



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
DEPARTAMENTO DE PRODUTOS FLORESTAIS**

TESE

**Processo de ozonólise aplicado ao aproveitamento tecnológico
de resíduos de coco verde**

MONIQUE DE MOURA GURGEL

Seropédica – RJ

2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**PROCESSO DE OZONÓLISE APLICADO AO
APROVEITAMENTO TECNOLÓGICO DE RESÍDUOS DE COCO
VERDE**

MONIQUE DE MOURA GURGEL

Sob a Orientação do Professor

Roberto Carlos Costa Lelis

E co-orientação das Professoras

Tatjana Stevanovic

Rosane Nora Castro

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Produtos Florestais.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2016

634.61

G979p

T

Gurgel, Monique de Moura, 1985-

Processo de ozonólise aplicado ao aproveitamento tecnológico de resíuos de coco verde / Monique de Moura Gurgel - 2016.

130 f.

Orientador: Roberto Carlos Costa Lelis.

Tese (doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais.

Bibliografia: f. 122-130.

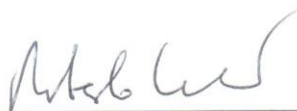
1. Coco - Teses. 2. Coco - Produtos - Teses. 3. Ozônio - Oxidação - Teses. 4. Biomassa - Teses. 5. Biocombustíveis - Teses. 6. Lignina - Teses. 7. Carboidratos - Teses. I. Lelis, Roberto Carlos Costa, 1965-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E
FLORESTAIS**

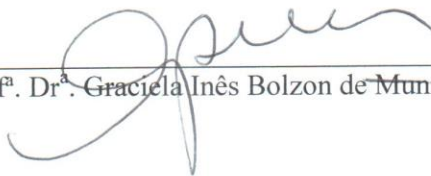
MONIQUE DE MOURA GURGEL

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências,
no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de
Concentração em Ciência e Tecnologia de Produtos Florestais

TESE APROVADA EM: 29/04/2016



Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis. UFRRJ
(Orientador)



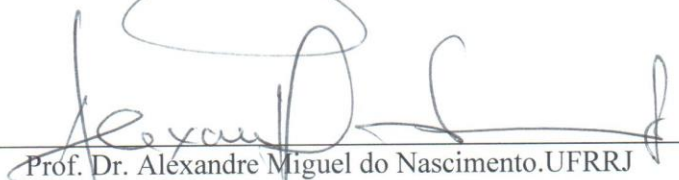
Prof.^a. Dr.^a. Graciela Inês Bolzon de Muniz. UFPR



Prof. Dr. Claudio Rocha Lopes. UFF



Prof.^a. Dr.^a. Rosilei A. Garcia. UFRRJ



Prof. Dr. Alexandre Miguel do Nascimento. UFRRJ

DEDICATÓRIA

Aos meus amados e carinhosos pais quem tudo me deram.
Amo com toda minha força!

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro por fazer parte da minha história por quase 13 anos. Por ser tão especial e acolhedora. Fonte de muitas inspirações e de muito orgulho;

Aos muitos funcionários e servidores da instituição; alguns que eu tive a sorte de conhecer, que se dedicam de coração em prol da justiça, da ordem e da eficiência. Àqueles que mesmo nos bastidores; sem nos conhecermos, prezam por uma Universidade Pública de qualidade no seu mais amplo alcance;

Ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Florestais pela oportunidade;

A CAPES pela concessão da bolsa e pelo Doutorado-Sanduíche. Aos técnicos que responderam agilmente meus e-mails e de forma atenciosa enquanto estive no Exterior;

À Université Laval, Quebec, Canadá; especialmente ao Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRMR), por onde estive 1 ano. À minha supervisora estrangeira Tatjana Stevanovic, quem me deu muitas oportunidades de aprendizagem e financiou parte da pesquisa. Às secretárias Marthe Larouche e Guylaine Bélanger, que pelo carinho, atenção, paciência e educação dedicados a mim, me marcaram profundamente. Ao excelente técnico do laboratório, de imensurável competência, meu braço direito, Yves Bédard;

Ao meus grandes amigos e companheiros de todos os dias no Canadá; Bruna Ugulino, Jedi Alvarado, Erika Naruzawa e Leandro Passarini, que fizeram da minha aventura no Canadá um momento mágico e inesquecível. Obrigada pelos almoços de todos os dias, pelo incentivo e descobertas na Terra Gelada. Amigos que considero como minha segunda família. Estarão para sempre no meu coração. Uma frase que eu não esqueço e aguardo ansiosamente: “Nos encontraremos todos no Brasil!”. À vocês, meu muitíssimo obrigado;

À minha grande amiga Juliana Amodei; por quem tenho muito carinho, que desde a graduação me apoia e escuta;

À minha amiga conselheira, a Professora Dr^a Natália Dias, quem me faz rir semanalmente;

Aos amigos do curso e do laboratório, que me proporcionam momentos alegres e descontraídos;

Ao meu amigo e técnico do laboratório de Química da Madeira; José Carlos, quem me ajuda em todas as horas, nos finais de semana e nos feriados. Quem guarda minha segurança nas épocas em que ninguém se faz presente na Rural. Amigo para todos os tempos;

Ao técnico Tiago Sales por rapidamente ler minhas mensagens e prontamente responder meus pedidos de ajuda;

À Lia Coelho que de forma atenciosa e dedicada nos ajudou com as análises de imagens em Microscopia de Varredura;

À Professora Rosane Nora que sempre foi muito solícita a todos os meus anseios por ajuda, com ou sem HPLC, e nos momentos mais difíceis. Quem eu admiro pela força e eficiência. Obrigada por estar sempre presente e nos ajudando nas questões acadêmicas e laboratoriais;

Ao Professor Marcelo Herbst, do Departamento de Química do ICE, quem sempre muito gentil, prestativo e com muita paciência, ampliou-me a visão sobre espectroscopia de infravermelho.

À todos os professores do Instituto de Floresta, especialmente os do Departamento de Produtos Florestais que influenciaram minha escolha para a vida e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;

Aos membros do “Colegiado” do PPGCAF que dedicam seu tempo a favor do curso e dos interesses dos alunos;

Ao meu mais antigo e atual orientador, Professor Dr. Roberto Carlos Costa Lelis, que aceitou embarcar nessa difícil responsabilidade nos 47 minutos do 2º tempo. Quem eu confio e admiro. Obrigada por ser tão atencioso e cuidadoso. Mesmo o tempo sendo escasso, o compra, e faz dele de grande qualidade para mim;

Aos meus padrinhos Angela Siqueira Miller e Wilson Nepomuceno Miller que sempre estiveram do meu lado acreditando em mim;

Aos meus pais, Maria Lúcia de Moura Gurgel e Miguel Angelo Gurgel que sem sombra de dúvidas representam o verdadeiro amor. Àqueles que estavam ali, em todos os momentos quando tudo parecia insolúvel e triste, me dando coragem, perseverança, paciência e força para continuar. À quem eu devo a vida e gratidão;

À um ser diferenciado, meu professor e antigo orientador Professor Dr. Heber dos Santos Abreu (*in memoriam*), quem não se encontra mais presente fisicamente desde Setembro do último ano, mas se faz presente nas minhas frequentes lembranças. Quem eu profundamente admirava, seguia e respeitava. Um bom exemplo de professor, daqueles que formam um caráter. Um bom exemplo de trabalhador, daqueles que servem de modelo. Quem gostava da “escola”. Um homem de grandes qualidades. Não só me ensinava muitas coisas mas incentivava e protegia-me. Ele nunca soube disso, mas era como um pai. Um exemplo notável e quem faz-me muita falta. Só tenho agradecer por tudo;

Aos membros da banca que dedicam seu tempo e conhecimento em benefício de alguém e da ciência;

A todos, muito obrigado.

RESUMO

GURGEL, Monique de Moura. **Processo de ozonólise aplicado ao aproveitamento tecnológico de resíduos de coco verde**. 2016. 130p. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Análises químicas e estruturais dos produtos de biomassa tropical tem se tornado um potencial interesse para produção de novos produtos que agreguem valores sustentáveis, dentre eles, os biocombustíveis. Resíduos de coco se tornam promissores pois não competem com a indústria alimentícia e podem ser transformados em um produto de maior valor agregado visto serem de origem lignocelulósica. Nesse contexto, os cocos verdes foram separados entre fibra e parênquima e por conseguinte, caracterizados a nível anatômico para que melhor pudesse ser compreendido a relação do tratamento utilizado para deslignificação; no caso, a ozonólise, assim como as alterações químicas e composicionais da parede celular. Para acessar os carboidratos, a lignina precisa ser removida, portanto foi explorado as mudanças induzidas pelo ozônio sob condições de pH; através adição de ácido acético e hidróxido de sódio, e tempo. O tratamento com ozônio em solução de água biodeionizada foi conduzido em pH 3, 5 e 8 por 2, 4 e 6 horas a temperatura de 25°C. As análises foram realizadas com amostras anteriores e posteriores à reação de ozonólise, investigando as alterações dos polissacarídeos e da lignina com as seguintes técnicas: MEV, Pi-GC/MS, CLAE, FT-IR e TGA. De acordo com a Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de infravermelho, foi possível observar a degradação dos componentes estruturais das fibras, em forma de “mola”, a partir de 4 horas de oxidação e alterações nas intensidades das bandas respectivamente. De acordo com a Pi-GC/MS, os derivados da lignina foram identificados e estabelecido uma relação S/G de 0,73 para fibra. O teor de lignina de Klason foi de 26,28% para a fibra e 25,45% para o parênquima. Em visto disso, chegou-se a conclusão que a melhor condição de tratamento com ozônio foi obtido com as fibras sem adição de reagente sob 4 horas de exposição ao agente oxidante, determinado pelo aumento do teor de glicose a 45,96%.

Palavras-chaves: Fibra de coco, ozonólise, lignina e carboidrato.

ABSTRACT

GURGEL, Monique de Moura. **Ozonolysis process applied to the technological use of green coconut waste**. 2016. 130p. Thesis (Doctorate in Forest and Environmental Sciences). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

The chemical analysis and structural analyzes of tropical biomass products has become a potential interest for the production of biofuels. Residues from coconut is promising because it doesn't compete with the food industry and it can be transformed into a higher product added value due the lignocellulosic origin. Green coconuts had been separated between fiber and parenchyma following by anatomical characterization which it could better be understood and visualized the effect of pretreatment delignification; ozonolysis, with the chemical and compositional changes in the cell wall. To access the carbohydrates, lignin must be removed, thus it had been explored the changes induced by ozone under pH conditions; with addition of acetic acid and sodium hydroxide, and treatment time in milli-Q water. The ozonolysis was carried out at pH 3, 5 and 8 for 2; 4 and 6 hours at 25 ° C. Analyses were performed before and after the ozonolysis reaction to investigate the change of polysaccharides and lignin with the following techniques: SEM, Py-GC/MS, HPLC, FT-IR and TGA. With Scanning electron microscope and infrared spectroscopy, it was possible to observe the degradation of structural components of the fibers, in the form of "spring", from 4 hours of oxidation and changes in the intensities of the bands. According to the Py-GC/MS results, compounds resulting from lignin had been identified and established S/G ratio as 0,73. With a lignin Klason content of 26.28% from green coconut fiber and 25.45% from parenchyma. The best conditions of ozone treatment were determined to be the fiber with no addition of reagents for 4 hours under oxidation as determined by the increase of glucose content in the hydrolysate to 45.96 % after acid hydrolysis of ozone treated fibers.

Keywords: Coconut fiber, ozone treatment, lignin, carbohydrates.

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Regiões do coco verde. 1- Epicarpo ou exocarpo, 2- Mesocarpo, 3- Endocarpo, 4- Albúmen sólido ou endosperma, 5- Embrião. | 5 |
| Figura 2. Reações com ozônio em estruturas fenólicas e não-fenólicas da lignina (TRAVAINI et al., 2015). | 9 |
| Figura 3. Reação do ozônio nas ligações glicosídicas (TRAVAINI et al., 2015)..... | 9 |
| Figura 4. Reação de ozonólise com a olefina (TRAVAINI et al., 2015) | 10 |
| Figura 5. A-Fibra, B-Parênquima. | 11 |
| Figura 6. Ozonizador e reator de ozonólise (LQM-DPF/IF-UFRRJ)..... | 13 |
| Figura 7. Diagrama de funcionamento de uma planta piloto de ozonólise. | 14 |
| Figura 8. Esquema do coco e região, indicada pela seta, onde foram coletadas as amostras para análise em MEV. | 15 |
| Figura 9. A-Porta-amostra livre de contaminação; B- Prendedor com a amostra mostrando como é realizado um corte no bloco da amostra. | 15 |
| Figura 10. A-Porta amostra de alumínio:STUB; B- Microscópio eletônico de varredura. | 16 |
| Figura 11: Cromatogramas e curvas no UV dos padrões de ácido benzoico. | 17 |
| Figura 12. Cromatogramas e curvas no UV dos padrões derivados de cinâmico. | 18 |
| Figura 13. Conjunto PI-CG/EM. Da direita para esquerda: Pirolisador, espectômetro de massa e cromatógrafo gasoso. | 19 |
| Figura 14. Imagens em microscopia óptica com lente AxioCambo ERc 5S para visualização macroscópica do mesocarpo do fruto do coco. A: Aumento em 1x. B: Aumento em 2x. | 20 |
| Figura 15. Imagens em microscopia óptica com lente AxioCambo ERc 5S para visualização macroscópica com aumento de 4x. A: Feixe de fibra; B: Parênquima. | 20 |
| Figura 16. Fotomicrografias em microscopia óptica da seção transversal do mesocarpo do fruto do coco. A e B: Seções transversais naturais. C e D: Seções transversais corados com vanilina. Fx: Feixes microfibrilares; Pa: Parênquima e Id: Idioblastos tânicos. | 21 |
| Figura 17. Imagens em microscopia óptica no aumento de 400x após dissociação e coloração com safranina 1%. A: Fibra. B: Parênquima. (→): Pontuações. | 22 |
| Figura 18. Fotomicrografias em microscopia óptica com fluorescência da seção transversal do mesocarpo do fruto do coco. | 22 |
| Figura 19. Fotomicrografias de MEV da superfície do epicarpo e mesocarpo natural. A - Epicarpo ou casca externa; B - Fibra isolada; C - Mesocarpo demonstrando o feixe microfibrilar e a disposição do parênquima; D - Microfibrilas. Pa: parênquima e Fx: Feixe microfibrilar. | 25 |
| Figura 20. Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do mesocarpo tratado por 2 horas com ozônio. A – Mesocarpo demonstrando o feixe microfibrilar e o parênquima, onde, Pa: parênquima; B,C e D - Fx: Feixe microfibrilar. | 26 |

| | |
|--|----|
| Figura 21. Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do epicarpo (A e B) e mesocarpo tratado por 4 horas com ozônio. | 28 |
| Figura 22. Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do epicarpo (B) e mesocarpo tratado por 6 horas com ozônio. | 29 |
| Figura 23. Espectro no infravermelho da fibra e do parênquima de coco (Controle) sem sofrer ozonólise. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro. | 32 |
| Figura 24. Ampliação da Região A do espectro no infravermelho da fibra e do parênquima de coco (Controle) sem sofrer ozonólise. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose. | 34 |
| Figura 25. Espectro no infravermelho da fibra e do parênquima de coco (Controle) sem sofrer ozonólise. B-Região B. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose. | 35 |
| Figura 26. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWNOZ2, FWNOZ4, FWNOZ6 – fibra em solução com pH 5 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro. | 36 |
| Figura 27. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWNOZ2, FWNOZ4, FWNOZ6 – fibra em solução com pH 5,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L(C=O) - Cetona de lignina; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose. | 37 |
| Figura 28. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWNOZ2, FWNOZ4, FWNOZ6 – fibra em solução com pH 5,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose. | 38 |
| Figura 29. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWAOZ2, FWAOZ4, FWAOZ6 – fibra em solução com pH 3 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro | 39 |
| Figura 30. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWAOZ2, FWAOZ4, FWAOZ6 – fibra em solução com pH 3,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L(C=O) - Cetona de lignina; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose. | 40 |
| Figura 31. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWAOZ2, FWAOZ4, FWAOZ6 – fibra em solução com pH 3,0 por 2, 4, e 6 | |

hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose..... 41

Figura 32. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWBOZ2, FWBOZ4, FWBOZ6 – fibra em solução com pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro. 42

Figura 33. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWBOZ2, FWBOZ4, FWBOZ6 – fibra em solução com pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L(C=O) - Cetona de lignina; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose. 43

Figura 34. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWBOZ2, FWBOZ4, FWBOZ6 – fibra em solução com pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose..... 44

Figura 35. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWNOZ2, PAWNOZ4, PAWNOZ6 – parênquima em solução de pH 5,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro. 45

Figura 36. Espectros de FT-IR do parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWNOZ2, PAWNOZ4, PAWNOZ6 – parênquima em solução de pH 5 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose. 46

Figura 37. Espectros de FT-IR de parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWNOZ2, PAWNOZ4, PAWNOZ6 – parênquima em solução de pH 5 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose. 47

Figura 38. Espectros de FT-IR do parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWAOZ2, PAWAOZ4, PAWAOZ6 – parênquima em solução de pH 3 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro..... 48

Figura 39. Espectros de FT-IR do parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWAOZ2, PAWAOZ4, PAWAOZ6 – parênquima em

| | |
|--|----|
| solução de pH 3,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose. | 49 |
| Figura 40. Espectros de FT-IR do parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWAOZ2, PAWAOZ4, PAWAOZ6 – parênquima em solução de pH 3, por 2, 4, e 6 hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose. | 50 |
| Figura 41. Espectros de FT-IR do parênquima do coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWBOZ2, PAWBOZ4, PAWBOZ6 – parênquima em solução de pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro. | 51 |
| Figura 42. Espectros de FT-IR do parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWBOZ2, PAWBOZ4, PAWBOZ6 – parênquima em solução de pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose. | 52 |
| Figura 43. Espectros de FT-IR do parênquima do coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWBOZ2, PAWBOZ4, PAWBOZ6 – parênquima em solução de pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose. | 53 |
| Figura 44. Cromatograma da fibra (controle) extraída em acetato de etila analisada por CLAE-DAD em fase reversa e curva no UV a 340 nm..... | 54 |
| Figura 45. Cromatograma da fibra (controle) extraída em metanol analisada por CLAE-DAD em fase reversa e as curvas no UV a 280 nm. | 55 |
| Figura 46. Exemplos de substâncias fenólicas. | 55 |
| Figura 47. Cromatograma da fibra submetida a 4 horas de ozonólise extraída com metanol e analisado por CLAE-DAD em fase reversa a 280 nm. | 56 |
| Figura 48. Cromatograma da fibra submetida a 4 horas de ozonólise extraída com metanol e analisada por CLAE-DAD em fase reversa e a curva no UV a 340 nm. | 57 |
| Figura 49. Cromatograma do parênquima (controle) extraído com metanol e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e as curvas no UV a 254 nm. | 58 |
| Figura 50. Cromatograma do parênquima submetido a 2 horas de ozonólise extraída com metanol e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e curvas no UV a 254 nm.. | 59 |
| Figura 51. Cromatograma do parênquima submetido a 2 horas de ozonólise extraída com acetato de etila e analisado por CLAE-DAD e as curvas no UV a 280 nm. | 59 |

| | |
|---|----|
| Figura 52. Cromatograma do parênquima submetido a 4 horas de ozonólise extraída com acetato de etila e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e as curvas no UV a 280 nm. | 60 |
| Figura 53. Cromatograma, do parênquima submetido a 4 horas de ozonólise extraída com metanol e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e as curvas no UV a 280 nm. | 61 |
| Figura 54. Cromatograma do parênquima submetido a 6 horas de ozonólise extraída com acetato de etila e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e curvas no UV a 280 nm. | 61 |
| Figura 55. Cromatograma, do parênquima submetido a 6 horas de ozonólise extraída em metanol e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e curvas no UV a 280 nm. .. | 62 |
| Figura 56. Principais estruturas dos derivados da lignina do tipo ρ -hidroxifenil (H), guaiacólica (G), siringólica (S) e carboidratos (CA) da fibra sem sofrer oxidação por ozônio. | 65 |
| Figura 57. Cromatograma da PI-CG/EM da fibra antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 7. | 66 |
| Figura 58. Cromatograma da PI-CG/EM da fibra antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 8. | 71 |
| Figura 59. Cromatograma da PI-CG/EM da fibra antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 9. | 76 |
| Figura 60. Razão S/G da fibra da amostra controle (sem ação da ozonólise) e sob condição neutra, ácida e básica por 2, 4 e 6 horas. | 82 |
| Figura 61. Razão L/CA da fibra da amostra controle (sem ação da ozonólise) e sob condição neutra, ácida e básica por 2, 4 e 6 horas. | 82 |
| Figura 62. Relação entre lignina e carboidratos para fibra de coco antes e após ozonólise (pH 5- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Fibra (Controle) – Fibra sem ozonólise ; FWNOZ2, FWNOZ4, FWNOZ6 – fibra em solução neutra submetida a ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente. | 83 |
| Figura 63. Relação entre lignina e carboidratos para fibra de coco antes e após ozonólise (pH 3- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Fibra (Controle) – Fibra sem ozonólise ; FWA0Z2, FWA0Z4, FWA0Z6 – fibra em solução ácida submetida a ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente. | 84 |
| Figura 64. Relação entre lignina e carboidratos para fibra de coco antes e após ozonólise (pH 8- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Fibra (Controle) – Fibra sem ozonólise ; FWBOZ2, FWBOZ4, FWBOZ6 – fibra em solução básica submetida a ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente. | 85 |
| As identidades e abundâncias relativas dos compostos, expressas em porcentagem, dispõem listados na Tabela 11. | 86 |

| | |
|--|-----|
| Figura 65. Principais estruturas dos derivados da lignina do tipo ρ -hidroxifenil (H), guaiacólica (G), siringólica (S) e carboidratos (CA) do parênquima sem sofrer oxidação por ozônio. | 88 |
| Figura 66. Cromatograma da PI-CG/EM obtido através do parênquima antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 12. | 89 |
| Figura 67. Cromatograma da PI-CG/EM obtido através do parênquima antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 13. | 94 |
| Figura 68. Cromatograma da PI-CG/EM obtido através do parênquima antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 14. | 99 |
| Figura 69. Razão S/G do parênquima da amostra controle (sem ação da ozonólise) e sob condição neutra, ácida e básica por 2, 4 e 6 horas. | 105 |
| Figura 70. Razão L/CA do parênquima da amostra controle (sem ação da ozonólise) e sob condição neutra, ácida e básica por 2, 4 e 6 horas. | 105 |
| Figura 71. Relação entre lignina e carboidratos para o parênquima de coco antes e após ozonólise (pH 5- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise ; PAWNOZ2, PAWNOZ4, PAWNOZ6 – parênquima em solução neutra submetida à ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente. | 106 |
| Figura 72. Relação entre lignina e carboidratos para o parênquima de coco antes e após ozonólise (pH 3- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise ; PAWAOZ2, PAWAOZ4, PAWAOZ6 – parênquima em solução ácida submetida à ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente. | 107 |
| Figura 73. Relação entre lignina e carboidratos para o parênquima de coco antes e após ozonólise (pH 8- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise ; PAWBOZ2, PAWBOZ4, PAWBOZ6 – parênquima em solução básica submetida à ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente. | 108 |
| Figura 74. Curva termogravimétrica da fibra de coco antes e após ozonólise. FWNOZ2, FWNOZ4 e FWNOZ6: Fibra sob pH 5,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente. | 110 |
| Figura 75. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem da fibra de coco antes e após ozonólise. N2, N4 e N6: Fibra sob pH 5 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente. | 111 |
| Figura 76. Curva termogravimétrica da fibra de coco antes e após ozonólise. FWA0Z2, FWA0Z4 e FWA0Z6: Fibra sob pH 3 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente. | 112 |
| Figura 77. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem da fibra de coco antes e após ozonólise. A2, A4 e A6: Fibra sob pH 3 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente. | 113 |

| | |
|--|-----|
| Figura 78. Curva termogravimétrica da fibra de coco antes e após ozonólise. FWBOZ2, FWBOZ4 e FWBOZ6: Fibra sob pH 8 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente..... | 113 |
| Figura 79. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem da fibra de coco antes e após ozonólise. B2, B4 e B6: Fibra sob pH 3,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente..... | 114 |
| Figura 80. Curva termogravimétrica do parênquima de coco antes e após ozonólise. PAWNOZ2, PAWNOZ4 e PAWNOZ6: Parênquima sob pH 5 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente..... | 115 |
| Figura 81. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem para o parênquima de coco antes e após ozonólise. N2, N4 e N6: Parênquima sob pH 5,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente. | 116 |
| Figura 82. Curva termogravimétrica do parênquima de coco antes e após ozonólise. PAWAOZ2, PAWAOZ4 e PAWAOZ6: Parênquima sob pH 3 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente..... | 117 |
| Figura 83. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem para o parênquima de coco antes e após ozonólise. A2, A4 e A6: Fibra sob pH 3,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente..... | 118 |
| Figura 84. Curva termogravimétrica do parênquima de coco antes e após ozonólise. PAWBOZ2, PAWBOZ4 e PAWBOZ6: Parênquima sob pH 8,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente..... | 119 |
| Figura 85. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem para o parênquima de coco antes e após ozonólise. B2, B4 e B6: Parênquima sob pH 8,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente. | 120 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Composição química da fibra e do parênquima antes da oxidação por ozônio em base seca expressa em porcentagem. | 23 |
| Tabela 2. Carboidratos da fibra e do parênquima antes da oxidação por ozônio em base seca expressa em porcentagem determinando por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)..... | 23 |
| Tabela 3. Composição química da fibra e do parênquima após ozonólise em pH 5,0 sob diferente tempos de reação. | 30 |
| Tabela 4. Composição química da fibra e do parênquima após ozonólise em diferentes pH sob 4 horas de tempo de reação. | 31 |
| Tabela 5. Característica das bandas espectrais de infravermelho para lignina. da fibra e do parênquima não tratado por absorbância no FT-IR (FAIX, 1991). | 32 |
| Tabela 6. Caracterização das substâncias da biomassa da fibra após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) sem exposição à ozonólise. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacólica (G); Lignina siringólica (S). | 63 |
| Tabela 7. Caracterização das substâncias da biomassa da fibra após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução neutra. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacólica (G); Lignina siringólica (S). | 67 |
| Tabela 8. Caracterização das substâncias da biomassa da fibra após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução ácida. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacólica (G); Lignina siringólica (S). | 72 |
| Tabela 9. Caracterização das substâncias da biomassa da fibra após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução básica. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacólica (G); Lignina siringólica (S). | 77 |
| Tabela 10. Área total dos picos dos pirogramas (%) dos diferentes derivados de lignina e carboidratos e as relações entre si. Relações: Lignina guaiacólica e siringólica (G/S), lignina e carboidratos (L/CA). Nomenclatura das amostras: Fibra (controle) – fibra sem ozonólise; Parênquima (controle) – Parênquima sem ozonólise; FWNOZ2, FWNOZ4, FWNOZ6 – fibra em solução neutra submetida a ozonólise por 2, 4 e 6h respectivamente; FWAOZ2, FWAOZ4, FWAOZ6 – fibra em solução ácida submetida a ozonólise por 2, 4 e 6h respectivamente; FWBOZ2, FWBOZ4, FWBOZ6 - fibra em solução básica submetida a ozonólise por 2, 4 e 6h respectivamente. | 81 |
| Tabela 11. Caracterização das substâncias da biomassa do parênquima após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) sem exposição à ozonólise. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacila (G); Lignina siringila (S). | 86 |
| Tabela 12. Caracterização das substâncias da biomassa do parênquima após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução | |

neutra. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacilica (G); Lignina siringilica (S)..... 90

Tabela 13. Caracterização das substâncias da biomassa do parênquima após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução ácida. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacilica (G); Lignina siringilica (S)..... 95

Tabela 14. Caracterização das substâncias da biomassa do parênquima após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução básica. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacilica (G); Lignina siringilica (S)..... 100

Tabela 15. Área total dos picos dos pirogramas (%) dos diferentes derivados de lignina e carboidratos e as relações entre si. Relações: Lignina guaiacilica e siringilica (G/S), lignina e carboidratos (L/CA). Nomenclatura das amostras: Parênquima (controle) – Parênquima sem ozonólise; PAWNOZ2, PAWNOZ4, PAWNOZ6 – parênquima em solução neutra submetida a ozonólise por 2, 4 e 6h respectivamente; PAWAOZ2, PAWAOZ4, PAWAOZ6 – parênquima em solução ácida submetida a ozonólise por 2, 4 e 6h respectivamente; PAWBOZ2, PAWBOZ4, PAWBOZ6 - parênquima em solução básica submetida a ozonólise por 2, 4 e 6h respectivamente..... 104

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA..... | 2 |
| 2.1 Coco | 2 |
| 2.2 Biomassa lignocelulósica | 6 |
| 2.3 Ozonólise..... | 8 |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS | 10 |
| 3.1 Material | 10 |
| 3.2. Caracterização Anatômica..... | 11 |
| 3.2.1 Microscopia de campo claro..... | 11 |
| 3.2.2 Microscopia de fluorescência | 11 |
| 3.3 Caracterização química do mesocarpo | 11 |
| 3.3.1 Determinação do teor de extrativos | 12 |
| 3.3.2 Determinação do teor de lignina pelo método de Klason..... | 12 |
| 3.3.3 Determinação do teor de holocelulose por cloração | 12 |
| 3.3.4 Determinação do teor de cinzas..... | 12 |
| 3.3.5 Determinação da composição dos carboidratos | 13 |
| 3.4 Ozonólise..... | 13 |
| 3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura | 14 |
| 3.4.2 Teor de lignina e composição dos carboidratos | 16 |
| 3.4.3 Espectroscopia no infravermelho | 16 |
| 3.4.4 Determinação de substâncias orgânicas na matriz do coco por CLAE-DAD | 16 |
| 3.4.5 Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (PI-CG/EM) | 18 |
| 3.4.6 Análises termogravimétricas | 19 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 19 |
| 4.1 Caracterização anatômica do mesocarpo | 19 |
| 4.2 Caracterização química do mesocarpo | 23 |
| 4.3 Ozonólise..... | 24 |
| 4.3.1 Análises das modificações estruturais | 24 |
| 4.3.2 Modificação química por ozonólise | 30 |
| 4.3.3 Espectroscopia de infravermelho | 31 |
| 4.3.4 Determinação das substâncias orgânicas presentes na matriz do coco por CLAE-DAD..... | 54 |
| 4.3.5 Avaliação da eficiência da oxidação por ozônio pela pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (PI-CG/EM) | 62 |

| | |
|---------------------------------------|-----|
| 4.3.5.1 Fibra | 63 |
| 4.3.5.2 Parênquima | 86 |
| 4.3.6 Análise termogravimétrica | 109 |
| 4.3.6.1 Fibra | 110 |
| 4.3.6.2 Parênquima | 115 |
| 5. CONCLUSÕES | 120 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 122 |

1. INTRODUÇÃO

O coqueiro é oriundo dos trópicos, sendo distribuído principalmente na Ásia, África, América Latina e em algumas regiões do Pacífico. O cultivo da palmeira desempenha grande importância econômica e social, visto ter contribuído com quase 7 milhões de hectares de áreas cultivadas no mundo somente em 2014, abrangendo 90 países pesquisados entre pequenos e grandes produtores. Os principais produtos gerados são os óleos; contudo, são utilizados para outros fins, sendo que a cultura atua como subsistência para muitos. A cultura desenvolve-se melhor em áreas úmidas, entre as latitudes 20°N e 20°S ao Equador, e até em altitude acima de 1200 metros do nível do mar; temperaturas em torno de 27 a 30°C e em solos arenosos (SIQUEIRA et al., 2002; FAOSTAT, 2014; SURIYA, 2016).

Dentro do gênero *Cocos*, com uma única espécie, *Cocos nucifera* L.; distinguem-se duas variedades principais, a variedade gigante e a anão. A produção de coco seco é obtida predominantemente da variedade do coqueiro gigante, enquanto que o mercado voltado para as águas de coco utiliza-se da variedade do coqueiro anão. No Brasil, os estados nordestinos predominam em relação a área plantada; no entanto, considerando-se a produtividade, ou seja, a produção de frutos por hectare, o Rio de Janeiro se torna mais expressivo, principalmente em virtude de ser um grande centro consumidor (MARTINS et al., 2011).

As cascas de coco verde demandam de 8 a 12 anos para se decomporem e vêm sendo descartadas em aterros e lixões causando problemas relacionados à proliferações de insetos e vetores de doenças. Quando são incineradas nas propriedades rurais, contribuem para a contaminação do ar, solo e água, além do aumento de CO₂ na atmosfera (FERNANDA e CASTILHOS, 2011).

Os materiais lignocelulósicos, estruturalmente ricos em celulose, hemicelulose e lignina, são considerados a mais promissora fonte de matéria prima natural e renovável essencial à nova sociedade industrial moderna que vem se formando. Grande parte desse volume de biomassa lignocelulósica, que constitui uma fonte de carbono e energia, pode ser convertida em diferentes produtos de maior valor agregado, sendo um deles, os biocombustíveis, como por exemplo, o etanol (ROWELL et al., 2000; RAVINDRAN e JAISWAL, 2015).

Neste contexto, o coco, produto tradicionalmente usado no Brasil, pode despontar como uma fonte de matéria prima alternativa. A produção de bioetanol surge, portanto, com grande esperança, tendo em vista que o aproveitamento da casca do coco para esse fim é uma utilização sustentável que vai ao encontro dos anseios da sociedade com relação ao efeito estufa e o aproveitamento dos resíduos, principalmente neste caso de potencial biomassa lignocelulósica da qual poderia ser utilizada para a produção do etanol combustível.

Há grande possibilidade de uso mais nobre para o coco, entretanto deve ser considerado que ainda se desconhece grande parte da parede celular da fibra do coco, um pouco sobre a anatomia e muito menos sobre a química da parede celular, especificamente sobre a conectividade lignina-hemicelulose.

Um desafio primário das biorefinarias de biomassa é desenvolver um pré-tratamento eficiente, econômico e sustentável afim de quebrar a estrutura do complexo lignocelulósico, facilitar o acesso das enzimas e por último, aumentar o rendimento dos açúcares. Tratamentos como irradiação, microondas, explosão por pressão, explosão da fibra amônia (AFEX), CO₂ supercrítico, tratamento com água quente, processo organosolv, hidrólise alcalina e ácida, facilitando à acessibilidade enzimática, já foram

utilizados na busca de viabilidade técnica e econômica para a produção de bioetanol (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; KHAN; ALAN, 2012).

Dentre muitas alternativas que estão sendo estudadas, a ozonólise é um dos mais promissores tratamentos oxidativos que degradam a lignina com o mínimo de interferência na composição da hemicelulose e celulose. O ozônio é um agente fortemente oxidante, solúvel em água, podendo ser operado em temperatura e pressão ambiente. Muitas vantagens se resumem à ozonólise, sendo as principais a seletividade pela lignina, a baixa geração de inibidores que restringiriam o rendimento final de açúcares e a redução da poluição ambiental visto que o ozônio pode ser decomposto no final do processo (AL JIBOURI et al., 2015; TRAVAINI et al., 2016).

Este trabalho visou desenvolver uma tecnologia de ozonólise com o coco, estabelecendo-se um padrão para degradação da lignina com menor impacto ambiental, deixando os polissacarídeos com o máximo de acessibilidade às enzimas hidrolíticas. Dentre o exposto, foi desenvolvido um reator base para avaliar o processo reacional do ozônio com as fibra e parênquima do coco verde.

Os objetivos específicos foram, verificar a eficiência do processo reacional de ozônio em coco, considerando as variáveis pH e tempo de tratamento; caracterizar anatomicamente e quimicamente as fibras e parênquima do coco; avaliar a atuação do ozônio na estrutura e morfologia das fibras e parênquima; avaliar a produção de substâncias orgânicas nas fibras e parênquima; verificar a eficiência do processo de ozonólise na deslignificação das fibras e parênquima; avaliar a atuação da ozonólise na pirólise das fibras e parênquima; avaliar termogravimetricamente a atuação do ozônio nas fibras e parênquima.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Coco

O *Cocos nucifera L.*; ou coqueiro-anão ou coco-da-baía, como conhecido popularmente, é cultivado em vários países, dentre estes, o Brasil. Trata-se de espécie de palmeira exótica, da família Arecaceae e devido a sua adaptabilidade e dispersão, seu cultivo e uso tem aumentado significativamente em todos os continentes. O fruto é utilizado na forma *in natura* ou industrializado, principalmente na indústria alimentícia para geração de vários produtos como o leite de coco, óleos e subprodutos (MARTINS et al., 2011).

Boa parte dos países produtores fazem uso do coqueiro para o aproveitamento dos seus frutos com o objetivo de explorar comercialmente sua polpa para produção de óleo e coco seco desidratado. No Brasil, a produção é voltada para a agroindústria no processamento do coco ralado, leite de coco e da água de coco. Este último segmento tem crescido em virtude do seu valor nutricional e dos benefícios à saúde. O cultivo do coco não se destaca somente pelo ganho econômico, mas também pelos aspectos sociais e ambientais, visto 90% da produção de coco do mundo ser realizada por pequenos agricultores, com áreas de até 5 hectares, sendo quase em sua totalidade consumida internamente, nos países produtores. A produção do coqueiro, no Brasil, é cerca de 70% em propriedades de até 10 hectares (SIQUEIRA et al., 2002).

No ano de 2000, a produção de coco no mundo, alcançou 51 milhões de toneladas em 10 milhões de hectares. Atualmente, pelo censo da FAO, a produção atingiu 60 milhões de toneladas em uma área de aproximadamente 12 milhões de

hectare. Tal incremento na produção de coco no mundo deve-se basicamente no aprimoramento dos sistemas de cultivo e não somente ao acréscimo da área cultivada (FAO, 2014).

A Ásia detém a maior área plantada com coqueiro no mundo; abrangendo os países Índia, Filipinas, Indonésia, Sri Lanka e Tailândia, com cerca de 70% da área mundial. Os restantes 30% distribuem-se entre a África, América Latina, Oceania e Caribe. A Indonésia é o maior produtor de coco e as Filipinas possui a maior área cultivada; contudo, o Brasil lidera o ranking do país mais produtivos, ou seja, que tem o maior rendimento; imprimindo 11 toneladas por hectare em média e é o quarto maior produtor mundial produzindo aproximadamente 2,8 milhões de toneladas, em uma área colhida de 257 mil hectares de coqueiros. Na América do Sul, o país que se destaca é o Brasil, responsável por 80% da produção. E esse destaque frente ao cenário mundial pela evolução da produtividade, se deve principalmente às inovações tecnológicas dos tratamentos silviculturais e o cultivo de coqueiros do tipo Anão e híbridos (FAO, 2014; MARTINS; JESUS JUNIOR, 2014).

Em um pouco mais de 20 anos o Brasil passou de uma produção média de coco de 3.400 frutos/ha para 7 mil frutos por hectare. As regiões Norte e Nordeste são as maiores produtoras e nos últimos anos em virtude das condições climáticas, todas as regiões do país apresentam aumentos na produtividade, alcançando até regiões como o Paraná. Dentre os 10 maiores estados produtores de coco do Brasil, sete pertencem à região Nordeste, sendo a Bahia, a líder de produção, seguida de Ceará e Sergipe, que juntos respondem por mais de 50% da produção nacional de coco. Os estados da região Sudeste que vem se destacando a nível de produtividade, são os estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro, visto serem próximos dos grandes centros consumidores e também por fazerem uso da variedade Anão, mais produtiva. Os municípios com maior produção nesta região são São Mateus, localizado no estado do Espírito Santo e no estado do Rio de Janeiro, os municípios de Saquarema, Quissamã, Rio de Janeiro e Itaguaí (MARTINS et al., 2011; IBGE, 2014; MARTINS; JESUS JUNIOR, 2014)

O coqueiro caracteriza-se pela produção contínua durante todo desde que as condições sejam favoráveis. O *Cocos nucifera* L. desenvolve-se entre as latitudes 20°N e 20°S delimitada pelos trópicos. Porém, seu cultivo vai além desses limites, podendo em condições adversas causar restrições ao desenvolvimento a nível comercial, como por exemplo, não produzir frutos (PASSOS, 1998).

O cultivo exige clima quente e úmido considerando uma temperatura média ótima 27°C com pouca variação. A planta responde negativamente ao frio e a temperaturas reduzidas, mesmo que por pouco tempo, podendo modificar a morfologia do coqueiro e provocar desordens fisiológicas, como o não crescimento, a perda das flores e a queda dos frutos (CHILD, 1974; FREMOND et al., 1975; PASSOS, 1998).

A umidade atmosférica adequada é entre 80 a 90%. Valores mensais inferiores a 60% são prejudiciais e em regiões onde o lençol freático não é profundo pode ainda agravar e desfavorecer o crescimento, reduzindo a transpiração, a absorção de nutrientes, elevando a incidência de pragas e doenças na cultura e causando a queda prematura de frutos (CHILD, 1974; FONTES et al., 2002).

A distribuição das chuvas é o fator que mais influi no desenvolvimento do coqueiro, sendo necessário pluviosidades mensais superiores a 130mm. Quando isso não é possível, a situação é amenizada com o fornecimento de água através da irrigação e também por coexistir um ambiente onde o lençol freático é pouco profundo; 1 a 4m. O coqueiro não se desenvolve bem a baixa luminosidades e chuvas em grandes volumes por um longo período, também se tornam um fator negativo, visto contribuir para

redução da insolação, da aeração do solo, lixiviação dos elementos minerais e outros (FONTES et al., 2002; PASSOS, 2007).

Nos últimos anos a exploração tem sido mais voltada para a produção de água de coco, do coco verde; da variedade anão, visto produzir mais frutos por hectare do que os da variedade gigante. Nos anos entre 1985 e 2001, de acordo com uma pesquisa da Embrapa, baseada pelo IBGE, houve um incremento na área colhida (70% dos frutos colhidos foram representados pela variedade de coqueiro anão, 15% do coqueiro híbrido e 15% do coqueiro gigante).

A produção de coco no Brasil ainda cresce chegando em 3 milhões de toneladas por ano e está fundamentada em dois tipos de segmentos, o do consumo de coco seco e o da produção de coco fresco (coco verde) destinado à água de coco. Os coqueiros são distribuídos entre as variedades de coqueiro Gigante, Anão e o híbrido, sendo este, o resultado do cruzamento do Anão e Gigante (MARTINS; JESUS JUNIOR, 2014).

A variedade típica Nar., conhecida como variedade Gigante; também denominado o coco como mestiço e/ou comum, é uma variedade rústica de grande longevidade, podendo alcançar mais de 150 anos, sendo sua vida útil e econômica de 60 a 70 anos. Inicia o florescimento, em condições ideais entre os 5 e 7 anos; no entanto, pode florescer até com 10 anos e sua colheita com 11 a 12 meses após a floração. Essas plantas possuem porte variando de médio a grande atingindo até 35 m de altura, alcançando uma média de até 80 cocos por pé ao ano de formato variado e tamanho médio a grande. Esta é a variedade mais comum em todo o Nordeste brasileiro, ocupando principalmente os Estados de Alagoas, Sergipe e Bahia. A produção in natura e industrializada é destinada a produção de doces, bolos, coco ralado, leite de coco, farinha de coco, fibras entre produtos e subprodutos (SILVA; TASSARA, 1996; ARAGÃO, 2007; WANDERLEY; LOPES, 2010; MARTINS; JESUS JUNIOR, 2014).

A variedade nana Griff. é composta das cultivares amarela, verde, vermelho de Camarões e vermelho da Malásia. No Brasil, a principal demanda para plantio, é da cultivar verde. Conhecida como variedade Anão, tem seus novos plantios ocorrendo principalmente no interior do país com qualidade e produtividade superior às demais variedades. A variedade Anão possui desenvolvimento vegetativo lento, chegando a atingir de 10 a 12 m de altura, porém inicia sua produção de 150 a 200 frutos por pé ao ano com 2 a 3 anos em média após o plantio, devendo serem colhidos entre 6 e 7 meses, sendo sua vida útil em torno de 30 a 40 anos. Tal variedade é mais sensível a pragas e possui maiores exigências quanto as condições climáticas e solo do que a variedade Gigante. Seu porte reduzido e frutos menores não reduz seu maior aproveitamento industrial frente as outras variedades, sua água é mais saborosa e a produtividade por ano de frutos em um hectare chega a 40 mil em detrimento de até 12 mil e 24 mil para Gigante e Híbrido respectivamente (ARAGÃO, 2007; MARTINS et al., 2011).

O coqueiro Anão constitui a variedade mais utilizada comercialmente para produção de água do coco no Brasil, porém chega a produzir mais de 8 toneladas de polpa por hectare com teor de gordura em torno de 30%, menos da metade dos teores encontrados na variedade gigante; 65 a 70%, e no híbrido; 62 a 65%. Assim, tornam-se uma alternativa para os produtores, visto o déficit da produção de polpa de coco seco, e uma esperança para o segmento de mercado crescente de alimentos menos gordurosos a base de coco (ARAGÃO, 2007).

Os coqueiros híbridos foram desenvolvidos para obterem uma dupla finalidade, tanto para consumo in natura quanto para fins agroindustriais. Diversas vantagens são apresentadas em relação ao coqueiro Gigante e o Anão, dentre as quais são: maior estabilidade de produção quando submetidos a diferentes condições ambientais; maior amplitude de usos; mais produtividade de água e polpa, chegando a produzir 9,5

toneladas por hectare ao ano. Contudo, a grande desvantagem é a baixa disponibilidade de sementes híbridas no mercado, para implantação de extensas áreas com essa cultivar (ARAGÃO, 2007; MARTINS et al., 2011; MARTINS; JESUS JUNIOR, 2014).

Em geral, os coqueiros apresentam melhores condições de crescimento e adaptação a solos arenosos e bem drenados, mas que permitam bom suprimento de água para as plantas, típico dos litorais nordestinos, que, embora apresentem solo arenoso, possuem lençol freático não muito profundo, o que compensa a baixa retenção de água. Mas, existem regiões, como nos tabuleiros, em que o solo possui uma camada coesa, um solo mais adensado, interferindo na circulação e retenção de água, na aeração, na penetração das raízes. Ainda pode haver a associação destes solos com a baixa quantidade de matéria orgânica e/ou lençol freático muito profundo e a pluviosidade somente por 5 meses ao ano, sendo necessário a adoção de técnicas de irrigação para a manutenção da umidade e práticas culturais que mantenham os nutrientes no sistema durante toda a vida útil dos coqueiros, garantindo assim o máximo de produtividade (FONTES et al., 2002).

O fruto do coqueiro é a parte mais rentável aos produtores e de aproveitamento variável, além de produzir a água de coco e o albúmen (polpa) para indústria de alimentos e cosméticos, faz-se uso das fibras e do pó gerado pelo processamento da casca. O coco é constituído do epicarpo (casca externa ou a epiderme lisa), mesocarpo (feixes de fibras e parênquima), endocarpo (casca de coloração escura que protege a polpa), albúmen sólido ou polpa (parte branca) e albúmen líquido (BENASSI, et al., 2007). A Figura 1 evidencia as regiões do coco.

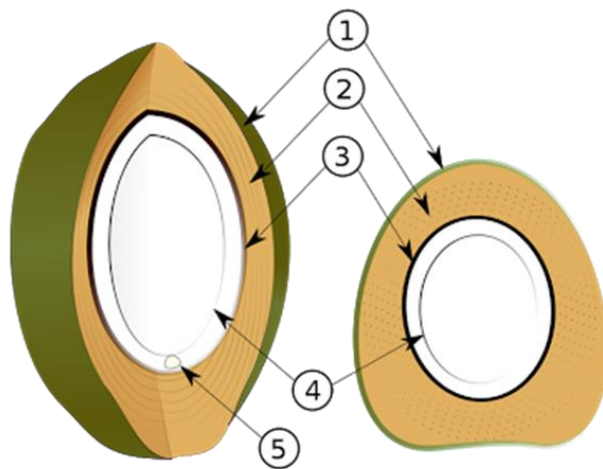


Figura 1. Regiões do coco verde. 1- Epicarpo ou exocarpo, 2- Mesocarpo, 3- Endocarpo, 4- Albúmen sólido ou endosperma, 5- Embrião.

Com toda a produção crescente do coco no mundo e no Brasil nos últimos anos, grande volume de resíduo é produzido, o que incluem as folhas, os cachos florais e de brácteas e as cascas. Segundo a Embrapa, o Brasil tem um potencial de produção de mais de 800 mil toneladas de casca que, após a industrialização, resultariam em um pouco mais de 240 mil toneladas de fibra e 550 mil toneladas de pó. Mas boa parte das cascas são incineradas nos locais de descascamento ou descarregadas nos lixões causando um grave problema ambiental. Quando não, abandonadas atraindo insetos, roedores e vetores transmissores de doenças, inclusive a dengue, visto que a casca, como resíduo pode reter água.

A fibra do coco é obtida da casca do fruto e é considerada umas das fibras naturais mais resistentes à degradação biológica em virtude do alto teor de lignina. Atualmente, o fruto do coco tem sido bem aproveitado para diversas finalidades, como tapetes (capachos), escovas, cordas, vassouras, colchões, almofadas, estofamento de automóveis, embalagens, painéis de isolamento térmico e acústico, produção de briquete para geração de energia e biocompósitos em substituição às fibras sintéticas. As fibras de coco são também utilizadas na agricultura na forma de mantas biodegradáveis para controle dos processos erosivos, drenagem de áreas inundadas e revitalização de áreas degradadas, entre outras finalidades (ROSA et al., 2010; ALAVEZ-RAMIREZ et al., 2012; ALI et al., 2012; JERÔNIMO; COELHO, 2012; RENCORET et. al., 2013; ÁLVAREZ-MOZOS et al., 2014; MARQUES et al., 2014; MINTOROGO et al., 2015).

O pó pode ser utilizado na melhoria das propriedades físicas do solo e como fonte de matéria prima em adubos orgânicos, para germinação de semente em viveiros florestais, em cultivos hidropônicos e como substratos, principalmente por apresentar alta porosidade e conseqüentemente alta capacidade de absorver umidade, além de ser biodegradável e não poluente. Pó e/ou fibra derivado do processamento da casca do coco tem sido também pesquisado como biosorventes para despoluição de águas visto absorver diversos tipos de poluentes (CARRIJO et al., 2002; NUNES, 2002; ROSA; ABREU, 2002; GONZALEZ et al., 2008; BHATNAGAR et al., 2010; JERONIMO, 2012; GAUTAM et al., 2014; SADEEK et al., 2015; TRAN et al., 2015; SWARNAM et al., 2016).

As fibras de coco são resistentes quando comparadas com outras fibras naturais e isso é devido principalmente pelo alto teor de lignina. As fibras são compostas principalmente de celulose (44%), lignina (33%), hemicelulose (12%) e extrativos (6%), o que faz desse material adequado para manufatura de produto mais nobre, como os biocombustíveis (bioetanol) (SILVA; SOUZA; MACHADO; HOURSTON, 2000; RENCORET et. al., 2013).

O conhecimento da composição química da parede celular do fruto do coco se mostra fator importante para industrialização e para novos aproveitamentos de sua fibra. Recentemente, artigo publicado pelo grupo do Professor John Ralph; considerado o mais contemporâneo da área de lignina, revelou características químicas da lignina que antes não tinham sido reveladas, ressaltando que ainda existe potencial de estudo e de nova forma de utilização da biomassa lignocelulósica da casca do coco. Neste artigo, os autores chegaram à conclusão que se trata de uma lignina HGS sendo H (4%), G (78%) e S (18%), uma lignina típica da monocotiledônea e com baixo teor de unidade S, o que a caracteriza como uma lignina de grande resistência molecular (RENCORET et. al., 2013).

2.2 Biomassa lignocelulósica

Como fonte renovável mais abundante do mundo, a biomassa lignocelulósica é conhecida por ser capaz de gerar muitos biomateriais com grande potencial de conversão em energia e a um custo reduzido. A biomassa lignocelulósica pode abranger tantos materiais de base florestal, sendo esta 80% da biomassa mundial, e agrícola, assim também como os seus resíduos. Ambos os materiais possuem vantagens e desvantagens. A madeira possui elevado teor de lignina, é mais densa e se torna mais

resistente aos processos de bioconversão em relação a outras fontes. Contudo, pesquisadores encontram bons resultados em algumas coníferas, como em Pinus, Spruce, e folhosas, tais como, Aspen, Populus e outras. Além disso, muitos estudos envolvem a cana de açúcar, gramínea, palha de milho, palha de trigo, fibra de algodão, linho, cânhamo, juta, kenaf, sisal, coco e outros. Boa parte destas, pesquisadas para conversão em bioetanol (ZHU e PAN, 2010; TYE et al., 2016).

Matérias-primas lignocelulósicas são compostas por lignina, hemicelulose e celulose, sendo chamados, portanto, de materiais lignocelulósicos. A celulose é um polissacarídeo de alta massa molecular formado por unidades de β -D-glicose ligadas entre si pela ligação β (1-4). A celulose por ser altamente estável se torna difícil de ser hidrolisada pela ação de enzimas a glicose. A hemicelulose, é um heteropolissacarídeo contendo hexoses e pentose, de alta massa molecular, estrutura complexa e bastante diversificada, composta de glicose, galactose, manose, xilose, arabinose, ramnose e ácido glucurônico. Uma das funções primárias da lignina, como o mais abundante não-polissacarídeo, formada por compostos fenólicos da fração da parede celular, é fornecer suporte estrutural às plantas. Somando-se a isto, a lignina, que não contém açúcares, cobre as moléculas de celulose e hemicelulose, protegendo-as e tornando-se mais difíceis de hidrolisar (JØRGENSEN; KRISTENSEN; FELBY, 2007; (DEMIRBAS; BALAT; BALAT, 2009).

A utilização dos polissacarídeos, componentes dos materiais lignocelulósicos, é uma realidade plausível de estudos e investimentos. Entretanto, um dos maiores problemas na utilização dos polissacarídeos que compõem a parede celular é o teor e a composição da lignina, que funciona como agente protetor da celulose (FENGEL & WEGENER, 1984). A deslignificação por processo químico que não afete linearmente outras substâncias (celulose e hemicelulose) ainda não foi desenvolvida, tendo em vista que o isolamento da lignina por métodos tradicionais danifica os polissacarídeos, impactam o ambiente e apresentam alto custo. Então, a utilização e aproveitamento em grande escala de material lignocelulósico produzido pelo agro negócio tornaram-se um desafio a muitos pesquisadores deste século. Métodos químicos associados aos métodos biológicos se completam e podem promover deslignificação sem muitos danos aos carboidratos da parede celular e com menor impacto ao ambiente (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; MABEE; MCFARLANE; SADDLER, 2011).

O aproveitamento dos resíduos florestais e da agricultura tem sido ultimamente amplamente discutido pelos governos, ONGs e entidades de pesquisas públicas e privadas em vários países, o que revela o grande potencial e interesse no desenvolvimento de metodologias ecologicamente viáveis. Os processos utilizados para deslignificação são diversos, sendo estes os métodos tradicionais na produção de polpa celulósica, caros e impactantes ao ambiente. O Brasil é um dos maiores produtores de açúcar e de etanol de cana-de-açúcar de primeira geração do mundo, através da fermentação da sacarose. Adicionalmente, como se trata de um material cuja produção pode sofrer impacto na entressafra, o preço é também oscilante. Para isso se faz necessário estudar novos meios de diminuir o custo, sem competir com a indústria alimentícia e de base florestal.

2.3 Ozonólise

A solubilização da lignina pode ser alcançada por ozonólise, que promove oxidação da lignina com formação de produtos de baixo peso molecular (MOHAN et al., 2006). As reações são realizadas em meio aquoso com aproveitamento dos subprodutos. Como o Brasil produz grandes quantidades de biomassa vegetal, a produção de etanol de segunda geração por processo de baixo impacto ambiental (ozonólise) poderá refletir como grande contribuidor da matriz energética brasileira.

A ozonólise não impacta o ambiente (SONNENBERG et al., 1992; MOHAN et al., 2006) e adicionalmente pode melhorar a atividade enzimática aumentando a acessibilidade para a hidrólise da celulose. É possível, dessa forma, ampliar e valorizar o material lignocelulósico e ejetar os resíduos de *Coco nucifera L.*; como fonte energética - não somente como lenha e carvão – mas, com estudos para a elaboração de um biocombustível mais eficiente aumentando a cadeia produtiva. Vargas (1979) considerou a biomassa no Brasil como a maior fonte de carboidratos não aproveitada. Entretanto, atualmente, espera-se que o aproveitamento de biomassa, por hidrólise (conversão da celulose em açúcares para produção de etanol), seja comercialmente estabelecido entre 2010 e 2020 (MACEDO, 2007). Após o material deslignificado, os polícarboidratos estarão acessíveis para hidrólise enzimática (BINDER et al., 1980).

