

Ana Silvia Scheibe

CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS RESULTANTES DA PIRÓLISE  
DO LODO TÊXTIL

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza e Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Florianópolis  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Scheibe, Ana Silvia

Caracterização de óleos resultantes da pirólise do lodo têxtil / Ana Silvia Scheibe ; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza ; coorientadora, Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, coorientador, José Alexandre Borges Valle. - Florianópolis, SC, 2016.

282 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Pirólise. 3. Lodo têxtil. 4. Bio-óleo. 5. Cromatografia gasosa. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto. II. Guelli Ulson de Souza, Selene M. A. . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Ana Silvia Scheibe

## CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS RESULTANTES DA PIRÓLISE DO LODO TÊXTIL

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 19 de julho de 2016.

---

Prof.<sup>a</sup> Cintia Soares, Dr.<sup>a</sup>  
Coordenadora do Curso

---

Prof. Antônio Augusto  
Ulson de Souza, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

---

Prof. José Alexandre  
Borges Valle, Dr.  
Coorientador  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Selene Maria de  
Arruda Guelli Ulson de  
Souza, Dr.<sup>a</sup>  
Coorientadora  
Universidade Federal  
de Santa Catarina

---

### Banca examinadora:

---

---

Prof. Henry França  
Meyer, Dr.  
Universidade Regional  
de Blumenau

---

Prof. Carlos Itsuo  
Yamamoto, Dr.  
Universidade Federal  
do Paraná

---

Prof. Vitor Jorge Pais  
Vilar, Dr.  
Faculdade de  
Engenharia da  
Universidade do Porto

---

Prof. José Vladimir de Oliveira, Dr.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Miguel Ângelo Granato, Dr.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina



*Aos meus pais: Ieda Xavier da Cruz e Arthur Scheibe Filho, por todo o apoio, amor incondicional e, principalmente, pelo exemplo de vida.*

*Ao meu querido irmão Eduardo Scheibe, pelo apoio, confiança e carinho.*

*Ao meu adorado namorado William Yudi Yamasaki, pelo apoio incondicional, paciência e carinho em todas as horas.*

*Aos meus amigos que acompanharam todo o esforço e me proporcionaram muitos momentos de alegrias e amizade.*



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e coorientadores Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle e Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, pela confiança conferida a mim.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), por toda a estrutura física que me permitiu realizar esse trabalho.

Ao Projeto ECOREMOVE – FUNTEC/BNDES-FAPEU-UFSC-COTEMINAS – Contrato de Concessão de Colaboração Financeira Não Reembolsável n.º 11.2.1323.1 e à empresa Coteminas, pela cessão dos materiais utilizados na elaboração desse estudo.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria José A. Sales, e projeto FINEP-CTINFRA/2006 pelos recursos financeiros, do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ-UnB), pela realização dos ensaios de análise termogravimétrica.

Ao técnico Fautino dos Santos, do Laboratório de Físico-química do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ-UnB), pela realização dos ensaios de poder calorífico.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andressa Regina Vasques Mendonça, do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ-UnB), por todo o apoio, ajuda com as análises e ideias valiosas ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

À pesquisadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sonia Claudia do Nascimento de Queiroz e sua então orientanda Dr.<sup>a</sup> Renata Cabrera de Oliveira, e à analista Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Debora Renata Cassoli de Souza Dutra, da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Meio Ambiente) unidade de Jaguariúna/SP, pelo apoio e ensino sobre a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Ao Dr. Renato Strelau, técnico da Universidade Federal de Santa Catarina, pela ajuda com os equipamentos de cromatografia gasosa.

Ao Prof. Dr. Marco Di Luccio e ao técnico de laboratório Dr. Leandro Guarezi Nandi, da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, pela ajuda com as análises de cromatografia gasosa, FTIR e análise elementar.

À Prof.<sup>a</sup> Ma. Micheli Zanetti e a doutoranda Michaela Coradi, pela realização da análise de concentração mínima inibitória, realizada no Laboratório de Microbiologia de Alimentos, Área de Ciências Exatas e

Ambientais, da Universidade Comunitária da Região de Chapecó (UNOCHAPECÓ).

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME/UFSC), pelas análises de MEV.

