

De modo geral, os compostos orgânicos presentes nas amostras de carvão hidrotérmico possuem de um (N) a dois átomos de nitrogênio (N_2), mostrando a incorporação deste elemento nas amostras após serem carbonizadas. Grande quantidade dos compostos

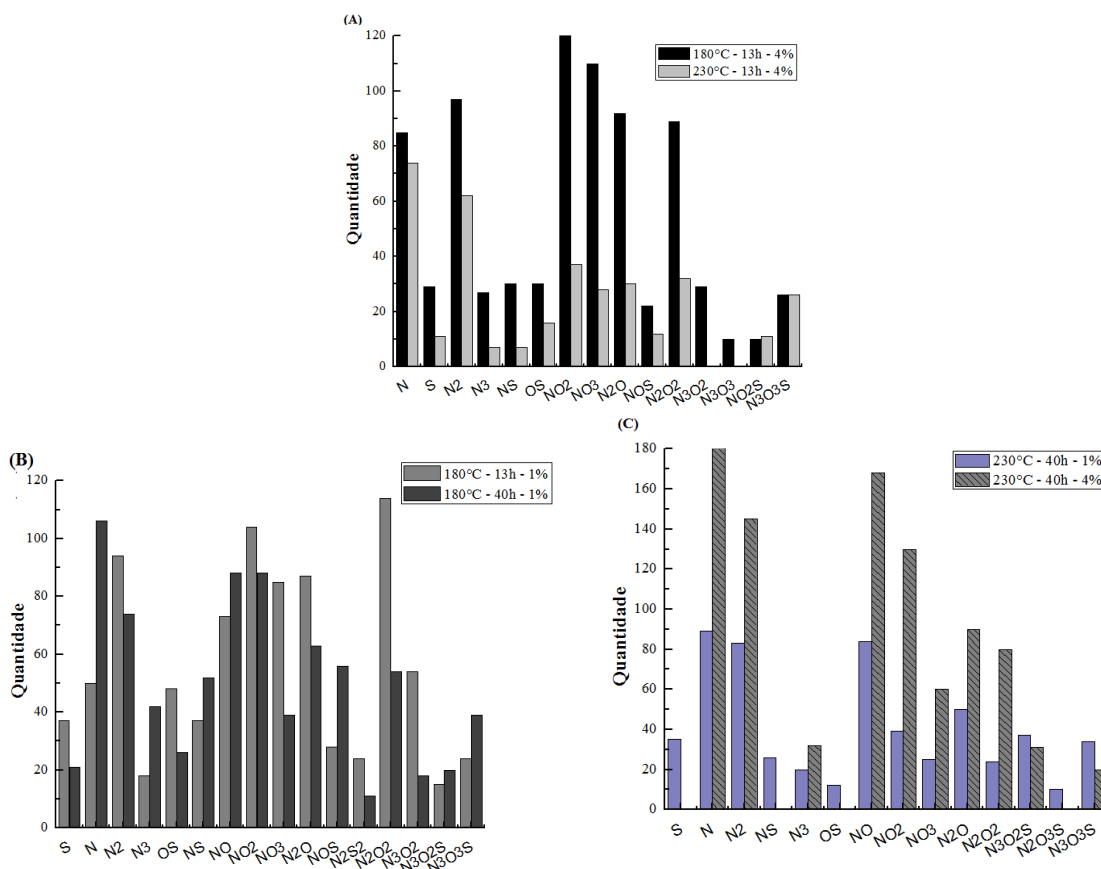
orgânicos nitrogenados possui também átomos de oxigênio que variam de um a três (NO , NO_2 e NO_3 ; e N_2O , N_2O_2), sendo as quantidades dessas classes, quando somadas, superiores aos compostos nitrogenados apenas. A presença de compostos nitrogenados pode ser dada pela função orgânica amina (R_xNH_y) e imina ($\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$), ou amida ($((\text{R}-\text{C}-\text{O})_x\text{NH}_y)$ e imida ($\text{RC}(\text{O})\text{OC}(\text{NR}')\text{R}''$), quando oxigenados. A síntese de aminas, iminas e amidas se dá a partir da alquilação de amônia por um álcool, condensação de aminas por aldeídos e cetonas e desidratação de sais de amônio, respectivamente (BÄHN et al., 2011). A vinhaça é um subproduto bastante rico em nitrogênio, principalmente na forma de amônia e sais de amônio (FERRARESE, 2011), bem como a presença de álcoois, como o próprio etanol, está presente na vinhaça.

O aumento da temperatura de CHT (Figura 8a) promoveu uma redução da quantidade de moléculas com nitrogênio e nitrogênio e oxigênio. A redução na quantidade de compostos nitrogenados foi de cerca de 15% para a classe de N e 30% para a classe de N_2 . Enquanto as reduções observadas para os compostos nitrogenados e oxigenados (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O e N_2O_2) estiveram em cerca de 65%. Sabe-se que o processo de CHT envolve muitas reações induzindo a redistribuição dos compostos entre as fases sólidas, líquidas e gasosas. O aumento da temperatura durante a CHT tem mostrado que processos de descarboxilação no material sólido (perda de CO_2) são bastante comuns, independente da biomassa carbonizada (PETERSON et al., 2008; SEVILLA; FUERTES, 2009). As concentrações de nitrogênio total na fase aquosa geralmente aumentam devido à decomposição de compostos orgânicos, ocorrendo sua redução na fase sólida (ZHANG; LIN; ZHAO, 2014). A redução de compostos nitrogenados durante o tratamento hidrotérmico foi relatada por vários autores. Inoue et al., (1997) investigaram o comportamento do nitrogênio durante a liquefação hidrotermal de lodo de esgoto variando a temperatura de 100 a 350 °C. Os autores observaram que em temperaturas acima de 150 °C aproximadamente 60% do nitrogênio se concentrou na água de processo ou na fase gasosa produzida sendo que, o N-orgânico diminuiu com o aumento da temperatura se decompondo a N-NH_4 , enquanto os ácidos carboxílicos foram decompostos em CO_2 ou CO . He; Giannis e Wang (2013) observaram que após a CHT de lodo de esgoto o teor de nitrogênio no carvão hidrotérmico foi de 40%, sendo que 60% foram liberados como gases e na fase líquida. Malaták e Dlabaja (2015) relatam uma redução de 47% na concentração de nitrogênio do carvão hidrotérmico produzido com amostra de farinha de carne e osso em temperatura acima de 200 °C.

O aumento no tempo de reação da CHT de 13 para 40h (Figura 8b) resultou na redução da maioria das classes de compostos nitrogenados e oxigenados presentes na amostra de carvão hidrotérmico, para a classe de N a redução foi de 22% e para as classes de compostos nitrogenados e oxigenados (NO_2 , NO_3 , N_2O , N_2O_2 e N_3O_2) a redução foi de aproximadamente 45%.

Com o aumento da porcentagem de ácido adicionado no meio reacional durante a CHT (Figura 8c), observa-se um aumento de cerca de 50% para a classe de N, 40% para as classes de N_2 e N_3 e aproximadamente 58% para os compostos nitrogenados e oxigenados (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O e N_2O_2). A adição de ácido promove a desidratação de álcoois e também a sua formação a partir de moléculas de alcenos (BRUICE, 2006). A formação de aminas e amidas a partir de álcoois podem ser catalisadas em meio ácido, justificando assim o aumento observado para os compostos nitrogenados e nitrogenados e oxigenados no carvão hidrotérmico produzido na presença de ácido fosfórico (BÄHN et al., 2011).

Figura 8. Distribuição das classes de heteroátomos obtidas nas análises por ESI-MS em função das quantidades de heteroátomos identificados para cada classe nas amostras de carvão hidrotérmico produzidas em diferentes condições de reação. (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado.



5.1.2 Diagrama van Krevelen para as amostras de carvão hidrotérmico

Para auxiliar na visualização e interpretação dos dados adquiridos utilizou-se o diagrama de van Krevelen, permitindo analisar e destacar as diferenças e similaridades existentes nas amostras de carvão hidrotérmico. No diagrama de van Krevelen a composição elementar dos componentes da amostra analisada é visualizada projetando as razões atômicas H/C, O/C, N/C ou S/C em dois ou três eixos. A razão H/C separa os compostos de acordo com seu grau de insaturação e aromatização, enquanto as razões O/C, N/C e S/C os separam de acordo com a quantidade de O, N ou S. Este tipo de diagrama permite propor possíveis mecanismos de reação e, portanto, sobre as propriedades das amostras, como a polaridade e a aromaticidade dos mesmos (HAMMES et al., 2006).

O emprego do diagrama de van Krevelen para o tratamento dos dados gerados a partir de análises utilizando ESI-MS vem sendo utilizado em diversos estudos com o objetivo de uma melhor visualização e interpretação dos dados. Alguns autores têm associado ao diagrama de van Krevelen regiões referentes à classe de compostos com razões H/C e O/C já estabelecidas. Sleighter e Hatcher (2007) em seus estudos indicam zonas típicas no diagrama de van Krevelen como estruturas aromáticas condensadas, hidrocarbonetos insaturados, lipídeos, entre outras, facilitando assim, a visualização e interpretação dos dados.

Com o objetivo de avaliar as mudanças na composição das amostras de carvão hidrotérmico foram construídos diagramas de van Krevelen (Figura 9) indicando zonas típicas para estruturas aromáticas condensadas, hidrocarbonetos insaturados, lipídeos, proteínas, carboidratos e lignina para fins comparativos. Os diagramas foram construídos de maneira a avaliar as diferentes condições utilizadas no processo de CHT, variando a temperatura (Figura 9a), o tempo de reação (Figura 9b) e a porcentagem de ácido adicionado (Figura 9c).

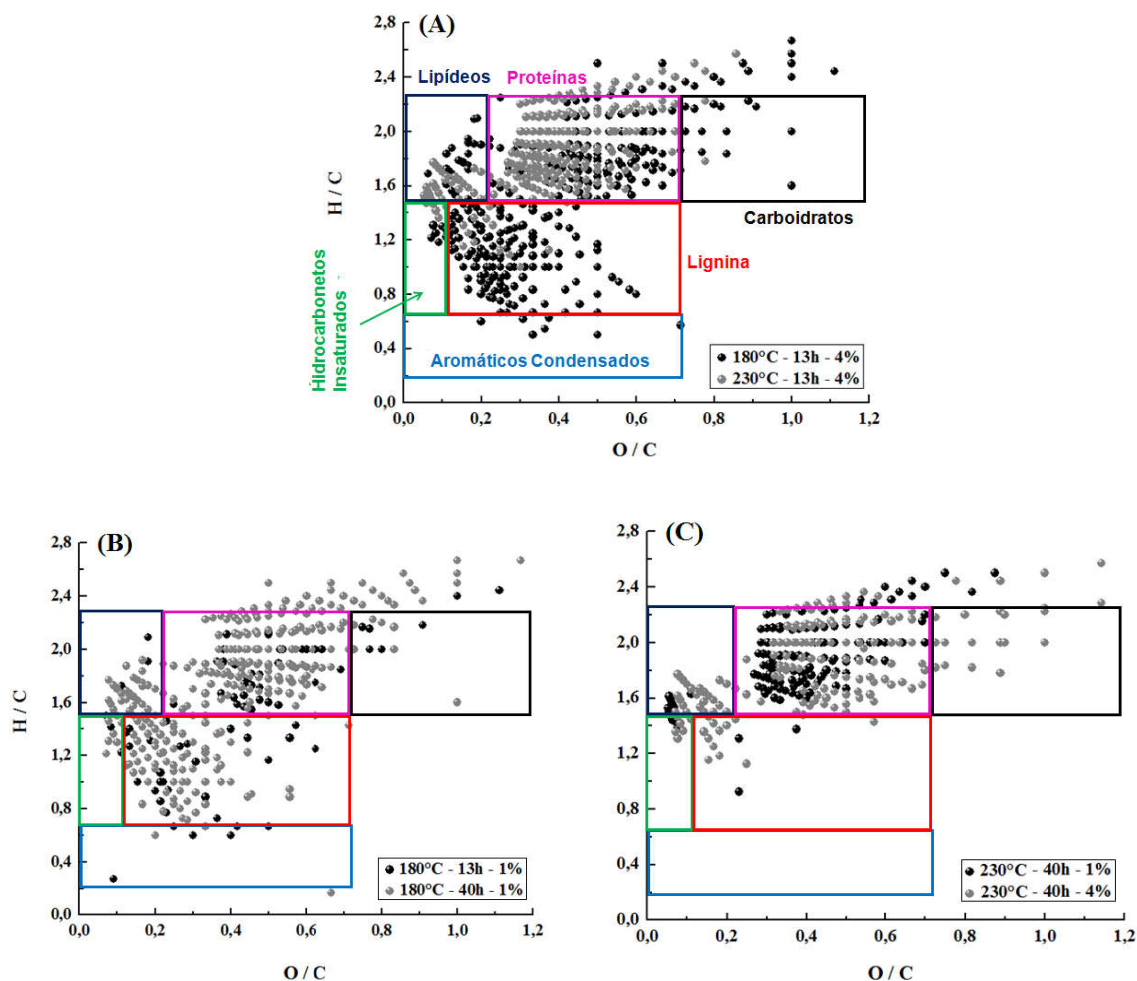
Na Figura 9a, em que a temperatura de reação variou de 180 e 230 °C, foram identificados cerca de 3276 compostos no carvão hidrotérmico produzido a 180 °C e 2340 compostos no carvão hidrotérmico produzido a 230 °C. A distribuição dos compostos no diagrama de van Krevelen mostra que no carvão hidrotérmico produzido a 180 °C, os compostos predominantes são proteínas, carboidratos, lipídeos, compostos com estrutura semelhante à lignina e estruturas aromáticas condensadas. Já os compostos predominantes no carvão hidrotérmico produzido a 230 °C apresentam estruturas semelhantes a proteínas, porém ainda é possível visualizar compostos como lipídeos e semelhantes à lignina em quantidades menores. Desta maneira, pode ser observado que o aumento da temperatura promove a degradação completa de carboidratos e parcial de lignina, promovendo a formação de lipídeos. Ao avaliar as mudanças nas razões H/C e O/C, ocorre uma diminuição da razão O/C

com o aumento da temperatura, o que sugere reações de descarboxilação, com perda de CO_2 , e consequentemente o aumento de H/C, com estruturas ricas em C e H e deficientes em O. A presença de carboidratos no carvão hidrotérmico produzido a 180 °C deve-se possivelmente a degradação da hemicelulose e celulose, deixando como produtos açúcares, como glicolaldeído, levoglucosano (SEVILLA; FUERTES, 2009). Já a degradação da lignina ocorre em temperaturas entre 200 °C a 450 °C (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Diversos autores têm mostrado que a CHT promove reações de descarboxilação e desmetilação no carvão hidrotérmico para uma variedade de biomassas, principalmente influenciado pelo aumento de temperatura, com consequente aromatização do material (FUNKE; ZIEGLER, 2010; MÄKELÄ; BENAVENTE; FULLANA, 2015; GUO et al., 2016). Na CHT da mistura do bagaço de cana e da vinhaça, foi possível verificar também a descarboxilação do material com o aumento da temperatura. Porém a desmetilação, perda de CH_3 , não foi verificada. Ao contrário, observa-se a promoção de estruturas ricas em C e H, como os lipídeos. Isso indica que o aumento da temperatura promove a formação de ácidos graxos no carvão hidrotérmico.

Ao avaliarmos as mudanças na composição do carvão hidrotérmico com o aumento do tempo de reação, Figura 9b, pode-se observar que não houve mudanças relevantes, sendo a distribuição dos compostos no diagrama de van Krevelen bastante parecidas. De modo geral, outros autores já observaram que o tempo é uma variável que pouco influencia a estrutura final do carvão hidrotérmico, após um período de 12h (HOEKMAN; BROCH; ROBBINS, 2011; KONGPANYA; HUSSARO; TEEKASAP, 2014). As maiores transformações no carvão hidrotérmico ocorrem nas primeiras horas da CHT (LU et al., 2013).

O aumento da quantidade de ácido adicionado no meio reacional, Figura 9c, mostrou que compostos como carboidratos (maior razão O/C) podem ser visualizados em quantidades mais expressivas, bem como compostos como lipídeos (maior razão H/C). A adição de ácido ao processo de CHT tem mostrado promover a oxidação e desidratação do material, a depender da força do ácido que é empregado (Silva et al., 2017). A adição de H_2SO_4 promove reações de desidratação transformando álcoois, cíclicos ou não, em alquenos, promovendo a alquilação e aromatização. Já a adição de H_3PO_4 , sendo um ácido fraco, acaba por promover a oxidação de álcoois em ácidos carboxílicos e cetonas (BRUICE, 2006).

Figura 9. Diagrama de van Krevelen para as amostras de carvão hidrotérmico produzidos sob diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado.



5.1.3 Gráfico de DBE versus número de carbono para as amostras de carvão hidrotérmico

Outro meio de avaliar as mudanças de composição das amostras de carvão hidrotérmico é fazendo uso do gráfico de DBE *versus* número de carbono, apresentado em uma tabela de cores de acordo com a quantidade de moléculas de compostos específicos detectados para determinada classe. O valor de número de anéis (aromatização) e número de ligações duplas (alquilação) (do inglês: *double bond equivalent* - DBE) em um composto é calculado de acordo com a Equação 1. Uma molécula com valor de DBE 0 (zero) é completamente hydrogenada, ou seja, quanto maior o valor de DBE, maior será a deficiência em hidrogênio do composto (NASCIMENTO, 2014). Gráficos de DBE ainda são obtidos em função dos elementos constituintes juntamente com C e H, como a presença dos heteroátomos O e N.

$$\text{DBE} = [\text{n}^\circ \text{ de carbonos}] - [\text{n}^\circ \text{ de hidrogênios}/2] + [\text{n}^\circ \text{ de heteroátomos}/2] + 1 \quad \text{Equação 1}$$

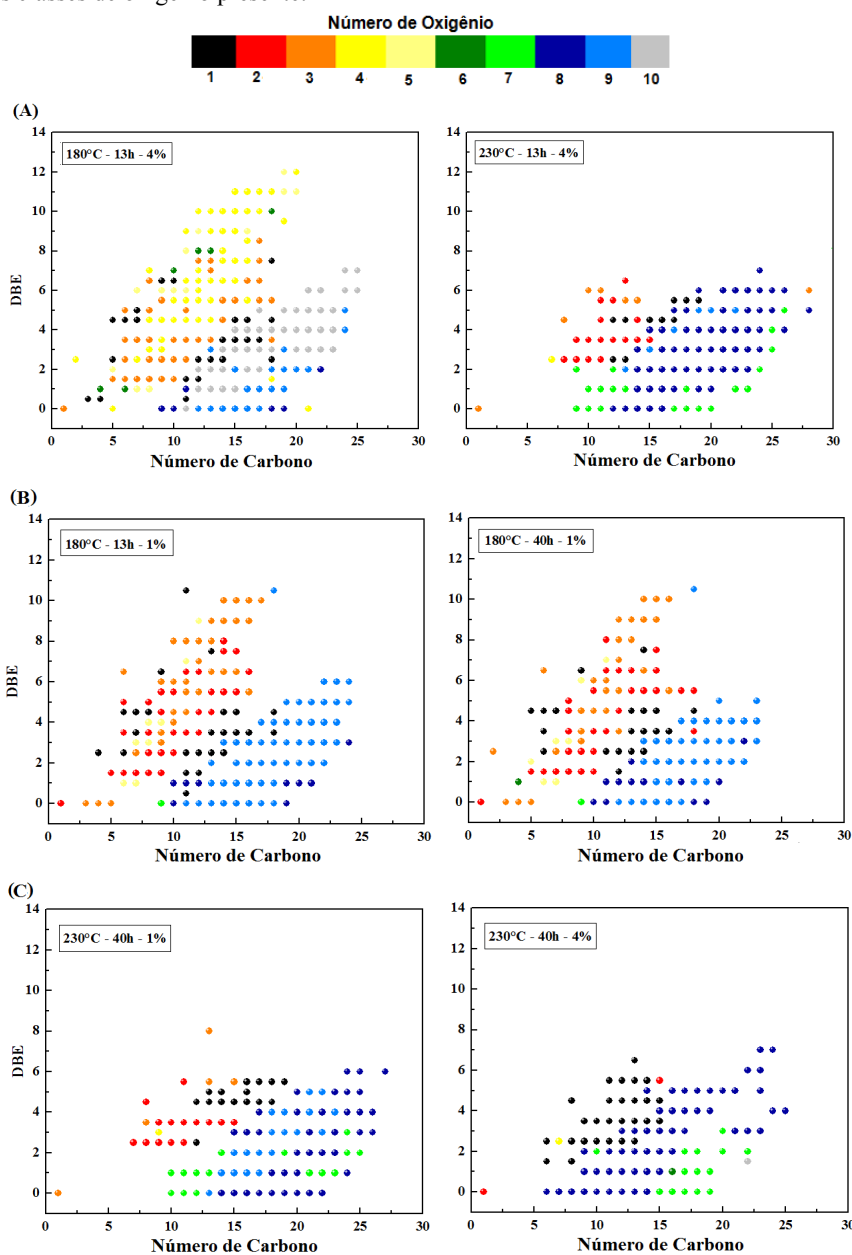
Nas Figuras 10 e 11 estão apresentados os gráficos de DBE *versus* número de carbono obtidos para as amostras de carvão hidrotérmico, considerando a presença dos heteroátomos de O e N, respectivamente. Os gráficos estão separados de acordo com a variável utilizada para a produção do carvão hidrotérmico, sendo em função da (A) temperatura, (B) tempo de reação e (C) quantidade de ácido.

A Figura 10a ilustra os gráficos de DBE *versus* número de carbono com as classes de oxigênio de 1 a 10, sendo possível identificar quais classes foram mais abundantes nas amostras estudadas. No carvão hidrotérmico produzido a 180 °C é possível identificar compostos com valores de DBE que variam de 0-12 contendo de 1-25 carbonos, sendo os compostos com menor número de carbono (C_{5-10}) os que contêm entre 2-4 oxigênio em sua composição e DBE de 1-8. Já no carvão hidrotérmico produzido a 230 °C, os principais compostos contêm de 8-28 carbonos com valores máximos de DBE=6, além de conter de 7-9 oxigênios. Desta maneira, o aumento da temperatura promoveu a aromatização e alquilação do carvão hidrotérmico. Tendo em vista a maior quantidade de oxigênio também presente no carvão hidrotérmico produzido a 230 °C, é esperado que compostos aromáticos contendo oxigênio como os compostos fenólicos foram formados. Kekäläinen, Venäläinen e Jänis (2014), sugerem que sinais com valores de DBE igual ou maior que 5 indica a presença de substâncias fenólicas, sendo derivadas da decomposição da lignina. A CHT de biomassas lignocelulósicas conduzidas em temperaturas acima de 200 °C já mostrou a presença de compostos fenólicos provenientes da decomposição da lignina (WANG; LIN; SONG, 2012; BECKER et al., 2013).

Na Figura 10b foram avaliadas as mudanças na composição do carvão hidrotérmico com o aumento do tempo de reação e pode-se observar que não houve mudanças relevantes na distribuição do número de carbono e nos valores de DBE, observando-se um máximo centrado em C_{5-20} e DBE=0-6, sendo que, as substâncias com as classes O_2 , O_3 e O_9 são as mais abundantes, concentrando-se em maior quantidade na região com valor de DBE de abaixo de 5. Compostos contendo de 5 a 10 carbonos, de 2 a 3 oxigênio e com valores de DBE abaixo de 5 são característicos de ácidos carboxílicos, enquanto compostos contendo de 10 a 20 carbonos, de 8 a 9 oxigênio e com valores de DBE abaixo de 5 são característicos de açúcares (SMITH et al., 2012).

Ao analisarmos as transformações que ocorrem na amostra de carvão hidrotérmico com o aumento na porcentagem de ácido adicionado (Figura 10c), inicialmente observa-se que ambos os conjuntos de dados exibem uma menor aromaticidade, sendo que, a maior quantidade de compostos concentram-se no valor de DBE abaixo de 5, indicando a presença de compostos derivados de açúcares (SMITH et al., 2012). Para a amostra com maior porcentagem de ácido adicionado observa-se uma redução no número de carbono e nas classes de heteroátomos sendo os principais compostos os C₇₋₂₀ e O₁, O₇ e O₈.

Figura 10. Gráficos de DBE versus número de carbonos para as amostras de carvão hidrotérmico produzido sob diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado, de acordo com as classes de oxigênio presente.

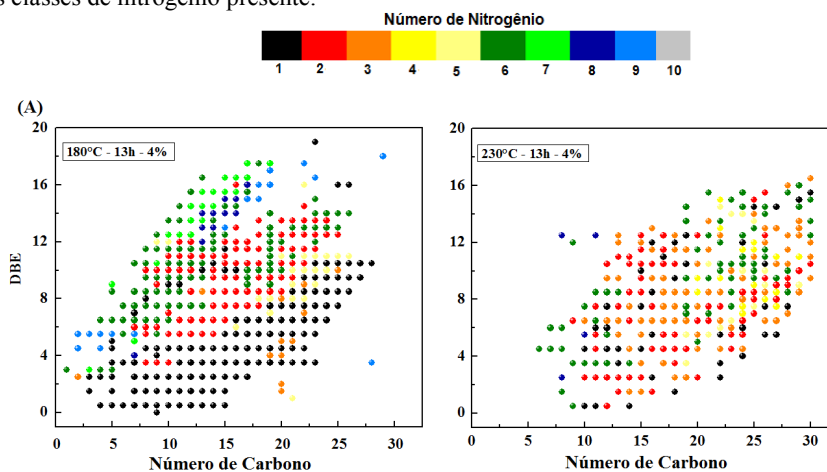


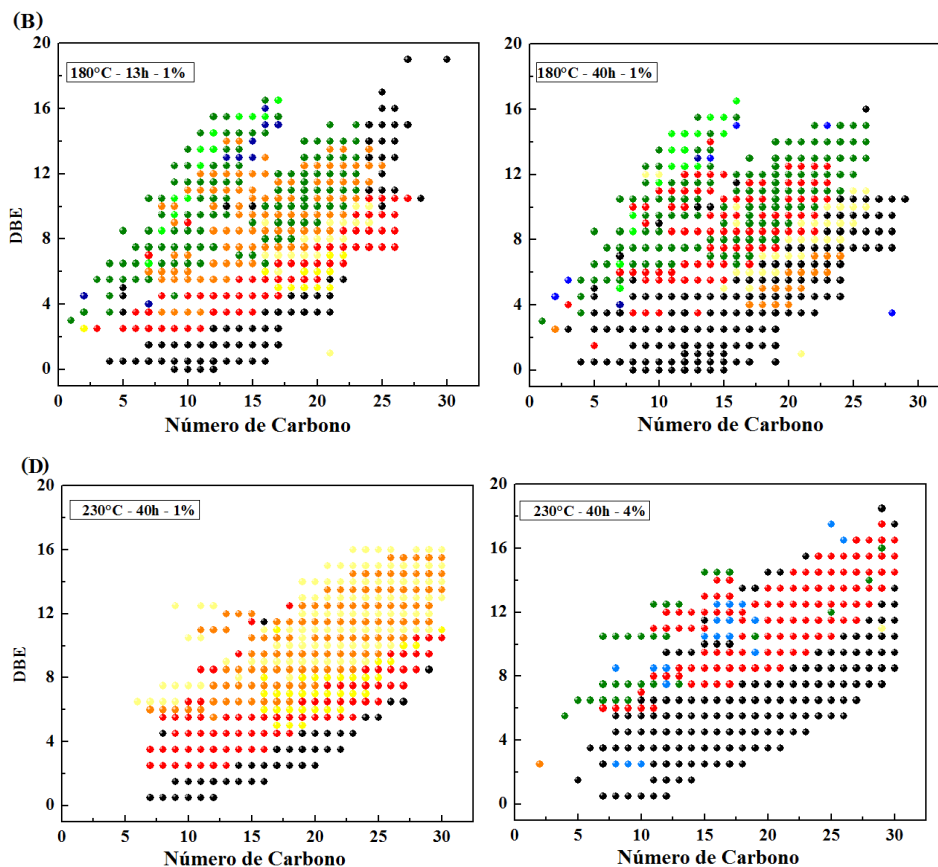
Na Figura 11a foram analisadas as mudanças na composição do carvão hidrotérmico de acordo com as classes de nitrogênio presentes na amostra, e podem-se observar as amostras de carvão hidrotérmico possuem uma variação no valor de DBE de 0-20 contendo de 1–30 carbonos. No carvão hidrotérmico produzido a 180 °C observa-se que os compostos se concentram em maior número de carbono (C_{10-20}) contendo entre 1-6 nitrogênio em sua composição e DBE de 4-16. No carvão hidrotérmico produzido a 230 °C, os principais compostos contêm de 15-30 carbonos concentrando-se em valores de DBE acima de 6, além de conter de 2-6 nitrogênios. Desta maneira, com o aumento da temperatura observou-se maiores valores de DBE e a formação de compostos com maior número de carbono em sua estrutura indicando uma maior aromatização dos compostos contendo nitrogênio em sua composição.

Na Figura 11b é avaliada as mudanças na composição do carvão hidrotérmico com o aumento do tempo de reação e pode-se observar que não houve mudanças relevantes na distribuição do número de carbono e nos valores de DBE, observando-se um máximo centrado em C_{5-20} e DBE acima de 4, sendo que, para as amostras produzidas em maior tempo de reação houve um aumento nas classes N_1 e N_2 .

Ao analisarmos as mudanças que ocorrem na amostra de carvão hidrotérmico com o aumento da porcentagem de ácido adicionado, Figura 11c, inicialmente observa-se que ambos os conjuntos de dados exibem uma distribuição contínua, comum para ambas as amostras concentrando-se em maior quantidade em valores de número de carbono entre 10 – 30 e DBE acima de 6. Para a amostra com maior porcentagem de ácido ocorreu a redução nas classes de nitrogênio concentrando-se em maior quantidade as classes N_1 e N_2 .

Figura 11. Gráficos de DBE *versus* número de carbonos para as amostras de carvão hidrotérmico produzido sob diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado, de acordo com as classes de nitrogênio presente.

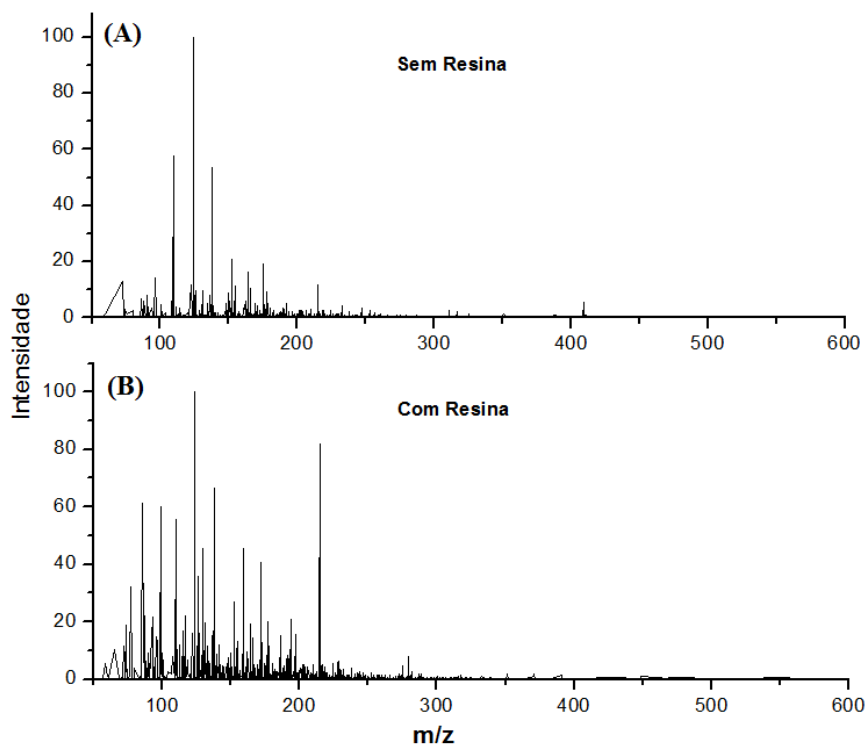




5.2 Análises utilizando ESI-MS nas amostras de água de processo

Para as amostras de água de processo foram gerados 6 espectros variando as condições experimentais de tempo de reação, temperatura e quantidade de ácido sem a presença da resina na amostra e mais 6 espectros com o uso de resina de troca catiônica. Houve grande variação nos perfis encontrados devido ao uso da resina como pode ser observado na Figura 12. Para as amostras analisadas sem o uso da resina de troca catiônica não foi possível a visualização de uma quantidade expressiva de compostos (cerca de 955 compostos) (Figura 12a). Já nas amostras em que se utilizou a resina de troca catiônica (Figura 12b), um maior número de compostos orgânicos foi identificado, mostrando que a grande quantidade de íons inorgânicos presente nas amostras de água de processo atenuam a identificação dos compostos orgânicos. Sendo assim, optou-se em utilizar para análise e tratamento dos dados somente as extrações feitas com o uso da resina.