O ozônio é a forma triatômica do oxigênio. É um gás incolor de odor pungente. Em fase aquosa se decompõe rapidamente a espécies radicalares e oxigênio, o que é uma grande vantagem porque não gera subprodutos. É um poderoso agente oxidante, capaz de participar de um grande número de reações com substâncias orgânicas (incluindo materiais lignocelulósicos) e inorgânicas (KUNZ & PERALTA-ZAMORA, 2002; ALMEIDA et al., 2004). Comercialmente, o ozônio tem sido aplicado como um reagente químico em síntese, em processos de purificação de água potável, como desinfetante em tratamento de esgoto e para o branqueamento de fibras naturais. O pré-tratamento por ozonólise apresenta as seguintes vantagens: remove efetivamente a lignina; não produz resíduos tóxicos para ao ambiente; e as reações são realizadas em temperatura e pressão ambiente (VIDAL & MOLINIER, 1988). O ozônio é um gás instável e deve ser gerado no local onde será usado. O maior custo operacional para o processo de oxidação por ozônio é o custo da eletricidade para sua geração (MORAIS, 2006).

Ozônio reage com as estruturas aromáticas, ligações duplas, aquil-aril-éter (β -4) mas também com estruturas não fenólicas. A Figura 2 ilustra algumas reações. A redução da concentração de lignina em materiais lignocelulósicos através do poder oxidativo do ozônio depende do material, do tempo de reação, da concentração do ozônio e de outros parâmetros (BAILEY, 1982).

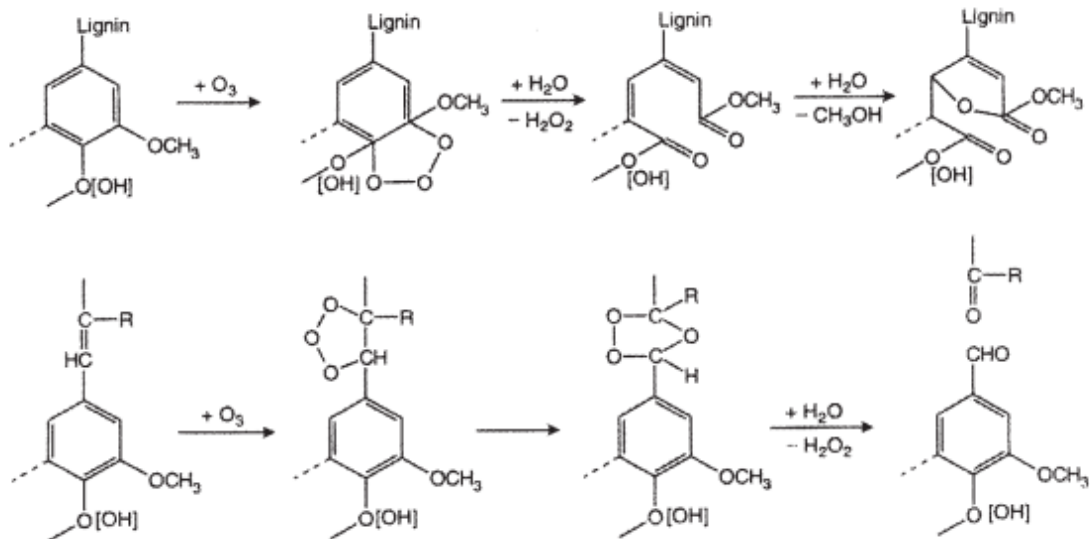


Figura 2. Reações com ozônio em estruturas fenólicas e não-fenólicas da lignina (TRAVAINI et al., 2015).

O ataque aos anéis aromáticos promove sua abertura e a formação de ésteres enquanto nas ligações duplas conduzem à ruptura e a redução da aromaticidade da lignina. A ação do ozônio sob as ligações β -O-4 da celulose, que estão interligadas à lignina, gera unidades fenólicas e também a quebra e a separação da lignina (Figura 3).

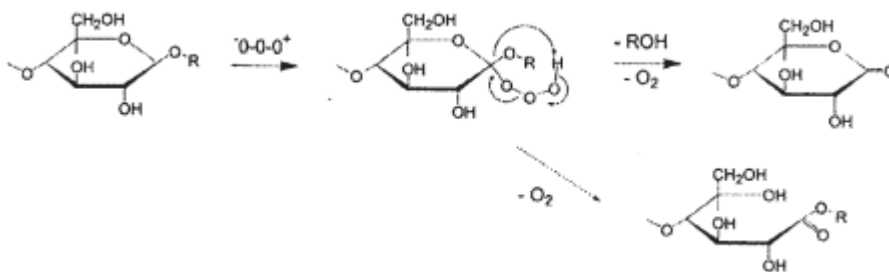


Figura 3. Reação do ozônio nas ligações glicosídicas (TRAVAINI et al., 2015).

Especificamente, a degradação da lignina por ozônio inclui o ataque mais seletivo por ligações duplas carbono-carbono e acentuada reatividade com ligações aromáticas e glicosídicas. Preferencialmente o ozônio reage com as olefinas (alcenos – dupla ligação entre carbonos) sendo a partir destas a base para estudos em substâncias aromáticas.

Como nas olefinas, em anéis aromáticos, inicialmente envolve o ataque eletrolítico perdendo parte do oxigênio; que se transforma em O₂, e promovendo a hidroxilação do anel aromático, ou seja, elevando os grupos hidroxílicos e assim a reatividade para substituições eletrolíticas posteriores. Provavelmente, em seguida, pelo mecanismo de Criegee, o mais aceito, a ozonólise ocorre pela reação cicloadição 1,3 dipolar resultando em quebra de ligação dupla entre os carbonos. E pela cicloneversão 1,3 dipolar a qual forma dois intermediários, um composto carbonílico e o “zwitterion” (óxido de carbonila), conhecidos como os ozonídeos iniciais (Figura 4). Esses últimos são recombinados formando o ozonídeo final, o qual é quebrado em produtos da ozonólise mais estáveis, quem podem ser ácidos, ésteres, aldeídos e cetonas (BAILEY, 1982).

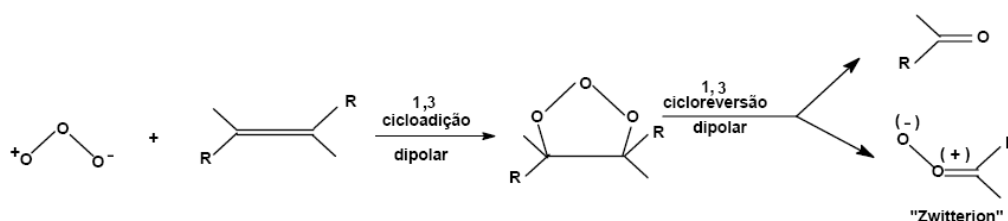


Figura 4. Reação de ozonólise com a olefina (TRAVAINI et al., 2015)

A biomassa à base de material lignocelulósico é uma importante fonte de matéria prima para a produção de etanol; contudo, a lignina (atuante como uma barreira ao acesso das celulasas e xilanas nos polissacarídeos para posterior fermentação), precisa ser degradada ou modificada. Muitos pré-tratamentos são utilizados para este objetivo, incluindo tecnologias mecânicas, físicas e químicas. Não obstante, a grande maioria dos pré-tratamentos traz inconvenientes como formar compostos indesejáveis, difíceis de serem removidos ou neutralizados, muitas vezes tóxicos, poluentes ao meio ambiente e/ou onerosos (WATANABE et al., 2005; ASGHER et al., 2013).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

O material lignocelulósico utilizado foi o fruto de coco (*Cocos nucifera* L.); da variedade coco anão, oriundos de 35 cocos com 8 anos de idade coletados em um sítio localizado na Rodovia RJ-099, conhecida como Reta de Piranema, em Itaguaí-RJ.

Os frutos foram descascados enquanto verdes e em seguida secos em temperatura ambiente. Após secagem, foram fragmentados em um moinho de martelo até a separação das fibras do parênquima. Logo após, o material foi levado a um sistema vibratório de peneiras para melhor separação do parênquima das fibras. O parênquima, em função de sua granulometria, ficou retido em maior volume nas peneiras de 20 e 28 mesh, ou 850 e 600 μm de abertura respectivamente. Todo o material foi

homogeneizado e utilizado para as análises. A Figura 5 ilustra a fibra e o parênquima separados.

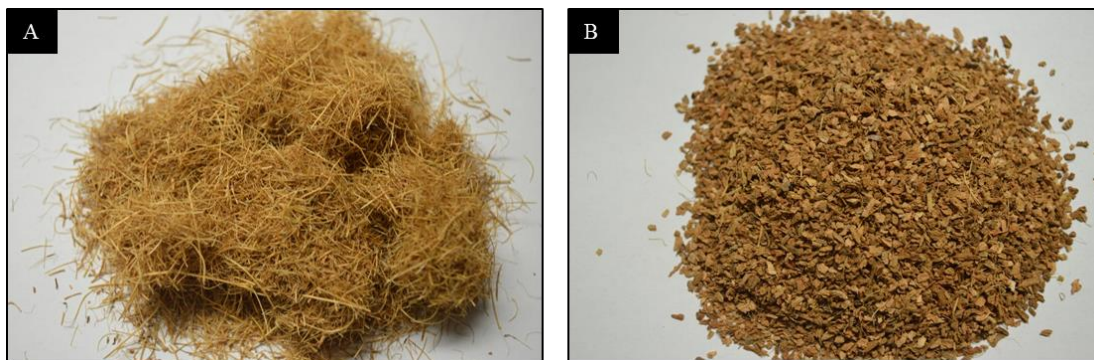


Figura 5. A-Fibra, B-Parênquima.

Os frutos foram caracterizados anatomicamente e quimicamente, sendo utilizados também para a ozonólise.

3.2. Caracterização Anatômica

3.2.1 Microscopia de campo claro

A dissociação dos elementos vasculares, foi realizada pelo método de Franklin (1945). A fibra e o parênquima do fruto de coco foram expostos à mistura de peróxido de hidrogênio 30% e ácido acético glacial, na proporção 1:1 por um período de 24 horas. Os elementos celulares foram corados com safranina aquosa 1% (9:1 v/v) e depois montados em lâminas semipermanentes em glicerina (KRAUS; ARDUIN, 1997). As imagens foram obtidas através do microscópio óptico (Olympus BX 51) com o sistema digital de processamento de imagens (cell^f imaging software).

Para visualização macroscópica da estrutura celular do coco, foram cortados blocos do mesocarpo e obtidas imagens através de um microscópio óptico com lente acoplada AxioCam ERc 5S com processamento no programa Zen.

3.2.2 Microscopia de fluorescência

Seções transversais do mesocarpo foram tratadas com solução de auramina 0,01% por 15 segundos, em seguida lavados com água bidesionizada e observadas em microscópio de fluorescência utilizando cubo de excitação azul em 450-480 nm e filtro FITC (U-MWB₂) (BARROS; MIGUENS, 1998). As imagens foram observadas e descritas através do microscópio óptico Olympus, acoplado a um sistema de análise de imagem digital (cell^f imaging software).

3.3 Caracterização química do mesocarpo

Tanto a parte fibrosa quanto o parênquima (Figura 5) foram moídos em um moinho de facas do tipo Willey (Modelo SL 31), sendo utilizadas nas análises químicas.

3.3.1 Determinação do teor de extrativos

O teor de extrativos dos materiais foram determinados através de extração com metanol em extrator de Soxhlet durante 48 h e em seguida, com água destilada quente durante 1 hora a 90 °C. Os extratos obtidos foram evaporados em um evaporador rotatório e posteriormente secos em um dessecador, os quais, foram pesados após evaporação de todo solvente (LINS; DANCE, 1992). Da diferença entre a massa de extrativos obtida e a quantidade de material empregada, calculou-se o teor de extrativos em porcentagem. A metodologia utilizada foi descrita por Abreu et al. (2006).

3.3.2 Determinação do teor de lignina pelo método de Klason

O teor de lignina foi determinado pelo método de Klason conforme método modificado por Effland (1977). À aproximadamente 300 mg de material livre de extrativos foram adicionados 15 mL de ácido sulfúrico 72%, mantido à temperatura de 30°C por 1 hora. Transferiu-se a amostra para erlenmeyer e em seguida, a mesma foi diluída com 84 mL de água destilada. A suspensão foi conduzida à autoclave à temperatura de 121°C por 1 hora para completa hidrólise de oligo e polissacarídeos. O material foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado, lavado com cerca de 1000 mL de água quente e seco em estufa 103± 2 °C por 24 horas. O resíduo insolúvel em ácido foi determinado em relação à massa seca. Para a lignina solúvel em ácido, o filtrado foi diluído em ácido sulfúrico 3% e calculado sua absorvância em ultravioleta. O teste foi realizado em triplicata, conforme Abreu et al. (2006).

3.3.3 Determinação do teor de holocelulose por cloração

O teor de holocelulose foi determinado pelo método da cloração com clorito de sódio (80 %) e ácido acético glacial. Em um Erlenmeyer, foram adicionados cerca de 2,5g de material livre de extrativos em base seca, 80 mL de água destilada quente, 0,5 mL de ácido acético e 1g de clorito de sódio. A mistura foi aquecida em banho-maria a 70°C. A cada 1 hora foram adicionados mais 0,5 mL de ácido acético e 1g de clorito de sódio. A etapa foi repetida por 6 horas. Após esse período, a amostra reacional foi mantida em repouso sem adição de qualquer reagente durante 24 horas para esfriamento. O material foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado, lavado com água destilada até a cor amarela e odor de cloro desaparecessem completamente. Adicionou-se 15 mL de acetona e em seguida foi seco em estufa à 103± 2 °C por 24 horas. O teste foi conduzido com 5 repetições (ABREU et al., 2006).

3.3.4 Determinação do teor de cinzas

Cerca de aproximadamente 5g de material livre de extrativos absolutamente seco da fibra e do parênquima foram acondicionados em cadinhos de porcelana, sendo posteriormente calcinado em mufla a 700°C por 6 horas, segundo a TAPPI T211 om-93. O teor de cinzas é calculado pela diferença de massa entre o cadinho com cinzas e sem cinzas, levando em consideração a massa inicial do material utilizado, expressa em porcentagem. Cinco repetições foram avaliadas para o teste (ABREU et al., 2006).

3.3.5 Determinação da composição dos carboidratos

A partir da lignina solúvel, obtida pela hidrólise ácida da lignina de Klason, a análise dos carboidratos foi realizada de acordo com o NREL (National Renewable Energy Laboratory), intitulada de “Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass”, uma norma para procedimentos analíticos de biomassa (SLUITER et al., 2011).

A análise foi realizada em triplicata para a quantificação dos monossacarídeos através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), do inglês “High Performance Liquid Chromatography” (HPLC). Para o estudo, fez-se uso do HPLC-IR com detector de índice de refração usando um Agilent Technologies 1200 Series, equipado com uma coluna Rezex RHM-Monosaccharide H+ 8% (300 × 7.8 mm). A eluição foi realizada com água deionizada a um fluxo de 0,5 mL/min por 20 minutos. As curvas de calibração foram obtidas utilizando padrões puros de celobiose, glicose, xilose, manose e arabinose (Sigma-Aldrich). A identificação e a quantificação dos açúcares foi obtida pelo tempo de retenção em 4 pontos da curva e a diferentes concentrações das curvas cromatográficas dos padrões.

3.4 Ozonólise

A Figura 6 apresenta um ozonizador da marca ClearWater, modelo PRO 400, onde o oxigênio é transformado em ozônio, incorporado a um reator de vidro borossilicato descontínuo (batelada) através de uma entrada acoplada ao difusor poroso de O₃. Neste reator, a alimentação do sistema ocorre através da adição de água e material reacional sendo impulsionado e circulado em contra corrente à direção do fluxo do gás que é ascendente e liberado por uma coluna de vidro situada na base do reator com o difusor (MAMLEEVA et al., 2009).

O reator foi desenvolvido integrado a um agitador, medidor de temperatura e um pH-metro. Na lateral, possui uma abertura que permite saída dos gases do sistema e outra para a entrada de água que resfria ou aquece a solução do reator em fluxo contínuo. Na região inferior possui uma válvula para a retirada do material. O sistema permite a vedação para que o ozônio não seja dissipado. O sistema instalado possui dimensão adequada a um experimento em nível de laboratório e todo o mecanismo assim como algumas variáveis, como o tempo e o fluxo, foram testados previamente e controlados durante o experimento.

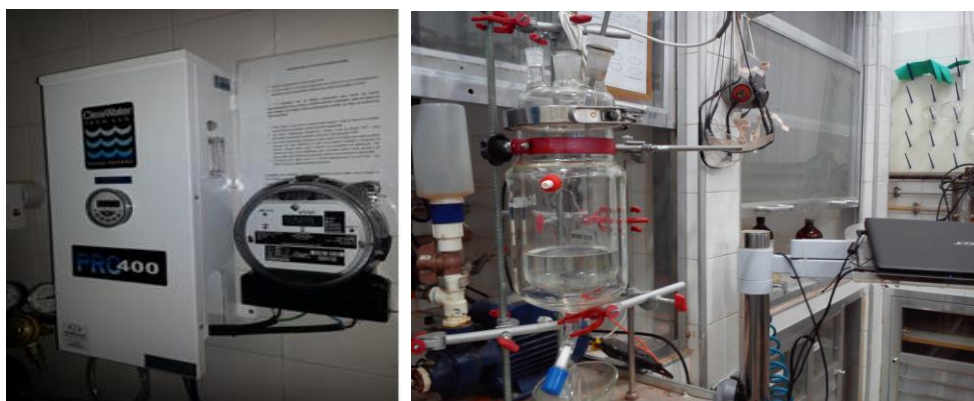
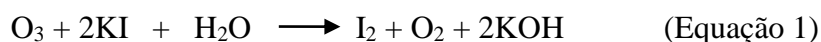


Figura 6. Ozonizador e reator de ozonólise (LQM-DPF/IF-UFRRJ).

Para neutralizar o ozônio em excesso no reator, utiliza-se uma solução de iodeto de potássio 2% (KI) durante todo o processo de ozonólise, uma vez que o ozônio tem a capacidade de liberar o iodo e oxigênio (Equação 1) (BULE et al., 2013).



O diagrama ilustrado pela Figura 7 representa o modelo da planta piloto para ozonólise de material lignocelulósico. Uma fonte de energia, elétrica, permite a transformação de O_2 de um balão de oxigênio em O_3 pelo ozonizador. O gás incorporado ao reator promove reações específicas para a modificação do material em estudo e o O_3 liberado por uma saída do reator é neutralizado pela solução de iodeto de potássio.

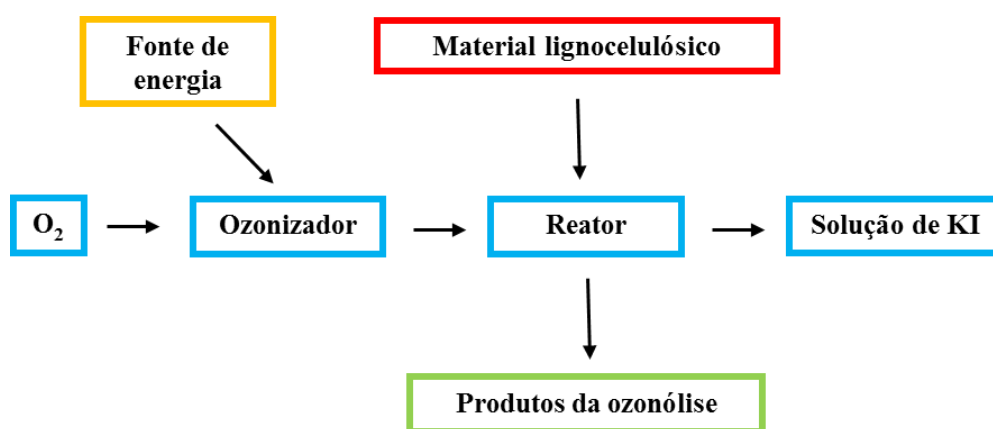


Figura 7. Diagrama de funcionamento de uma planta piloto de ozonólise.

As reações de ozonólise foram realizadas com amostras de 10g de fibra e 10g de parênquima de coco sob condições iniciais de pH 3, 5 e 8 durante 2h, 4h e 6h cada. Para o controle do pH, foram utilizadas soluções de NaOH 1% e Ácido Acético 1%. O pH 5 foi considerado neutro e sem adição de soluções. O experimento totalizou 18 amostras sendo a temperatura reacional mantida a 25°C. Após ozonólise, as amostras foram lavadas com água destilada e secas ao ar livre no laboratório.

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A fim de se melhor compreender a atuação do ozônio na parede celular, as alterações de estrutura e morfologia das fibras e parênquimas foram avaliadas.

Para análise em Microscopia eletrônica de varredura, blocos do mesocarpo juntamente com a casca de coco (Figura 8) foram submetidos à ozonólise sob condições neutras (pH 5), ou seja, sem adição de qualquer reagente, por 2h, 4h e 6h. Os blocos do mesocarpo sem tratamento (testemunha) foram obtidos na mesma região. Após o corte, as amostras foram desidratadas em etanol e secas em um ambiente protegido de poeiras, armazenadas em um “porta amostra” limpo com Extran e álcool isopropílico para evitar contaminação.

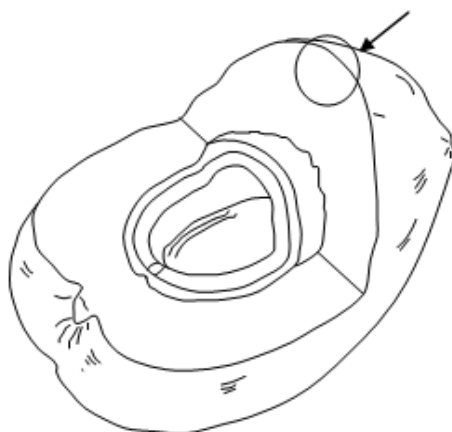


Figura 8. Esquema do coco e região, indicada pela seta, onde foram coletadas as amostras para análise em MEV.

As amostras foram cortadas com auxílio de uma lâmina e fixadas em um prendedor de amostras para que o corte fosse o mais preciso e fino (Figura 9).

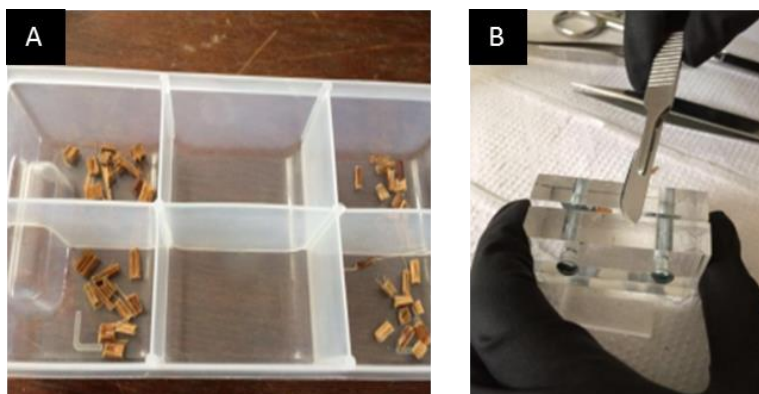


Figura 9. A-Porta-amostra livre de contaminação; B- Prendedor com a amostra mostrando como é realizado um corte no bloco da amostra.

As amostras, depois de cortadas, foram fixadas em porta amostras de alumínio STUB sobre fita de carbono. Não foi necessário a utilização de metalização. Para a realização das análises foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca FEI modelo Quanta 250 a 20kV, spot size de 5.0 e distância de trabalho entre 7.0 e 12.0 mm. As imagens foram geradas no equipamento em modo de baixo vácuo (Figura 10).

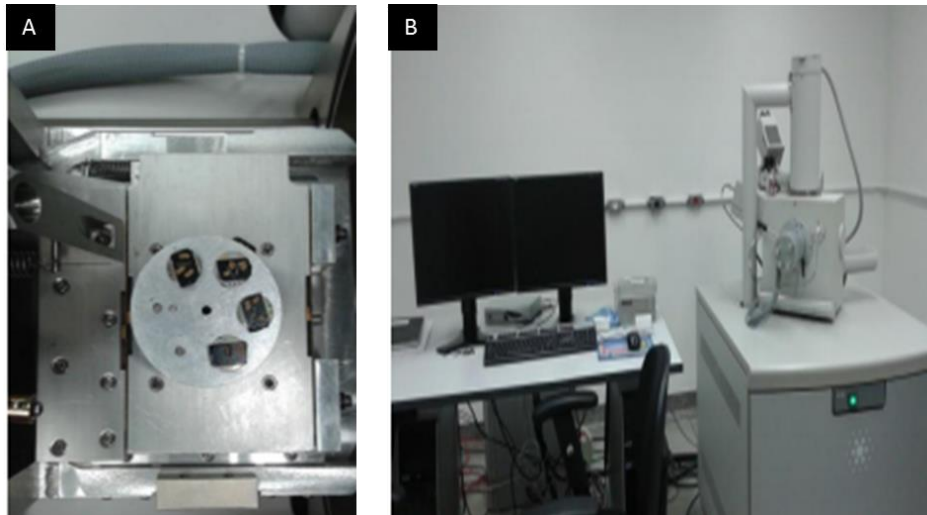


Figura 10. A-Porta amostra de alumínio:STUB; B- Microscópio eletônico de varredura.

3.4.2 Teor de lignina e composição dos carboidratos

A determinação dos teores de lignina e da composição dos carboidratos após a ozonólise seguiu as metodologias descritas nos itens 3.3.2 e 3.3.5.

3.4.3 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho foram registrados nas amostras das fibras e do parênquima através do espectrômetro ATR-FTIR PerkinElmer Spectrum 400, antes e depois da ozonólise dos materiais lignocelulósicos. Os espectros foram registrados no modo absorbância, 64 varreduras e com amplitude espectral entre $4000-650\text{ cm}^{-1}$ (KOBAYASHI et al., 2005).

Os espectros sugerem a presença ou ausência de um determinado grupo orgânico e uma possível alteração da intensidade das bandas após os tratamentos. As bandas dos espectros foram analisadas em maiores aumentos para melhor visualização das alterações dos números de ondas absorvidos com o auxílio do software OriginPro8.

3.4.4 Determinação de substâncias orgânicas na matriz do coco por CLAE-DAD

As amostras de fibra ou parênquima (5g), antes e após oxidação com ozônio, sob condições neutras (pH 5), foram extraídas em ultrassom por 15 min em diclorometano, acetato de etila e metanol, consecutivamente. Em seguida, os extratos foram concentrados e analisados em um cromatógrafo em fase líquida de alta eficiência (CLAE), da marca Shimadzu, constituído por duas bombas (série LC-20AT Prominence), detector de conjunto de fotodíodos (SPD-M20A), injetor automático de amostras (SIL-10AD) e forno para coluna (CTO-20A). O controle do equipamento e aquisição dos dados foi feito através do software LCSolution (Shimadzu).

As análises foram realizadas em coluna analítica de fase reversa C-18 (250 x 4,6 mm, 5 μm de partícula, Betasil-Thermo), mantida a 27 °C. A fase móvel foi constituída por uma mistura de água: ácido acético (99:1, solvente A) e metanol: (100, solvente B). A separação foi feita com fluxo constante de 1,0 ml/min e o volume de amostra injetada

foi de 20 μ L, a qual foi submetida a uma eluição por gradiente: 35 a 70 % de B em 5 min.; 70 a 95% B em 10 min; e após 3 min retornando a 35% de B. O monitoramento dos cromatogramas foi realizado a 254, 280 e 340 nm. A identificação das substâncias nos extratos se deu através da comparação dos tempos de retenção e das curvas no UV com padrões comerciais autênticos injetados nas mesmas condições de análise (Figuras 11 e 12).

Vinte três padrões comerciais foram injetados: ácidos protocatecuico; *para*-hidroxibenzóico; siríngico; sináptico; cafeico; *para*-cumárico; *orto*-cumárico; *meta*-cumárico; gálico; vanílico; elágico; 2,4-diidroxi-benzóico; 2,3-diidroxi-benzóico; 2,5-diidroxi-benzóico; *meta*-hidroxi-benzóico; homovanílico; homogentísico; mandélico; 4-hidroxi-fenilacético; vanilina; álcool sinapílico, álcool coniferílico e 4-hidroxi-3-metoxi-cinamaldeído. Os padrões foram analisados por CLAE-DAD em fase reversa. Dos padrões analisados foram identificados apenas dois derivados de ácido benzóico (ácido protocatecuico e ácido *p*-hidroxi-benzóico) e dois derivados cinâmicos (ácido ferulico e 4-hidroxi-3-metoxi cinamaldeído).

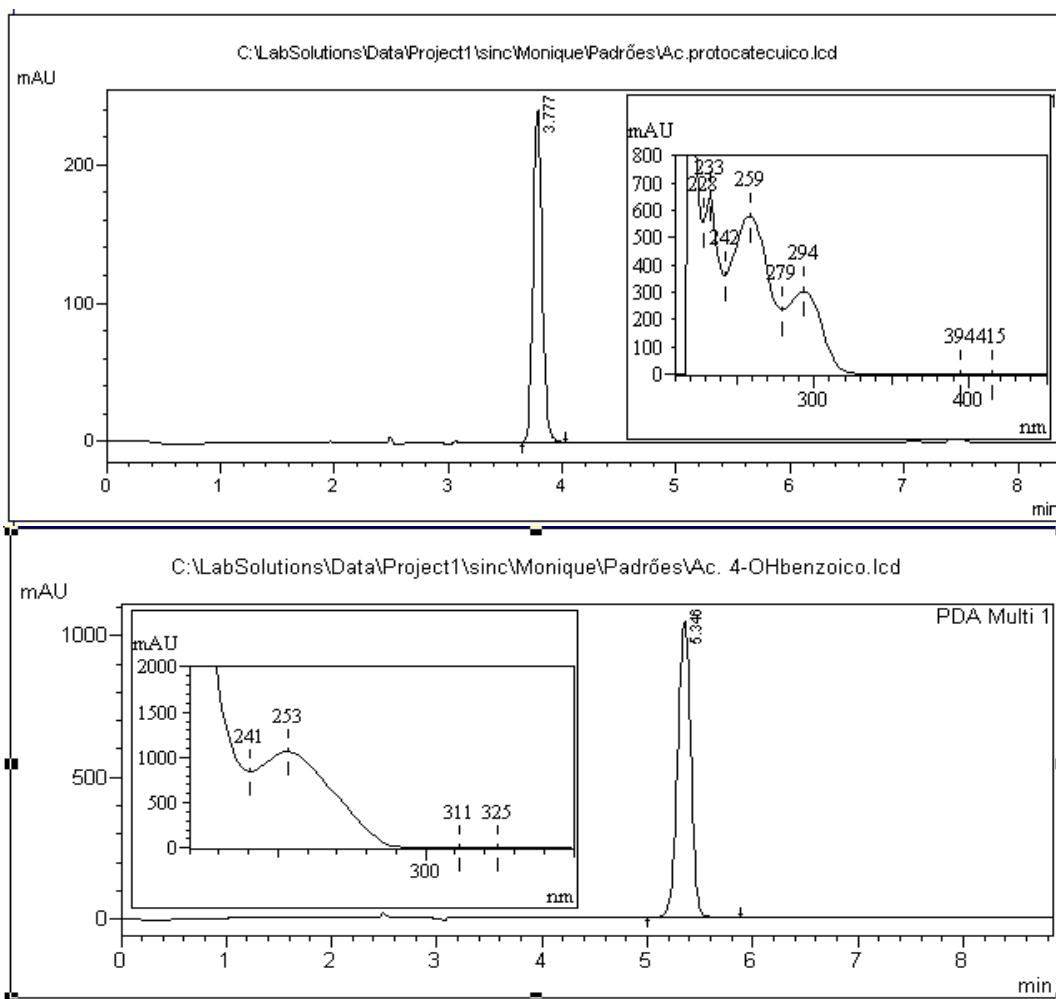


Figura 11: Cromatogramas e curvas no UV dos padrões de ácido benzóico.

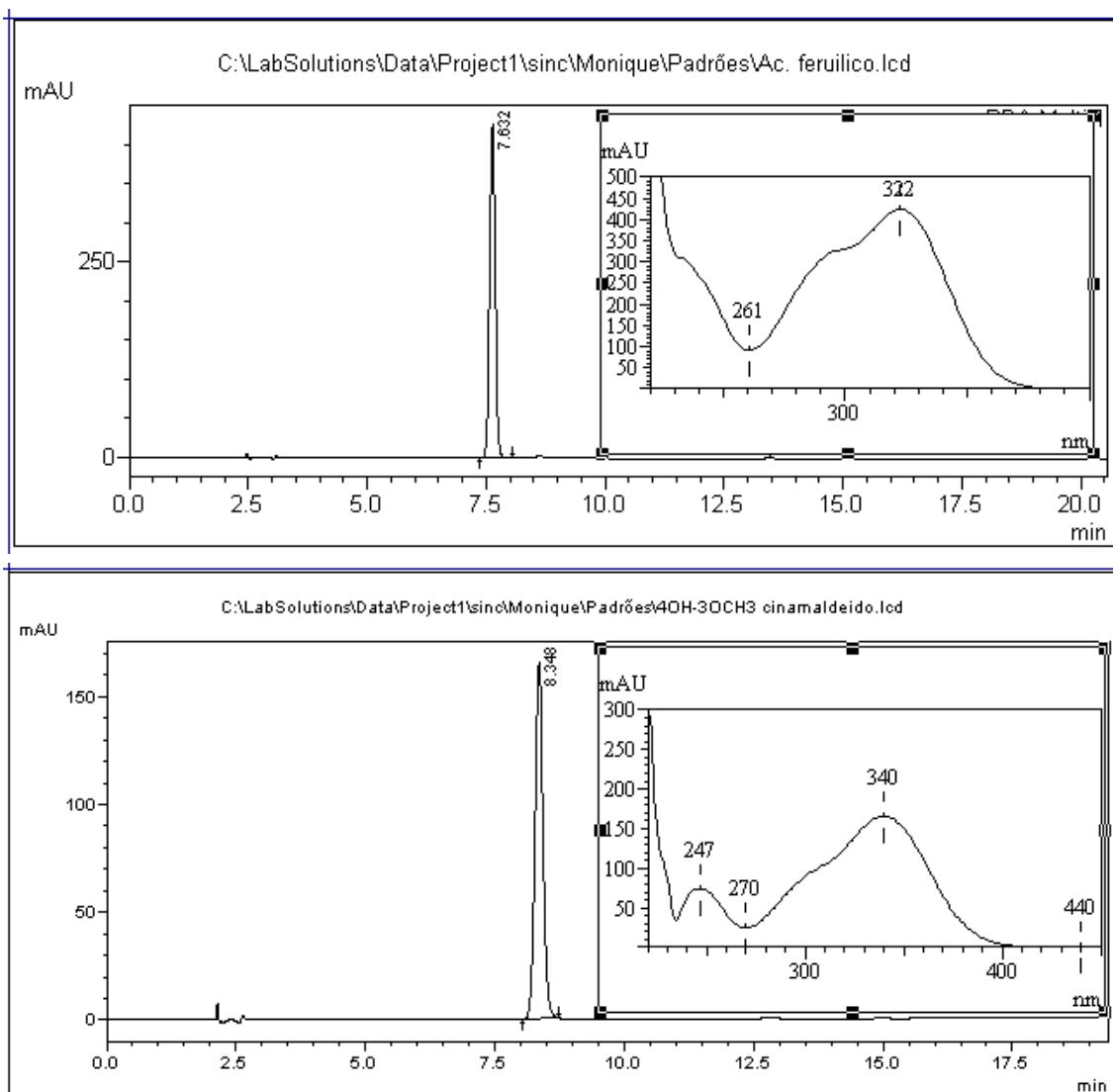


Figura 12. Cromatogramas e curvas no UV dos padrões derivados de cinâmico.

3.4.5 Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (PI-CG/EM)

As amostras de fibras e parênquima foram submetidas à pirólise utilizando um Pirolisador de pulso por filamento (Pyroprob 2000 CDS Analytical Inc) acoplado a um sistema de cromatógrafo gasoso do tipo CP 3800, equipado com uma coluna capilar VF-5ms e um espectrômetro de massa da Saturn 2200 (Varian) utilizando gás hélio como arraste (Figura 13). Cada amostra de 0,4 mg foi seca durante 10 segundos à 100°C. A temperatura da linha de transferência do pirolisador e o injetor do GC foram ambas de 250°C. A temperatura inicial da coluna foi de 290°C, aumentando até 550°C a uma taxa de 20°C/min e mantida por 10 segundos. A temperatura do forno foi 45°C por minuto, aumentando a uma taxa de 5°C/min até a temperatura final de 250°C mantida

por 5 minutos. O espectrômetro de massa foi operado no modo impacto de elétrons (EI, 70 eV, $m/z = 35-400$), o tempo de análise foi de 1 segundo por ponto. O tempo total da corrida foi de 51 minutos. Cada pico do cromatograma foi identificado através do banco de dados do programa NIST Mass Spectral Library e por comparação com os dados disponíveis na literatura. (MEIER; FAIX, 1992; SUN, 2010).

A quantificação foi obtida pela integração das áreas dos picos, considerando a área total dos picos como 100%. Através da identificação dos compostos e derivados, e relativa porcentagem da área de cada componente, estabeleceu-se razões entre unidades de lignina do tipo guaiacílicas e siringílicas e carboidratos (lignina/carboidratos).



Figura 13. Conjunto PI-CG/EM. Da direita para esquerda: Pirolisador, espectrômetro de massa e cromatógrafo gasoso.

3.4.6 Análises termogravimétricas

As análises foram realizadas no TGA analyser com 5 mg de material. As amostras foram aquecidas a 700°C numa constante de aquecimento de 10°C/min sob um fluxo de nitrogênio constante de 50 mL/min. As amostras de biomassa foram analisadas para a fibra e o parênquima sem tratamentos, e para o material tratado com ozônio sob diferentes condições de pH (3; 5; 8) e tempo (2h, 4h, 6 h).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização anatômica do mesocarpo

A Figura 14 ilustra o fruto do coqueiro e mais especificamente a disposição dos feixes de fibras e do parênquima. O mesocarpo apresenta epiderme lisa, com aglomerados de fibras entre o tecido parenquimático, os quais são mais abundantemente distribuídos na região periférica do que em direção ao centro (Figura 14A). Na Figura 14B observou-se que o diâmetro dos feixes de fibra é mais espesso no interior. Tal

disposição é similar aos materiais lignocelulósicos, tais como cana de açúcar, na *Brachypodium distachyon*, uma gramínea e na *Festuca arundinacea* Schreb, uma forrageira (DIXON; WANG, 2002; MATOS et al., 2013; SANT'ANNA et al., 2013).

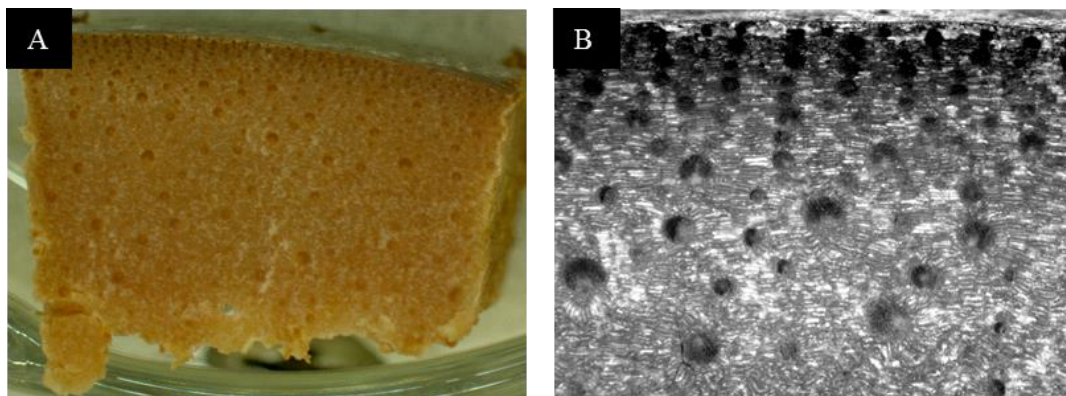


Figura 14. Imagens em microscopia óptica com lente AxioCambo ERc 5S para visualização macroscópica do mesocarpo do fruto do coco. A: Aumento em 1x. B: Aumento em 2x.

As fibras, Figura 15A, de coloração amarela a marron, formam feixes vasculares (aglomerados de fibras) com tamanho e forma variada, podendo ser elíptica, oval e pouco circular, chegando até 35 cm de comprimento e 0,15 cm de largura. A Figura 15B, sob uma óptica macro, revelou uma estrutura esponjosa; marron, rica em tanino e, formada de várias células do parênquima aglomeradas (ETIM et al., 2012).



Figura 15. Imagens em microscopia óptica com lente AxioCambo ERc 5S para visualização macroscópica com aumento de 4x. A: Feixe de fibra; B: Parênquima.

O coco possui um tecido multicelular contendo as fibras, floema e parênquima. Contudo, na seção transversal somente é possível visualizar a fibra e o parênquima. A Figura 16 evidencia fotomicrografias de seções transversais do fruto do coco ao natural e coloridos com vanilina ácida para visualização de células taníferas. A Figura 16A exibiu um feixe microfibrilar ao natural e parte do parênquima preenchido por

compostos metabólicos de forma dispersa, enquanto que na Figura 16B, também, de forma conjunta. As Figuras 16C e 16D expuseram a disposição dos feixes fibrilares no tecido parenquimático e apontaram o tipo destes compostos fenólicos, revelando células de coloração marrom alaranjada, os idioblastos tânicos, isoladamente visto na Figura 16D.

A coloração fortemente amarronzada observada nos extratos em metanol do parênquima é devido à presença de taninos no mesocarpo e o teste histoquímico com vanilina ácida constatou tais fenóis no parênquima.

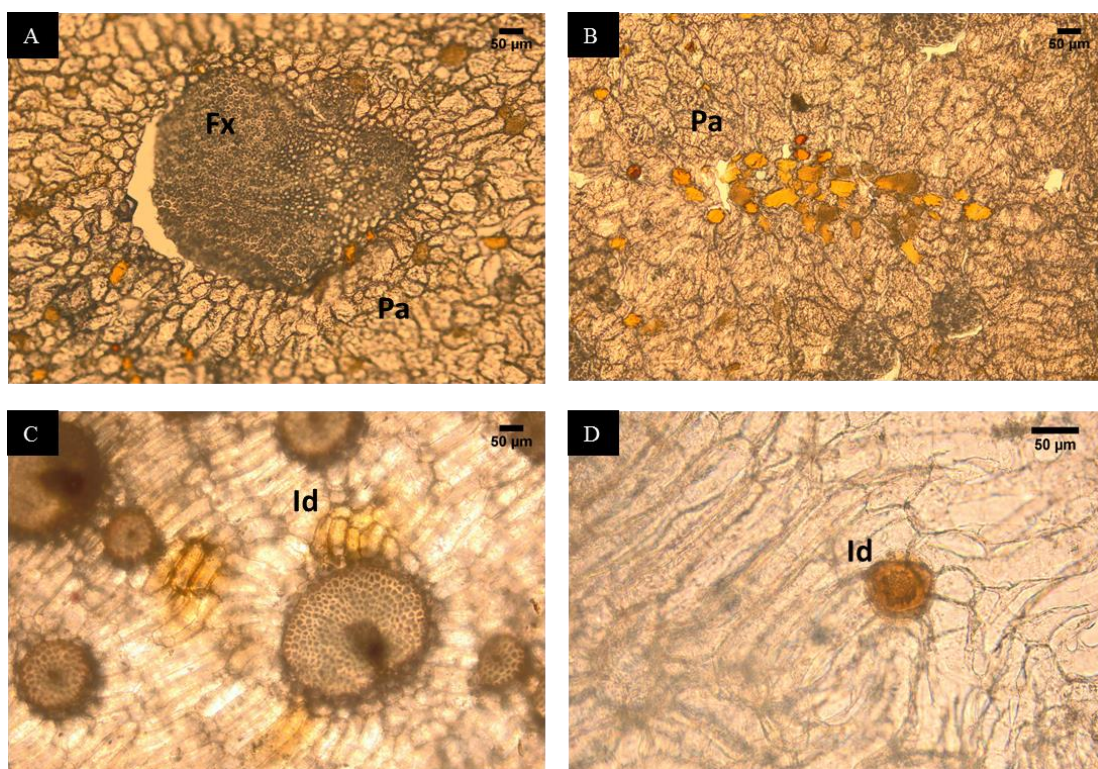


Figura 16. Fotomicrografias em microscopia óptica da seção transversal do mesocarpo do fruto do coco. A e B: Seções transversais naturais. C e D: Seções transversais corados com vanilina. Fx: Feixes microfibrilares; Pa: Parênquima e Id: Idioblastos tânicos.

A presença de taninos no parênquima pode estar relacionada à defesa e é comum em angiospermas, e em diversas estruturas do vegetal; raiz, caule, folhas, flores, frutos e em partes secretoras. Mas em flores e frutos, pode ser uma característica adaptativa referente à polinização ou à proteção de algumas estruturas, como as sementes.

Geralmente, nos frutos imaturos, os idioblastos tânicos apresentam-se de forma mais abundante do que em frutos maduros; porém, a quantidade de taninos pode variar dependendo da origem fruto, da espécie ou até da variedade. Acredita-se que durante a maturação os taninos sejam metabolizados a açúcares ou ácidos ou a outros metabólicos secundários. Mas, frutos maduros podem apresentar parênquima com taninos, vistos serem naturalmente adstringentes, capazes de precipitar proteínas e, por conseguinte, repelir alguns animais (TESSMER et al., 2014; ROBIL; TOLENTINO, 2015).

As células do parênquima possuem um largo vacúolo para facilitar o armazenamento de água, amido e outras substâncias. De formatos variados e com pontuações, como observados na Figura 17B, tais células podem localizar-se no interior

do tecido (medula), cercando os feixes vasculares ou ainda entre os raios. As pontuações também foram visualizadas nas fibras após dissociação do material em peróxido de hidrogênio, como é possível observar em destaque na Figura 17A (ESAU, 1977).

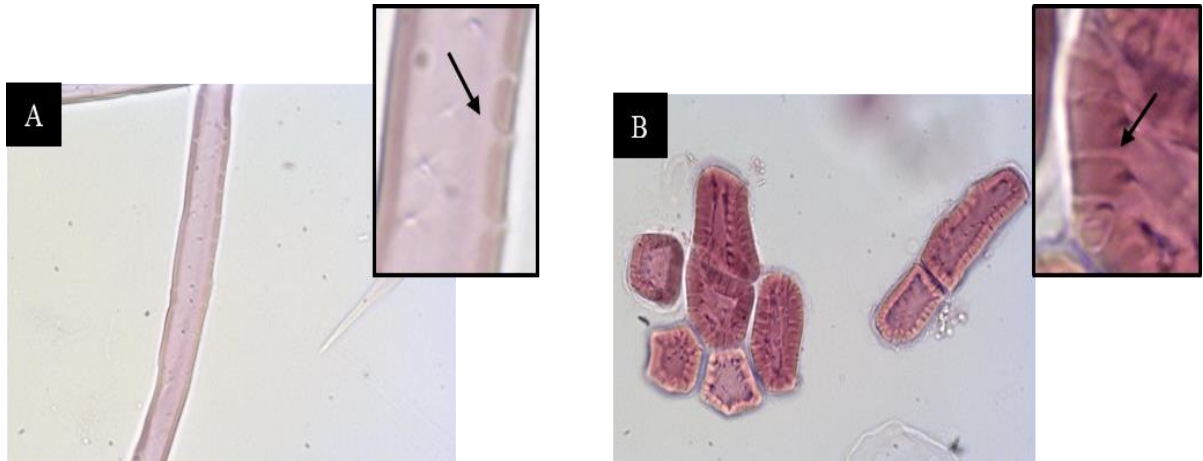


Figura 17. Imagens em microscopia óptica no aumento de 400x após dissociação e coloração com safranina 1%. A: Fibra. B: Parênquima. (→): Pontuações.

O feixe de fibra, entre o tecido parequimático, possui uma concavidade central, chamado de “lacuna” visualizada através da fluorescência e indicada pela seta na Figura 18. O lúmen da fibra de diâmetro considerável pode variar de forma de polígono a quase redondo e alguns pode conter sílica (KHALIL et al., 2006). As fotomicrografias de fluorescência mostraram algumas regiões mais lignificadas mas que nem sempre se apresentam da mesma forma para todos os feixes microfibrilas, ou seja, não existe uma distribuição definida e na mesma proporção em todas as fibras.

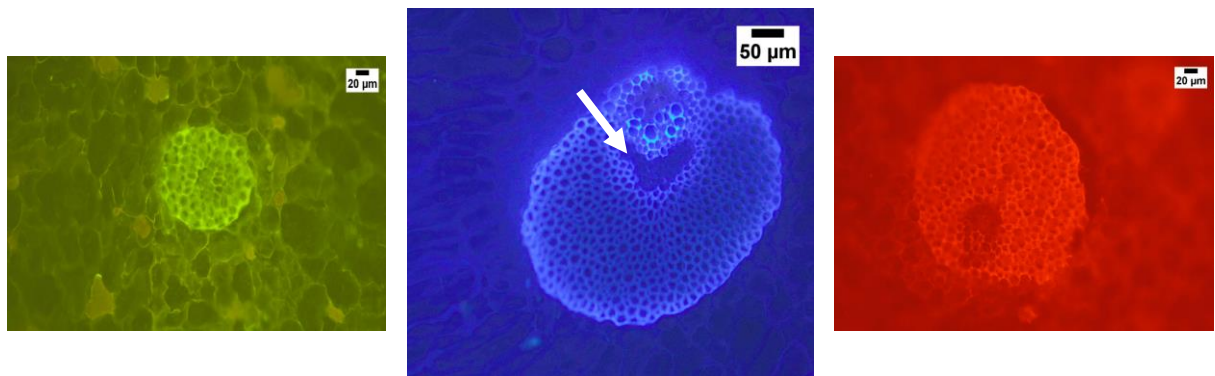


Figura 18. Fotomicrografias em microscopia óptica com fluorescência da seção transversal do mesocarpo do fruto do coco.

4.2 Caracterização química do mesocarpo

Levando-se em consideração a retirada dos extrativos para o cálculo dos teores, a Tabela 1 resume a composição química da fibra e do parênquima antes da ozonólise.

Os maiores valores de extrativos foram encontrados no parênquima, sendo que na extração com água quente o teor de extrativos chegou a ser quase três vezes mais que nas fibras. Os maiores percentuais de cinzas foram encontrados no parênquima.

Trabalhos anteriores indicaram teores de lignina da fibra de coco em torno de 33%, enquanto neste trabalho o teor médio de lignina encontrado foi de 26,28% e 25,45% para fibra e parênquima, respectivamente (NASCIMENTO et al., 2016). Bledziki et. al (2010) encontraram valores médios de 27%. Rencoret et al. (2013) encontraram teores de holocelulose de 62,9%, lignina (32,1%) e cinzas (1,6%). O valor de holocelulose (celulose mais hemicelulose) foi de 64,63%, no presente estudo, muito similar ao encontrado pelos autores acima. Porém, em relação ao parênquima não se tem muita informação (RENCORET et al., 2013).

Segundo Liyanage e Pieris (2015), analisando as características químicas do que foi chamado de pó da casca do coco, o teor de lignina determinado foi de 29,35%, valor aproximado ao encontrado nesse estudo, cujo valor também foi equivalente ao obtido por Sareena (2012). Visto que existem poucos estudos relacionados à composição e estrutura da lignina desta fibra, novos métodos para isolamento e determinação devem ser estudados. (SAREENA et al., 2012; LIYANAGE; PIERIS, 2015).

Tabela 1. Composição química da fibra e do parênquima antes da oxidação por ozônio em base seca expressa em porcentagem.

| <i>Composição química do coco (base seca)</i> | <i>Fibra (%)</i> | <i>Parênquima (%)</i> |
|---|------------------|-----------------------|
| <i>Extrativos Etanol/tolueno</i> | 4,70±0,27 | 7,95±0,1 |
| <i>Extrativos Água quente</i> | 7,04±0,08 | 20,43±0,19 |
| <i>Lignina de klason</i> | 26,28±0,1 | 25,45±0,37 |
| <i>Lignina solúvel</i> | 1,67±0,2 | 1,57±0,06 |
| <i>Holocelulose</i> | 64,63±0,87 | 38,99±1,01 |
| <i>Cinzas</i> | 1,44±0,20 | 3,85±0,26 |

A Tabela 2 apresenta a composição dos carboidratos das fibras e parênquima antes da oxidação com ozônio.

As fibras apresentaram maiores porcentagens de glicose e xilose em comparação ao parênquima. Ao contrário, o parênquima apresentou maiores percentuais de arabinose.

Tabela 2. Composição dos carboidratos da fibra e do parênquima do mesocarpo do fruto de coco antes da oxidação por ozônio em base seca expressa em porcentagem determinando por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

| <i>Composição dos carboidratos(base seca)</i> | <i>Fibra (%)</i> | <i>Parênquima (%)</i> |
|---|------------------|-----------------------|
| <i>Glicose</i> | 40,39±0,44 | 22,87±0,37 |
| <i>Xilose</i> | 21,47±0,52 | 13,09±0,17 |

| | | |
|------------------|-----------|-----------|
| <i>Arabinose</i> | 0,88±0,24 | 4,61±0,03 |
|------------------|-----------|-----------|

4.3 Ozonólise

4.3.1 Análises das modificações estruturais

Fotomicrografias de blocos do mesocarpo foram investigadas fazendo uso de um microscópio eletrônico de varredura antes e depois do tratamento de ozonólise, considerando-se somente as amostras oxidadas em pH 5 submetidas a 2h, 4h e 6 horas de oxidação.

A Figura 19 destaca algumas estruturas do fruto do coqueiro sem tratamento por ozonólise. A Figura 19A elucidou um epicarpo ou casca externa do coco com ondulações na parede. As pontuações, ainda pouco delimitadas, contendo um material globuloso, foram visualizadas na Figura 19B, assim como o entorno da fibra ao natural, que não apresentou nitidamente suavidade ou uniformidade em sua superfície, observando-se desta forma, algumas irregularidades e/ou impurezas, mas pouco definidas. Em oposição, a Figura 20B apresenta uma fibra tratada com 2 horas de exposição ao ozônio, podendo-se notar diferenças quanta à rugosidade na superfície, apresentando-se também mais uniforme devido à redução da quantidade de impurezas, como por exemplo, substâncias que dão origem às cinzas (ALAWAR; HAMED; AL-KAABI, 2009; ASASUTJARIT et al., 2009; LERTWATTANARUK; SUNTIJITTO, 2015). Os elementos em espiral de celulose nas fibras foram observados mais nitidamente no tecido sem tratamento (Figura 19C e 19D).

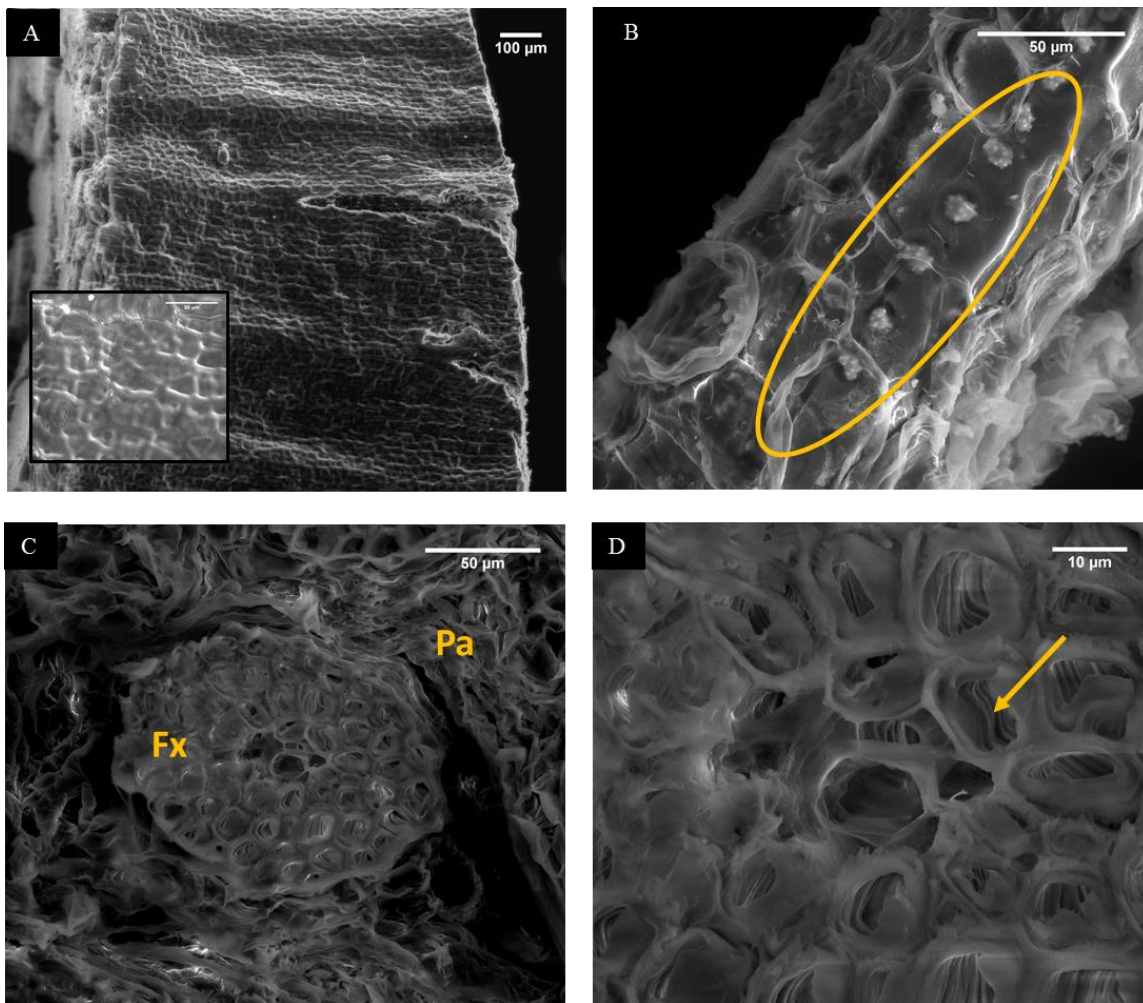


Figura 19. Fotomicrografias de MEV da superfície do epicarpo e mesocarpo natural. A - Epicarpo ou casca externa; B - Fibra isolada; C - Mesocarpo demonstrando o feixe microfibrilar e a disposição do parênquima; D - Microfibrilas. Pa: parênquima e Fx: Feixe microfibrilar.