Ao Laboratório de Controle de Processos (LCP), pelas análises de FTIR.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de Blumenau (FURB), pelas análises granulométricas.

À Dr.<sup>a</sup> Heloísa de Lima Brandão, Tarcísio Wolff Leal, Micheline Bechtold, Juliano João Benedet, Maria Carolina Gonsales e Guilherme Jacques, pelo maravilhoso grupo de pesquisa que formamos, por todo suporte e valiosas dicas e informações.

Aos colegas de laboratório, Tarcísio Wolff Leal, Michaela Coradi e Sarah Mozzaquatro Pasini, pela ajuda e amizade, e aos demais colegas do Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA).

## RESUMO

A disposição final de resíduos sólidos, provenientes da biomassa do sistema de tratamento biológico de efluentes, representa um grande problema para a indústria têxtil. Uma opção para a minimização desses resíduos é a pirólise, dado o seu potencial econômico e energético. Neste trabalho foram caracterizadas as frações aquosa e orgânica do óleo pirolítico, um dos subprodutos da pirólise do lodo têxtil. A pirólise foi realizada em duas temperaturas: a 310 e 500 °C, com a obtenção de uma fração aquosa (FA310); mistura da fração aquosa com o bio-óleo (OL500), respectivamente, além da fração de alcatrão. A porcentagem da fração líquida foi de 20-27% e a de alcatrão foi de 5-10%, após a pirólise. O óleo pirolítico obtido apresentou pH básico e caráter polar, sendo completamente dissolvido em metanol. Nas frações do óleo também foi encontrado o semimetal silício, o que sugere que esse elemento seja arrastado durante o processo de pirólise. Para identificar os voláteis que são liberados de acordo com as condições de armazenamento do óleo pirolítico foi utilizada a técnica da microextração em fase sólida seguida de análise em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (CG/EM). Para a caracterização das frações FA310 e OL500 foram utilizadas as metodologias de extração líquido-líquido, na qual foram identificados poucos compostos, e a cromatografia líquida preparativa, ambas seguidas de análise por CG/EM. Nas amostras foram encontrados compostos contendo silício, hidrocarbonetos aromáticos, compostos nitrogenados, ésteres, compostos com diversos grupos funcionais, álcoois, compostos com enxofre, carbamatos, alcenos, compostos fenólicos, ácidos carboxílicos, açúcares, alcanos, cicloalcanos, cetonas, esteroides e organofosforados. Após a análise cromatográfica das frações do óleo pirolítico, foram sugeridos usos como: quebradores de espumas, fonte de combustível alternativo e antibacteriano. O bio-óleo e o alcatrão apresentaram alto poder calorífico, sendo comparáveis ao do biodiesel e álcool. O bio-óleo também tem potencial para ser utilizado como antibacteriano, pois impediu o crescimento das bactérias *S. aureus* e *E. coli* em concentrações entre 0,0108 e 0,0054 g.mL<sup>-1</sup>. As frações do óleo têm capacidade para serem utilizadas como quebradores de espuma, sendo que a amostra OL500 possuiu o melhor desempenho, eliminando a coluna de espuma em menos de um minuto.

**Palavras-chave:** Pirólise. Bio-óleo. Cromatografia gasosa. Antibacteriano. Quebrador de espuma. Combustível alternativo.