Figura 12. Espectros ESI-MS obtidos a partir da extração (a) sem o uso da resina de troca catiônica (b) com o uso da resina de troca catiônica, dos compostos orgânicos presentes na amostra de água de processo produzida nas condições de 230 °C-13h-4%.



5.2.1 Distribuição das classes de heteroátomos para as amostras de água de processo

A distribuição das classes de heteroátomos para as 6 amostras de água de processo analisadas por ESI-MS em função da quantidade de heteroátomos identificados estão ilustradas na Figura 13. A distribuição das classes de heteroátomos foi apresentada apenas para as classes com abundância maior que 0,1%. No total, 20 diferentes classes de compostos foram identificadas, variando a presença de N, S, O e as quantidades de cada um dos elementos presentes. A análise da composição química mostrou várias classes de heteroátomos, com predominância de compostos nitrogenados para todas as amostras analisadas. A presença de compostos com enxofre é observada em menor quantidade.

De modo geral, os compostos orgânicos presentes nas amostras de água de processo possuem de um (N) a dois átomos de nitrogênio (N₂), e a grande quantidade dos compostos orgânicos nitrogenados possuem também átomos de oxigênio que variam de um a três (NO, N₂O, NO₂, NO₃ e N₂O₂), sendo as quantidades dessas classes, quando somadas, superiores aos compostos nitrogenados apenas. Observa-se também, a presença de átomos de oxigênio em algumas amostras de água de processo, como O₂, O₃, O₄ e O₅. Nas amostras de carvão hidrotérmico não foi observado a presença de compostos contendo classes de oxigênio em sua

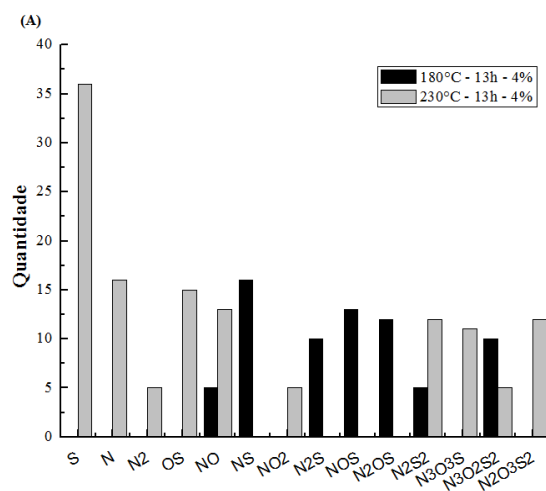
composição, ou seja, possivelmente estes compostos estão se solubilizando na fase líquida durante o processo de CHT.

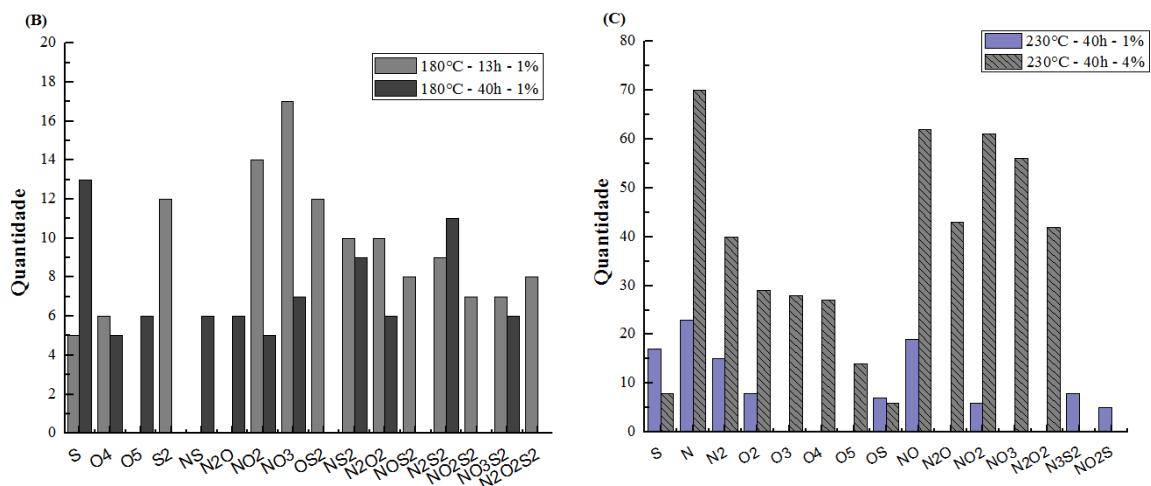
De acordo com a distribuição das classes de heteroátomos, observa-se que para a amostra de água de processo produzida na temperatura de CHT a 180 °C (Figura 13a) foram identificadas menores quantidade de classes de heteroátomos em sua composição, indicando que durante o processo de CHT os compostos fazem parte da composição ou estão sendo adsorvido no carvão hidrotérmico preferencialmente. Como mostrado na Figura 8, observa-se que na amostra de carvão produzida na temperatura 180 °C foram identificadas maiores quantidades de heteroátomos com nitrogênio em sua composição. Com o aumento da temperatura ocorreu um aumento de aproximadamente 62% na classe de NO. Pode ser observado também para o carvão (Figura 8), a presença de S, N, N₂ e NO₂ que não foram observados na amostra de água de processo (Figura 13a) produzida em menor temperatura.

Para as amostras analisada em diferentes de tempos de reação (Figura 13b), notou-se que para a amostra de água de processo produzida em maior tempo 40h, houve a redução de 15% para a classe de O₄ e cerca de 55% para as classes NO₂, NO₃, e N₂O₂.

Com o aumento da quantidade de ácido no meio reacional (Figura 13c), observa-se que nas amostras com maior porcentagem de ácido ocorre um aumento de 73% para a classe de O₂, cerca de 65% para as classes contendo N e N₂ e aproximadamente 80% para NO e NO₂. A presença de uma maior quantidade de ácido ao meio reacional possibilita uma maior solubilização de compostos nitrogenados e oxigenados para a água de processo.

Figura 13. Distribuição das classes de heteroátomos obtidas nas análises por ESI-MS nas amostras de água de processo produzidas em diferentes condições de reação.





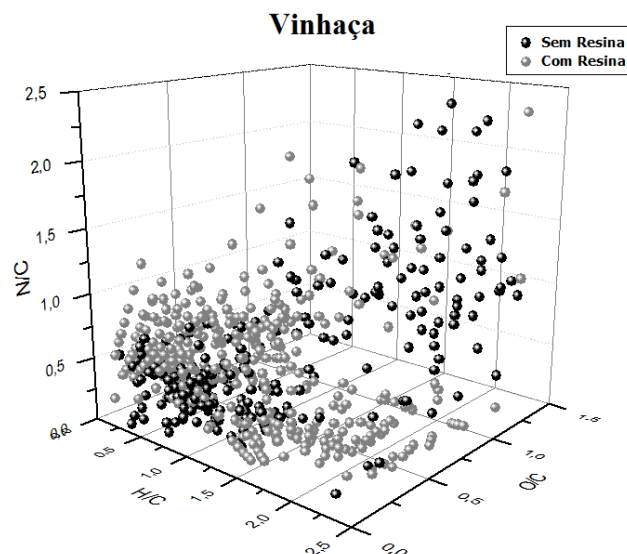
5.2.2 Diagrama de van Krevelen para as amostras de água de processo

O diagrama de van Krevelen pode ser construído em duas dimensões, utilizando as razões H/C e O/C, bem como em três dimensões, utilizando além das razões H/C e O/C, a razão N/C. Wu et al. (2004) citam que o diagrama de van Krevelen tridimensional apresenta um atrativo especial por permitir separar classes de compostos orgânicos para uma mesma amostra e fornecer um padrão de alquilação e insaturação para cada classe, além de permitir distinguir diferenças composicionais entre as mesmas classes de compostos orgânicos. A razão atômica H/C separa os compostos conforme o grau de instauração dos mesmos e a razões atômicas O/C e N/C separam os compostos em relação ao conteúdo de oxigênio ou nitrogênio, respectivamente. Sendo assim, neste diagrama é representada uma comparação visual das classes em função do tipo de heteroátomos e insaturação (KIM; KRAMER; HATCHER, 2003).

Um diagrama de van Krevelen foi construído com os dados obtidos por ESI-MS para a amostra de vinhaça *in natura*, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento, e uma amostra de vinhaça com o uso da resina de troca catiônica, com o objetivo de comparar as mudanças na composição elementar das amostras de água de processo a partir da matéria-prima utilizada na CHT e tentar relacionar estas mudanças com a qualidade do produto formado. Na Figura 14, pode-se observar que para a vinhaça *in natura* foram separados compostos com menores razões H/C ($< 1,0$), indicativo de compostos mais aromáticos, enquanto que na amostra de vinhaça contendo a resina, a razão H/C esteve acima de 1,5, indicativo de compostos mais saturados. Já a razão O/C apresentou valores maiores na amostra de vinhaça *in natura* e menores na amostra de vinhaça com a resina. Compostos ricos em N foram separados na amostra de vinhaça *in natura*. Os dados obtidos sugerem que a utilização da resina, atuando

como uma trocadora de cátions e, portanto, retira íons metálicos catiônicos como o K^+ , Na^+ e Ca^{2+} , e esses íons parecem estar “interagindo”, “complexados” com compostos orgânicos aromáticos, oxigenados e nitrogenados. Além disso, cerca de 720 picos foram identificados na amostra de vinhaça *in natura*, enquanto na amostra de vinhaça com a resina, 780 picos foram identificados, mostrando que a presença da resina permite a retirada de íons que acabam por interferir no sinal do equipamento. Sendo assim, todos os demais gráficos foram construídos sempre com os dados obtidos a partir das amostras de água de processo com a utilização da resina de troca catiônica.

Figura 14. Diagrama de van Krevelen tridimensional para a amostra de vinhaça *in natura* e com o uso da resina de troca catiônica.



Diagramas de van Krevelen tridimensional também foram construídos para as amostras de água de processo produzidas sob diferentes condições de CHT, em função da temperatura (Figura 15a), tempo de reação (Figura 15b) e porcentagem de ácido (Figura 15c).

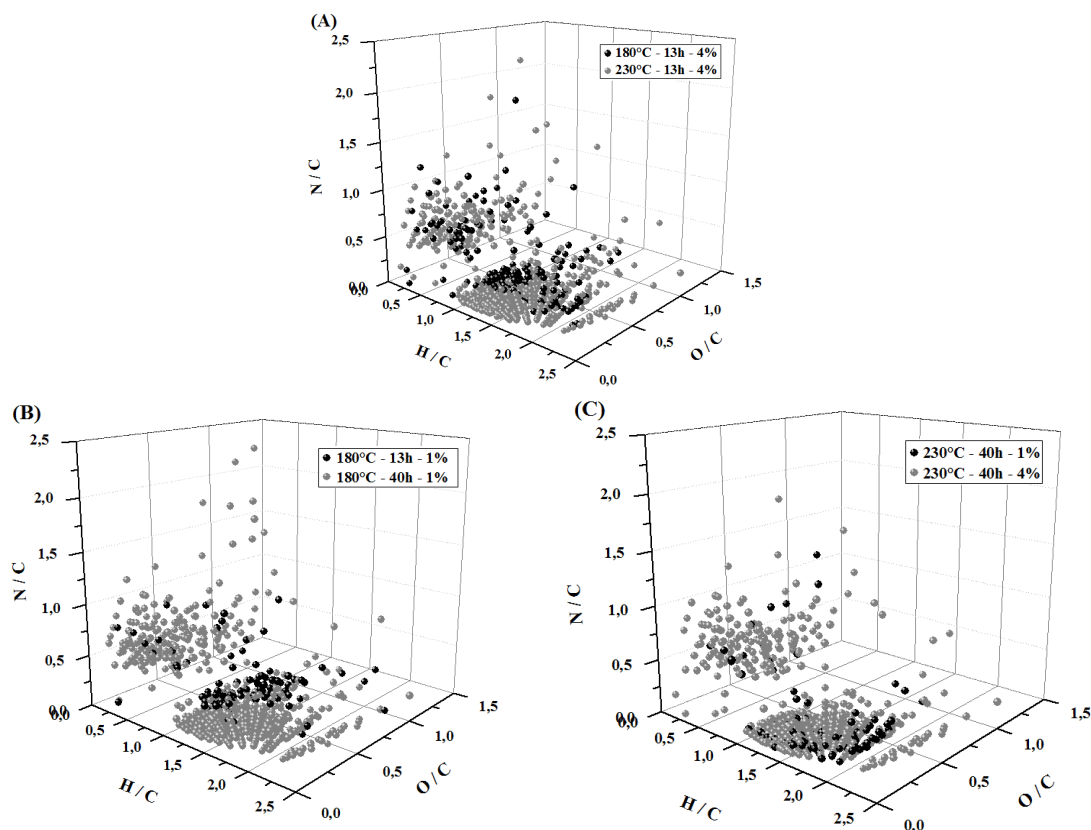
Na Figura 15a, o aumento da temperatura mostra que a principal razão atômica que sofreu alteração maior foi a razão O/C, sendo as razões H/C e N/C pouco modificadas. Os compostos identificados na água de processo produzida a 180 °C possuem razões O/C em torno de 0,8-0,5, enquanto os identificados na água de processo produzida a 230 °C possuem razões O/C em torno de 0,5-0,2. A razão O/C tem sido utilizada para se avaliar as reações de carboxilação ou descarboxilação tanto no carvão hidrotérmico quanto na água de processo gerada (XIAO et al., 2012; STEMANN; PUTSCHEW; ZIEGLER, 2013). Processos de perdas de CO_2 , ou seja, descarboxilação são comumente observadas após a CHT de uma variedade de biomassas (FUERTES et al., 2010; POERSCHMANN et al., 2013). O mesmo foi

observado neste trabalho, em que o aumento da temperatura promoveu a perda de CO_2 na água de processo.

Em relação ao aumento do tempo de reação (Figura 15b) pode-se observar que uma quantidade maior de compostos nitrogenados foi identificado na água de processo produzida a 40h, bem como compostos com menores razões O/C. A razão H/C pouco variou com o aumento do tempo de reação. A presença de uma quantidade maior de compostos nitrogenados na água de processo pode ser um indicativo que o nitrogênio previamente incorporado ao carvão hidrotérmico (Figura 8b) é solubilizado para o meio aquoso com o passar do tempo.

Na Figura 15c, a água de processo produzida com maior porcentagem de ácido adicionado apresentou pouca variação na razão H/C e na razão O/C.

Figura 15. Diagrama de van Krevelen tridimensional para as amostras de água de processo em diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado.



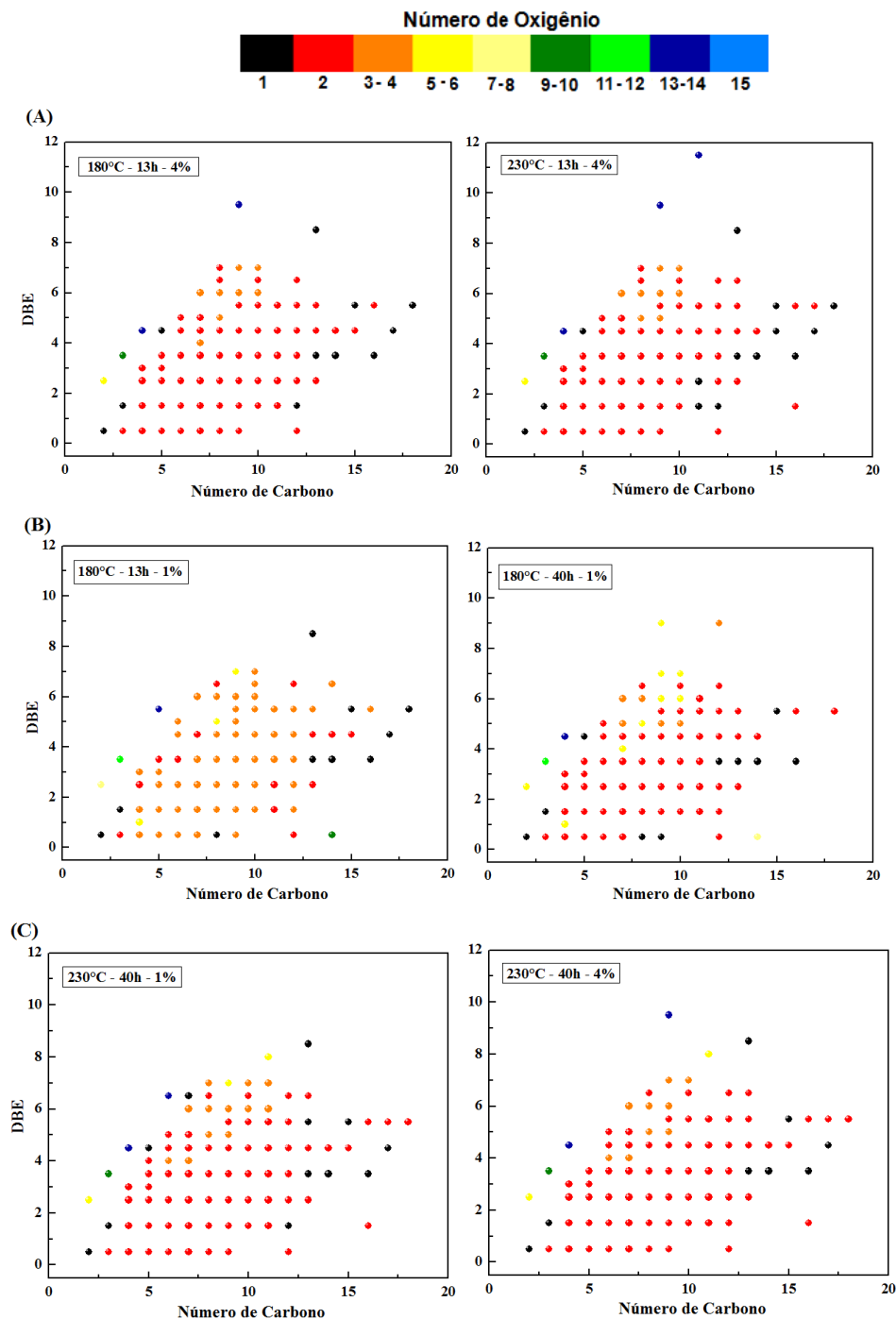
5.2.3 Gráfico de DBE *versus* número de carbono para as amostras de água de processo

Nas Figuras 16 e 17 estão representados os gráficos de DBE *versus* número de carbono, de acordo com as classes de oxigênio e nitrogênio, respectivamente, presentes nas amostras de água de processo.

Na Figura 16 pode-se observar uma distribuição contínua dos compostos identificados, comum em todas as amostras apresentado uma variação no número de carbono de 2–25 e no valor de DBE 1-25, apontando para uma maior abundância de compostos com número de carbono entre 2 e 12, DBE entre 1 e 7 (baixa aromatização e insaturação), com as classes de heteroátomos concentrado-se em maior quantidade em O₂, O₃ e O₄. Para a grande maioria das amostras foram observadas maiores quantidades de compostos concentrados em valores de DBE abaixo de 5, o que é indicativo da presença de uma maior quantidade de compostos derivados de açúcares (COLATI, 2012). Valores de DBE igual ou maior que 4 são observados principalmente para classe de O₂, O₃ e O₄, indicando a presença de compostos fenólicos nas amostras. De acordo com Smith et al. (2012) a presença de compostos fenólicos em uma amostra deve ter no mínimo um valor DBE de 4 para as classes de oxigênio estudadas, além disso a presença de compostos derivados de fenol, guaiacol e seringol, e derivados de açúcares também foram observados em amostra de bio-óleo produzido a partir da pirólise de carvalho vermelho. Colati (2012) relata que a presença de compostos orgânicos contendo valores de DBE de 3-4 para as classes de O₂ são atribuídos principalmente a grupos carboxílicos com dois e três anéis aromáticos.

A variação das condições de reação utilizadas no processo de CHT, como temperatura (Figura 16a), tempo de reação (Figura 16b) e porcentagem de ácido adicionado (Figura 16c), pouco produziram grandes diferenças nos compostos orgânicos identificados nas amostras de água de processo. A maior variação foi observada quando o tempo de reação foi aumentado de 13 para 40h (Figura 16b), em que é observada a presença de compostos orgânicos principalmente contendo a classe O₂ (40h). Já na água de processo produzida a 13h, a classe de O₃₋₄ é que está presente em quantidades maiores. Assim, o aumento do tempo de reação promoveu a perda de O.

Figura 16. Gráficos de DBE versus número de carbonos para as amostras de água de processo produzida em diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado, de acordo com as classes de oxigênio presente.



Ao analisar as mudanças que ocorrem na composição das amostras de água de processo de acordo com as classes de nitrogênio (Figura 17), observa-se uma variação no valor de DBE de 0-14 e número de carbono entre 1-22. A maior quantidade de compostos foi separada em número de carbono entre 4-14 em todas as amostras de água de processo.

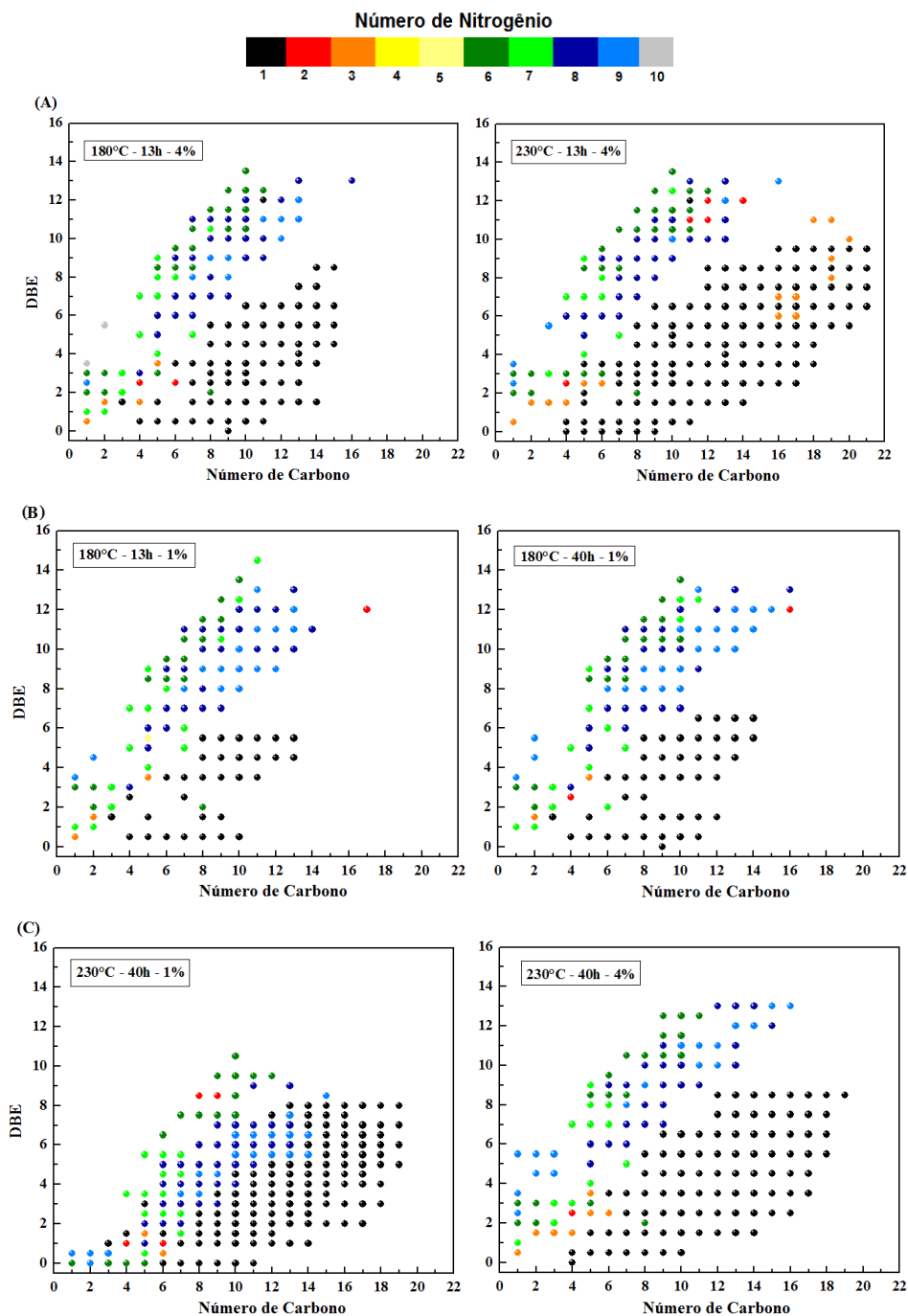
Os valores de DBE variaram bastante em função das classes de nitrogênio, sendo observados valores de DBE menores que 5 principalmente para a classe de N_1 , e valores de DBE acima de 5 para as classes de N_6 , N_7 , N_8 e N_9 . Ou seja, compostos mais saturados e menos aromáticos contendo uma quantidade menor de N, como aminas, e compostos mais aromáticos contendo uma quantidade maior de N, como imidazol, todos presentes nas amostras de água de processo.

Ao avaliar as mudanças na composição da amostra de água de processo com o aumento da temperatura de carbonização (Figura 17a) é possível primeiro verificar um maior número de compostos orgânicos na amostra de água de processo produzida a 230 °C, contendo estes compostos um número de carbonos maior (C_{4-20}), preferencialmente distribuídos na classe de heteroátomo com N_1 . Para estes compostos, os valores de DBE variaram de 0-8, sendo os compostos com maior número de carbono, aqueles com maiores valores de DBE, indicativo de compostos menos hidrogenados, como aminas terciárias. Enquanto os compostos contendo menor número de carbono, menores valores de DBE e pertencendo a classe N_1 são característicos de aminas primárias.

Na Figura 17b foi avaliada as mudanças na composição da água de processo com o aumento do tempo de reação, e não foi observada mudanças relevantes na distribuição do número de carbono e nos valores de DBE, apresentando um máximo centrado em C_{4-12} e DBE acima de 6, com maior quantidade nas classes N_1 , N_7 , N_8 e N_9 . Diferentemente do comportamento observado ao avaliar a mesma condição de reação em função da classe de heteroátomo oxigênio (Figura 16b), em que somente o tempo de reação é que promoveu diferenças nos compostos contendo oxigênio.

Com o aumento da porcentagem de ácido de 1 para 4% (Figura 17c), ocorreu principalmente um aumento de compostos com valores de DBE acima de 6, sendo estes distribuídos para as classes de N_{6-9} . Ou seja, a adição de ácido ao meio reacional promove reações de desidratação (perdas de H_2O), diminuindo a hidrogenação dos compostos orgânicos e concentrando N nas amostras de água de processo.

Figura 17. Gráficos de DBE versus número de carbonos para as amostras de água de processo produzida em diferentes condições de reação: (A) temperatura, (B) tempo de reação, (C) porcentagem de ácido adicionado, de acordo com as classes de nitrogênio presente.



5.3 Otimização do processo de extração dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico utilizando extração soxhlet

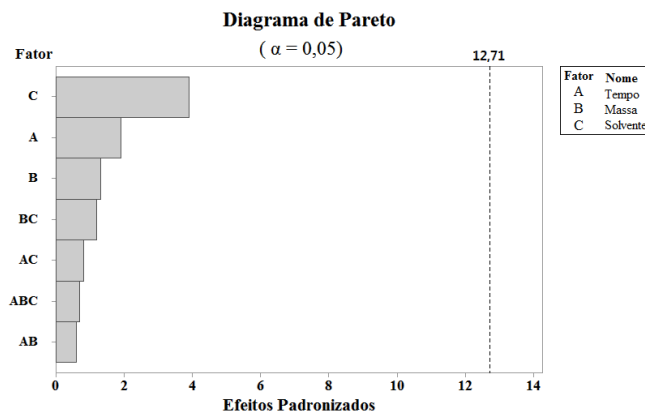
Verificar a influência de alguns parâmetros no processo de extração é de extrema importância, pois, sob o ponto de vista químico não há sistema de extração que seja

satisfatório para o isolamento de todas as classes de compostos orgânicos presente em uma matriz complexa (SHAHIDI; NACZK, 1996). Na extração por soxhlet alguns fatores como tempo de extração, tipo de solvente e massa da amostra, podem influenciar na qualidade e rendimento durante o processo de extração. A escolha incorreta do tempo de extração pode afetar consideravelmente a recuperação de alguns compostos presentes na amostra. O tipo de solvente orgânico e sua polaridade têm influência direta no processo de extração. A escolha do melhor solvente ou mistura de solventes para a extração vai depender dos componentes de interesse a serem extraídos, sendo que, quanto maior a afinidade do analito pelo solvente orgânico maior a recuperação. A massa da amostra pode influenciar na taxa de transferência dos compostos do material.

Sendo assim, foi realizada a análise estatística do planejamento fatorial completo aplicado para a extração dos compostos orgânicos presentes nas amostras de carvão hidrotérmico, empregando-se o software Minitab 17. A escolha da melhor resposta foi baseada no maior número de compostos orgânicos identificados a partir da análise por GC-MS. Nos APÊNDICES 1A-1I estão apresentadas as tabelas com os compostos orgânicos identificados para as 9 amostras analisadas no planejamento experimental. Os fatores estudados para avaliar a robustez do método de extração dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico foram: tempo de extração, massa da amostra e solvente utilizado. Utilizou-se o índice de 0,05 como ponto de aceitação de significância estatística. Os resultados obtidos foram organizados no diagrama de Pareto (Figura 18), gráfico de interação (Figura 19), gráfico de efeitos principais (Figura 20) e gráfico de contorno (Figura 21) facilitando assim a visualização dos resultados.

Na Figura 18 é mostrado o diagrama de Pareto gerado em função do número de compostos orgânicos extraídos do carvão hidrotérmico. Por meio deste diagrama é possível determinar a magnitude e a importância dos fatores e interação entre eles. Este tipo de diagrama mostra o valor absoluto do efeito e desenha uma linha de referência. Qualquer efeito que ultrapasse esta linha de referência é potencialmente importante (MINITAB, 2016). Pela análise do diagrama de Pareto observa-se que nenhum dos fatores foi significativo com 95% de confiança. Porém é possível ainda assim analisar os fatores mais importantes, sendo o solvente a variável com maior frequência de ocorrência. Este resultado demonstra que o método de extração empregado nas amostras de carvão hidrotérmico é um método robusto para as quais pequenas variações na massa de carvão hidrotérmico, no tempo de extração e para os solventes utilizados não induzem ao erro analítico nas condições avaliadas.

Figura 18. Diagrama de Pareto obtido com dados das amostras do planejamento experimental para a extração dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico.



O gráfico de interação é de extrema importância, pois permite avaliar o efeito que um fator exerce dependendo do nível do outro fator. Quanto mais próximas e paralelas as linhas de cada fator estiverem, maior será o efeito da interação entre os fatores avaliados. O gráfico de interação da Figura 19a mostra que na interação dos fatores tempo/massa, o maior número de compostos orgânicos foi obtido com um tempo menor de extração (8 horas) e uma massa maior de carvão hidrotérmico (1,00 g). Já para a interação entre os fatores tempo/solvente (Figura 19b), o maior número de compostos orgânicos foi obtido com um menor tempo de extração utilizando como solvente a acetona. Para a interação entre os fatores massa/solvente não ocorreu um efeito significativo (Figura 19c), indicando que o maior número de composto foi obtido com uma massa maior independente do solvente utilizado. Na análise do gráfico de efeitos principais (Figura 20) pode-se observar que o maior número de compostos orgânicos foi identificado em um menor tempo de extração (8 horas), com uma maior massa de carvão hidrotérmico (1,00g) e utilizando como solvente a acetona, sendo a escolha do solvente um fator essencial na extração soxhlet dos compostos orgânicos.

Figura 19. Gráfico de interação entre os fatores a) tempo/massa, b) tempo/solvente e c) massa/solvente, gerados a partir do planejamento fatorial da extração dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico.