A Figura 20 representa o mesocarpo do coco tratado com 2 horas sob pH 5 em ozonólise. O tratamento por ozonólise promoveu mudanças morfológicas na estrutura da fibra por remover substâncias de baixo peso molecular resultando na formação de uma superfície ligeiramente mais lisa. A Figura 20B ressalta as ranhuras da fibra e uma ligeira tortuosidade podendo ser devido à redução de componentes estruturais como a lignina.

A deslignificação é comum em fibras submetidas a tratamento alcalino, como pôde ser observado em Rosli et al. (2013), especificamente em *Agave angustifolia*, uma herbácea, por Sgriccia et al. (2008) que detectou por meio de análises químicas e de microscopia de varredura mudanças morfológicas na fibra de Hibisco, removendo a lignina, pectina, impurezas e óleos que cobriam a superfície da parede celular expondo-as de forma mais suave (SGRICCIA et al., 2008; ROSLI et al., 2013).

Na Figura 20C e 20D foi possível observar a degradação da parede da fibra em forma de “franja”. Na Figura 20D foi observado que a disposição em espiral não se apresenta mais de forma nítida e definida quando comparado com a parede das fibras

sem tratamento, talvez pela oxidação do ozônio das ligações duplas do anel fenólico da lignina.

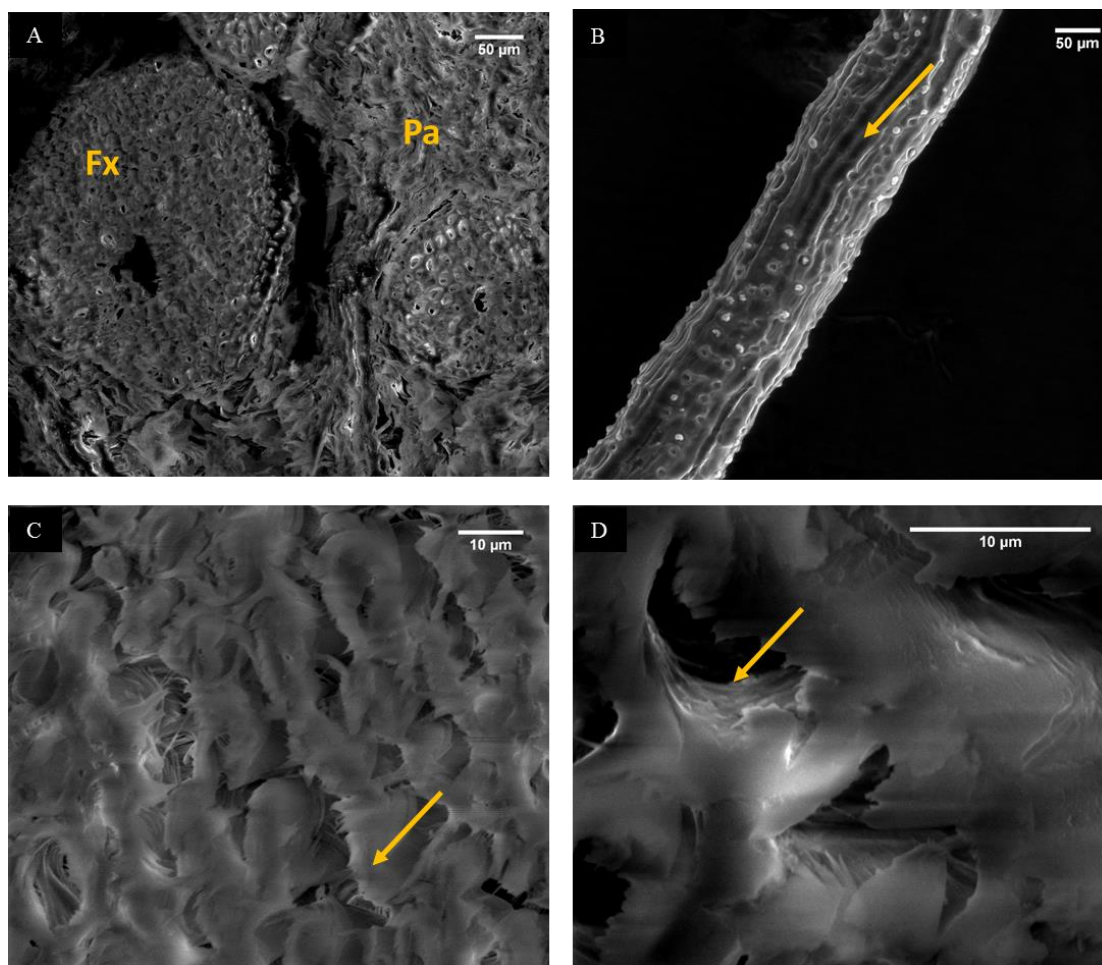


Figura 20. Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do mesocarpo tratado por 2 horas com ozônio. A – Mesocarpo demonstrando o feixe microfibrilar e o parênquima, onde, Pa: parênquima; B,C e D - Fx: Feixe microfibrilar.

A Figura 21 apresenta as estruturas do coco tratadas com ozônio por 4 horas. A mudança mais notória pela ação do ozônio foi no epicarpo, Figura 21 A e 21B, onde foi possível observar a remoção das ondulações e da rugosidade superficial da casca ou do epicarpo do coco. A Figura 21C apresenta os feixes de fibra aparentemente muito próximos, diferente do que foi visualizado em seções transversais na microscopia óptica ou mesmo na microscopia de varredura, como se o parênquima tivesse perdido seu conteúdo ou mesmo, seus próprios componentes básicos, como a lignina, celulose e hemicelulose.

Nas Figuras 21E e 21F foi observada degradação das fibras em forma de “mola”, como que uma desintegração da fibra em espiral. As bordas das fibras; na Figura 21G, foram observadas expandindo-se em diâmetro ou deformando-se, como uma possível perda da rigidez exercida pela presença da lignina. Ainda, após a exposição por 4 horas à oxidação por ozônio, as pontuações apresentaram-se mais definidas e pôde ser observado com maior detalhe as drusas na forma de protusões globulosas, mais

aclareado na Figura 21H. Calado (2000) identificou os pontos brancos na fibra como sílica mas outros autores, tais como Rosa et al. (2009), Brígida et al. (2010), Carvalho et al. (2010), também puderam observar a presença dessas estruturas denominando-as de ácido graxos ou ceras (CALADO et al., 2000; ROSA et al., 2009; BRÍGIDA et al., 2010; CARVALHO et al., 2010).

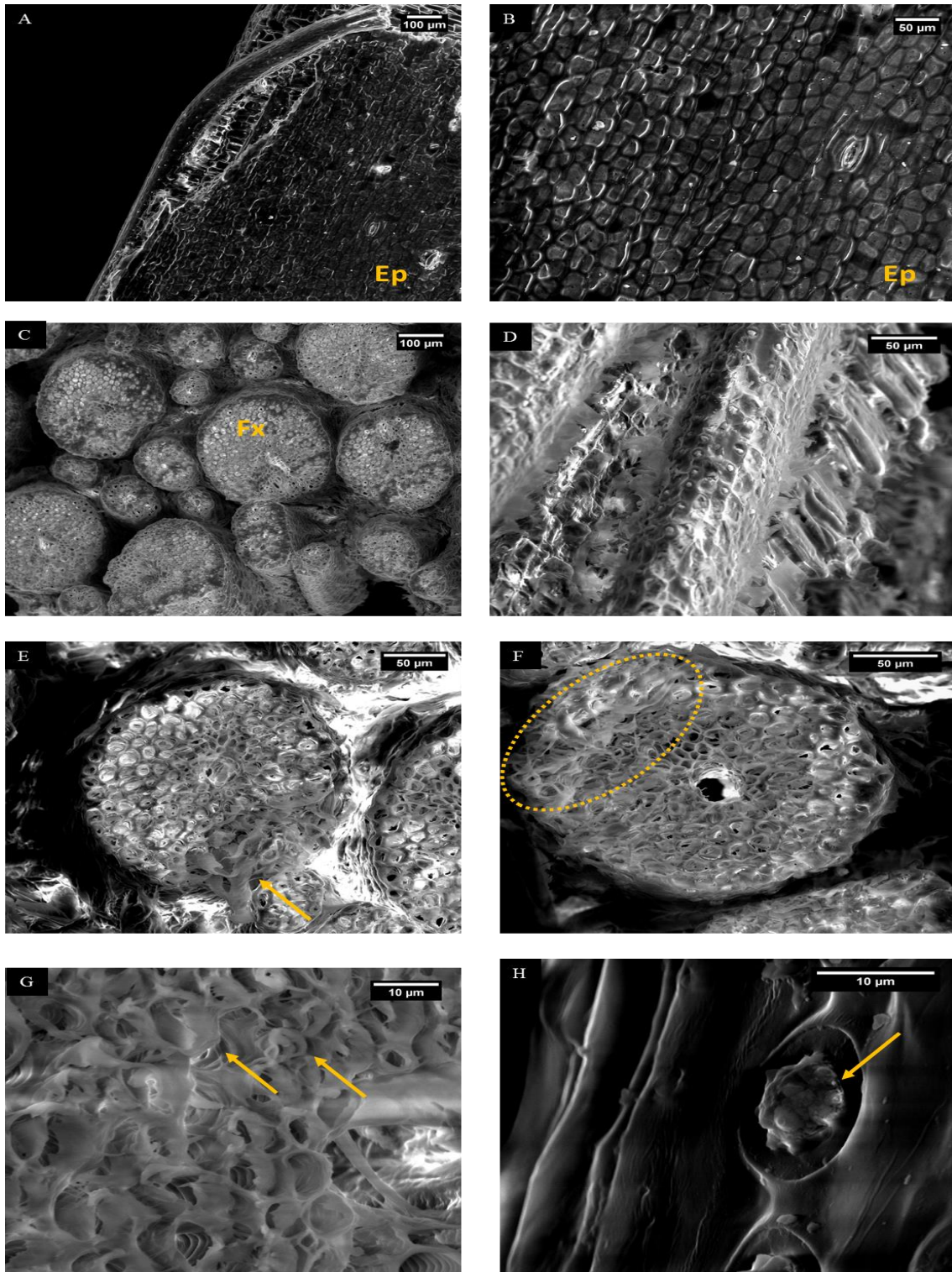


Figura 21. Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do epicarpo (A e B) e mesocarpo tratado por 4 horas com ozônio.

O aumento da exposição ao agente oxidante (ozônio), não alterou de maneira drástica a morfologia das fibras do coco. A ação do ozônio por 6 horas no mesocarpo de coco foi aparentemente similar ao tratamento com 4 horas, expondo a degradação na fibra do tipo “mola” indicadas pelas setas na Figura 22C, redução da rugosidade do epicarpo e exposição das delimitações das pontuações (Figura 22D). A condução de uma análise minuciosa com imagens para avaliar o efeito dos pré-tratamentos se faz necessário para fornecer informações fidedignas, mas para tal, envolve um volume grande de imagens a serem processadas e associações com outras técnicas de análise química e microscopia que configuram um nível de precisão e informação mais elevado.

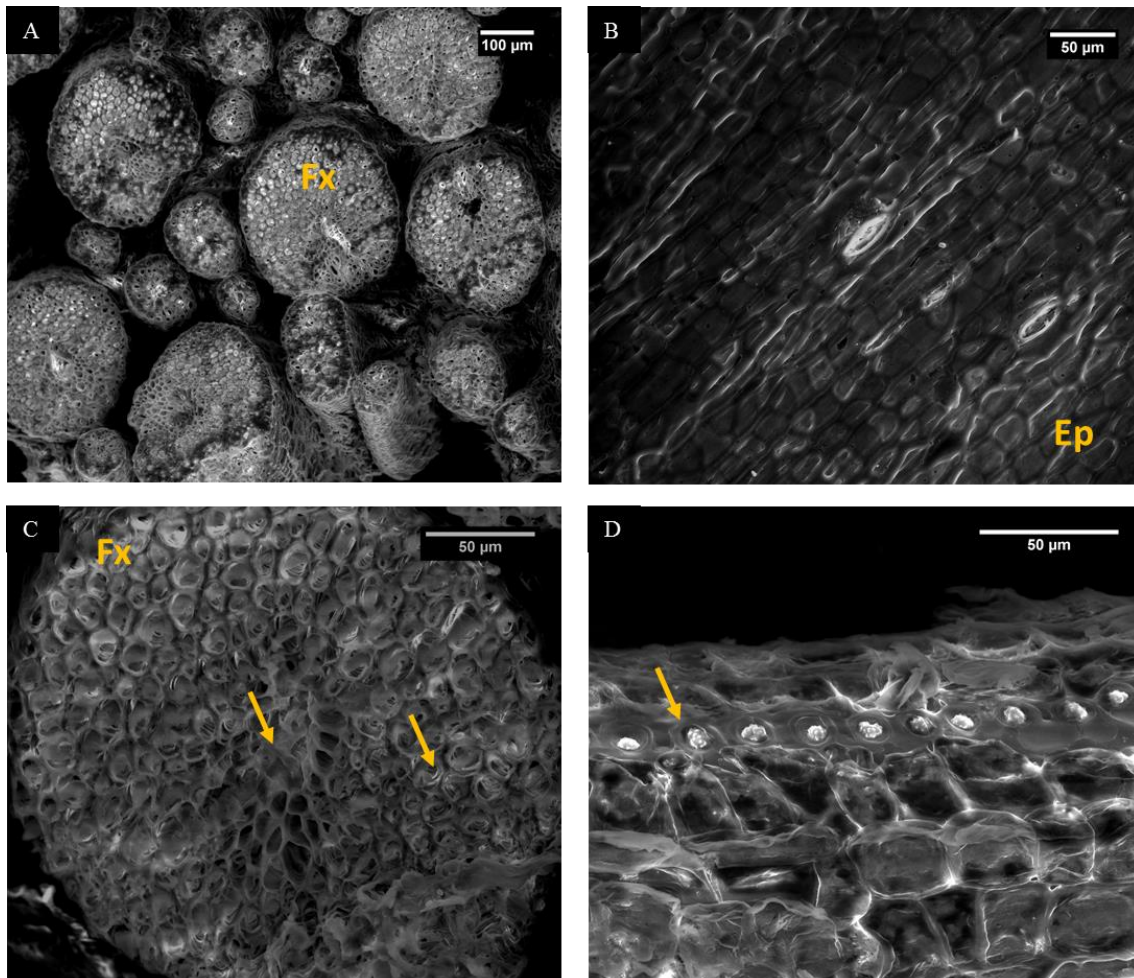


Figura 22. Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do epicarpo (B) e mesocarpo tratado por 6 horas com ozônio.

4.3.2 Modificação química por ozonólise

Após análise em pirólise acoplada à cromatografia gasosa estabeleceu-se parâmetros para prosseguir avaliando as melhores amostras. A Tabela 3 representa as análises de lignina e carboidratos avaliando a influência do tempo de reação com pH 5.

Pela análise quantitativa em HPLC, observou-se que em pH 5 que o teor de lignina aumentou após ozonólise, e que a ação do ozônio foi mais determinante para o parênquima, onde se obteve maior aumento do teor de lignina. Tal fato também foi similar quando se variou o pH (Tabela 4).

Os métodos para determinação de lignina da biomassa em alguns casos, se tornam um pouco inconsistentes porque podem apresentar limitações. Não existe um método universal. Cada método pode gerar um resultado diferente para o mesmo material. A lignina de Klason é método gravimétrico usado para usado para uma quantificação direta por meio da extração da parte insolúvel dos tecidos das plantas depois da digestão por ácido sulfúrico seguida da solubilização parcial dos polissacarídeos. Klason é mais usado para determinação de lignina em madeiras, contudo em herbáceas, que possuem um teor mais elevado de lignina e e alto teor de açúcares, tal método pode superestimar os valores de lignina, devido a presença de compostos como proteínas, taninos, suberinas, ceras, polissacarídeos não extraídos e outras substâncias não lignolíticas, que podem ser mensurados juntos com a lignina (HATFIELD; FUKUSHIMA, 2005; MOREIRA-VILAR et al., 2014; FAGERSTEDT et al., 2015).

Em meio ao ozônio, o oxigênio liberado pela reação e as novas estruturas fenólicas que estão sendo formadas pelos fragmentos da lignina, podem estarem sujeitas a condensação, juntamente com outras substâncias, também de origem fenólica, como as proteínas; identificadas também na pirólise acoplada à cromatografia gasosa, taninos, outros açúcares, elevando o valor da lignina após ozonólise (NASCIMENTO et al., 1998).

Tabela 3. Composição química da fibra e do parênquima após ozonólise em pH 5,0 sob diferente tempos de reação.

| Composição química do coco tratado (base seca) | pH=5 | | | | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | Controle | | 2h | | 4h | | 6h | |
| | Fibra | Parênquima | Fibra | Parênquima | Fibra | Parênquima | Fibra | Parênquima |
| Lignina de klason | 26,28±0,12 | 25,45±0,37 | 28,28±0,16 | 30,24±1,24 | 28,19±0,02 | 34,16±0,27 | 28,58±0,11 | 34,14±0,37 |
| Lignina solúvel | 1,67±0,22 | 1,57±0,06 | 2,16±0,27 | 1,75±0,05 | 2,18±0,27 | 1,63±0,32 | 1,69±0,30 | 1,54±0,37 |
| Glicose | 40,39±0,44 | 22,87±0,37 | 45,58±1,61 | 34,37±0,46 | 45,96±0,29 | 34,64±0,61 | 45,72±0,3 | 33,48±0,07 |
| Xilose | 21,47±0,52 | 13,09±0,17 | 22,35±0,11 | 18,13±0,33 | 22,41±0,12 | 17,23±0,13 | 21,08±0,12 | 16,40±0,06 |
| Arabinose | 0,88±0,24 | 4,61±0,03 | 0,68±0,08 | 5,12±0,04 | 0,50±0,04 | 5,13±0,11 | 0,67±0,04 | 4,61±0,03 |

Não contém o teor de extrativo.

A Tabela 4 representa uma avaliação segundo a influência das condições do pH sob a fibra e parênquima do coco sob um determinado tempo, 4 horas. Nota-se que em

pH 5 acarreta em maiores valores de glicose (Tabela 4) e o que o fator mais determinante para aumentar o rendimento de carboidratos foi o meio reacional (pH 5) e nem tanto o tempo de reação, visto que em 4 horas atingiu-se valor máximo (45,96%), não muito diferente dos demais tempos, mas um incremento de um pouco mais de 5% nas fibras e no parênquima, um incremento de 11% a 2 horas de tratamento.

De modo geral, o coco possui altos teores de açúcares e a ozonólise teve um efeito pouco expressivo em aumentar o nível de polissacarídeos na fibras; contudo, no parênquima, o ozônio conseguiu reagir de tal maneira, que mesmo elevando o teor de lignina, aumentou-se o rendimento da glicose (Tabela 4).

Tabela 4. Composição química da fibra e do parênquima após ozonólise em diferentes pH sob 4 horas de tempo de reação.

| Composição química do coco tratado (base seca) | 4h | | | | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | Controle | | pH=3 | | pH=5 | | pH=8 | |
| | Fibra | Parênquima | Fibra | Parênquima | Fibra | Parênquima | Fibra | Parênquima |
| Lignina de klason | 26,28±0,12 | 25,45±0,37 | 28,31±0,09 | 34,04±0,56 | 28,19±0,02 | 34,16±0,27 | 27,77±1,95 | 34,62±0,49 |
| Lignina solúvel | 1,67±0,22 | 1,57±0,06 | 1,62±0,14 | 1,55±0,02 | 2,17±0,27 | 1,63±0,32 | 2,15±0,34 | 1,90±0,29 |
| Glicose | 40,39±0,44 | 22,87±0,37 | 44,24±0,24 | 32,60±0,20 | 45,96±0,29 | 34,64±0,61 | 40,95±3,34 | 33,14±0,50 |
| Xilose | 21,47±0,52 | 13,09±0,17 | 22,11±0,21 | 13,98±0,30 | 22,41±0,12 | 17,23±0,13 | 17,58±1,43 | 16,48±0,34 |
| Arabinose | 0,88±0,24 | 4,61±0,03 | 0,51±0,03 | 1,84±0,18 | 0,50±0,04 | 5,13±0,11 | 1,00±0,08 | 4,32±0,09 |

Não contém o teor de extrativo.

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho

A análise espectroscópica no infravermelho médio por transformada de Fourier é uma técnica rápida e não destrutiva para determinação qualitativa e quantitativa dos grupamentos funcionais orgânicos da biomassa lignocelulósica. O uso da técnica denominada Reflexão Total Atenuada, conhecida pela sigla em inglês ATR (Attenuated Total Reflectance) permite atenuação da incidência de radiação e da influência da água no background do espectro (XU et al., 2013).

As Figuras 23, 24 e 25 representam os sinais dos compostos orgânicos presentes nas amostras de fibra e parênquima antes de serem submetidas ao tratamento com ozônio.

A Tabela 4 revelou que o teor de lignina na fibra e no parênquima foi próximo, contudo o teor de monossacarídeo (glicose) foi bem mais elevado em relação à fibra (40,39%) quando comparado ao parênquima (22,87%). Provavelmente, esse resultado pode ser explicado pela concentração de estruturas condensadas no parênquima protegendo o acesso aos carboidratos, e isto é indicado pelo índice de condensação obtido pela análise no ATR-FTIR que foi de 0,87 para o parênquima contra 0,76 para fibra. (FAIX et al., 1991).

A Figura 23 apresenta os espectros da fibra e do parênquima das amostras originais sem oxidação os quais foram divididos em diferentes regiões.

A Tabela 5 apresenta as regiões de absorção do material lignocelulósico e suas atribuições, podendo as bandas, em fibras naturais variar aproximadamente 16 cm⁻¹ de suas posições para estudos diversos (ZHBANKOV et al., 2002).

Avaliando os espectros de infravermelho foi possível observar que a região entre 3350-3400 cm^{-1} referente ao estiramento de vibrações de ligações O-H em celulose aparece em todas as amostras de fibra e parênquima de forma acentuada e destacada (JAYARAMUDU et al., 2010).

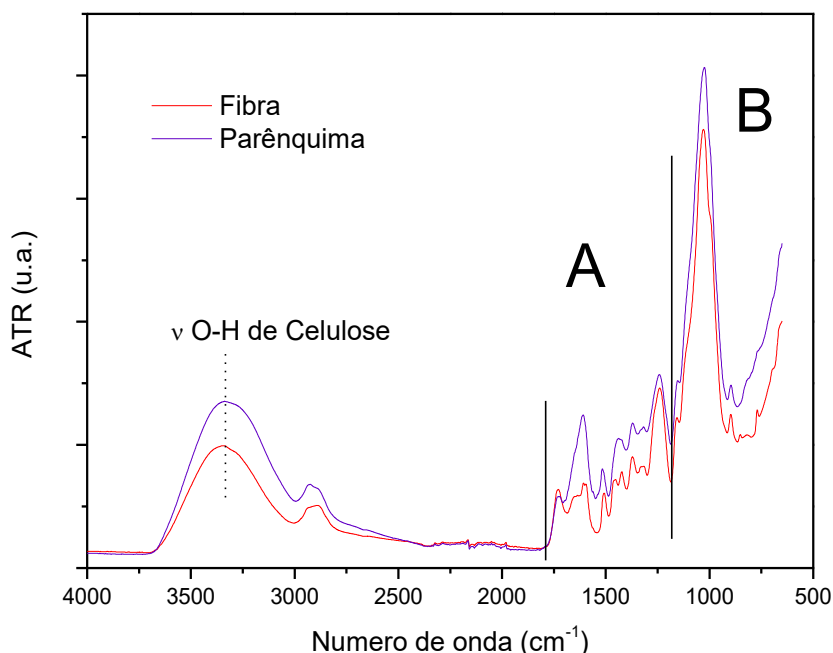


Figura 23. Espectro no infravermelho da fibra e do parênquima de coco (Controle) sem sofrer ozonólise. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro.

Tabela 5. Característica das bandas espectrais de infravermelho para lignina. da fibra e do parênquima não tratado por absorvância no FT-IR (FAIX, 1991).

| Número de onda (cm^{-1}) | Característica |
|-------------------------------------|--|
| 1709-1738 | C=O (cetonas não conjugadas e em grupos éster; cetonas aldeídicas conjugadas e ácido carboxílico) |
| 1655-1675 | C=O (cetona conjugada) |
| 1593-1605 | Esqueleto aromático mais estiramento C=O; S>G; G condensado >G eterificado |
| 1505-1515 | Esqueleto aromático; G>S |
| 1460-1470 | Deformação C-H |
| 1422-1430 | Esqueleto aromático mais deformação C-H no plano |
| 1365-1370 | Estiramento alifático C-H e deformação em CH_3 , não em OMe; fenol |

| | |
|------------------|---|
| 1325-1330 | Anel S mais anel G condensada |
| 1266-1270 | Anel G mais estiramento de C=O |
| 1221-1230 | C-C mais C-O mais C=O; G condensado > G eterificado |
| 1166 | HGS lignina; C=O em éster (conjugado) |
| 1140 | C-H aromático no plano de deformação; Lignina do tipo G condensada > G eterificado |
| 1128-1125 | C-H aromático no plano de deformação (típico de unidades S) mais álcool e estiramento de cetona |
| 1086 | Deformação C-O (álcool secundário e éter alifático) |
| 1030-1035 | C-H aromático no plano de deformação; G>S; C-O; álcool primário; C=O (não conjugada) |
| 966-990 | -HC=CH- fora do plano (trans) |
| 915-925 | C-H -fora do plano; aromático |
| 853-858 | C-H fora do plano; unidades G |
| 834-835 | C-H fora do plano nas unidades S e H |
| 817-832 | C-H - fora do plano; unidades G |

Ampliando os espectros na Figura 24, foi possível observar o estiramento de carbonila ligada à éster ou proveniente de ácido carboxílico que podem estar associados à hemicelulose. E no parênquima houve um incremento maior na banda de 1610 cm^{-1} em relação à fibra que corresponde ao estiramento de C=C aromático atribuído ao conteúdo de lignina. Ressaltado pela absorbância e maior intensidade da banda em 1436 cm^{-1} no parênquima e reduzida na fibra pela absorção do sinal em 1423 cm^{-1} que representa uma deformação da aromaticidade da lignina pelas ligações C-H.

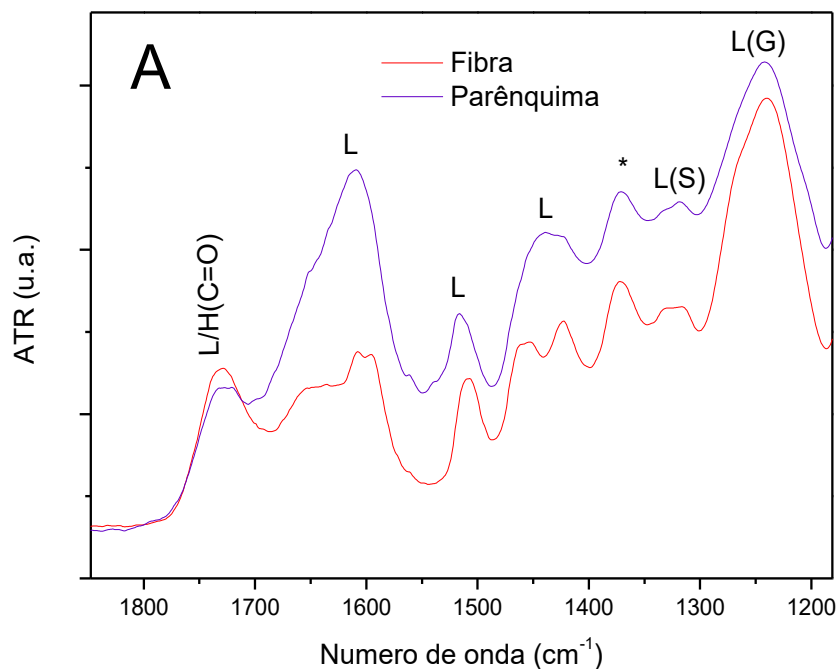


Figura 24. Ampliação da Região A do espectro no infravermelho da fibra e do parênquima de coco (Controle) sem sofrer ozonólise. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose.

Na Figura 25, as bandas situadas em 1028 e 1030 cm^{-1} podem ser relacionadas à lignina, hemicelulose, e também são características de vibrações de grupos da celulose, correspondente à deformação C-O do C6 da glicose (CARRILLO et al., 2004; CHEN et al., 2010; ZHOU et al. 2015). As bandas na posição 851 cm^{-1} , referente a torções fora do plano das unidades de lignina guaiacílica e na posição 770 cm^{-1} relacionadas a hemicelulose (galactana) foram mais evidentes nas fibras, enquanto que na amostra do parênquima, apresentam-se mais suave. De modo geral, as bandas da fibra e do parênquima não apresentaram muita diferença nessa região (MCLEAN et al., 2014).

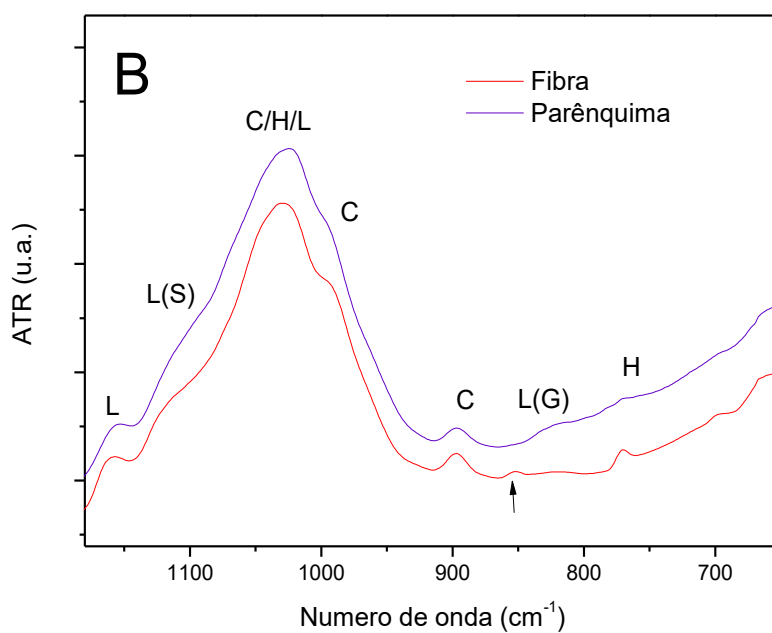


Figura 25. Espectro no infravermelho da fibra e do parênquima de coco (Controle) sem sofrer ozonólise. B-Região B. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose.

A Figura 26 representa os espectros de FTIR da fibra de coco antes e depois do tratamento com ozônio por 2, 4 e 6 horas em pH 5.

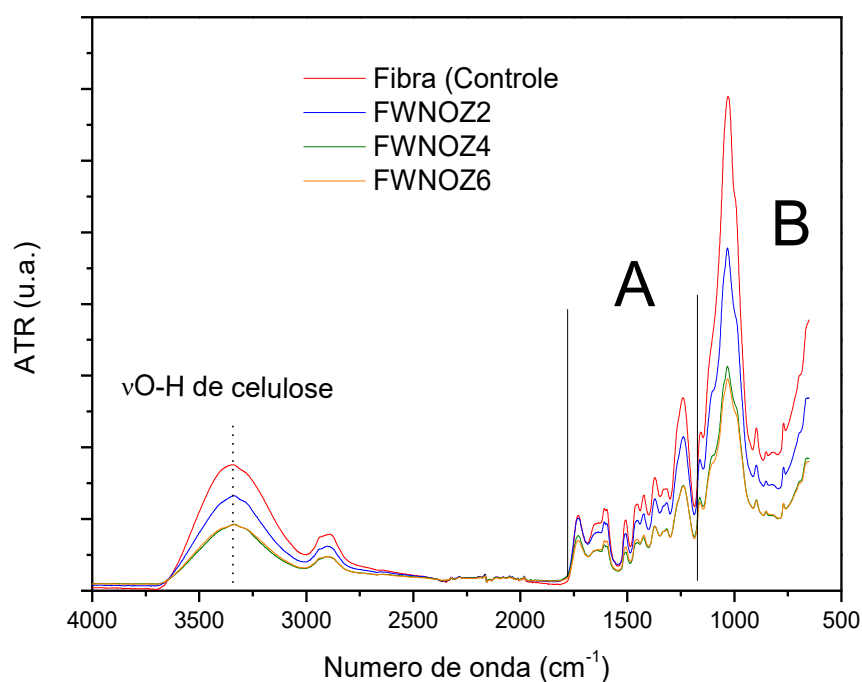


Figura 26. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWNOZ2, FWNOZ4, FWNOZ6 – fibra em solução com pH 5 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro.

A Figura 27 apresenta os espectros das fibras antes e depois da ozonólise na região espectral A. As bandas não deixaram de existir ou serem detectadas pelo espectrômetro no infravermelho; contudo, na região entre 1731 a 1520 cm⁻¹, áreas onde são detectadas alterações na lignina, observou-se que a amostra controle e a amostra que sofreu oxidação por 2 horas mantiveram-se próximas, assim como com o tratamento de 4 e 6 horas de oxidação. Mas, não houve alteração a partir de 4 horas de exposição ao ozônio e as intensidades das bandas permaneceram na mesma intensidade em relação ao tratamento com 6 horas, não evidenciando maior grau de oxidação da fibra durante toda a região A e B (Figuras 25 e 26).

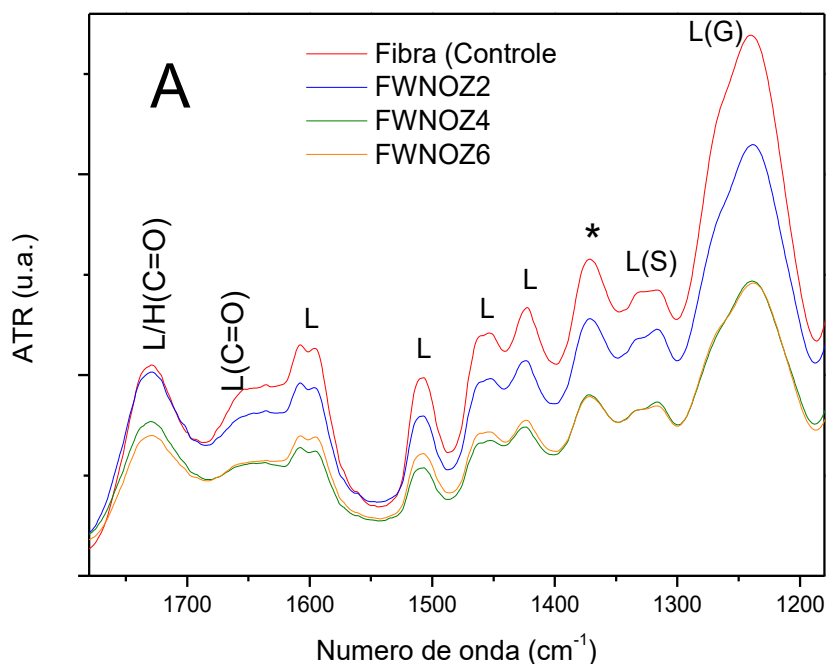


Figura 27. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWNOZ2, FWNOZ4, FWNOZ6 – fibra em solução com pH 5,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L(C=O) - Cetona de lignina; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacólica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose.

Segundo Kline et al. (2010), regiões aproximadamente entre 1123 a 1110 cm^{-1} envolve as áreas características da deformação da lignina siringílica, típico em espécies de coníferas e folhosas (FAIX 1991; KLINE et al., 2010). Na Figura 28, os picos de unidade siringílica, nos espectros das fibras que sofreram ação do ozônio apresentaram-se de forma mais pronunciada embora a intensidade tenha sido reduzida significativamente em relação a amostra controle. Da mesma forma, ocorreu para as regiões espectrais referentes aos sinais de celulose.

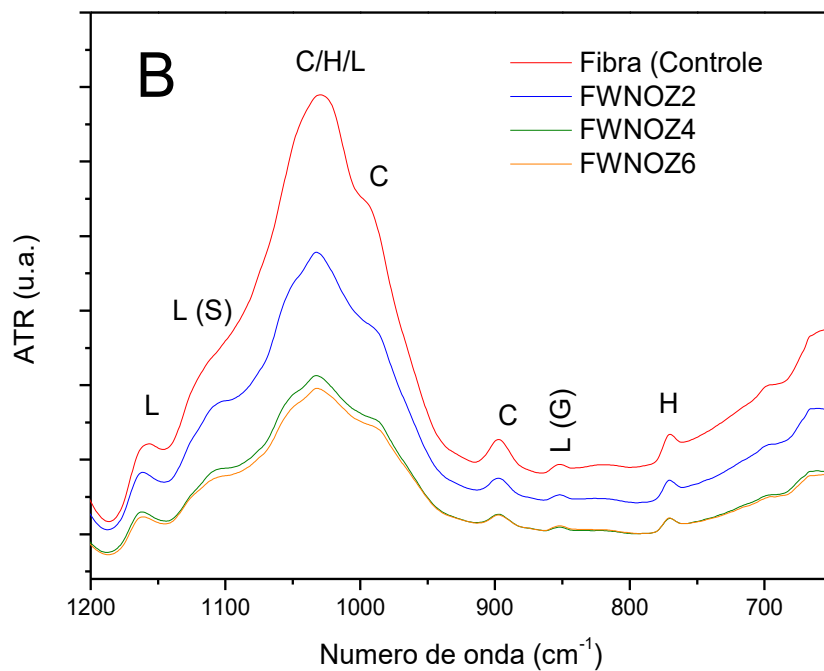


Figura 28. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWNOZ2, FWNOZ4, FWNOZ6 – fibra em solução com pH 5,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacólica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose.

A Figura 29 representa os espectros de FTIR da fibra de coco antes e depois do tratamento com ozônio por 2, 4 e 6 horas em pH 3.

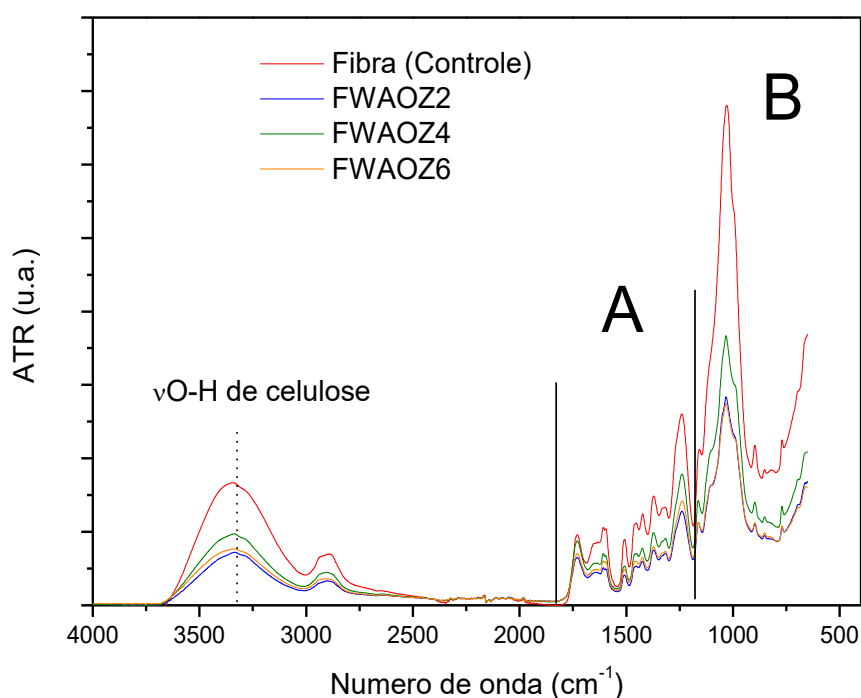


Figura 29. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWAOZ2, FWAOZ4, FWAOZ6 – fibra em solução com pH 3 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro

As fibras tratadas em solução ácida apresentaram intensidades de absorção de radiação infravermelha similares entre si, mas, menos intensas que a fibra não tratada. Uma observação analisada foi à cerca do tratamento com 2 horas; muito próximo ao de 6 horas, quanto ao nível de alteração do espectro e intensidade dos picos. A ozonólise tende a acidificar o meio conforme o tempo de tratamento, e o nível máximo de oxidação pode ter sido atingido em 2 horas de tratamento. Ainda assim, as bandas em torno de 1666 cm⁻¹, indicativos da presença de estiramento de C=O do anel aromático da lignina ou de ácidos carboxílicos da hemicelulose, tiveram suas intensidades reduzidas, assim como outros picos referentes à lignina ou especificamente, unidades siringílicas e guaiacílicas como ilustrado na Figura 30.

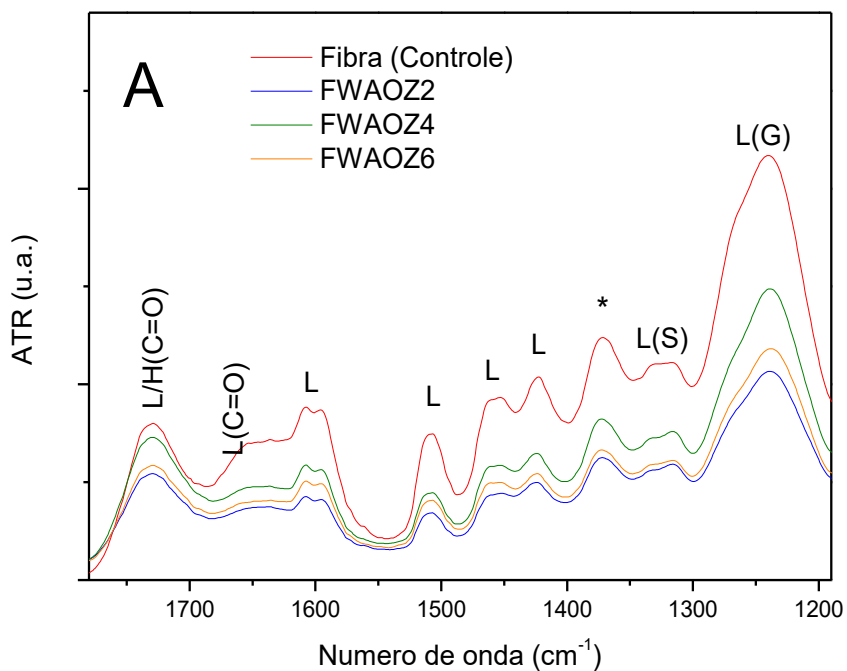


Figura 30. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWAOZ2, FWAOZ4, FWAOZ6 – fibra em solução com pH 3,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L(C=O) - Cetona de lignina; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose.

Entre os números de onda de 1200 a 600 cm^{-1} na Figura 31 foi possível notar a diferença de intensidade das bandas da fibra ao natural e as que foram submetidos ao ozônio. Os sinais das bandas 1028 e 990 cm^{-1} (celulose) da fibra natural foram oxidados e em solução acidificada, tais picos tornaram-se mais definidos possivelmente pela redução da influência da lignina nesta região.

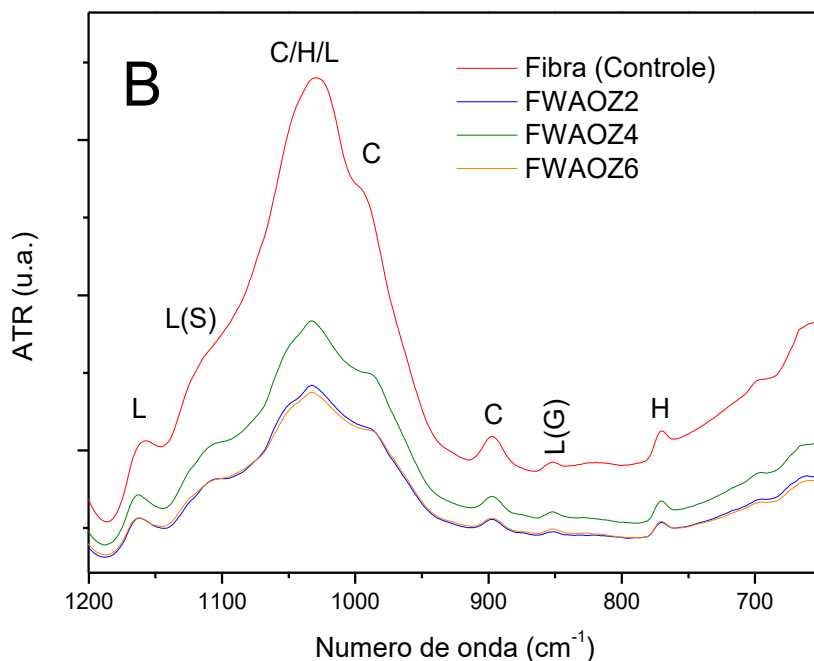


Figura 31. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWAOZ2, FWAOZ4, FWAOZ6 – fibra em solução com pH 3,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose.

A Figura 32 representa os espectros de FTIR da fibra de coco antes e depois do tratamento com ozônio por 2, 4 e 6 horas em condição básica (pH 8).

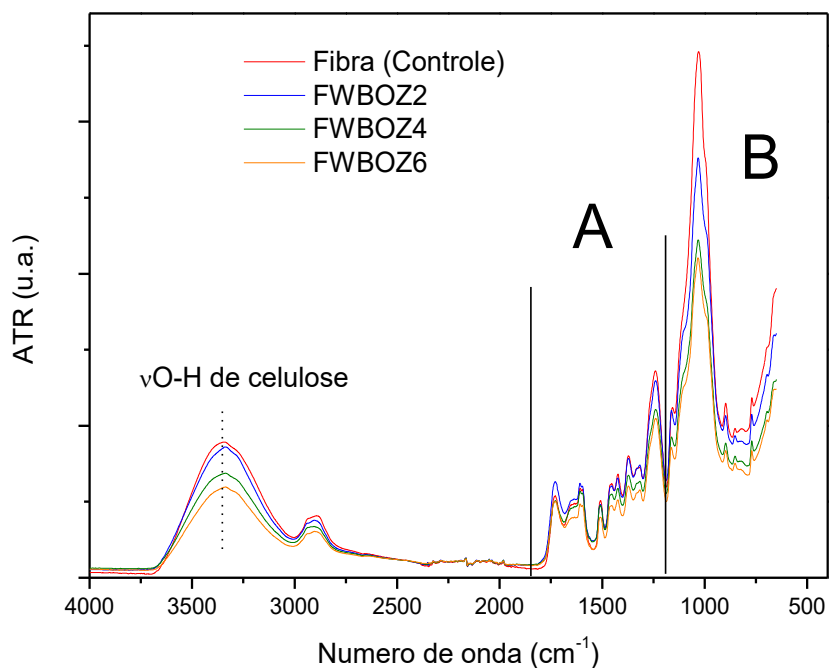


Figura 32. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWBOZ2, FWBOZ4, FWBOZ6 – fibra em solução com pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro.

Na Figura 33, para as fibras oxidadas em solução básica, por 2 horas mantiveram-se ao mesmo nível que a fibra natural, indicado que o tratamento nesse tempo não alterou o nível de oxidação. Começa a existir um distancimento entre o tratamento de 2 e 4 horas a partir da banda de 1453 cm⁻¹ (lignina). Para a banda em 1510 cm⁻¹, típico de vibração do anel aromático da lignina, ocorreu a mesma intensidade do sinal para os tratamentos de 2 e 4 horas, quase não apresentando diferença em relação à fibra controle.

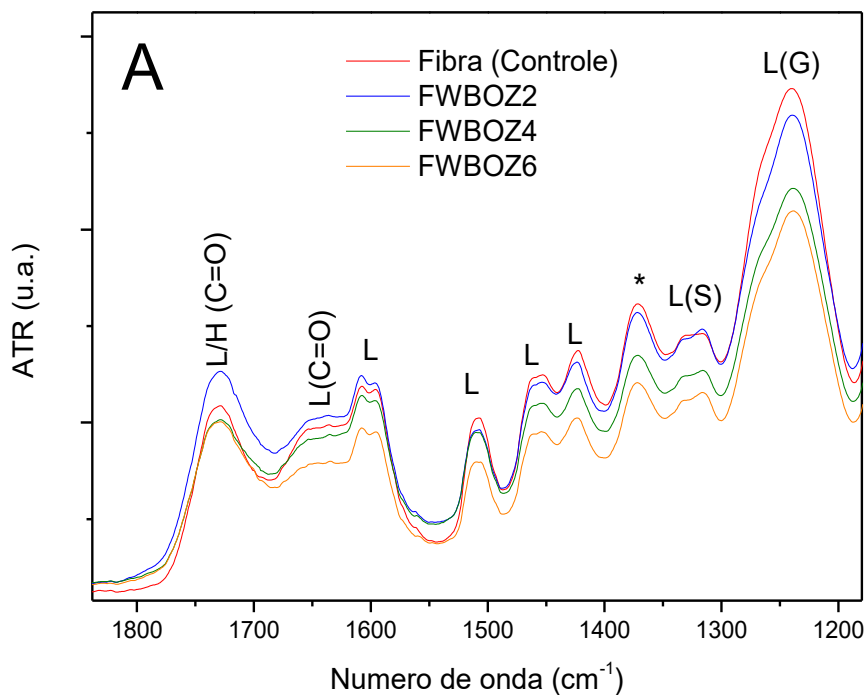


Figura 33. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWBOZ2, FWBOZ4, FWBOZ6 – fibra em solução com pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L(C=O) - Cetona de lignina; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose.

Na Figura 34 nota-se um distanciamento das bandas maior entre a fibra natural para as fibras expostas ao ozônio por 4 e 6 horas, na região de influência de celulose e lignina associada à hemicelulose (1028 cm^{-1}).

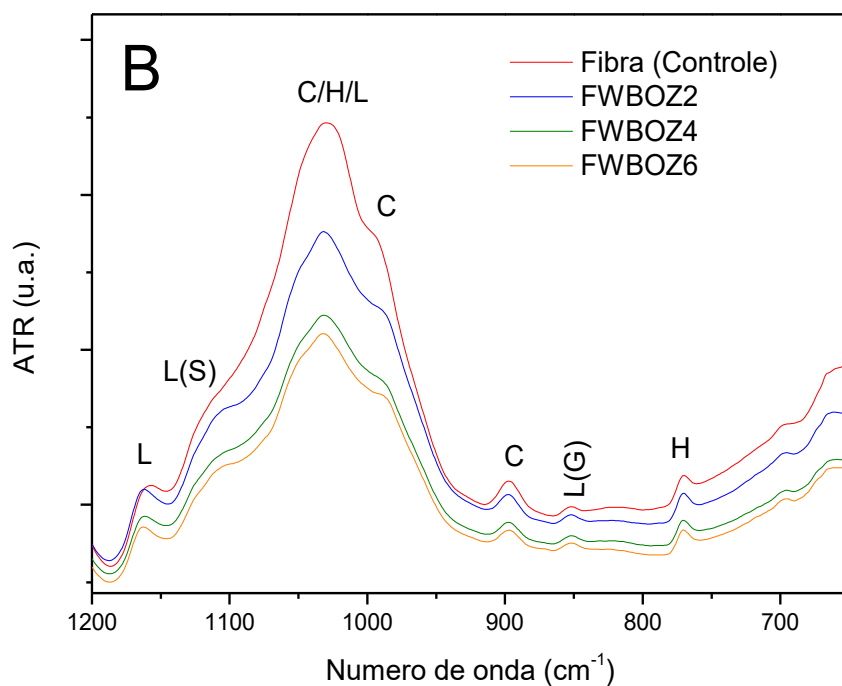


Figura 34. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Fibra (Controle) – fibra sem ozonólise; FWBOZ2, FWBOZ4, FWBOZ6 – fibra em solução com pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose.

A Figura 35 representa os espectros de FTIR do parênquima de coco antes e depois do tratamento com ozônio por 2, 4 e 6 horas em pH 5.

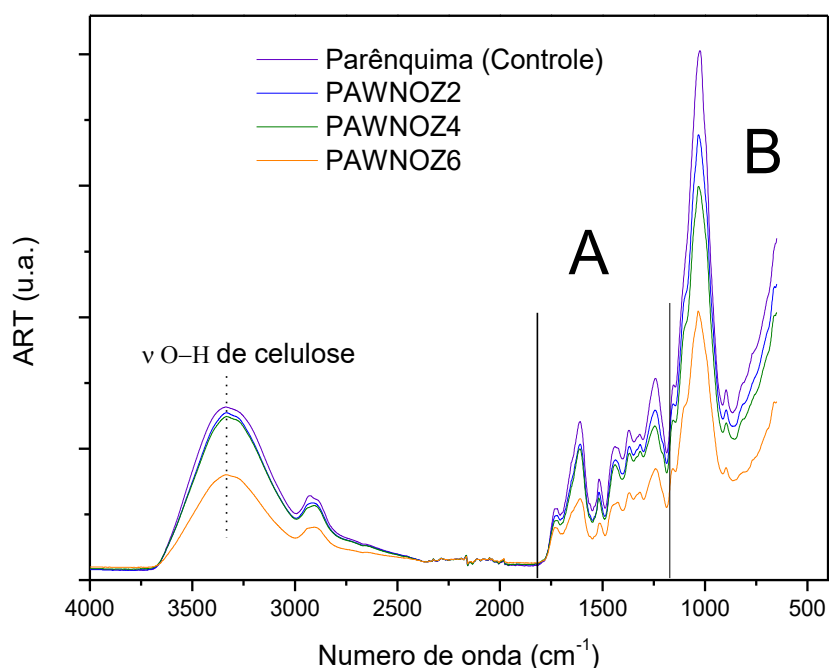


Figura 35. Espectros de FT-IR da fibra de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWNOZ2, PAWNOZ4, PAWNOZ6 – parênquima em solução de pH 5,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro.

As amostras do parênquima de coco submetidas à ozonólise possuem sinais semelhantes às fibras. Sinais mais específicos, Figura 36, caracterizando o tipo da unidade formadora da lignina foram poucos incipientes, como em 1329 cm⁻¹, característico de unidades siringílicas e em 1270 cm⁻¹, de unidades guaiacílicas, contudo permanece a influência dos picos em 1735, 1610, 1515 e 1436 cm⁻¹. O sinal da banda em 1205 cm⁻¹, característico de ligações O-H de celulose foi observado em forma de ombro nas amostras tratadas somente com ozônio (XU et al, 2013).

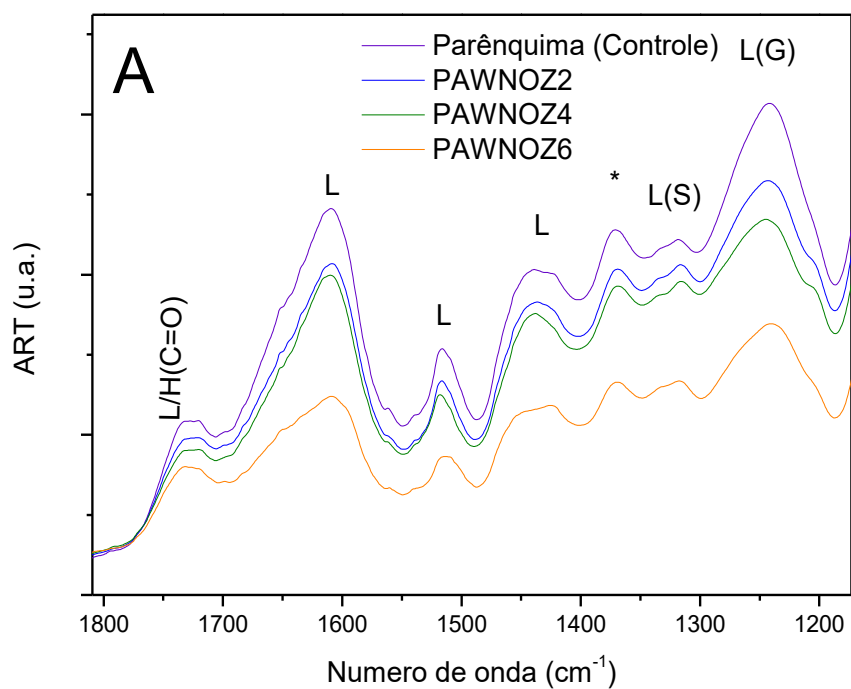


Figura 36. Espectros de FT-IR do parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWNOZ2, PAWNOZ4, PAWNOZ6 – parênquima em solução de pH 5 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose.