## ABSTRACT

The final disposal of solid wastes from biomass of biological wastewater treatment is a worldwide major problem. An option, to minimize such waste, is pyrolysis, given its economic and energy potential. In this work it was characterized the aqueous and organic fractions of pyrolytic oil, one of the by-products of pyrolysis from textile sludge. Pyrolysis was made in two temperatures: at 310 °C and 500 °C, to obtain an aqueous fraction (FA310); a mixture of aqueous fraction and bio-oil (OL500), respectively, and tar. After pyrolysis, the percentage of the liquid fraction was 20-27% and the tar was 5-10%. The oil had basic pH and polar character, being completely soluble in the methanol. In these fractions, it was also found silicon, suggesting that this element is entrained during the pyrolysis process. In order to identify volatiles which are released in accordance with the storage conditions of the pyrolytic oil, it was used the technique of solid phase microextraction followed by gas chromatography coupled with mass spectrometer (GC/MS) determination. To characterize the fractions FA310 and OL500 it was used the liquid-liquid extraction method, where only few peaks were identified, and preparative liquid chromatography, both followed by GC/MS analysis. In samples it was identified silicon-containing compounds, aromatic hydrocarbons, nitrogen-containing compounds, esters, compounds with different functional groups, alcohols, sulfur-containing compounds, carbamates, alkenes, phenolic compounds, acids, sugars, alkanes, cycloalkanes, ketone, steroids and organophosphates. After chromatographic analysis, it was suggested some uses for the pyrolytic oil fractions, such as defoamers, alternative fuel source and antibacterial usage. The bio-oil and the tar showed a high calorific value, being comparable to the biodiesel and alcohol. The bio-oil also has potential to be used as an antibacterial, since it prevented the growth of *S. aureus* and *E. coli* until concentrations between 0.0108 and 0.0054 g.mL<sup>-1</sup>. The oil fractions have potential to be used as defoamers. However, the sample OL500 showed the best performance, eliminating the column of foam in less than one minute.

**Keywords:** Pyrolysis. Bio-oil. Gas chromatography. Antibacterial. Defoamer. Alternative fuel.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de produção de tecidos de algodão e sintéticos. ...	41
Figura 2 – Processos de conversão da biomassa. ....	55
Figura 3 – Modos vibracionais para o grupo funcional $-CH_2$ . Os sinais + e – indicam os movimentos perpendiculares ao plano da página. ....	67
Figura 4 – Componentes do espectrômetro de massas. ....	78
Figura 5 – Espectro de massas do tolueno. ....	80
Figura 6 – Esquema mecanístico para a formação de HPAs por meio da pirólise. ....	82
Figura 7 – Estruturas dos 16 HPA prioritários pela EPA. ....	83
Figura 8 – Estrutura do benzo[a]pireno mostrando a região de baía. ....	84
Figura 9 – Estrutura do 9-nitroantraceno. ....	85
Figura 10 – Estrutura dos BTEX. ....	86
Figura 11 – Estrutura dos silicones (a) ciclotetrassiloxano, (b) ciclopentassiloxano, (c) ciclonoassiloxano, (d) ciclodecassiloxano e (e) hexassiloxano. ....	89
Figura 12 – Organofosforados: (a) pesticidas e inseticidas; (b) éster fosfórico; (c) azida dimetilfosfínica. ....	90
Figura 13 – Agrupamento das bolhas e formação das espumas: (a) junção de duas, três e quatro bolhas e (b) formação das bordas de Plateau. ....	93
Figura 14 – Métodos dinâmicos de avaliação da estabilidade das espumas: (A) Método de Ross Miles; (B) Método de Bikerman; e (C) Método de Bartsch. ....	95
Figura 15 – Espumas formadas no tratamento de efluentes têxteis. ....	95
Figura 16 – Esquema do sistema empregado para o processo de pirólise. ....	105
Figura 17 – Esquema dos produtos obtidos com a pirólise. ....	105
Figura 18 – Esquema dos ensaios feitos para a caracterização do lodo <i>in natura</i> e do sólido carbonoso obtido com a pirólise. ....	107
Figura 19 – Frações do óleo pirolítico obtido com o processo de pirólise de (a) $T_a - 310\text{ }^\circ\text{C}$ ; e (b) $T_a - 500\text{ }^\circ\text{C}$ . ....	113
Figura 20 – Esquema dos experimentos realizados para a avaliação dos compostos do óleo pirolítico. ....	114
Figura 21 – Representação da análise por MEFS. ....	120