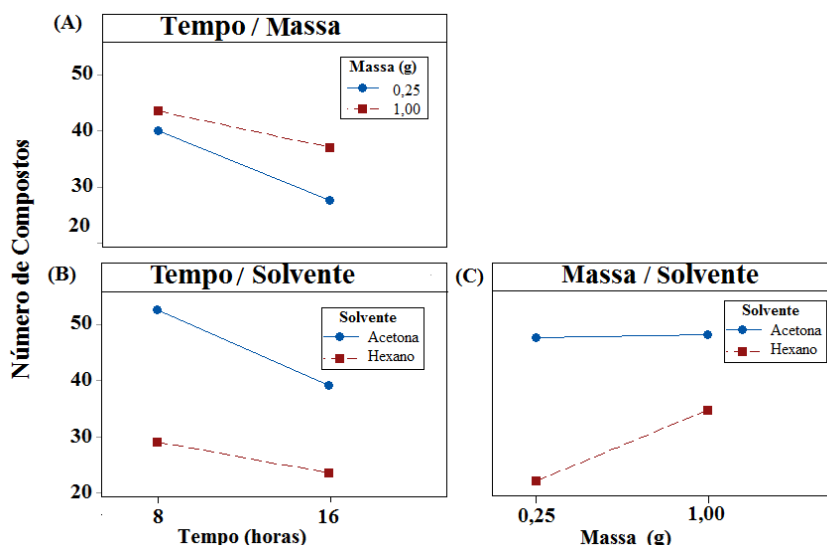
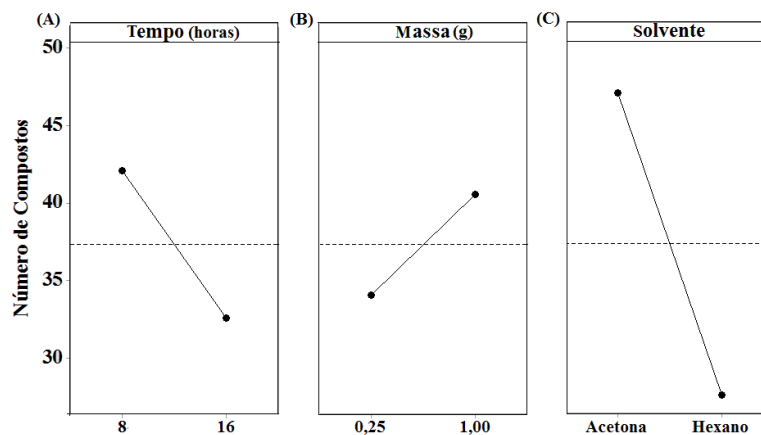
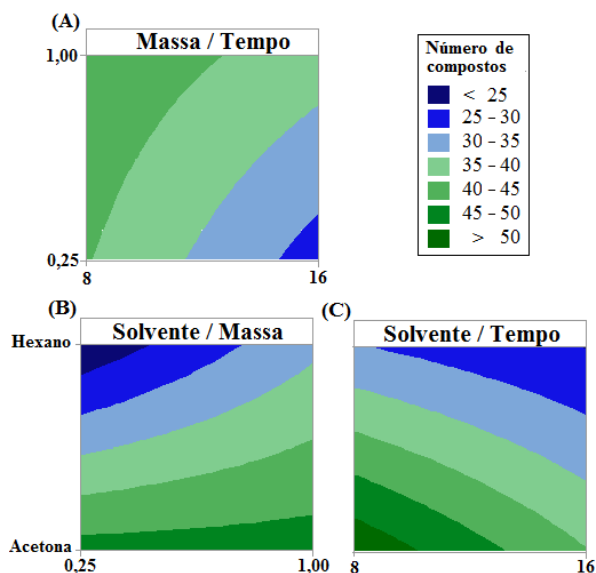


Figura 20. Gráfico de efeitos principais para os fatores a) tempo, b) massa e c) solvente, gerados a partir do planejamento fatorial da extração dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico.



Na Figura 21 é mostrado o gráfico de contorno considerando a interação entre os fatores massa/tempo (a), solvente/massa (b) e solvente tempo (c). Analisando as curvas de contorno, onde a melhor resposta é mostrada pela coloração verde escuro, é possível concluir que o maior número de compostos orgânicos foi obtido utilizando como solvente a acetona, utilizando uma maior massa de carvão hidrotérmico (1,00g) e sob o menor tempo de extração (8 horas). Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos a partir dos gráficos de interação e efeitos principais discutidos anteriormente.

Figura 21. Gráfico de contorno entre para os fatores a) massa/tempo, b) solvente/massa e c) solvente/tempo, gerados a partir do planejamento fatorial da extração dos compostos orgânicos no carvão hidrotérmico.



5.4 Otimização do processo de derivatização dos compostos orgânicos na água de processo

Durante o processo de derivatização alguns parâmetros como tempo de reação, volume de amostra e temperatura podem influenciar na resposta obtida. A escolha correta desses fatores é de extrema importância para que a reação de sililação seja completa fornecendo assim, melhores resultados durante o procedimento de análise. A análise do melhor tempo de reação é necessária para promover o processo de reação completo, favorecendo assim, um maior número de compostos derivatizados. O volume de amostra utilizado deve ser escolhido levando-se em consideração a razão entre volume de amostra e volume de derivatizante, permitindo assim, que o processo de reação ocorra completamente. Já a escolha da melhor temperatura de trabalho é necessária, pois o uso de temperaturas elevadas pode causar a evaporação do agente derivatizante ou até mesmo promover a degradação de alguns compostos presentes na amostra (PINTO, 2015).

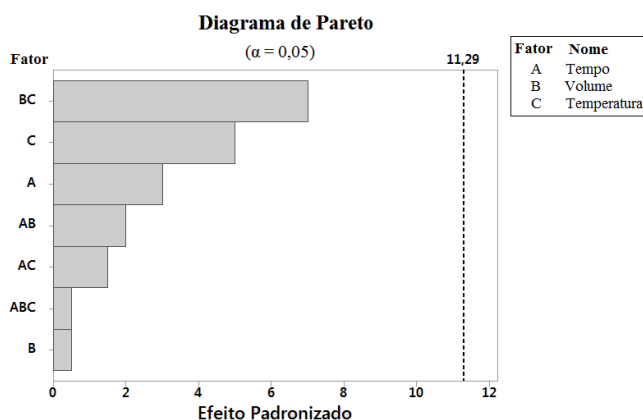
Sendo assim, foi analisada a influência das variáveis (tempo de reação, volume de amostra e temperatura) na eficácia da derivatização dos compostos orgânicos nas amostras de água de processo. A escolha da melhor resposta foi obtida por meio do tratamento estatístico utilizando o software Minitab, sendo baseada no maior número de compostos orgânicos identificados a partir da análise por GC-MS. Nos APÊNDICES 2A-2I estão apresentadas as tabelas com os compostos orgânicos identificados nas 9 amostras do planejamento experimental. Em seguida, foi realizada a análise estatística correlacionando as variáveis com

os números de compostos identificados, utilizando o valor de 0,05 como ponto de aceitação de significância estatística.

Os resultados foram organizados no diagrama de Pareto (Figura 22), gráfico de interação (Figura 23), gráfico de efeitos principais (Figura 24) e gráfico de contorno (Figura 25).

A partir do digrama de Pareto observa-se que nenhum dos fatores foi significativo com 95% de confiança. Isso indica que as variáveis analisadas não influenciaram de uma maneira significativa o número de compostos identificados mostrando novamente que o método empregado para a derivatização é um método robusto. Porém, ainda é possível analisar os fatores mais importantes. Sendo assim, a interação entre as variáveis volume de amostra e temperatura foi a mais relevante em relação aos demais fatores (Figura 22). Outros fatores que influenciam no processo de derivatização são temperatura e tempo de derivatização.

Figura 22. Diagrama de Pareto obtido a partir do planejamento experimental para a derivatização dos compostos orgânicos presentes nas amostras de água de processo.



O gráfico de interação mostra que a interação tempo/volume (Figura 23a) não tem grande influência no processo de derivatização, uma vez que as linhas não são paralelas. Ainda assim, o maior número de compostos orgânicos identificados foi obtido com um tempo menor de reação (30 minutos) e um volume maior de amostra (150 μ L). Já para a interação entre o tempo/temperatura (Figura 23b) mostrou ser importante durante a derivatização e o maior número de compostos orgânicos identificados foi obtido com um menor tempo de reação e uma maior temperatura (80 °C). Para a interação entre os fatores volume/temperatura (Figura 23c) o maior número de compostos identificados foi obtido com o maior volume de amostra e a maior temperatura.

Na análise do gráfico de efeitos principais (Figura 24) pode-se observar que as principais variáveis que influenciam significativamente no processo de derivatização é a temperatura com a maior diferença entre os níveis, seguida do tempo de reação. O volume de amostra é importante, porém com uma menor relevância. O maior número de compostos orgânicos identificado foi obtido em um menor tempo de reação com um maior volume de amostra e uma maior temperatura.

Figura 23. Gráfico de interação entre os fatores a) tempo/volume, b) tempo/temperatura e c) volume/temperatura, gerados a partir do planejamento fatorial da derivatização dos compostos orgânicos nas amostras de água de processo.

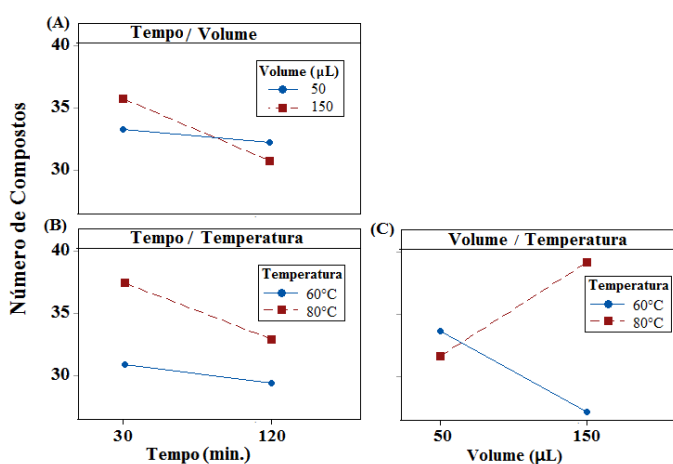
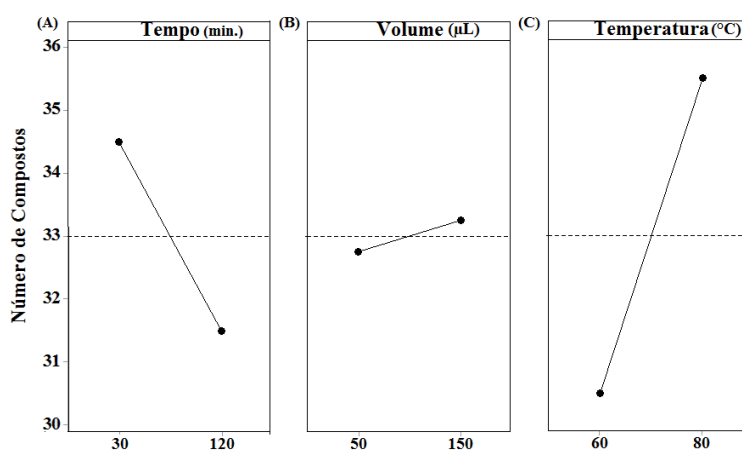


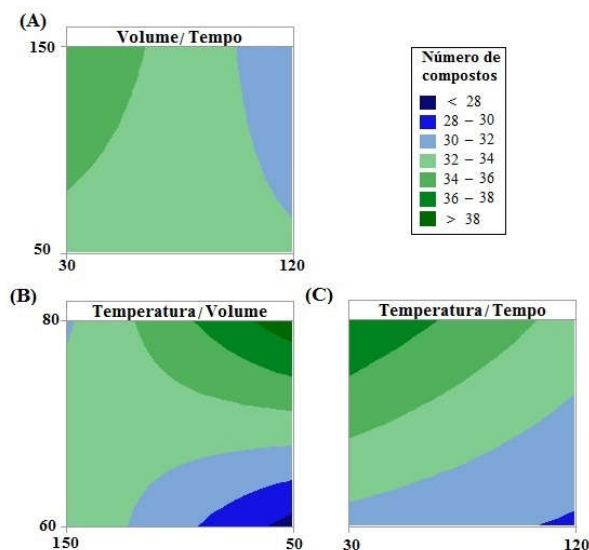
Figura 24. Gráfico de efeitos principais para os fatores a) tempo, b) volume e c) temperatura, gerados a partir do planejamento fatorial da derivatização dos compostos orgânicos nas amostras de água de processo.



Na Figura 25 é mostrado o gráfico de contorno considerando a interação volume/tempo, temperatura/volume e temperatura/tempo. Analisando as curvas de contorno é possível concluir que o maior número de compostos orgânicos identificados foi obtido

utilizando a maior temperatura (80 °C), o menor tempo de reação (30 min.) e o maior volume de amostra (150 µL). Esses resultados confirmam os resultados obtidos a partir dos gráficos de interação e efeitos principais discutidos anteriormente.

Figura 25. Gráfico de contorno entre para os fatores a) volume/tempo, b) temperatura/volume e c) temperatura/tempo, gerados a partir do planejamento fatorial da derivatização dos compostos orgânicos nas amostras de água de processo.



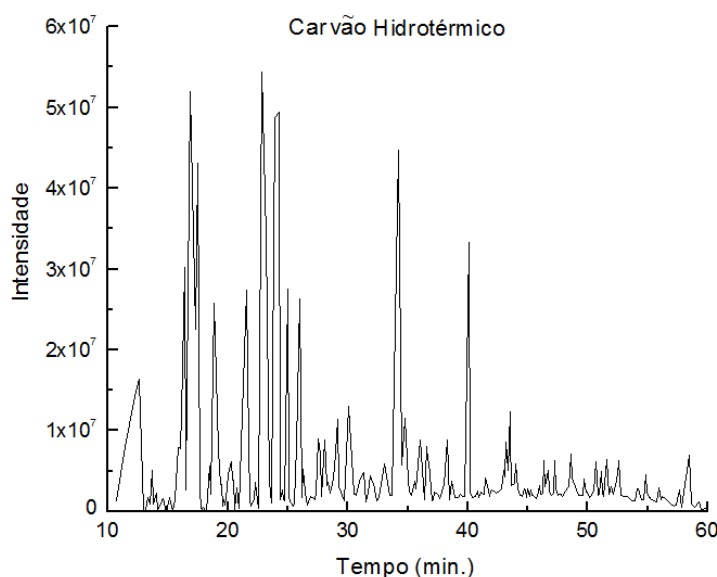
5.5 Identificação dos compostos orgânicos não voláteis por GC-MS nas amostras de carvão hidrotérmico

A identificação qualitativa dos compostos orgânicos presente nas amostras de carvão hidrotérmico foi feita por comparação dos espectros de massas obtidos para as amostras com os espectros de massas armazenados na biblioteca NIST 2009, por meio da fragmentação espectrométrica de massa conhecidas e uma série de padrões autênticos observados por comparação, para os picos com área maior que 0,1% e normalização dos picos. Este tipo de abordagem foi baseado em métodos aplicados em trabalhos publicados na literatura científica (SPOKAS et al., 2011; POERSCHMANN et al., 2013; MONIRUZZAMAN et al., 2014).

Diversas substâncias de estruturas complexas foram identificadas nas amostras de carvão hidrotérmico como já era esperado.

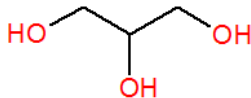
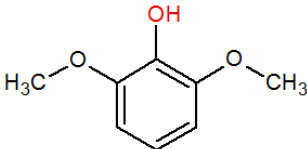
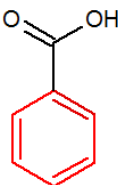
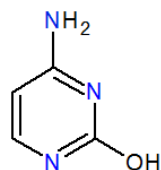
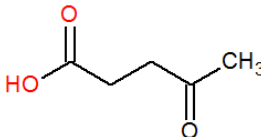
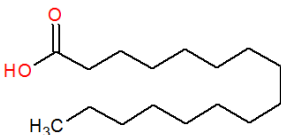
Na figura 26 é apresentado o cromatograma da amostra de carvão hidrotérmico obtida com o uso das biomassas bagaço de cana e vinhaça com a adição de H_3PO_4 , na condição de reação 230°C - 13h - 4%, sendo que para esta amostra foram identificados 30 picos.

Figura 26. Cromatograma obtido a partir da análise por GC-MS da amostra de carvão hidrotérmico produzida com o uso das biomassas bagaço de cana e vinhaça com adição de H_3PO_4 na condição de reação 230°C - 13h - 4%.



Com o objetivo de facilitar a visualização dos compostos orgânicos não voláteis identificados, optou-se por separar os compostos em 6 diferentes categorias de funções químicas que mais predominaram nas amostras: álcool, derivados de fenol, derivados de benzeno, compostos nitrogenados, ácidos carboxílicos e derivados e ácidos graxos e derivados. As classes foram divididas de acordo com a principal função presente na molécula. Na tabela 6 estão apresentados as diferentes funções químicas e um exemplo de molécula para cada função presente em cada composto identificado. Devido à complexidade dos compostos identificados, pode-se observar que em algumas moléculas estão presentes várias funções químicas diferentes.

Tabela 6. Compostos identificados nas amostras de carvão hidrotérmico e separados de acordo com a principal função química presente na molécula.

Função	Nome do Composto	Molécula
Álcool	Propan-1,2,3-triol	
Derivados de Fenol	2,6- dimetoxifenol	
Derivados de Benzeno	Ácido Benzóico	
Compostos Nitrogenados	4-aminopirimidin-2-ol	
Ácidos Carboxílicos e Derivados	Ácido 4-oxopentanóico	
Ácidos Graxos e Derivados	Ácido Hexadecanóico	

5.5.1 Compostos orgânicos não voláteis identificados nas amostras de carvão hidrotérmico produzidos a partir da CHT variando o uso de biomassas

Durante a análise do carvão hidrotérmico por GC-MS a presença de compostos com alta massa molecular, compostos polares, incluindo ácidos carboxílicos, fenóis e benzenodióis ou com grupos funcionais como -COOH, -NH, -OH e -SH se torna um problema devido à capacidade de formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas, levando a menor volatilidade e baixa estabilidade térmica. Assim, amostras que contém essas funções presentes necessitam passar por um processo de derivatização, gerando derivados menos polares, com alta sensibilidade térmica e maior volatilidade, melhorando o desempenho cromatográfico desses compostos (SCHUMMER et al., 2009).

A análise inicial dos compostos orgânicos presentes no carvão hidrotérmico apresentou componentes com estruturas altamente complexas com a predominância de constituintes de alta massa molecular e polaridade. Sendo assim, foi empregada reação de derivatização utilizando o BSTFA como agente de sililação, com o intuito de se obter picos mais nítidos, melhor separação e maior sensibilidade durante a corrida cromatográfica.

Os compostos orgânicos identificados nas 6 amostras de carvão hidrotérmico em que foram variadas as diferentes possibilidades de uso das biomassas com o uso do agente derivatizante BSTFA, estão apresentados nos APÊNDICES 3A-3F (APÊNDICE 3). A identificação dos compostos orgânicos presentes no carvão hidrotérmico por GC-MS revelou a presença de compostos de estruturas complexas, possivelmente derivadas da degradação química dos constituintes lignocelulósicos do bagaço de cana e os diversos compostos presentes na vinhaça.

A Figura 30 apresenta a distribuição das classes de substâncias identificadas nas amostras de carvão hidrotérmico produzido a partir de diferentes biomassas carbonizadas e na amostra de bagaço de cana (*in natura*). A análise do carvão hidrotérmico demonstra a presença de uma gama de compostos oxigenados, tais como álcoois, derivados de fenol, ácidos carboxílicos e ácidos graxos. Outros compostos como derivados de benzeno e compostos nitrogenados, também foram identificados.

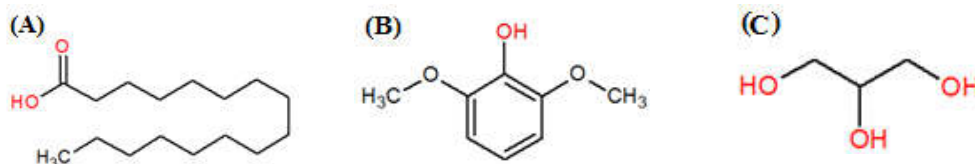
Inicialmente foi feita a análise da amostra de bagaço de cana (*in natura*) com o objetivo de identificar as principais classes de compostos orgânicos extraíveis provenientes do bagaço de cana. Pode-se observar que a classe identificada em maior proporção foi a de álcoois (58%) e em menor abundância foram identificadas as classes de ácidos graxos e derivados (22%), ácidos carboxílicos (12%) e derivados de fenóis (8%).

Na análise do carvão hidrotérmico produzido utilizando somente a vinhaça as principais classes identificadas são de ácidos graxos de cadeia longa (57%) destacando o composto ácido hexadecanóico (Figura 27a), seguido da presença de derivados de fenol (12%) como o 2,6- dimetoxifenol (Figura 27b) e compostos derivados de álcool (16%) como o propan-1,2,3-triol (Figura 27c). Já as classes de compostos nitrogenados (9%) e ácidos carboxílicos (3%) e derivados de benzeno (3%) foram observadas em menor quantidade. A presença desses compostos oxigenados no carvão hidrotérmico produzido com vinhaça, pode ser possivelmente atribuída à conversão dos açúcares simples e ácidos presente na vinhaça durante o processo de CHT, como glicerol, ácido láctico, e ácido acético (DECLoux; BORIES, 2002; PARNAUDEAU et al., 2008). Para Catallo et al., (2010) a formação de fenol está associada a diversas vias, sendo em primeiro lugar sua formação com base em

carboidratos baseando-se na geração de fragmentos moleculares reativos, seguido por diversas reações adicionais, incluindo formação de olefinas/dienos, adição de Diels-Alder, e subsequentemente a aromatização. Assim, a vinhaça por conter carboidratos em sua composição, o processo de CHT acaba por favorecer a formação de compostos fenólicos.

Outro fator que pode ser observado é a presença de compostos nitrogenados na amostra de carvão hidrotérmico produzida com vinhaça. Sabe-se que a vinhaça é rica em nitrogênio (PARNAUDEAU et al., 2008), principalmente na forma de amônia e sais de amônio. As espécies orgânicas contendo nitrogênio tais como, iminas e imidazóis, podem ser formadas por reações aquosas de compostos contendo o grupo carbonila na presença de amônia (STANGL; JOHNSTON, 2017). As amidas podem ser preparadas pela reação de amônia com uma variedade de derivados de ácidos carboxílicos. Ésteres e anidridos também reagem com amônia para formar amidas. Os açúcares também podem reagir com a amônia formando compostos heterocíclicos como pirazinas, imidazóis e oxazóis, sendo que, em temperaturas elevadas os açúcares reagem mais rapidamente com amônia, do que a temperaturas mais baixas (YAYLAYAN; HAFFENDEN, 2003).

Figura 27. Compostos identificados na amostra de carvão hidrotérmico produzido com a CHT da vinhaça.



Nas amostras de carvão hidrotérmico produzidas a partir vinhaça com adição de ácido observa-se que ocorreu uma redução nas classes de compostos nitrogenados (9% para 4,5%) e ácidos graxos e derivados (57% para 39,5%) em relação à amostra de carvão hidrotérmico não acidificada. Já classe de derivados de benzeno não foi observada na amostra de carvão hidrotérmico produzida com vinhaça e ácido. Sendo que, as estruturas identificadas nas classes de derivados de benzeno e compostos nitrogenados na amostra de carvão hidrotérmico não acidificada, apresentaram uma maior complexidade em sua estrutura. No entanto, a adição de ácido promoveu um aumento na porcentagem de compostos derivados de fenol (12% para 23%). A adição de ácido no meio reacional pode favorecer a oxidação térmica de compostos nitrogenados presentes na amostra produzindo óxidos de nitrogênio (DANSO-BOATENG et al., 2015). Sendo que, a presença de óxido nitroso (N_2O) pode promover a oxidação direta do benzeno a compostos fenólicos (JIFEI; KRISHNAN;

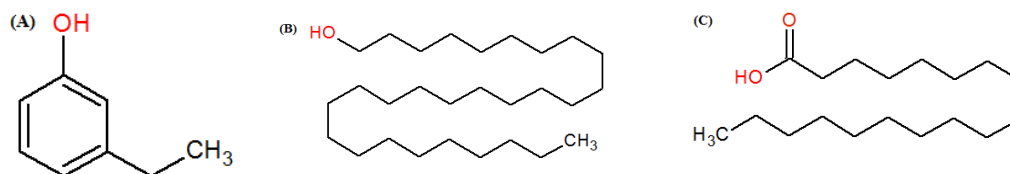
WOLFGANG, 2004), justificando assim a redução observada nas classes de compostos nitrogenados e benzênicos.

Na amostra de carvão hidrotérmico produzida somente com o bagaço de cana e água, observa-se que os compostos identificados em maior quantidade foram os compostos fenólicos (39,5%), ácidos graxos e derivados (30%) e álcoois (19%), sendo as substâncias identificadas para cada classe em maior abundância foram: 3-etilfenol (Figura 28a); 1-octacosanol (Figura 28b); ácido octadecenodióico (Figura 28c), respectivamente. Não foi identificada a presença de compostos nitrogenados, indicando que os compostos nitrogenados são possíveis marcadores presentes apenas da vinhaça. Segundo Funke e Ziegler (2010) o processo de degradação da celulose e hemicelulose por meio do tratamento hidrotérmico ocorrem principalmente por reações de desidratação e descarboxilação, sendo que, a celulose é hidrolisada em condições hidrotermais acima de 200 °C. A decomposição térmica da celulose promove a despolimerização do polímero de celulose para formar vários derivados de açúcares, como glicose, celobiose e levoglucosano (SHEN; GU, 2009). A hemicelulose é hidrolisada a aproximadamente 180 °C e os produtos formados durante sua degradação são vários compostos derivados de pentoses como arabinose e xilose e também derivados de hexoses como galactose, glicose (WERNER; POMMER; BROSTRÖM, 2014). Já a degradação hidrotermal da lignina ocorre em temperaturas acima de 200 °C devido à sua elevada quantidade de ligações éster. Durante o tratamento hidrotérmico da lignina ocorrem diversas reações simultâneas, como a clivagem das ligações C-O-C e C-C, hidrólise, alquilação e condensação são as principais reações que estão em competição entre si (LIU; JIANG; HAN-QING, 2015). A decomposição da lignina promove a formação de hidrocarbonetos aromáticos, fenólicos, hidroxifenóis e compostos do tipo guaiacol/seringol, sendo que, a maioria dos produtos apresenta grupos fenol-OH em sua estrutura (BREBU; VASILE, 2010). Sendo assim, no carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT do bagaço de cana a 230 °C é possível identificar principalmente compostos derivados da degradação térmica da lignina.

Para a amostra de carvão hidrotérmico produzido com bagaço de cana com adição de ácido observou-se uma redução na porcentagem de derivados de fenol (39,5% para 30%) e ácidos carboxílicos (11% para 5%) para em relação à amostra de carvão hidrotérmico não acidificada. Entretanto, observa-se com a adição de ácido ocorreu um aumento na classe de álcoois (19% para 27%) e ácidos graxos e derivados de (30% para 35%). A degradação da lignina é mais resistente a hidrólise ácida, sendo necessários meios mais básicos para que ocorra a ruptura nas ligações (NEVES, 2014), indicando assim, que com a adição de ácido no

meio reacional durante o processo de CHT pode estar diminuindo a degradação térmica da lignina, justificando a redução na classe de compostos derivados de fenóis na amostra de carvão hidrotérmico produzido com bagaço de cana e ácido.

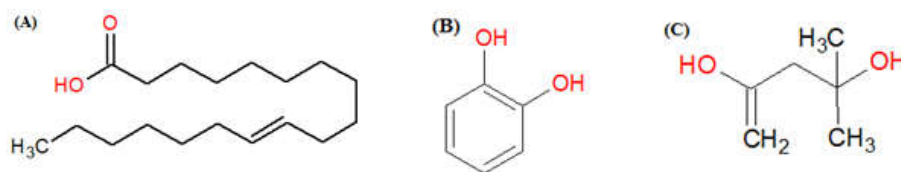
Figura 28. Compostos identificados na amostra de carvão hidrotérmico produzida com bagaço de cana e água.



Ao analisar a amostra de carvão hidrotérmico produzida com a mistura de bagaço de cana e vinhaça observa-se que os compostos identificados apresentaram uma maior complexidade em sua estrutura, sendo que, as classes majoritárias presentes no carvão hidrotérmico foram os ácidos carboxílicos e derivados (38%), derivados de fenol (28%) e álcoois (20%). Para cada uma das classes citadas anteriormente, o principal composto identificado na amostra de carvão hidrotérmico foi o (E)-11-octadecenóico (Figura 29a); 2-benzenodiol (Figura 29b) e 4-metil-1-penteno-2,4-diol (Figura 29c), respectivamente.

Na amostra de carvão hidrotérmico produzida com a mistura de bagaço de cana, vinhaça e ácido, observa-se que não houve mudanças relevantes na porcentagem de área das classes de compostos presentes na amostra acidificada, sendo que, foi verificada uma redução na porcentagem de área de compostos fenólicos (28% para 22%) e um aumento na classe de ácidos graxos e derivados (38% para 40,5%), quando comparado a amostra de carvão não acidificada.

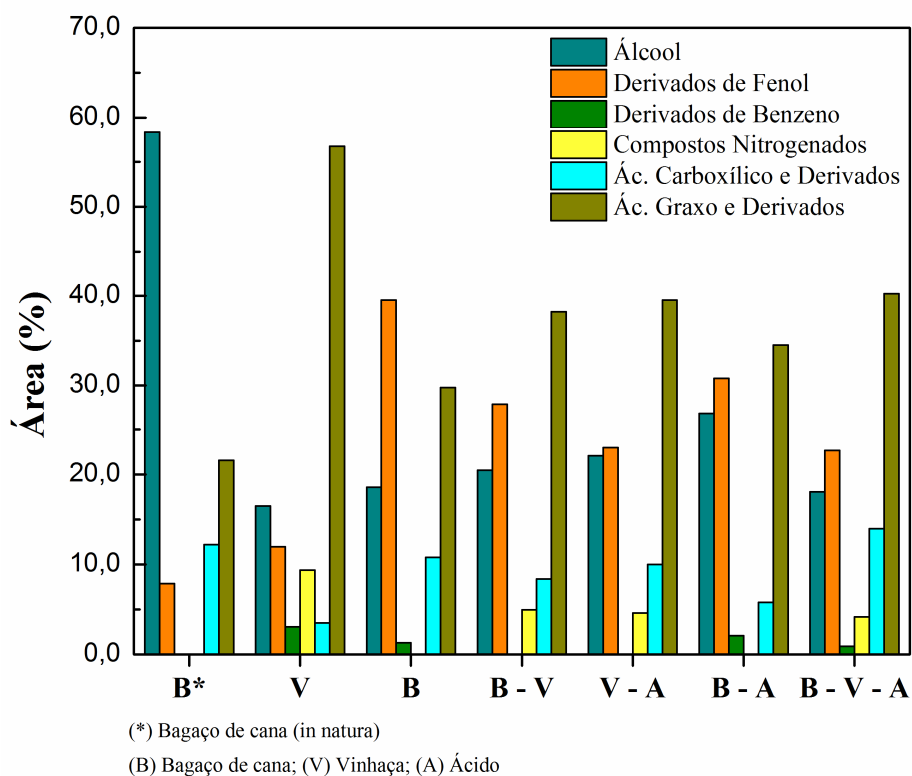
Figura 29. Principais classes identificadas na amostra de carvão hidrotérmico produzida com bagaço de cana e vinhaça.



Ao analisar as classes de compostos orgânicos identificados nas amostras de carvão hidrotérmico produzido com o uso de diferentes biomassas, pode-se observar que com o uso do processo de derivatização empregando o agente de derivatização BSTFA pode favorecer a presença de algumas classes nas amostras analisada, possivelmente devido à ordem de

reatividade em uma reação de substituição nucleofílica. Segundo Blau; Halket, (1993) a reação de derivatização com um agente sililante segue a seguinte ordem de reatividade: álcool > fenol > ácido carboxílico > amina > amida. Moléculas com impedimento estérico em sua estrutura podem influenciar o processo de reação, ou seja, grupos primários reagem mais rapidamente que grupos secundários, os quais reagem mais rápido que grupos terciários. Desta forma, compostos nitrogenados seriam os últimos a reagirem com o agente derivatizante.

Figura 30. Gráfico da distribuição para as classes orgânicas identificadas na amostra de bagaço de cana *in natura* e amostras de CH produzidas com a CHT variando o uso das biomassas na condição de reação de 230 °C, 13h, e com 4% de H₃PO₄, utilizando o derivatizante BSTFA. Obtido com a normalização dos picos com áreas maiores que 0,1%.



5.5.2 Compostos orgânicos não voláteis identificados nas amostras de carvão hidrotérmico produzidos a partir da CHT variando as condições reacionais

Foram analisadas 6 amostras de carvão hidrotérmico produzidas em diferentes condições de reação, variando tempo de reação 13 e 40 horas, a temperatura de reação 180 °C e 230 °C e a porcentagem de ácido adicionado 1% e 4%, com o objetivo de identificar as principais classes de compostos orgânicos não voláteis presentes nas amostras de carvão hidrotérmico para cada condição de reação empregada.

Os compostos orgânicos identificados nas 6 amostras de carvão hidrotérmico em que foram variadas as condições de reação com o uso do agente de derivatização BSTFA estão apresentados nos APÊNDICES 4A-4F (APÊNDICE 4).

A Figura 31 apresenta a distribuição das classes de substâncias identificadas nas amostras de carvão hidrotérmico. A análise do carvão hidrotérmico demonstra a presença de compostos orgânicos não voláteis oxigenados, como álcoois, derivados de fenol e ácidos carboxílicos e ácidos graxos e derivados. Assim como outros compostos como derivados de benzeno e compostos nitrogenados também foram identificados nas amostras.