Na Figura 37, sinais de estiramento assimétrico do anel aromático das unidades siringílicas foram visualizados na faixa de 1106 cm^{-1} mas o ombro em 897 cm^{-1} , com características de deformação de polissacarídeos, foi menos intenso em relação às fibras tratadas com ozônio. As intensidades das absorvâncias mais próximas foram com os tratamentos expostos por 2 e 4 horas ao ozônio.

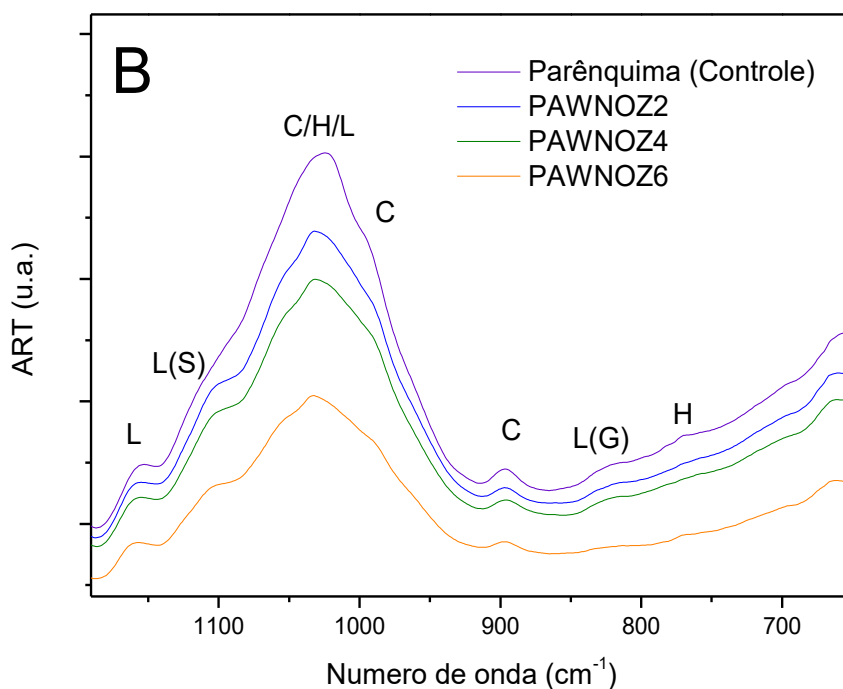


Figura 37. Espectros de FT-IR de parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWNOZ2, PAWNOZ4, PAWNOZ6 – parênquima em solução de pH 5 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose.

A Figura 38 representa os espectros de FTIR do parênquima de coco antes e depois do tratamento com ozônio por 2, 4 e 6 horas em pH 3.

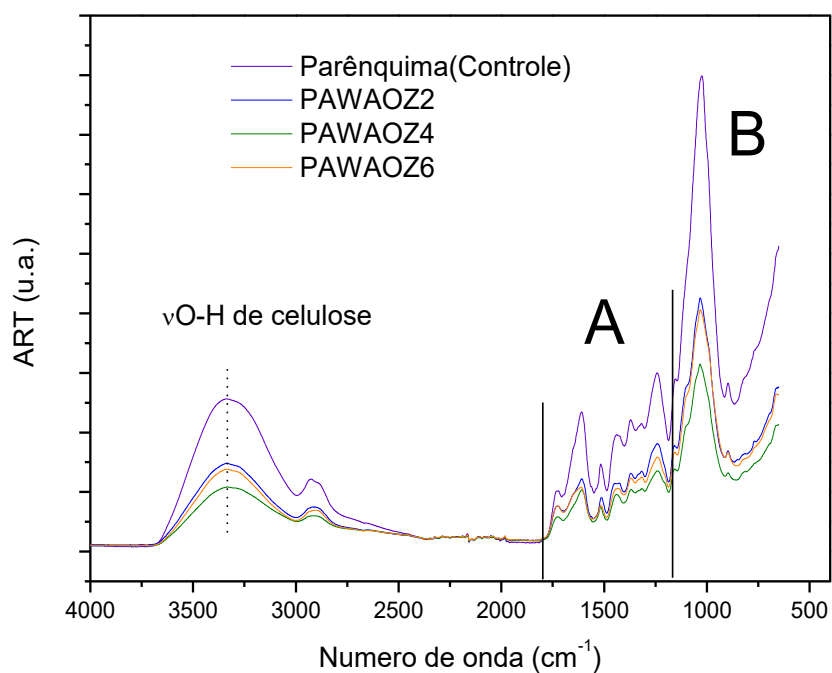


Figura 38. Espectros de FT-IR do parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWAOZ2, PAWAOZ4, PAWAOZ6 – parênquima em solução de pH 3 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro.

O parênquima após sofrer ozonólise em meio ácido apresentou maior afastamento das intensidades das bandas em relação à amostra controle. Na região entre 1730 a 1610 cm^{-1} , com influência da lignina em associação com hemicelulose, os tratamentos com 2 e 6 horas expostos ao ozônio mantiveram-se muito próximos quanto a absorbância, comportamento similar à fibra em meio ácido, e se distanciaram entre si, ainda que de modo pouco significativo. Isso mostra que em meio ácido, o ozônio consegue atingir os anéis aromáticos da lignina em 2 horas de tratamento.

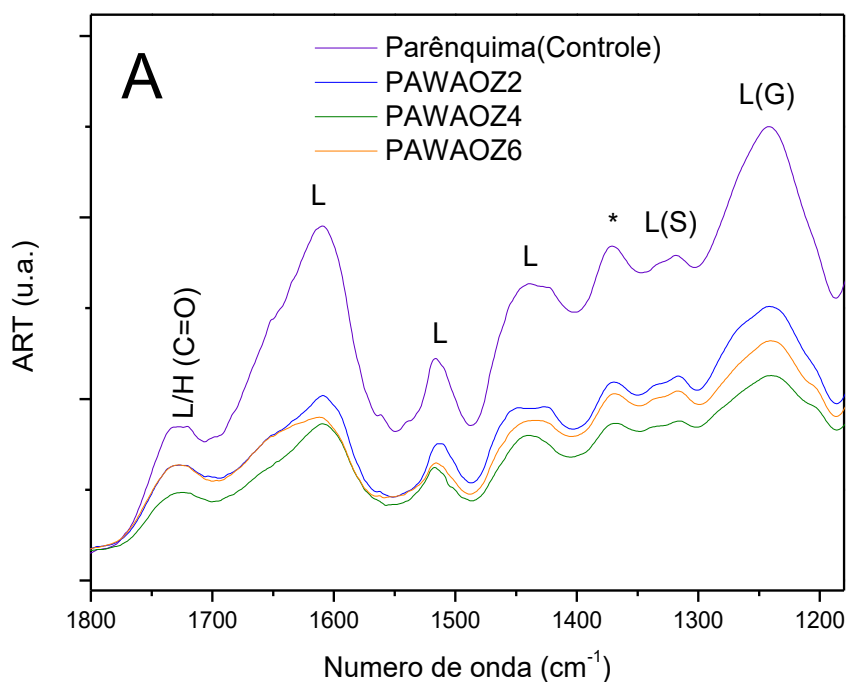


Figura 39. Espectros de FT-IR do parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWAOZ2, PAWAOZ4, PAWAOZ6 – parênquima em solução de pH 3,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose.

. Ampliando o espectro, a Figura 40 evidencia um ombro em 1105 cm^{-1} , referente a unidades de lignina siringílicas, picos mais acentuados, porém menos intensos em relação à amostra controle. Ainda, apresentou em 1026 cm^{-1} ombro em torno de 890 cm^{-1} , não evidente na amostra natural e em 897 cm^{-1} , esses três últimos associados à celulose. Contudo, se mantém praticamente sem alteração entre os tratamentos com 2 e 6 horas de oxidação nessa faixa de comprimento de onda.

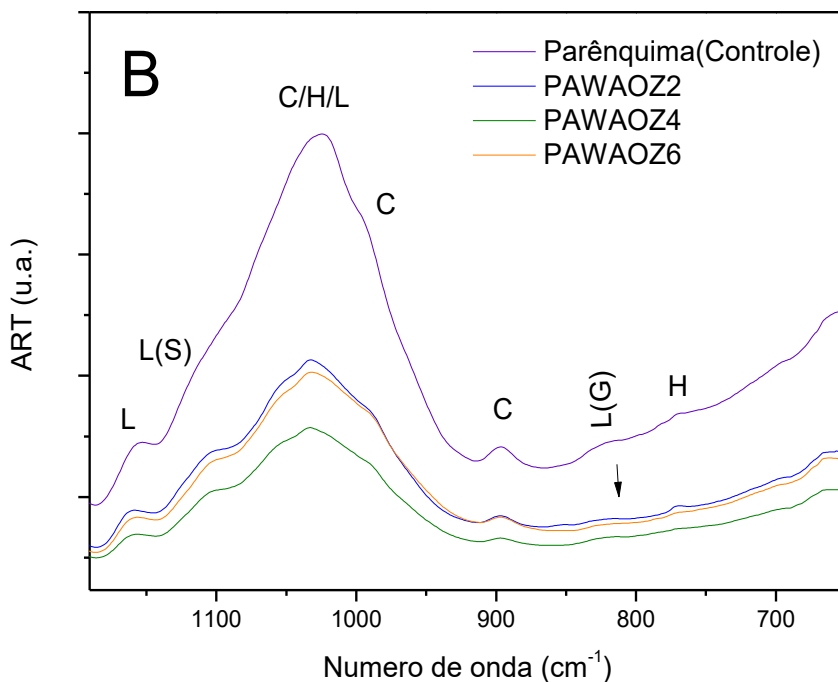


Figura 40. Espectros de FT-IR do parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWAOZ2, PAWAOZ4, PAWAOZ6 – parênquima em solução de pH 3, por 2, 4, e 6 hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacífica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose.

A Figura 41 representa os espectros de FTIR do parênquima de coco antes e depois do tratamento com ozônio por 2, 4 e 6 horas em pH 8.

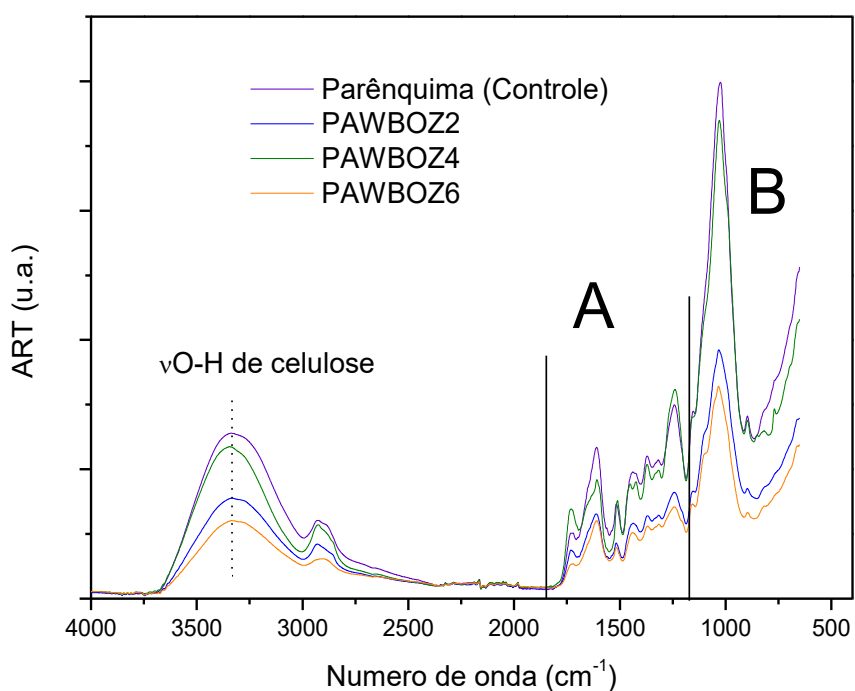


Figura 41. Espectros de FT-IR do parênquima do coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWBOZ2, PAWBOZ4, PAWBOZ6 – parênquima em solução de pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro; B- Região B do espectro.

A Figura 42 representa os espectros das amostras de parênquima tratadas com ozônio em meio básico. O tratamento com 4 horas de exposição ao ozônio mostrou-se mais intenso que os demais e mais próximo do parênquima ao natural, porém da mesma forma que o tratamento ácido, o tratamento com 2 horas, que se manteve muito próximo ao tratamento de 6 horas.

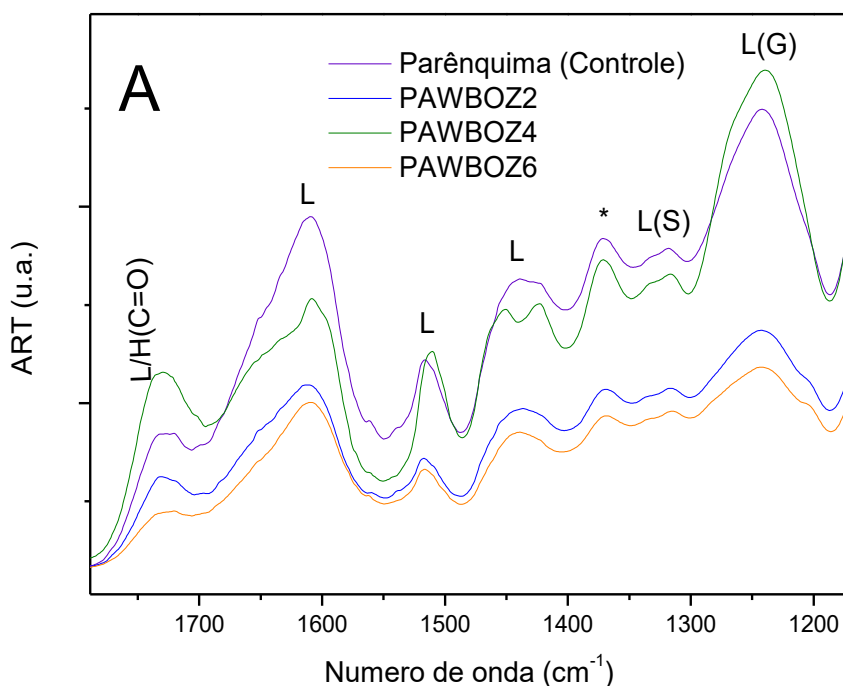


Figura 42. Espectros de FT-IR do parênquima de coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWBOZ2, PAWBOZ4, PAWBOZ6 – parênquima em solução de pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. A-Região A do espectro. Onde: L/H(C=O) - Cetonas de lignina ou hemicelulose; L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacílica e (*) - Celulose, lignina ou hemicelulose.

Na Figura 43, foi destacada a distância quanto à absorção das bandas da amostra de parênquima tratadas com 4 horas; muito próximas ao parênquima controle, com as amostras de 2 e 6 horas.

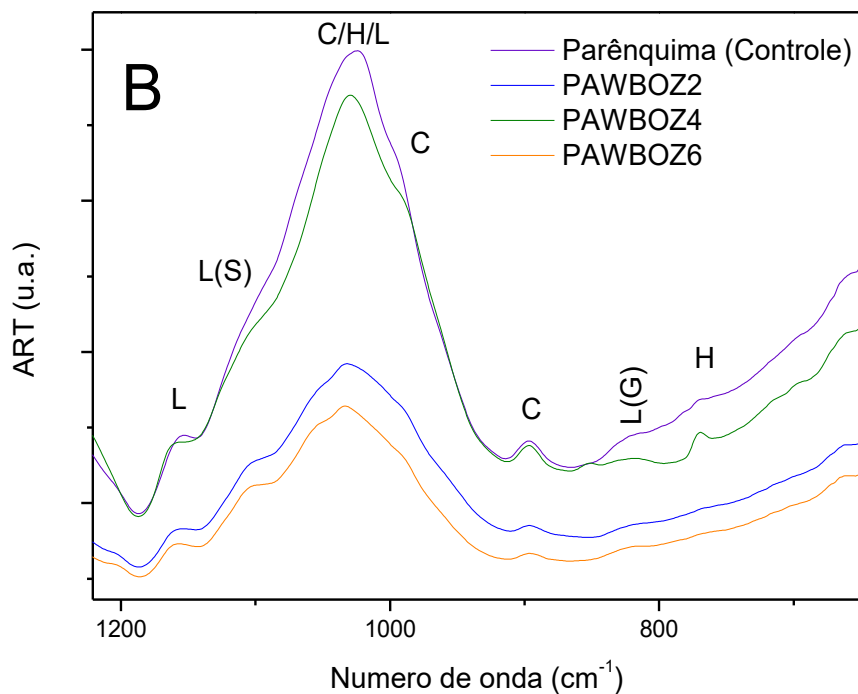


Figura 43. Espectros de FT-IR do parênquima do coco antes e depois da ozonólise sob diferentes tempos de reações. Identidades das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise; PAWBOZ2, PAWBOZ4, PAWBOZ6 – parênquima em solução de pH 8,0 por 2, 4, e 6 hs respectivamente. B-Região B do espectro. Onde: L- Lignina; L(S) - Lignina siringílica; L(G) - Lignina guaiacídica; C - C/H/L - Celulose, lignina ou hemicelulose, C - Celulose e H - Hemicelulose.

4.3.4 Determinação das substâncias orgânicas presentes na matriz do coco por CLAE-DAD

A análise do perfil cromatográfico das amostras de fibra original ou natural, extraída previamente com acetato de etila, realizada por cromatografia líquida de alta eficiência com arranjo de diodos (CLAE-DAD), não permitiu identificar a presença de derivados de ácidos fenólicos, quando comparados com a injeção de substâncias padrões. As análises dos cromatogramas indicaram a presença de outras substâncias, mas nenhuma tiveram seus tempos de retenção (t_r) e suas curvas no ultravioleta semelhantes aos ácidos fenólicos, substâncias que foram utilizadas como padrões. Entretanto, nesta amostra foi possível identificar uma substância derivada de cinâmico, o 4-hidroxi-3-metoxi-cinamaldeído com t_r de 8,2 minutos, como a substância majoritária quando a análise foi realizada à 340 nm (Figura 44).

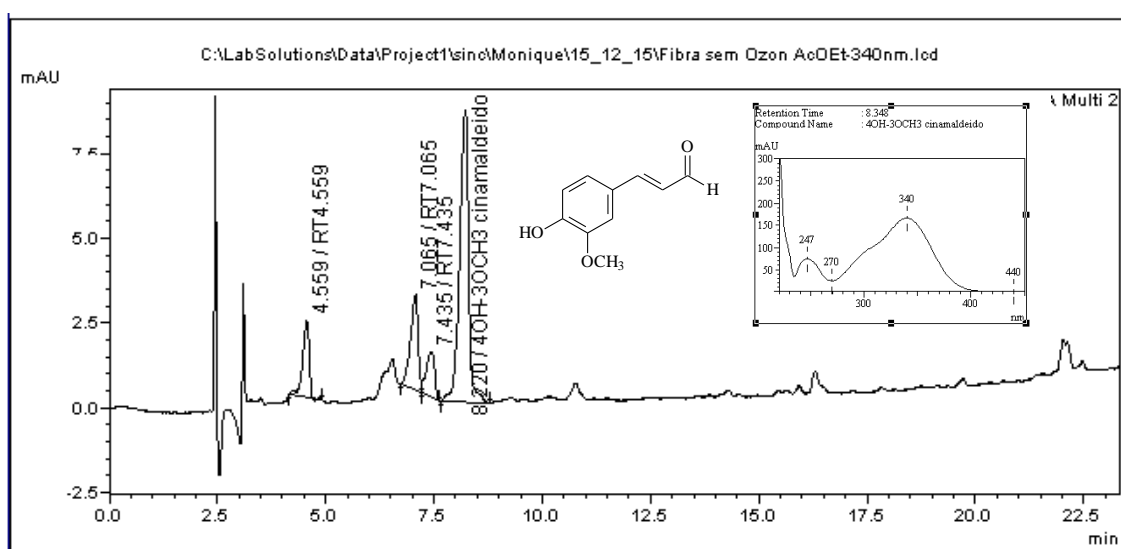


Figura 44. Cromatograma da fibra (controle) extraída em acetato de etila analisada por CLAE-DAD em fase reversa e curva no UV a 340 nm.

A análise por CLAE-DAD dos extratos metanólicos da fibra controle realizada a 280 nm, permitiu identificar o ácido 4-hidroxibenzoico ou *p*-hidroxibenzoico ($t_r = 5,4$ minutos) e o ácido ferúlico ($t_r = 7,56$ minutos) como as principais substâncias (Figura 45).

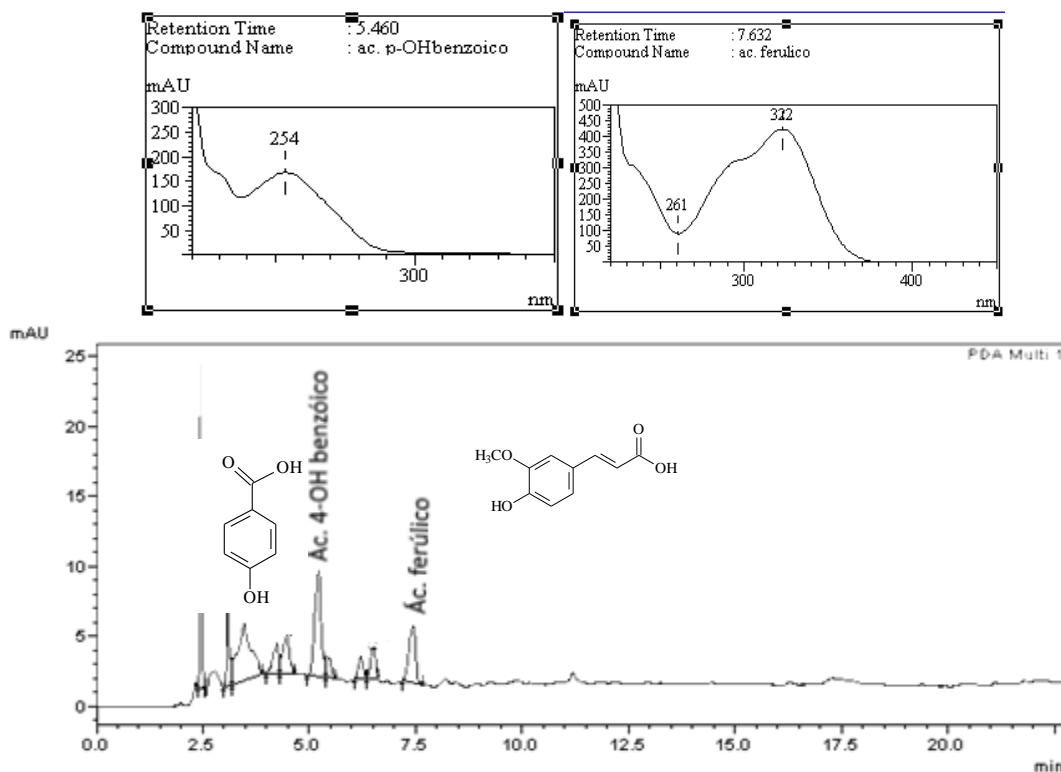


Figura 45. Cromatograma da fibra (controle) extraída em metanol analisada por CLAE-DAD em fase reversa e as curvas no UV a 280 nm.

Os ácidos fenólicos ocorrem naturalmente nas plantas e caracterizam-se por terem um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula. As substâncias fenólicas podem ser classificadas em diferentes classes, como os ácidos fenólicos (derivados dos ácidos benzóico e cinâmico), flavonoides, ligninas, e estilbenos. Como exemplo, tem-se os ácidos gálico, protocatecuico, vanílico, *p*-cumárico, cafeico e ferúlico (Figura 46) (KAKKAR; BAIS, 2014).

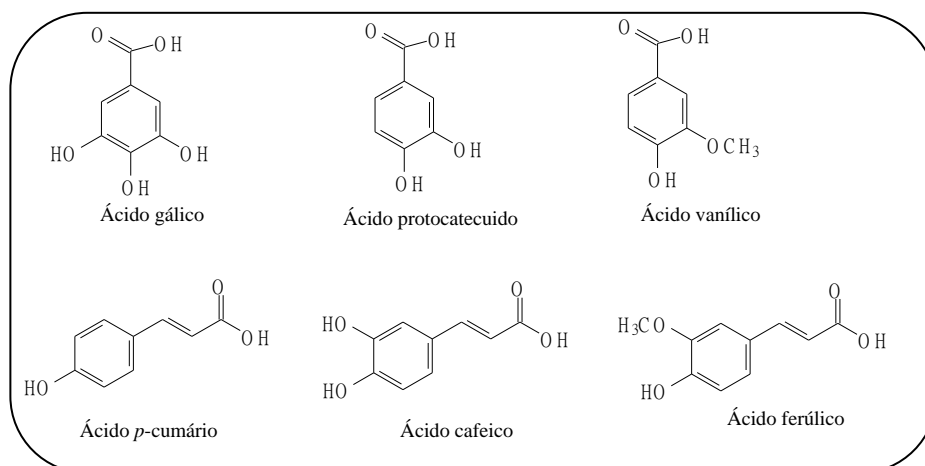


Figura 46. Exemplos de substâncias fenólicas.

O ácido ferúlico (ácido 4-hidroxi-3-methoxicinâmico) é um ácido fenólico derivado do ácido cinâmico, presente na parede celular das plantas. Como componente de um complexo lignocelulósico, confere rigidez à parede celular, pois se conecta entre os polissacarídeos e a lignina, além de ser precursor das unidades guaicílicas da lignina. O ácido ferúlico é encontrado em uma ampla variedade de plantas, cereais, gramíneas, sementes, flores, frutos, folhas. A parede celular de grãos de cereais e de algumas frutíferas, como a banana e o abacaxi, pode conter de 0,5 a 2% de extratos de ácido ferúlico, principalmente na forma esterificada ligado a polissacarídeos (KUMAR; PRUTHI, 2014).

Alguns dos derivados de ácidos fenólicos, como o ácido ferúlico, podem apresentar propriedades antioxidantes, anticancerígenas, anti-inflamatórias, antitrombóticas, antidiabéticas bem como podem ser usados no tratamento da doença de Alzheimer, pois reduz as neuroinflamações, na prevenção de doenças cardiovasculares e antienvhecimento, podem ser usados em protetores solares e em loções de pele. E como precursor da vanilina, tem sido estudado, visto tal substância também ser de interesse na indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia (MANCUSO; SANTANGELO, 2014).

Nas amostras de fibras expostas a 2 horas de oxidação por ozônio não foi possível detectar nenhuma substância por CLAE-DAD quando comparados aos padrões injetados, nem no extrato de acetato de etila, nem no extrato metanólico, indicando pouca alteração em relação ao tratamento da fibra sem ozonólise.

Para as fibras tratadas com ozônio por 4 horas e extraídas com metanol, foi identificado por CLAE-DAD o ácido protocatecuico quando analisado a 280 nm (Figura 47).

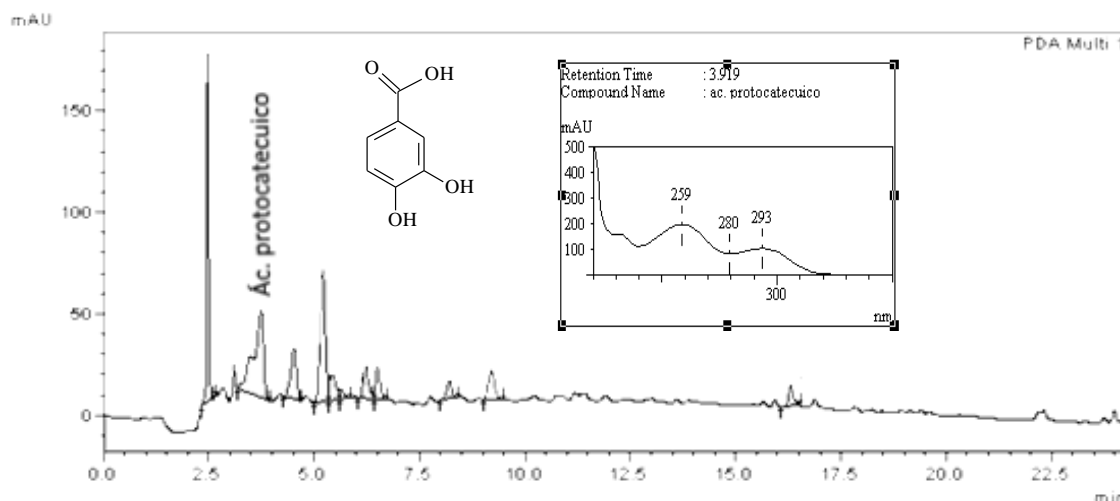


Figura 47. Cromatograma da fibra submetida a 4 horas de ozonólise extraída com metanol e analisado por CLAE-DAD em fase reversa a 280 nm.

Quando este extrato metanólico foi analisado à 340 nm, foi encontrado o 4-hidroxi-3-metoxi-cinamaldeído (Figura 48). Estas identificações foram realizadas através da comparação dos tempos de retenção e das curvas no ultravioleta das amostras com os padrões autênticos injetados. Nas amostras extraídas com acetato de etila não foi possível identificar nenhuma substância relacionada aos padrões analisados.

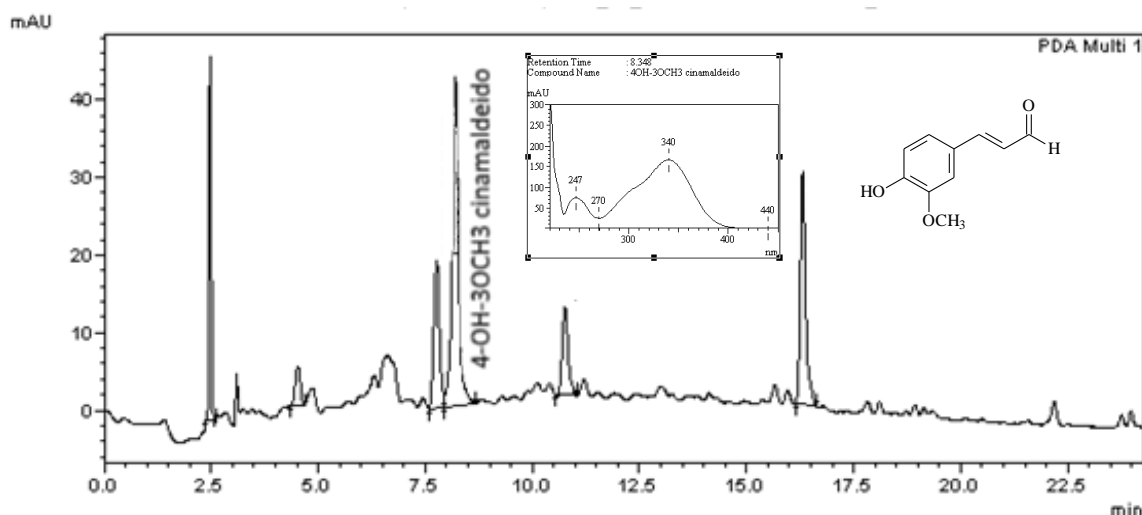


Figura 48. Cromatograma da fibra submetida a 4 horas de ozonólise extraída com metanol e analisada por CLAE-DAD em fase reversa e a curva no UV a 340 nm.

O ácido protocatecuico faz parte largamente da dieta dos seres humanos, pois está presente em alguns tipos de arroz, cebola, em alguns frutos, como ameixa, groselha, uvas, amêndoas e em mel. Tais ácidos têm sido reportados como antioxidantes, antibactericida, anticancerígeno, antidiabéticos, antiviral, anti-inflamatório, além de favorecer nos tratamentos de doenças cardíacas e neurológicas. O ácido protocatecuico isolado da flor de *Hibiscus* é usado na medicina oriental por possuir propriedades afrodisíacas, adstringentes, antisépticas, digestivas, diuréticas, sedativa e estomacal (MAHADEVAN; KAMBOJ; KAMBOJ, 2009).

Frutos de *Ficus* também são ricos em fenóis e flavonóides com características antioxidantes e são responsáveis pela prevenção de várias doenças neurodegenerativas e hepáticas. O óleo de açaí, obtido do fruto de uma palmeira (*Euterpe oleraceae*) é rico em ácido protocatecuico e polifenóis que, além de atividades antioxidantes e anti-inflamatórias, também é relatado como agentes cardio-protetores (KAKKAR; BAIS, 2014).

Para as fibras tratadas com ozonólise por 6 horas, também não foi possível identificar nenhum ácido fenólico quando comparado aos padrões que foram injetados.

Na amostra do parênquima sem oxidação, ou seja, no parênquima controle, extraída com metanol, foi possível identificar dois derivados de ácido benzóico, os ácidos protocatecuico e o *p*-hidroxibenzoico como as principais substâncias presentes no cromatograma analisado a 254nm (Figura 49).

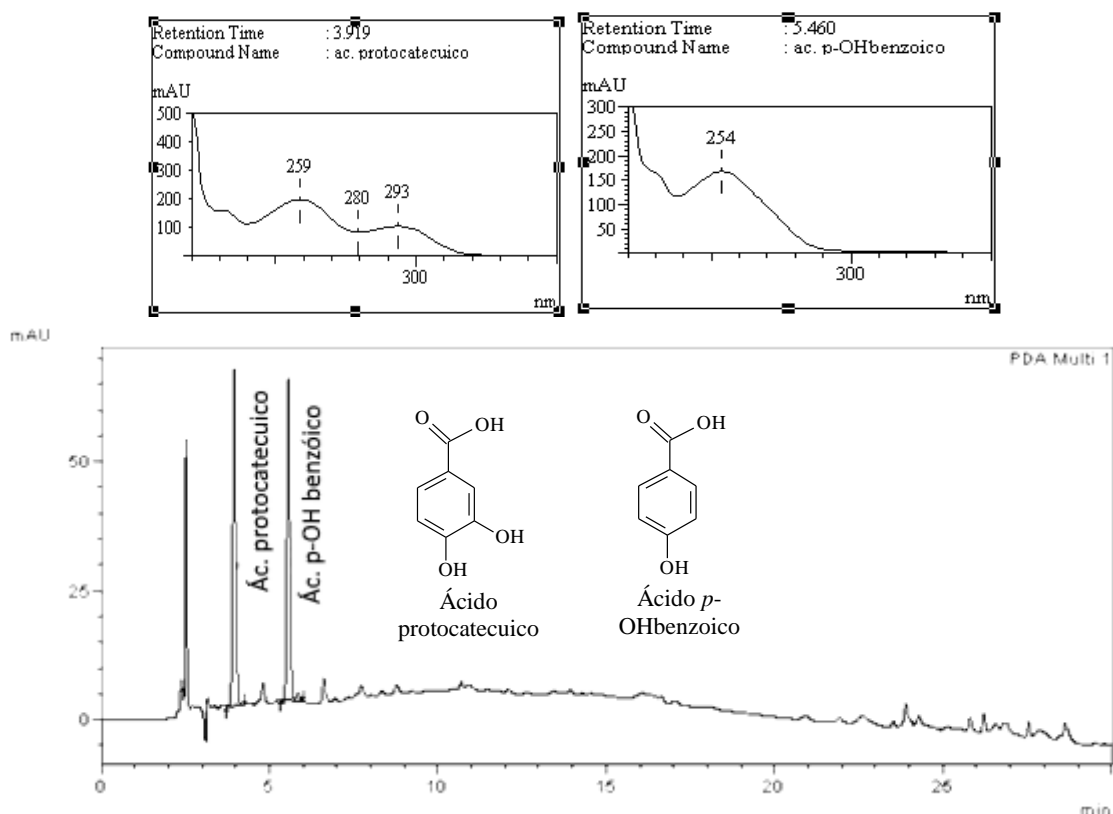


Figura 49. Cromatograma do parênquima (controle) extraído com metanol e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e as curvas no UV a 254 nm.

Nas amostras de parênquima expostas a 2 horas de oxidação por ozônio, foi possível observar também picos para os ácidos protocateuico e *p*-hidroxibenzoico nos extratos metanólicos (Figura 50) e em acetato de etila (Figura 51). Entretanto, no extrato metanólico os picos nos cromatogramas apresentaram áreas relativas menores quando comparado ao cromatograma do parênquima controle. Dentre os padrões analisados por CLAE-DAD para parênquima só foi possível identificar os ácidos derivados de benzoicos.

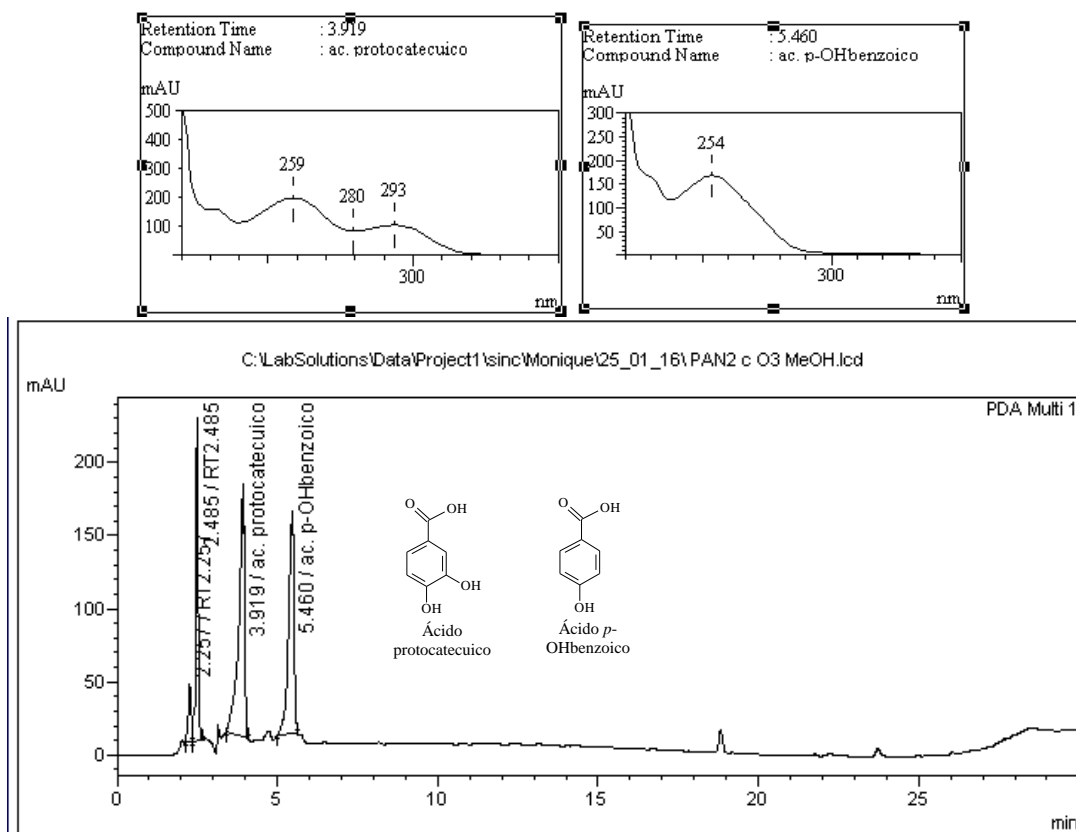


Figura 50. Cromatograma do parênquima submetido a 2 horas de ozonólise extraída com metanol e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e curvas no UV a 254 nm.

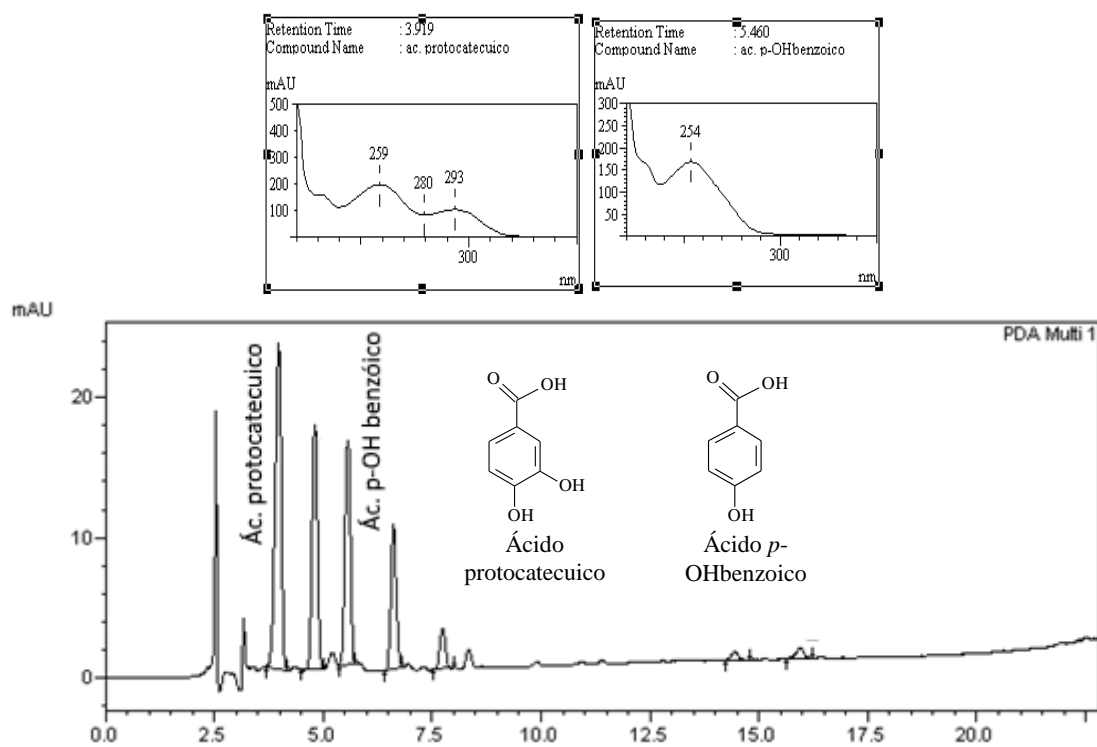


Figura 51. Cromatograma do parênquima submetido a 2 horas de ozonólise extraída com acetato de etila e analisado por CLAE-DAD e as curvas no UV a 280 nm.

Na Figura 52, no parênquima tratado por 4 horas com ozônio extraído com acetato e na Figura 51, parênquima extraído com metanol, identificaram-se a 280 nm, da mesma forma, os ácidos protocatecuico e *p*-hidroxibenzoico, sendo que em metanol, o ácido *p*-hidroxibenzoico apresentou-se como um pico menos intenso.

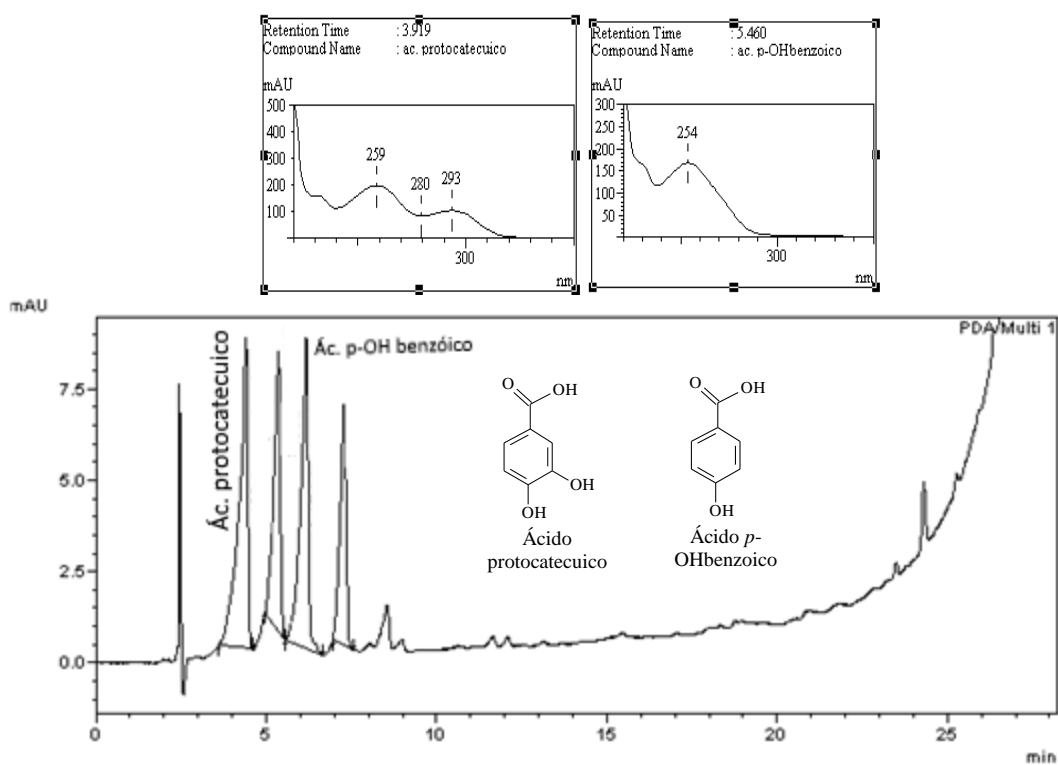
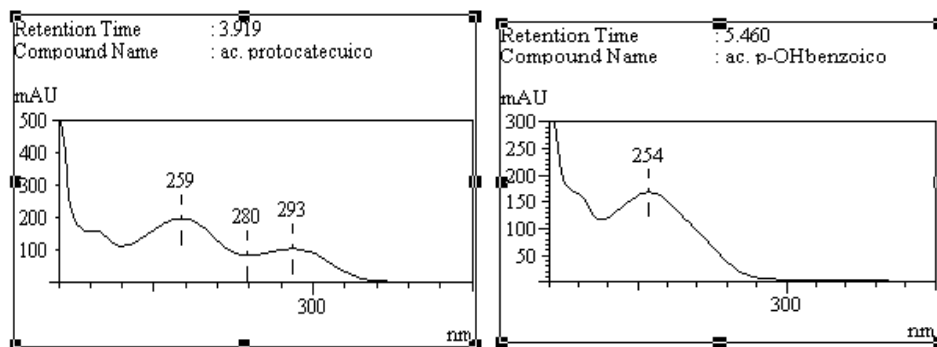


Figura 52. Cromatograma do parênquima submetido a 4 horas de ozonólise extraída com acetato de etila e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e as curvas no UV a 280 nm.



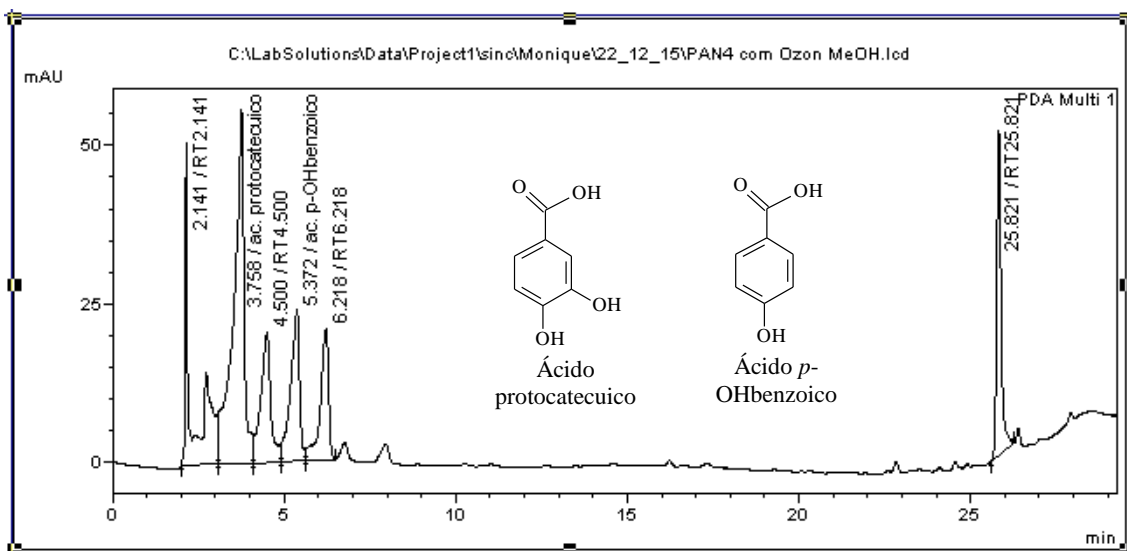


Figura 53. Cromatograma, do parênquima submetido a 4 horas de ozonólise extraída com metanol e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e as curvas no UV a 280 nm.

Nas amostras de parênquima expostas a 6 horas de oxidação por ozônio, a identificação dos ácidos benzoicos se deu da mesma forma que os tratamentos anteriores, existindo pouca alteração entre os tempos de exposição a ozonólise. A Figura 54 e 55 ilustram a identificação dos ácidos protocatecuico ($t_r=3,9$ min) e do *p*-hidroxibenzoico ($t_r= 5,4$ min) no extrato em acetato de etila e metanol, respectivamente.

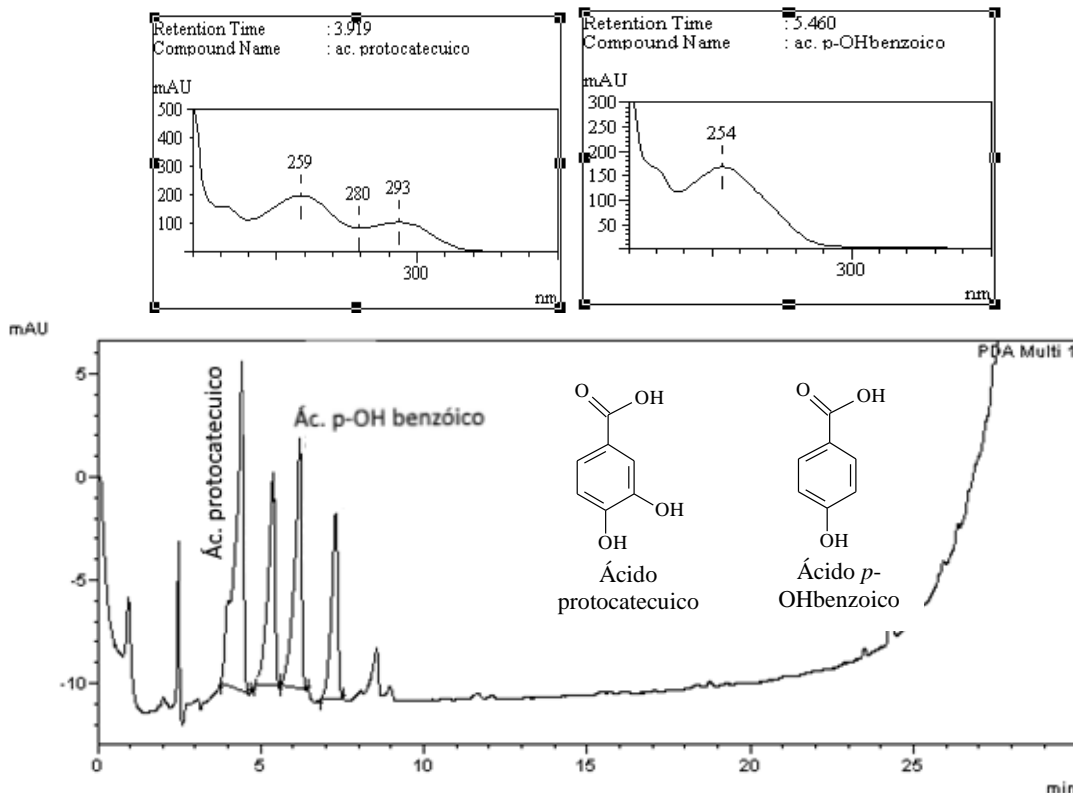


Figura 54. Cromatograma do parênquima submetido a 6 horas de ozonólise extraída com acetato de etila e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e curvas no UV a 280 nm.

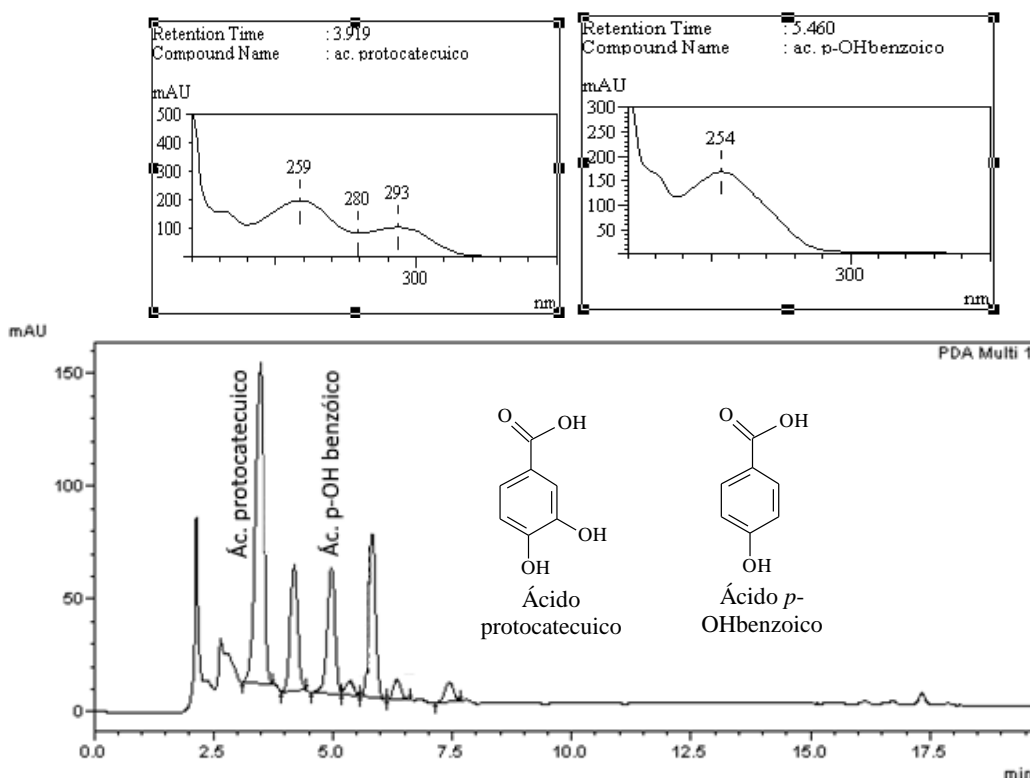


Figura 55. Cromatograma, do parênquima submetido a 6 horas de ozonólise extraída em metanol e analisado por CLAE-DAD em fase reversa e curvas no UV a 280 nm.

4.3.5 Avaliação da eficiência da oxidação por ozônio pela pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (PI-CG/EM)

Para analisar a eficiência da oxidação por ozônio em meio aquoso por PI-CG/EM foi considerado como base no cálculo da área do pico de cada substância, a quantificação da área total (soma de todos os picos) como 100%. A pirólise da fibra e do parênquima produziu compostos fenólicos derivados das unidades de ligninas H, G e S, além de derivados dos carboidratos. O resultado das análises foi sintetizado em cromatogramas e em tabelas com os nomes das substâncias identificadas e suas respectivas áreas de pico em porcentagem.

4.3.5.1 Fibra

4.3.5.1.1 Fibra original (Controle)

A Tabela 6 resume as substâncias identificadas a partir da pirólise para as amostras de fibra natural, ou seja, sem ozonólise.