Figura 22 – Fluxograma do ensaio utilizando diferentes fibras de microextração em fase sólida.....	121
Figura 23 – Representação da coluna cromatográfica preparativa em fase líquida.....	124
Figura 24 – Esquema dos ensaios realizados em coluna cromatográfica preparativa em fase líquida seguida de análise em CG/EM.....	125
Figura 25 – Fotomicrografias e análise de EDS do lodo têxtil: (a) lodo <i>in natura</i> ; (b) lodo pirolisado a 310 °C; e (c) lodo pirolisado a 500 °C..	134
Figura 26 – Análise termogravimétrica do lodo <i>in natura</i> (LIN) e dos pirolisados a 310 (LPR_310) e a 500 °C (LPR_500) sob atmosfera de ar sintético: (a) ATG/ATD x Temperatura e (b) ATG/DTG x Temperatura. ....	138
Figura 27 – Análise termogravimétrica do lodo <i>in natura</i> (LIN) e dos pirolisados a 310 (LPR_310) e a 500 °C (LPR_500) sob atmosfera de nitrogênio: (a) ATG/ATD x Temperatura e (b) ATG/DTG x Temperatura. ....	140
Figura 28 – Espectrograma do lodo <i>in natura</i> (LIN) e dos lodos pirolisados a 310 °C (LPR_310) e a 500 °C (LPR_500). ....	144
Figura 29 – Espectro FTIR das frações do óleo pirolítico. ....	150
Figura 30 – Análise termogravimétrica, em atmosfera de nitrogênio, da fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C (FA_310): (a) ATG/ATD x Temperatura e (b) ATG/DTG x Temperatura. ....	152
Figura 31 – Análise termogravimétrica, em atmosfera de nitrogênio, da fração aquosa obtida com pirólise a 500 °C (FA_500): (a) ATG/ATD x Temperatura e (b) ATG/DTG x Temperatura. ....	153
Figura 32 – Análise termogravimétrica, em atmosfera de nitrogênio, do bio-óleo obtido com pirólise a 500 °C (BO_500): (a) ATG/ATD x Temperatura e (b) ATG/DTG x Temperatura. ....	154
Figura 33 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de poliacrilato para extração dos compostos da amostra OL500 armazenada por: (a) 7 dias sob refrigeração e (b) 7 dias sob temperatura ambiente. ....	157
Figura 34 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de poliacrilato para extração dos compostos presentes na amostra FA310	

armazenada por: (a) 7 dias sob refrigeração e (b) 7 dias sob temperatura ambiente. ....	158
Figura 35 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de poliacrilato para extração dos compostos presentes nas amostras armazenadas por 2 meses sob refrigeração: (a) OL500 e (b) FA310. .	159
Figura 36 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de polidimetilsiloxano para extração dos compostos presentes na amostra OL500 armazenada por: (a) 7 dias sob refrigeração e (b) 7 dias sob temperatura ambiente. ....	164
Figura 37 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de polidimetilsiloxano para extração dos compostos presentes na amostra FA310 armazenada por: (a) 7 dias sob refrigeração e (b) 7 dias sob temperatura ambiente. ....	165
Figura 38 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de polidimetilsiloxano para extração dos compostos presentes nas amostras armazenadas por 2 meses sob refrigeração: (a) OL500 e (b) FA310.....	166
Figura 39 – Cromatogramas da ELL seguida de análise em CG/EM para a amostra obtida com pirólise a 310 °C (FA_310).....	170
Figura 40 – Cromatogramas da ELL seguida de análise em CG/EM para a amostra líquida obtida com pirólise a 500 °C (OL_500).....	171
Figura 41 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 extraídas com o solvente hexano (coluna de alumina). ....	177
Figura 42 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 extraídas com o solvente diclorometano (coluna de alumina).....	180
Figura 43 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 extraídas com o solvente metanol (coluna de alumina). ....	183
Figura 44 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente hexano (coluna de alumina). ....	187
Figura 45 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente diclorometano (coluna de alumina).....	191
Figura 46 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente metanol (coluna de alumina).....	195
Figura 47 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 obtidas com o solvente hexano (coluna de sílica).....	200