Com a análise das classes de compostos orgânicos presentes nas amostras de carvão hidrotérmico produzidas em diferentes tempos de reação pode-se observar que com o aumento do tempo de 13 horas para 40 horas não houve mudanças relevantes nas porcentagens das áreas das classes de compostos identificadas em sua grande maioria. Para o carvão hidrotérmico produzido em maior tempo de reação obteve-se um aumento na porcentagem da área de ácidos graxos e derivados (47% para 54%). Como já citado, diversos estudos indicam que o uso de diferentes tempos de reação durante o processo de CHT pouco influencia na composição final do carvão hidrotérmico produzido.

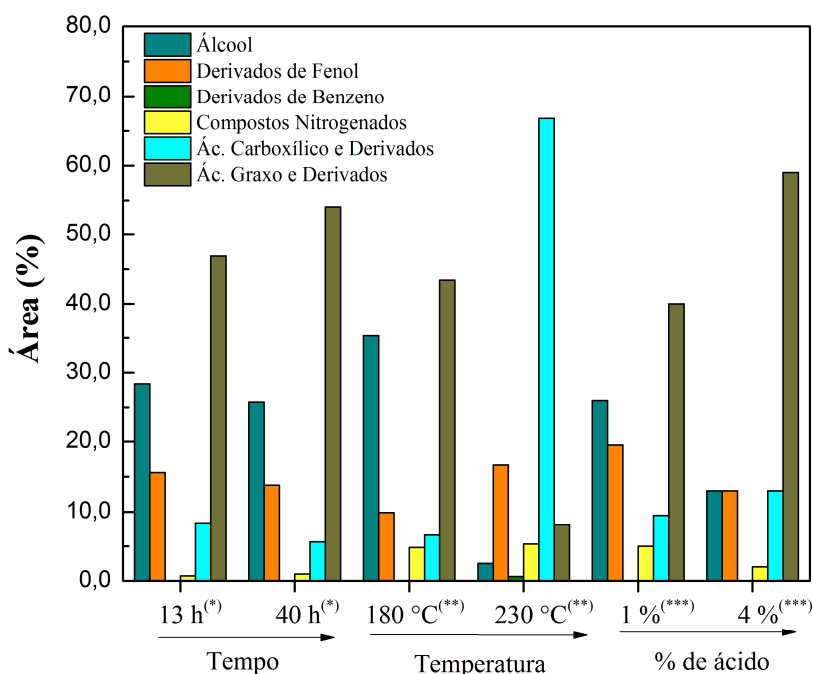
Com o aumento da temperatura de reação de 180 °C para 230 °C identificou-se um aumento na porcentagem de área para as classes de ácidos carboxílicos e derivados (7% para 67%) e compostos fenólicos (10% para 17%). No entanto, com o aumento da temperatura observou-se uma redução na porcentagem de área para as classes de álcoois (35,5% para 2,5%) e ácidos graxos e derivados (43% para 8%). O aumento na classe de ácidos carboxílicos e derivados com o aumento da temperatura de reação pode ser atribuído ao favorecimento nas reações de degradação da celulose e hemicelulose, resultando em uma maior concentração de ácidos presentes no carvão hidrotérmico formado. Segundo Bevilaqua (2010), os principais ácidos formados a partir da hidrólise da celulose e hemicelulose são ácido levulínico e ácido fórmico. Já o aumento na classe de compostos fenólicos pode ser devido a maior degradação da lignina, presente no bagaço de cana, ocorrendo em temperaturas a partir de 200 °C (FUNKE; ZIEGLER, 2010). A redução na porcentagem de área na classe de álcool pode ser devido a reações de desidratação que ocorrem no meio reacional, catalisadas em meio ácido e com aquecimento. Segundo Bruice (2006) o álcool pode sofrer uma reação de eliminação, formando um alceno pela perda de um OH de carbono e de um H do carbono adjacente, resultando na eliminação de uma molécula de água. Outro fator observado é a redução nas classes de ácidos graxos e derivados, indicando que com o

aumento da temperatura pode estar promovendo reações de descarboxilação e desmetilação, reduzindo assim, a porcentagem de área nesta classe.

Com o aumento na porcentagem de ácido de 1% para 4% adicionado no meio reacional, observa-se um aumento na porcentagem de área para as classes de ácidos graxos e derivados (40% para 59,5%) e ácidos carboxílicos e derivados (9,5% para 13%). No entanto, identificou-se uma redução nas classes de álcoois (26,5% para 12%), derivados de fenol (19% para 13,5%) e compostos nitrogenados (5% para 2%). O aumento nas classes de ácidos carboxílicos e ácidos graxos e derivados pode devido ao processo de degradação da celulose e hemicelulose que são favorecidos em meio ácido.

Já a redução nas classes de álcoois e derivados de fenóis e compostos nitrogenados com a adição de maior porcentagem de ácido pode ser possivelmente a reações de desidratação de álcoois (BRUICE, 2006), a formação de óxidos de nitrogênio (DANSO-BOATENG et al., 2015), ou a solubilização de compostos nitrogenados na água de processo formada e a menor degradação da lignina que é desfavorecida em meios ácidos (BEVILAQUA, 2010). Evidenciando assim, a redução destas classes de compostos na amostra de carvão hidrotérmico produzido com maior porcentagem de ácido.

Figura 31. Gráfico da distribuição das classes de substâncias orgânicas identificadas nas amostras de carvão hidrotérmico produzido a partir da CHT de bagaço de cana e vinhaça variando as condições reacionais: temperatura, tempo de reação e porcentagem de H_3PO_4 , utilizando o agente derivatizante BSTFA. Obtido com a normalização dos picos com áreas maiores que 0,1%.



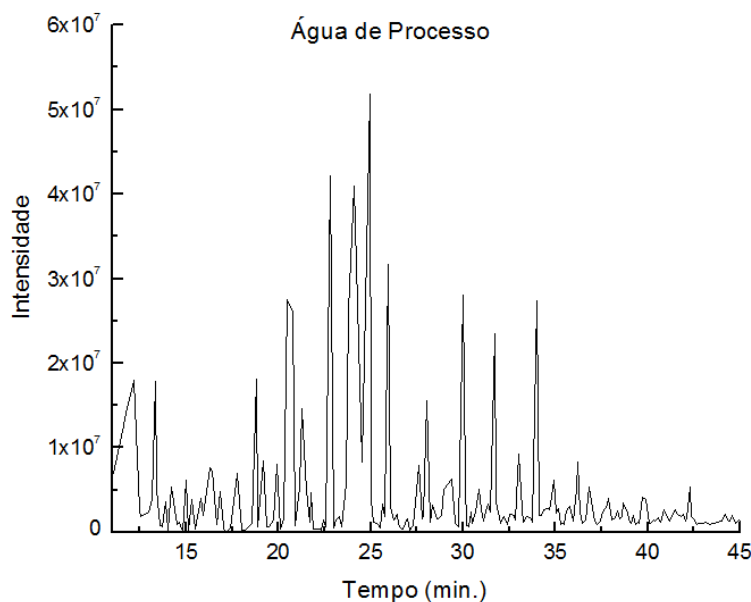
(*) 180 °C - 1% de H_3PO_4 ; (**) 13 h - 4% H_3PO_4 ; (***) 230 °C - 40h

5.6 Identificação dos compostos orgânicos não voláteis por GC-MS nas amostras de água de processo

A identificação dos compostos orgânicos presente nas amostras de água de processo foi feita por comparação dos espectros de massas obtidos para as amostras com os espectros de massas armazenados na biblioteca NIST 2009, por meio da fragmentação espectrométrica de massa conhecidas e uma série de padrões autênticos observados por comparação, para os picos com área maior que 0,1% e normalização das áreas dos picos.

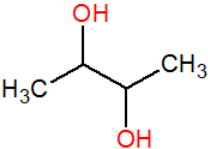
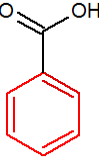
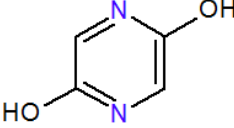
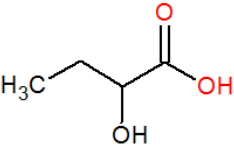
Na figura 32 é apresentado o cromatograma da amostra de água de processo produzida com o uso das biomassas bagaço de cana e vinhaça com a adição de H_3PO_4 , na condição de reação 230°C - 13h - 4%, sendo que para esta amostra foram identificados 36 picos.

Figura 32. Cromatograma obtido a partir da análise por GC-MS da amostra de água de processo produzida com o uso das biomassas bagaço de cana e vinhaça com adição de H_3PO_4 na condição de reação 230°C - 13h - 4%.



Conforme foi feito na análise dos compostos orgânicos nas amostras de carvão hidrotérmico, os principais compostos também identificados nas amostras de água de processo foram separados em categorias com base na função química que eles apresentam. Na Tabela 7 estão apresentadas as principais classes químicas identificadas, bem como o nome do composto orgânico representativo de cada classe, juntamente com sua estrutura química.

Tabela 7. Compostos identificados nas amostras de água de processo e separados de acordo com a principal função química presente na molécula.

Função	Nome do Composto	Molécula
Álcool	Butano-2,3-diol	
Derivados de Fenol	Benzeno-1,4-diol	
Derivados de Benzeno	Ácido Benzoico	
Compostos Nitrogenados	Pirazina-2,5-diol	
Ácidos Carboxílicos e Derivados	Ácido 2-hidroxi butanóico	

5.6.1 Compostos orgânicos não voláteis identificados nas amostras de água de processo produzidas a partir da CHT variando o uso das biomassas

A identificação inicial dos compostos orgânicos não voláteis presentes nas amostras de água de processo produzidas com o uso de diferentes biomassas apresentou uma gama de compostos fenólicos, benzênicos e derivados de ácido carboxílicos, ou seja, compostos com maior polaridade e menor volatilidade. A presença dessas classes de compostos dificulta o emprego da técnica GC-MS, necessitando da adoção de uma etapa de derivatização durante a preparação da amostra. Portanto, foi empregado o uso do reagente de derivatização BSTFA, promovendo a reação de sililação nas amostras de água de processo.

Os compostos orgânicos identificados nas 6 amostras de água de processo em que foram variadas as diferentes possibilidades de uso das biomassas com o uso do agente de derivatização BSTFA estão apresentados nos APÊNDICES 5A-5F (APÊNDICE 5).

A Figura 36 apresenta a distribuição das classes de substâncias identificadas nas amostras de água de processo produzidas a partir de diferentes biomassas carbonizadas e na amostra de vinhaça (*in natura*), com o objetivo de identificar as principais classes de

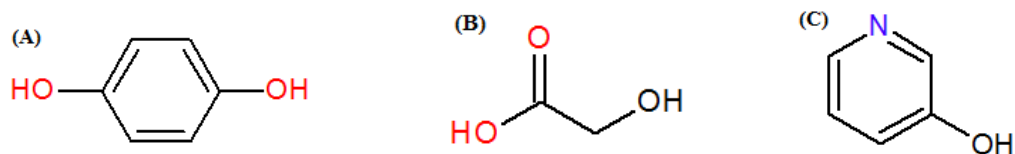
compostos orgânicos não voláteis presentes na amostra de vinhaça não carbonizada. A análise da água de processo demonstra a presença de compostos oxigenados, tais como álcoois, derivados de fenol e ácidos carboxílicos. Outros compostos como derivados de benzeno e compostos nitrogenados, também foram identificados.

Pode-se observar que na amostra de vinhaça (*in natura*) a classe identificada em maior proporção foram as classes de derivados de fenóis (61%) e ácidos carboxílicos e derivados (26%).

Com a análise da amostra de água de processo produzida com a CHT da vinhaça, identificou-se a presença em maior abundância de compostos fenólicos (57%); ácidos carboxílicos e derivados (15%) e compostos nitrogenados (17,5%). Os principais compostos identificados em cada classe citada anteriormente foram: benzeno-1,4-diol (Figura 33a); ácido hidroxiaético (Figura 33b) e 3-hidroxipiridina (Figura 33c), respectivamente. No entanto, com a adição de ácido no meio reacional na amostra de água de processo produzida com vinhaça e ácido, observa-se um aumento da porcentagem de área nas classes de ácidos carboxílicos (15% para 34,5%), indicando a formação de maiores quantidades de ácidos orgânicos; uma redução na classe de fenóis (57% para 49%) e para a classe de álcoois não foi identificada na amostra de água de processo produzida com vinhaça com adição de ácido, indicando reações de desidratação do álcool no meio reacional.

A análise por GC-MS dos compostos orgânicos presentes nas amostras de água de processo mostrou a presença de substâncias orgânicas com estruturas menos complexas (Figura 36) quando comparados com os compostos identificados nas amostras de carvão hidrotérmico (Figura 30), com a predominância de compostos oxigenados e compostos nitrogenados. A maior complexidade observada na estrutura química das amostras de carvão hidrotérmico se deve a presença de compostos com maior massa molecular e apresentando em sua estrutura diversas funções mistas.

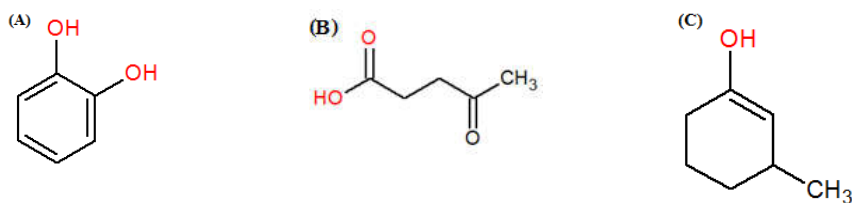
Figura 33. Principais compostos identificados na amostra de água de processo produzida com a CHT da vinhaça



Na amostra de água de processo produzida com bagaço de cana observou-se uma maior porcentagem na área da classe de compostos derivados de fenol (55%), ácidos carboxílicos e derivados (24,5%) e álcoois (20,5%). Os compostos identificados com maior

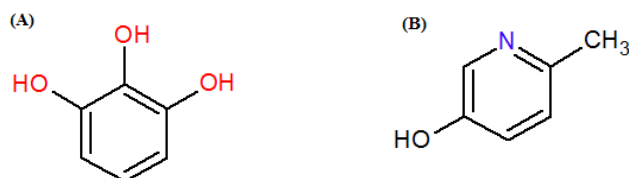
porcentagem de área foram: 1,2-benzenodiol (Figura 34a); ácido 4-oxopentanóico (Figura 34b) e 3-metilciclohex-1-en-1-ol (Figura 34c). Com a adição de ácido na amostra de água de processo produzida com bagaço de cana observa-se uma redução na porcentagem de área nas classes de compostos de álcool (20,5% para 1,5%). Já para as classes de ácido carboxílico e derivados houve um aumento na porcentagem de área de 24,5% para 34,5% e derivados de fenol (55% para 64%). O aumento na porcentagem de área na classe de ácidos carboxílicos e derivados com a adição de ácido pode ser devido à reação de hidrólise ácida da celulose e da hemicelulose. De acordo com Aguilar et al., (2002) o ácido presente no meio reacional libera prótons que atuam na ligação glicosídica entre os monômeros de açúcares nas cadeias poliméricas, levando ao rompimento das ligações e liberando uma série de compostos, principalmente xilose, glicose e arabinose. São formados, também, outros produtos como furfural, da degradação de pentoses, e HMF, derivado da desidratação de hexoses. O HMF por sua vez, pode se degradar gerando diferentes compostos ácidos como o ácido levulínico e ácido fórmico (BEVILAQUA, 2010).

Figura 34. Principais compostos identificados na amostra de água de processo produzida com a CHT do bagaço de cana e água.



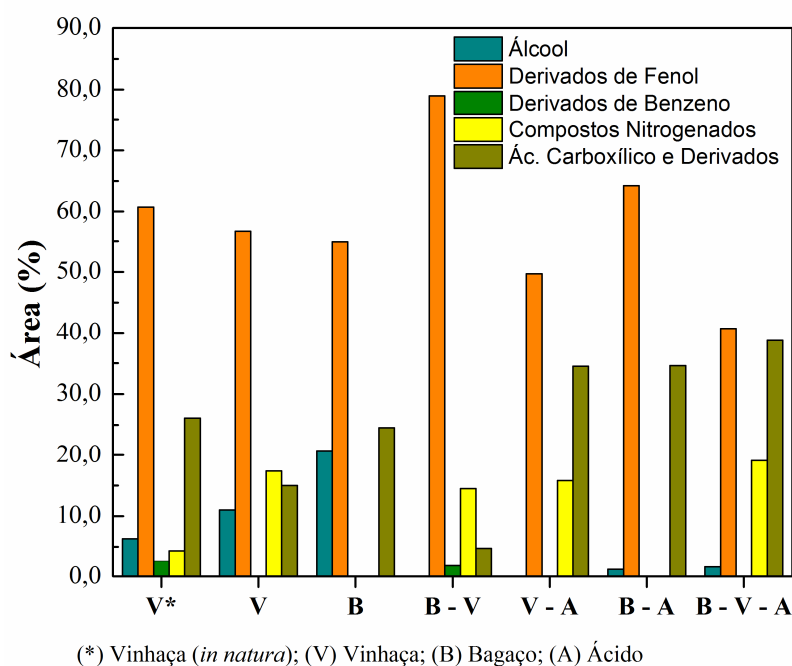
Na amostra de água de processo produzida a partir da mistura de bagaço de cana e vinhaça foi identificada a maior porcentagem de área nas classes de derivados de fenol (79%) e compostos nitrogenados (14,5%). Sendo que, os compostos encontrados em maior abundância foram: benzeno-1,2,3-triol (Figura 35a) e 6-metilpiridin-3-ol (Figura 35b), respectivamente. Ao analisar os compostos identificados na amostra de água de processo produzida com bagaço de cana e vinhaça, observa-se a similaridade nas classes de compostos encontradas nas amostras de água de processo produzida com vinhaça e com bagaço de cana e água. A formação de compostos nitrogenados é devido à presença da vinhaça no meio reacional. Já a presença de compostos fenólicos é principalmente atribuída à degradação da lignina que constitui o bagaço de cana.

Figura 35. Principais compostos identificados na amostra de água de processo produzida com a CHT do bagaço de cana e vinhaça.



Ao avaliar as principais diferenças composicionais na água de processo produzida com bagaço de cana e vinhaça com adição de ácido observa-se uma redução na porcentagem de área nas classes de derivados de fenol (79% para 41%) e a classe de derivados de benzeno não foi identificada na amostra de água de processo produzida com bagaço de cana e vinhaça com adição de ácido. Porém, um aumento é observado na porcentagem de compostos presentes nas classes de ácidos carboxílicos e derivados (5% para 39%) e compostos nitrogenados (14,5% para 19%). Como já citado, a adição de ácido no meio reacional inibe a degradação térmica da lignina, justificando assim, a redução nas classes de compostos fenólicos na água de processo. O aumento nas classes de compostos nitrogenados pode ser devido à maior solubilização destes compostos na água de processo produzida com a adição de ácido no meio reacional.

Figura 36. Gráfico da distribuição para as classes orgânicas identificadas na amostra de vinhaça *in natura* e amostras de água de processo produzidas com a CHT de diferentes biomassas na condição de reação de 230°C - 13h - 4% de H₃PO₄, utilizando o derivatizante BSTFA. Obtido com a normalização dos picos com áreas maiores que 0,1%.



5.6.2 Compostos orgânicos não voláteis identificados nas amostras de água de processo produzidas a partir da CHT variando o uso das condições reacionais

Foram analisadas 6 amostras de água de processos produzidas em diferentes condições de reação, variando tempo de reação 13 e 40 horas, a temperatura de reação 180°C e 230°C e a porcentagem de ácido adicionado 1% e 4%, com o objetivo de identificar as principais classes de compostos orgânicos não voláteis presentes nas amostras de água de processo para condição de reação empregada.

Os compostos orgânicos identificados nas 6 amostras de água de processo em que foram variadas as condições de reação com o uso do agente de derivatização BSTFA estão apresentados nos APÊNDICES 6A-6F (APÊNDICE 6).

A Figura 37 apresenta a distribuição das classes de substâncias identificadas nas amostras de água de processo. A análise da água de processo demonstra a presença de compostos orgânicos não voláteis oxigenados, como álcoois, derivados de fenol e ácidos carboxílicos. Assim como outros compostos incluindo derivados de benzeno e compostos nitrogenados também foram identificados.

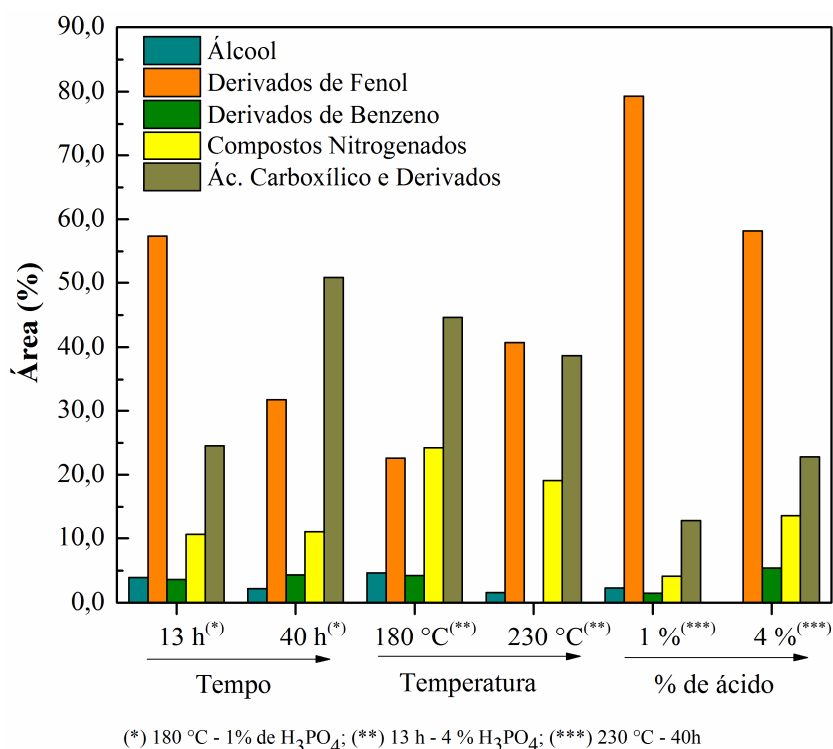
Com a identificação das principais classes de compostos orgânicos não voláteis presente da amostra de água de processo produzida na condição de 180°C - 13h - 1% observa-se a presença em maior porcentagem de área de compostos fenólicos (57,5%); ácidos carboxílicos e derivados (24,5%) e compostos nitrogenados (11%). Com o aumento do tempo de reação de 13 pra 40 horas, observa-se que houve um aumento na porcentagem de área para a classe de ácidos carboxílicos e derivados (24,5% para 53%), indicando que em maiores tempos de carbonização ocorre a solubilização desses compostos na amostra de água de processo produzida. No entanto, observa-se uma redução da porcentagem da área nas classes de derivados de fenol (57,5% para 33%) e a classe de derivados de benzeno não foi identificada em maior tempo de reação.

Com o aumento da temperatura de reação de 180°C para 230°C observa-se que as principais mudanças obtidas em relação a porcentagem de área nas classes de compostos orgânicos não voláteis identificados foi o aumento para as de derivados fenólicos de 24% para 41%. E uma redução na área das classes de compostos nitrogenados (25% para 19%) e ácidos carboxílicos e derivados (46,5% para 39%).

Com o aumento na porcentagem de ácido adicionado no meio reacional de 1% para 4%, observa-se que houve um aumento na porcentagem da área nas classes de compostos nitrogenados de 4% para 13,5% e ácidos carboxílicos e derivados de 13% para 23%.

Entretanto com o aumento da porcentagem de ácido adicionado ocorreu uma redução na porcentagem de área na classe de derivados de fenol de 79% para 58%.

Figura 37. Gráfico da distribuição para as classes de substâncias orgânicas identificadas nas amostras de água de processo produzidas com a CHT de bagaço de cana e vinhaça variando as condições reacionais: temperatura, tempo de reação e porcentagem de H_3PO_4 , utilizando o agente derivatizante BSTFA. Obtido com a normalização dos picos com áreas maiores que 0,1%.



5.7 Caracterização da água de processo quanto a concentração de carbono orgânico total (COT) e pH

Na Figura 38 estão apresentadas as concentrações de COT e os valores de pH medidos na água de processo obtida a partir da CHT das diferentes biomassas.

A concentração de COT nas amostras de água de processo apresentou valores de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ até no máximo de $39,3 \text{ g L}^{-1}$, sendo que a maior concentração foi observada na amostra de água de processo produzida utilizando como matéria-prima a vinhaça e a menor concentração na amostra de água de processo produzida com bagaço de cana.

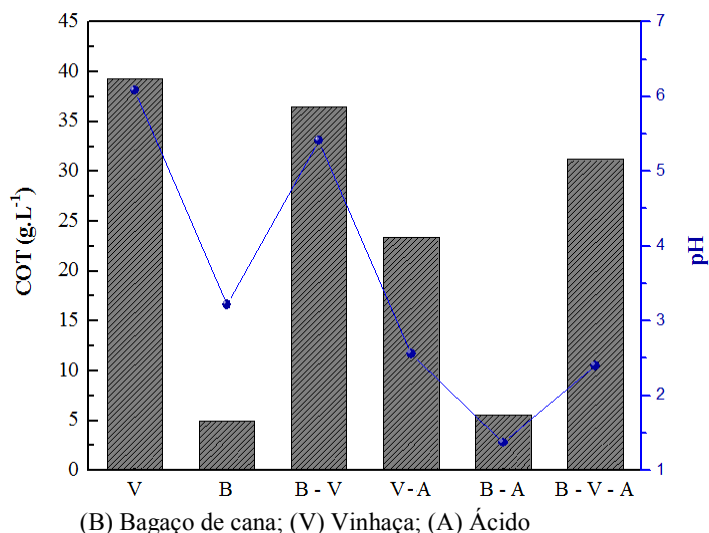
Ao analisar a concentração de COT da amostra de água de processo produzida com vinhaça, observa-se que o processo de CHT promoveu uma redução na concentração de COT da fase aquosa. O valor inicial de COT quantificado na vinhaça (*in natura*) foi de $47,60 \text{ g L}^{-1}$ e após a CHT a concentração reduziu para $39,3 \text{ g L}^{-1}$, ou seja, a CHT promoveu uma redução de 18% na concentração de COT na amostra de água de processo produzida.

Sabe-se que durante o processo de CHT da vinhaça ocorre à formação de diversos compostos orgânicos, no entanto, uma parte desses compostos possivelmente está se concentrando no carvão hidrotérmico produzido, causando a redução do carbono orgânico total na amostra de água de processo. Em relação ao valor do pH da água de processo produzida a partir da vinhaça, observou-se um aumento de 4,1 (vinhaça *in natura*) para 6,1 (após o processo de CHT). Possivelmente o aumento do pH na água de processo ocorre devido a presença de espécies inorgânicas básicas presentes no meio reacional (GAI et al., 2014; GARLAPALLI; WIRTH; REZA, 2016). Com a adição de ácido no meio reacional observa-se que a concentração de COT reduziu para $23,4 \text{ g L}^{-1}$, sugerindo que a presença de um meio reacional ácido favorece a decomposição da matéria orgânica da vinhaça, diminuindo assim, a concentração de COT na água de processo produzida. O valor de pH na amostra de água de processo produzida com vinhaça e ácido foi de 2,56 como já era esperado um valor de pH menor, devido a concentração de H_3PO_4 adicionada.

Para a água de processo produzida por meio da CHT de bagaço de cana e água observa-se que o valor de COT foi de 5 g L^{-1} . A baixa concentração de carbono orgânico total nesta amostra pode ser atribuída ao valor total de carbono proveniente do bagaço de cana (17,6 %) (MELO et al., 2017). O valor de pH observado na amostra de água de processo produzida com bagaço de cana e água foi de 3,22 ocorrendo uma redução do pH após a CHT, sendo que, inicialmente o pH da mistura bagaço e água foi de 5,75. A obtenção de uma água de processo ácida se deve a presença dos diversos compostos ácidos produzidos durante o processo de carbonização, como pode ser observado na análise dos compostos orgânicos identificados na água de processo por GC-MS. Liu e colaboradores (2017a) sugerem que o valor de pH reduz devido a presença de ácidos orgânicos produzidos por reações de descarboxilação que ocorrem durante a CHT, resultando em uma maior acidez nas amostras de água de processo. Ao analisar o valor de COT obtido com a adição de ácido no meio reacional durante a produção da água de processo com bagaço de cana e água, observa-se que ocorre um aumento no valor de COT para $5,6 \text{ g L}^{-1}$ em relação à amostra de água de processo não acidificada. Já o valor de pH foi 1,37. Como já discutido, a adição de ácido no meio reacional promove o aumento de compostos ácidos formados durante a CHT, proporcionando também à reação de hidrólise ácida da celulose e da hemicelulose. O resultado obtido está de acordo com as classes de compostos orgânicos identificadas nas amostras de água de processo, pode ser visto que na amostra produzida com bagaço de cana, água e ácido ocorreu um aumento nas classes oxigenadas, em relação à mesma amostra sem a adição de ácido, destacando um maior aumento para a classe de ácido carboxílico e derivados.

Nas amostras de água de processo produzidas com bagaço de cana e vinhaça o valor de COT foi de $36,5 \text{ g L}^{-1}$ e o pH 5,5. No entanto, com a adição de ácido durante a CHT do bagaço de cana e vinhaça se obteve uma redução no valor de COT para $31,2 \text{ g L}^{-1}$ e para o pH, como já era esperado, reduziu para 3,0.

Figura 38. Caracterização da água de processo produzida a partir de diferentes biomassas quanto aos valores de pH (após a reação de CHT) e de carbono orgânico total.



Na Figura 39 estão apresentadas as concentrações de COT e os valores de pH medidos na água de processo produzida a partir de diferentes condições de CHT.

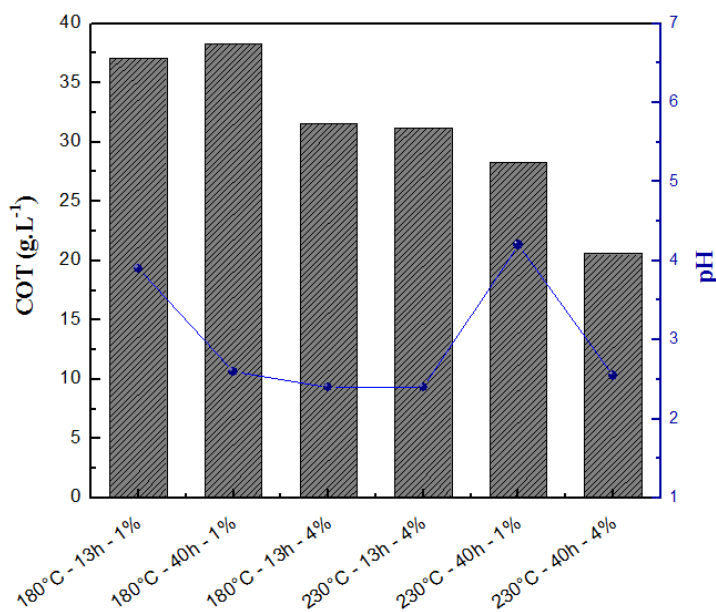
Pode-se observar que as diferentes condições de reação tempo, temperatura e porcentagem de ácido adicionado, pouco influenciaram nos valores de COT obtidos variando entre $20,6 \text{ g L}^{-1}$ até no máximo de $38,3 \text{ g L}^{-1}$.

Ao analisar a concentração de COT da amostra de água de processo produzida em diferentes tempo de reação 13 horas e 40 horas, observa-se que o aumento da temperatura promoveu um aumento de $37,1 \text{ g L}^{-1}$ para $38,3 \text{ g L}^{-1}$ na concentração de COT. Em relação ao pH da amostra de água de processo com o aumento do tempo de reação promoveu uma redução de 3,9 para 2,6, indicando que maiores tempos de reação pode estar favorecendo a formação de ácidos orgânicos e a solução dos mesmos na fase aquosa formada.

Com aumento da temperatura de 180°C para 230°C não houve mudança no valor COT e pH obtidos, permanecendo em $31,6 \text{ g L}^{-1}$ e 2,4. Esses resultados demonstram que a temperatura é uma variável que pouco influencia nos resultados obtidos de COT e pH.

O aumento da porcentagem de ácido adicionado promoveu uma redução no valor de COT de 28,3 g L⁻¹ para 20,4 g L⁻¹ e uma redução no pH de 4,2 para 2,55 como já era esperado, devido a maior porcentagem de ácido no meio reacional.

Figura 39. Caracterização da água de processo produzida a partir de diferentes condições de reações de CHT quanto aos valores de pH (após a reação de CHT) e de carbono orgânico total.