Tabela 6. Caracterização das substâncias da fibra original do coco pela PI-CG/EM e respectivas áreas relativa (%). Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacólica (G); Lignina siringílica (S).

| Fibra | | | | |
|---------------|--|--------|-------------|--------|
| Sem ozonólise | | | | |
| Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem |
| 1 | Glycidol | 1,82 | 11,32 | |
| 2 | 1-penten-3-one | 4,01 | 0,46 | CA |
| 3 | Dihydro-4-hydroxy-2(3H) furanone | 4,45 | 1,38 | CA |
| 4 | Furfural | 6,41 | 2,59 | CA |
| 5 | 2-furamethanol | 7,19 | 0,63 | CA |
| 6 | 3-methyl-4-penten-2-one | 7,67 | 0,39 | CA |
| 7 | Furanone | 9,19 | 0,56 | CA |
| 8 | furfuryl alcohol | 9,50 | 0,71 | CA |
| 9 | 1,3-Cyclopentanedione | 9,76 | 1,46 | CA |
| 10 | Dihydro-2H-pyran-2,6(3H)-dione | 11,19 | 1,05 | CA |
| 11 | Phenol | 11,83 | 9,58 | H |
| 12 | 2H-pyran-2,6(3H)-dione | 12,22 | 0,42 | CA |
| 13 | 4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one | 12,57 | 4,45 | CA |
| 14 | Phenol, 2-methoxy | 15,37 | 0,82 | G |
| 15 | 2,4 (3H,5H)-furandione-3-methyl | 16,79 | 0,31 | CA |
| 16 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,61 | 0,95 | G |
| 17 | Benzaldehyde, 2-methyl | 19,51 | 0,47 | H |
| 18 | 2-furancarboxaldeyde, 5-(hydroxymethyl) | 19,79 | 1,50 | CA |
| 19 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 20,40 | 0,56 | CA |
| 20 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- | 21,09 | 1,50 | G |
| 21 | 1,6-Anhydro-b-D-galactose | 21,81 | 0,67 | CA |
| 22 | 2-methoxy-4-vinyphenol | 22,15 | 3,03 | G |
| 23 | ρ -hydroxyallylbenzene | 22,99 | 0,23 | H |
| 24 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,13 | 0,71 | S |
| 25 | Eugenol | 23,26 | 0,67 | G |
| 26 | 4-hydroxy-benzaldehyde | 23,55 | 0,16 | H |
| 27 | 2-propyl phenol | 23,81 | 0,37 | H |
| 28 | Vanillin | 24,47 | 1,21 | G |
| 29 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,60 | 0,46 | S |
| 30 | Phenol,2 methoxy-4-propyl | 25,94 | 1,08 | G |
| 31 | 6-methoxy-3-methylbenzofuran | 26,52 | 0,30 | CA |
| 32 | Ethanane, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,66 | 0,93 | G |

| | | | | |
|----|--|-------|-------------|----|
| 33 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,44 | 5,63 | CA |
| 34 | Benzoic acid, 3-hidroxy | 27,58 | 0,75 | H |
| 35 | 2-propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxypheny) | 27,67 | 1,15 | G |
| 36 | d-mannose | 28,15 | 0,57 | CA |
| 37 | Benzeneacetaldehyde, 2-methoxy-alpha,5-dimethyl | 28,37 | 0,30 | G |
| 38 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,53 | 2,28 | S |
| 39 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,79 | 0,49 | G |
| 40 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 29,06 | 0,45 | G |
| 41 | 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol | 29,34 | 0,84 | S |
| 42 | Benzaldehyde, 4-hidroxy-3,5-dimethoxy | 30,74 | 1,32 | S |
| 43 | 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl)allene (Ralph) | 31,03 | 0,44 | |
| 44 | 7-methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,18 | 0,45 | CA |
| 45 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,68 | 4,06 | S |
| 46 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,55 | 5,07 | G |
| 47 | Desaspidinol | 33,05 | 0,56 | S |
| 48 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,28 | 0,18 | S |
| 49 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,47 | 0,54 | S |

A contribuição mais importante do derivado da lignina ρ -hidroxifenil (H) determinado na amostra de fibra original de coco foi o fenol (11), equivalendo a 9,58% da área do cromatograma, dentro de um total de 48 substâncias identificadas (Tabela 6).

Os derivados mais significativos da lignina guaiacólica foram 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde (46); 2-methoxy-4-vinyphenol (22); phenol, 4-ethyl-2-methoxy (20); vanillin (28); phenol, 2-methoxy-4-methyl (16) e eugenol (25).

As substâncias que contribuíram mais significativamente como derivadas da lignina siringílica foram phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) (45); 3,5-dimethoxyacetophenone (38); benzaldehyde, 4-hidroxy-3,5-dimethoxy (42); 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol (41); phenol, 2,6-dimethoxy (24) e 3,5-dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde (49).

Os principais derivados dos carboidratos identificados foram 1,6 anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) (33); furfural (4); 4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one (13); dihydro-4-hydroxy-2(3H) furanone (3); 2-furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) (18) e dihydro-2H-pyran-2,6(3H)-dione (10).

A Figura 56 representa os principais derivados da fibra encontrados por PI-CG/EM de lignina ρ -hidroxifenila (H); lignina guaiacólica (G); lignina siringílica (S) e carboidratos (CA).

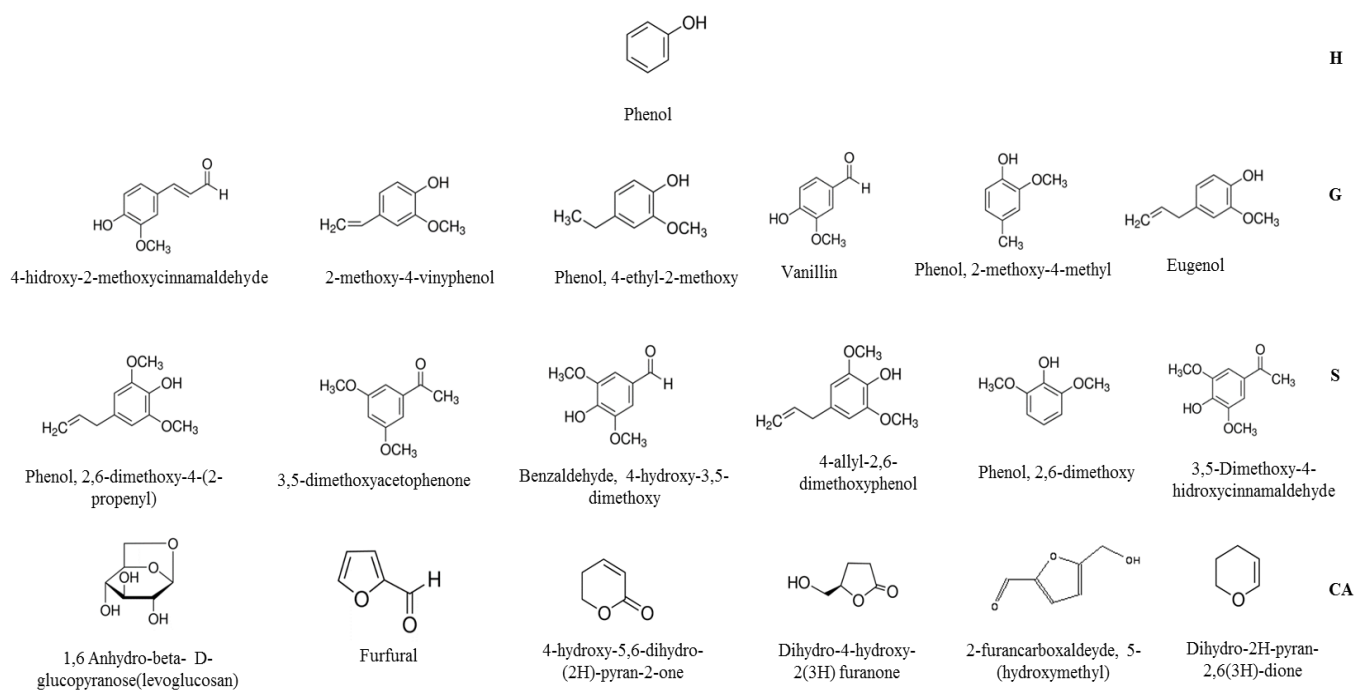


Figura 56. Principais estruturas dos derivados da lignina do tipo ρ -hidroxifenil (H), guaiacólica (G), siringólica (S) e carboidratos (CA) da fibra sem sofrer oxidação por ozônio.

4.3.5.1.2 Fibra oxidada por ozonólise - pH neutro

A Figura 57 representa os cromatogramas das amostras de fibras tratadas a pH 5 com ozônio em diferentes tempos de reações. Os cromatogramas apresentam-se com o mesmo padrão para os diferentes tempos.

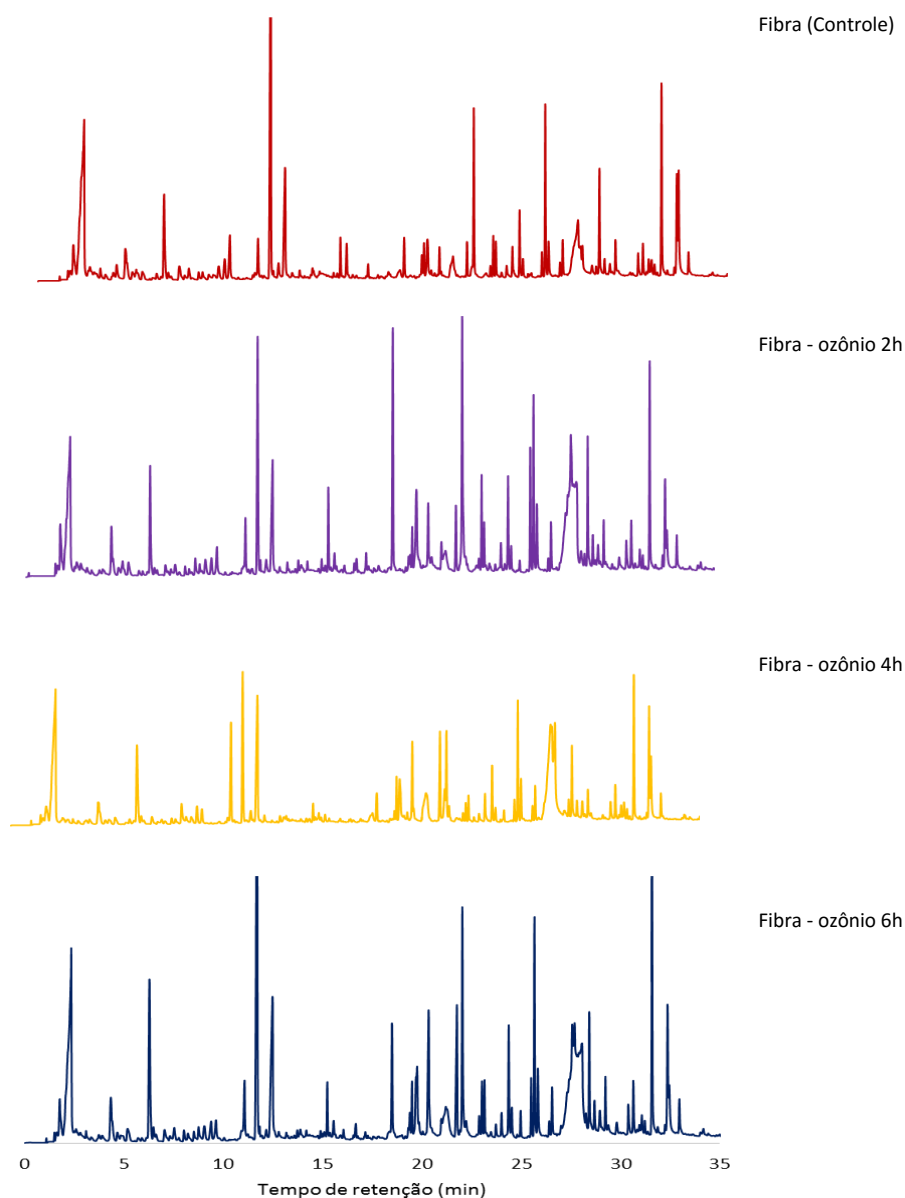


Figura 57. Cromatograma da PI-CG/EM da fibra antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 7.

A Tabela 7 resume as substâncias identificadas a partir da pirólise para as amostras de fibra oxidadas por ozônio por 2 horas a pH 5.

Tabela 7. Caracterização das substâncias da biomassa da fibra após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução neutra. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacífica (G); Lignina siringílica (S).

| Fibra | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------------------------------------|--------|---------|--------|------|---|--------|---------|--------|------|------------------------------------|--------|---------|--------|
| Neutro | | | | | | | | | | | | | | |
| 2h | | | | | 4h | | | | | 6h | | | | |
| Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem |
| 1 | Acetic acid | 2,22 | 7,91 | CA | 1 | Acetic acid | 2,30 | 9,18 | CA | 1 | Acetic acid | 2,279 | 11,11 | CA |
| 2 | 2(3H)-Furanone, 3-butylidihydro | 3,09 | 0,16 | CA | 2 | 2(3H) furanone, dihydro-4-hydroxy | 4,50 | 1,12 | CA | 2 | 2(3H) furanone, dihydro-4-hydroxy | 4,436 | 0,54 | CA |
| 3 | 2(3H) furanone, dihydro-4-hydroxy | 4,33 | 0,86 | CA | 3 | 2(5H)-Furanone | 5,32 | 0,31 | CA | 3 | 2(3H) furanone, dihydro-4-hydroxy | 4,453 | 0,41 | CA |
| 4 | Propylene Carbonate | 4,70 | 0,23 | CA | 4 | 3-Furaldehyde | 6,44 | 2,53 | CA | 4 | 2(5H)-Furanone | 5,293 | 0,26 | CA |
| 5 | 1,3-Dioxane-4,6-dione, 2,2-dimethyl | 4,90 | 0,47 | CA | 5 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 6,64 | 0,28 | CA | 5 | 3-Furaldehyde | 6,385 | 2,34 | CA |
| 6 | 2(5H)-Furanone | 5,20 | 0,37 | CA | 6 | 2-furamethanol | 7,19 | 0,30 | CA | 6 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 6,611 | 0,24 | CA |
| 7 | 3-Furaldehyde | 6,31 | 1,89 | CA | 7 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 8,20 | 0,35 | CA | 7 | 2-furamethanol | 7,153 | 0,28 | CA |
| 8 | 2-furamethanol | 7,07 | 0,25 | CA | 8 | 1,1'-Bicyclopenty-1,1'-diol | 8,70 | 0,75 | CA | 8 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 7,65 | 0,22 | CA |
| 9 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 7,36 | 0,42 | CA | 9 | Butanoic acid, 3-methyl-3-butenyl ester | 8,94 | 0,34 | CA | 9 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 8,143 | 0,40 | CA |
| 10 | 4-Penten-2-one,3-methyl | 7,58 | 0,10 | CA | 10 | 1-Penten-3-one | 9,19 | 0,37 | | 10 | 1,1'-Bicyclopenty-1,1'-diol | 8,66 | 0,69 | CA |
| 11 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 8,08 | 0,30 | CA | 11 | 2-furamethanol | 9,50 | 0,57 | CA | 11 | 2(5H)-Furanone | 9,152 | 0,40 | CA |
| 12 | 1,1'-Bicyclopenty-1,1'-diol | 8,60 | 0,40 | CA | 12 | 1,3-Cyclopentamedione | 9,73 | 0,52 | CA | 12 | 2-furamethanol | 9,435 | 0,55 | CA |
| 13 | 2-cyclohexen-1-one | 8,82 | 0,19 | CA | 13 | Butanedioic acid, cyclic hydrozide | 11,22 | 2,60 | | 13 | 1,3-Cyclopentamedione | 9,688 | 0,59 | CA |
| 14 | 2(5H)-Furanone | 9,11 | 0,47 | CA | 14 | Phosphonic acid, (ρ -hydroxyphenyl) | 11,82 | 3,93 | CA | 14 | Butanedioic acid, cyclic hydrozide | 11,165 | 2,14 | |
| 15 | 1,3-Cyclopentamedione | 9,71 | 0,72 | CA | 15 | 2H-pyran-2,6(3H)-dione | 12,23 | 0,33 | CA | 15 | Phenol | 11,775 | 5,05 | H |
| 16 | Butanedioic acid, cyclic hydrozide | 11,15 | 0,96 | | 16 | Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl | 12,57 | 5,31 | | 16 | 2H-pyran-2,6(3H)-dione | 12,171 | 0,45 | CA |
| 17 | Phenol | 11,77 | 4,42 | H | 17 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 12,92 | 0,20 | H | 17 | N-Butyl-tert-butylamine | 12,522 | 5,85 | |
| 18 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 11,92 | 0,11 | CA | 18 | Propane-1,1-diol diacetate | 13,71 | 0,18 | CA | 18 | 1,3-Dioxol-2-one,4,5-dimethoxy | 13,905 | 0,30 | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|---|-------|------|----|----|---|--------|------|----|
| 19 | 2H-pyran-2,6(3H)-dione | 12,21 | 0,29 | CA | 19 | d-mannose | 14,14 | 0,10 | | 19 | 1-Amino-2,6-dimethylpiperidine | 13,985 | 0,18 | CA |
| 20 | Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl | 12,54 | 3,04 | | 20 | Phenol, 4-methyl | 15,05 | 0,10 | CA | 20 | Phenol, 4-methyl | 15,018 | 0,12 | H |
| 21 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 13,28 | 0,20 | CA | 21 | Phenol, 2-methoxy- | 15,38 | 0,44 | G | 21 | Phenol, 2-methoxy- | 15,364 | 0,53 | G |
| 22 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 13,84 | 0,23 | CA | 22 | Levoglucosenone | 16,21 | 0,54 | CA | 22 | ρ-Dioxone-2,5 dimethanol | 15,654 | 0,35 | CA |
| 23 | Phenol, 2-methyl | 14,23 | 0,26 | H | 23 | 2,4 (3H,5H)-furandione-3-methyl | 16,77 | 0,14 | CA | 23 | 2,4 (3H,5H)-furandione-3-methyl | 16,744 | 0,51 | CA |
| 24 | Phenol, 4-methyl | 15,03 | 0,23 | H | 24 | Acetic acid, 4-oxocyclohexy ester | 18,42 | 0,40 | | 24 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,613 | 0,65 | G |
| 25 | 2,5-Furandicarboxaldehyde | 15,13 | 0,09 | CA | 25 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,64 | 0,84 | G | 25 | Acetic acid ethenyl ester | 19,628 | 0,85 | |
| 26 | Phenol, 2-methoxy- | 15,37 | 1,27 | G | 26 | Acetic acid ethenyl ester | 19,64 | 0,81 | | 26 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 20,408 | 0,89 | CA |
| 27 | Levoglucosenone | 16,17 | 0,62 | CA | 27 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) | 19,80 | 1,77 | CA | 27 | Acid acetic, 4-ococyclohexyl ester | 20,489 | 0,25 | |
| 28 | 1H-Imidazole-2-carboxyaldehyde | 16,68 | 0,15 | G | 28 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 20,44 | 1,76 | CA | 28 | 2-vivnyl-9-[beta-d-ribofuranosyl]hypoxanthine | 20,952 | 0,57 | CA |
| 29 | 2,4 (3H,5H)-furandione-3-methyl | 16,80 | 0,30 | CA | 29 | Acid acetic, 4-ococyclohexyl ester | 20,51 | 0,33 | | 29 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 21,797 | 1,06 | CA |
| 30 | 1H-Imidazole-2-carboxyaldehyde | 17,29 | 0,35 | | 30 | dl-Arabinose | 21,14 | 2,98 | CA | 30 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,147 | 2,25 | G |
| 31 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,65 | 4,01 | G | 31 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 21,58 | 0,12 | CA | 31 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,137 | 0,40 | S |
| 32 | 2(3H)-Furanone, 3-acetyldihydro | 19,64 | 0,62 | CA | 32 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 21,85 | 1,94 | CA | 32 | Eugenol | 23,281 | 0,58 | G |
| 33 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) | 19,85 | 2,45 | CA | 33 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,17 | 1,84 | G | 33 | Benzaldehyde, 4-hydroxy | 23,538 | 0,18 | |
| 34 | Alpha-D-glucopyranose, beta-D-galactopyranosyl | 20,45 | 1,13 | CA | 34 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,16 | 0,38 | G | 34 | Phenol, 2-propyl | 23,809 | 0,35 | H |
| 35 | Cyclohexanone, 2-acetyl | 20,61 | 0,53 | | 35 | Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl) | 23,30 | 0,49 | S | 35 | 1,2-Cyclopentanediol,3-methyl | 24,113 | 1,27 | CA |
| 36 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 21,12 | 0,55 | G | 36 | 4-Hydroxybenzamide | 23,57 | 0,18 | | 36 | Vanillin | 24,478 | 1,26 | G |
| 37 | Guanosine | 21,33 | 1,20 | CA | 37 | Phenol, 2-propyl | 23,83 | 0,24 | H | 37 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,655 | 0,36 | G |
| 38 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 21,86 | 1,00 | CA | 38 | 1,2-Cyclopentanediol,3-methyl | 24,15 | 0,70 | CA | 38 | beta-d-Lyxofuranoside, methyl, triacetate | 25,083 | 0,12 | CA |
| 39 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,18 | 5,11 | G | 39 | Vanillin | 24,50 | 1,13 | G | 39 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,614 | 0,33 | S |
| 40 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,17 | 1,14 | S | 40 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,67 | 0,38 | G | 40 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,788 | 2,22 | G |
| 41 | Eugenol | 23,30 | 0,58 | G | 41 | beta-d-Lyxofuranoside, methyl, triacetate | 25,11 | 0,23 | CA | 41 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,986 | 0,92 | G |
| 42 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 23,57 | 0,25 | G | 42 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,64 | 0,39 | S | 42 | 6-methoxy-3-methylbenzofuran | 26,54 | 0,38 | CA |
| 43 | Phenol, 4-propyl | 23,86 | 0,15 | H | 43 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,81 | 1,98 | G | 43 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,671 | 0,82 | G |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|-------|------|----|----|---|-------|------|----|----|---|--------|------|----|
| 44 | Vanillin | 24,51 | 1,52 | G | 44 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,97 | 0,88 | G | 44 | 1,6 Anhydro-beta- D- glucopyranose(levoglucosan) | 27,296 | 4,15 | CA |
| 45 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,67 | 0,43 | G | 45 | 6-methoxy-3-methybenzofuran | 26,56 | 0,33 | CA | 45 | Benzoic acid, 3-hydroxy | 27,618 | 7,82 | H |
| 46 | beta-d-Lyxofuranoside, methyl, triacetate | 25,11 | 0,18 | CA | 46 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,69 | 0,70 | G | 46 | Benzeneacetaldehyde,2-methoxy-alpha,5-dimethoxyl | 28,365 | 0,58 | G |
| 47 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,64 | 1,64 | S | 47 | 1,6 Anhydro-beta- D- glucopyranose(levoglucosan) | 27,48 | 7,88 | CA | 47 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,527 | 1,78 | S |
| 48 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,97 | 3,60 | G | 48 | Benzoic acid, 3-hydroxy | 27,70 | 5,11 | H | 48 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,786 | 0,54 | G |
| 49 | 6-methoxy-3-methybenzofuran | 26,55 | 0,22 | CA | 49 | Benzeneacetaldehyde,2-methoxy-alpha,5-dimethoxyl | 28,40 | 0,56 | G | 49 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 29,058 | 0,73 | G |
| 50 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,71 | 0,85 | G | 50 | Ethanone, 1-(3,4-dimethoxyphenyl) | 28,56 | 1,81 | S | 50 | 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol | 29,342 | 0,87 | S |
| 51 | 1,6 Anhydro-beta- D- glucopyranose(levoglucosan) | 27,45 | 2,81 | CA | 51 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,82 | 0,63 | G | 51 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,499 | 0,62 | S |
| 52 | 2-propanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxypheny) | 27,70 | 5,52 | G | 52 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 29,09 | 0,64 | G | 52 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,735 | 0,76 | S |
| 53 | 1,6 Anhydro-beta- D- glucopyranose(levoglucosan) | 27,99 | 3,52 | CA | 53 | 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol | 29,37 | 0,64 | S | 53 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 31,039 | 0,55 | G |
| 54 | 1,6 Anhydro-beta- D- glucopyranose(levoglucosan) | 28,23 | 0,75 | CA | 54 | Cyclopropanetetradecanoic acid, 2-octyl, methyl ester | 30,16 | 0,22 | | 54 | 7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,185 | 0,57 | CA |
| 55 | Benzeneacetaldehyde,2-methoxy-alpha,5-dimethoxyl | 28,40 | 0,39 | G | 55 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,53 | 0,54 | S | 55 | 5,6-Dimethoxy-1-indanone | 31,341 | 0,31 | CA |
| 56 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,56 | 2,04 | S | 56 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,78 | 0,82 | S | 56 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,692 | 3,55 | S |
| 57 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,82 | 0,63 | G | 57 | 2-Propenoic acid, 3-phenyl | 30,96 | 0,20 | G | 57 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,457 | 2,91 | G |
| 58 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 29,09 | 0,60 | G | 58 | 6-methoxy-3-methybenzofuran | 31,07 | 0,37 | CA | 58 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 32,553 | 3,28 | G |
| 59 | 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol | 29,38 | 0,71 | S | 59 | 5,6-Dimethoxy-1-indanone | 31,21 | 0,80 | CA | 59 | Desaspidinol | 33,049 | 0,59 | S |
| 60 | d-mannose | 29,81 | 0,18 | CA | 60 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,71 | 3,23 | S | 60 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,473 | 0,94 | S |
| 61 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,53 | 0,61 | S | 61 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,49 | 2,21 | G | | | | | |
| 62 | 5,6-Dimethoxy-1-indanone | 31,37 | 0,25 | CA | 62 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 32,59 | 1,77 | G | | | | | |
| 63 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,72 | 3,11 | S | 63 | Desaspidinol | 33,09 | 0,58 | S | | | | | |
| 64 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,38 | 0,15 | S | 64 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,51 | 0,75 | S | | | | | |
| 65 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,49 | 1,48 | G | | | | | | | | | | |
| 66 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 32,59 | 0,95 | G | | | | | | | | | | |
| 67 | Desaspidinol | 33,09 | 0,66 | S | | | | | | | | | | |
| 68 | Trimethoxyamphetamine, 2,3,5 | 34,17 | 0,09 | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|----|---|-------|------|---|--|--|--|--|
| 69 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,31 | 0,18 | S | | | | |
| 70 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde | 37,49 | 0,31 | S | | | | |

Observou-se na Tabela 7 que o número de substâncias identificadas das fibras do fruto de coco tratado com ozonólise, aumentaram em relação à fibra natural, indicando que a reação em ozônio e a pirólise em alta temperatura expõem a biomassa de tal forma, que permite a quebra de um complexo maior em monômeros passíveis de identificação, embora a área relativa de algumas substâncias tenha diminuído.

4.3.5.1.3 Fibra oxidada por ozonólise - pH ácido

A Figura 58 representa os cromatogramas das amostras tratadas a pH 3 com ozônio em diferentes tempos.

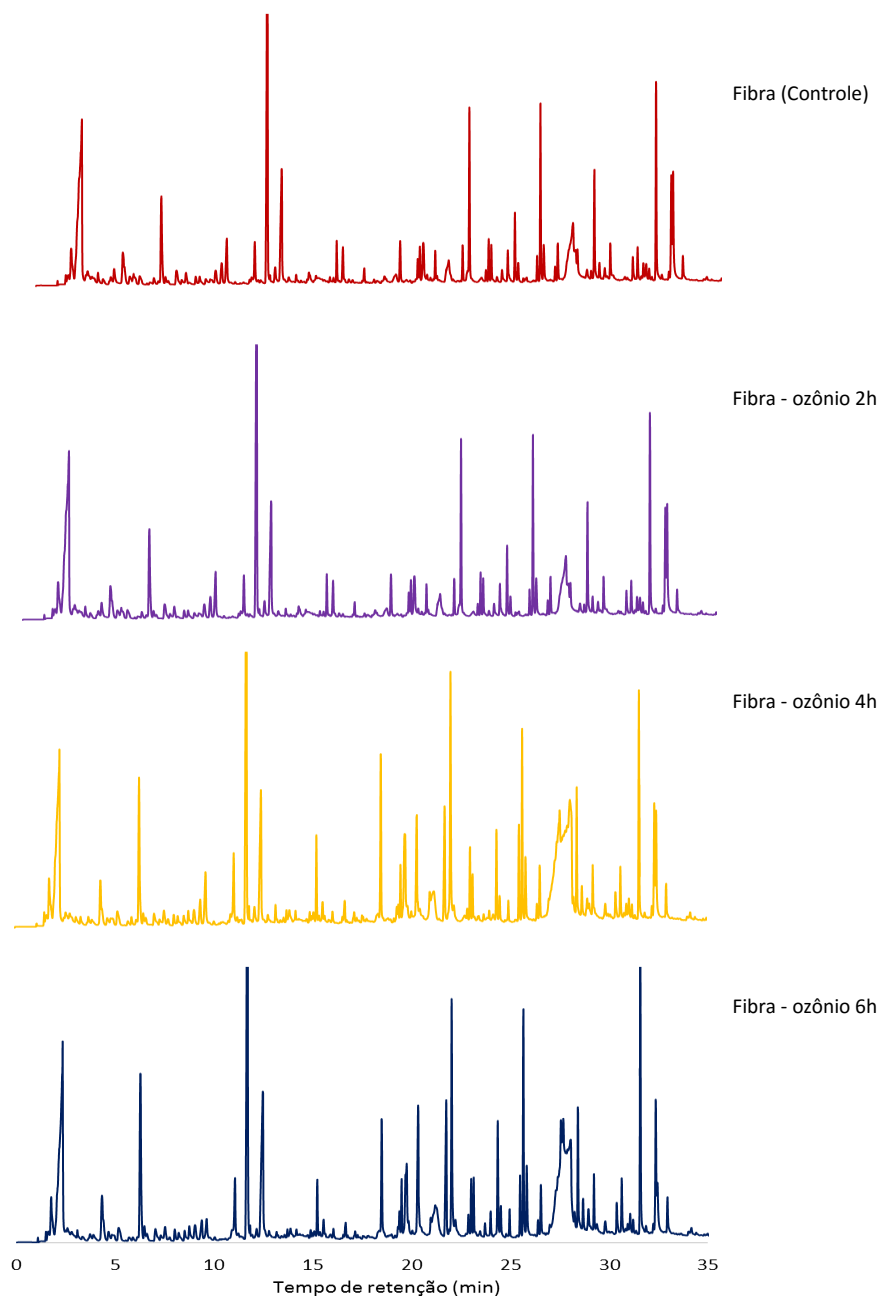


Figura 58. Cromatograma da PI-CG/EM da fibra antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 8.

Tabela 8. Caracterização das substâncias da biomassa da fibra após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa (%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução ácida. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacilica (G); Lignina siringilica (S).

| Fibra | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|--|--------|---------|--------|------|--|--------|---------|--------|------|--|--------|---------|--------|
| Ácido | | | | | | | | | | | | | | |
| 2h | | | | | 4h | | | | | 6h | | | | |
| Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem |
| 1 | Acetic acid | 2,37 | 4,95 | CA | 1 | Acetic acid | 2,29 | 6,94 | CA | 1 | Acetic acid | 2,351 | 9,08 | CA |
| 2 | 2(3H) furanone, dihydro-4-hydroxy | 4,42 | 0,94 | CA | 2 | Vinyl butyrate | 2,59 | 0,15 | | 2 | Methoxyacetic acid, pentyl ester | 2,586 | 0,02 | |
| 3 | 2(5H)-Furanone | 5,26 | 0,39 | CA | 3 | 2(3H)-Furanone, 3-butyldihydro | 3,10 | 0,15 | CA | 3 | 2(3H)-Furanone, 3-butyldihydro | 4,337 | 1,25 | CA |
| 4 | 3-Furaldehyde | 6,37 | 2,47 | CA | 4 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 3,34 | 0,13 | CA | 4 | Acetic anhydride | 4,838 | 0,11 | |
| 5 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 6,56 | 0,14 | CA | 5 | 2-Propenoic acid, 2-methyl-,oxiranylmethyl ester | 3,74 | 0,18 | | 5 | Acetic anhydride | 4,932 | 0,16 | |
| 6 | 2-furamethanol | 7,12 | 0,21 | CA | 6 | 2(3H) furanone, dihydro-4-hydroxy | 4,37 | 0,75 | CA | 6 | 2(5H)-Furanone | 5,182 | 0,43 | CA |
| 7 | 2(5H)-Furanone, 5-methyl | 7,61 | 0,27 | CA | 7 | propylene carbonate | 4,70 | 0,18 | | 7 | Furfural | 6,294 | 3,26 | CA |
| 8 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 8,10 | 0,12 | CA | 8 | Acetic anhydride | 4,98 | 0,08 | | 8 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 6,489 | 0,21 | CA |
| 9 | 2H-Pyran-2-one, 5,6-dihydro | 8,83 | 0,13 | CA | 9 | 2(5H)-Furanone | 5,22 | 0,40 | CA | 9 | 2-furamethanol | 7,048 | 0,36 | CA |
| 10 | 2(5H)-Furanone | 9,15 | 0,38 | CA | 10 | Furfural | 6,32 | 2,49 | CA | 10 | 4-Penten-2-one,3-methyl | 7,538 | 0,34 | |
| 11 | 2H-Pyrrol-2-one,1,5-dihydro-1-methyl | 9,50 | 0,40 | | 11 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 6,52 | 0,16 | CA | 11 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 8,021 | 0,20 | CA |
| 12 | 1,3-Cyclopentanedione | 9,74 | 0,81 | CA | 12 | 2-furamethanol | 7,07 | 0,30 | CA | 12 | 2H-Pyran-2-one, 5,6-dihydro | 8,757 | 0,35 | CA |
| 13 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl | 11,04 | 11,21 | CA | 13 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 7,58 | 0,34 | CA | 13 | 2(5H)-Furanone | 9,057 | 0,44 | CA |
| 14 | Butanedioc acid, cyclic hydrozide | 11,16 | 1,01 | | 14 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 8,06 | 0,17 | CA | 14 | 2H-Pyrrol-2-one, 1,5-dydro-1-methyl | 9,389 | 0,49 | CA |
| 15 | Phosphonic acid, (ρ -hydroxyfenyl) | 11,79 | 5,64 | CA | 15 | 1H-Pyrzole | 8,81 | 0,22 | | 15 | 2-Cyclopenten-1-one,2-hydroxy | 9,644 | 0,53 | CA |
| 16 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 12,26 | 0,19 | CA | 16 | 2(5H)-Furanone | 9,09 | 0,39 | CA | 16 | Butanedioc acid, cyclic hydrozide | 11,063 | 1,10 | |
| 17 | Piperidine,1,3-dimethyl | 12,88 | 0,10 | | 17 | 2-furamethanol | 9,41 | 0,51 | CA | 17 | Phosphonic acid, (ρ -hydroxyfenyl) | 11,698 | 7,98 | H |
| 18 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 13,26 | 0,23 | CA | 18 | 1,3-Cyclopentanedione | 9,68 | 1,27 | | 18 | Butanedioc acid, dimethyl ester | 12,477 | 5,60 | |
| 19 | 1,3-Cyclopentanedione, 4-methyl | 13,33 | 0,12 | CA | 19 | Butanedioc acid, cyclic hydrozide | 11,11 | 1,15 | | 19 | 7-Tridecanone | 13,871 | 0,21 | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|---|-------|------|----|----|--|--------|------|----|
| 20 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 13,81 | 0,24 | CA | 20 | Phenol | 11,76 | 7,11 | H | 20 | Phenol, 2-methyl | 14,187 | 0,12 | H |
| 21 | 7-Tridecanone | 13,96 | 0,25 | | 21 | 2-cyclohexene-1,4-dione | 11,89 | 0,09 | CA | 21 | Phenol, 4-methyl | 14,892 | 0,08 | H |
| 22 | Phenol, 2-methyl | 14,26 | 0,26 | H | 22 | 2H-pyran-2,6(3H)-dione Oxazolidine, 2,2-diethyl-3- | 12,15 | 0,27 | CA | 22 | Phenol, 2-methoxy- | 15,242 | 0,71 | G |
| 23 | Phenol, 4-methyl | 14,99 | 0,24 | H | 23 | methyl 1,2-Cyclopentanedione, 3- | 12,49 | 3,02 | | 23 | 1,3-butanediol, diacetate | 15,545 | 0,36 | |
| 24 | 2,5-Furandicarboxaldehyde | 15,07 | 0,12 | CA | 24 | methyl | 13,22 | 0,27 | CA | 24 | Levoglucosenone 2,4 (3H,5H)-furandione-3- | 16,052 | 0,17 | CA |
| 25 | Phenol, 2-methoxy- | 15,31 | 1,26 | G | 25 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 13,79 | 0,19 | CA | 25 | methyl | 16,677 | 0,27 | CA |
| 26 | 1,4-Dioxane-2,6-dimethanol | 15,65 | 0,30 | CA | 26 | 7-Tridecanone | 13,94 | 0,36 | | 26 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 17,152 | 0,15 | CA |
| 27 | Levoglucosenone | 16,13 | 0,25 | CA | 27 | Phenol, 2-methyl | 14,24 | 0,19 | H | 27 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,492 | 1,83 | G |
| 28 | 1H-Imidazole-2-carboxyaldehyde | 16,62 | 0,11 | | 28 | Phenol, 4-methyl | 14,96 | 0,16 | H | 28 | Benzaldehyde, 2-methyl | 19,396 | 0,33 | H |
| 29 | 2,4 (3H,5H)-furandione-3-methyl | 16,78 | 0,39 | CA | 29 | Phenol, 2-methoxy- | 15,29 | 0,94 | G | 29 | 2-pentanone, 3-ethyl 2-Furancarboxaldehyde, 5- | 19,509 | 0,67 | |
| 30 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 17,23 | 0,29 | CA | 30 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 17,20 | 0,20 | CA | 30 | (hydroxymethyl) Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 19,766 | 1,37 | CA |
| 31 | 7-octene-2,4-dione | 17,36 | 0,11 | | 31 | 7-octene-2,4-dione | 17,33 | 0,10 | | 31 | methyl, 3-acetate | 20,341 | 2,46 | CA |
| 32 | Benzaldehyde, 2-methyl 2(3H)-Furanone, dihydro-4- | 17,45 | 0,12 | H | 32 | Benzaldehyde, 2-methyl | 17,46 | 0,05 | H | 32 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy 2-vivnyl-9-[beta-d- | 20,984 | 0,32 | G |
| 33 | methyl | 17,63 | 0,12 | CA | 33 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,55 | 2,26 | G | 33 | ribofuranosyl]hypoxanthine | 21,208 | 1,20 | CA |
| 34 | Oxepane | 17,69 | 0,17 | | 34 | 2,3 Butanedione 2-Furancarboxaldehyde, 5- | 19,55 | 0,61 | | 34 | 2-vivnyl-9-[beta-d- | 21,257 | 0,97 | CA |
| 35 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,57 | 3,84 | G | 35 | (hydroxymethyl) Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 19,78 | 0,87 | CA | 35 | ribofuranosyl]hypoxanthine | 21,767 | 2,19 | |
| 36 | Benzofuran, 2,3-dihydro | 19,45 | 0,51 | CA | 36 | 3-acetate | 20,38 | 1,56 | CA | 36 | 4-decanol | 21,767 | 2,19 | |
| 37 | 2(3H)-Furanone, 3-acetyldihydro 2-Furancarboxaldehyde, 5- | 19,57 | 0,57 | CA | 37 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy 2-vivnyl-9-[beta-d- | 21,03 | 0,57 | G | 37 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,037 | 3,25 | G |
| 38 | (hydroxymethyl) | 19,87 | 2,60 | CA | 38 | ribofuranosyl]hypoxanthine Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 21,24 | 0,99 | CA | 37 | Vitamin d3 | 22,217 | 0,12 | |
| 39 | D-glucose, 4-O-alpha-D- glucopyranosyl Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 20,11 | 0,24 | CA | 39 | 3-acetate | 21,80 | 1,62 | CA | 38 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,029 | 0,62 | S |
| 40 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 20,42 | 1,57 | CA | 40 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,08 | 3,41 | G | 39 | Eugenol | 23,158 | 0,68 | G |
| 41 | 3-acetate | 20,58 | 0,43 | CA | 41 | Vitamin d3 | 22,25 | 0,11 | CA | 40 | Phenol, 2-propyl 1,3 diethoxy-2 | 23,712 | 0,22 | H |
| 42 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 21,02 | 0,45 | G | 42 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,07 | 0,80 | S | 41 | methylenepropane | 24,003 | 0,36 | |
| 43 | Guanosine 2-vivnyl-9-[beta-d- | 21,35 | 0,95 | CA | 43 | Eugenol | 23,20 | 0,49 | G | 42 | Vanillin Phenol, 2-methoxy-4-(1- | 24,375 | 1,42 | G |
| 44 | ribofuranosyl]hypoxanthine Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 21,43 | 0,99 | | 44 | Phenol, 2-propyl 1,3 diethoxy-2 | 23,76 | 0,11 | H | 43 | propenyl) beta-d-Lyxofuranoside, methyl, triacetate | 24,534 | 0,49 | G |
| 45 | 3-acetate | 21,83 | 1,43 | CA | 45 | methylenepropane | 24,03 | 0,17 | | 44 | methyl, triacetate | 24,979 | 0,30 | CA |
| | | | | | | | | | | 45 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,501 | 0,66 | S |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|--|-------|------|----|----|---|--------|------|----|
| 46 | 5-Acetoxymethyl-2-furaldehyde | 21,96 | 0,14 | CA | 46 | d-mannose | 24,23 | 0,20 | CA | 46 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,678 | 2,58 | G |
| 47 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,09 | 2,49 | G | 47 | Vanillin | 24,40 | 1,07 | G | 47 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,837 | 1,23 | G |
| 48 | Vitamin d3 | 22,23 | 1,62 | | 48 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,56 | 0,42 | G | 48 | 6-methoxy-3-methylbenzofuran | 26,414 | 0,24 | CA |
| 49 | Vitamin d3 | 22,50 | 0,25 | | 49 | beta-d-Lyxofuranoside, methyl, triacetate | 25,01 | 0,26 | CA | 49 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,556 | 0,89 | G |
| 50 | Phenol, 4-(2-propenyl) | 22,93 | 0,27 | G | 50 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,55 | 1,01 | S | 50 | 3,4-Dimethoxy-dl-phenylalanine | 27,001 | 0,24 | S |
| 51 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,08 | 0,94 | S | 51 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,71 | 1,90 | G | 51 | Vitamin d3 | 27,311 | 1,90 | |
| 52 | Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)benzenemethanol, 3-hydroxy-5-methoxy | 23,20 | 0,65 | G | 52 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,87 | 1,07 | G | 52 | 2-propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) | 27,568 | 3,28 | G |
| 53 | | 23,30 | 0,20 | S | 53 | 6-methoxy-3-methylbenzofuran | 26,45 | 0,25 | CA | 53 | 3-Pyridinecarboxylic acid, 6-amino | 27,679 | 4,24 | |
| 54 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 23,46 | 0,19 | G | 54 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,59 | 0,90 | G | 54 | Vitamin d3 | 28,057 | 3,87 | |
| 55 | 1-propanone, 1-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl | 23,54 | 0,25 | H | 55 | 1,2-Dimethoxy-4-n propylbenzene | 27,06 | 0,47 | G | 55 | Benzeneacetaldehyde, 2-methoxy-alpha, 5-dimethoxy | 28,262 | 0,51 | |
| 56 | Phenol, 2-propyl | 23,80 | 0,23 | H | 56 | Vitamin d3 | 27,46 | 1,98 | CA | 56 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,426 | 1,92 | S |
| 57 | 1,7-Dioxaspiron[5.5]undec-2-ene | 24,06 | 0,34 | | 57 | 2-propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) | 27,60 | 1,96 | G | 57 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,698 | 0,64 | G |
| 58 | Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy | 24,43 | 1,31 | G | 58 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,79 | 0,70 | CA | 58 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 28,971 | 0,59 | G |
| 59 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,58 | 0,61 | G | 59 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,89 | 1,86 | CA | 59 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,246 | 0,77 | S |
| 60 | beta-d-Lyxofuranoside, methyl, triacetate | 25,02 | 0,23 | CA | 60 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 28,00 | 1,94 | CA | 60 | 2(3h)-Benzofuranone, hexahydro-4, 4,7 a-rimethyl | 29,392 | 0,37 | CA |
| 61 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,63 | 1,23 | S | 61 | Vitamin d3 | 28,12 | 5,24 | | 61 | D-mannose | 29,82 | 0,37 | CA |
| 62 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,71 | 2,06 | G | 62 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,47 | 1,70 | S | 62 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,406 | 0,59 | S |
| 63 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,89 | 1,41 | G | 63 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,74 | 0,62 | G | 63 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,645 | 0,86 | S |
| 64 | 6-methoxy-3-methylbenzofuran | 26,45 | 0,26 | CA | 64 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 29,00 | 0,47 | G | 64 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,077 | 0,40 | CA |
| 65 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,60 | 0,77 | G | 65 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,27 | 0,68 | S | 65 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,587 | 3,71 | S |
| 66 | 1,2-Dimethoxy-4-n propylbenzene | 27,05 | 0,26 | G | 66 | 2(3h)-Benzofuranone, hexahydro-4, 4,7 a-rimethyl | 29,43 | 0,39 | CA | 66 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,368 | 1,93 | G |
| 67 | Benzoic acid, 4-hidroxy-3-methoxy, methyl ester | 27,34 | 0,88 | G | 67 | Vitamin d3 | 30,05 | 0,17 | | 67 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 32,463 | 1,02 | G |
| 68 | 5-tert-butylpyrogallol | 27,46 | 0,75 | | 68 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,43 | 0,53 | S | 68 | Desaspidinol | 32,97 | 0,67 | S |
| 69 | 2-propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) | 27,62 | 2,07 | G | 69 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,69 | 0,74 | S | 69 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,183 | 0,18 | S |
| 70 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 28,20 | 2,41 | CA | 70 | 2-propenoic acid, 3-phenyl | 30,87 | 0,18 | H | 70 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,37 | 0,36 | S |

| | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|---|-------|------|----|
| 71 | Vitamin d3 | 28,31 | 1,59 | | 71 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 30,98 | 0,27 | H |
| 72 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,47 | 3,45 | S | 72 | 7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,11 | 0,42 | CA |
| 73 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,74 | 0,71 | G | 73 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,27 | 0,26 | CA |
| 74 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 29,00 | 0,22 | G | 74 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,62 | 2,99 | S |
| 75 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,27 | 0,71 | S | 75 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,27 | 0,11 | S |
| 76 | 2(3h)-Benzofuranone, hexahydro-4, 4,7 a-rimethyl | 29,43 | 0,58 | CA | 76 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,40 | 1,43 | G |
| 77 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,43 | 0,66 | S | 77 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 32,49 | 1,95 | G |
| 78 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,69 | 0,75 | S | 78 | Desaspidinol | 33,00 | 1,02 | S |
| 79 | Naphthalenol, 3-methoxy | 30,85 | 0,11 | | 79 | 5-tert-butylpyrogallol | 34,07 | 0,11 | |
| 80 | p-Hydroxycinnamic acid, ethyl ester | 30,90 | 0,16 | H | 80 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,21 | 0,20 | S |
| 81 | 7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,11 | 0,44 | CA | 81 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,40 | 0,35 | S |
| 82 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,62 | 2,94 | S | | | | | |
| 83 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,40 | 1,31 | G | | | | | |
| 84 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 32,49 | 0,97 | G | | | | | |
| 88 | Desaspidinol | 32,99 | 0,72 | S | | | | | |
| 86 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,20 | 0,28 | S | | | | | |
| 87 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,38 | 0,28 | S | | | | | |

4.3.5.1.4 Fibra oxidada por ozonólise - pH básico

A Figura 59 representa os cromatogramas das amostras tratadas a pH 8 com ozônio em diferentes tempos.

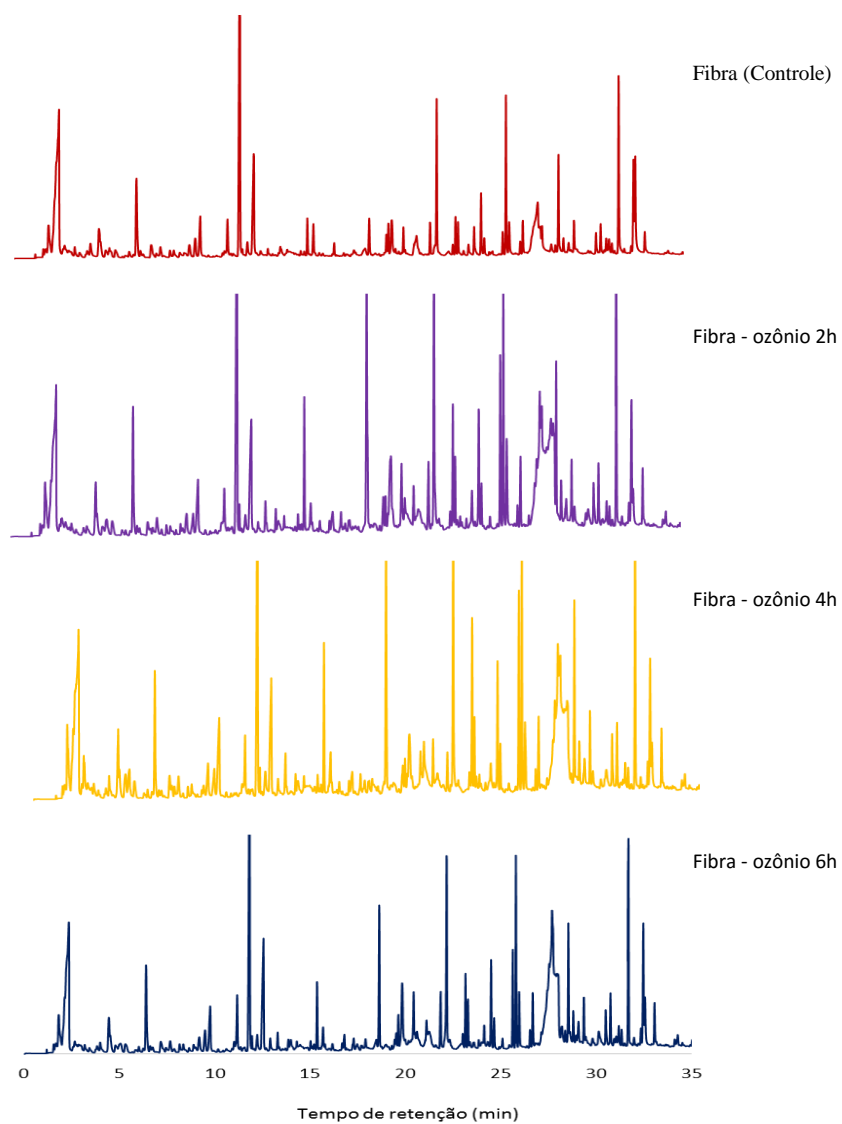


Figura 59. Cromatograma da PI-CG/EM da fibra antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 9.