Figura 48 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 obtidas com o solvente diclorometano (coluna de sílica).....	201
Figura 49 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 obtidas com o solvente metanol (coluna de sílica).....	203
Figura 50 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente hexano (coluna de sílica). ....	206
Figura 51 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente diclorometano (coluna de sílica).....	208
Figura 52 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente metanol (coluna de sílica).....	210
Figura 53 – Teste para antiespumante com a fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C.....	217
Figura 54 – Teste para antiespumante com a mistura da fração aquosa e bio-óleo obtida com pirólise a 500 °C. ....	219
Figura 55 – CMI da mistura da fração aquosa e bio-óleo obtida com pirólise a 500 °C para as bactérias (a) <i>E. coli</i> e (b) <i>S. aureus</i> . ....	221
Figura A.1 – Curva de calibração do alumínio. ....	257
Figura A.2 – Curva de calibração do cádmio.....	257
Figura A.3 – Curva de calibração do cálcio.....	258
Figura A.4 – Curva de calibração do chumbo.....	258
Figura A.5 – Curva de calibração do cobre.....	258
Figura A.6 – Curva de calibração do cromo. ....	259
Figura A.7 – Curva de calibração do ferro.....	259
Figura A.8 – Curva de calibração do magnésio. ....	259
Figura A.9 – Curva de calibração do níquel. ....	260
Figura A.10 – Curva de calibração do potássio. ....	260
Figura A.11 – Curva de calibração do sódio.....	260
Figura A.12 – Curva de calibração do zinco.....	261
Figura C.1 – Análise cromatográfica da fibra de poliacrilato (sem amostra). ....	267
Figura C.2 – Análise cromatográfica da fibra de polidimetilsiloxano (sem amostra).....	267

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Balanço de massa dos produtos formados na pirólise. ....	130
Tabela 2 – Umidade, cinzas, pH e diâmetro médio de partícula do lodo <i>in natura</i> e dos pirolisados. ....	131
Tabela 3 – Análise elementar das amostras sólidas. ....	132
Tabela 4 – Poder calorífico superior das amostras sólidas. ....	133
Tabela 5 – Análise de metais por absorção atômica nas amostras sólidas. ....	136
Tabela 6 – Perda de massa (ATG), em diferentes faixas de temperatura, para as amostras sólidas. ....	141
Tabela 7 – Teste de solubilidade das frações do óleo pirolítico. ....	145
Tabela 8 – Teor de sólidos e cinzas das frações líquidas do óleo pirolítico. ....	146
Tabela 9 – Teor de umidade em base seca e cinzas do alcatrão. ....	146
Tabela 10 – Análise de metais, por absorção atômica, das frações do óleo pirolítico. ....	147
Tabela 11 – Compostos extraídos com a fibra de poliácrlato com seu respectivo número do pico, probabilidade de ser o composto (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ). ....	160
Tabela 12 – Compostos extraídos com a fibra de polidimetilssiloxano com seu respectivo número do pico, probabilidade de ser o composto (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ). ....	166
Tabela 13 – Compostos identificados na fração FA_310, por ELL com hexano e diclorometano, com sua respectiva probabilidade (Prob.), área, tempo de retenção ( $t_r$ ) e classe. ....	172
Tabela 14 – Compostos identificados na fração OL_500, por ELL com hexano e diclorometano, com sua respectiva probabilidade (Prob.), área, tempo de retenção ( $t_r$ ) e classe. ....	172
Tabela 15 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com hexano (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ). ....	178
Tabela 16 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com diclorometano (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ). ....	181

Tabela 17 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com metanol (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).....	184
Tabela 18 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com hexano (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).....	188
Tabela 19 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com diclorometano (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).....	192
Tabela 20 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com metanol (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).....	196
Tabela 21 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com hexano (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).....	202
Tabela 22 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com diclorometano (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).....	202
Tabela 23 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com metanol (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).....	204
Tabela 24 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com hexano (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).....	207
Tabela 25 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com diclorometano (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).....	209
Tabela 26 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com metanol (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).....	211
Tabela 27 – Massa específica, viscosidade relativa e acidez das frações do óleo pirolítico.....	212
Tabela 28 – Análise elementar das frações do óleo pirolítico.....	214
Tabela 29 – Poder calorífico superior das frações do óleo pirolítico..	215