6. CONCLUSÃO

Os resultados gerados até o momento mostraram-se bastante promissores, uma vez que poucos dados são encontrados na literatura sobre a composição orgânica do carvão hidrotérmico e da água de processo produzidos a partir da mistura bagaço de cana e vinhaça. O uso da técnica de ESI-MS para a análise dos diferentes compostos identificados no carvão hidrotérmico e na água de processo produzidos a partir de diferentes condições de reação mostrou que as variáveis temperatura e acidez exercem uma maior influência nas características finais dos dois produtos da CHT. No entanto o tempo é uma variável que pouco influencia a composição orgânica final dos mesmos. A distribuição das classes de heteroátomos no carvão hidrotérmico mostrou que os principais heteroátomos presentes são compostos nitrogenado e nitrogenados e oxigenados. O uso do diagrama de van Krevelen mostrou que durante o processo de CHT diversas reações simultâneas ocorrem como a descarboxilação, desmetilação e desidratação, sendo que os compostos se concentram em maior quantidade na região de lignina, lipídeos e proteínas. O gráfico de DBE x número de carbono para as classes de oxigenados, indicou que os principais compostos presentes no

carvão hidrotérmico são derivados fenólicos e derivados de açúcares. E para as classes de nitrogenados apresentou uma menor aromatização das amostras com predominância das classes N₁₋₄. Nas amostras de água de processo a distribuição das classes de heteroátomos mostrou os compostos orgânicos presentes nas amostras de água de processo possuem oxigênio, nitrogênio e nitrogênio e oxigênio. No diagrama de van Krevelen da amostra de água de processo indicou que o aumento da temperatura promoveu reações de descarboxilação, o aumento do tempo promoveu aumento de compostos nitrogenados e a mudança de pH apresentou pouca variação nas razões H/C e O/C. Na análise do gráfico de DBE x número de carbono para a amostra de água de processo a variação das condições de reação utilizadas no processo de CHT produziram pequenas diferenças nos compostos orgânicos identificados, sendo que, novamente os principais compostos foram derivados fenólicos e derivados de açúcares para as classes de oxigênio e para as classes de nitrogênio foram encontrados em maior quantidade compostos com N₁, N₈ e N₉ com uma menor aromatização.

Os experimentos por GC-MS resultaram na identificação de diversas classes de compostos orgânicos presentes nas frações analisadas. A derivação das amostras possibilitou a volatilização e estabilidade dos compostos polares. A identificação deste grande número de substâncias foi possível devido à comparação dos espectros de massas com as bibliotecas de dados (NIST).

A análise por GC-MS nas amostras de carvão hidrotérmico e na água de processo produzidas com o uso de diferentes biomassas indicou principalmente a presença de diversos compostos oxigenados como derivados de fenol e ácidos orgânicos e em menor quantidade compostos nitrogenados e derivados de benzeno. O uso de ácido no meio reacional mostrou ter grande influência na quantidade de compostos identificados.

A análise por GC-MS nas amostras de carvão hidrotérmico e na água de processo produzidas em diferentes condições de reação mostrou que as variáveis temperatura e porcentagem de ácido adicionado exercem uma maior influência na quantidade de compostos orgânicos não voláteis identificados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILAR, R.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 4, p. 309–318, 2002.
- ALBA, G. L.; TORRI, C.; SAMORÌ, C.; VAN DER SPEK, J.; FABBRI, D.; KERSTEN, S. R. A.; BRILMAN, D. W. F. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: Evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery. **Energy and Fuels**, v. 22, p. 642–657, 2012.
- ALVE, J. O. **Controle de qualidade de azeite de oliva extra virgem e misturas diesel/biodiesel utilizando espectrometria de massas e validação multivariada**. Tese de Doutorado - Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- BÄHN, S.; IMM, S.; NEUBERT, L.; ZHANG, M.; NEUMANN, H.; BELLER, M. The catalytic amination of alcohols. **ChemCatChem**, v. 3, p. 1853–1864, 2011.
- BARGMANN, I.; RILLIG, M. C.; BUSS, W.; KRUSE, A.; KUECKE, M. Hydrochar and biochar effects on germination of spring barley. **Journal of Agronomy and Crop Science**, v. 199, n. 5, p. 360–373, 2013.
- BASSO, D.; CASTELLO, D.; BARATIERI, M.; FIORI, L. Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass : Progress Report and Prospect. 21st European Biomass Conference and Exhibition, **Conference proceedings**, n. June, p. 1478–1487, 2013.
- BAYAR, N.; BOUALLEGUE, T.; ACHOUR, M.; KRIAA, M.; BOUGATEF, A.; KAMMOUN, R. Ultrasonic extraction of pectin from *Opuntia ficus indica* cladodes after mucilage removal: Optimization of experimental conditions and evaluation of chemical and functional properties. **Food Chemistry**, v. 235, p. 275–282, 2017.
- BECKER, R.; DORGERLOH, U.; HELMIS, M.; MUMME, J.; DIAKITÉ, M.; NEHLS, I. Hydrothermally carbonized plant materials: Patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 621–628, 2013.
- BERGE, N. D.; RO, K. S.; MAO, J.; FLORA, J. R. V.; CHAPPELL, M. a; BAE, S. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011.
- BIANCHI, S. R. **Avaliação química de solos tratados com vinhaça e cultivados com alfafa**. Dissertação de mestrado, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- BONATO, P. S.; COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. Fundamentos da cromatografia. 5° ed. Campinas. **Unicamp**, 2014, 453 p.
- BLAU, K.; HALKET, J. M. Handbook of Derivatives for Mass Spectrometry. 2 ed. Chichester: **Jhon Wiley & Sons**, 1993.
- BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin - a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.
- BRUCE, P. Y. Química Orgânica. 4° ed. São Paulo. **Pearson Prentice Hall**, 2006. v. 1, 590 p.
- BRUM, A. A. S. **Métodos de extração e qualidade da fração lipídica**. Dissertação de mestrado – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- BUENO, P. C.; MARTÍN RUBÍ, J. A.; GARCÍA GIMÉNEZ, R.; JIMÉNEZ BALLESTA, R. Impacts caused by the addition of wine vinasse on some chemical and mineralogical properties of a Luvisol and a Vertisol in la Mancha (Central Spain). **Journal of Soils and Sediments**, v. 9, n. 2, p. 121–128, 2009.
- BUSCH, D.; KAMMANN, C.; GRÜNHAGE, L.; MÜLLER, C. Simple Biototoxicity Tests for Evaluation of Carbonaceous Soil Additives: Establishment and Reproducibility of Four Test Procedures. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, p. 1023–1032, 2012.
- CASTRO, L. C.; GARCÍA-AYUSO, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future. **Analytica Chimica Acta**, v. 369, n. 1–2, p. 1–10, 1998.
- CATALLO, W. J.; SHUPE, T. F.; COMEAUX, J. L.; JUNK, T. Transformation of glucose to volatile and semi-volatile products in hydrothermal (HT) systems. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 1, p. 1–13, 2010.
- CATALLO, W. J.; SHUPE, T. F.; EBERHARDT, T. L. Hydrothermal processing of biomass from invasive aquatic plants. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 2, p. 140–145, 2008.
- CAVALCANTE, R. V. **Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza**. Tese de doutorado - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- CAVALCANTI, R. N.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction with a modifier of

- antioxidant compounds from jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) byproducts: economic viability. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 1672–1678, 2011.
- CLEMENTINO, M. R. A. **Determinação do teor do COT metodologias analíticas**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2006.
- COLATI, K. A. P. **Extração e Caracterização de Ácidos Nafênicos por Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução e Exatidão (ESI-FT-ICR MS)**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
- COLE, D. P.; SMITH, E. A.; LEE, Y. J. High-Resolution Mass Spectrometric Characterization of Molecules on Biochar from Pyrolysis and Gasification of Switchgrass. **Energy & Fuels**, v. 26, p. 3803–3809, 2012.
- COLE, R. B. Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry. **J Mass Spectrom**, v. 35, n. 7, p. 763–772, 2000.
- CONAB - **Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira: Cana-de-Açúcar**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/18_01_08_09_08_38_boletim_cana_portugues_-_2o_leve_-_17-18.pdf>. Acesso em 10 de Dezembro de 2017.
- CORRÊA, E. C.; RIBAS, A. C. A.; CAMPOS, J.; BARROS, A. T. M. Abundância de *Stomoxys calcitrans* (Diptera : Muscidae) em diferentes subprodutos canavieiros. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 33, n. 11, p. 1303–1308, 2013.
- CROTTI, A. E. M.; VESSECCHI, R.; LOPES, J. L. C.; LOPES, N. P. Espectrometria de massas com ionização por “Electrospray”: Processos químicos envolvidos na formação de íons de substâncias orgânicas de baixo peso molecular. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 287–292, 2006.
- DANSO-BOATENG, E.; SHAMA, G.; WHEATLEY, A. D.; MARTIN, S. J.; HOLDICH, R. G. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 318–327, 2015.
- DECLOUX, M.; BORIES, A. Stillage treatment in the French alcohol fermentation industry. **International Sugar Journal**, v. 104, n. 1247, p. 509–517, 2002.
- DÉNIEL, M.; HAARLEMMER, G.; ROUBAUD, A.; WEISS-HORTALA, E.; FAGES, J. Bio-oil Production from Food Processing Residues: Improving the Bio-oil Yield and Quality by Aqueous Phase Recycle in Hydrothermal Liquefaction of Blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) Pomace. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 6, p. 4895–4904, 2016.
- DIAS, B. P.; ROWE, R. V. Bagaço de cana de açúcar: matéria prima para fabricação de materiais biodegradáveis. **Bioenergia em Revista**, v. 1, n. 3, p. 73–78, 2013.
- DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; JESUS, C. D. F.; ROSSELL, C. E. V.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane. **Energy**, v. 43, n. 1, p. 246–252, 2012.
- DINIZ, M. E. R. **Uso da técnica de espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) para o estudo do mecanismo de reações orgânicas e avaliação do perfil de fragmentação de bis-hidroxiiminas aromáticas**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- DITTMAR, T.; KOCH, B. P.; HERTKORN, N.; KATTNER, G. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. **Limnology and Oceanography**, v. 6, p. 230–235, 2008.
- EPA - **Environmental Protection Agency. Method 3550C, Soxhlet extraction**. US, Washington, DC, 1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3540c.pdf>>. Acesso em: 28 de Abril de 2017.
- EPA - **Environmental Protection Agency. Method 3540C, Solid-Phase Extraction (SPE) extraction**. US, Washington, DC, 1998. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3535a.pdf>>. Acesso em: 28 de Abril de 2017.
- ESTOURNEL-PELARDY, C.; EL-MUFLEH AL HUSSEINI, A.; DOSKOČIL, L.; GRASSET, L. A two-step thermochemolysis for soil organic matter analysis. Application to lipid-free organic fraction and humic substances from an ombrotrophic peatland. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 103–110, 2013.
- FANG, J.; GAO, B.; CHEN, J.; ZIMMERMAN, A. R. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p.

253–259, 2015.

FARAJZADEH, A. M.; NOURI, N.; KRORRAM, P. Derivatization and Microextraction Methods for Determination of Organic Compounds by Gas Chromatography compounds by gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 55, p. 14–23, 2014.

FERNANDEZ, M. E.; LEDESMA, B.; ROMÁN, S.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 221–228, 2015.

FERRARESE, R. F. M. S. **Caracterização do aporte de Poluentes oriundos da atividade Sucralcooleira para a atmosfera, Água, solo e sedimento**. Dissertação de mestrado, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2011.

FERREIRA, F. N. A. **Avaliação nutricional do bagaço de cana-de-açúcar enriquecido com vinhaça em dietas para coelhos em crescimento**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

FILIPPIS, F. M. de. **Extração com CO₂ Supercrítico de Óleos Essenciais de Hon-sho e Ho-sho – Experimentos e Modelagem**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

FU, Y.; YE, J.; CHANG, J.; LOU, H.; ZHENG, X. Solid fuel production by hydrothermal carbonization of water-like phase of bio-oil. **Fuel**, v. 180, p. 591–596, 2016.

FUERTES, A. B.; ARBESTAIN, M. C.; SEVILLA, M.; MACIÁ-AGULLÓ, J. A.; FIOL, S.; LÓPEZ, R.; SMERNIK, R. J.; AITKENHEAD, W. P.; ARCE, F.; MACIAS, F. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. **Australian Journal of Soil Research**, v. 48, n. 6–7, p. 618–626, 2010.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, n. 4, p. 160–177, 2010.

GAI, X.; WANG, H.; LIU, J.; ZHAI, L.; LIU, S.; REN, T. Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. **Plos One**, n. 3, p. 1–19, 2014.

GARLAPALLI, R. K.; WIRTH, B.; REZA, M. T. Pyrolysis of hydrochar from digestate: Effect of hydrothermal carbonization and pyrolysis temperatures on pyrochar formation. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 168–174, 2016.

GEORGE, C.; WAGNER, M.; KÜCKE, M.; RILLIG, M. C. Divergent consequences of hydrochar in the plant-soil system: Arbuscular mycorrhiza, nodulation, plant growth and soil aggregation effects. **Applied Soil Ecology**, v. 59, p. 68–72, 2012.

GIUFRIDA, W. M.; CABRAL, V. F.; CARDOSO-FILHO, L.; DOS SANTOS CONTI, D.; DE CAMPOS, V. E. B.; DA ROCHA, S. R. P. Medroxyprogesterone-encapsulated poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanoparticles using supercritical fluid extraction of emulsions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 118, n. August, p. 79–88, 2016.

GRASSET, L.; MARTINOD, J.; PLANTE, A. F.; AMBLÈS, A.; CHENU, C.; RIGHI, D. Nature and origin of lipids in clay size fraction of a cultivated soil as revealed using preparative thermochemolysis. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 1, p. 70–78, 2009.

GUIOTOKU, M.; HANSEL, F. A.; NOVOTNY, E. H.; DE FREITAS MAIA, C. M. B. Molecular and morphological characterization of hydrochar produced by microwave-assisted hydrothermal carbonization of cellulose. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 47, n. 5, p. 687–692, 2012.

GUNKEL, G.; KOSMOL, J.; SOBRAL, M.; ROHN, H.; MONTENEGRO, S.; AURELIANO, J. Sugar cane industry as a source of water pollution - Case study on the situation in Ipojuca river, Pernambuco, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 180, p. 261–269, 2007.

GUO, S.; DONG, X.; WU, T.; ZHU, C. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. **Energy Conversion and Management**, v. 123, p. 95–103, 2016.

HAMMES, K.; SMERNIK, R. J.; SKJEMSTAD, J. O.; HERZOG, A.; VOGT, U. F.; SCHMIDT, M. W. I. Synthesis and characterisation of laboratory-charred grass straw (*Oryza sativa*) and chestnut Wood (*Castanea sativa*) as reference materials for black carbon quantification. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 11, p. 1629–1633, 2006.

HAN, L.; SUN, H.; RO, K. S.; SUN, K.; LIBRA, J. A.; XING, B. Removal of antimony (III) and cadmium (II) from aqueous solution using animal manure-derived hydrochars and pyrochars. **Bioresource Technology**, v.

234, p. 77–85, 2017.

HAWTHORNE, S. B.; GRABANSKI, C. B.; MARTIN, E.; MILLER, D. J. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: Recovery, selectivity and effects on sample matrix. **Journal of Chromatography A**, v. 892, n. 1–2, p. 421–433, 2000.

HE, C.; GIANNIS, A.; WANG, J. Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. **Applied Energy**, v. 111, p. 257–266, 2013.

HEILMANN, S. M.; DAVIS, H. T.; JADER, L. R.; LEFEBVRE, P. A.; SADOWSKY, M. J.; SCHENDEL, F. J.; VON KEITZ, M. G.; VALENTAS, K. J. Hydrothermal carbonization of microalgae. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 6, p. 875–882, 2010.

HERTZOG, J.; CARRÉ, V.; LE BRECH, Y.; MACKAY, C. L.; DUFOUR, A.; MASEK, O.; AUBRIET, F. Combination of electrospray ionization, atmospheric pressure photoionization and laser desorption ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for the investigation of complex mixtures - Application to the petroleomic analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 969, p. 26–34, 2017.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 4, p. 1802–1810, 2011.

HU, B.; WANG, K.; WU, L.; YU, S. H.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M. M. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials*, v. 22, n. 7, p. 813–828, 2010.

INOUE, S.; SAWAYAMA, S.; DOTE, Y.; OGI, T. Behaviour of nitrogen during liquefaction of dewatered sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, v. 12, n. 6, p. 8–10, 1997.

ISLAM, A.; KUMAR, S.; ZAIDI, N.; AHMAD, H. SPE coupled to AAS trace determination of Cd(II) and Zn(II) in food samples using amine functionalized GMA-MMA-EGDMA terpolymer: Isotherm and kinetic studies. **Food Chemistry**, v. 213, p. 775–783, 2016.

JANDL, G.; ECKHARDT, K.-U.; PETER, B.; K., I.; G., M.; K., J.-M.; L., H.; PETER, L. Hydrothermal Carbonization of Biomass Residues: Mass Spectrometric Characterization for Ecological Effects in the Soil-Plant System. *Journal of Environment Quality*, v. 42, n. 1, p. 199–207, 2012.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida : Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13–25, 2010.

JIFEI, J.; KRISHNAN, S. P.; WOLFGANG, M. H. S. One-step oxidation of benzene to phenol with nitrous oxide over Fe/MFI catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 119–126, 2004.

KEKÄLÄINEN, T.; VENÄLÄINEN, T.; JÄNIS, J. Characterization of Birch Wood Pyrolysis Oils by Ultrahigh-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: Insights into Thermochemical Conversion. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 7, p. 4596–4602, 2014.

KIM, S.; KRAMER, R. W.; HATCHER, P. G. Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter , the Van Krevelen Diagram. **Anal. Chem.**, v. 75, n. 20, p. 5336–5344, 2003.

KONGPANYA, J.; HUSSARO, K.; TEEKASAP, S. Influence of reaction temperature and reaction time on product from hydrothermal treatment of biomass residue. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 10, n. 4, p. 324–335, 2014.

KURNIATI, M.; NURHAYATI, D.; MADDU, A. Study of Structural and Electrical Conductivity of Sugarcane Bagasse-Carbon with Hydrothermal Carbonization. **IOPscience**, v. 58, n. 1, p. 1315–1320, 2017.

LEITE, D. P. Estudo de métodos para a determinação de As, Cd, Pb, Cr e Se em fertilizantes base orgânica por AAS e ICP OES. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2015.

LEITE, I. H. F.; CARVALHO, É. B. De; BITTENCOURT, A. J. Influência do vinhoto no desenvolvimento de Stomoxys calcitrans. *Ciência. rural*, v. 43, n. 2, p. 326–330, 2013.

LI, L.; HALE, M.; OLSEN, P.; BERGE, N. D. Using liquid waste streams as the moisture source during the hydrothermal carbonization of municipal solid wastes. *Waste management*, v. 34, n. 11, p. 2185–2195, 2014.

LIU, M.; DUAN, Y.; BIKANE, K.; ZHAO, L. Effect of waste liquid produced from the hydrothermal treatment of both low-rank coal and sludge on the slurryability of coal sludge slurry. **Fuel**, v. 203, p. 1–10, 2017a.

LIU, W.-J.; JIANG, H.; HAN-QING, Y. Thermochemical Conversion of Lignin to Functional Materials: A Review and Future Directions Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. **Green Chemistry**, v. 7, n. September, p. 35–57, 2015.

- LIU, Y.; YAO, S.; WANG, Y.; LU, H.; BRAR, S. K.; YANG, S. Bio- and hydrochars from rice straw and pig manure: Inter-comparison. **Bioresource Technology**, v. 235, p. 332–337, 2017b.
- LU, Q.; ZHANG, Z.; YANG, X.; DONG, C.; ZHU, X. Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K₃PO₄ to produce phenolic compounds: Analytical Py-GC / MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 139–145, 2013a.
- LU, X.; PELLECHIA, P. J.; FLORA, J. R. V.; BERGE, N. D. Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 180–190, 2013b.
- LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, J. a. a Da. Topossequência de solos fertigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 7, n. 3, p. 525–532, 2003.
- MAGALHÃES, V. R. **Influência de doses de vinhaça nas características agrônômicas de variedades de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrados - Universidade Estadual de Montes Claros, Janaúba. 2010.
- 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.
- MALÁ ÁK, J.; DLABA, T. Hydrothermal carbonization of stabilized sludge and meat and bone meal. **Research in Agricultural Engineering**, v. 61, n. 1, p. 21–28, 2015.
- MEDINA, K. J. D. **Produção de bioetanol a partir de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar empregando as leveduras Scheffersomyces (Pichia) stipitis NRRL Y-7124 e Candida shehatae UFMG HM 52.2 visando à aplicação em bioprocessos com campo eletromagnético**. Tese de doutorado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- MELÉNDEZ, V. J. H. **Efeito do ultrassom de alta intensidade na extração e difusão da cafeína nos grãos de café (Coffea arabica)**. Dissertação de mestrado, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2012.
- MELO, C. A.; JUNIOR, F. H. S.; BISINOTI, M. C.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P. Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Waste 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. 1–13, 2017.
- MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; ABRANCHES, R. A. S.; SANTOS, R. C.; JÚNIOR, J. B. G. Painéis aglomerados produzidos com bagaço de cana em associação com madeira de eucalipto. *Scientia Florestalis*, v. 38, n. 86, p. 285–295, 2010.
- MINITAB. **Guia de introdução ao Minitab 17**; Minitab Inc, p. 50, 2016. Disponível em: <<http://support.minitab.com/pt-br/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/factorial-designplots/what-is-a-pareto-chart-of-effects/>>. Acesso em 12 de Maio de 2017.
- MIRANDA, F. de S. **Estudo do Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar utilizando plasma em líquidos**. Dissertação de Mestrado - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2013.
- MONIRUZZAMAN, M.; RODRIGUEZ, I.; RAMIL, M.; CELA, R.; SULAIMAN, S. A.; GAN, S. H. 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.
- MORAN-SALAZAR, R. G.; SANCHEZ-LIZARRAGA, A. L.; RODRIGUEZ-CAMPOS, J.; DAVILAVAZQUEZ, G.; MARINO-MARMOLEJO, E. N.; DENDOOVEN, L.; CONTRERAS-RAMOS, S. M. Utilization of vinasses as soil amendment: consequences and perspectives. **SpringerPlus**, v. 5, n. 1, p. 1007, 2016.
- MUNIR, M. T.; LI, B.; BOIARKINA, I.; BAROUTIAN, S.; YU, W.; YOUNG, B. R. Phosphate recovery from hydrothermally treated sewage sludge using struvite precipitation. **Bioresource Technology**, v. 239, p. 171–179, 2017.
- NASCIMENTO, I. R. **Identificação Química em Nível Molecular de Amostras de Maconha por ESIFT-ICR MS**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.
- NEVES, P. V. **Caracterização do extrato etanólico do bagaço de cana-de-açúcar e determinação da sua influência sobre o processo de produção de etanol celulósico**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- NIE, S.; HUANG, J.; HU, J.; ZHANG, Y.; WANG, S.; LI, C.; MARCONE, M.; XIE, M. Effect of pH, temperature and heating time on the formation of furan in sugar–glycine model systems. **Food Science and Human Wellness**, v. 2, n. 2, p. 87–92, 2013.
- PAIVA, M. J. N. **Desenvolvimento de método de extração e derivatização para análises cromatográficas**

- dos ácidos biliares e aminoácido em estudos metabolômicos.** Tese de doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- PANDEY, A.; SOCCOL, R. C.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agroindustrial residues. I: Sugarcane bagasse. **Bioresour. Technol.**, v. 74, p. 69–80, 2000.
- PARNAUDEAU, V.; CONDOM, N.; OLIVER, R.; CAZEVIEILLE, P.; RECOUS, S. 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.
- PESSOA, G. P. **Avaliação de desreguladores endócrinos e do micropoluente colesterol em estações de tratamento de esgoto sanitário.** Tese de doutorado - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- PETERSON, A. A.; VOGEL, F.; LACHANCE, R. P.; FRÖLING, M.; ANTAL, JR., M. J.; TESTER, J. W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. **Energy & Environmental Science**, v. 1, n. 1, p. 32, 2008.
- PINTO, C. P. **Tecnologia da Digestão Anaeróbia da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável.** Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- PINTO, M. S. **Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de derivados fenólicos de lignina em sedimentos por SPME/FID.** Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- POERSCHMANN, J.; BASKYR, I.; WEINER, B.; KOEHLER, R.; WEDWITSCHKA, H.; KOPINKE, F. D. Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 581–588, 2013.
- 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.
- POERSCHMANN, J.; WEINER, B.; KOEHLER, R.; KOPINKE, F. D. Organic breakdown products resulting from hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. **Chemosphere**, v. 131, p. 71–77, 2015.
- POERSCHMANN, J.; WEINER, B.; WEDWITSCHKA, H.; BASKYR, I.; KOEHLER, R.; KOPINKE, F. 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.
- 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.
- RAO, B. R. R.; ADINARAYANA, G.; KUMAR, A. N.; RAJPUT, D. K.; SYAMASUNDAR, D. K. R. K. V. S. Chemical-profile variations in essential oils isolated from lemongrass (*Cymbopogon flexuosus*) biomass and condensate wastewater by re-distillation and solvent extraction techniques. **Journal of Essential Oil Research**, v. 2905, p. 1–8, 2016.
- RESENDE, A. S.; XAVIER, R. P.; DE OLIVEIRA, O. C.; URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R.; BODDEY, R. M. 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**, v. 281, n. 1–2, p. 339–351, 2006.
- REZA, M. T.; BECKER, W.; SACHSENHEIMER, K.; MUMME, J. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. **Bioresource Technology**, v. 161, p. 91–101, 2014.
- REZA, M. T.; ROTTLE, E.; HERKLOTZ, L.; WIRTH, B. 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.
- RIEDEL, T.; DITTMAR, T. A Method Detection Limit for the Analysis of Natural Organic Matter via Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 86, p. 8376–82, 2014.
- RILLIG, M. C.; WAGNER, M.; SALEM, M.; ANTUNES, P. M.; GEORGE, C.; HANS -GÜNTHER, R.; TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. **Applied Soil Ecology**, v. 45, n. 3, p. 238–242, 2010.
- ROGALINSKI, T.; INGRAM, T.; BRUNNER, G. Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 54–63, 2008.
- SANTOS, E. D. L. **Hidrólise e Degradação Química da Celulose Empregando Catalisadores Magnéticos.** Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Alagoas Instituto, Maceió, 2010.
- SANTOS, F. F. P. **Produção de biodiesel assistida por ultra-som.** Dissertação de mestrado - Universidade

Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

SCHUMMER, C.; DELHOMME, O.; APPENZELLER, B. M. R.; WENNIG, R.; MILLET, M. Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. **Talanta**, v. 77, n. 4, p. 1473–1482, 2009.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, 2009.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. Food Phenolics: Sources, Chemistry, Effects, Applications. In: **Food Chemistry**. v. 57, p. 481–482, 1996.

SHEN, D. K.; GU, S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6496–6504, 2009.

SILVA, C. C.; MELO, C. A.; SOARES JUNIOR, F. H.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P.; BISINOTI, Ma. C. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 213–221, 2016.

SILVA, M. A. S. da; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 108–114, 2007.

SLEIGHTER, R. L.; HATCHER, P. G. The application of electrospray ionization coupled to ultrahigh resolution mass spectrometry for the molecular characterization of natural organic matter. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 42, p. 559–574, 2007.

SMITH, E. A.; PARK, S.; KLEIN, A. T.; LEE, Y. J. Bio-Oil Analysis Using Negative Electrospray Ionization: Comparative Study of High Resolution Mass Spectrometers and Phenolic vs. Sugaric Components. **Energy & Fuels**, v. 26, p. 3796–3802, 2012.

SPOKAS, K. A.; NOVAK, J. M.; STEWART, C. E.; CANTRELL, K. B.; UCHIMIYA, M.; DUSAIRE, M. G.; RO, K. S. Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. **Chemosphere**, v. 85, n. 5, p. 869–882, 2011.

STANGL, C. M.; JOHNSTON, M. V. Aqueous Reaction of Dicarboxyls with Ammonia as a Potential Source of Organic Nitrogen in Airborne Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 19, p. 3720–3727, 2017.

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

TEIXEIRA, F. A.; PIRES, A. V.; NASCIMENTO, P. V. N. Bagaço de cana-de-açúcar na alimentação de bovinos. **Revista eletrônica de Veterinária**, v. 8, n. 6, p. 1–9, 2007.

TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 1, p. 103–116, 2010.

TITIRICI, M.-M.; WHITE, R. J.; FALCO, C.; SEVILLA, M. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6796, 2012.

ÚNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/unica/>>. Acesso em: 02 Fevereiro de 2017.

VÉKEY, K. Mass spectrometry and mass-selective detection in chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 921, p. 227–236, 2001.

VITASARI, C. R.; MEINDERSMA, G. W.; HAAN, A. B. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 14, p. 7204–7210, 2011.

WANG, G.; GUAN, Z.; TANG, R.; HE, Y. Ionic Liquid as Catalyst and Reaction Medium: A Simple and Efficient Procedure for Paal–Knorr Furan Synthesis. **Synthetic Communications**, v. 40, n. 3, p. 370–377, 2010.

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.

WERNER, K.; POMMER, L.; BROSTRÖM, M. Thermal decomposition of hemicelluloses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, n. 1, p. 130–137, 2014.

XIAO, L. P.; SHI, Z. J.; XU, F.; SUN, R. C. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 619–623, 2012a.

XING, L.; SONG, J.; LI, Z.; LIU, J.; HUANG, T.; DOU, P.; CHEN, Y.; LI, X. M.; HE, T. Solvent stable nanoporous poly (ethylene-co-vinyl alcohol) barrier membranes for liquid-liquid extraction of lithium from a salt

lake brine. **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 596–606, 2016.

XU, R.; FERRANTE, L.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 263–272, 2011.

XU, X.; JIANG, E. Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 182–187, 2017.

YAO, F. X.; ARBESTAIN, M. C.; VIRGEL, S. .; BLANCO, F. .; AROSTEGUI, J. .; MACIÁ-AGULLÓ, J. A. .; MACÍAS, F. Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor. **Chemosphere**, v. 80, n. 7, p. 724–732, 2010.

YAYLAYAN, V. A.; HAFFENDEN, L. J. W. Mechanism of imidazole and oxazole formation in [13C-2]-labelled glycine and alanine model systems. **Food Chemistry**, v. 81, n. 3, p. 403–409, 2003.

ZHANG, J. hong; LIN, Q. mei; ZHAO, X. rong. The hydrochar characters of municipal sewage sludge under different hydrothermal temperatures and durations. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 13, n. 3, p. 471–482, 2014.

ZHENG, A.; JIANG, L.; ZHAO, Z.; CHANG, S.; HUANG, Z.; ZHAO, K.; HE, F.; LI, H. Effect of Hydrothermal Treatment on Chemical Structure and Pyrolysis Behavior of Eucalyptus Wood. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 4, p. 3057–3065, 2016.

ZÚNIGA, U. F. R. Desenvolvimento de um bioprocesso para produção de celulases específicas na cadeia produtiva do etanol de segunda geração. Tese de doutorado - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

APÊNDICES

APÊNDICE 1. APRESENTA OS COMPOSTOS ORGÂNICOS IDENTIFICADOS NAS AMOSTRAS DE CARVÃO HIDROTÉRMICO UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO PARA A EXTRAÇÃO COM SOXHLET.

Nota: Devido à grande quantidade de compostos identificados nas análises realizadas optou-se por apresentar os dados dos compostos obtidos de acordo com a NIST 2009 do GC-MS. Portanto, os dados estão apresentados na língua inglesa.