Tabela 9. Caracterização das substâncias da biomassa da fibra após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução básica. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacilica (G); Lignina siringilica (S).

| Fibra | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|--|--------|---------|--------|------|---|--------|---------|--------|------|--|--------|---------|--------|
| Básico | | | | | | | | | | | | | | |
| 2h | | | | | 4h | | | | | 6h | | | | |
| Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem |
| 1 | Acetic acid | 2,36 | 5,55 | CA | 1 | Acetic acid | 2,37 | 3,32 | CA | 1 | Acetic acid | 2,32 | 5,32 | CA |
| 2 | 2-Furanol,tetrahydro-2,3-dimethyl, trans | 2,65 | 0,23 | CA | 2 | 2,2'-Bioxirane, (R*,R*)-(+/-) 1,3-Dioxane-4,6-dione, 2,2-dimethyl | 3,97 | 0,31 | CA | 2 | 2(5H)-Furanone | 5,28 | 0,31 | CA |
| 3 | 2,2'-Bioxirane, (R*,R*)-(+/-) 2(3H) furanone, dihydro-4-hydroxy | 3,98 | 0,22 | CA | 3 | 2(5H)-Furanone | 5,04 | 0,61 | CA | 3 | 3-Furaldehyde | 6,38 | 1,72 | CA |
| 4 | Pyrrolidine, 3-methyl | 4,44 | 0,69 | CA | 4 | 3-Furaldehyde | 5,31 | 0,32 | CA | 4 | 2-furamethanol | 7,15 | 0,31 | CA |
| 5 | 2(5H)-Furanone | 4,50 | 0,29 | CA | 5 | 2-furamethanol | 6,38 | 1,35 | CA | 5 | 2(5H)-Furanone | 9,17 | 0,43 | CA |
| 6 | 3-Furaldehyde | 5,30 | 0,30 | CA | 6 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 7,15 | 0,33 | CA | 6 | 2-furamethanol | 9,47 | 0,53 | CA |
| 7 | 2-furamethanol | 6,39 | 1,62 | CA | 7 | 2-pentene, 4,4'-oxybis | 7,62 | 0,38 | CA | 7 | 1,2-Cyclopentamedione Butanedioc acid, cyclic hydrozide | 9,74 | 1,09 | CA |
| 8 | 2(5H)-Furanone, 5-methyl | 7,15 | 0,23 | CA | 8 | 2(5H)-Furanone | 8,94 | 0,21 | CA | 8 | Phenol | 11,16 | 1,12 | H |
| 9 | 1H-Pyrzole | 7,64 | 0,33 | CA | 9 | 2-furamethanol | 9,17 | 0,58 | CA | 9 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione | 11,80 | 5,58 | CA |
| 10 | 2(5H)-Furanone | 8,87 | 0,11 | CA | 10 | 1,3-Cyclopentamedione | 9,51 | 0,53 | CA | 10 | N-buty-tert-butylamine 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 12,21 | 0,31 | CA |
| 11 | Pyrrolidine, 1-nitro | 9,19 | 0,43 | CA | 11 | Butanedioc acid, cyclic hydrozide | 9,75 | 1,60 | CA | 11 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 12,55 | 2,67 | CA |
| 12 | 1,3-Cyclopentamedione | 9,54 | 0,38 | CA | 12 | Phenol | 11,12 | 0,78 | H | 12 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 12,90 | 0,27 | CA |
| 13 | Butanedioc acid, cyclic hydrozide Phosphonic acid, (ρ -hydroxyfenyl) | 9,79 | 1,19 | CA | 13 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione | 11,78 | 4,67 | CA | 13 | 7-Tridecanone | 13,28 | 0,26 | CA |
| 14 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione | 11,16 | 0,66 | CA | 14 | Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl | 12,18 | 0,35 | CA | 14 | Phenol, 2-methyl | 13,84 | 0,19 | CA |
| 15 | Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 11,83 | 5,32 | H | 15 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione | 12,50 | 1,97 | CA | 15 | Phenol, 4-methyl | 13,97 | 0,34 | H |
| 16 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione | 12,27 | 0,24 | CA | 16 | 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl | 12,85 | 0,24 | CA | 16 | Phenol, 2-methoxy- | 14,30 | 0,25 | H |
| 17 | Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 12,57 | 2,23 | CA | 17 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 13,25 | 0,48 | CA | 17 | 1H-Imidazole-2-carboxaldehyde 2,4 (3H,5H)-furandione-3-methyl | 15,01 | 0,16 | H |
| 18 | 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl | 12,93 | 0,20 | CA | 18 | Phenol, 2-methyl | 13,77 | 0,23 | CA | 18 | 1H-Imidazole-2-carboxaldehyde 2,4 (3H,5H)-furandione-3-methyl | 15,35 | 0,94 | G |
| 19 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 13,32 | 0,35 | CA | 19 | Phenol, 4-methyl | 14,20 | 0,30 | H | 19 | 1H-Imidazole-2-carboxaldehyde 2,4 (3H,5H)-furandione-3-methyl | 16,66 | 0,12 | CA |
| 20 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 13,86 | 0,27 | CA | 20 | Phenol, 4-methyl | 14,93 | 0,24 | H | 20 | 1H-Imidazole-2-carboxaldehyde 2,4 (3H,5H)-furandione-3-methyl | 16,79 | 0,30 | CA |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|--|-------|------|----|----|--|-------|------|----|
| 21 | 7-Tridecanone | 14,00 | 0,23 | | 21 | 4-Pyridinol | 15,21 | 0,15 | | 21 | 1H-Imidazole-2-carboxaldehyde | 17,28 | 0,22 | |
| 22 | Phenol, 2-methyl | 14,30 | 0,25 | H | 22 | Phenol, 2-methoxy- | 15,26 | 1,39 | G | 22 | 4H-Pyran-4-one, 3,5-dihydroxy-2-methyl | 18,47 | 0,42 | CA |
| 23 | Phenol, 4-methyl | 15,03 | 0,23 | H | 23 | 1H-Imidazole-2-carboxaldehyde | 16,58 | 0,15 | | 23 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,61 | 2,38 | G |
| 24 | 4-Pyridinol | 15,21 | 0,15 | | 24 | 2,4 (3H,5H)-furanone-3-methyl | 16,75 | 0,45 | CA | 24 | Benzofuran, 2,3-dihydro | 19,49 | 0,27 | CA |
| 25 | Phenol, 2-methoxy- | 15,36 | 1,26 | G | 25 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-methyl | 17,65 | 0,19 | CA | 25 | 2(3H)-Furanone, 3-acetyldihydro | 19,62 | 0,46 | CA |
| 26 | 2,4 (3H,5H)-furanone-3-methyl | 16,84 | 0,45 | CA | 26 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,52 | 3,15 | G | 26 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) | 19,81 | 1,90 | CA |
| 27 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 17,27 | 0,28 | CA | 27 | 1,3-Benzodioxole, 2-methoxy | 18,91 | 0,12 | | 27 | 2-Furannamethanamine, tetrahydro-N-[(tetrahydr-2-furanny)methyl] | 20,33 | 0,24 | CA |
| 28 | Benzaldehyde, 2-methyl | 17,45 | 0,08 | H | 28 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) | 19,76 | 1,25 | CA | 28 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 20,42 | 0,98 | CA |
| 29 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-methyl | 17,68 | 0,16 | CA | 29 | Vitamin d3 | 20,34 | 0,60 | | 29 | 1,2-Benzenediol, 3-methoxy | 20,60 | 0,77 | |
| 30 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,61 | 4,04 | G | 30 | 1,2-Benzenediol, 3-methoxy | 20,52 | 1,69 | | 30 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 21,10 | 0,77 | G |
| 31 | Benzofuran, 2,3-dihydro | 19,49 | 0,51 | CA | 31 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 21,00 | 0,61 | G | 31 | 2-vinyl-9-[beta-d-ribofuranosyl]hypoxanthine | 21,24 | 1,00 | CA |
| 32 | 2-pentanone, 3-ethyl | 19,60 | 0,39 | | 32 | Vitamin d3 | 21,22 | 0,47 | | 32 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 21,84 | 0,91 | CA |
| 33 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) | 19,89 | 0,86 | CA | 33 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,06 | 3,84 | G | 33 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,15 | 3,81 | G |
| 34 | Ribofuranose, 1,5-anhydro-2,3-O-isopropylidene,d | 20,45 | 1,03 | CA | 34 | 3-Methoxy-5-methylphenol | 22,33 | 0,12 | G | 34 | Phenol, 4-(2-propenyl) | 22,99 | 0,18 | H |
| 35 | 1,2-Benzenediol, 3-methoxy | 20,61 | 0,68 | | 35 | Phenol, 4-(2-propenyl) | 22,90 | 0,12 | H | 35 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,14 | 0,88 | S |
| 36 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 21,07 | 0,54 | G | 36 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,05 | 1,54 | S | 36 | Eugenol | 23,27 | 0,58 | G |
| 37 | Vitamin d3 | 21,31 | 0,52 | | 37 | Eugenol | 23,18 | 0,60 | G | 37 | 2,4-Dimethoxyphenol | 23,36 | 0,18 | S |
| 38 | Guanosine | 21,39 | 0,43 | CA | 38 | 2,4-Dimethoxyphenol | 23,27 | 0,30 | S | 38 | Benzaldehyde, 4-hydroxy | 23,59 | 0,19 | H |
| 39 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 21,86 | 0,85 | CA | 39 | Phenol, 4-propyl | 23,75 | 0,20 | H | 39 | Phenol, 4-propyl | 23,83 | 0,20 | H |
| 40 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,15 | 3,90 | G | 40 | Cyclohexane, 1,4-diethoxy, trans | 24,04 | 0,79 | | 40 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,32 | 0,27 | G |
| 41 | Phenol, 4-(2-propenyl) | 22,98 | 0,13 | H | 41 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,20 | 0,16 | G | 41 | Vanillin | 24,49 | 1,16 | G |
| 42 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,14 | 1,13 | S | 42 | Vanillin | 24,39 | 1,29 | G | 42 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,65 | 0,45 | G |
| 43 | Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl) | 23,25 | 0,63 | G | 43 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,54 | 0,47 | G | 43 | Guanosine | 25,08 | 0,19 | |
| 44 | 2,4-Dimethoxyphenol | 23,36 | 0,21 | S | 44 | Guanosine | 24,97 | 0,22 | CA | 44 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,62 | 1,16 | S |
| 45 | benzenemethanol, 3-hydroxy-5-methoxy | 23,30 | 0,63 | S | 45 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,51 | 1,63 | S | 45 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,79 | 2,19 | G |
| 46 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 23,52 | 0,20 | G | 46 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,70 | 2,16 | G | 46 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,96 | 0,95 | G |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|--|-------|------|----|----|--|-------|------|----|
| 47 | 1-propanone, 1-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl | 23,60 | 0,23 | H | 47 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,83 | 0,91 | G | 47 | 6-methoxy-3-methylbenzofuran Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,52 | 0,29 | CA |
| 48 | Phenol, 2-propyl | 23,84 | 0,21 | H | 48 | 6-methoxy-3-methylbenzofuran Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,39 | 0,27 | CA | 48 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,68 | 0,82 | G |
| 49 | Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethoxy | 24,29 | 0,14 | S | 49 | 1,2-Dimethoxy-4-n propylbenzene 2, 4'-Dihydroxy-3'-methoxyacetophenone | 26,55 | 0,93 | G | 49 | Vitamin d3 | 26,81 | 0,22 | G |
| 50 | Vanillin | 24,48 | 1,38 | G | 50 | Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl | 26,99 | 0,22 | G | 50 | Benzoic acid, 4-(acetyloxy) 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,44 | 2,61 | |
| 51 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) beta-d-Lyxofuranoside, methyl, triacetate | 24,63 | 0,48 | G | 51 | 2-propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxypheny) | 27,30 | 1,36 | G | 51 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,68 | 6,99 | |
| 52 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,07 | 0,26 | CA | 52 | Benzoic acid, 3--hydroxy | 27,39 | 1,32 | S | 52 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,84 | 0,63 | CA |
| 53 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,61 | 1,54 | S | 53 | Vitamin d3 | 27,55 | 3,15 | G | 53 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,88 | 0,94 | CA |
| 54 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,77 | 2,20 | G | 54 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 27,68 | 4,48 | | 54 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,99 | 1,00 | CA |
| 55 | 6-methoxy-3-methylbenzofuran Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 25,95 | 1,20 | G | 55 | Benzeneacetaldehyde, 2-methoxy-alpha,5-dimethoxy | 27,90 | 1,11 | | 55 | Vitamin d3 | 28,20 | 0,84 | |
| 56 | 1,2-Dimethoxy-4-n propylbenzene | 26,51 | 0,32 | CA | 56 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,04 | 1,66 | CA | 56 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,54 | 1,54 | S |
| 57 | Benzoic acid, 4-hidroxy-3-methoxy, methyl ester | 26,68 | 0,80 | G | 57 | Secobarbital | 28,25 | 0,34 | | 57 | Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy | 28,62 | 0,46 | G |
| 58 | 2(3H)-Benzofuranone, hexahydro-4,4,7a-trimethyl | 27,11 | 0,23 | G | 58 | L-Glucose | 28,42 | 1,64 | S | 58 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,80 | 0,62 | G |
| 59 | 2-propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxypheny) | 27,41 | 1,18 | G | 59 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,40 | 0,51 | | 59 | Vitamin d3 | 28,94 | 0,27 | |
| 60 | Benzoic acid, 3-ethoxy | 27,53 | 1,14 | CA | 60 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 29,82 | 0,31 | CA | 60 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 29,07 | 0,63 | G |
| 61 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,69 | 2,82 | G | 61 | 5,6-Dimethoxy-1-indanone | 30,41 | 0,85 | S | 61 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,36 | 0,72 | S |
| 62 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,80 | 3,06 | | 62 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,67 | 0,74 | S | 62 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 29,44 | 0,24 | CA |
| 63 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 28,05 | 1,03 | CA | 63 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 31,09 | 0,47 | CA | 63 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 29,81 | 0,31 | CA |
| 64 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 28,27 | 3,88 | CA | 64 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 31,62 | 2,99 | S | 64 | Cyclopropanetetradecanoic acid, 2-octyl, methyl ester | 30,13 | 0,88 | |
| 65 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,38 | 2,51 | CA | 65 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 32,28 | 0,34 | S | 65 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,50 | 0,72 | S |
| 66 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,54 | 1,53 | S | 66 | Desaspidinol | 32,41 | 1,37 | G | 66 | Benzoic acid, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,75 | 0,87 | S |
| 67 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 28,81 | 0,69 | G | 67 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,50 | 0,68 | | 67 | 7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,19 | 0,47 | |
| 68 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,07 | 0,65 | G | 68 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxcinnamaldehyde | 33,00 | 0,62 | S | 68 | 5,6-Dimethoxy-1-indanone | 31,33 | 0,30 | CA |
| 69 | 2(3h)-Benzofuranone, hexahydro-4, 4,7 a-rimethyl | 29,36 | 0,71 | S | 69 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 34,24 | 0,32 | S | 69 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,70 | 3,08 | S |
| 70 | Cyclopropanetetradecanoic acid, 2-octyl, methyl ester | 29,50 | 0,56 | CA | 70 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 37,45 | 0,51 | S | 70 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,35 | 0,32 | S |
| 71 | | 30,22 | 0,64 | | 71 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | | | | 71 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,48 | 1,80 | G |

| | | | | | | | | | | |
|----|---|-------|------|----|--|----|---|-------|------|---|
| 72 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,49 | 0,76 | S | | 72 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 32,56 | 1,10 | G |
| 73 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,75 | 0,81 | S | | 73 | Desaspidinol | 33,07 | 0,66 | S |
| 74 | 7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,19 | 0,47 | CA | | 74 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,28 | 0,34 | S |
| 75 | 5,6-Dimethoxy-1-indanone | 31,33 | 0,30 | CA | | 75 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde | 37,47 | 0,65 | S |
| 76 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,70 | 2,87 | S | | | | | | |
| 77 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,35 | 0,35 | S | | | | | | |
| 78 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,49 | 1,46 | G | | | | | | |
| 79 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 32,57 | 0,69 | G | | | | | | |
| 80 | Desaspidinol | 33,07 | 0,81 | S | | | | | | |
| 81 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,29 | 0,34 | S | | | | | | |
| 82 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,48 | 0,52 | S | | | | | | |
| 83 | 6-methoxy-3-metybenzofuran | 45,92 | 0,32 | CA | | | | | | |

Tabela 10. Área total dos picos dos pirogramas (%) dos diferentes derivados de lignina e carboidratos e as relações entre si da fibra de coco em diferentes condições de pH e tempo de reação.

| Produtos derivados da lignina | | | | Total | S/G | Produtos derivados de carboidratos (CA) (%) | L/CA |
|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|------|---|------|
| Amostras | Lignina ρ -hidroxifenil (H) (%) | Lignina guaiacólica (G) (%) | Lignina Siringílica (S) (%) | | | | |
| <i>Fibra (Controle)</i> | 11,56 | 20,34 | 14,87 | 46,78 | 0,73 | 28,11 | 1,66 |
| <i>Fibra-pH 5-2h</i> | 5,06 | 28,07 | 10,59 | 43,72 | 0,38 | 31,13 | 1,40 |
| <i>Fibra-pH 5-4h</i> | 9,37 | 14,70 | 9,15 | 33,21 | 0,62 | 36,46 | 1,08 |
| <i>Fibra-pH 5-6h</i> | 13,33 | 18,18 | 9,83 | 41,35 | 0,54 | 28,62 | 1,86 |
| <i>Fibra-pH 3-2h</i> | 6,90 | 21,74 | 12,16 | 40,79 | 0,56 | 36,23 | 2,17 |
| <i>Fibra-pH 3-4h</i> | 8,06 | 19,92 | 10,13 | 38,12 | 0,51 | 29,28 | 1,30 |
| <i>Fibra-pH 3-6h</i> | 8,73 | 20,85 | 10,58 | 40,16 | 0,51 | 24,90 | 1,61 |
| <i>Fibra-pH 8-2h</i> | 6,45 | 24,36 | 12,35 | 43,16 | 0,51 | 27,20 | 1,59 |
| <i>Fibra-pH 8-4h</i> | 5,54 | 21,74 | 12,82 | 40,10 | 0,59 | 14,59 | 2,75 |
| <i>Fibra-pH 8-6h</i> | 6,56 | 19,15 | 11,09 | 36,81 | 0,58 | 19,92 | 1,85 |

Das unidades ρ -hidroxifenil da lignina (H), 11,56% nas fibras, o fenol foi a substância em maior nível encontrada, compreendendo 9,58% do total destas, segundo a Tabela 6.

Após ozonólise, a área de unidades H foi reduzida aparentemente em maior intensidade para o tratamento em pH 8; contudo, nas amostras neutras (pH 5), a maior variação foi em relação ao tempo e não em função do pH, sendo o tratamento em 2 horas, o mais afetado pela redução de tais unidades (5,06%). Alguns autores relacionam a presença de tais substâncias em grau elevado com a presença de ρ -hidroxibenzoatos em palmeiras, como em palmeira sagu e em palma (dendê). E isso se confirma pela presença de outras substâncias identificadas pela pirólise, como a 2-Metil-benzaldeído (17), ρ -hidroxialilbenzeno (23) da Tabela 6 e pela análise em CLAE das substâncias orgânicas da parede celular. Os ácidos ρ -hidroxibenzoicos, fortemente presentes nas palmeiras, podem ser aplicados a engenharia de plásticos, ou seja, na fabricação de compósitos reforçados com fibra de palmeiras (KURODA; OZAWA; UENO, 2001; RENCORET et al., 2013).

De acordo com a Tabela 10, à pirólise acoplada a cromatografia gasosa identificou, dentro de uma base, mais unidades G de lignina guaiacólica em relação a unidades S nas fibras do fruto de coco natural, com relação S/G de 0,73. De modo geral, o ozônio foi mais seletivo pelas unidades siringílicas, reduzindo-as de forma mais substancial após tratamento, do que para as unidades guaiacólicas, que se manteve em média constante ou com poucas variações em comparação com a fibra natural e entre tratamentos. Mas particularmente, em relação ao tempo, a partir de 2 horas ocorre um decréscimo das unidades G.

Os valores da Tabela 10 foram resumidos na Figura 60, que representa o gráfico da relação S/G das amostras de fibras sob diferentes tempos e condição de pH. A relação S/G inicialmente da fibra controle foi de 0,73 e observou-se um decréscimo deste valor nas amostras tratadas com ozônio. Para as amostras em pH 5 (neutro) o maior valor de S/G (0,62) foi a 4 horas de exposição ao ozônio, ou seja, houve nesse

tempo, a menor redução das unidades siringílicas em relação a guaiacílicas pela ação do ozônio, a amostra mais oxidada. Para os tratamentos ácido e básico a variação foi quase linear em relação ao tempo de tratamento.

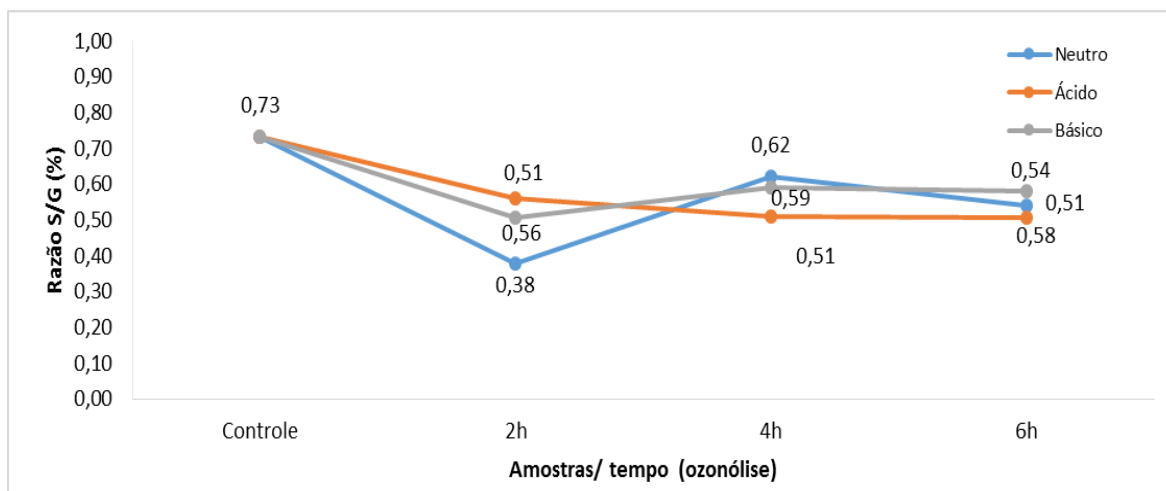


Figura 60. Razão S/G da fibra da amostra controle (sem ação da ozonólise) e sob condição neutra, ácida e básica por 2, 4 e 6 horas.

A Figura 61 representa o gráfico da relação L/CA das amostras de fibras sob diferentes tempos e condição de pH. Quanto menor a relação, maior a ação do ozônio em tornar disponível os carboidratos em relação à lignina. O tratamento com a menor razão (1,08) foi em pH 5 (neutro) a 4 horas de exposição ao ozônio nas fibras. Para o tratamento ácido, a melhor condição foi apresentada em 4 horas enquanto que no tratamento básico, em 2 horas.

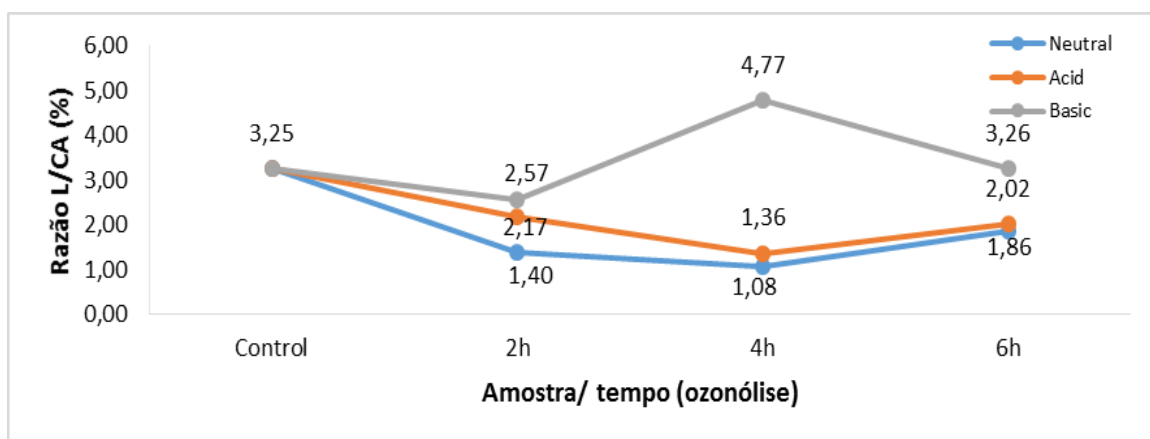


Figura 61. Razão L/CA da fibra da amostra controle (sem ação da ozonólise) e sob condição neutra, ácida e básica por 2, 4 e 6 horas.

A Figura 62 resume em um gráfico de coluna, o total das áreas dos picos para os compostos derivados de lignina e carboidrato em porcentagem para o tratamento neutro (pH 5) sob os diferentes tempos de tratamento com ozonólise.

O ozônio parece ter sido mais eficaz para o tratamento neutro, pois foi mais reativo em relação a lignina do que com o carboidrato em relação aos outros tratamentos. O total dos derivados de lignina apresentou descréscimo de 13,57% em relação à fibra controle com a fibra tratada a 4 horas, e ainda, foi possível observar acréscimo dos carboidratos nesse mesmo tempo em torno de 8%, sendo o tempo fator limitante para a eficiência do tratamento. De 46,78% do total de derivados de lignina para fibra sem ozonólise houve redução para 33,21% a 4 horas de tratamento.

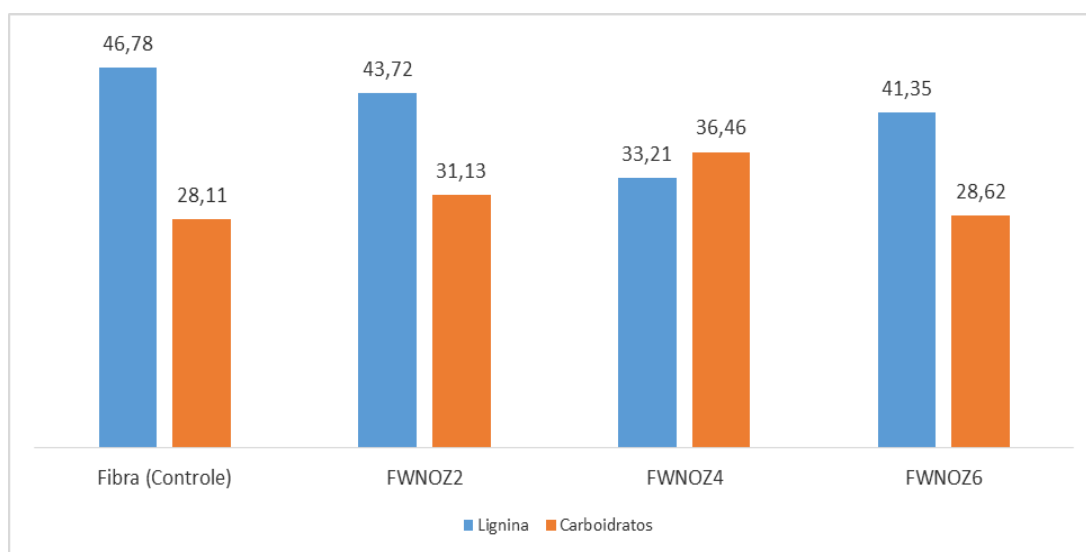


Figura 62. Relação entre lignina e carboidratos para fibra de coco antes e após ozonólise (pH 5- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Fibra (Controle) – Fibra sem ozonólise ; FWNOZ2, FWNOZ4, FWNOZ6 – fibra em solução neutra submetida a ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente.

A Figura 63 apresenta o total das áreas dos picos para os compostos derivados de lignina e carboidrato em porcentagem para o tratamento ácido sob os diferentes tempos de tratamento com ozonólise.

Os produtos derivados da lignina em meio reacional ácido reduziram em todos os tempos de reação. Os carboidratos apresentaram aumento, quando comparados com a amostra controle a 2 horas sob ação do ozônio. A variação do aumento de carboidratos para as amostras em meio ácido a 2 horas de tratamento foi também de 8% em relação à fibra natural, sendo que a redução de lignina, em relação à área dos picos identificados, foi de 6%. Embora para o tratamento em meio ácido por 2 horas ter apresentado o maior valor de carboidratos, quando comparado com outros tempos reacionais, o ozônio foi mais reativo em relação à lignina.

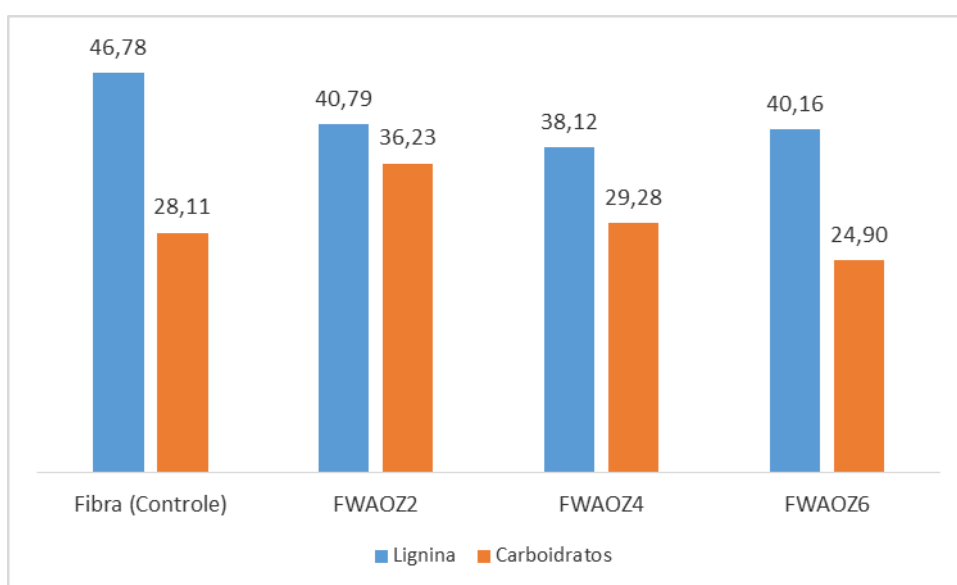


Figura 63. Relação entre lignina e carboidratos para fibra de coco antes e após ozonólise (pH 3- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Fibra (Controle) – Fibra sem ozonólise ; FWA0Z2, FWA0Z4, FWA0Z6 – fibra em solução ácida submetida a ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente.

A Figura 64 apresenta o total das áreas dos picos para os compostos derivados de lignina e carboidrato, em porcentagem, para o tratamento básico sob os diferentes tempos de tratamento com ozonólise.

No tratamento em solução básica, a ação do ozônio acarretou a redução dos derivados de carboidratos, embora perceba-se uma redução dos derivados da lignina conforme o tempo de tratamento. Embora o ozônio tenha afetado a lignina, a solução em meio básico promoveu uma degradação dos compostos de celulose e hemicelulose expressiva a partir de 4 horas.

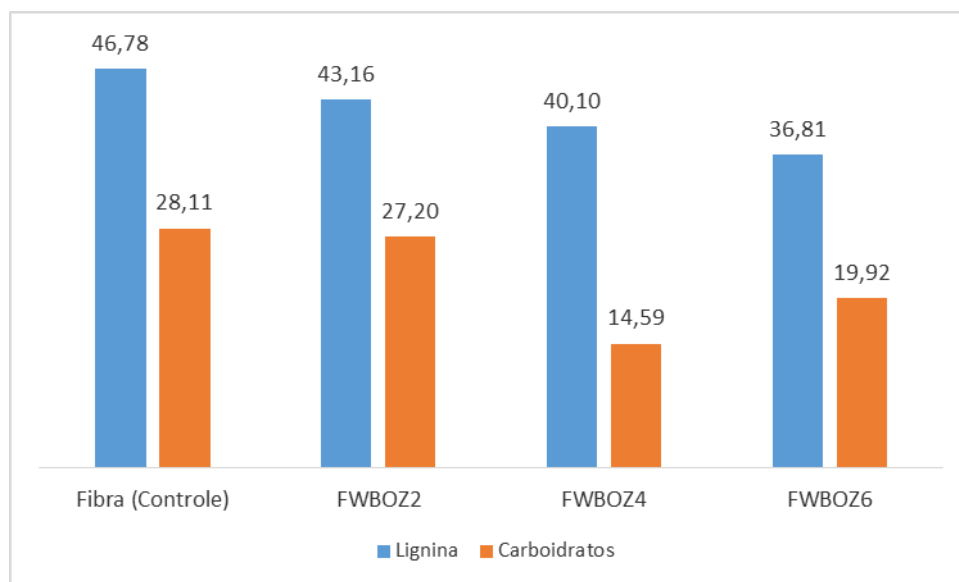


Figura 64. Relação entre lignina e carboidratos para fibra de coco antes e após ozonólise (pH 8- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Fibra (Controle) – Fibra sem ozonólise ; FWBOZ2, FWBOZ4, FWBOZ6 – fibra em solução básica submetida a ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente.

4.3.5.2 Parênquima

4.3.5.2.1 Parênquima original (Controle)

As identidades e abundâncias relativas dos compostos, expressas em porcentagem, dispõem listados na Tabela 11.

Tabela 11. Caracterização das substâncias do parênquima após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) sem exposição à ozonólise. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacila (G); Lignina siringila (S).

| Parênquima Sem ozonólise | | | | |
|-----------------------------|---|--------|-------------|--------|
| Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem |
| 1 | Glycerin | 1,77 | 0,34 | |
| 2 | (S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone | 5,26 | 0,68 | CA |
| 3 | 3-Furaldehyde | 6,35 | 1,95 | CA |
| 4 | 2-furamethanol | 7,13 | 0,40 | CA |
| 5 | 4-Penten-2-one,3-methyl | 7,61 | 0,58 | CA |
| 6 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 8,11 | 0,22 | CA |
| 7 | 2(5H)-Furanone | 9,16 | 0,75 | CA |
| 8 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 9,77 | 1,16 | CA |
| 9 | Phenol | 11,80 | 5,07 | H |
| 10 | 2-cyclohexene-1,4-dione | 11,99 | 0,42 | CA |
| 11 | Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl | 12,52 | 1,58 | CA |
| 12 | Benzene, 1-methoxy-4-methyl | 13,14 | 0,15 | H |
| 13 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 13,33 | 0,49 | CA |
| 14 | 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl | 13,65 | 0,18 | CA |
| 15 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 13,86 | 0,20 | CA |
| 16 | Phenol, 2-methyl | 14,30 | 0,42 | H |
| 17 | Phenol, 4-methyl | 15,04 | 2,08 | H |
| 18 | Phenol, 2-methoxy- | 15,36 | 1,47 | G |
| 19 | ρ -Dioxone-2,5 dimethanol | 15,71 | 0,90 | |
| 20 | 2,4 (3H,5H)-furandione-3-methyl | 16,82 | 0,54 | CA |
| 21 | Phenol,3,5-dimethyl | 17,35 | 0,19 | G |
| 22 | Ethanone, 1-(2-methylphenyl) | 17,51 | 0,13 | G |
| 23 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-methyl | 17,74 | 0,24 | CA |
| 24 | Phenol, 4-ethyl | 17,91 | 0,52 | H |
| 25 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,62 | 3,34 | G |
| 26 | 1,2-Benzenediol | 18,85 | 1,17 | H |
| 27 | Benzofuran, 2,3-dihydro | 19,52 | 2,39 | CA |
| 28 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) | 19,85 | 1,56 | CA |
| 29 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 20,65 | 0,73 | G |
| 30 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 21,10 | 0,81 | G |
| 31 | 1,2-Benzenediol, 4-methyl | 21,55 | 0,49 | G |

| | | | | |
|----|---|-------|-------------|----|
| 32 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 21,85 | 0,38 | CA |
| 33 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,17 | 4,67 | G |
| 34 | Phenol, 4-(2-propenyl) | 23,02 | 0,23 | G |
| 35 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,16 | 1,40 | S |
| 36 | Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl) | 23,27 | 0,45 | G |
| 37 | 1-propanone, 1-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl | 23,59 | 0,30 | H |
| 38 | Phenol, 2-propyl | 23,85 | 0,87 | H |
| 39 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,63 | 1,06 | S |
| 40 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,79 | 1,71 | G |
| 41 | Benzene, 1-methoxy-2-(methoxymethyl) | 25,97 | 0,38 | G |
| 42 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,69 | 0,44 | G |
| 42 | D-glucose,4-O-alpha.-D-glucopyranosyl | 27,36 | 1,72 | CA |
| 43 | Trimethoxyamphetamine, 2,3,5- | 27,54 | 3,19 | |
| 44 | d-mannose | 27,69 | 2,70 | CA |
| 45 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,78 | 1,31 | CA |
| 46 | vitamin d3 | 28,20 | 0,75 | |
| 47 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,55 | 2,35 | S |
| 48 | 2,5-Dihydroxy-4-isopropyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-one | 28,80 | 0,57 | |
| 49 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,35 | 0,69 | S |
| 50 | d-mannose | 29,69 | 0,29 | CA |
| 51 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,51 | 0,45 | S |
| 52 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,76 | 0,46 | S |
| 53 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,19 | 0,16 | CA |
| 54 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,69 | 1,79 | S |
| 55 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,35 | 0,23 | S |
| 56 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,46 | 0,41 | G |
| 57 | 6-methoxy-3-methylbenzofuran | 32,56 | 0,97 | CA |
| 58 | Desaspidinol | 33,07 | 0,49 | S |
| 59 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,48 | 0,25 | S |

A contribuição mais importante do derivado da lignina ρ -hidroxifenil (H) determinado na amostra de parênquima de coco foi o fenol (9), equivalendo a 5,07% da área do cromatograma, dentro de um total de 59 substâncias identificadas.

Os derivados mais significativos da lignina guaiacólica para o parênquima foram 2-methoxy-4-vinylphenol (33); Phenol, 2-methoxy-4-methyl (25); Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) (40); Phenol, 2-methoxy (18); Phenol, 4-ethyl-2-methoxy (30) e 1,2-Benzenediol, 3-methyl (29).

Os derivados mais significativos da lignina siringólica para o parênquima foram 3,5-dimethoxyacetophenone (47); Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) (54); Phenol, 2,6-dimethoxy (35); 1,2,4-trimethoxybenzeno (39); Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) (49) e desaspidinol (58).

Os principais derivados dos carboidratos identificados foram D-mannose (44); benzofuran, 2,3-dihydro (27); 3-Furaldehyde (3); D-glucose,4-O-alpha.-D-glucopyranosyl (42); 2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) (28) e 2(3H)-furanone, 5-methyl (8).

A Figura 65 representa os principais derivados do parênquima encontrados por PI-CG/EM de lignina ρ -hidroxifenila (H); lignina guaiacólica (G); lignina siringílica (S) e carboidratos (CA).

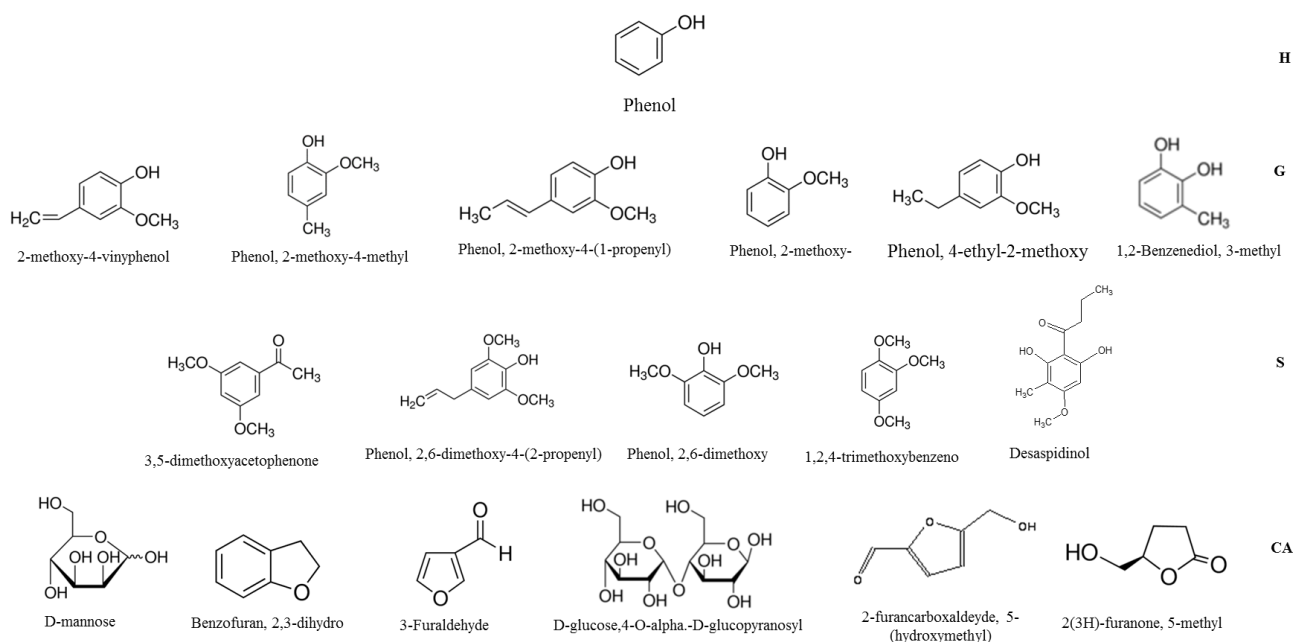


Figura 65. Principais estruturas dos derivados da lignina do tipo ρ -hidroxifenil (H), guaiacólica (G), siringílica (S) e carboidratos (CA) do parênquima sem sofrer oxidação por ozônio.

4.3.5.2.2 Parênquima oxidado por ozonólise - pH neutro

A Figura 66 representa os cromatogramas das amostras de parênquima tratadas a pH 5 com ozônio em diferentes tempos.

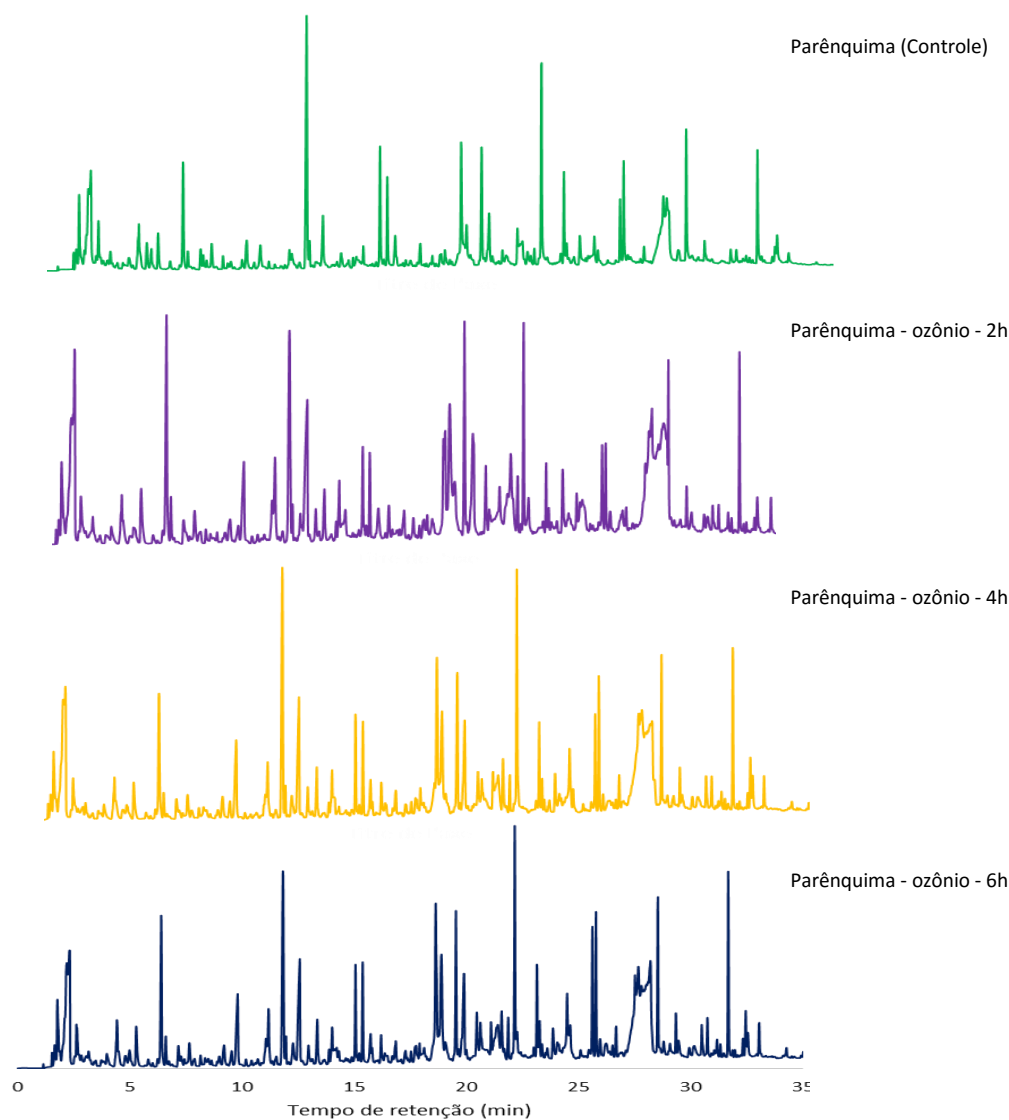


Figura 66. Cromatograma da PI-CG/EM obtido através do parênquima antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 12.

Tabela 12. Caracterização das substâncias da biomassa do parênquima após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa (%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução neutra. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina ρ -hidroxifenila (H); Lignina guaiacólica (G); Lignina siringólica (S).

| Parênquima | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|--|--------|---------|--------|------|-------------------------------------|--------|---------|--------|------|--|--------|---------|--------|
| Neutro | | | | | | | | | | | | | | |
| 2h | | | | | 4h | | | | | 6h | | | | |
| Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem |
| 1 | Acetic acid, [(aminicarbonyl)amino]oxo | 1,77 | 0,98 | CA | 1 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-hidroxy | 1,77 | 0,90 | CA | 1 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-hidroxy | 1,78 | 1,00 | CA |
| 2 | 2H-Pyran-2,5-diol,tetrahydro-, diacetate | 2,20 | 2,96 | CA | 2 | Acetic acid | 2,30 | 1,51 | CA | 2 | 2H-Pyran-2,5-diol,tetrahydro-, diacetate | 2,19 | 3,05 | CA |
| 3 | Acetic acid | 2,35 | 2,75 | CA | 3 | 2(3H)-Furanone, 3-butylidihydro | 3,18 | 0,31 | CA | 3 | Acetic acid | 2,32 | 2,26 | CA |
| 4 | 2(3H)-Furanone, 3-butylidihydro | 3,15 | 0,59 | CA | 4 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-hidroxy | 4,45 | 0,64 | CA | 4 | Cyclobutylamine | 3,48 | 0,06 | |
| 5 | 2,2-Bioxirane, (R*,R*)-(+/-) | 3,96 | 0,31 | CA | 5 | 2,2-Bioxirane, (R*,R*)-(+/-) | 3,99 | 0,30 | CA | 5 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-hidroxy | 4,43 | 0,78 | CA |
| 6 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-hidroxy | 4,43 | 0,62 | CA | 6 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-hidroxy | 4,45 | 0,64 | CA | 6 | Pyrrolidine, 3-methyl | 4,51 | 0,21 | CA |
| 7 | 1,3-Dioxane-4,6-dione, 2,2-dimethyl | 4,99 | 0,30 | CA | 7 | 1,3-Dioxane-4,6-dione, 2,2-dimethyl | 5,00 | 0,41 | CA | 7 | 2(5H)-Furanone | 5,29 | 0,64 | CA |
| 8 | (S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone | 5,29 | 0,81 | CA | 8 | 2(5H)-Furanone | 5,30 | 0,59 | CA | 8 | 2(3H)-Furanone, 3-ethyl | 6,40 | 2,00 | CA |
| 9 | Ethanone, 1,2-di-2-furanyl-2-hidroxy | 6,41 | 2,53 | CA | 9 | 3-Furaldehyde | 6,41 | 1,70 | CA | 9 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 6,61 | 0,35 | CA |
| 10 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 6,60 | 0,43 | CA | 10 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 6,62 | 0,29 | CA | 10 | 2-furamethanol | 7,17 | 0,34 | CA |
| 11 | 2-furamethanol | 7,16 | 0,35 | CA | 11 | 2-furamethanol | 7,19 | 0,33 | CA | 11 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 7,67 | 0,49 | CA |
| 12 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 7,64 | 0,53 | CA | 12 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 7,67 | 0,45 | CA | 12 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 8,16 | 0,16 | CA |
| 13 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 8,13 | 0,20 | CA | 13 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 8,18 | 0,15 | CA | 13 | 2-furamethanol | 9,55 | 0,29 | CA |
| 14 | 2(5H)-Furanone | 9,21 | 0,45 | CA | 14 | Cyclohexanone, 3-hidroxy | 8,39 | 0,28 | CA | 14 | 1,3-Cyclopentanedione | 9,82 | 1,46 | CA |
| 15 | 1,3-Cyclopentanedione | 9,82 | 1,35 | CA | 15 | 2(5H)-Furanone | 9,22 | 0,46 | CA | 15 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl | 11,08 | 0,47 | CA |
| 16 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 10,71 | 0,12 | CA | 16 | 1,3 Butadiene-1-carboxylic acid | 9,55 | 0,30 | | 16 | 2-Propenamide, N-(aminocarbonyl) | 11,19 | 1,02 | |
| 17 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl | 11,06 | 0,58 | CA | 17 | 1,3-Cyclopentanedione | 9,82 | 1,41 | CA | 17 | phenol | 11,83 | 3,07 | H |
| 18 | 2-Oxepanone, 5-(1,1-dimethylethyl) | 11,19 | 1,18 | | 18 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl | 11,10 | 0,26 | AC | 18 | 2-cyclohexene-1,4-dione | 11,98 | 0,28 | CA |
| 19 | phenol | 11,83 | 2,93 | H | 19 | 2-Propenamide, N-(aminocarbonyl) | 11,21 | 0,91 | | 19 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione | 12,28 | 0,49 | CA |
| 20 | 1,3,2-Dioxaborolane, 2-ethyl-4,5- | 12,31 | 0,35 | CA | 20 | Phosphonic acid, (ρ - | 11,85 | 3,50 | H | 20 | Oxazolidine, 2,2-diethyl-3- | 12,59 | 2,16 | CA |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|--|--|--|--|--|---------------|--|-------|------|----|--------|---|-------|------|----|--|
| | dimethyl | | | | | | | | | hydroxyfenyl) | | | | | methil | | | | | |
| 21 | Butanoic acid, dimethyl ester | 12,62 | 2,67 | | | | | | | 21 | 2-cyclohexene-1,4-dione | 12,00 | 0,26 | CA | 21 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione | 12,97 | 0,32 | CA | |
| 22 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 12,99 | 0,37 | CA | | | | | | 22 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl | 12,27 | 0,49 | CA | 22 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 13,37 | 0,67 | CA | |
| 23 | 1,2 Cyclopentanedione, 3-methyl | 13,37 | 0,62 | CA | | | | | | 23 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 12,59 | 2,01 | | 23 | 1-Amino-2,6-dimethylpiperidine | 14,03 | 0,58 | | |
| 24 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 13,89 | 0,18 | CA | | | | | | 24 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 12,97 | 0,38 | CA | 24 | 1,3-Dioxol-2-one, 4,5-dimethyl | 14,23 | 0,23 | CA | |
| 25 | 1-Amino-2,6-dimethylpiperidine | 14,03 | 0,64 | | | | | | | 25 | 1-Amino-2,6-dimethylpiperidine | 13,37 | 0,64 | CA | 25 | Phenol, 4-methyl | 15,07 | 1,09 | H | |
| 26 | 1,3-Dioxol-2-one, 4,5-dimethyl | 14,31 | 0,59 | CA | | | | | | 26 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 13,90 | 0,17 | CA | 26 | Phenol, 2-methoxy-2,4 (3H,5H)-furan-3-one | 15,39 | 1,11 | G | |
| 27 | Phenol, 4-methyl | 15,07 | 0,83 | H | | | | | | 27 | 1-Amino-2,6-dimethylpiperidine | 14,05 | 0,59 | | 27 | 4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl | 16,87 | 0,44 | CA | |
| 28 | 1-Propann, 1(2-furanyl) | 15,21 | 0,18 | CA | | | | | | 28 | Phenol, 4-methyl | 15,07 | 1,05 | H | 28 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-methyl | 17,29 | 0,24 | CA | |
| 29 | Phenol, 2-methoxy- | 15,37 | 0,87 | G | | | | | | 29 | Phenol, 2-methoxy-Hexanoic acid, 1, 1-dimethylethy ester | 15,41 | 0,95 | G | 29 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-methyl | 17,72 | 0,23 | CA | |
| 30 | 2,4 (3H,5H)-furan-3-one | 16,89 | 0,50 | CA | | | | | | 30 | 2,4 (3H,5H)-furan-3-one | 15,75 | 0,56 | | 30 | Phenol, 4-ethyl | 17,93 | 0,23 | H | |
| 31 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione | 17,31 | 0,32 | CA | | | | | | 31 | 1-Methyl-8-nitrosoxazolizidine | 16,85 | 0,40 | CA | 31 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,65 | 3,28 | G | |
| 32 | Phenol, 4-ethyl | 17,90 | 0,27 | H | | | | | | 32 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-methyl | 17,55 | 0,22 | | 32 | 1,2-Benzenediol | 18,91 | 2,78 | H | |
| 33 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,62 | 1,16 | G | | | | | | 33 | Phenol, 3-ethyl | 17,72 | 0,25 | CA | 33 | Alpha-D-Gluucopyranoside, O-alpha-D-glucopyranosyl-(1.fwdarw.3)-beta.-D-fructofuranosyl | 19,07 | 0,70 | CA | |
| 34 | 1,2-Benzenediol | 18,90 | 3,03 | H | | | | | | 34 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 17,94 | 0,40 | H | 34 | Benzofuran, 2,3-dihydro-2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) | 19,55 | 1,74 | CA | |
| 35 | vitamin d3 | 19,12 | 1,44 | | | | | | | 35 | 1,2-Benzenediol | 18,67 | 2,41 | G | 35 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 19,92 | 1,95 | CA | |
| 36 | Benzofuran, 2,3-dihydro-2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) | 19,55 | 2,17 | CA | | | | | | 36 | D-glucose,4-O-alpha.-D-glucopyranosyl | 18,89 | 1,99 | H | 36 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 20,79 | 0,32 | CA | |
| 37 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 19,92 | 2,60 | CA | | | | | | 37 | Benzofuran, 2,3-dihydro-2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) | 19,05 | 0,36 | CA | 37 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 20,64 | 0,85 | G | |
| 38 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 20,49 | 0,86 | CA | | | | | | 38 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 19,57 | 1,91 | CA | 38 | vitamin d3 | 21,13 | 0,51 | G | |
| 39 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 20,64 | 0,28 | G | | | | | | 39 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 19,89 | 1,75 | CA | 39 | 1,2-Benzenediol, 4-methyl | 21,42 | 0,88 | | |
| 40 | 2-vivnyl-9-[beta-d-ribofuranosyl]hypoxanthine | 21,09 | 1,55 | G | | | | | | 40 | D-glucose,4-O-alpha.-D-glucopyranosyl | 20,47 | 0,59 | CA | 40 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 21,60 | 0,90 | G | |
| 41 | 1,2-Benzenediol, 4-methyl | 21,45 | 1,04 | | | | | | | 41 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 20,65 | 0,80 | G | 41 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 21,88 | 0,57 | CA | |
| 42 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 21,59 | 1,68 | G | | | | | | 42 | D-glucose,4-O-alpha.-D-glucopyranosyl | 21,37 | 1,01 | CA | 42 | Phenol, 4-(2-propenyl) | 22,17 | 2,39 | G | |
| 43 | | 21,89 | 0,67 | CA | | | | | | 43 | 1,2-Benzenediol, 4-methyl | 21,58 | 0,82 | G | 43 | | 23,02 | 0,24 | G | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|---|-------|------|----|----|---|-------|------|----|
| 44 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,17 | 1,70 | G | 44 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 21,88 | 0,43 | CA | 44 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,18 | 1,09 | S |
| 45 | vitamin d3 | 22,38 | 0,81 | | 45 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,19 | 3,54 | G | 45 | Phenol, 2-propyl | 23,88 | 0,61 | H |
| 46 | Phenol, 4-(2-propenyl) | 23,01 | 0,30 | G | 46 | Phenol, 4-(2-propenyl) | 23,03 | 0,08 | G | 46 | 1,3-Benzenediol, 4-ethyl | 24,07 | 0,39 | H |
| 47 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,16 | 0,58 | S | 47 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,18 | 0,89 | S | 47 | d-mannose | 24,33 | 0,16 | CA |
| 48 | Eugenol | 23,27 | 0,32 | G | 48 | Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl) | 23,30 | 0,38 | G | 48 | Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy | 24,51 | 1,45 | H |
| 49 | Phenol, 2-propyl | 23,88 | 0,93 | H | 49 | Phenol, 2-propyl | 23,87 | 0,62 | H | 49 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,66 | 0,80 | G |
| 50 | 1,3-Benzenediol, 4-ethyl | 24,08 | 0,20 | H | 50 | 1,3-Benzenediol, 4-ethyl | 24,06 | 0,45 | H | 50 | Alpha- D-glucopyranoside, O-alpha-D-glucopyranosyl-(1.fwdarw.3)-beta.-D-fructofuranosyl | 25,48 | 0,27 | CA |
| 51 | 1,2,3- Benzenetriol | 24,21 | 0,43 | | 51 | d-mannose | 24,34 | 0,26 | CA | 51 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,64 | 1,42 | S |
| 52 | Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy | 24,50 | 0,55 | H | 52 | Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy | 24,50 | 1,38 | H | 52 | Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl) | 25,80 | 1,49 | G |
| 53 | Lactose | 24,75 | 1,27 | CA | 53 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,68 | 0,44 | G | 53 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,98 | 0,42 | G |
| 54 | D-Allose | 24,99 | 0,08 | CA | 54 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 25,11 | 0,19 | CA | 54 | D-Allose | 26,25 | 0,62 | CA |
| 55 | 1,3-Propanediol, 2,2-dimethyl, diacetate | 25,09 | 0,19 | | 55 | Alpha- D-glucopyranoside, O-alpha-D-glucopyranosyl-(1.fwdarw.3)-beta.-D-fructofuranosyl | 25,46 | 0,26 | CA | 55 | vitamin d3 | 26,40 | 0,22 | |
| 56 | Benzoic acid, 4-(acetyloxy)-, methyl ester | 25,22 | 0,24 | G | 56 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,64 | 1,02 | S | 56 | 6-methoxy-3-methylbenzofuran | 26,54 | 0,26 | CA |
| 57 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,62 | 0,96 | S | 57 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,80 | 1,27 | G | 57 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,70 | 0,46 | G |
| 58 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,79 | 0,83 | G | 58 | 4-Hydroxybenzamide | 25,99 | 0,33 | | 58 | Benzoic acid, 3-ethoxy | 26,90 | 0,24 | G |
| 59 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,98 | 0,41 | G | 59 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 26,22 | 0,38 | CA | 59 | 3,4-Dimethoxy-dl-phenylalanine | 27,14 | 0,22 | |
| 60 | vitamin d3 | 26,46 | 0,42 | | 60 | 6-methoxy-3-methylbenzofuran | 26,56 | 0,27 | CA | 60 | Trimethoxyamphetamine, 2,3,5- | 27,54 | 3,20 | |
| 61 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,69 | 0,38 | G | 61 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,70 | 0,52 | G | 61 | vitamin d3 | 27,70 | 2,80 | |
| 62 | Benzoic acid, 3-hydroxy | 26,97 | 0,28 | H | 62 | Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl | 27,55 | 4,02 | S | 62 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,83 | 1,41 | CA |
| 63 | 3,4-Dimethoxy-dl-phenylalanine | 27,11 | 0,24 | | 63 | 2-propanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 27,70 | 1,74 | G | 63 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 28,07 | 0,76 | A |
| 64 | Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl | 27,54 | 1,84 | S | 64 | vitamin d3 | 27,84 | 0,97 | | 64 | 2,4-dimethoxyacetophenone | 28,57 | 1,85 | S |
| 65 | 4-Hidroxybenzamide | 27,70 | 1,83 | | 65 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 28,05 | 1,58 | CA | 65 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,81 | 0,45 | G |
| 66 | Benzoic acid, 4-hidroxy | 27,83 | 2,99 | H | 66 | 1,5-Naphthalenediol | 28,26 | 0,68 | | 66 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,38 | 0,54 | S |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|---|-------|------|----|----|---|-------|---------|----|
| 67 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 28,11 | 2,30 | CA | 67 | Benzeneacetaldehyde, 2-methoxy-alpha, 5-dimethoxy | 28,40 | 0,16 | G | 67 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucofuranose | 29,97 | 0,32 | CA |
| 68 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 28,37 | 1,56 | AC | 68 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,56 | 1,58 | S | 68 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,51 | 0,54 | S |
| 69 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,55 | 1,28 | S | 69 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,82 | 0,46 | G | 69 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,77 | 0,61 | S |
| 70 | Phenol, 4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy | 28,81 | 0,27 | G | 70 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,37 | 0,48 | S | 70 | 7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,20 | 0,35 | CA |
| 71 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 29,09 | 0,33 | G | 71 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucofuranose | 29,93 | 0,41 | CA | 71 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,35 | 0,19 | CA |
| 72 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,36 | 0,57 | S | 72 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,54 | 0,57 | S | 72 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,70 | 2,13 | S |
| 73 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 29,57 | 0,46 | CA | 73 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,78 | 0,51 | S | 73 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,37 | 0,26 | S |
| 74 | vitamin d3 | 30,12 | 0,42 | | 74 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,21 | 0,38 | CA | 74 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,48 | 0,61 | G |
| 75 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 30,28 | 0,47 | CA | 75 | 7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,37 | 0,21 | AC | 75 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 32,57 | 0,38 | G |
| 76 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,51 | 0,32 | S | 76 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,72 | 1,68 | S | 76 | Desaspidinol | 33,08 | 0,44 | S |
| 77 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,77 | 0,36 | S | 77 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,37 | 0,25 | S | 77 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,30 | 0,04 | S |
| 78 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,19 | 0,31 | CA | 78 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,48 | 0,59 | G | 78 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,48 | 0,31 | S |
| 79 | 7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,33 | 0,19 | CA | 79 | 1-(4-hydroxybenzylidene)acetone | 32,58 | 0,56 | G | 79 | Benzofuro[2.2-d]pyrimidin-4(3H) | 31,89 | 0,05721 | CA |
| 80 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,68 | 1,44 | S | 80 | Desaspidinol | 33,08 | 0,53 | S | 80 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,37 | 0,24768 | S |
| 81 | Phenol, 3-phenoxy | 31,87 | 0,06 | | 81 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,30 | 0,05 | S | 81 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,48 | 0,57101 | S |
| 82 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,34 | 0,18 | S | 82 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,50 | 0,43 | S | 82 | Desaspidinol | 33,08 | 0,41854 | CA |
| 83 | 4-hidroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,47 | 0,47 | G | | | | | | 83 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,30 | 0,20043 | S |
| 84 | Desaspidinol | 33,08 | 0,46 | S | | | | | | 84 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,48 | 0,28797 | S |
| 85 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,28 | 0,19 | S | | | | | | | | | | |
| 86 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,49 | 0,30 | S | | | | | | | | | | |

4.3.5.2.3 Parênquima oxidado por ozonólise - pH ácido

A Figura 67 representa os cromatogramas das amostras de parênquima tratadas a pH 3 com ozônio em diferentes tempos.