Tabela A.1 – Parâmetros das curvas de calibração dos metais.....	261
Tabela C.1 – Picos cromatográficos identificados na análise da fibra de PA.....	268
Tabela C.2 – Compostos extraídos com a fibra de poliacrilato com seu respectivo número do pico e área (%). ....	268
Tabela C.3 – Compostos extraídos com a fibra de polidimetilssiloxano com seu respectivo número do pico e área (%). ....	269
Tabela D.1 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com hexano (coluna de alumina).....	271
Tabela D.2 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com diclorometano (coluna de alumina). ...	272
Tabela D.3 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com metanol (coluna de alumina). ....	273
Tabela D.4 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com hexano (coluna de alumina). ....	274
Tabela D.5 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com diclorometano (coluna de alumina)....	276
Tabela D.6 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com metanol (coluna de alumina). ....	277
Tabela D.7 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com hexano (coluna de sílica). ....	279
Tabela D.8 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com diclorometano (coluna de sílica). ....	279
Tabela D.9 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com metanol (coluna de sílica).....	280
Tabela D.10 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com hexano (coluna de sílica). ....	281
Tabela D.11 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com diclorometano (coluna de sílica)....	281
Tabela D.12 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com metanol (coluna de sílica).....	282



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais auxiliares químicos do processo de tingimento.	46
Quadro 2 – Classificação, aplicação e características dos corantes segundo os processos de tingimento. ....	49
Quadro 3 – Aditivos químicos utilizados no processo de estamparia. ..	50
Quadro 4 – Característica dos despejos do processamento do algodão.	52
Quadro 5 – Compostos recalcitrantes presentes nos efluentes têxteis...	54
Quadro 6 – Características das fibras de MEFS disponíveis comercialmente para amostragem. ....	76
Quadro 7 – Exemplos de trabalhos encontrados na literatura que fazem menção ao tema. ....	101
Quadro 8 – Parâmetros utilizados na cromatografia gasosa após a separação dos compostos por microextração em fase sólida. ....	122
Quadro 9 – Parâmetros utilizados na cromatografia gasosa após a separação dos compostos por ELL. ....	123
Quadro 10 – Parâmetros utilizados no CG/EM após a separação dos compostos por cromatografia líquida preparativa. ....	126
Quadro B.1 – Compostos identificados por cromatografia com sua respectiva fórmula molecular, massa molar e número CAS. ....	263



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química  
ADN – Ácido Desoxirribonucleico  
AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível  
anti-QS – Anti-Quorum Sensing  
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
ATD – Análise Térmica Diferencial  
ATG – Análise Termogravimétrica  
b.s. – Base Seca  
BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos  
C6-HSL – N-hexanoil-L-homoserina Lactona  
CAS – Chemical Abstracts Service Registry Number  
CERCLA – Comprehensive Environmental Response, Compensation & Liability Act  
CG – Cromatografia Gasosa  
CG/EM – Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrômetro de Massas  
CGxCG – Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente  
CGxCG/TOFMS – Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Espectrometria de Massas por Tempo de Voo  
CIT – Cromatograma de Íons Totais  
CMA – Carboximetilamino  
CMC – Carboximetilcelulose  
CMI – Concentração Mínima Inibitória  
CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente  
CS – Composto de Silício  
CTT – Cloreto de Trifeniltetrazólio  
CW – Carbowax  
CX – Carboxen  
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio  
DC – Diferença de Potencial Contínua  
DCE – Detector de Captura de Elétrons  
DCT – Detector de Condutividade Térmica  
ddp – Diferença de Potencial  
DDT – Dicloro-difenil-tricloroetano  
DIC – Detector de Ionização de Chama  
DSS – Dodecil Sulfato de Sódio  
DTG – Termogravimetria Derivada

DTPA – Ácido Dietilenotriaminapentaacético  
DVB – Divinilbenzeno  
EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X  
EDTA – Etilenodiamina Tetra-acetato  
ELL – Extração Líquido-líquido  
EM – Espectrômetro de Massas  
EPA – Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)  
EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica  
EQA – Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos  
ETA – Estação de Tratamento de Água  
ETE – Estação de Tratamento de Esgoto  
EUA – Estados Unidos da América  
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier  
FURB – Universidade Regional de Blumenau  
HC – Hidrocarboneto  
HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos  
HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência  
HS – *Headspace* ou Fase Vapor em Equilíbrio  
ICC – Ágar Infusão de Cérebro-coração  
IQ – Instituto de Química  
IR – Espectroscopia de Infravermelho  
LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa  
LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica  
LCP – Laboratório de Controle de Processos  
MEFS – Microextração em Fase Sólida  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
NBR – Normas Brasileiras Regulamentadoras  
NHPA – Nitro-Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos  
NIST – National Institute of Standards and Technology  
NT – Nitrogenados  
PA – Poliacrilato  
PBTA – Fenilbenzotriazóis  
PCI – Poder Calorífico Inferior  
PCS – Poder Calorífico Superior  
PDMS – Polidimetilsiloxano  
pH – Potencial Hidrogeniônico  
PLOT – Coluna para Cromatografia a Gás em Camada Porosa Aberta Tubular  
PVA – Álcool Polivinílico