(**t_R**: Tempo de retenção)

APÊNDICE 1A. Planejamento 1

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
5,6	0,16	55,0	3-Penten-2-one, 4-methyl	C ₆ H ₁₀ O
6,5	0,73	92,0	2-Pentanone, 4-hydroxy	C ₅ H ₁₀ O ₂
7,2	8,27	87,0	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl	C ₆ H ₁₂ O ₂
9,1	0,26	87,0	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl	C ₆ H ₈ O
10,3	2,20	56,0	(R)-(-)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol	C ₆ H ₁₂ O ₃
10,4	0,20	56,0	2,5-Furandione, dihydro-3-methylene	C ₅ H ₄ O ₃
10,6	0,2	52,0	3-Hexene-2,5-dione	C ₆ H ₈ O ₂
10,9	0,2	87,0	3-Hexene-2,5-dione	C ₆ H ₈ O ₂
11,3	0,57	50,0	1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl	C ₆ H ₁₂ O ₃
11,8	1,89	70,0	Phenol	C ₆ H ₆ O
14,7	0,85	51,0	Phenol, 4-methyl	C ₇ H ₈ O
15,1	2,66	69,2	Phenol, 2-methoxy	C ₇ H ₈ O ₂
17,5	0,84	61,2	Phenol, 4-ethyl	C ₈ H ₁₀ O
18,2	0,23	59,0	3-Pyridinol, 6-methyl-	C ₆ H ₇ NO
20,3	0,39	55,0	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₃
20,7	0,34	69,1	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂
22,6	1,61	80,5	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₃
23,9	0,34	56,0	Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy-	C ₈ H ₈ O ₃
25,1	0,91	63,5	Acetophenone, 4'-hydroxy-	C ₈ H ₈ O ₂
26,1	0,30	52,3	1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenzene	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
26,5	0,16	65,2	2,4,5-Tris(hydroxymethyl)phenyl]methanol	C ₁₀ H ₁₄ O ₄
27,2	0,29	69,6	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
34,5	2,72	51,0	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
34,7	0,21	68,5	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
36,5	4,11	76,0	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
38,6	0,58	59,6	1-Hexadecanol, 2-methyl-	C ₁₇ H ₃₆ O
38,8	0,37	52,2	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
39,6	2,44	51,2	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
39,8	2,32	63,0	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
48,5	0,30	78,0	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	C ₂₆ H ₅₄
54,2	1,17	59,0	17-Pentatriacontene	C ₃₅ H ₇₀
56,6	1,70	69,3	Campesterol	C ₂₈ H ₄₈ O
57,3	2,18	75,4	Stigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O

APÊNDICE 1B. Planejamento 2

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
11,7	0,96	73.3	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
14,7	0,13	52.5	<i>Phenol, 4-methyl</i>	C ₇ H ₈ O
15,0	0,77	69.0	<i>Phenol, 2-methoxy</i>	C ₇ H ₈ O ₂
17,4	0,63	63.2	<i>Phenol, 4-ethyl</i>	C ₈ H ₁₀ O
20,6	0,20	69.3	<i>Phenol, 4-ethyl-2-methoxy</i>	C ₉ H ₁₂ O ₂
21,9	0,11	58.0	<i>2-Hexenoic acid, 3,4,4-trimethyl-5-oxo-, (Z)</i>	C ₉ H ₁₄ O ₃
22,6	1,08	80.0	<i>Phenol, 2,6-dimethoxy</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
26,0	0,18	52.0	<i>2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
27,1	0,21	62.0	<i>2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
28,7	0,16	51.0	<i>Hexadecane</i>	C ₁₆ H ₃₄
34,5	6,5	56.0	<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester</i>	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
35,6	0,52	72.3	<i>Hexadecanoic acid, methyl ester</i>	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
36,4	0,29	51.0	<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester</i>	C ₂₀ H ₃₀ O ₄
46,3	0,29	50.3	<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester</i>	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
48,5	0,45	56.0	<i>Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-</i>	C ₂₆ H ₅₄
53,2	2,10	57.0	<i>Stigmasterol</i>	C ₂₉ H ₄₈ O
54,1	2,23	51.2	<i>Stigmastan-3,5-diene</i>	C ₂₉ H ₄₈
56,6	2,71	70.0	<i>Campesterol</i>	C ₂₈ H ₄₈ O

APÊNDICE 1C. Planejamento 3

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
6,4	0,90	88.8	<i>2-Pentanone, 4-hydroxy</i>	C ₅ H ₁₀ O ₂
7,2	8,79	84.0	<i>2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
9,0	0,17	85.6	<i>2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl</i>	C ₆ H ₈ O
10,3	2,57	56.2	<i>(R)-(-)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol</i>	C ₆ H ₁₂ O ₃
10,9	0,25	81.5	<i>3-Hexene-2,5-dione</i>	C ₆ H ₈ O ₂
11,1	0,11	52.5	<i>2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl</i>	C ₆ H ₈ O
11,8	1,95	70.0	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
14,7	1,06	52.3	<i>Phenol, 2-methyl</i>	C ₇ H ₈ O
15,1	1,75	72.5	<i>Phenol, 2-methoxy</i>	C ₇ H ₈ O ₂
17,5	0,81	60.0	<i>Phenol, 4-ethyl</i>	C ₈ H ₁₀ O
20,2	0,44	62.0	<i>1,2-Benzenediol, 3-methoxy</i>	C ₇ H ₈ O ₃
20,7	0,28	58.0	<i>Phenol, 4-ethyl-2-methoxy</i>	C ₉ H ₁₂ O ₂
21,1	0,29	57.0	<i>1,4-Benzenediol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
22,6	1,62	80.0	<i>Phenol, 2,6-dimethoxy</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
23,9	0,31	51.0	<i>Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy</i>	C ₈ H ₈ O ₃
25,1	0,93	55.2	<i>Ethanone, 1-(2-hydroxyphenyl)</i>	C ₈ H ₈ O ₂
26,8	0,13	72.1	<i>Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester</i>	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
27,2	0,38	65.3	<i>2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
31,8	0,19	53.3	<i>Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
32,6	0,37	56.5	<i>1-(2,6-Dihydroxy-4-methoxyphenyl)-1-butanone</i>	C ₁₁ H ₁₄ O ₄
34,5	3,57	59.3	<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester</i>	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
35,6	0,49	67.0	<i>Hexadecanoic acid, methyl ester</i>	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
36,4	3,39	73.7	<i>n-Hexadecanoic acid</i>	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
39,6	1,46	53.8	<i>9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)</i>	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
40,1	0,94	62.1	<i>Hexadecanoic acid, ethyl ester</i>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46,3	1,41	68.6	<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester</i>	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
48,4	0,41	56.0	<i>Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)</i>	C ₂₆ H ₅₄
54,2	1,34	67.0	<i>Stigmastan-3,5-diene</i>	C ₂₉ H ₄₈
56,6	1,33	61.4	<i>Campesterol</i>	C ₂₈ H ₄₈ O

57,3	1,58	72.6	<i>Stigmasterol</i>	C ₂₉ H ₄₈ O
------	------	------	---------------------	-----------------------------------

APÊNDICE 1D. Planejamento 4

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
11,7	0,39	65.2	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
15,0	0,41	62.0	<i>Phenol, 2-methoxy</i>	C ₇ H ₈ O ₂
17,4	0,35	55.3	<i>Phenol, 4-ethyl</i>	C ₈ H ₁₀ O
20,6	0,17	64.8	<i>Phenol, 4-ethyl-2-methoxy</i>	C ₉ H ₁₂ O ₂
22,6	0,7	88.1	<i>Phenol, 2,6-dimethoxy</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
28,7	0,13	53.0	<i>Hexadecane</i>	C ₁₆ H ₃₄
34,5	6,57	68.2	<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester</i>	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
35,6	0,79	76.5	<i>Hexadecanoic acid, methyl ester</i>	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
36,9	0,14	92.01	<i>Hexadecanoic acid, ethyl ester</i>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
38,4	0,34	52.0	<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester</i>	C ₁₈ H ₂₆ O ₄
38,8	0,52	54.3	<i>8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester</i>	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
38,9	0,43	51.2	<i>10-Octadecenoic acid, methyl ester</i>	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
39,4	0,18	56.8	<i>Heptadecanoic acid, 9-methyl-, methyl ester</i>	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
40,6	0,12	59.2	<i>Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)</i>	C ₂₆ H ₅₄
44,0	0,35	53.4	<i>Hexanedioic acid, dioctyl ester</i>	C ₂₂ H ₄₂ O ₄
54,2	3,84	56.0	<i>17-Pentatriacontene</i>	C ₃₅ H ₇₀
56,6	3,21	62.8	<i>Campesterol</i>	C ₂₈ H ₄₈ O
57,3	4,91	72.3	<i>Stigmasterol</i>	C ₂₉ H ₄₈ O
58,6	5,67	73.1	<i>Stigmast-5-en-3-ol, (3β,24S)</i>	C ₂₉ H ₅₀ O

APÊNDICE 1E. Planejamento 5

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
5,2	0,15	89.0	<i>2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
10,8	0,54	59.3	<i>1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl</i>	C ₆ H ₁₂ O ₃
11,2	0,20	55.1	<i>3-Hexen-2-one, 5-methyl</i>	C ₇ H ₁₂ O
11,9	1,29	79.2	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
14,8	0,41	56.3	<i>Phenol, 4-methyl</i>	C ₇ H ₈ O
15,1	0,91	67.2	<i>Phenol, 2-methoxy</i>	C ₇ H ₈ O ₂
17,5	1,14	59.0	<i>Phenol, 4-ethyl</i>	C ₈ H ₁₀ O
19,0	0,84	56.3	<i>1,2-Benzenediol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
20,4	0,37	52.0	<i>4-Methoxybenzene-1,2-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₃
20,7	0,31	61.2	<i>Phenol, 4-ethyl-2-methoxy</i>	C ₉ H ₁₂ O ₂
21,6	0,56	65.7	<i>1,4-Benzenediol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
22,7	1,09	77.0	<i>Phenol, 2,6-dimethoxy</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
25,4	1,22	52.0	<i>Ethanone, 1-(2-hydroxyphenyl)</i>	C ₈ H ₈ O ₂
26,2	0,60	56.4	<i>1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenzene</i>	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
27,1	0,27	55.7	<i>Trimethoxyamphetamine, 2,3,5</i>	C ₁₂ H ₁₉ NO ₃
31,8	0,35	58.2	<i>Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
34,6	0,72	51.8	<i>Phthalic acid, isobutyl 2-pentyl ester</i>	C ₁₇ H ₂₄ O ₄
35,6	0,48	56.0	<i>Pentadecanoic acid, 13-methyl-, methyl ester</i>	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
36,7	4,04	73.5	<i>n-Hexadecanoic acid</i>	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
38,8	0,38	52.1	<i>8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester</i>	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
39,8	3,50	59.0	<i>9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)</i>	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
40,2	1,32	51.0	<i>Octadecanoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46,4	0,57	54.6	<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester</i>	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
48,5	0,59	50.1	<i>Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)</i>	C ₂₆ H ₅₄
53,3	0,89	56.3	<i>Stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3β,22Z)</i>	C ₃₁ H ₅₀ O ₂
57,4	1,00	74.5	<i>Stigmasterol</i>	C ₂₉ H ₄₈ O

58,8	1,77	75.3	Stigmast-5-en-3-ol, (3 β ,24S)-	C ₂₉ H ₅₀ O
------	------	------	---------------------------------------	-----------------------------------

APÊNDICE 1F. Planejamento 6

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
11,7	1,10	74.5	Phenol	C ₆ H ₆ O
15,0	1,13	73.2	Phenol, 2-methoxy	C ₇ H ₈ O ₂
17,5	0,97	64.0	Phenol, 4-ethyl	C ₈ H ₁₀ O
20,1	0,24	52.3	1,2-Benzenediol, 3-methoxy	C ₇ H ₈ O ₃
20,6	0,30	64.2	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy	C ₉ H ₁₂ O ₂
22,6	1,64	85.8	Phenol, 2,6-dimethoxy	C ₈ H ₁₀ O ₃
25,1	0,17	53.1	Phenol, 4-methoxy-3-(methoxymethyl)	C ₉ H ₁₂ O ₃
26,0	0,35	53.0	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)	C ₉ H ₁₀ O ₃
27,0	0,20	52.0	Phenethylamine, 2,4,5-trimethoxy- α -methyl	C ₁₂ H ₁₉ NO ₃
27,1	0,34	81.3	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
35,6	0,07	50.8	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
36,4	1,80	71.4	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
36,9	0,18	89.3	Hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
38,8	0,96	54,0	8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
39,6	1,61	51,0	9-Octadecenoic acid (Z)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
44,0	0,26	55.3	Hexadecanoic acid, 1-(hydroxymethyl)-1,2-ethanediyl ester	C ₃₅ H ₆₈ O ₅
50,4	1,07	50.2	Squalene	C ₃₀ H ₅₀
53,3	2,21	55.8	Stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3 β ,22Z)	C ₃₁ H ₅₀ O ₂
54,2	2,34	52,0	17-Pentatriacontene	C ₃₅ H ₇₀
56,6	2,64	63.2	Campesterol	C ₂₈ H ₄₈ O
57,3	3,19	73.5	Stigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O
58,6	5,12	73.7	Stigmast-5-en-3-ol, (3 β ,24S)	C ₂₉ H ₅₀ O

APÊNDICE 1G. Planejamento 7

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
5,9	0,29	81.7	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl	C ₆ H ₁₂ O ₂
10,6	0,59	54.7	1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl	C ₆ H ₁₂ O ₃
11,9	0,58	72.3	Phenol	C ₆ H ₆ O
15,1	0,77	52.5	Phenol, 2-methoxy	C ₇ H ₈ O ₂
17,5	0,5	54.2	Phenol, 4-ethyl	C ₈ H ₁₀ O
18,9	0,33	52.0	Phenol, 2-ethoxy	C ₈ H ₁₀ O ₂
20,3	0,39	53.5	4-Methoxybenzene-1,2-diol	C ₇ H ₈ O ₃
20,7	0,33	57.7	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy	C ₉ H ₁₂ O ₂
22,7	0,64	78.0	Phenol, 2,6-dimethoxy	C ₈ H ₁₀ O ₃
25,3	1,03	52.3	Ethanone, 1-(2-hydroxyphenyl)-	C ₈ H ₈ O ₂
26,2	0,61	54.9	1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenzene	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
27,2	0,34	50.2	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
31,8	0,30	56.4	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
34,6	0,97	57.3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
35,6	0,54	52.1	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
36,7	4,49	74.0	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
38,8	0,49	50.0	8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
38,9	0,42	52.1	Methyl 11-octadecenoate	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
39,8	3,61	52.0	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
40,2	1,55	50.1	Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂

48,5	0,51	56.5	<i>Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)</i>	C ₂₆ H ₅₄
53,3	0,97	53.2	<i>Stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3β,22Z)</i>	C ₃₁ H ₅₀ O ₂
54,2	0,34	50.0	<i>Stigmastan-3,5-diene</i>	C ₂₉ H ₄₈
56,7	1,2	64.5	<i>Campesterol</i>	C ₂₈ H ₄₈ O
57,4	1,36	76,0	<i>Stigmasterol</i>	C ₂₉ H ₄₈ O
58,8	2,37	77.0	<i>Stigmast-5-en-3-ol, (3β,24S)-</i>	C ₂₉ H ₅₀ O
61,1	0,17	54.0	<i>Stigmasta-3,5-dien-7-one</i>	C ₂₉ H ₄₆ O

APÊNDICE 1H. Planejamento 8

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
10,9	0,10	54.0	<i>2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl</i>	C ₆ H ₈ O
11,7	0,77	74.0	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
13,4	0,14	56.0	<i>2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl</i>	C ₇ H ₁₀ O
14,0	0,17	52.0	<i>Phenol, 3-methyl</i>	C ₇ H ₈ O
14,7	0,27	56.0	<i>Phenol, 4-methyl</i>	C ₇ H ₈ O
15,0	1,37	50.1	<i>Phenol, 2-methoxy</i>	C ₇ H ₈ O ₂
16,4	0,10	58.3	<i>5-Hexen-2-one, 5-methyl-3-methylene</i>	C ₈ H ₁₂ O
16,6	0,40	50.3	<i>Phenol, 2-ethyl</i>	C ₈ H ₁₀ O
17,5	1,70	69.5	<i>Phenol, 4-ethyl</i>	C ₈ H ₁₀ O
18,2	0,26	51.2	<i>2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4,5-tetramethyl</i>	C ₉ H ₁₄ O
19,1	0,19	57.6	<i>Phenol, 2-propyl</i>	C ₉ H ₁₂ O
19,2	0,31	50.0	<i>Phenol, 3-ethyl-5-methyl</i>	C ₉ H ₁₂ O
20,1	0,17	71.4	<i>Phenol, 4-propyl</i>	C ₉ H ₁₂ O
20,6	0,37	54.1	<i>Phenol, 4-ethyl-2-methoxy</i>	C ₉ H ₁₂ O ₂
21,6	0,25	52.3	<i>2,5-Diethylphenol</i>	C ₁₀ H ₁₄ O
22,6	0,34	68.9	<i>Phenol, 2,6-dimethoxy</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
34,5	3,28	52.4	<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester</i>	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
35,6	0,39	55.8	<i>Hexadecanoic acid, methyl ester</i>	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
36,4	0,85	62.0	<i>n-Hexadecanoic acid</i>	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
42,6	0,49	54.5	<i>Octadecanoic acid, 4-hydroxy-, methyl ester</i>	C ₁₉ H ₃₈ O ₃
45,5	0,22	57.6	<i>Oleic acid, eicosyl ester</i>	C ₃₈ H ₇₄ O ₂
48,5	0,27	50.2	<i>Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-</i>	C ₂₆ H ₅₄
48,9	1,42	58.0	<i>Ergost-14-ene, (5α)-</i>	C ₂₈ H ₄₈
54,2	4,84	59.4	<i>17-Pentatriacontene</i>	C ₃₅ H ₇₀

APÊNDICE 1I. Planejamento 9

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
6,9	1,50	89.6	<i>2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
10,2	0,93	52.1	<i>(R)-(-)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol</i>	C ₆ H ₁₂ O ₃
11,8	1,67	70.2	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
13,6	0,13	50.3	<i>2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-</i>	C ₇ H ₁₀ O
14,1	0,19	53.3	<i>Phenol, 2-methyl</i>	C ₇ H ₈ O
14,7	0,38	56.6	<i>Phenol, 4-methyl</i>	C ₇ H ₈ O
15,1	1,01	58.7	<i>2,4-Pentadienoic acid, 3,4-dimethyl-, isopropyl ester</i>	C ₁₀ H ₁₆ O ₂
16,6	0,41	50.2	<i>Phenol, 2-ethyl</i>	C ₈ H ₁₀ O
17,5	1,12	61.4	<i>Phenol, 4-ethyl</i>	C ₈ H ₁₀ O
18,7	0,74	74.5	<i>1,2-Benzenediol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
22,6	0,31	63.2	<i>Phenol, 2,6-dimethoxy</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
23,6	0,65	52.3	<i>3-Benzenediol, 4-ethyl</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
25,1	0,88	50.1	<i>Ethanone, 1-(2-hydroxyphenyl)</i>	C ₈ H ₈ O ₂

34,5	1,23	58.6	<i>1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester</i>	$C_{16}H_{22}O_4$
35,6	0,51	55.2	<i>Pentadecanoic acid, 13-methyl-, methyl ester</i>	$C_{17}H_{34}O_2$
36,6	4,79	72,0	<i>n-Hexadecanoic acid</i>	$C_{16}H_{32}O_2$
54,3	1,62	65.5	<i>17-Pentatriacontene</i>	$C_{35}H_{70}$

APÊNDICE 2. APRESENTA OS COMPOSTOS ORGÂNICOS IDENTIFICADOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE PROCESSO DERIVATIZADAS COM BSTFA UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO.

APÊNDICE 2A Planejamento 1

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.6	0,65	77.0	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
16.3	0,36	88.0	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
17.6	0,12	64.0	<i>4-methoxypent-4-en-2-ol</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
18.6	0,11	81.0	<i>Hexanoic acid</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
19.0	0,34	53.5	<i>4-methylphenol</i>	C ₇ H ₈ O
19.8	0,24	56.0	<i>Methyl 3-hydroxy-2-methylbutanoate</i>	C ₆ H ₁₂ O ₃
20.3	0,17	93.2	<i>2-(methoxycarbonyl)butanoic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₄
21.1	0,11	92.4	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.4	0,15	70.8	<i>3,5-dimethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
21.6	0,32	77.0	<i>Benzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₂
23.6	0,13	95.9	<i>Butanedioic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₄
23.9	0,16	90.4	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
24.8	0,15	54.4	<i>4-amino-5-methylhexahydropyrimidin-2-ol</i>	C ₅ H ₁₃ ON ₃
25.6	0,14	50.2	<i>4-methylbenzene-1,2-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
25.8	0,17	78.6	<i>Benzene-1,2,3-triol</i>	C ₆ H ₆ O ₃
27.4	0,28	56.5	<i>2-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
28.3	0,15	55.8	<i>4-methylpyridine-3,5-diol</i>	C ₆ H ₇ O ₂ N
29.5	0,13	58.1	<i>Benzene-1,2,3-triol</i>	C ₆ H ₆ O ₃
29.9	0,15	81.8	<i>4-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₇ O ₃
32.9	0,16	53.4	<i>(1Z)-1,3-diphenylbut-1-en-1-ol</i>	C ₁₆ H ₁₆ O
33.9	0,13	97.5	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₉ O ₆
34.6	0,23	50.1	<i>Ethyl (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetate</i>	C ₁₁ H ₁₄ O ₄
36.2	0,33	51.9	<i>Ethyl (2,4-dihydroxyphenyl)acetate</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄

APÊNDICE 2B. Planejamento 2

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.3	0,58	83.0	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
16.2	0,16	62.2	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
16.9	0,13	53.4	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₃
18.7	0,20	83.9	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₃
19.1	0,14	51.2	<i>5-methylidenehept-1-en-2-ol</i>	C ₈ H ₁₄ O
19.9	0,16	56.2	<i>Dimethyl 2-hydroxypentanedioate</i>	C ₇ H ₁₂ O ₅
20.3	0,17	94.3	<i>Methyl 3-hydroxy-4-methylpentanoate</i>	C ₇ H ₁₄ O ₃
21.2	0,10	92.7	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.5	0,16	66.8	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
21.7	0,16	77.3	<i>Benzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₂
23.6	0,16	95.2	<i>Butanedioic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₄
23.7	0,19	93.8	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₃
24.0	0,30	90.4	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
25.6	0,07	50.6	<i>4-methylbenzene-1,2-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂

25.8	0,13	58.2	2,6-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃
26.1	0,14	52.0	1-(2-hydroxyphenyl)ethanone	C ₈ H ₁₀ O ₄
27.5	0,10	50.0	1-(4-hydroxyphenyl)ethanone	C ₈ H ₈ O ₂
28.3	0,18	58.5	5-(hydroxymethyl)-2,4-dimethylpiperidin-3-diol	C ₈ H ₁₇ O ₂ N
29.8	0,3	82.0	3-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃
33.9	0,18	97.2	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
34.8	0,14	50.7	4-(2-ethoxyprop-2-em-1-yl)-2-methoxyphenol	C ₁₂ H ₁₆ O ₃
36.2	0,15	56.7	Methyl-3(3,4-dihydroxyphenyl)propanoate	C ₁₀ H ₁₂ O ₄

APÊNDICE 2C. Planejamento 3

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.8	0,14	76.4	Ethanamine	C ₂ H ₇ N
15.9	0,14	50.8	2-aminoethanol	C ₂ H ₇ ON
16.3	0,11	86.5	Phenol	C ₆ H ₆ O
16.5	0,12	55.6	2-hydroxypropanoic acid	C ₃ H ₆ O ₃
18.5	0,05	94.9	4-oxopentanoic acid	C ₅ H ₈ O ₃
19.7	0,13	55.1	Dimethyl 2-hydroxypentanediodate	C ₇ H ₁₂ O ₅
20.2	0,14	93.8	2-(methoxycarbonyl)butanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄
21.0	0,10	92.6	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
21.5	0,13	85.8	Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂
23.6	0,21	94.4	Benzene-1,2-diol	C ₆ H ₆ O ₃
23.8	0,23	89.8	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
24.7	0,22	58.4	4-aminopyrimidin-2-ol	C ₅ H ₅ N ₃ O
25.6	0,14	58.8	3-methylbenzene-1,2-diol	C ₇ H ₈ O ₂
25.8	0,18	56.0	2,6-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃
27.4	0,33	59.8	3-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃
28.3	0,15	50.7	(2,4-dimethylpyridine-3,5-diyl)dimethanol	C ₉ H ₁₃ NO ₂
31.0	0,17	50.0	4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid	C ₈ H ₈ O ₄
32.9	0,36	53.5	1-(2,5-dihydroxyphenyl)ethanone	C ₈ H ₈ O ₃
33.9	0,36	97.3	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
34.3	0,10	79.8	3-(1-hydroxyethenyl)benzoic acid	C ₉ H ₈ O ₃
36.1	0,28	65.0	(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetic acid	C ₈ H ₁₀ O ₄

APÊNDICE 2D. Planejamento 4

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
16.0	0,17	63.7	Phenol	C ₆ H ₆ O
17.1	0,15	51.8	2-hydroxypropanoic acid	C ₃ H ₆ O ₃
18.5	0,24	95.4	4-oxopentanoic acid	C ₅ H ₈ O ₃
18.8	0,10	56.7	3-methylphenol	C ₇ H ₈ O
19.8	0,19	90.5	3-ethyl-4-methoxypenta-1,4-dien-2-ol	C ₈ H ₁₄ O ₂
20.0	0,10	82.7	Methyl 3-hydroxy-4-methylpentanoate	C ₇ H ₁₄ O ₃
20.5	0,22	90.7	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
22.9	0,55	80.8	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
23.5	0,15	92.0	Benzene-1,2-diol	C ₆ H ₆ O ₂
25.6	0,10	54.3	2-methoxy-3-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂

25.9	0,11	51.2	<i>2,6-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
26.2	0,11	57.5	<i>1-(2-hydroxyphenyl)ethanone</i>	C ₈ H ₇ O ₂
28.4	0,12	50.1	<i>1-(4-hydroxyphenyl)ethanone</i>	C ₈ H ₇ O ₂
28.6	0,10	58.9	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
33.0	0,10	52.2	<i>1-(2,5-dihydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₃
33.9	0,16	94.7	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₈ O ₆
34.8	0,10	52.3	<i>Ethyl (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetate</i>	C ₁₁ H ₁₄ O ₄
36.2	0,10	57.4	<i>Methyl 3-(3,4-dihydroxyphenyl)propanoate</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄

APÊNDICE 2E. Planejamento 5

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
16.2	0,32	86.2	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
18.4	0,10	94.1	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₄ H ₈ O ₃
18.6	0,13	51.7	<i>4-methylphenol</i>	C ₇ H ₈ O
19.7	0,15	56.5	<i>Methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate</i>	C ₅ H ₈ O ₄
20.5	0,15	95.2	<i>2-(methoxycarbonyl)butanoic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₄
21.0	0,10	91.7	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.5	0,13	66.9	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
23.6	0,20	95.0	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₃
23.9	0,21	87.2	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
25.6	0,15	51.4	<i>4-methylbenzene-1,2-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
25.8	0,10	53.2	<i>2,6-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
26.1	0,12	50.0	<i>1-(2-hydroxyphenyl)ethanone</i>	C ₈ H ₁₂ O ₂
27.4	0,18	58.5	<i>1-(3-hydroxyphenyl)ethanone</i>	C ₈ H ₁₂ O ₃
28.3	0,06	57.0	<i>2,4-dimethylpyridine-3,5-diol</i>	C ₇ H ₉ O ₂ N
29.9	0,19	80.3	<i>4-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
33.9	0,16	97.2	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₉ O ₆
36.2	0,13	52.3	<i>Methyl 3,4-dihydroxybenzoate</i>	C ₈ H ₈ O ₄

APÊNDICE 2F. Planejamento 6

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.8	0,75	79.6	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
16.4	0,21	87.0	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
17.6	0,11	58.3	<i>Methyl 3-hydroxybutanoate</i>	C ₅ H ₁₀ O ₃
18.6	0,10	92.5	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₄ H ₈ O ₃
19.8	0,10	50.1	<i>Methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate</i>	C ₅ H ₈ O ₄
20.3	0,16	94.4	<i>2-(methoxycarbonyl)butanoic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₄
21.1	0,17	93.0	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.4	0,14	71.9	<i>3-methylphenol</i>	C ₇ H ₉ O
21.7	0,14	79.6	<i>Benzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₂
23.6	0,13	95.2	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
23.9	0,17	90.5	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
24.8	0,11	61.0	<i>4-amino-5-methylpyrimidin-2-ol</i>	C ₅ H ₇ N ₃ O
26.1	0,12	54.1	<i>1-(3-hydroxyphenyl)ethanone</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
26.9	0,13	53.9	<i>4-hydroxypyridine-3-carboxylic acid</i>	C ₆ H ₅ O ₃ N

27.5	0,16	55.4	<i>1-(2-hydroxyphenyl)ethanone</i>	C ₈ H ₁₂ O ₂
28.3	0,14	54.3	<i>2,4-dimethylpyridine-3,5-diol</i>	C ₇ H ₉ O ₂ N
29.9	0,15	82.5	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
33.9	0,16	97.3	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₉ O ₆
34.3	0,14	54.4	<i>Benzene-1,3-dicarboxylic acid</i>	C ₈ H ₆ O ₄
36.2	0,13	58.1	<i>Ethyl (3,4-dihydroxyphenyl)acetate</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄

APÊNDICE 2G. Planejamento 7

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.9	0,16	74.4	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
16.3	0,19	87.1	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
17.5	0,10	53.2	<i>Methyl 3-hydroxybutanoate</i>	C ₅ H ₁₀ O ₃
18.4	0,11	68.0	<i>2-methylphenol</i>	C ₇ H ₈ O
18.5	0,17	95.0	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₄ H ₈ O ₃
18.7	0,11	57.0	<i>3-methylphenol</i>	C ₇ H ₈ O
19.8	0,10	53.0	<i>Methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate</i>	C ₅ H ₈ O ₅
20.2	0,10	92.8	<i>5-oxohexanoic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₃
21.1	0,14	91.6	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.6	0,21	71.7	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
21.6	0,10	83.7	<i>Benzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₂
23.6	0,10	85.4	<i>Butanedioic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₄
23.7	0,16	95.1	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
23.9	0,23	89.3	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
24.8	0,20	60.0	<i>4-aminopyrimidin-2-ol</i>	C ₄ H ₅ ON ₃
25.6	0,15	56.0	<i>4-methylbenzene-1,2-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
25.8	0,17	60.8	<i>2,6-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
26.1	0,14	52.2	<i>1-(2-hydroxyphenyl)ethanone</i>	C ₈ H ₁₂ O ₂
27.3	0,15	50.0	<i>2-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
27.4	0,17	59.2	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
28.3	0,18	52.9	<i>2,4-dimethylpyridine-3,5-diol</i>	C ₇ H ₉ O ₂ N
29.5	0,15	50.6	<i>Benzene-1,2,3-triol</i>	C ₆ H ₆ O ₃
29.9	0,37	83.0	<i>4-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
30.9	0,19	53.7	<i>3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid</i>	C ₈ H ₈ O ₄
32.9	0,33	52.7	<i>1-(2,5-dihydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₃
33.9	0,39	97.3	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₉ O ₆
34.3	0,22	64.0	<i>Benzene-1,3-dicarboxylic acid</i>	C ₈ H ₆ O ₄
34.8	0,18	52.0	<i>Ethyl (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetate</i>	C ₁₁ H ₁₄ O ₄
36.2	0,18	55.8	<i>Ethyl (3,4-dihydroxyphenyl)acetate</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄

APÊNDICE 2H. Planejamento 8

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.8	0,59	76.5	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
16.4	0,62	88.0	<i>Phenol</i>	C ₆ H ₆ O
16.7	0,04	51.4	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₃
17.7	0,10	59.7	<i>4-methoxypent-4-en-2-ol</i>	C ₆ H ₁₂ O ₃

18.6	0,24	94.2	4-oxopentanoic acid	C ₄ H ₈ O ₃
18.8	0,10	52.0	3-methylphenol	C ₆ H ₈ O
19.8	0,11	53.9	Methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate	C ₅ H ₈ O ₄
20.3	0,14	93.9	2-(methoxycarbonyl)butanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄
21.2	0,22	92.4	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
21.5	0,13	68.2	3-ethylphenol	C ₇ H ₁₀ O
21.7	0,12	81.3	Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂
23.6	0,11	89.3	Butanedioic acid	C ₄ H ₆ O ₄
23.7	0,36	94.3	Benzene-1,2-diol	C ₆ H ₆ O ₂
24.0	0,52	88.7	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
24.8	0,38	61.5	4-aminopyrimidin-2-ol	C ₄ H ₅ ON ₃
25.6	0,13	51.7	4-methylbenzene-1,2-diol	C ₇ H ₈ O ₂
25.8	0,24	55.3	2,6-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃
26.2	0,17	53.6	1-(4-hydroxyphenyl)ethanone	C ₈ H ₈ O ₂
26.9	0,15	59.6	6-hydroxypyridine-3-carboxylic acid	C ₆ H ₅ O ₃ N
27.4	0,25	53.5	2-(2-hydroxyethyl)phenol	C ₈ H ₁₀ O ₂
27.5	0,17	56.9	1-(3-hydroxyphenyl)ethanone	C ₈ H ₈ O ₂
28.3	0,15	50.1	2,4-dimethylpyridine-3,5-diol	C ₇ H ₉ NO ₂
29.9	0,54	81.8	3-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃
33.9	0,40	96.9	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₉ O ₆
34.3	0,16	85.4	Benzene-1,3-dicarboxylic acid	C ₈ H ₆ O ₄
34.8	0,19	56.0	Ethyl (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetate	C ₁₁ H ₁₄ O ₄
36.2	0,11	58.2	Ethyl (3,4-dihydroxyphenyl)acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₄

APÊNDICE 2I. Planejamento 9

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.7	0,87	80.0	Ethanamine	C ₂ H ₇ N
15.9	0,21	53.0	2-aminoethanol	C ₂ H ₇ NO
16.3	0,57	86.9	Phenol	C ₆ H ₆ O
16.6	0,10	57.6	2-hydroxypropanoic acid	C ₃ H ₆ O ₃
17.5	0,13	52.3	4-methoxypent-4-en-2-ol	C ₆ H ₁₂ O ₃
18.4	0,10	70.6	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
18.6	0,19	94.6	4-oxopentanoic acid	C ₄ H ₈ O ₃
19.0	0,17	50.3	3-methylphenol	C ₆ H ₈ O
19.8	0,10	55.7	methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate	C ₅ H ₈ O ₄
20.2	0,16	91.6	5-oxohexanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₃
21.1	0,19	92.2	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
21.4	0,12	70.0	3-ethylphenol	C ₇ H ₁₀ O
21.6	0,10	83.5	Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂
23.6	0,11	87.4	Butanedioic acid	C ₄ H ₆ O ₄
23.7	0,32	95.5	Benzene-1,2-diol	C ₆ H ₆ O ₂
23.9	0,43	89.8	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
24.8	0,30	60.8	4-aminopyrimidin-2-ol	C ₄ H ₅ ON ₃
25.6	0,11	57.7	4-methylbenzene-1,2-diol	C ₇ H ₈ O ₂
25.8	0,20	65.7	2,6-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃

26.1	0,10	50.6	<i>1-(4-hydroxyphenyl)ethanone</i>	C ₈ H ₈ O ₂
26.9	0,16	62.6	<i>6-hydroxypyridine-3-carboxylic acid</i>	C ₆ H ₅ NO ₃
27.4	0,20	55.1	<i>1-(3-hydroxyphenyl)ethanone</i>	C ₈ H ₈ O ₂
28.3	0,11	57.2	<i>2,4-dimethylpyridine-3,5-diol</i>	C ₇ H ₉ O ₂ N
29.5	0,10	50.1	<i>Benzene-1,2,3-triol</i>	C ₆ H ₆ O ₃
29.9	0,42	81.5	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
30.9	0,11	53.6	<i>3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid</i>	C ₈ H ₈ O ₄
32.9	0,15	51.2	<i>1-(2,5-dihydroxyphenyl)ethanone</i>	C ₈ H ₈ O ₄
33.9	0,38	97.5	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₉ O ₆
36.2	0,10	50.5	<i>Ethyl (3,4-dihydroxyphenyl)acetate</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄

APÊNDICE 3 – Compostos orgânicos identificados nas amostras de carvão hidrotérmico produzidas a partir da CHT de diferentes biomassas na condição de reação de 230°C-13h-4%, utilizando o derivatizante BSTFA

APÊNDICE 3A – Vinhaça.