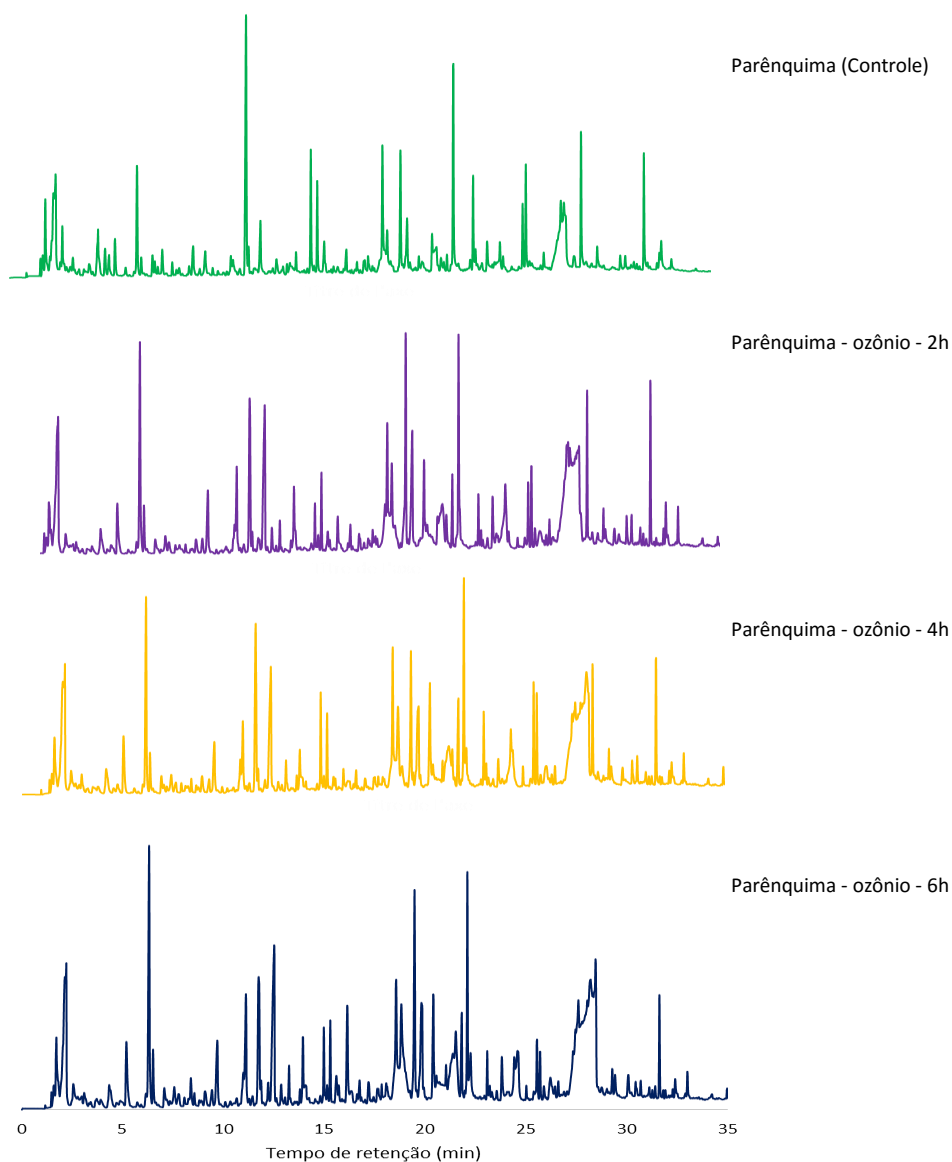


Figura 67. Cromatograma da PI-CG/EM obtido através do parênquima antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 13.

Tabela 13. Caracterização das substâncias da biomassa do parênquima após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa(%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução ácida. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina p-hidroxifenila (H); Lignina guaiacilica (G); Lignina siringílica (S).

| Parênquima | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|--------------------------------------|--------|---------|--------|------|--|--------|---------|--------|------|--|--------|---------|--------|
| Ácido | | | | | | | | | | | | | | |
| 2h | | | | | 4h | | | | | 6h | | | | |
| Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem |
| 1 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-hidroxy | 4,25 | 0,40 | CA | 1 | Acetic acid | 2,24 | 1,32 | CA | 1 | 2(5H)-Furanone | 5,19 | 1,08 | CA |
| 2 | 1-Tetrazol-2-ylethanone | 4,31 | 0,25 | | 2 | Furan, 2,5-dimethyl | 3,06 | 0,30 | CA | 2 | Ethanone, 1,2-di-2-furanyl-2-hydroxy | 6,32 | 3,11 | CA |
| 3 | (S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone | 5,09 | 0,99 | CA | 3 | (S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone | 5,14 | 0,96 | CA | 3 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 6,51 | 0,66 | CA |
| 4 | Furfural | 6,22 | 2,86 | CA | 4 | Isopilcarpine | 5,28 | 0,01 | | 4 | 2-furamethanol | 7,07 | 0,28 | CA |
| 5 | Ethanone, 1,2-di-2-furanyl-2-hydroxy | 6,41 | 0,56 | CA | 5 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 6,46 | 0,47 | CA | 5 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 8,07 | 0,14 | CA |
| 6 | 2-furamethanol | 6,96 | 0,37 | CA | 6 | 2-furamethanol | 7,03 | 0,27 | CA | 6 | 1,3,5,7-Cyclooctatetraene | 8,39 | 0,40 | CA |
| 7 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 7,97 | 0,15 | CA | 7 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 7,30 | 0,10 | CA | 7 | 2(5H)-Furanone | 9,09 | 0,13 | CA |
| 8 | 2(5H)-Furanone, 5-(1-methylethyl) | 8,48 | 0,14 | CA | 8 | 2(5H)-Furanone, 5-(1-methylethyl) | 8,51 | 0,18 | CA | 8 | 2-furamethanol | 9,44 | 0,29 | CA |
| 9 | 2(5H)-Furanone | 9,00 | 0,30 | CA | 9 | (S)-5-Hydroxymethyl-2[5H]-furanone | 9,05 | 0,35 | CA | 9 | 1,3-Cyclopentanedione | 9,70 | 1,11 | CA |
| 10 | 1,3-Cyclopentanedione | 9,59 | 1,09 | CA | 10 | 3-Dimethylaminomethylene-5,5-dimethylfuran-2,4-dione | 9,40 | 0,25 | | 10 | 2H-Pyran, 3,4-dihydro-4-hydroxy | 10,67 | 0,15 | CA |
| 11 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl | 10,91 | 0,35 | CA | 11 | 1,3-Cyclopentanedione | 9,66 | 0,99 | CA | 11 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl | 10,99 | 0,54 | CA |
| 12 | 2-Propenamide, N-(aminocarbonyl) | 11,02 | 1,30 | | 12 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl | 10,95 | 0,57 | CA | 12 | phenol | 11,75 | 2,08 | H |
| 13 | Phenol | 11,66 | 2,43 | H | 13 | Butanoic acid, cyclic hydrazide | 11,08 | 1,07 | | 13 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 12,87 | 0,32 | CA |
| 14 | 2H-Pyran-2,6(3H)-dione | 12,10 | 0,23 | CA | 14 | Phenol | 11,72 | 2,62 | | 14 | 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl | 13,26 | 0,35 | CA |
| 15 | N-Butyl-tert-butylamine | 12,42 | 3,07 | | 15 | N-Butyl-tert-butylamine | 12,47 | 2,90 | | 15 | 1-Amino-2,6-dimethylpiperidine | 13,95 | 0,74 | |
| 16 | 2H-Pyran-2,6(3H)-dione | 12,76 | 0,33 | CA | 16 | Pyrazole-5-carboxylic acid | 12,84 | 0,16 | | 16 | Phenol, 4-methyl | 14,98 | 0,66 | H |
| 17 | 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl | 13,16 | 0,34 | CA | 17 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl | 13,22 | 0,45 | CA | 17 | 1-Propane, 1(2-furanyl) | 15,07 | 0,10 | CA |
| 18 | 1-Amino-2,6-dimethylpiperidine | 13,86 | 0,92 | | 18 | 1-Amino-2,6-dimethylpiperidine | 13,91 | 0,60 | | 18 | Furyl hydroxymethyl ketone | 15,14 | 0,26 | CA |
| 19 | Furan, 2-(methoxymethyl) | 14,72 | 0,22 | CA | 19 | Phenol, 4-methyl | 14,95 | 0,96 | | 19 | 2-Propanol, 1-(4-methoxyphenoxy)-3-(2,6- | 15,30 | 0,80 | CA |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|-------|------|----|----|--|-------|------|----|----|--|-------|------|----|
| 20 | Phenol, 4-methyl | 14,92 | 0,51 | H | 20 | 1-Propan2, 1(2-furanyl) | 15,11 | 0,24 | CA | 20 | Phenol, 2-methoxy- | 15,60 | 0,51 | G |
| 21 | 1-Propan2, 1(2-furanyl) 2,4 (3H,5H)-furanione-3- | 15,07 | 0,24 | CA | 21 | Phenol, 2-methoxy- | 15,27 | 0,87 | | 21 | 4-Pyradinol | 16,35 | 0,23 | |
| 22 | methyl 4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro- | 16,67 | 0,37 | CA | 22 | Levogluosenone | 16,07 | 0,35 | CA | 22 | Piperidine, 1-nitroso | 16,75 | 0,32 | |
| 23 | 3,5-dihidroxy-6-methyl | 17,10 | 0,22 | CA | 23 | 4-Pyradinol | 16,30 | 0,28 | | 23 | 4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro- 3,5-dihidroxy-6-methyl | 17,19 | 0,41 | CA |
| 24 | 1H-Imidazole-2-carboxaldehyde | 17,15 | 0,14 | | 24 | 2,4 (3H,5H)-furanione-3-methyl 4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5- | 16,71 | 0,29 | CA | 24 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4- methyl | 17,63 | 0,18 | CA |
| 25 | Phenol, 4-ethyl | 17,78 | 0,27 | H | 25 | dihidroxy-6-methyl 2(3H)-Furanone, dihydro-4- | 17,15 | 0,25 | CA | 25 | Phenol, 4-ethyl | 17,85 | 0,19 | H |
| 26 | Benzoic acid 4H-Pyran-4-one, 3,5-dihidroxy- | 17,92 | 0,30 | H | 26 | methyl 2(3H)-Furanone, dihydro-4- | 17,55 | 0,15 | CA | 26 | Benzoic acid | 18,12 | 0,22 | H |
| 27 | 2-methyl | 18,39 | 1,31 | CA | 27 | methyl | 17,62 | 0,18 | CA | 27 | 1,2-Benzenediol | 18,82 | 2,86 | H |
| 28 | Benzaldehyde, 2-methyl 2-Furancarboxaldehyde, 5- | 19,42 | 2,57 | H | 28 | Phenol, 4-ethyl | 17,82 | 0,23 | H | 28 | Benzaldehyde, 2-methyl 2-Furancarboxaldehyde, 5- | 19,48 | 2,66 | H |
| 29 | (hydroxymethyl) | 19,75 | 2,50 | CA | 29 | Benzoic acid | 17,92 | 0,27 | H | 29 | (hydroxymethyl) Beta-d-Ribopyranoside, methyl, | 19,82 | 2,20 | CA |
| 30 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 20,33 | 1,25 | CA | 30 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl | 18,53 | 2,82 | G | 30 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 20,42 | 1,53 | CA |
| 31 | 4,5-Dihydro-3-furoic acid | 20,39 | 0,25 | | 31 | 1,2-Benzenediol | 18,79 | 1,98 | H | 31 | 1,2-Benzenediol, 3-methoxy | 20,57 | 0,39 | G |
| 32 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy D-glucose, 6-O-alpha.-D- | 21,01 | 0,47 | G | 32 | Benzofuran, 2,3-dihydro 2-Furancarboxaldehyde, 5- | 19,43 | 1,94 | CA | 32 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy 2-vivnyl-9-[beta-d- | 21,04 | 0,53 | G |
| 33 | galactopyranosyl | 21,25 | 1,01 | CA | 33 | (hydroxymethyl) Beta-d-Ribopyranoside, methyl, | 19,82 | 1,92 | CA | 33 | ribofuranosyl]hypoxanthine | 21,38 | 1,25 | |
| 34 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,05 | 2,14 | G | 34 | 3-acetate | 20,38 | 1,75 | CA | 34 | 1,2-Benzenediol, 2-methyl | 21,52 | 1,86 | G |
| 35 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,03 | 0,59 | S | 35 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 20,53 | 0,56 | G | 35 | 2-methoxy-4-vinylphenol 2(3H)-Furanone, dihydro-3- | 22,10 | 1,88 | G |
| 36 | Eugenol | 23,16 | 0,23 | G | 36 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 21,01 | 0,37 | G | 36 | (thioacetyl) | 22,26 | 1,17 | CA |
| 37 | (p-Hydroxyphenol)glyoxal | 23,48 | 0,26 | H | 37 | 1,2-Benzenediol, 4-methyl D-glucose, 6-O-alpha.-D- | 21,24 | 1,06 | G | 37 | Phenol, 2,6-dimethoxy Phenol, 2-methoxy-3-(2- | 23,08 | 0,45 | S |
| 38 | Phenol, 2-propyl Benzaldehyde, 3-hydroxy-4- | 23,74 | 0,79 | H | 38 | galactopyranosyl | 21,32 | 1,42 | CA | 38 | propenyl) | 23,21 | 0,23 | G |
| 39 | methoxy | 24,36 | 2,38 | H | 39 | 1,2-Benzenediol, 4-methyl Beta-d-Ribopyranoside, methyl, | 21,49 | 0,64 | G | 39 | 2,4-Dimethoxyphenol | 23,31 | 0,24 | S |
| 40 | Phenol, 2-methoxy-4-(1- propenyl) | 24,54 | 0,34 | G | 40 | 3-acetate | 21,80 | 1,25 | CA | 40 | (p-Hydroxyphenol)glyoxal | 23,55 | 0,22 | H |
| 41 | 1,2,4-trimethoxybenzeno Phenol, 2-methoxy-4-(1- | 25,50 | 0,81 | S | 41 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 22,07 | 2,17 | G | 41 | Phenol, 2-propyl Benzaldehyde, 3-hydroxy-4- | 23,81 | 0,71 | H |
| 42 | propenyl) | 25,66 | 0,86 | G | 42 | vitamin d3 | 22,20 | 0,82 | | 42 | methoxy | 24,42 | 0,79 | H |
| 43 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl 1,6 Anhydro-beta-D- | 25,84 | 0,35 | G | 43 | vitamin d3 | 22,25 | 0,14 | | 43 | d-mannose | 24,59 | 1,57 | CA |
| 44 | glucopyranose(levoglucosan) | 26,08 | 0,81 | CA | 44 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 23,05 | 0,80 | S | 44 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,55 | 0,80 | S |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|--|-------|------|----|----|--|-------|------|----|
| 45 | Furan, 2-(2-furanylmethyl)5-methyl | 26,40 | 0,26 | CA | 45 | Eugenol | 23,18 | 0,30 | G | 45 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,71 | 0,51 | G |
| 46 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,57 | 0,43 | G | 46 | 2,4-Dimethoxyphenol | 23,27 | 0,26 | S | 46 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,89 | 0,27 | G |
| 47 | 3-Pyridinecarboxylic acid, 6-amino | 27,43 | 2,08 | | 47 | (p-Hydroxyphenol)glyoxal | 23,52 | 0,23 | H | 47 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 26,21 | 0,63 | CA |
| 48 | 3-Pyridinecarboxylic acid, 6-amino | 27,50 | 1,68 | | 48 | Phenol, 2-propyl | 23,78 | 0,55 | H | 48 | Furan, 2-(2-furanylmethyl)5-methyl | 26,45 | 0,27 | CA |
| 49 | vitamin d3 | 27,58 | 2,24 | | 49 | Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy | 24,40 | 1,64 | H | 49 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,33 | 1,26 | CA |
| 50 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,67 | 1,03 | CA | 50 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 24,50 | 0,95 | CA | 50 | Trimethoxyamphetamine, 2,3,5- | 27,46 | 1,10 | S |
| 51 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,75 | 1,34 | CA | 51 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,53 | 1,14 | S | 51 | 2-propanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxypheny) | 27,60 | 2,42 | G |
| 52 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,87 | 0,91 | CA | 52 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,69 | 0,95 | G | 52 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,95 | 1,64 | CA |
| 53 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,93 | 0,95 | CA | 53 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,88 | 0,34 | G | 53 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 28,05 | 1,84 | CA |
| 54 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,98 | 1,12 | CA | 54 | Furan, 2-(2-furanylmethyl)5-methyl | 26,43 | 0,28 | CA | 54 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 28,21 | 3,87 | CA |
| 55 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 28,04 | 1,42 | CA | 55 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,59 | 0,38 | G | 55 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 28,31 | 0,59 | CA |
| 56 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 28,12 | 0,64 | CA | 56 | Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl | 27,45 | 3,13 | S | 56 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 28,39 | 0,85 | CA |
| 57 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,44 | 1,54 | S | 57 | 2-propanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxypheny) | 27,59 | 1,36 | G | 57 | 2',4'-Dimethoxyacetophenone | 28,45 | 2,06 | S |
| 58 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,26 | 0,49 | S | 58 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 27,86 | 2,01 | CA | 58 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,28 | 0,45 | S |
| 59 | vitamin d3 | 29,34 | 0,40 | | 59 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,99 | 1,58 | CA | 59 | vitamin d3 | 29,42 | 0,52 | |
| 60 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,40 | 0,49 | S | 60 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 28,15 | 4,96 | CA | 60 | 1,6-Anhydro-beta-D-glucufuranose | 30,09 | 0,54 | CA |
| 61 | Benzaldehyde, 4-hidroxy-3,5-dimethoxy | 30,66 | 0,55 | S | 61 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,46 | 1,54 | S | 61 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,44 | 0,23 | S |
| 62 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,08 | 0,35 | CA | 62 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,28 | 0,49 | S | 62 | Cyclohexanone, 2-(2-furanylmethylene)-6-methyl | 30,49 | 0,17 | CA |
| 63 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,58 | 1,91 | S | 63 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 29,39 | 0,47 | CA | 63 | Benzaldehyde, 4-hidroxy-3,5-dimethoxy | 30,70 | 0,26 | S |
| 64 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,24 | 0,22 | S | 64 | 1,6-Anhydro-beta-D-glucufuranose | 29,95 | 0,38 | CA | 64 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,13 | 0,29 | CA |
| 65 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,35 | 0,57 | G | 65 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,43 | 0,50 | S | 65 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,62 | 0,89 | S |
| 66 | Desaspidinol | 32,96 | 0,46 | S | 66 | Benzaldehyde, 4-hidroxy-3,5-dimethoxy | 30,68 | 0,01 | S | 66 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,29 | 0,16 | S |
| 67 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,17 | 0,25 | S | 67 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,11 | 0,34 | CA | 67 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,40 | 0,33 | G |
| 68 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,35 | 0,44 | S | 68 | 7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,25 | 0,20 | CA | 68 | Desaspidinol | 33,00 | 0,42 | S |

| | | | | | | | | | | | | |
|----|---|-------|---------|---|----|---|-------|---------|----|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | | |
| 69 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,61 | 1,41 | S | 69 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,42 | 0,22 | S | | | |
| 70 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,28 | 0,25 | S | 70 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,13 | 0,26596 | CA | | | |
| 71 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,39 | 0,38 | G | 71 | 7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,27 | 0,15529 | CA | | | |
| 72 | Desaspidinol | 33,08 | 0,04 | S | 72 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,62 | 0,81443 | S | | | |
| 73 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,22 | 0,25 | S | 73 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,29 | 0,15115 | S | | | |
| 74 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,41 | 0,25 | S | 74 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,40 | 0,30372 | S | | | |
| 75 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,22 | 0,22925 | S | 75 | Desaspidinol | 33,00 | 0,38442 | CA | | | |
| 76 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,41 | 0,22573 | S | 76 | 3,5-Dimethoxy-4-hidroxicinnamaldehyde | 37,42 | 0,19914 | S | | | |

4.3.5.2.4 Parênquima oxidado por ozonólise - pH básico

A Figura 68 representa os cromatogramas das amostras de parênquima tratadas a pH 8 com ozônio em diferentes tempos.

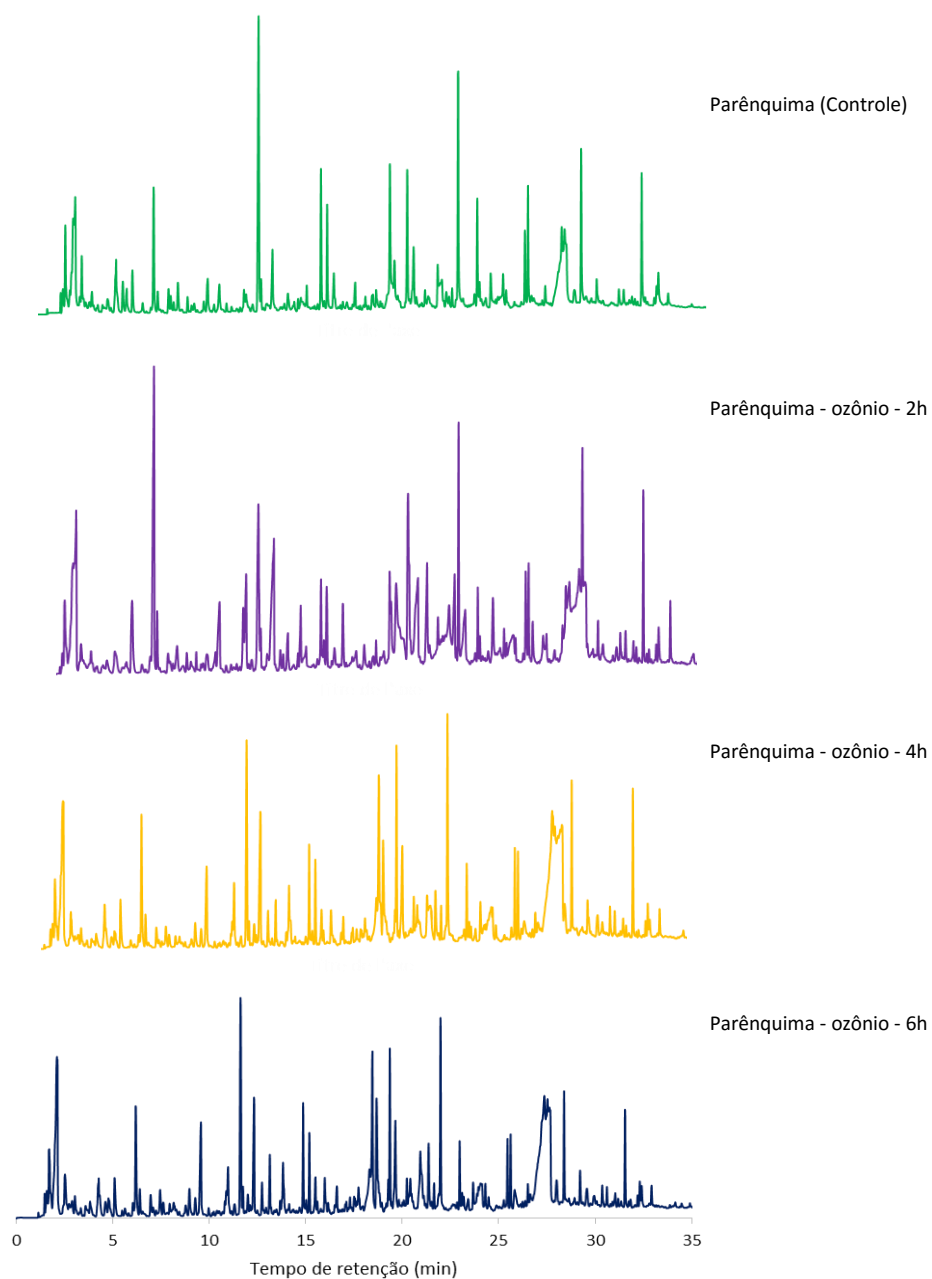


Figura 68. Cromatograma da PI-CG/EM obtido através do parênquima antes e após ozonólise. As identidades e abundâncias relativas dos compostos; expressa em porcentagem, dispõem listados na Tabela 14.

Tabela 14. Caracterização das substâncias da biomassa do parênquima após PI-CG/EM e respectivas áreas relativa (%) em diferentes horas de exposição à ozonólise sob solução básica. Origem dos compostos: Carboidratos (CA); Lignina p-hidroxifenila (H); Lignina guaiacífica (G); Lignina siringílica (S).

| Parênquima | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|---|--------|---------|--------|------|---|--------|---------|--------|------|-------------------------------------|--------|---------|--------|
| Básico | | | | | | | | | | | | | | |
| 2h | | | | | 4h | | | | | 6h | | | | |
| Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem | Pico | Substância | T(min) | Área(%) | Origem |
| 1 | 2H-Pyran-2,5-diol,tetrahydro-,diacetate | 2,18 | 2,58 | CA | 1 | 2,2-Bioxirane, (R*,R*)-(+/-) | 3,84 | 0,21 | CA | 1 | 2(3H)-Furanone, butyldihydro | 3,04 | 0,36 | CA |
| 2 | 2-Furanol, tetrahydro-2,3-dimethyl, trans | 2,59 | 0,42 | CA | 2 | 2(3H)-Furanone, dihydro-4-hidroxy | 4,27 | 0,60 | CA | 2 | 2,2-Bioxirane, (R*,R*)-(+/-) | 3,82 | 0,34 | CA |
| 3 | 1-Nitro-2-propanone | 4,37 | 0,30 | | 3 | 1,3-Dioxane-4,6-dione, 2,2-dimethyl | 4,78 | 0,21 | CA | 3 | 1-Nitro-2-propanone | 4,25 | 0,41 | |
| 4 | 2(5H)-Furanone | 5,22 | 1,19 | CA | 4 | 2(5H)-Furanone | 5,10 | 0,60 | CA | 4 | 1,3-Dioxane-4,6-dione, 2,2-dimethyl | 4,81 | 0,30 | CA |
| 5 | 3-Furaldehyde | 5,73 | 0,14 | CA | 5 | 3-Furaldehyde | 6,18 | 1,50 | CA | 5 | 2(5H)-Furanone | 5,09 | 0,61 | CA |
| 6 | Ethanone, 1,2-di-2-furanyl-2-hydroxy | 6,35 | 4,14 | CA | 6 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 6,39 | 0,34 | CA | 6 | 3-Furaldehyde | 6,13 | 0,04 | CA |
| 7 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 6,51 | 0,57 | CA | 7 | 2-furamethanol | 6,94 | 0,28 | CA | 7 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 6,41 | 0,33 | CA |
| 8 | 2-furamethanol | 7,07 | 0,26 | CA | 8 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 7,23 | 0,09 | CA | 8 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 7,96 | 0,21 | CA |
| 9 | 4-Cyclopentene-1,3-diol, trans | 7,16 | 0,17 | CA | 9 | 2(5H)-Furanone | 8,96 | 0,41 | CA | 9 | 2(5H)-Furanone | 8,98 | 0,52 | CA |
| 10 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 7,53 | 0,52 | CA | 10 | 1,3-Cyclopentanedione | 9,55 | 1,27 | CA | 10 | 1,3-Cyclopentanedione | 9,58 | 1,70 | CA |
| 11 | 2-Cyclopentene-1-4,Dione | 8,03 | 0,22 | CA | 11 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl | 10,86 | 0,25 | CA | 11 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl | 10,88 | 0,31 | CA |
| 12 | 2-Methy[1,3,4]oxadiazole | 8,53 | 0,18 | CA | 12 | 2-Propenamide, N-(aminocarbonyl) | 10,96 | 0,91 | | 12 | 2-Propenamide, N-(aminocarbonyl) | 10,98 | 0,81 | |
| 13 | 2(3H)-Furanone, 5-methyl | 10,06 | 0,09 | CA | 13 | phenol | 11,61 | 2,50 | H | 13 | Phophonic acid, (p-hydroxyfenyl) | 11,62 | 3,03 | H |
| 14 | 3,4 Dehydro-dl-proline | 10,32 | 0,10 | | 14 | 2-Cyclohexene-1,4-dione | 11,73 | 0,28 | CA | 14 | 2-Cyclohexene-1,4-dione | 11,75 | 0,34 | CA |
| 15 | Ethanone, 1-cyclopentyl | 10,46 | 0,09 | CA | 15 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione | 12,00 | 0,33 | CA | 15 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione | 12,00 | 0,35 | CA |
| 16 | 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl | 10,94 | 0,81 | | 16 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione | 12,72 | 0,40 | CA | 16 | 2H-Pyran-2,6 (3H)-dione | 12,74 | 0,42 | CA |
| 17 | 2-Propenamide, N-(aminocarbonyl) | 11,10 | 1,35 | CA | 17 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hidroxy-3-methyl | 13,12 | 0,46 | CA | 17 | 1,2 Cyclopentanedione, 3-methyl | 13,14 | 0,70 | CA |
| 18 | Phophonic acid, (p-hydroxyfenyl) | 11,73 | 2,60 | | 18 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 13,66 | 0,15 | CA | 18 | Phenol, 2-methyl | 14,15 | 0,14 | H |
| 19 | 2-Cyclohexene-1,4-dione | 11,86 | 0,33 | CA | 19 | 1-Amino-2,6-dimethylpiperidine | 13,80 | 0,66 | | 19 | Furan, 2-(methoxymethyl) | 14,68 | 0,18 | CA |
| 20 | 2-Cyclopenten-1-one, 2-hidroxy-3-methyl | 12,24 | 0,13 | A | 20 | Phenol, 2-methyl | 14,12 | 0,10 | H | 20 | Phenol, 4-methyl | 14,87 | 1,21 | H |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|--|-------|------|----|----|---|-------|------|----|
| 21 | 6-Azacytosine | 12,87 | 0,24 | | 21 | Phenol, 4-methyl | 14,84 | 0,93 | H | 21 | 1-Propanone, 1(2-furanyl) | 15,03 | 0,19 | CA |
| 22 | 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl | 13,26 | 0,48 | CA | 22 | 1-Propanone, 1(2-furanyl) | 16,00 | 0,11 | CA | 22 | Phenol, 2-methoxy- | 15,19 | 0,88 | G |
| 23 | 4-Methyl-5H-furan-2-one | 13,77 | 0,18 | CA | 23 | Phenol, 2-methoxy- | 15,16 | 0,80 | G | 23 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione 2,4 (3H,5H)-furandione-3- methyl | 16,50 | 0,15 | CA |
| 24 | 1-Amino-2,6-dimethylpiperidine | 13,92 | 0,66 | | 24 | 2-Cyclopentene-1,4-Dione 2,4 (3H,5H)-furandione-3- methyl | 16,49 | 0,15 | CA | 24 | 1,2-Benzenediol | 16,62 | 0,43 | CA |
| 25 | Phenol, 4-methyl | 14,96 | 0,84 | H | 25 | 4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro- 3,5-dihidroxy-6-methyl | 16,60 | 0,34 | CA | 25 | Benzaldehyde,2-methyl 2-Furancarboxaldehyde, 5- (hydroxymethyl) | 18,67 | 1,94 | H |
| 26 | Phenol, 2-methoxy- | 15,25 | 0,88 | G | 26 | 1-Methyl-8-nitroisoxazolizidine 2(3H)-Furanone, dihydro-4- methyl | 17,03 | 0,16 | CA | 26 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 19,36 | 1,72 | H |
| 27 | 1-Propanone, 1-(2-furanyl) 4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5- dihidroxy-6-methyl | 16,61 | 0,19 | CA | 27 | vitamin d3 | 17,29 | 0,23 | | 27 | 1,2-Benzenediol, 4-methyl | 19,65 | 1,78 | CA |
| 28 | 1-Methyl-8-nitroisoxazolizidine | 17,19 | 0,37 | CA | 28 | Phenol, 4-ethyl 4H-Pyran-4-one, 3,5- dihidroxy-2-methyl | 17,50 | 0,18 | CA | 28 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 20,94 | 2,01 | G |
| 29 | Phenol, 4-ethyl | 17,46 | 0,12 | H | 29 | Methyl acetate | 17,63 | 0,12 | | 29 | Phenol, 4-(2-propenyl) | 21,37 | 1,10 | G |
| 30 | Phenol, 2-methoxy-4-methyl 4H-Pyran-4-one, 3,5-dihidroxy-2- methyl | 17,80 | 0,34 | H | 30 | 2-vivnyl-9-[beta-d- ribofuranosyl]hypoxanthine | 17,72 | 0,37 | | 30 | Phenol, 2,6-dimethoxy Phenol, 2-methoxy-3-(2- propenyl) | 21,98 | 2,83 | G |
| 31 | 1,2-Benzenediol | 18,49 | 1,09 | G | 31 | 1,2-Benzenediol | 18,30 | 1,29 | CA | 31 | Phenol, 3,4-dimethoxy | 22,84 | 0,09 | G |
| 32 | Benzaldehyde,2-methyl 2-Furancarboxaldehyde, 5- (hydroxymethyl) | 18,57 | 0,97 | CA | 32 | Benzaldehyde,2-methyl 2-Furancarboxaldehyde, 5- (hydroxymethyl) | 18,43 | 2,29 | CA | 32 | (p-hydroxyphenyl)glyoxal | 22,98 | 0,71 | S |
| 33 | Ribofuranose, 1,5-anhydro-2,3-O- isopropylidene-,d- | 18,83 | 2,21 | H | 33 | Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 18,51 | 0,57 | CA | 33 | Phenol, 2-propyl | 23,11 | 0,29 | G |
| 34 | 1,2-Benzenediol, 2-methoxy | 19,45 | 2,91 | H | 34 | 1,2-Benzenediol, 3-methoxy | 18,66 | 1,53 | H | 34 | 1,3-Benzenediol, 4-ethyl | 23,19 | 0,24 | S |
| 35 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy Butanoic acid, (1-methylethyl)- ,dimethyl ester | 19,96 | 2,81 | CA | 35 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 19,35 | 1,89 | H | 35 | Vitamin d3 | 23,42 | 0,33 | H |
| 36 | Cyclohexanone, 2-(hydroxymethyl) | 20,43 | 1,50 | CA | 36 | 1,2-Benzenediol, 3-methoxy | 19,65 | 1,68 | CA | 36 | Beta-D-Glucopyranose | 23,67 | 0,45 | H |
| 37 | 1,2-Benzenediol, 4-methyl Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3- acetate | 20,56 | 0,41 | G | 37 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 20,24 | 0,55 | CA | 37 | D-Allose | 23,88 | 0,45 | H |
| 38 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 20,99 | 0,96 | G | 38 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 20,42 | 0,57 | G | 38 | Benzaldehyde,3-hydroxy-4- methoxy | 23,95 | 0,32 | |
| 39 | Phenol, 4-(2-propenyl) | 21,15 | 0,52 | | 39 | Phenol, 4-ethyl-2-methoxy | 20,48 | 0,24 | G | 39 | Phenol, 2-methoxy-4-(1- propenyl) | 24,06 | 0,61 | CA |
| 40 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 21,37 | 0,61 | CA | 40 | dl-Arabinose | 20,42 | 0,57 | G | 40 | Phenol, 4-methoxy-3- (methoxymethyl) | 24,13 | 0,43 | CA |
| 41 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 21,56 | 1,97 | G | 41 | Sucrose | 20,49 | 0,24 | G | 41 | Phenol, 2-methoxy-4-(1- propenyl) | 24,32 | 0,47 | G |
| 42 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 21,85 | 1,40 | CA | 42 | 1,2-Benzenediol, 4-methyl Beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate | 20,93 | 0,79 | G | 42 | 1,6 Anhydro-beta- D- glucopyranose(levoglucosan) | 24,48 | 0,35 | G |
| 43 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 22,06 | 1,92 | G | 43 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 21,10 | 0,95 | CA | 43 | 6-Methoxy-3- methylbenzofuran | 25,46 | 0,84 | G |
| 44 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 22,91 | 0,34 | G | 44 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 21,13 | 0,51 | CA | 44 | | 25,62 | 0,84 | G |
| 45 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 23,04 | 0,64 | S | 45 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 21,37 | 0,80 | G | 45 | | 25,83 | 0,83 | CA |
| 46 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 23,15 | 0,28 | G | 46 | 1,2-Benzenediol, 3-methyl | 21,65 | 0,37 | CA | 46 | | 26,37 | 0,21 | CA |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|---|-------|------|----|----|---|-------|---------|----|
| 47 | Phenol, 3,4-dimethoxy | 23,28 | 0,27 | S | 47 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 21,98 | 2,93 | G | 47 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,51 | 0,48 | CA |
| 48 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 23,42 | 0,10 | G | 48 | Phenol, 4-(2-propenyl) | 21,84 | 0,26 | G | 48 | Benzoic acid, 4-hidroxy | 26,64 | 0,50 | G |
| 49 | (p-hydroxyphenyl)glyoxal | 23,58 | 0,39 | H | 49 | Phenol, 2,6-dimethoxy | 22,97 | 0,70 | S | 49 | vitamin d3 | 27,37 | 5,61 | H |
| 50 | Phenol, 2-propyl | 23,82 | 1,13 | H | 50 | Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl) | 23,10 | 0,24 | G | 50 | vitamin d3 | 27,53 | 2,64 | |
| 51 | Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy | 24,40 | 0,47 | H | 51 | 2,4-Dimethoxyphenol | 23,20 | 0,22 | S | 51 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,63 | 1,39 | CA |
| 52 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 24,53 | 0,27 | G | 52 | Benzaldehyde, 4-hydroxy | 23,42 | 0,29 | H | 52 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,68 | 1,18 | CA |
| 53 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 24,86 | 1,19 | CA | 53 | Phenol, 2-propyl | 23,68 | 0,56 | H | 53 | vitamin d3 | 28,00 | 0,18 | |
| 54 | Beta-D-Glucopyranose | 24,89 | 0,32 | CA | 54 | 1,3-Benzenediol, 4-ethyl | 23,87 | 0,36 | H | 54 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,39 | 1,31 | S |
| 55 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,51 | 0,95 | S | 55 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 24,25 | 1,06 | CA | 55 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 28,99 | 0,39 | G |
| 56 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,67 | 0,79 | G | 56 | Benzaldehyde,3-hydroxy-4-methoxy | 24,31 | 0,41 | G | 56 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,22 | 0,64 | S |
| 57 | Phenol, 2-methoxy-4-propyl | 25,88 | 0,71 | G | 57 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E) | 24,47 | 0,23 | G | 57 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucofuranose | 29,57 | 0,64 | CA |
| 58 | Furan, 2-(2-furanylmethyl)-5-methyl | 26,41 | 0,65 | CA | 58 | 1,2,4-trimethoxybenzeno | 25,46 | 0,89 | S | 58 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,37 | 0,44 | S |
| 59 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,59 | 0,50 | G | 59 | Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl) | 25,62 | 0,81 | G | 59 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,61 | 0,30 | S |
| 60 | Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl | 27,41 | 0,72 | S | 60 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 25,94 | 0,61 | CA | 60 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,04 | 0,36 | CA |
| 61 | 2-propanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxypheny) | 27,59 | 1,28 | S | 61 | 6-Methoxy-3-methylbenzofuran | 26,35 | 0,21 | CA | 61 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,54 | 1,13 | S |
| 62 | Benzoic acid, 3-hidroxy | 27,77 | 2,27 | H | 62 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl) | 26,52 | 0,43 | G | 62 | 2H-Furo[2,3-H]-1-benzopyran-2-one | 31,74 | 0,13 | CA |
| 63 | vitamin d3 | 27,98 | 1,31 | | 63 | Benzoic acid, 4-hidroxy | 26,65 | 0,51 | H | 63 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,20 | 0,19 | S |
| 64 | D-glucose, 6-O-alpha.-D-galactopyranosyl | 28,05 | 0,31 | CA | 64 | vitamin d3 | 27,53 | 1,98 | | 64 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,31 | 0,36 | G |
| 65 | D-glucose, 6-O-alpha.-D-galactopyranosyl | 28,17 | 1,17 | CA | 65 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,58 | 0,91 | CA | 65 | Ethanone, 1-(4-hidroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,15 | 0,21 | S |
| 66 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 28,26 | 2,13 | CA | 66 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,69 | 1,82 | CA | 66 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde | 37,34 | 0,39 | S |
| 67 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 28,36 | 0,38 | CA | 67 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,80 | 2,61 | CA | 67 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,40 | 0,33 | G |
| 68 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,44 | 2,32 | S | 68 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 27,88 | 1,53 | CA | 68 | Desaspidinol | 33,00 | 0,42 | S |
| 69 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 28,55 | 1,03 | CA | 69 | vitamin d3 | 28,03 | 0,93 | | 69 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde | 37,42 | 0,22 | S |
| 70 | 1,6 Anhydro-beta- D-glucopyranose(levoglucosan) | 28,58 | 1,01 | CA | 70 | 3,5-dimethoxyacetophenone | 28,39 | 1,44 | S | 70 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,13 | 0,26596 | CA |
| 71 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,25 | 0,63 | S | 71 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 29,21 | 0,47 | S | 71 | 7-Methoxybenzofuran-2-carboxylic acid | 31,27 | 0,15529 | CA |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|-------|------|----|----|--|-------|------|----|----|---|-------|---------|----|
| 72 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 29,49 | 0,48 | CA | 72 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 29,27 | 0,28 | CA | 72 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,62 | 0,81443 | S |
| 73 | Alpha-D-glucopyranose, 4-O-beta-D-galactopyranosyl | 30,19 | 0,39 | CA | 73 | 1,6 Anhydro-beta-D-glucofuranose | 29,74 | 0,57 | CA | 73 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,29 | 0,15115 | S |
| 74 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,66 | 0,43 | S | 74 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 30,37 | 0,48 | S | 74 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,40 | 0,30372 | S |
| 75 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,07 | 0,38 | CA | 75 | Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy | 30,61 | 0,35 | S | 75 | Desaspidinol | 33,00 | 0,38442 | CA |
| 76 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,22 | 0,23 | CA | 76 | 5,6-dimethoxy-1-indanone | 31,20 | 0,18 | CA | 76 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde | 37,42 | 0,19914 | S |
| 77 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,57 | 1,45 | S | 77 | Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | 31,55 | 1,37 | S | | | | | |
| 78 | 2H-Furo[2,3-H]-1-benzopyran-2-one | 31,75 | 0,06 | CA | 78 | 2H-Furo[2,3-H]-1-benzopyran-2-one | 31,69 | 0,11 | CA | | | | | |
| 79 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,24 | 0,24 | S | 79 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 32,20 | 0,21 | S | | | | | |
| 80 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,37 | 0,53 | G | 80 | 4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde | 32,32 | 0,41 | G | | | | | |
| 81 | Desaspidinol | 32,93 | 0,67 | S | 81 | Desaspidinol | 32,94 | 0,38 | S | | | | | |
| 82 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,18 | 0,19 | S | 82 | Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) | 34,16 | 0,19 | S | | | | | |
| 83 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde | 37,38 | 0,24 | S | 83 | 3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde | 37,35 | 0,32 | S | | | | | |

Tabela 15. Área total dos picos dos pirogramas (%) dos diferentes derivados de lignina e carboidratos e as relações entre si do parênquima de coco em diferentes condições de pH e tempo de reação

| Produtos derivados da lignina | | | | Total | S/G | Produtos derivados de carboidratos (CA)(%) | L/CA |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------|------|--|------|
| Amostras | Lignina p-hidroxifenil (H)(%) | Lignina guaiacólica (G)(%) | Lignina siringílica (S)(%) | | | | |
| <i>Parênquima (Controle)</i> | 10,58 | 15,69 | 9,18 | 35,44 | 0,58 | 19,27 | 1,84 |
| <i>Parênquima-pH 5-2h</i> | 11,99 | 10,80 | 8,49 | 31,27 | 0,79 | 31,94 | 0,98 |
| <i>Parênquima-pH 5-4h</i> | 9,39 | 14,72 | 12,06 | 36,17 | 0,82 | 23,19 | 1,56 |
| <i>Parênquima-pH 5-6h</i> | 9,63 | 13,24 | 9,22 | 32,09 | 0,70 | 27,99 | 1,15 |
| <i>Parênquima-pH 3-2h</i> | 8,66 | 4,87 | 7,01 | 20,55 | 1,44 | 24,06 | 0,85 |
| <i>Parênquima-pH 3-4h</i> | 8,30 | 11,39 | 9,19 | 28,88 | 0,81 | 26,89 | 1,07 |
| <i>Parênquima-pH 3-6h</i> | 10,17 | 8,57 | 6,78 | 25,52 | 0,79 | 28,73 | 0,89 |
| <i>Parênquima-pH 8-2h</i> | 13,32 | 10,47 | 9,77 | 33,56 | 0,93 | 35,08 | 0,96 |
| <i>Parênquima-pH 8-4h</i> | 9,05 | 9,75 | 7,00 | 25,80 | 0,72 | 26,40 | 0,98 |
| <i>Parênquima-pH 8-6h</i> | 9,56 | 9,99 | 5,14 | 24,70 | 0,51 | 15,04 | 1,64 |

Na Tabela 15 não foi possível observar variações expressivas nas substâncias derivadas das unidades H, sendo o aumento desta mais expressivo no tratamento em meio básico a 2 horas e a menor redução em diferentes pH reacionais a 4 horas. Mas em relação aos tratamentos, em meio ácido foram menores valores de derivados de lignina H. Para as unidades de lignina do tipo G, a redução maior foi para o tratamento ácido a 2 horas (4,87%) e a nível de tratamento, a redução uma pouco mais expressiva no tratamento básico. As unidades siringílicas foram mais afetadas, ainda que pouco incipiente, no tratamento básico, especificamente, no tempo de 6 horas (5,14%).

Os valores da Tabela 15 foram resumidos na Figura 69, que representa o gráfico da relação S/G das amostras de parênquima sob diferentes tempos e condição de pH. A relação S/G inicialmente do parênquima controle foi de 0,58, sendo observado um acréscimo deste valor nas amostras tratadas com ozônio, diferente encontrado nas fibras. Isso indica que no parênquima, as unidades guaiacílicas são mais afetadas ou atingidas pelo ozônio.

Para as amostras em pH 5 (neutro) o maior valor de S/G (0,82) foi a 4 horas de exposição ao ozônio, ou seja, houve nesse tempo, a menor redução das unidades siringílicas em relação à guaiacílicas pela ação do ozônio, a menor variação entre essas duas unidades. Para o tratamento ácido a 2 horas, a razão S/G é bem elevada, indicando que ocorreu uma redução maior de unidades do tipo guaiacílicas do que siringílicas.

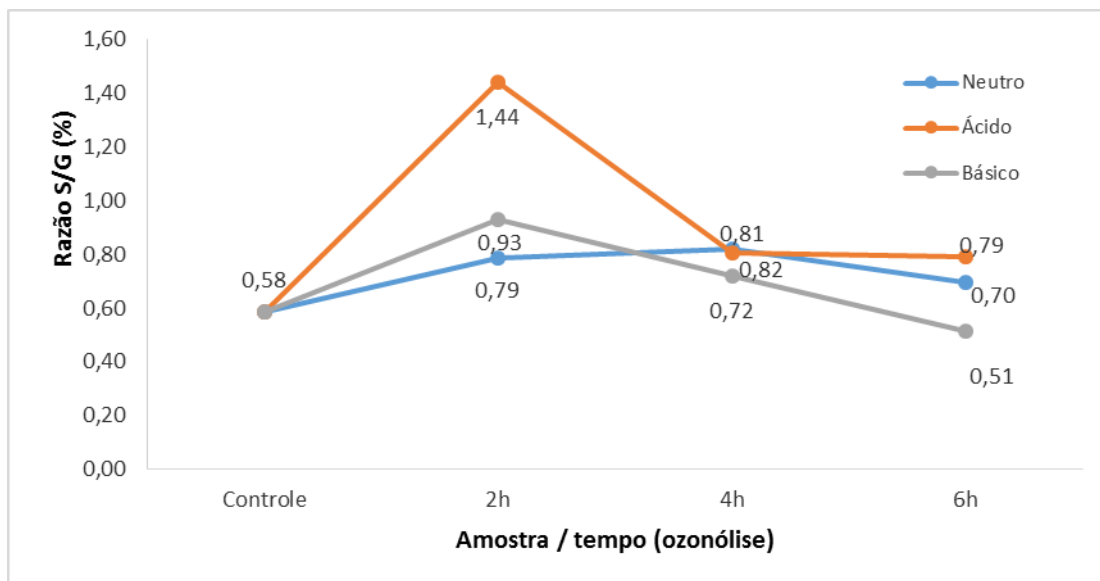


Figura 69. Razão S/G do parênquima da amostra controle (sem ação da ozonólise) e sob condição neutra, ácida e básica por 2, 4 e 6 horas.

A Figura 70 representa o gráfico da relação L/CA das amostras de parênquima sob diferentes tempos e condição de pH. Quanto menor a relação, maior a ação do ozônio em tornar disponível os carboidratos em relação a lignina. O tratamento com a menor razão (0,98) em pH 5,0 (neutro) foi a 2 horas de exposição ao ozônio no parênquima. Para o tratamento ácido, a melhor condição foi apresentada em 2 horas, igualmente em meio básico. Embora em tratamento ácido a 2 horas tenha apresentado o menor valor L/CA (0,85), a relação S/G foi elevada.

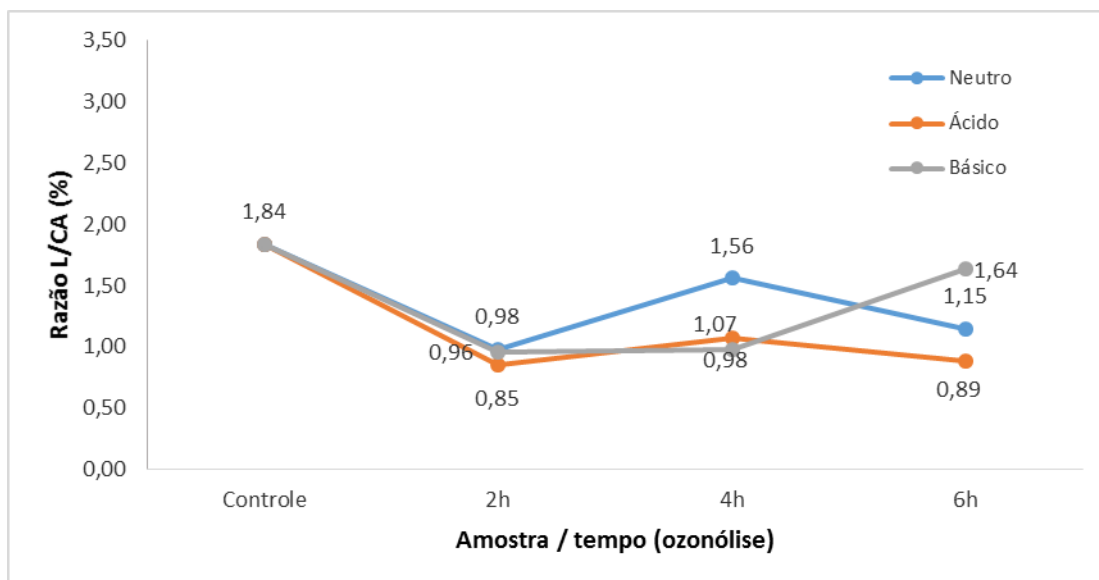


Figura 70. Razão L/CA do parênquima da amostra controle (sem ação da ozonólise) e sob condição neutra, ácida e básica por 2, 4 e 6 horas.

A Figura 71 resume em um gráfico de coluna, o total das áreas dos picos para os compostos derivados de lignina e carboidrato em porcentagem do parênquima, para o tratamento neutro, sob os diferentes tempo de tratamento com ozonólise.

Para o parênquima em pH 5, a reação com ozônio parece ter sido mais influente em elevar os níveis das substâncias derivadas de carboidrato, chegando a atingir o valor máximo em 2 horas de tratamento (31,94%). Porém, os derivados de lignina não apresentaram uma redução expressiva quando comparado com as fibras, alcançando valores maiores do que o tratamento controle, como em 4 horas de oxidação.

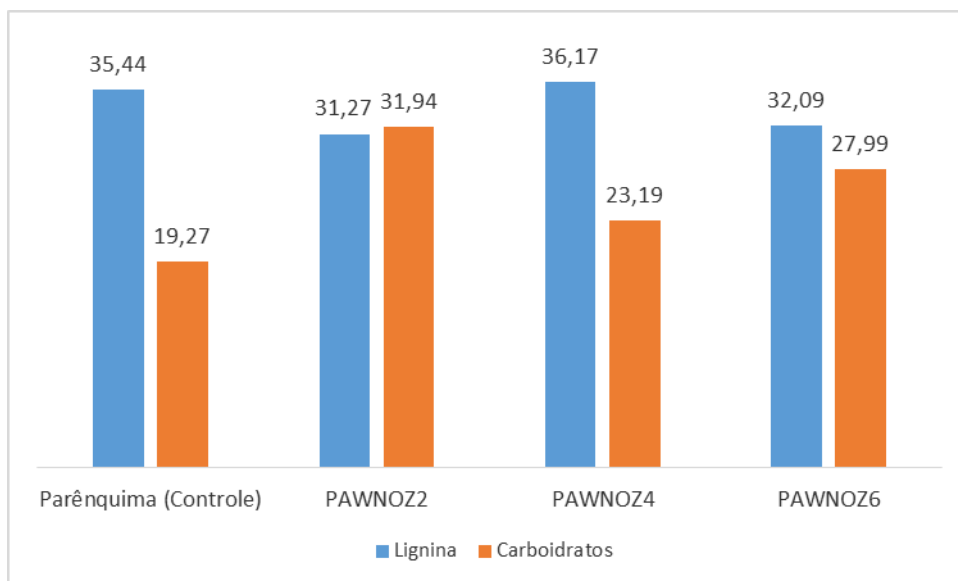


Figura 71. Relação entre lignina e carboidratos para o parênquima de coco antes e após ozonólise (pH 5- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise ; PAWNOZ2, PAWNOZ4, PAWNOZ6 – parênquima em solução neutra submetida à ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente.

A Figura 72 apresenta o total das áreas dos picos para os compostos derivados de lignina e carboidrato em porcentagem do parênquima, para o tratamento ácido, sob os diferentes tempo de tratamento com ozonólise.

Em solução ácida houve redução da lignina e aumento dos carboidratos. Em 6 horas de tratamento ocorreu o maior aumento de carboidratos (28,73%) mas ainda o incremento de carboidratos foi menor (9,46%) quando comparado com o tratamento neutro em 2 horas de oxidação (12,67%), além da variável tempo.

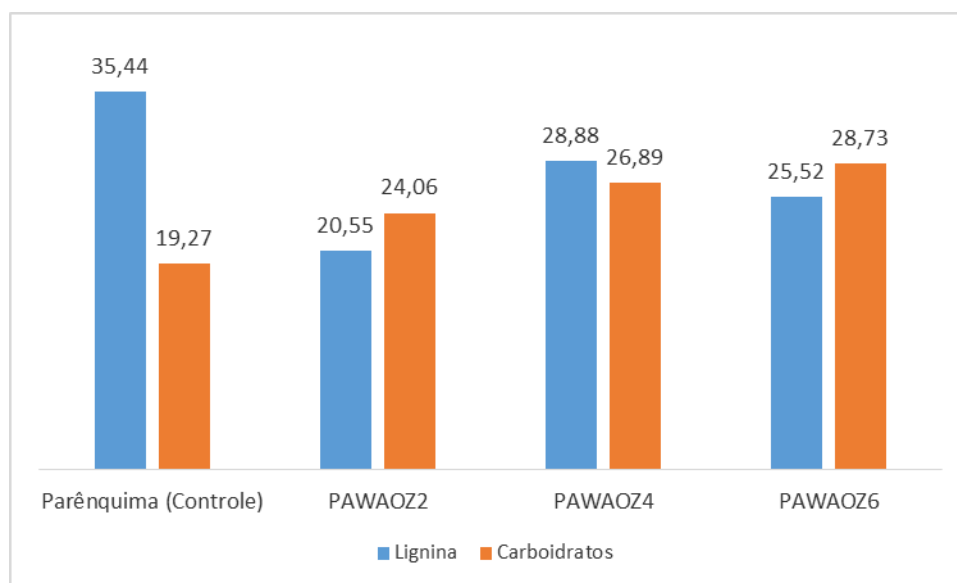


Figura 72. Relação entre lignina e carboidratos para o parênquima de coco antes e após ozonólise (pH 3- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise ; PAWAOZ2, PAWAOZ4, PAWAOZ6 – parênquima em solução ácida submetida à ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente.

A Figura 73 apresenta o total das áreas dos picos para os compostos derivados de lignina e carboidrato em porcentagem do parênquima, para o tratamento básico, sob os diferentes tempo de tratamento com ozonólise.

Para o tratamento em solução básica, o tempo influenciou para que se identificasse mais derivados de carboidratos em 2 horas, apresentando queda conforme o aumento a exposição do ozônio.