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.5	0,51	51.4	<i>2-aminoethan-1-ol</i>	C ₂ H ₇ NO
13.7	0,72	78.7	<i>ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
14.4	0,12	76.0	<i>3-oxobutanoic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₃
15.7	0,13	52.2	<i>4-hydroxy-4-methylpentan-2-one</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
15.8	0,10	76.6	<i>Butane-2,3-diol</i>	C ₄ H ₁₀ O ₂
15.9	0,14	97.4	<i>4-hydroxy-4-methylpentan-2-one</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
16.3	0,27	89.0	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
16.6	0,15	67.0	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₃
18.6	0,12	91.3	<i>Pyridin-3-ol</i>	C ₅ H ₅ NO
20.2	0,21	72.0	<i>4-methylpent-1-ene-2,4-diol</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
20.4	0,11	91.0	<i>6-methylpyridin-3-ol</i>	C ₆ H ₇ NO
21.2	0,22	93.5	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.4	0,12	67.0	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
22.8	1,28	94.2	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
23.7	0,16	95.6	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
24.7	0,10	59.7	<i>2-methoxy-5-methylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
25.7	0,10	51.3	<i>3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde</i>	C ₈ H ₈ O ₃
25.9	0,41	90.4	<i>2,6-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
27.2	0,16	69.0	<i>Decanoic acid</i>	C ₁₀ H ₂₀ O
27.4	0,14	52.0	<i>2-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
27.6	0,13	64.0	<i>1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₂
27.8	0,10	63.0	<i>3,4-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
31.4	0,12	50.4	<i>methyl (3-hydroxy-4-methoxyphenyl) acetate</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
31.8	0,15	90.0	<i>Dodecanoic acid</i>	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
32.1	0,16	67.0	<i>Tridecan-1-ol</i>	C ₁₃ H ₂₈ O
36.0	0,18	78.0	<i>Tetradecanoic acid</i>	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
37.9	0,20	68.0	<i>Pentadecanoic acid</i>	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
39.5	0,30	73.0	<i>(9E)-hexadec-9-enoic acid</i>	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
40.1	3,40	98.0	<i>Hexadecanoic acid</i>	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
43.1	3.10	95.0	<i>9,12-Octadecadienoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
43.5	0,94	95.0	<i>Octadecenoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46.7	0,33	70.0	<i>Eicosanoic acid</i>	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
49.7	0,33	63.0	<i>Docosanoic acid</i>	C ₂₂ H ₄₈ O ₂
58.3	0,81	66.1	<i>1-Octacosanol</i>	C ₂₈ H ₅₈ O

APÊNDICE 3B – Bagaço de cana e água.

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
16.3	0,30	89.3	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
16.6	0,14	50.3	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₃
18.5	0,15	77.0	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₃
18.9	0,11	86.0	<i>3-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₃
19.3	0,38	63.2	<i>3-hydroxybutanoic acid</i>	C ₄ H ₈ O ₃
19.7	0,12	51.4	<i>Pentanoic acid</i>	C ₅ H ₁₀ O ₂
20.4	0,11	67.5	<i>3-methylcyclohex-1-en-1-ol</i>	C ₇ H ₁₂ O
21.1	0,22	93.5	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.4	0,23	72.2	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
22.7	0,17	95.1	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
23.7	0,15	92.3	<i>2-benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
25.1	0,14	92.0	<i>2-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
25.7	0,11	50.8	<i>3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde</i>	C ₈ H ₈ O ₃
25.9	0,30	91.0	<i>2,6-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
26.2	0,11	71.7	<i>1-(2-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₂
27.4	0,10	56.3	<i>2-methylbenzene-1,4-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
28.5	0,11	60.7	<i>Hexanedioic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₄
29.2	0,16	76.8	<i>4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde</i>	C ₈ H ₈ O ₃
29.5	0,10	80.2	<i>Benzene-1,2,3-triol</i>	C ₆ H ₆ O ₃
29.9	0,12	63.3	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
30.8	0,12	67.3	<i>1-(2,6-dihydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₇ H ₈ O ₃
31.2	0,17	69.5	<i>4-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
32.1	0,12	62.1	<i>Tridecan-1-ol</i>	C ₁₃ H ₂₈ O
32.5	0,11	56.0	<i>2,5-dihydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
33.1	0,10	80.2	<i>4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde</i>	C ₉ H ₁₀ O ₄
33.7	0,37	78.0	<i>(2E)-3-(3-hydroxyphenyl)prop-2-enoic acid</i>	C ₉ H ₈ O ₃
36.0	0,15	52.2	<i>Tetradecanoic acid</i>	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
37.8	0,12	61.0	<i>2-phenylpropan-2-ol</i>	C ₉ H ₁₂ O
38.0	0,19	56.9	<i>3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid</i>	C ₁₅ H ₂₂ O ₃
39.9	1,27	98.0	<i>Hexadecanoic acid</i>	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
41.5	0,40	74.0	<i>1-(2,5-dihydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₃
42.9	0,23	56.0	<i>(9Z)-9-Octadecenoic acid</i>	C ₁₄ H ₃₄ O ₂
43.4	0,44	89.4	<i>Octadecanedioic acid</i>	C ₁₈ H ₃₄ O ₄
46.7	0,37	69.0	<i>Eicosanoic acid</i>	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
47.3	0,28	86.3	<i>Hexadecanedioic acid</i>	C ₁₆ H ₃₀ O ₄
49.7	0,33	68.0	<i>Docosanoic acid</i>	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
54.2	0,27	67.5	<i>1-Hexacosanol</i>	C ₂₆ H ₅₄ O
58.4	1,07	79.0	<i>1-Octacosanol</i>	C ₂₈ H ₅₈ O

APÊNDICE 3C – Bagaço de cana e vinhaça.

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
14.4	0,20	56.4	<i>3-oxobutanoic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₃
14.8	0,1	77.4	<i>propane-1,2-diol</i>	C ₃ H ₈ O ₂
16.1	0,55	90.0	<i>4-hydroxy-4-methylpentan-2-one</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
16.3	0,41	87.6	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
16.7	0,3	75.4	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₃
16.8	0,11	56.8	<i>(3Z)-4-hydroxypent-3-en-2-one</i>	C ₅ H ₈ O ₂
18.7	0,34	90.4	<i>Pyridin-3-ol</i>	C ₅ H ₅ NO
18.9	0,10	95.9	<i>Pyrrolidin-2-one</i>	C ₄ H ₇ NO
19.0	0,13	60.0	<i>4-methylphenol</i>	C ₇ H ₈ O
20.3	0,45	65.1	<i>4-methylpent-1-ene-2,4-diol</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
20.4	0,1	91.2	<i>6-methylpyridin-3-ol</i>	C ₆ H ₇ NO
20.8	0,38	78.2	<i>(2E)-4-methylpent-2-ene-2,4-diol</i>	C ₆ H ₁₁ O
21.3	0,54	95.2	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.6	0,65	79.4	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
22.1	0,11	50.0	<i>3,5-dimethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
22.9	1,45	95.3	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
23.8	0,57	95.5	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
23.9	0,13	78.0	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
24.9	0,12	67.3	<i>6-methyl-1,3-dihydrofuro[3,4-c]pyridin-7-ol</i>	C ₇ H ₉ NO ₂
25.8	0,47	77.3	<i>4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde</i>	C ₈ H ₈ O ₂
25.9	0,58	78.3	<i>2,6-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
26.3	0,10	50.0	<i>6-methyl-1,3-dihydrofuro[3,4-c]pyridin-7-ol</i>	C ₈ H ₉ NO ₂
27.5	0,40	53.8	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
29.1	0,18	59.7	<i>4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid</i>	C ₈ H ₈ O ₄
31.6	0,21	73.4	<i>Methyl 3-hydroxy-4-methoxybenzoate</i>	C ₉ H ₁₀ O ₄
40.3	3.14	97.5	<i>Hexadecanedioic acid</i>	C ₁₆ H ₃₀ O ₄
43.4	1,00	50.0	<i>11-cis-Octadecenoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
43.7	1,07	70.2	<i>Octadecenoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46.8	0,63	50.6	<i>Eicosanoic acid</i>	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
58.6	0,75	69.1	<i>1-Octacosanol</i>	C ₂₈ H ₅₈ O

APÊNDICE 3D – Vinhaça e ácido.

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.4	0,14	58.6	<i>2-aminoethan-1-ol</i>	C ₂ H ₇ NO
14.4	0,10	79.0	<i>3-oxobutanoic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₃
16.0	0,13	96.1	<i>4-hydroxy-4-methylpentan-2-one</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
16.3	0,36	89.1	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
16.7	0,30	76.1	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₃
18.6	0,16	94.1	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₃
20.7	0,24	69.0	<i>4-methylpent-1-ene-2,4-diol</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
20.8	0,11	71.0	<i>(2E)-4-methylpent-2-ene-2,4-diol</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
21.2	0,23	93.5	<i>(2E)-4-methylpent-2-ene-2,4-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.4	0,10	78.5	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O

21.7	0,24	56.5	<i>Benzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₂
22.1	0,10	86.0	<i>Octanoic acid</i>	C ₈ H ₁₆ O ₂
23.6	0,16	91.1	<i>Butanedioic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₄
23.7	0,17	97.0	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
23.9	0,27	91.1	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
24.4	0,17	60.1	<i>2-methylbenzoic acid</i>	C ₈ H ₈ O ₂
24.8	0,23	62.5	<i>4-aminopyrimidin-2-ol</i>	C ₄ H ₅ N ₃ O
25.7	0,15	68.3	<i>4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde</i>	C ₈ H ₈ O ₃
25.9	0,28	73.8	<i>2,6-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
27.2	0,11	75.9	<i>Decanoic acid</i>	C ₁₀ H ₂₀ O
27.4	0,14	60.3	<i>2-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
27.6	0,16	79.1	<i>1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₂
29.0	0,25	81.1	<i>5-oxopyrrolidine-2-carboxylic acid</i>	C ₅ H ₇ O ₃
29.7	0,15	59.1	<i>Methyl 3-hydroxy-4-methoxybenzoate</i>	C ₉ H ₁₀ O ₄
29.9	0,45	82.0	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₇ O ₃
30.5	0,12	67.0	<i>2-hydroxy-2-phenylpropanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
31.8	0,24	88.0	<i>Dodecanoic acid</i>	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
32.1	0,13	67.6	<i>Tridecan-1-ol</i>	C ₁₃ H ₂₈ O
33.9	0,23	95.0	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₈ O ₆
34.3	0,30	95.2	<i>3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
35.6	0,42	69.2	<i>3-methoxy-5-(prop-2-en-1-yl)benzene-1,2-diol</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
36.0	0,24	72.1	<i>Tetradecanoic acid</i>	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
37.2	0,21	79.0	<i>3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
40.147	2,50	98	<i>Pentadecanoic acid</i>	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
43.546	0,88	93	<i>Octadecenoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46.698	0,42	87	<i>Eicosanoic acid</i>	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
49.697	0,39	69	<i>Docosanoic acid</i>	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
55.0,35	0,69	65	<i>1-Tetracosanol</i>	C ₂₄ H ₅₀ O
55.968	0,46	79	<i>Hecosanoic acid</i>	C ₂₆ H ₅₂ O ₂
58.337	0,92	83	<i>1-Octacosanol</i>	C ₂₈ H ₅₈ O
61.896	0,80	87	<i>Campesterol</i>	C ₂₈ H ₄₈ O

APÊNDICE 3E – Bagaço de cana, água e ácido.

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.7	0,10	56.0	<i>3-hydroxybutanoic acid</i>	C ₄ H ₈ O ₃
14.4	0,10	64.6	<i>3-oxobutanoic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₃
14.6	0,11	84.5	<i>ethane-1,2-diol</i>	C ₂ H ₆ O ₂
16.3	0,10	87.4	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
18.6	0,16	97.5	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₃
21.1	0,15	93.5	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.4	0,14	70.0	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
22.7	0,11	93.1	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
23.6	0,12	90.1	<i>Butanedioic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₄
23.7	0,14	87.1	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂

25.6	0,11	73.1	<i>4-methylbenzene-1,2-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
25.9	0,13	72.3	<i>Benzene-1,4-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
26.2	0,11	69.0	<i>1-(2-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₂
27.4	0,13	50.0	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
27.6	0,12	60.0	<i>1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₂
28.5	0,19	87.9	<i>1-(3-hydroxyphenyl)propan-1-one</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
28.9	0,17	59.8	<i>2-phenylpropan-2-ol</i>	C ₉ H ₁₂ O
29.5	0,15	50.7	<i>Benzene-1,2,3-triol</i>	C ₆ H ₆ O ₃
29.9	0,18	69.3	<i>Naphthalen-2-ol</i>	C ₁₀ H ₈ O
32.1	0,11	55.1	<i>1-Tridecanol</i>	C ₁₃ H ₂₇ O
35.1	0,13	55.2	<i>Nonanedioic acid</i>	C ₉ H ₁₆ O ₄
35.7	0,21	73.5	<i>Naphthalene-2,3-diol</i>	C ₉ H ₈ O ₂
36.0	0,26	56.5	<i>Tetradecanoic acid</i>	C ₁₄ H ₂₈ O
39.9	1,09	97.5	<i>Hexadecanoic acid</i>	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
41.5	0,55	70.0	<i>1-(2,5-dihydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₃
46.6	0,20	67.0	<i>Eicosanoic acid</i>	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
43.4	0,55	91.0	<i>Octadecenoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
47.3	0,32	79.0	<i>Eicosanoic acid</i>	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
58.4	1,74	74.1	<i>1-Octacosanol</i>	C ₂₈ H ₅₈ O

APÊNDICE 3F – Bagaço de cana, vinhaça e ácido.

t_r (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
14.3	0,11	72	<i>3-oxobutanoic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₃
15.6	0,12	79	<i>4-hydroxy-4-methylpentan-2-one</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
16.2	0,30	89	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
16.6	0,33	69	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₂
18.5	0,13	94	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₃
18.9	0,11	78	<i>3-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₇ O ₃
20.7	0,13	73	<i>(2E)-4-methylpent-2-ene-2,4-diol</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
22.7	0,45	95	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
23.6	0,19	90	<i>Butanedioic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₄
23.7	0,19	97	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
23.9	0,34	91	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
24.8	0,24	66	<i>4-aminopyrimidin-2-ol</i>	C ₄ H ₅ N ₃ O
25.7	0,16	73	<i>4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde</i>	C ₈ H ₈ O ₃
25.9	0,44	75	<i>2,6-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
27.4	0,12	58	<i>2-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
28.5	0,13	59	<i>Hexanedioic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₄
28.9	0,29	78	<i>5-oxopyrrolidine-2-carboxylic acid</i>	C ₅ H ₇ NO ₃
29.9	0,39	82	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
30.1	0,10	67	<i>4-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
30.5	0,11	69	<i>2-hydroxy-2-phenylpropanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
31.8	0,17	75	<i>Dodecanoic acid</i>	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
32.1	0,14	65	<i>1-Tridecanol</i>	C ₁₃ H ₂₈ O
33.9	0,32	94	<i>propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₈ O ₆
34.3	0,32	96	<i>3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃

34.6	0,22	75	<i>3-methoxy-5-(prop-2-en-1-yl)benzene-1,2-diol</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
36.0	0,20	72	<i>Tetradecanoic acid</i>	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
37.1	0,18	72	<i>3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
37.9	0,28	81	<i>Pentadecanoic acid</i>	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
38.2	0,19	67	<i>3-(3,4-dihydroxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₄
40.0	1,73	98	<i>hexadecanoic acid</i>	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
43.1	1,12	53	<i>11-cis-Octadecenoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
43.4	0,58	95	<i>Octadecenoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46.6	0,33	69	<i>Eicosanoic acid</i>	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
49.6	0,31	73	<i>Docosanoic acid</i>	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
54.9	0,78	56	<i>Tetracosan-1-ol</i>	C ₂₃ H ₅₀ O
55.9	0,4	78	<i>Hexacosanoic acid</i>	C ₂₆ H ₅₂ O ₂
58.3	0,8	73	<i>1-Octacosanol</i>	C ₂₈ H ₅₈ O

APÊNDICE 4 – Compostos orgânicos identificados nas amostras de carvão hidrotérmico produzidas a partir da CHT em diferentes condições de análise, variando o tempo de reação, temperatura e porcentagem de ácido adicionado. Utilizando o derivatizante BSTFA.

APÊNDICE 4A. 180°C – 13h – 1%

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.9	0,10	76.6	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
21.1	0,10	92.0	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.4	0,10	67.8	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
22.7	0,11	94.4	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
23.9	0,15	87.6	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
24.4	0,12	87.7	<i>(2E)-but-2-enedioic acid</i>	C ₄ H ₄ O ₄
24.6	0,12	50.3	<i>(2Z)-2-methylbut-2-enedioic acid</i>	C ₅ H ₆ O ₄
25.8	0,18	90.2	<i>2,6-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
27.6	0,16	57.0	<i>1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₇ O ₂
29.2	0,27	50.4	<i>4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde</i>	C ₈ H ₈ O ₃
29.9	0,24	51.8	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₇ O ₃
31.8	0,36	58.1	<i>Dodecanoic acid</i>	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
32.1	0,27	69.2	<i>1-Tridecanol</i>	C ₁₃ H ₂₇ O
33.8	0,38	71.9	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₈ O ₆
34.3	0,22	89.8	<i>3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
35.6	0,47	50.8	<i>4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenol</i>	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
36.0	0,38	50.6	<i>Tetradecanoic acid</i>	C ₁₇ H ₃₆ O ₂
37.1	0,37	75.3	<i>3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
38.2	0,39	63.5	<i>1-Hexadecanol</i>	C ₁₆ H ₃₄ O
39.5	0,26	54.2	<i>(9E)-9-hexadecenoate</i>	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
39.9	0,96	97.7	<i>Hexadecanoic acid</i>	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
41.8	0,55	65.8	<i>Octadecanol</i>	C ₁₈ H ₃₈ O
42.9	0,90	96.4	<i>9,12-Octadecenoic acid (Z,Z)</i>	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
43.0	0,83	52.8	<i>(9Z)-9-Octadecenoate</i>	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
43.4	0,73	96.9	<i>Octadecanoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46.6	0,48	73.5	<i>Eicosanoic acid</i>	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
49.6	0,60	68.7	<i>Docosanoic acid</i>	C ₂₂ H ₄₆ O ₂
54.9	0,83	52.2	<i>Tetracosan-1-ol</i>	C ₂₄ H ₅₀ O
55.8	1,21	65.7	<i>Hexacosanoic acid</i>	C ₂₆ H ₅₂ O
58.3	1,69	59.3	<i>1-Octacosanol</i>	C ₂₈ H ₅₈ O

APÊNDICE 4B. 180°C – 40h – 1%

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.9	0,17	74.0	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
21.1	0,11	92.9	<i>2-Methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.3	0,10	69,5	<i>3-Ethyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
22.6	0,12	94.3	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
23.5	0,10	87.3	<i>Butanedioic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₄
23.9	0,20	85.6	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
24.4	0,14	67.2	<i>(2E)-but-2-enedioic acid</i>	C ₄ H ₄ O ₄

25.8	0,35	88.0	2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃
27.5	0,36	50.7	1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one	C ₁₁ H ₁₆ O ₂
28.5	0,32	51.7	Hexanedioic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄
29.2	0,28	58.1	3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde	C ₈ H ₉ O ₃
33.8	0,21	94.4	propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
34.3	0,59	91.4	3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid	C ₉ H ₁₀ O ₃
37.1	0,25	76.6	3-(4-hydroxy-2-methoxyphenyl)propanoic acid	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
39.4	0,27	59.7	(9E)-hexadec-9-enoic acid	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
39.9	1,19	98.2	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
42.9	1,10	97.0	9,12-Octadecenoic acid (Z,Z)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
43.0	0,97	53.0	(9Z)-9-Octadecenoate	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
43.4	0,58	97.8	Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46.6	0,43	82.5	Eicosanoic acid	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
47.2	0,37	57.8	Hedecandioic acid	C ₁₆ H ₃₀ O ₄
49.0	0,93	53.5	18-Methyl-nonadecane-1,2-diol	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
49.6	0,60	87.2	Docosanoic acid	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
51.8	1,06	75.0	Octadecanoic acid, propyl ester	C ₂₁ H ₄₂ O ₄
52.5	0,50	72.8	Tetracosanoic acid	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
54.1	0,43	50.2	1-Hexacosanol	C ₂₆ H ₅₄ O
54.9	0,89	53.5	Tetracosan-1-ol	C ₂₄ H ₄₉ O
55.8	0,88	82.2	Hexacosanoic acid	C ₂₆ H ₅₂ O ₂
56.8	1,02	55.5	Pentacosan-1-ol	C ₂₅ H ₅₂ O
58.2	1,10	76.5	1-Octacosanol	C ₂₈ H ₅₈ O
59.2	1,41	53.6	2-Oxohexacosanoic acid	C ₂₆ H ₄₃ O ₃

APÊNDICE 4C. 180°C – 13 – 4%

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.9	0,10	72.7	Ethanamine	C ₂ H ₇ N
22.6	0,11	92.9	Propane-1,2,3-triol	C ₃ H ₈ O ₃
23.9	0,18	90.5	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
24.4	0,15	51.0	(2Z)-but-2-enedioic acid	C ₄ H ₄ O ₄
24.6	0,12	54.4	(2Z)-2-methylbut-2-enedioic acid	C ₅ H ₆ O ₄
24.7	0,21	52.2	4-aminopyrimidin-2-ol	C ₄ H ₅ N ₃ O
25.8	0,30	88.9	2,6-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃
27.8	0,17	84.9	2-hydroxy-2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₅
29.2	0,27	52.4	4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde	C ₈ H ₈ O ₃
29.6	0,13	68.4	(3E)-5-hydroxy-3-methylhexa-3,5-dienoic acid	C ₇ H ₉ O ₃
32.1	0,22	67.1	1-Tridecanol	C ₁₃ H ₂₈ O
33.8	0,28	97.7	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
34.4	0,17	50.6	4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid	C ₈ H ₈ O ₄
34.9	0,55	55.9	Methyl 2-hydroxy-4-methoxybenzoate	C ₉ H ₁₀ O ₄
35.9	0,43	51.0	2-hydroxy-N'-[(E)-(pyridin-3-yl)methylidene]benzohydrazide	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₂
36.0	0,24	50.8	Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O
37.1	0,25	73.1	3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propanoic acid	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
38.2	0,23	52.3	1-Octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O

39.5	0,25	52.2	(9E)-hexadec-9-enoic acid	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
39.9	0,99	94.4	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
42.9	1,07	97.0	9,12-Octadecenoic acid (Z,Z)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
43.0	0,74	53.9	9-Octadecenoic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
43.4	0,81	97.5	Octadecenoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46.6	0,50	58.6	Eicosanoic acid	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
49.0	0,94	53.9	18-Methyl-nonadecane-1,2-diol	C ₂₀ H ₄₃ O ₂
49.6	0,40	85.7	Docosanoic acid	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
51.8	1,10	53.5	1-Docosanol	C ₂₅ H ₅₄ O
52.4	0,67	57.7	Tetracosanoic acid	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
54.9	0,94	56.6	Tetracosanol	C ₂₄ H ₅₀ O
55.8	1,08	81.7	Hexacosanoic acid	C ₂₆ H ₅₂ O ₂
56.8	0,92	58.9	Pentacosan-1-ol	C ₂₅ H ₅₂ O
58.3	1,12	58.5	1-Octacosanol	C ₂₈ H ₅₈ O

APÊNDICE 4D. 230°C – 13h – 4%

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.7	0,14	75.4	Ethanamine	C ₂ H ₇ N
16.1	0,4	92.5	4-hydroxy-4-methylpentan-2-one	C ₆ H ₁₂ O ₂
16.4	1,81	81.8	Fenol	C ₆ H ₆ O
16.8	8,52	56.4	2-hydroxypropanoic acid	C ₆ H ₆ O ₃
17.3	1,00	71.9	Hydroxyacetic acid	C ₂ H ₄ O ₃
18.8	1,96	95.1	4-oxopentanoic acid	C ₅ H ₈ O ₃
19.0	0,47	74.8	Propanoic acid	C ₃ H ₆ O ₃
19.2	0,30	54.3	4-Oxohexanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₃
19.4	0,10	87.6	1-methoxypropane-1,3-diol	C ₄ H ₁₀ O ₃
20.3	0,20	54.9	4-methylpent-1-ene-2,4-diol	C ₅ H ₁₂ O ₂
20.4	0,10	70.9	2-Ethylphenol	C ₈ H ₁₀ O
20.5	0,10	90.4	4-methylpent-1-ene-2,4-diol	C ₆ H ₇ NO
20.7	0,11	78.1	(2E)-4-methylpent-2-ene-2,4-diol	C ₆ H ₁₂ O ₂
21.2	0,61	92.2	2-Methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
21.5	0,95	65.3	3-Ethylphenol	C ₇ H ₁₀ O
21.7	0,25	76.5	Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂
23.4	0,20	93.2	(3Z)-4-hydroxypent-3-enoic acid	C ₅ H ₈ O ₃
23.9	4,94	85.2	Butanedioic acid	C ₄ H ₆ O ₄
24.3	4,46	93.1	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
24.5	0,10	76.9	Pyrimidine-2,4-diol	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂
24.9	0,93	51.9	4-amino-5-methylpyrimidin-2-ol	C ₅ H ₇ N ₃ O
25.7	0,45	63.2	4-methylbenzene-1,2-diol	C ₇ H ₈ O ₂
25.9	1,10	74.9	Benzene-1,4-diol	C ₆ H ₆ O ₂
27.5	0,37	50.2	3-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃
27.7	0,31	56.6	2-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃
28.4	0,15	51.1	2,4-dimethylpyridine-3,5-diol	C ₆ H ₉ NO ₂
29.1	0,83	67.6	5-oxopyrrolidine-2-carboxylic acid	C ₅ H ₇ NO ₃
30.0	0,92	81.8	3-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃

30.4	0,3	91.5	2-hydroxypentanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₅
34.2	5,62	97.4	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
34.5	0,43	55.9	3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid	C ₉ H ₁₀ O ₃
40.1	2,49	97.7	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
43.5	0,5	92.5	Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46.6	0,23	58.7	Eicosanoic acid	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
49.7	0,19	59.9	Docosanoic acid	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
58.5	0,65	67.8	1-Octacosanol	C ₂₈ H ₅₈ O

APÊNDICE 4E. 230°C – 40h – 1%

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.9	0,2	70.9	Ethanamine	C ₂ H ₇ N
21.7	0,23	53.6	2,2'-oxydi(ethan-1-ol)	C ₄ H ₁₀ O ₃
22.6	0,11	94.3	Propane-1,2,3-triol	C ₃ H ₈ O ₃
23.9	0,14	85.6	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
25.8	0,19	86.5	2,6-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃
25.5	0,38	51.2	Hexanedioic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄
29.2	0,24	50.7	4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde	C ₈ H ₈ O ₃
33.8	0,51	94.3	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
34.6	0,21	92.1	3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid	C ₉ H ₁₀ O ₃
37.1	0,25	76.6	3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propanoic acid	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
39.5	0,26	59.7	(9E)-9-hexadecenoate	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
39.9	0,52	0,72	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
42.9	1,10	97.1	9,12-Octadecenoic acid (Z,Z)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
43.0	0,82	53.8	(9Z)-9-Octadecenoate	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
43.4	0,58	96.2	Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46.6	0,48	65.9	Eicosanoic acid	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
49.0	0,7	57.9	18-Methyl-nonadecane-1,2-diol	C ₂₀ H ₄₃ O ₂
49.6	0,61	53.2	Docosanoic acid	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
54.9	0,82	57.8	Tetracosan-1-ol	C ₂₄ H ₅₀ O
58.2	1,04	56.1	1-Octacosanol	C ₂₈ H ₅₈ O

APÊNDICE 4F. 230°C – 40h – 4%

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.9	0,80	74.1	Ethanamine	C ₂ H ₇ N
14.4	0,18	60.5	3-oxobutanoic acid	C ₄ H ₆ O ₃
16.1	1,10	97.1	4-hydroxy-4-methylpentan-2-one	C ₆ H ₁₂ O ₂
16.3	0,85	88.2	Fenol	C ₆ H ₆ O
16.7	0,52	54.0	2-hydroxypropanoic acid	C ₃ H ₆ O ₃
18.5	0,11	69.8	2-methylphenol	C ₇ H ₈ O
18.6	0,17	85.9	4-oxopentanoic acid	C ₅ H ₈ O ₃
19.0	0,25	50.9	3-methylphenol	C ₇ H ₈ O
20.2	0,16	53.7	4-methylpent-1-ene-2,4-diol	C ₅ H ₁₂ O ₂
20.3	0,30	65.9	2-ethylphenol	C ₈ H ₁₀ O

20.7	0,29	74.9	<i>(2E)-4-methylpent-2-ene-2,4-diol</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
21.2	0,27	91.6	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.5	1,15	72.5	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
22.7	0,35	91.5	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
23.6	0,27	85.8	<i>Butanedioic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₄
23.7	0,39	93.4	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
23.8	0,12	76.7	<i>2-propylphenol</i>	C ₉ H ₁₂ O
24.0	1,08	89.0	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
24.8	0,33	53.7	<i>3-aminobenzene-1-thiol</i>	C ₆ H ₆ NS
25.6	0,20	55.4	<i>3-methylbenzene-1,2-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
25.7	0,13	52.9	<i>4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde</i>	C ₈ H ₈ O ₃
25.9	0,30	63.5	<i>Benzene-1,4-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
26.2	0,21	52.1	<i>1-(2-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₂
27.3	0,24	53.7	<i>2-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
27.6	0,38	56.8	<i>1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₂
28.3	0,26	50.1	<i>2,4-dimethylpyridine-3,5-diol</i>	C ₇ H ₉ NO ₂
30.0	0,95	79.7	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
30.2	0,15	51.3	<i>2-tert-butylbenzene-1,4-diol</i>	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
31.9	0,48	55.5	<i>Dodecanoic acid</i>	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
32.2	0,16	50.2	<i>2,5-dihydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₄
33.9	0,74	95.6	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₈ O ₆
34.4	0,55	90.0	<i>3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
36.1	0,37	55.1	<i>Tetradecanoic acid</i>	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
38.0	0,54	51.6	<i>Pentadecanoic acid</i>	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
40.2	7,54	76.0	<i>Hexadecanoic acid</i>	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
43.0	0,83	55.5	<i>11-cis-octadecenoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
43.2	1,97	50.4	<i>(9Z)-9-Octadecenoate</i>	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
46.8	0,66	50.0	<i>Eicosanoic acid</i>	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
49.7	0,51	54.1	<i>Docosanoic acid</i>	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
56.0	0,47	53.5	<i>Hexacosanoic acid</i>	C ₂₆ H ₅₂ O ₂
58.5	0,80	72.6	<i>1-Octacosanol</i>	C ₂₈ H ₅₈ O

APÊNDICE 5 – Compostos orgânicos identificados nas amostras de água de processo produzidas a partir da CHT de diferentes biomassas na condição de reação de 230°C-13h-4%, utilizando o derivatizante BSTFA.

APÊNDICE 5A. Vinhaça

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
15.5	0,78	60.0	<i>Butane-2,3-diol</i>	C ₄ H ₁₀ O ₂
16.6	0,91	42.0	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₃
16.9	0,15	83.2	<i>Hydroxyacetic acid</i>	C ₂ H ₄ O ₃
17.0	0,16	50.0	<i>(2E)-hex-2-enoic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₂
18.1	0,74	92.2	<i>Pyridin-3-ol</i>	C ₅ H ₅ NO
19.6	0,5	90.3	<i>6-methylpyridin-3-ol</i>	C ₆ H ₇ NO
21.1	0,31	95.5	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
22.6	0,25	90.9	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
23.7	0,29	96.1	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
23.9	0,18	80.2	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
25.9	1,02	71.1	<i>Benzene-1,4-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
27.6	0,35	44.3	<i>Benzene-1,4-diol</i>	C ₈ H ₈ O ₂
29.6	0,37	87.5	<i>Benzene-1,2,3-triol</i>	C ₆ H ₆ O ₃
29.9	0,3	40.3	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
30.1	0,35	90.0	<i>4-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
31.2	0,38	40.0	<i>Pyrazine-2,5-diol</i>	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂
33.0	0,43	45.4	<i>2,5-dihydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₄
33.4	0,15	95.5	<i>3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
37.8	0,45	93.2	<i>4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenol</i>	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
38.7	0,45	76.1	<i>3-(3,4-dihydroxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₄
39.3	0,30	91.5	<i>3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane-1,2-diol</i>	C ₁₀ H ₁₄ O ₄

APÊNDICE 5B. Bagaço de cana e água.

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
17.1	0,12	92.0	<i>Hydroxyacetic acid</i>	C ₂ H ₄ O ₃
17.4	0,30	45.0	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₃
18.3	0,25	76.3	<i>2-hydroxybutanoic acid</i>	C ₄ H ₈ O ₃
18.5	1,21	95.3	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₃
19.8	1,15	45.1	<i>3-methylcyclohex-1-en-1-ol</i>	C ₇ H ₁₂ O
22.7	0,31	55.0	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
23.6	0,62	76.2	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
25.1	0,26	70.3	<i>4-hydroxybenzaldehyde</i>	C ₇ H ₆ O ₂
25.9	0,41	78.2	<i>2,6-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
26.2	0,17	50.0	<i>1-(2-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₂
27.4	0,24	45.1	<i>2-methylbenzene-1,4-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
27.6	0,20	46.2	<i>1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₂
29.2	0,46	48.1	<i>3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde</i>	C ₈ H ₈ O ₃
29.5	0,38	97.5	<i>Benzene-1,2,3-triol</i>	C ₆ H ₆ O ₃
29.9	0,32	50.5	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
31.2	0,39	55.9	<i>4-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃

32.1	0,12	58.8	<i>tridecan-1-ol</i>	C ₁₃ H ₂₈ O
33.1	0,15	78.6	<i>4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde</i>	C ₉ H ₁₀ O ₄
33.8	0,48	60.2	<i>(2E)-3-(3-hydroxyphenyl)prop-2-enoic acid</i>	C ₉ H ₈ O ₂
34.4	0,15	87.1	<i>3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
35.1	0,21	68.0	<i>Methyl 2-hydroxy-4-methoxybenzoate</i>	C ₉ H ₁₀ O ₄
40.4	0,15	67.0	<i>2-hydroxy-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄

APÊNDICE 5C. Bagaço de cana e vinhaça.

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.5	0,2	72.0	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
16.3	0,55	88.1	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
16.8	0,11	50.0	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₃
18.8	0,36	92.0	<i>Pyridin-3-ol</i>	C ₅ H ₅ NO
19.0	0,24	98.1	<i>Pyrrolidin-2-one</i>	C ₄ H ₇ NO
19.2	0,1	58.6	<i>4-oxohexanoic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₃
20.5	0,27	92.2	<i>6-methylpyridin-3-ol</i>	C ₆ H ₇ NO
21.3	0,45	93.2	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.8	0,18	78.2	<i>Benzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₂
23.9	0,52	93.5	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
24.0	0,27	89.6	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
25.7	0,35	52.0	<i>4-methylbenzene-1,2-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
26.0	0,9	75.6	<i>Benzene-1,4-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
26.3	0,14	52.1	<i>6-methyl-1,3-dihydrofuro[3,4-c]pyridin-7-ol</i>	C ₇ H ₉ NO ₂
26.9	0,28	56.2	<i>6-hydroxypyridine-3-carboxylic acid</i>	C ₆ H ₅ NO ₃
27.5	0,51	50.0	<i>2-methylbenzene-1,4-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
27.7	0,27	56.2	<i>1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₂
29.6	0,88	93.2	<i>Benzene-1,2,3-triol</i>	C ₆ H ₆ O ₃
30.0	0,57	79.2	<i>1-(3-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₃
30.1	0,24	88.1	<i>4-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
31.0	0,51	63.6	<i>4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid</i>	C ₈ H ₈ O ₄
31.7	0,58	55.8	<i>3,5-dihydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
34.5	0,63	93.8	<i>3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
37.5	0,5	75.6	<i>3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
38.7	0,47	92.1	<i>3-(3,4-dihydroxyphenyl)propanoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₄
39.3	0,28	50.3	<i>3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane-1,2-diol</i>	C ₁₀ H ₁₄ O ₄

APÊNDICE 5D. Vinhaça e ácido.

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.4	0,12	62.1	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
16.3	0,34	89.2	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
16.8	0,3	40.0	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₄
18.8	0,33	96.4	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₃
19.0	0,18	97.5	<i>Pyrrolidin-2-one</i>	C ₄ H ₇ NO
19.2	0,15	45.9	<i>4-oxohexanoic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₃

19.5	0,12	86.5	3-hydroxy-2-methylpropanoic acid	C ₄ H ₈ O ₃
20.4	0,26	94.5	2-(methoxycarbonyl)butanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄
21.3	0,3	95.2	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
21.6	0,16	40.1	5-oxohexanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₃
23.8	0,47	86.5	Butanedioic acid	C ₄ H ₆ O ₄
23.9	0,25	94.4	Benzene-1,2-diol	C ₆ H ₆ O ₂
24.2	1,19	93.5	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
24.9	0,66	45.6	4-amino-5-methylpyrimidin-2-ol	C ₅ H ₇ N ₃ O
25.9	0,45	77.4	Benzene-1,4-diol	C ₆ H ₆ O ₂
26.5	0,13	57.6	Decanedioic acid	C ₁₀ H ₁₈ O ₄
27.4	0,21	44.5	2-methylbenzene-1,4-diol	C ₇ H ₈ O ₂
27.6	0,16	45.9	1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one	C ₈ H ₈ O ₂
29.1	0,54	85.5	5-oxopyrrolidine-2-carboxylic acid	C ₅ H ₇ NO ₃
29.5	0,51	77.7	Benzene-1,2,3-triol	C ₆ H ₆ O ₃
30.0	0,62	80.7	1-(3-hydroxyphenyl)ethan-1-one	C ₈ H ₈ O ₂
32.8	0,28	88.7	3,5-dihydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₄
34.1	0,95	97.4	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
34.5	0,55	42.2	3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid	C ₉ H ₁₀ O ₃
35.8	0,41	61.3	3-methoxy-5-(prop-2-en-1-yl)benzene-1,2-diol	C ₉ H ₁₂ O ₃
36.3	0,30	40.0	1-(3,4-dihydroxyphenyl)-3-methoxypropan-2-one	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
37.5	0,32	64.3	3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propanoic acid	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
38.7	0,23	92.2	3-(3,4-dihydroxyphenyl)propanoic acid	C ₉ H ₁₀ O ₄

APÊNDICE 5E. Bagaço de cana, água e ácido.

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
16.2	0,65	87.0	Fenol	C ₆ H ₆ O
16.5	0,31	50.0	2-hydroxypropanoic acid	C ₃ H ₆ O ₃
19.1	1,50	97.0	4-oxopentanoic acid	C ₅ H ₈ O ₃
19.6	0,15	45.2	5-oxohexanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₃
19.8	0,2	50.5	Methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate	C ₅ H ₈ O ₄
20.4	0,15	55.8	3-methylcyclohex-1-en-1-ol	C ₇ H ₁₂ O
21.1	0,35	98.0	4-oxohexanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₃
21.4	0,15	70.0	3-ethylphenol	C ₈ H ₁₀ O
23.3	0,32	96.1	(3Z)-4-hydroxypent-3-enoic acid	C ₅ H ₈ O ₃
23.6	0,46	90.5	Butanedioic acid	C ₄ H ₆ O ₄
23.8	1,29	95.4	Benzene-1,2-diol	C ₆ H ₆ O ₂
23.9	0,49	90.0	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
25.6	0,22	66.3	4-methylbenzene-1,2-diol	C ₇ H ₈ O ₂
25.9	0,91	80.7	Benzene-1,4-diol	C ₆ H ₆ O ₂
26.2	0,22	55.3	1-(2-hydroxyphenyl)ethan-1-one	C ₈ H ₈ O ₂
27.4	0,41	50.2	2-methylbenzene-1,4-diol	C ₇ H ₈ O ₂
27.6	0,2	45.0	1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one	C ₈ H ₈ O ₂
28.9	0,23	50.0	2-phenylpropan-2-ol	C ₉ H ₁₂ O
29.6	1,49	98.1	Benzene-1,2,3-triol	C ₆ H ₆ O ₃
29.9	0,42	80.5	3-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃

30.0	0,14	69.1	(2-hydroxyphenyl)acetic acid	C ₈ H ₈ O ₃
30.5	0,2	55.2	2-(hydroxymethyl)benzene-1,4-diol	C ₇ H ₈ O ₃
31.9	0,69	58.5	4-(hydroxymethyl)benzene-1,3-diol	C ₇ H ₈ O ₄
33.9	0,67	97.4	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
34.4	0,24	87.4	3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid	C ₉ H ₁₀ O ₃
35.6	0,13	79.1	(2E)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoic acid	C ₉ H ₈ O ₄
35.8	0,30	73.6	Naphthalene-2,3-diol	C ₁₀ H ₈ O ₂
41.6	0,36	52.8	2-phenylpropan-2-ol	C ₉ H ₁₂ O

APÊNDICE 5F. Bagaço de cana, vinhaça e ácido.

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.3	0,52	80.3	Ethanamine	C ₂ H ₇ N
16.2	1,84	87.6	Fenol	C ₆ H ₆ O
18.7	0,83	97.8	4-oxopentanoic acid	C ₅ H ₈ O ₃
19.1	0,3	93.7	Pyrrolidin-2-one	C ₄ H ₇ NO
19.8	3,13	44.5	Methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate	C ₅ H ₈ O ₄
20.5	0,69	95.2	2-(methoxycarbonyl)butanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄
21.2	0,21	93.4	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
21.5	0,52	45.2	3-ethylphenol	C ₈ H ₁₀ O
21.8	0,45	36.5	2,2'-oxydi(ethan-1-ol)	C ₄ H ₁₀ O ₃
23.8	1,81	97.1	Benzene-1,2-diol	C ₆ H ₆ O ₂
24.1	4,04	92.1	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
24.5	0,57	83.5	2-methylidenebutanedioic acid	C ₅ H ₆ O ₄
24.9	4,48	35.3	3-aminobenzene-1-thiol	C ₆ H ₇ NS
25.6	0,20	75.3	4-methylbenzene-1,2-diol	C ₇ H ₈ O ₂
25.9	1,75	77.1	Benzene-1,4-diol	C ₆ H ₆ O ₂
27.6	0,53	39.0	1-(2-hydroxyphenyl)ethan-1-one	C ₇ H ₈ O ₂
29.4	0,58	79.5	Methyl (4-hydroxyphenyl)acetate	C ₉ H ₁₀ O ₃
30.0	2,00	79.5	3-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃
30.1	0,24	89.4	4-(2-hydroxyethyl)phenol	C ₈ H ₁₀ O ₂
30.4	0,15	87.4	2-hydroxy-2-(propan-2-yl)butanedioic acid	C ₇ H ₁₂ O ₅
31.2	0,20	87.2	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethan-1-one	C ₉ H ₁₁ O ₃
33.1	0,20	42.5	1-(2,5-dihydroxyphenyl)ethan-1-one	C ₈ H ₈ O ₃
33.9	1,65	97.1	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
34.5	0,2	71.4	4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid	C ₈ H ₈ O ₄
34.9	0,34	57.0	Ethyl (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetate	C ₁₁ H ₁₄ O ₄
35.1	0,15	47.5	4-[1-hydroxy-2-(methylamino)ethyl]-2-methoxyphenol	C ₉ H ₁₆ NO ₃
34.6	0,17	74.2	Methyl 2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)propanoate	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
35.7	0,22	86.0	4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
36.2	0,41	75.5	Ethyl (3,4-dihydroxyphenyl)acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
37.6	0,20	71.2	4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid	C ₉ H ₁₀ O ₅

APÊNDICE 6 – Compostos orgânicos identificados nas amostras de água de processo produzidas a partir da CHT em diferentes condições de análise, variando o tempo de reação, temperatura e porcentagem de ácido adicionado. Utilizando o derivatizante BSTFA.

APÊNDICE 6A. 180°C – 13h – 1%

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
14.0	0,30	80.6	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
15.9	0,10	20.5	<i>2-aminoethan-1-ol</i>	C ₂ H ₇ NO
16,3	0,12	88.1	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
18.5	0,11	37.5	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₃
18.8	0,10	95.5	<i>Pyrrolidin-2-one</i>	C ₄ H ₇ NO
19.0	0,10	34.6	<i>4-oxohexanoic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₃
19.7	0,12	55.5	<i>Methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate</i>	C ₅ H ₈ O ₄
20.2	0,10	95.2	<i>2-(methoxycarbonyl)butanoic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₄
20.4	0,13	36,6	<i>3-methylcyclohex-1-en-1-ol</i>	C ₇ H ₁₂ O
21.1	0,11	93.8	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.5	0,12	66.7	<i>2-methoxy-3-methylpentanoic acid</i>	C ₈ H ₁₄ O ₃
22.6	0,10	93.6	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
23.6	0,13	98.6	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
23.9	0,21	85.5	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
24.4	0,14	41.1	<i>(2Z)-but-2-enedioic acid</i>	C ₄ H ₄ O ₄
24.6	0,11	73.3	<i>(2Z)-2-methylbut-2-enedioic acid</i>	C ₅ H ₆ O ₄
25.0	0,16	39.7	<i>4-ethenylphenol</i>	C ₈ H ₈ O
25.8	0,28	83.4	<i>2,6-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
26.0	0,12	20.0	<i>Piperidine-2-carboxylic acid</i>	C ₆ H ₁₁ NO ₂
27.5	0,14	45.2	<i>1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₂
27.9	0,21	46.1	<i>2-oxo-3-phenylpropanoic acid</i>	C ₉ H ₈ O ₃
29.3	0,36	44.0	<i>Methyl (4-hydroxyphenyl)acetate</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
29.9	0,21	71.0	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
30.0	0,19	63.0	<i>4-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
31.5	0,31	60.0	<i>1-(4-hydroxyphenyl)-3-methoxypropan-2-one</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
32.7	0,12	65.3	<i>Methyl (3-hydroxy-4-methoxyphenyl)acetate</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
33.9	0,43	96.1	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₈ O ₆
34.8	0,2	79.1	<i>Ethyl (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetate</i>	C ₁₁ H ₁₄ O ₄
35.5	0,16	86.0	<i>Methyl 2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)propanoate</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
35.7	0,38	76.4	<i>4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenol</i>	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
36.1	0,23	40.1	<i>5-(hydroxymethyl)-2-methoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
36.2	0,27	70.5	<i>Ethyl (3,4-dihydroxyphenyl)acetate</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄

APÊNDICE 6B. 180°C – 40h – 4%

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.9	0,11	77.2	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
15.8	0,12	28.0	<i>2-aminoethan-1-ol</i>	C ₂ H ₇ NO
16.3	0,14	89.5	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
18.6	0,12	96.2	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₃
18.8	0,14	97.6	<i>Pyrrolidin-2-one</i>	C ₄ H ₇ NO

19.0	0,10	37.5	4-oxohexanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₃
19.4	0,10	52.5	2-(hydroxymethyl)-3-methylbutanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₃
19.7	0,14	31.5	Methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate	C ₅ H ₈ O ₄
20.3	0,12	92.6	Dimethyl ethylpropanedioate	C ₇ H ₁₂ O ₄
20.4	0,11	46.5	3-methylcyclohex-1-en-1-ol	C ₇ H ₁₂ O
21.1	0,12	93.5	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
21.5	0,14	42.1	2-hydroxy-3-methylpentanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₃
23.6	0,25	96.4	Benzene-1,2-diol	C ₆ H ₆ O ₂
23.9	0,37	88.5	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
24.4	0,37	74.5	2-methylidenebutanedioic acid	C ₅ H ₆ O ₄
25.8	0,45	56.4	(2E)-2-methylbut-2-enedioic acid	C ₅ H ₆ O ₄
26.0	0,17	32.6	Phenyl(piperidin-2-yl)acetic acid	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂
27.7	0,21	35.5	Methyl 3,5-dihydroxy-3-methylpentanoate	C ₇ H ₁₄ O ₄
29.9	0,18	79.3	3-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃
30.1	0,13	72.2	4-(2-hydroxyethyl)phenol	C ₈ H ₉ O ₂
32.8	0,29	40.1	3,5-dihydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₄
33.9	0,38	97.3	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
34.9	0,21	69.0	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-methoxypropan-2-one	C ₁₁ H ₁₄ O ₄
35.8	0,24	67.0	3-methoxy-5-(prop-2-en-1-yl)benzene-1,2-diol	C ₁₀ H ₁₂ O ₃

APÊNDICE 6C. 180°C – 13h – 4%

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.9	0,21	78.0	Ethanamine	C ₂ H ₇ N
16.3	0,10	87.0	Fenol	C ₆ H ₆ O
18.5	0,10	82.2	Butanedioic acid	C ₄ H ₆ O ₄
19.4	0,10	50.0	2-hydroxy-3-methylbutanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₃
19.7	0,11	38.2	Methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate	C ₅ H ₈ O ₄
20.2	0,13	95.5	2-(methoxycarbonyl)butanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄
20.4	0,10	31.4	3-methylcyclohex-1-en-1-ol	C ₇ H ₁₂ O
21.0	0,10	35.0	Nonan-1-ol	C ₉ H ₂₀ O
21.1	0,15	93.0	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
21.5	0,11	66.0	2-(hydroxymethyl)-3-methylpentanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₃
23,6	0,12	97.2	Benzene-1,2-diol	C ₆ H ₆ O ₂
23,9	0,30	88.1	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
24.4	0,27	73.3	5-hydroxy-3-methylidene-4-oxopentanoic acid	C ₆ H ₈ O ₄
24.8	0,46	35.4	4-amino-5-methylpyrimidin-2-ol	C ₅ H ₇ N ₃ O
25.1	0,20	49.5	4-hydroxybenzaldehyde	C ₇ H ₆ O ₂
25.8	0,31	72.1	(2E)-2-methylbut-2-enedioic acid	C ₅ H ₆ O ₄
27.7	0,15	32.1	Methyl 3,5-dihydroxy-3-methylpentanoate	C ₇ H ₁₄ O ₄
30.0	0,17	73.5	4-(2-hydroxyethyl)phenol	C ₈ H ₁₀ O ₂
30.4	0,27	93.5	2-hydroxy-2-(propan-2-yl)butanedioic acid	C ₇ H ₁₂ O ₅
31.3	0,20	69.5	4-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃
33.9	0,40	97.2	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
35.7	0,37	37.8	(2-hydroxybenzamido)acetic acid	C ₉ H ₉ NO ₄

36.2	0,20	32.7	<i>Methyl (3,4-dihydroxyphenyl)acetate</i>	C ₉ H ₁₀ O ₄
37.5	0,18	33.1	<i>Piperidine-2-carboxylic acid</i>	C ₆ H ₁₁ NO ₂

APÊNDICE 6D. 230°C – 13h – 4%

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.3	0,52	80.3	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
16.2	1,84	87.5	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
18.7	0,83	97.1	<i>4-oxopentanoic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₃
19.1	0,3	93.9	<i>Pyrrolidin-2-one</i>	C ₄ H ₇ NO
19.8	3,13	44.8	<i>Methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate</i>	C ₅ H ₈ O ₄
20.4	0,69	95.2	<i>2-(methoxycarbonyl)butanoic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₄
21.2	0,21	93.4	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.5	0,52	45.6	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
21.7	0,45	36.5	<i>2,2'-oxydi(ethan-1-ol)</i>	C ₄ H ₁₀ O ₃
23.8	1,81	97.1	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
24.1	4,04	92.7	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
24.5	0,57	83.6	<i>2-methylidenebutanedioic acid</i>	C ₅ H ₆ O ₄
24.9	4,48	35.6	<i>3-aminobenzene-1-thiol</i>	C ₆ H ₇ NS
25.6	0,20	75.3	<i>4-methylbenzene-1,2-diol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
25.9	1,75	77.5	<i>Benzene-1,4-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
27.6	0,53	39.4	<i>1-(2-hydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₇ H ₈ O ₂
29.4	0,58	79.5	<i>Methyl (4-hydroxyphenyl)acetate</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
30.0	2,00	79.4	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
30.1	0,24	89.6	<i>4-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
30.4	0,15	87.4	<i>2-hydroxy-2-(propan-2-yl)butanedioic acid</i>	C ₇ H ₁₂ O ₅
31.2	0,20	87.2	<i>1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₉ H ₁₁ O ₃
33.0	0,20	42.2	<i>1-(2,5-dihydroxyphenyl)ethan-1-one</i>	C ₈ H ₈ O ₃
33.9	1,65	97.1	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	C ₆ H ₈ O ₆
34.5	0,2	71.4	<i>4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid</i>	C ₈ H ₈ O ₄
34.9	0,34	57.0	<i>Ethyl (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetate</i>	C ₁₁ H ₁₄ O ₄
35.1	0,15	47.0	<i>4-[1-hydroxy-2-(methylamino)ethyl]-2-methoxyphenol</i>	C ₉ H ₁₆ NO ₃
34.6	0,17	74.0	<i>Methyl 2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)propanoate</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
35.7	0,22	86.0	<i>4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenol</i>	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
36.2	0,41	75.5	<i>Ethyl (3,4-dihydroxyphenyl)acetate</i>	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
37.6	0,2	71.0	<i>4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid</i>	C ₉ H ₁₀ O ₅

APÊNDICE 6E. 230°C – 40h – 1%

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
16.5	1,06	89	<i>Fenol</i>	C ₆ H ₆ O
20.5	0,27	95.4	<i>2-(methoxycarbonyl)butanoic acid</i>	C ₆ H ₉ O ₄
21.4	0,28	93.0	<i>2-methoxyphenol</i>	C ₇ H ₈ O ₂
21.6	0,12	66.2	<i>3-ethylphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O
21.8	0,12	70.5	<i>Benzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₂
22.8	0,18	91.3	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₂ H ₈ O ₃
23.9	0,51	94.7	<i>Benzene-1,2-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂

24.0	0,28	86.5	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
24.8	0,20	41.2	3-aminobenzene-1-thiol	C ₆ H ₇ NS
25.6	0,21	59.1	4-methylbenzene-1,2-diol	C ₇ H ₈ O ₂
26.0	0,43	74.1	Benzene-1,4-diol	C ₆ H ₆ O ₂
26.3	0,12	49.0	6-methyl-1,3-dihydrofuro[3,4-c]pyridin-7-ol	C ₈ H ₉ NO ₂
26.4	0,11	50.2	Diethylpropanedioic acid	C ₇ H ₁₂ O ₄
27.4	0,23	44.3	2-methylbenzene-1,4-diol	C ₇ H ₈ O ₂
27.7	0,25	37.5	1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one	C ₈ H ₈ O ₂
29.6	0,37	95.8	Benzene-1,2,3-triol	C ₆ H ₆ O ₃
30.1	0,54	78.5	3-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₆ O ₃
30.2	0,19	91.2	4-(2-hydroxyethyl)phenol	C ₈ H ₁₀ O ₂
31.7	0,46	33.5	Methyl 3-(4-hydroxyphenyl)propanoate	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
33.9	0,33	94.4	Propane-1,2,3-tricarboxylic acid	C ₆ H ₈ O ₆
34.4	0,35	68.4	Benzene-1,3-dicarboxylic acid	C ₈ H ₆ O ₄
34.9	0,22	63.0	Ethyl (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetate	C ₁₁ H ₁₄ O ₄
35.6	0,19	91.0	Methyl 2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)propanoate	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
35.8	0,43	75.5	4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
36.3	0,34	59.4	Methyl 3-(3,4-dihydroxyphenyl)propanoate	C ₁₀ H ₁₂ O ₄

APÊNDICE 6E. 230°C – 40h – 1%

t _R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
13.8	0,12	82.5	Ethanamine	C ₂ H ₇ N
16.3	0,15	87.0	Fenol	C ₆ H ₆ O
17.5	0,12	70.0	Methyl 3-hydroxybutanoate	C ₅ H ₁₀ O ₃
18.4	0,10	60.4	2-methylphenol	C ₇ H ₈ O
18.6	0,11	96.1	4-oxopentanoic acid	C ₅ H ₈ O ₃
18.8	0,13	95.1	Pyrrolidin-2-one	C ₄ H ₇ NO
19.1	0,11	40.5	4-oxohexanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₃
19.6	0,10	32.4	5-oxohexanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₃
19.8	0,12	47.5	Methyl (2E)-3-hydroxy-3-methoxyprop-2-enoate	C ₅ H ₈ O ₄
20.3	0,14	95.5	2-(methoxycarbonyl)butanoic acid	C ₆ H ₉ O ₄
21.1	0,1	93.4	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂
21.4	0,12	60.2	3-ethylphenol	C ₈ H ₁₀ O
21.6	0,11	78.7	Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂
23.8	0,34	95.9	Benzene-1,2-diol	C ₆ H ₆ O ₂
24.0	0,33	89.3	2-methylbutanedioic acid	C ₅ H ₈ O ₄
24.8	0,25	59.6	4-aminopyrimidin-2-ol	C ₄ H ₅ N ₃ O
24.9	0,20	79.5	2,3-dimethylbutanedioic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄
25.6	0,18	55.3	4-methylbenzene-1,2-diol	C ₇ H ₈ O ₂
25.9	0,26	75.3	Benzene-1,4-diol	C ₆ H ₆ O ₂
26.2	0,16	42.4	1-(2-hydroxyphenyl)ethan-1-one	C ₈ H ₈ O ₂
26.8	0,26	67.7	6-hydroxypyridine-3-carboxylic acid	C ₆ H ₅ NO ₃
27.4	0,22	47.6	2-methylbenzene-1,4-diol	C ₇ H ₈ O ₂
27.6	0,17	39.6	1-(4-hydroxyphenyl)ethan-1-one	C ₈ H ₈ O ₂
28.3	0,21	40.0	(2,4-dimethylpyridine-3,5-diyl)dimethanol	C ₉ H ₁₃ NO ₂
29.5	0,22	97,5	Benzene-1,2,3-triol	C ₆ H ₆ O ₃

30.0	0,46	81.3	<i>3-hydroxybenzoic acid</i>	$C_7H_7O_3$
30.1	0,11	93.1	<i>4-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	$C_8H_{10}O_2$
31.6	0,31	30.1	<i>Ethyl (4-hydroxyphenyl)acetate</i>	$C_{10}H_{12}O_3$
33.9	0,41	97.1	<i>Propane-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	$C_6H_8O_6$
34.3	0,28	79.5	<i>Benzene-1,3-dicarboxylic acid</i>	$C_8H_6O_2$
36.2	0,52	57.8	<i>Methyl 3-(3,4-dihydroxyphenyl)propanoate</i>	$C_{10}H_{12}O_4$
36.8	0,34	32.8	<i>4-[(1E)-3-hydroxyprop-1-en-1-yl]benzene-1,2-diol</i>	$C_9H_{10}O_3$
36.9	0,42	40.6	<i>(3,4-dihydroxyphenyl)acetic acid</i>	$C_8H_8O_4$

APÊNDICES 7 – Compostos orgânicos identificados na amostra de bagaço de cana e vinhaça *in natura*, utilizando o derivatizante BSTFA

APÊNDICE 7A. Bagaço de cana

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
14.4	0,31	63.2	<i>3-oxobutanoic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₃
14.6	0,25	81.6	<i>Ethane-1,2-diol</i>	C ₂ H ₆ O ₂
15.9	0,10	94.4	<i>4-hydroxy-4-methylpentan-2-one</i>	C ₆ H ₁₂ O ₂
16.6	0,20	52.2	<i>2-hydroxypropanoic acid</i>	C ₃ H ₆ O ₃
19.3	0,11	59.3	<i>3-hydroxybutanoic acid</i>	C ₄ H ₈ O ₃
22.7	3,44	94.9	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
25.0	0,19	90.5	<i>4-hydroxybenzaldehyde</i>	C ₇ H ₆ O ₂
29.2	0,16	57.8	<i>4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde</i>	C ₈ H ₈ O ₃
31.3	0,25	71.2	<i>4-hydroxybenzoic acid</i>	C ₇ H ₆ O ₃
34.9	0,54	53.3	<i>(2E)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoic acid</i>	C ₉ H ₈ O ₃
35.0	0,15	84.4	<i>Nonanedioic acid</i>	C ₉ H ₁₆ O ₄
35.7	1,13	56.7	<i>3,4,6-trihydroxy-2-(hydroxymethyl)-5-oxohexanoic acid</i>	C ₇ H ₁₂ O ₇
35.9	1,67	57.0	<i>2-(hydroxymethyl)oxane-2,3,4,5-tetrol</i>	C ₆ H ₁₂ O ₆
39.9	1,36	98.0	<i>Hexadecadenoic acid</i>	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
42.8	0,34	79.4	<i>9,12-octadecadienoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₁ O ₂
42.9	0,54	57.0	<i>Cis-9-Octadecenoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
43.4	0,53	97.7	<i>Octadecanoic acid</i>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
46.6	0,19	83.7	<i>Eicosanoic acid</i>	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
54.1	0,40	76.6	<i>1-Hexacosanol</i>	C ₂₆ H ₅₄ O
58.3	2,53	74.3	<i>1-Octacosanol</i>	C ₂₈ H ₅₈ O

APÊNDICE 7B. Vinhaça

t_R (min.)	Área (%)	Prob. (%)	Nome do Composto	Fórmula
11.4	0,11	80.7	<i>Acetamide</i>	C ₂ H ₅ NO
11.7	0,30	85.5	<i>Ethanamine</i>	C ₂ H ₇ N
12.9	0,19	76.1	<i>Butane-2,3-diol</i>	C ₄ H ₁₀ O ₂
15.8	0,10	95.9	<i>2-(methoxycarbonyl)butanoic acid</i>	C ₆ H ₁₀ O ₄
16.3	0,11	56.2	<i>Nonan-1-ol</i>	C ₉ H ₂₀ O
16.7	0,10	68.2	<i>2-hydroxy-3-methylpentanoic acid</i>	C ₆ H ₁₂ O ₃
17.3	0,3	94.8	<i>Propane-1,2,3-triol</i>	C ₃ H ₈ O ₃
17.9	0,26	87.8	<i>Butanedioic acid</i>	C ₄ H ₆ O ₄
18.2	0,38	89.5	<i>2-methylbutanedioic acid</i>	C ₅ H ₉ O ₄
18.5	0,28	75.6	<i>2-methylidenebutanedioic acid</i>	C ₅ H ₈ O ₄
19.4	0,19	63.2	<i>Benzene-1,4-diol</i>	C ₆ H ₆ O ₂
20.2	0,20	71.3	<i>(2Z)-3-hydroxy-2-(propan-2-yl)but-2-enoic acid</i>	C ₇ H ₁₂ O ₃
20.6	0,37	76.6	<i>3,4-dimethoxyphenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₃
20.7	0,25	89.2	<i>2-oxo-3-phenylpropanoic acid</i>	C ₉ H ₈ O ₃
21.6	0,41	57.6	<i>Methyl (4-hydroxyphenyl)acetate</i>	C ₉ H ₁₀ O ₃
22.1	0,45	92.4	<i>4-(2-hydroxyethyl)phenol</i>	C ₈ H ₁₀ O ₂
22.3	0,62	92.9	<i>2-hydroxy-2-(propan-2-yl)butanedioic acid</i>	C ₇ H ₁₂ O ₅

23.1	0,65	82.5	<i>4-hydroxybenzoic acid</i>	$C_7H_6O_3$
25.7	0,55	65.6	<i>(1E)-prop-1-ene-1,2,3-tricarboxylic acid</i>	$C_6H_6O_6$
26.0	1,21	51.1	<i>4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid</i>	$C_8H_8O_4$
26.3	0,71	62.1	<i>Ethyl (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acetate</i>	$C_{11}H_{14}O_4$
28.2	1,3	87.7	<i>4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid</i>	$C_9H_{12}O_5$
30.8	0,51	50.6	<i>Hydroxy(2,3,4-trimethoxyphenyl)acetic acid</i>	$C_{11}H_{14}O_6$



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

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 10 / 04 / 2018

Renata Cristina Fúlio da Silva
Assinatura da autora