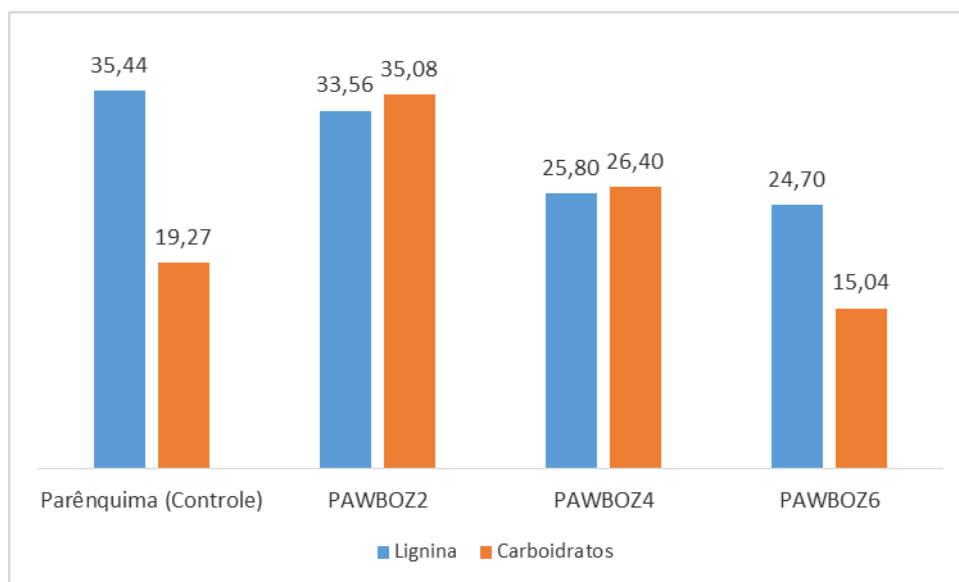


Figura 73. Relação entre lignina e carboidratos para o parênquima de coco antes e após ozonólise (pH 8- 2, 4, 6 horas) baseado na área dos picos (%). Identidade das amostras: Parênquima (Controle) – parênquima sem ozonólise ; PAWBOZ2, PAWBOZ4, PAWBOZ6 – parênquima em solução básica submetida à ozonólise por 2, 4 e 6 horas respectivamente.

4.3.6 Análise termogravimétrica

A celulose, hemicelulose e lignina possuem comportamento diferente frente à pirólise e isso se deve às suas intrínsecas estruturas e natureza química. A hemicelulose consiste em vários sacarídeos, como a xilose, manose, glicose, galactose, e outros, que se apresentam de forma aleatória, em uma estrutura amorfa, rica em cadeias laterais e ramificações, que é facilmente degradada a compostos voláteis (CO, CO₂, e alguns hidrocarbonetos) à baixa temperatura. A celulose é uma longa cadeia de polímeros de glicose sem ramificações, ordenada e sem ramificações, o que a torna resistente e com elevada estabilidade térmica. Já a lignina, é um polímero aromático com variadas ramificações, cuja ligações químicas envolvem um vasto espectro, o que leva a degradação da lignina ocorrer a uma ampla temperatura (100 a 900°C). Na análise térmica, a degradação da hemicelulose e celulose ocorre rapidamente, com perda de massa de hemicelulose ocorrendo em torno de 220 - 315 °C, celulose a 315 - 400°C e lignina, sendo a mais difícil de se degradar, de 100 a 900 °C (YANG et al., 2007).

A análise térmica pela termogravimetria mostra o quanto de massa, a biomassa analisada, está sendo perdida com o aquecimento e em que momento. As figuras que seguem mostram respectivamente o gráfico da perda de massa em relação à temperatura e o quanto de massa foi perdida de acordo com os tratamentos envolvidos por tempo de exposição ao ozônio.

4.3.6.1 Fibra

4.3.6.1.1 Tratamento neutro

A Figura 74 ilustra a curva termogravimétrica das amostras tratadas com ozônio a pH 5 por 2, 4, 6 horas.

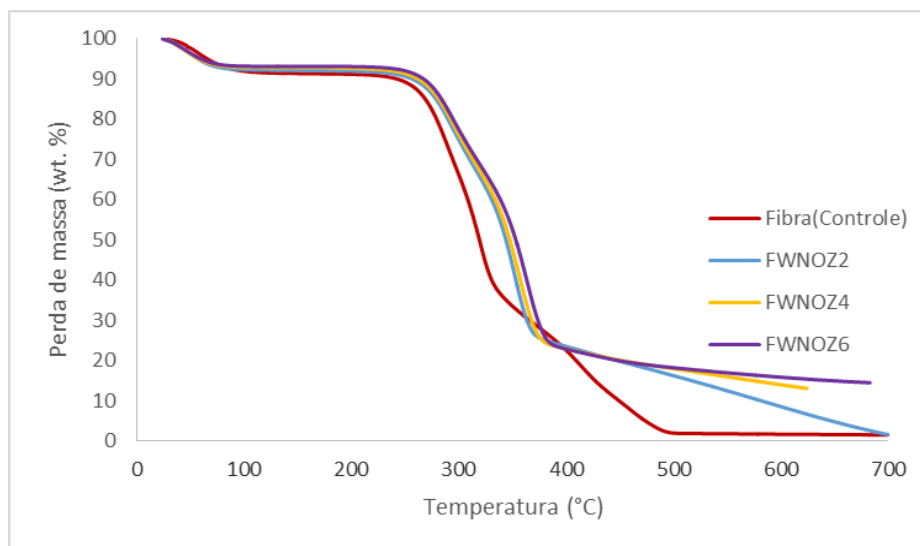


Figura 74. Curva termogravimétrica da fibra de coco antes e após ozonólise. FWNOZ2, FWNOZ4 e FWNOZ6: Fibra sob pH 5,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

A curva da Figura 76 mostrou que as amostras de fibras expostas em ozônio por 2h, 4h e 6 h em pH 5 apresentaram comportamento térmico similar até próximo de 500°C. Por outro lado, as fibras sem tratamento mostraram uma perda de massa mais rápida após 250°C, indicando uma maior fragilidade térmica.

A região de 220°C - 300°C corresponde à decomposição da lignina e de cadeias de hemiceluloses. Segundo Caballero et al. (1997), a lignina envolve uma suave decomposição a baixa temperatura e neste estágio inicial se torna menos estável, devido provavelmente à cisão dos grupos laterais que a formam. E sob a visão deste mesmo autor, a lignina é formada por várias “frações” ou grupos funcionais oxigenados, que se decompõem sob específicas temperaturas (CABALLERO et al., 1997)

Para Brebu e Vasile (2010), a clivagem dos grupos funcionais produzem produtos de baixo peso molecular, enquanto que a altas temperaturas pode promover um rearranjo mais completo do esqueleto da lignina. Mais especificamente, a clivagem das ligações aril-éster resulta na formação de um radical livre mais reativo e instável, que pode sofrer reações sucessivas através de rearranjo, por perdas de elétrons ou por interações entre radicais, formando um produto com elevada estabilidade. Além disso, pode ocorrer a auto condensação por acoplamento simples entre intermediários ou fragmentos da lignina levando ao aumento da massa molecular desses produtos reacionais (BREBU; VASILE, 2010).

As amostras tratadas com ozônio apresentaram maior resistência à degradação do que as fibras não tratadas a partir de 300°C, quando se inicia a degradação de fenóis e de ligações C-C entre monolignóis (320°C - 350°C) (PICCOLO & SAVY, 2014; SUN

et al., 2001, citado por SAVY et al. (2015). Segundo os mesmos autores entre 400°C - 500°C ocorre a oxidação dos anéis aromáticos.

A Figura 75 ilustra a perda de massa em porcentagem para as amostras de fibra sem tratamento e com amostras expostas à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 horas sob pH 5.

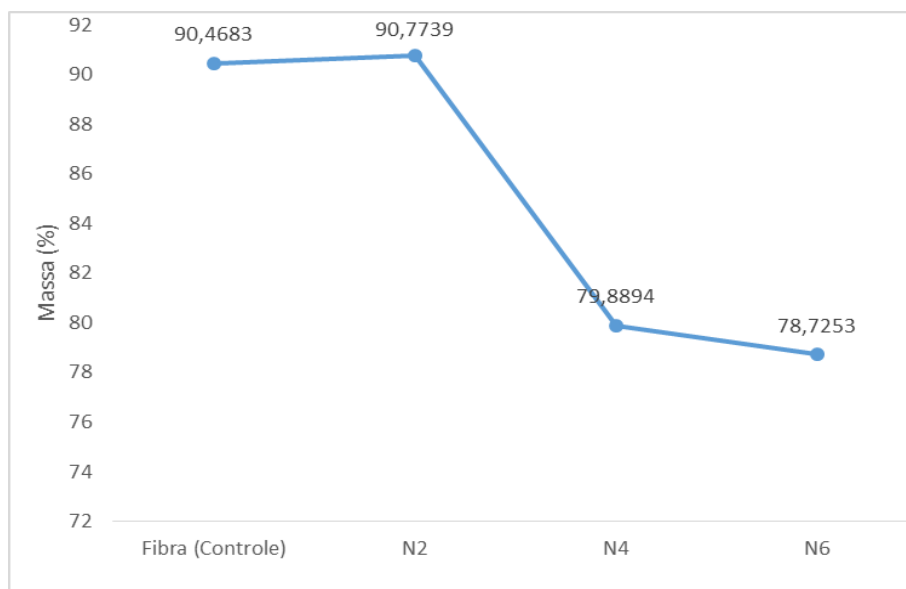


Figura 75. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem da fibra de coco antes e após ozonólise. N2, N4 e N6: Fibra sob pH 5 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

Após 2h não se observa diferença na perda de massa em comparação com a fibra controle. Após 4h e 6 horas os valores de perda de massa ficaram próximos a 80%. Isso indica também, que o tratamento em pH 5 a 4 horas de exposição ao ozônio seria o mais indicado para um aproveitamento térmico.

Naturalmente, se pergunta porque os tratamentos com ozônio contribuem com a menor degradação da fibra. Segundo Patt & Kordsachia (1991) e Smith & Dimmel (1994), citados por Nascimento et al. (1998), com a ozonólise pode ocorrer a formação de fragmentos radicalares a partir de estruturas fenólicas livres da macromolécula da lignina possibilitando a formação de novas ligações C-C entre os fragmentos de lignina via acoplamento desses radicais. Dessa forma, os tratamentos com ozonólise seriam mais resistentes à degradação.

4.3.6.1.2 Tratamento ácido

A Figura 76 ilustra a curva termogravimétrica das amostras tratadas com ozônio a pH 3 por 2, 4, 6 horas.

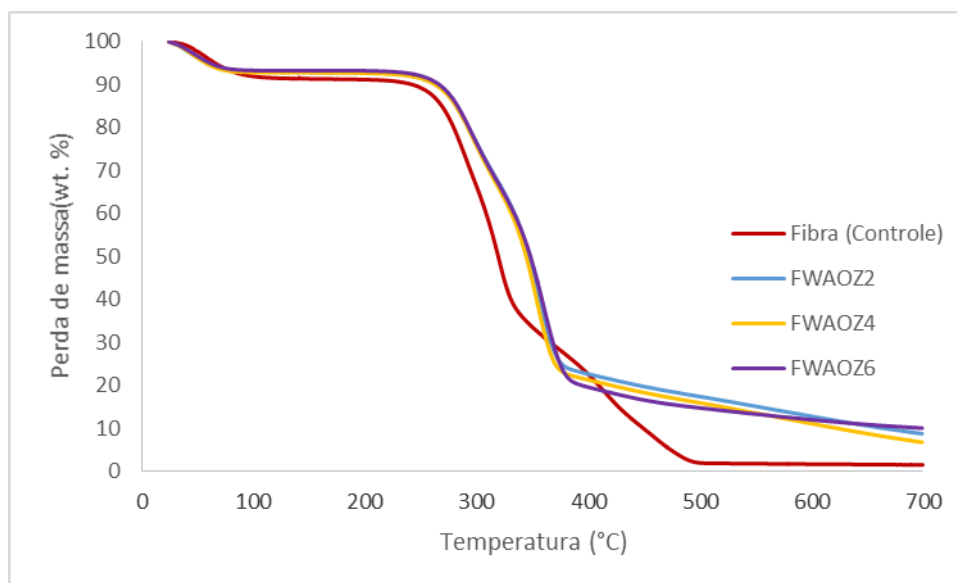


Figura 76. Curva termogravimétrica da fibra de coco antes e após ozonólise. FWA0Z2, FWA0Z4 e FWA0Z6: Fibra sob pH 3 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

A curva da Figura 76 evidencia que as amostras de fibras expostas em ozônio por 2h, 4h e 6 h em pH 3,0 apresentaram perfil de degradação térmica similar até próximo de 370°C. Por outro lado, as fibras sem tratamento já mostraram uma perda de massa após 100°C, sendo mais rápida a partir de 250°C, onde ocorre a decomposição de lignina e de cadeias de hemicelulose. Segundo Savy et al. (2015), isso pode indicar uma maior fragilidade térmica.

As amostras tratadas com ozônio apresentaram em meio ácido, igualmente em pH 5 maior resistência à degradação do que as fibras não tratadas a partir de 300°C, quando se inicia a degradação de fenóis e de ligações C-C, em torno de 320°C a 350°C (PICCOLO & SAVY, 2014; SUN et al., 2001, citado por SAVY et al. (2015).

A partir de 370°C, entrando na região de oxidação dos anéis aromáticos (entre 400°C - 500°C) segundo SAVY et al. (2015), há uma pequena alteração no comportamento das fibras nos diferentes tempos de tratamento com ozônio.

A Figura 77 ilustra a perda de massa em porcentagem para as amostras de fibra sem tratamento e com amostras expostas à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 horas sob pH 3.

Após 2h, 4h e 6 horas observa-se redução nos valores de perda de massa em comparação com a fibra controle, ficando os valores próximos a 85%, chegando a uma variação um pouco mais de 5%.

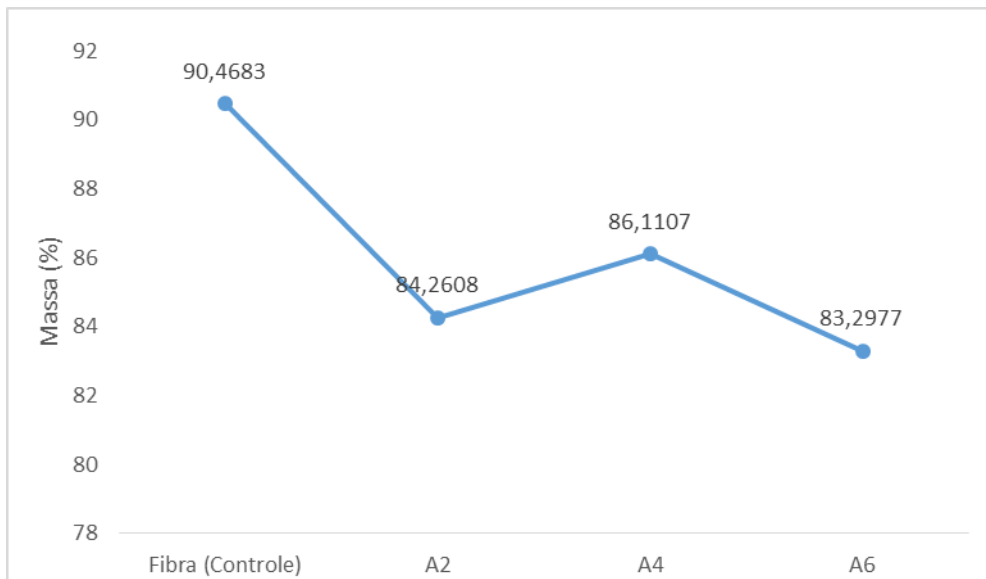


Figura 77. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem da fibra de coco antes e após ozonólise. A2, A4 e A6: Fibra sob pH 3 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

4.3.6.1.3 Tratamento básico

A Figura 78 ilustra a curva termogravimétrica das amostras tratadas com ozônio a pH 8 por 2, 4, 6 horas.

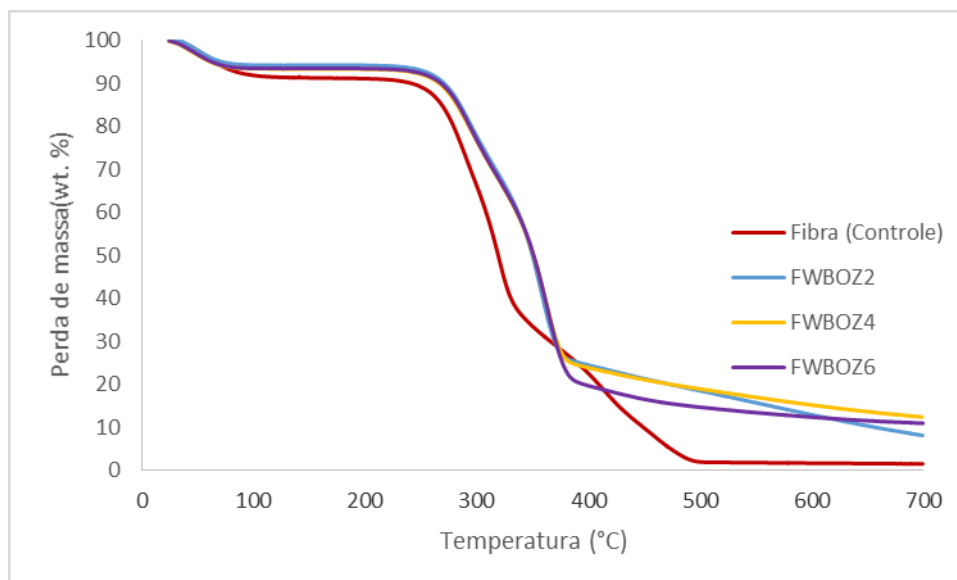


Figura 78. Curva termogravimétrica da fibra de coco antes e após ozonólise. FWBOZ2, FWBOZ4 e FWBOZ6: Fibra sob pH 8 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

Até 370°C o comportamento da curva das amostras de fibras expostas ao ozônio em pH 8,0 foi similar à encontrada nas amostras de fibras expostas ao ozônio em pH 3. A partir de 370°C o tempo de exposição foi importante na perda de massa das amostras.

A Figura 79 ilustra a perda de massa em porcentagem para as amostras de fibra sem tratamento e com amostras expostas à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 horas sob pH 8,0.

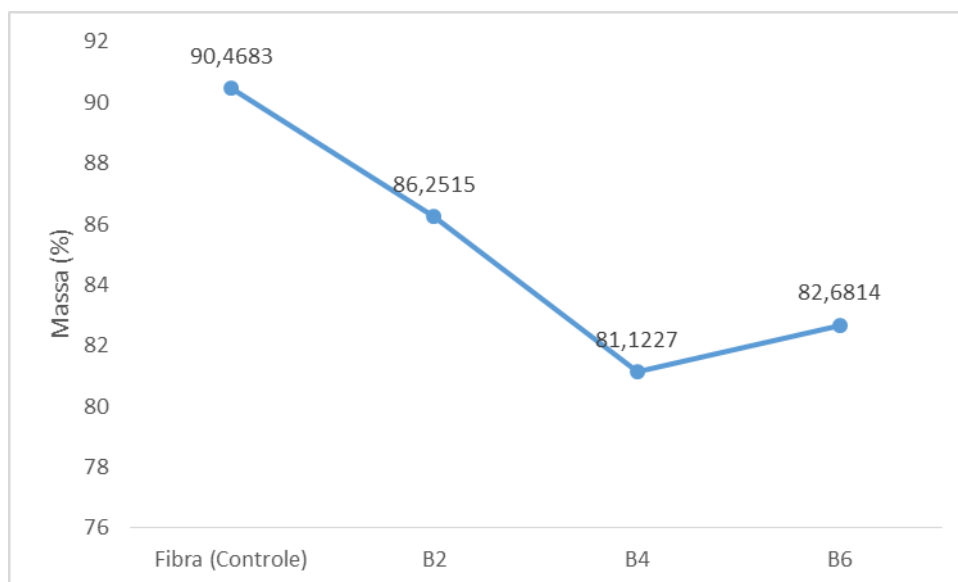


Figura 79. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem da fibra de coco antes e após ozonólise. B2, B4 e B6: Fibra sob pH 3,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

O comportamento foi similar ao encontrado para as fibras que sofreram tratamento com ozônio em meio ácido (pH 3,0). Observando-se todos os tratamentos realizados, nota-se que as fibras expostas ao ozônio foram mais resistentes termicamente. Um fator que pode ter contribuído para isso é o fato de que a ozonização das estruturas aromáticas e olefínicas de ligninas é acompanhada da formação de oxigênio molecular além de estruturas fenólicas livres (NASCIMENTO et al., 1998). Como resultado, as subestruturas radiculares de ligninas podem reagir muito rapidamente com esse oxigênio e/ou espécies radiculares, formando estruturas oligoméricas, tornando-as mais resistentes.

4.3.6.2 Parênquima

4.3.6.2.1 Tratamento neutro

A Figura 80 ilustra a curva termogravimétrica das amostras de parênquima tratadas com ozônio a pH 5 por 2, 4, 6 horas.

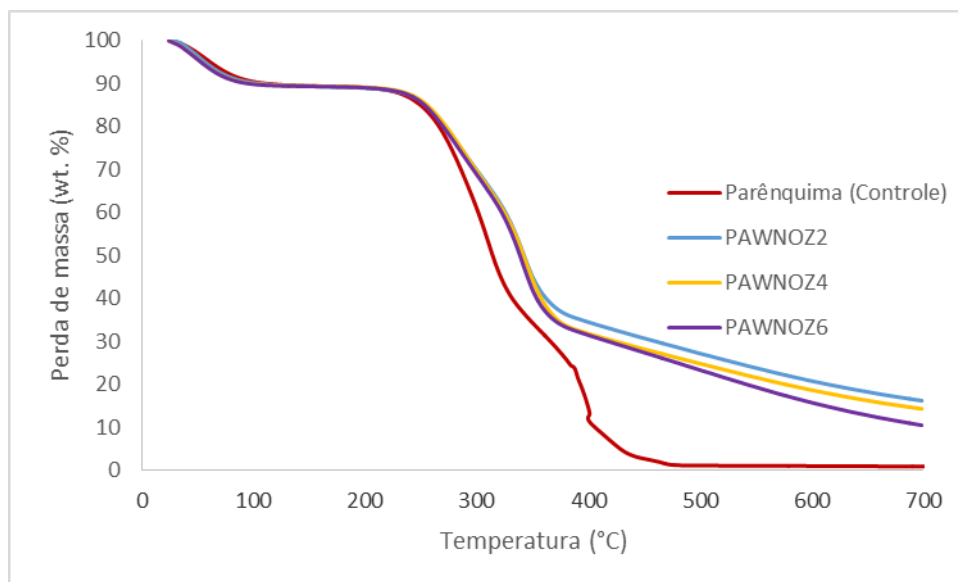


Figura 80. Curva termogravimétrica do parênquima de coco antes e após ozonólise. PAWNOZ2, PAWNOZ4 e PAWNOZ6: Parênquima sob pH 5 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

A curva da Figura 80 mostrou que para as amostras do parênquima, após perder umidade inicialmente, se manteve estável até 250°C, onde atinge uma taxa de perda de massa mais elevada com a pirólise chegando a aproximadamente 370°C. A partir deste valor, até 700°C, a pirólise continia em queda progressivamente, mas a uma taxa mais lenta.

As amostras tratadas com ozônio se mostraram mais resistentes à degradação, que chega a perder sua massa total a 400°C, enquanto que as amostras oxidadas ainda permanecem na faixa de 35% de massa. A resistência à degradação térmica se deve ao rearranjo dos grupamentos fenólicos frente ao oxigênio residual das reações do ozônio em água.

A Figura 81 ilustra a perda de massa em porcentagem para as amostras de parênquima sem tratamento e com amostras expostas à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 horas sob pH 5.

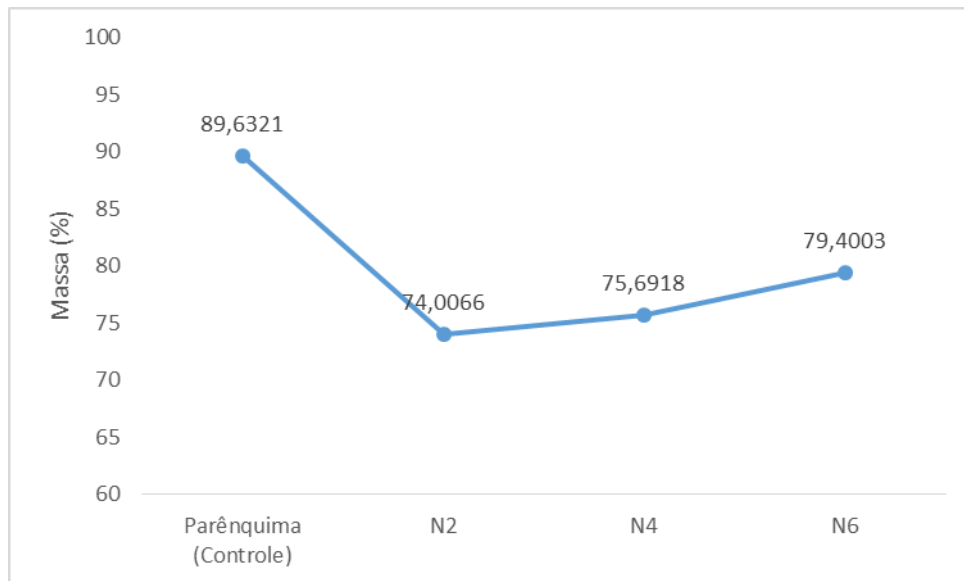


Figura 81. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem para o parênquima de coco antes e após ozonólise. N2, N4 e N6: Parênquima sob pH 5,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

Em 2h observa-se uma queda brusca de massa em comparação com o parênquima controle, ou seja, as amostras com ozônio perderem menos massa do que o material não tratado, chegando a mais de 15% de variação.

4.3.6.2.2 Tratamento ácido

A Figura 82 ilustra a curva termogravimétrica das amostras de parênquima tratadas com ozônio a pH 3 por 2, 4, 6 horas.

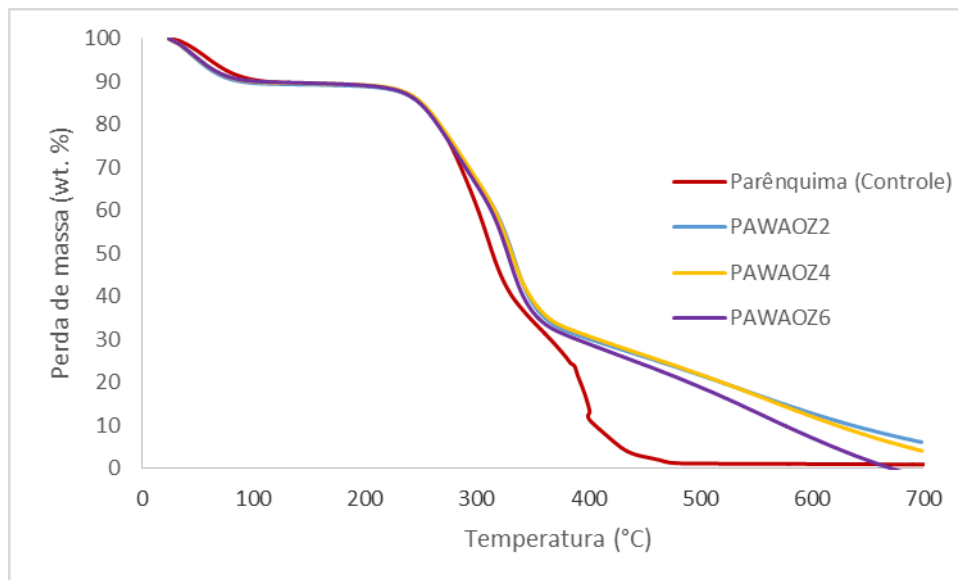


Figura 82. Curva termogravimétrica do parênquima de coco antes e após ozonólise. PAWAOZ2, PAWAOZ4 e PAWAOZ6: Parênquima sob pH 3 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

O que se observa é o mesmo comportamento para as amostras em pH 5, contudo, como de acordo com a Figura 82, a velocidade da perda de massa a partir de 370°C é um pouco mais rápida que nas amostras em pH 5,0.

A Figura 83 ilustra a perda de massa em porcentagem para as amostras de parênquima sem tratamento e com amostras expostas à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 horas sob pH 3.

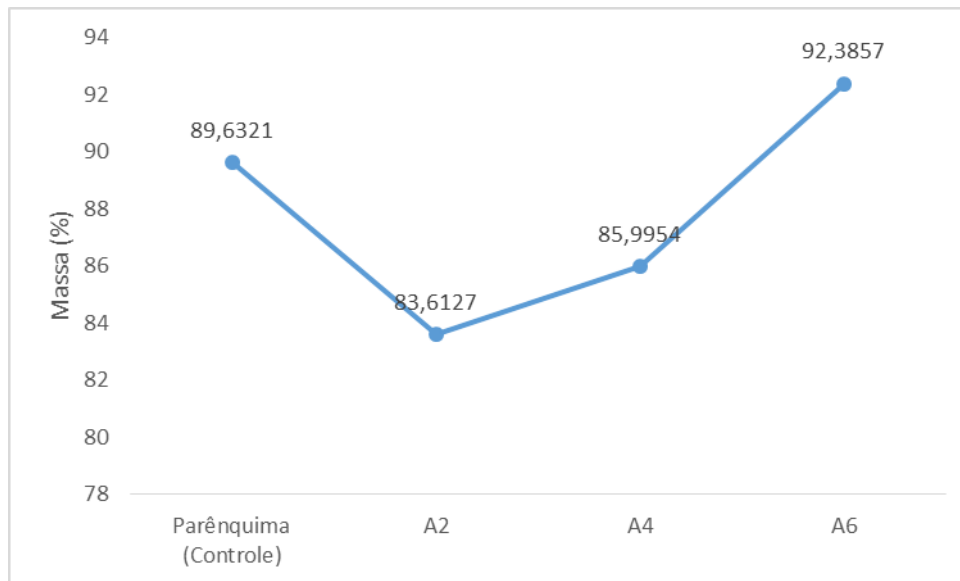


Figura 83. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem para o parênquima de coco antes e após ozonólise. A2, A4 e A6: Fibra sob pH 3,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

Em 2h observa-se uma perda de massa em comparação com o parênquima controle, ou seja, as amostras com ozônio perderam menos massa do que o material não tratada, chegando a 6% de variação. Notou-se que existe o efeito de um tratamento oxidativo nos material que aumenta a resistência à degradação térmica mas que é limitado pelo tempo de reação. Ou seja, a partir de 2 horas ocorre o efeito contrário, ou seja, o material tratado perde resistência.

4.3.6.2.3 Tratamento básico

A Figura 84 ilustra a curva termogravimétrica das amostras de parênquima tratadas com ozônio a pH 8 por 2, 4, 6 horas.

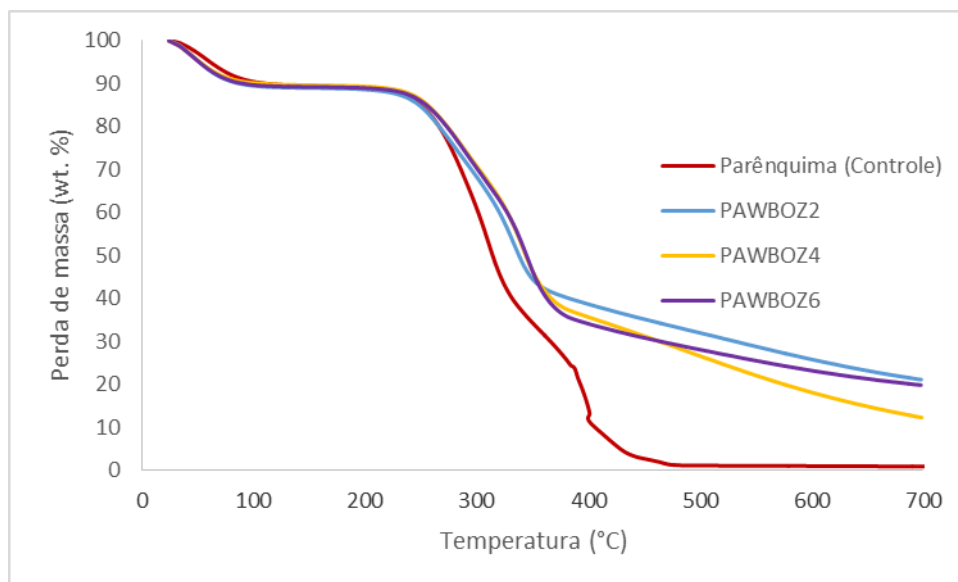


Figura 84. Curva termogravimétrica do parênquima de coco antes e após ozonólise. PAWBOZ2, PAWBOZ4 e PAWBOZ6: Parênquima sob pH 8,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

A curva da Figura 84 mostrou que para as amostras do parênquima, após perder umidade inicialmente, se manteve estável até 250°C, onde atinge uma taxa de perda de massa mais elevada com a pirólise chegando a aproximadamente 370°C. A partir deste valor, até 700°C, a pirólise continua em queda progressivamente a uma taxa mais lenta.

O comportamento é o similar aos tratamentos anteriores, porém ocorre uma interferência mais significativa em meio alcalino.

As amostras tratadas com ozônio se mostram mais resistentes, enquanto o material não tratado atinge a degradação total a 400°C, enquanto que as amostras oxidadas ainda permanecem a mesma temperatura, na faixa de 45% de massa.

A Figura 85 ilustra a perda de massa em porcentagem para as amostras de parênquima sem tratamento e com amostras expostas à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 horas sob pH 8.

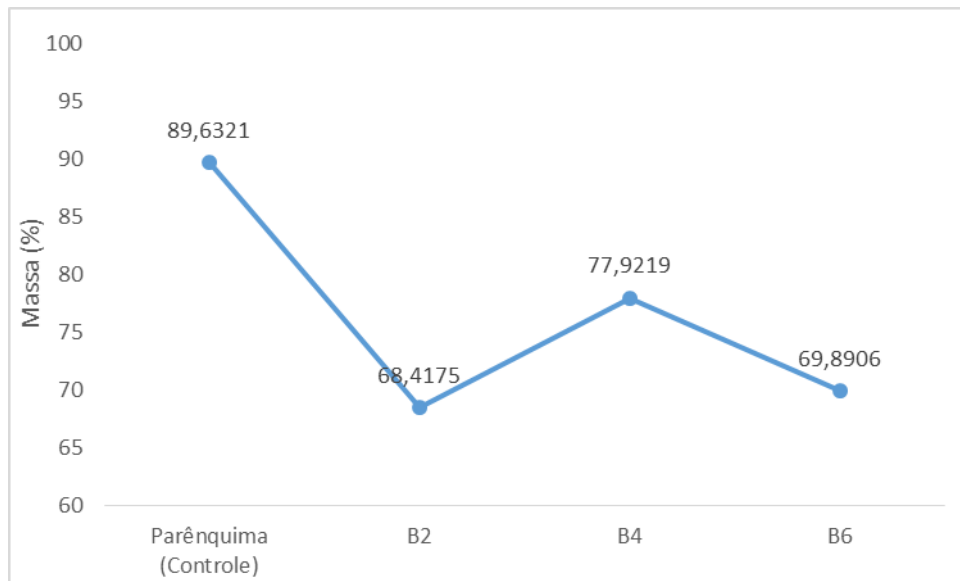


Figura 85. Gráfico de perda de massa expressa em porcentagem para o parênquima de coco antes e após ozonólise. B2, B4 e B6: Parênquima sob pH 8,0 exposta à oxidação por ozônio por 2, 4 e 6 hs respectivamente.

Em 2h observa-se uma perda de massa em comparação com o parênquima controle, ou seja, as amostras com ozônio perderam bem menos massa do que o material não tratado, chegando a 21% de variação, ou seja, um valor bem maior que os tratamentos anteriores, indicando que em meio básico eleva-se a resistência a degradação térmica.

5. CONCLUSÕES

Variando o tempo e o pH, não foi possível observar uma alteração drástica nos teores de lignina e açúcares entre os tratamentos da ozonólise. O maior rendimento de glicose foi detectado na fibra; contudo, diferentemente, o parênquima se mostrou mais sensível à ação do ozônio na lignina, elevando seu teor, como se neste tipo de tecido, permitisse mais facilmente o acesso do ozônio e de forma mais acelerada, alterando estruturalmente os compostos fenólicos.

Na ozonólise de coco, a deslignificação foi mais percebida por técnicas qualitativas, como a Microscopia Eletrônica de Varredura e a Espectroscopia de Infravermelho, onde foi possível observar a degradação da parede celular das fibras, em forma de “mola”, a partir de 4 horas de oxidação. Com o auxílio do FTIR-ART, percebeu-se as alterações entre tratamentos quanto à oxidação, evidenciando que as bandas referentes a lignina e carboidratos modificaram-se em suas intensidades.

O ozônio favoreceu a resistência à degradação térmica, principalmente no tratamento básico, indicando possíveis condensações dos compostos fenólicos modificados gerados a partir da ozonólise.

A oxidação por meio do ozônio mostrou-se eficiente por promover modificações composicionais dos derivados da lignina, visto pela PI-CG/EM e, por elevar os teores de glicose. Entretanto, ainda se faz necessário mais estudos para o desenvolvimento de novos métodos de isolamento da lignina, mais pesquisas voltadas para a determinação

da composição e estrutura da lignina de coco e por último, o estudo de outras possíveis variáveis relacionadas à ozonólise, para melhor entendermos o caminho da ação do ozônio nos materiais lignocelulósicos e por conseguinte, valorizar os resíduos da biomassa vegetal para geração de outras formas de energia, assim como a geração de novos derivados hemicelulósicos e produtos ligno-oxidados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, H. DOS S. Determinação do teor de lignina por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para as madeiras de *Lophantera lactescens*, *Gallesia gorazema*, *Peltogyne paniculata*, *Aspidosperma macrocarpum* e *A. polyneuron*. **Revista Universidade Rural – Série Ciência da Vida**, Vol. 17 (1) : 45 – 49.1995.
- ABREU, H. S., NASCIMENTO, A. M. & MARIA, M. A. Lignin structure and wood properties, **Wood and Fiber Science**, V. 31, n. 4, p.426-433, 1999.
- AL JIBOURI, A. K. H. et al. Ozone pretreatment of humid wheat straw for biofuel production. **Energy Science & Engineering**, v. 3, n. 6, p. 541–548, 2015.
- ALAVEZ-RAMIREZ, R. et al. Thermal conductivity of coconut fibre filled ferrocement sandwich panels. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 425–431, 2012.
- ALAWAR, A.; HAMED, A. M.; AL-KAABI, K. Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement. **Composites Part B: Engineering**, v. 40, n. 7, p. 601–606, 2009.
- ALI, M. et al. Mechanical and dynamic properties of coconut fibre reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 814–825, 2012.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.) Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, vol. 27 (5) : 818 – 824, 2004.
- ÁLVAREZ-MOZOS, J. et al. Evaluation of erosion control geotextiles on steep slopes. Part 1: Effects on runoff and soil loss. **Catena**, v. 118, p. 168–178, 2014.
- ARAGÃO, W. M. Embrapa Tabuleiros Costeiros Sistemas de Produção. Cultivares de coqueiro. 2007. Disponível em: <<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Coco/ACulturadoCoqueiro/cultivares.htm>>. Acesso em: 08 fev. 2016.
- ASASUTJARIT, C. et al. Materials and mechanical properties of pretreated coir-based green composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 40, n. 7, p. 633–637, 2009.
- ASGHER, M.; AHMAD, Z.; IQBAL, H. M. N. Alkali and enzymatic delignification of sugarcane bagasse to expose cellulose polymers for saccharification and bio-ethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 488–495, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário Estatístico da ABRAF 2009 – Ano base 2008**.
- BAILEY, P. S. **Ozonation in Organic Chemistry. Nonolefinic Compounds**. [s.l: s.n.]. v. 39, 1982.
- BHATNAGAR, A. et al. Coconut-based biosorbents for water treatment — A review of the recent literature. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 160, n. 1-2, p. 1–15, 2010.

- BENASSI, A. C.; RUGGIERO, C.; MARTINS, A. B. G.; SILVA, J. A. A. Caracterização biométrica de coqueiro *Cocos nucifera* L. variedade Anã Verde, em diferentes estádios de desenvolvimento. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 29, n. 2, p. 302-307, 2007.
- BLEDZKI, A. K.; MAMUN, A. A.; VOLK, J. Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 840–846, 2010.
- BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin—a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.
- BRÍGIDA, A. I. S. et al. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 832–838, 2010.
- BULE, M. V.; GAO, A. H.; HISCOX, B.; CHEN, S. Structural Modification of Lignin and Characterization of Pretreated Wheat Straw by Ozonation. **J. Agric. Food Chem.** 61, 3916–3925. 2013.
- CABALLERO, J. A. et al. Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 42, n. 2, p. 159–175, 1997.
- CABANE, M.; AFIF, D.; HAWKINS, S. **Lignins and Abiotic Stresses**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2012. v. 61
- CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. The effect of a chemical treatment on the structure and morphology of coir fibers. **Journal of materials Science Letters**, p. 2151–2153, 2000.
- CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca de coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.20, n. 4, p. 533-535, 2002.
- CARVALHO, K. C. C.; MULINARI, D. R.; VOORWALD, H, J. C.; CIOFFI, M. O. H. Chemical modification effect on the mechanical properties of hips/coconut fiber composites. **Bioresources**, v. 5, n. 2, p. 1143-1155, 2010.
- CHILD, R. **Coconuts**. 2. ed. London: Longman, 1974. 335 p.
- DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 7, p. 1746–1760, 2009.
- DIXON, R.; WANG, Z. Lignin Deposition and Associated Changes in Anatomy , Enzyme Activity , Gene Expression , and Ruminal Degradability in Stems of Tall Fescue at Different Developmental Stages. n. February 2016, 2002.
- CUENCA, M. A. G. Embrapa Tabuleiros Costeiros Sistemas de Produção. Importância econômica da cocoicultura no Brasil. 2007. Disponível em: < <https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Coco/ACulturadoCoqueiro/importancia.htm>>. Acesso em: 08 fev. 2016.

- DA SILVA, M.R.; DA SILVA, F.J. O papel do ozônio na remoção dos ácidos hexenurônicos e na deslignificação, durante o branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto. 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel – São Paulo, 1 – 12. 2002.
- DAVIN, L. B.; LEWIS, N. G. Lignin primary structures and dirigent sites. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 16, n. 4, p. 407–415, 2005.
- EFFLAND, M. J. Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp. **Tappi**, V.60, n. 10. p. 143-144, 1977.
- Esau, K. Anatomy of Seed Plants. New York: John Wiley & Sons, 1977.
- ETIM, U. J.; UMOREN, S. A.; EDUOK, U. M. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2012.
- FAO 2011. **World Production**. Disponível em: < <http://faostat.fao.org/> >. Acesso em: 05 jul. 2013.
- FAOSTAT. Statistics Division. Production. Crops. Coconut. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>>. Acesso em: 03 fev. 2016.
- FAGERSTEDT, K. et al. Determining the Composition of Lignins in Different Tissues of Silver Birch. **Plants**, v. 4, n. 2, p. 183–195, 2015.
- FERNANDA, L.; CASTILHOS, F. DE. Aproveitamento da fibra de coco. 2011.
- FONTES, H. R.; FERREIRA, J. M. S.; SIQUEIRA, L. A. Sistema de Produção para a Cultura do Coqueiro. p. 63, 2002.
- FREMOND, Y.; ZILLER, R.; NUCE de LAMOTHE, M. de. **El cocotero: técnicas agrícolas y producciones tropicales**. Barcelona: Editorial Blume, 1975. 236 p.
- GARCÍA-CUBERO, M. T., GONZÁLEZ-BENITO, G., INDACOECHEA, I., BOLADO, M. C., BOLADO, S. Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw. **Bioresource Technology**. N.100, 1608–1613.2009.
- GAUTAM, R. K. et al. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 239–259, 2014.
- GODSAY, M.P. Ozone-cellulose studies: Physico-chemical properties of ozone oxidized cellulosic and lignocellulosic materials. New York: University Microfilms International, 239 p. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Polímeros. 1985.
- GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, Amsterdã, Vol. 8 : 501 – 551.2004.

GONZALEZ, M. H. et al. Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2-3, p. 252–256, 2008.

HATFIELD, R.; FUKUSHIMA, R. S. Can lignin be accurately measured? **Crop Science**, v. 45, n. 3, p. 832–839, 2005.

HORVATH, A. L. Solubility of Structurally Complicated Materials: I. **Wood. Journal of Physical Chemistry**, Vol. 35 (1) : 77-92. 2006.

HU, Z. Elucidation of the structure of Cellulolytic Enzyme Lignin from Loblolly Pine (*Pinus Taeda*). Thesis Submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University in partial fulfillment of the degree of Master of Science. 2006.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=1613&z=p&o=25&i=P>>. Acesso em: 5 jul. 2013.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisa>>. Acesso em: 05 de fev. 2016.

JAYARAMUDU, J.; GUDURI, B. R.; VARADA RAJULU, A. Characterization of new natural cellulosic fabric *Grewia tilifolia*. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 847–851, 2010.

JERONIMO, C. E. M. **Tecnologias limpas aplicadas a gestão dos resíduos do coco**. Revista Qualidade Emergente, 2012, v.3 n.1: 20-29.

JERONIMO, C. E. M.; COELHO, M. S. Sensibilidade do estudo de viabilidade técnico-econômica de uma agroindústria de processamento de coco. **Revista Economia e Desenvolvimento**, n. 24, vol. 1, 2012.

JØRGENSEN, H.; KRISTENSEN, J. B.; FELBY, C. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: Challenges and opportunities. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 1, n. 2, p. 119–134, 2007.

KAKKAR, S.; BAIS, S. A review on protocatechuic Acid and its pharmacological potential. **ISRN pharmacology**, v. 2014, p. 952943, 2014.

KHALIL, H. P. S. A.; ALWANI, M. S.; OMAR, A. K. M. Chemical composition, anatomy, lignin distribution, and cell wall structure of Malaysian plant waste fibers. **BioResources**, v. 1, n. 2, p. 220–232, 2006.

KHAN, G. M.A & ALAN, M.D.S. Thermal characterization of chemically treated coconut husk fiber. **Indian Journal of Fiber Textile Reseach**. v.37. pp.20-26. 2012.

KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 42–48, 2015.

KIM, S.; DALE, B. E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 4, p. 361–375, 2004.

- KOBAYASHI, M.; ASANO, T.; KAJIYAMA, M.; TOMITA, B. Effect of ozone treatment of wood on its liquefaction. **Journal Wood Science**, Vol. 51 : 348 – 356. 2005.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 25 (1) : 78 - 82. 2002.
- KUMAR, N.; PRUTHI, V. Potential applications of ferulic acid from natural sources. **Biotechnology Reports**, v. 4, n. 1, p. 86–93, 2014.
- KURODA, K. I.; OZAWA, T.; UENO, T. Characterization of sago palm (Metroxylon sagu) lignin by analytical pyrolysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 4, p. 1840–1847, 2001.
- LERTWATTANARUK, P.; SUNTIJITTO, A. Properties of natural fiber cement materials containing coconut coir and oil palm fibers for residential building applications. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 664–669, 2015.
- LIYANAGE, C. D.; PIERIS, M. A Physico-Chemical Analysis of Coconut Shell Powder. **Procedia Chemistry**, v. 16, p. 222–228, 2015.
- LIN, S. Y. & DANCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1992.
- MABEE, W. E.; MCFARLANE, P. N.; SADDLER, J. N. Biomass availability for lignocellulosic ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 11, p. 4519–4529, 2011.
- MACEDO, I. C. The current situation and prospects for ethanol. **ESTUDOS AVANÇADOS**, v. 21, n.59, 2007.
- MAHADEVAN, N.; KAMBOJ, S.; KAMBOJ, P. Hibiscus sabdariffa Linn . – An overview. **Natural Product Radiance**, v. 8, n. 1, p. 77–83, 2009.
- MAMLEEVA, N. A.; AUTLOV, S. A.; FIONOV, A. V.; BAZARNOVA, N. G.; LUNIN, V. V. The Oxidative Destruction of Lignin in the Ozonation of Wood, **Russian Journal of Physical Chemistry A**, , Vol. 83, No. 5, pp. 745–751, 2009.
- MANCUSO, C.; SANTANGELO, R. Ferulic acid: Pharmacological and toxicological aspects. **Food and Chemical Toxicology**, v. 65, p. 185–195, 2014.
- MARQUES, A. R. et al. Effects of the climatic conditions of the southeastern Brazil on degradation the fibers of coir-geotextile: Evaluation of mechanical and structural properties. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 42, n. 1, p. 76–82, 2014.
- MARTINS, C. R.; ALVES, L.; JÚNIOR, D. J. comércio internacional - Panorama 2010 Panorama 2010. 2011.
- MARTINS, C. R.; JESUS JUNIOR, L. A. D. Produção e Comercialização de Coco no Brasil Frente ao Comércio Internacional: Panorama 2014. p. 53, 2014.

MARTINS, C. R.; JÚNIOR, L. A. J. Evolução da produção de côco no Brasil e o comércio internacional : panorama 2010. Embrapa Tabuleiros Costeiros – Aracaju, 2011.

MATOS, D. A. et al. Cell Walls and the Developmental Anatomy of the Brachypodium distachyon Stem Internode. v. 8, n. 11, 2013.

MATTOS, A. L. A. et al. Beneficiamento da casca de coco verde. **Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza**, p. 37, 2011

MCLEAN, J. P. et al. Using NIR and ATR-FTIR spectroscopy to rapidly detect compression wood in Pinus radiata. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 44, n. March 2016, p. 820–830, 2014.

MINTOROGO, D. S.; WIDIGDO, W. K.; JUNIWATI, A. Application of Coconut Fibres as Outer Eco-insulation to Control Solar Heat Radiation on Horizontal Concrete Slab Rooftop. **Procedia Engineering**, v. 125, p. 765–772, 2015.

MOHAN, D.; PITTMAN, JR., C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**. V. 20, p. 848-889, 2006.

MORAIS, A.A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose Kraft branqueada**. UFV – Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de Mestre. 2006.

MOREIRA-VILAR, F. C. et al. The Acetyl Bromide Method Is Faster, Simpler and Presents Best Recovery of Lignin in Different Herbaceous Tissues than Klason and Thioglycolic Acid Methods. **PLoS ONE**, v. 9, n. 10, p. e110000, 2014.

NASCIMENTO, D. M. DO et al. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. **Industrial Crops and Products**, n. JANUARY, 2016.

NASCIMENTO, E. A. et al. Ozonólise das ligninas organossolve e kraft eucalipto. Parte II: Cinética nos meios ácido e básico. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 578–583, 1998.

NOVAK, A. C.; SYDNEY, E. B.; SOCCOL, C. R. **Biotransformation of Waste Biomass into High Value Biochemicals**. [s.l: s.n.].

NUNES, M. U. C. Fibra e pó da casca de coco: produtos de grande importância para a indústria e a agricultura. In: ARAGÃO, W. M. (Ed.). **Coco pós-colheita**. Brasília: EMBRAPA, 2002. p. 66-71. (Série Frutas do Brasil, 29).

PASSOS, E. E. M. Ecofisiologia do coqueiro. In: FERREIRA, J.M. S.; WARWICK, D. R. N.; SIQUEIRA, L. A. (Ed.). **A cultura do coqueiro no Brasil**. 2. ed. Aracaju: Embrapa SPI, 1998. p. 65-72.

PASSOS, E. E. M. Embrapa Tabuleiros Costeiros Sistemas de Produção. Exigências climáticas do coqueiro. 2007. Disponível em: <

<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Coco/ACulturadoCoqueiro/exigencias.htm>>. Acesso em: 08 fev. 2016.

PEREIRA, J.C.D.; STURION, J. A.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y (2000). **Características da Madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil**. Colombo. Embrapa florestas, 113 p.

POKE, F. S.; VAILLANCOURT, R., E.; POTTS, B. M.; REID. J.B. (2005). **Genomic research in *Eucalyptus***. 125: 79-101.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K. A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities. **Bioresource technology**, v. 199, p. 92–102, 2015.

RENCORET, J., RALPH, J., GUTIÉRREZ, A., MARTÍNEZ, A. T., MARQUES, G., DEL RIO, J. C. Structural characterization of lignin isolated from coconut (*Cocos nucifera*) coir fibers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. n. 61 pp.2434-2445, 2013.

ROBIL, J. L. M.; TOLENTINO, V. S. Histological localization of tannins at different developmental stages of vegetative and reproductive organs in *Medinilla magnifica* (Melastomataceae). **Flora**, v. 217, p. 82–89, 2015.

ROSA, M. F. et al. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5196–5202, 2009.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010.

ROSLI, N. A.; AHMAD, I.; ABDULLAH, I. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from agave angustifolia fibre. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 1893–1908, 2013.

ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterization and Factors Effecting Fiber Properties. **Natural Polymers an Agrofibers Composites**, p. 115–134, 2000.

SADEEK, S. A. et al. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. **International journal of biological macromolecules**, v. 81, p. 400–409, 2015.

SÁNCHEZ, Ó. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5270–5295, 2008.

SANT'ANNA, C. et al. Sugarcane cell wall structure and lignin distribution investigated by confocal and electron microscopy. **Microscopy Research and Technique**, v. 76, n. 8, p. 829–834, 2013.

- SAVY, D. et al. Water-soluble lignins from different bioenergy crops stimulate the early development of maize (*Zea mays*, L.). **Molecules**, v. 20, n. 11, p. 19958–19970, 2015.
- SAREENA, C.; RAMESAN, M. T.; PURUSHOTHAMAN, E. Utilization of peanut shell powder as a novel filler in natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 3, p. 2322–2334, 2012.
- SGRICCIA, N.; HAWLEY, M. C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 10, p. 1632–1637, 2008.
- SILVA, S; TASSARA, H. **Frutas no Brasil**. São Paulo: Empresa das Artes, 1996.
- SILVA, G. G.; SOUZA, D. A.; MACHADO, J. C.; HOURSTON, D. J. Mechanical and thermal characterization of native Brazilian Coir fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 1197-1206, 2000.
- SIQUEIRA, L. A.; ARAGÃO, W. M.; TUPINAMBÁ, E. A. Introdução do coqueiro no Brasil. Importância histórica e agrônômica. **Documentos**, v. 47, p. 24, 2002.
- SONNENBERG, L.B.; POLL, K.M.; LE LACHEUR, R.M.; MURPHY, R.G. Characterization of Pulp Ozonolysis Products. IPST Technical Paper Series – Number 420, 19p.1992.
- SU, Y.; ZHANG, P.; SU, Y. An overview of biofuels policies and industrialization in the major biofuel producing countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 991–1003, 2015.
- SURIYA, A. C. N. P. **Breeding Oilseed Crops for Sustainable Production**. [s.l.] Elsevier, 2016.
- SWARNAM, T. P. et al. Enhancing nutrient recovery and compost maturity of coconut husk by vermicomposting technology. **Bioresource Technology**, v. 207, p. 76–84, 2016.
- TAPPI – Official test methods and provisional test methods/Technical Association of the Pulp and Paper Industry , One Dunwoody Park Atlanta, GA 30338 USA. 1979.
- TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: **A Review**. **International Journal of Molecular Sciences**. n.9. 1621-1651. 2008.
- TESSMER, M. A.; KLUGE, R. A.; APPEZZATO-DA-GLÓRIA, B. Scientia Horticulturae The accumulation of tannins during the development of “ Giombo ” and “ Fuyu ” persimmon fruits. **Scientia Horticulturae**, v. 172, p. 292–299, 2014.
- TRAN, V. S. et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 353–363, 2015.

TRAVAINI, R. et al. Sugarcane bagasse ozonolysis pretreatment: effect on enzymatic digestibility and inhibitory compound formation. **Bioresource technology**, v. 133, p. 332–9, abr. 2013.

TRAVAINI, R.; MARANGON-JARDIM, C.; COLODETTE, J.L.; MORALES-OTERO, M; RODRÍGUEZ-BOLADO, S. Ozonolysis. In: **Pretreatment of Biomass**, Publisher: Elsevier, cap. 7, 2015, p.105-135.

TRAVAINI, R. et al. Bioresource Technology Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 2–12, 2016.

TYE, Y. Y. et al. The world availability of non-wood lignocellulosic biomass for the production of cellulosic ethanol and potential pretreatments for the enhancement of enzymatic saccharification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 155–172, 2016.

VARGAS, I. J. Biomassa. In: **Simpósio Nacional sobre fontes convencionais e de energia**. Brasília: Câmara dos Deputados, 1979. p. 626-640.

VIDAL, P. F.; MOLINIER, J., Ozonolysis of lignin–improvement of *in vitro* digestibility of poplar sawdust. **Biomass** ,16, 1–17,1988.

WANDERLEY. M.; LOPES, G. M. Importância sócio-econômica da produção de coco seco no Brasil. In: CINTRA, F. L. D.; FONTES, H. R.; PASSOS, E. E. M.; FERREIRA, J. M. S. (Ed.). **Fundamentos tecnológicos para a revitalização das áreas cultivadas com coqueiro gigante no nordeste do Brasil**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2009. 232 p. p. 37-60.

WATANABE, T. et al. Purification and characterization of NAD-dependent formate dehydrogenase from the white-rot fungus *Ceriporiopsis subvermispora* and a possible role of the enzyme in oxalate metabolism. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 37, n. 1, p. 68–75, 2005.

XU, Y.; HANNA, M. A.; ISOM, L. “Green” Chemicals from Renewable Agricultural Biomass - A Mini Review. **The Open Agriculture Journal**, v. 2, n. 1, p. 54–61, 2008.

XU, F. et al. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. **Applied Energy**, v. 104, p. 801–809, 2013.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.

ZHBANKOV, R. G. et al. Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose. **Journal of Molecular Structure**, v. 614, n. 1-3, p. 117–125, 2002.

ZHU, J. Y.; PAN, X. J. Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4992–5002, 2010.