PVC – Policloreto de Vinila  
qMS – Sistemas Quadropolo  
QS – Quorum Sensing  
RF – Diferença de Potencial Alternada  
<sup>1</sup>H RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio  
SCOT – Coluna Capilar com Suporte Recoberto  
SI – Sistema Internacional  
SPE – Extração em Fase Sólida  
ST – Sólidos Totais  
T<sub>a</sub> – Temperatura Ambiente  
UFC – Unidade Formadora de Colônia  
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina  
UnB – Universidade de Brasília  
UNOCHAPECÓ – Universidade Comunitária da Região de Chapecó  
UV – Ultravioleta  
WCOT – Coluna Tubular Aberta com Parede Revestida



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>33</b>
1.1 OBJETIVOS.....	34
<b>1.1.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>34</b>
1.2 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO.....	36
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>39</b>
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	40
2.1.1 Engomagem.....	41
2.1.2 Desengomagem.....	42
2.1.3 Purga ou cozimento alcalino.....	42
2.1.4 Alvejamento.....	43
2.1.5 Mercerização.....	44
2.1.6 Tinturaria.....	44
2.1.6.1 Corantes.....	47
2.1.7 Estamparia.....	50
2.1.8 Acabamento.....	51
2.2 OBTENÇÃO DO LODO BIOLÓGICO E FÍSICO-QUÍMICO.....	51
2.3 BIOMASSA.....	54
2.4 PIRÓLISE DA BIOMASSA.....	56
2.4.1 Sólidos formados.....	58
2.4.2 Biogás.....	58
2.4.3 Óleo pirolítico.....	59
2.4.4 Fatores que influenciam a obtenção de produtos da pirólise.....	61
2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA O PRODUTO SÓLIDO.....	63

2.6 METODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA O PRODUTO LÍQUIDO.....	70
<b>2.6.1 Extração líquido-líquido.....</b>	<b>71</b>
<b>2.6.2 Cromatografia líquida preparativa.....</b>	<b>74</b>
<b>2.6.3 Microextração em fase sólida.....</b>	<b>74</b>
<b>2.6.4 Cromatografia gasosa.....</b>	<b>77</b>
2.6.4.1 Cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas.....	78
2.7 CLASSES DE COMPOSTOS ENCONTRADOS NO ÓLEO PIROLÍTICO.....	81
2.8 POSSIBILIDADES DE USO DA FRAÇÃO AQUOSA E DO BIO-ÓLEO.....	91
<b>2.8.1 Fonte de combustível.....</b>	<b>91</b>
<b>2.8.2 Espumas e agentes desestabilizadores de espuma.....</b>	<b>92</b>
<b>2.8.3 Atividade biocida.....</b>	<b>97</b>
2.8.3.1 Staphylococcus aureus.....	99
2.8.3.2 Escherichia Coli.....	99
2.9 TRABALHOS ENCONTRADOS NA LITERATURA SOBRE A CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS DA PIROLÍSE.....	99
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>103</b>
3.1 MATERIAL.....	103
3.2 PRÉ-TRATAMENTO DO LODO.....	104
3.3 PROCEDIMENTO DE PIROLÍSE.....	104
3.4 BALANÇO DE MASSA DO SISTEMA.....	106
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO LODO <i>IN NATURA</i> E DO PIROLISADO.....	107
<b>3.5.1 Análises físico-químicas.....</b>	<b>107</b>
3.5.1.1 Umidade e cinzas.....	107

3.5.1.2	Análise elementar.....	108
3.5.1.3	Análise de potencial hidrogeniônico.....	109
<b>3.5.2</b>	<b>Análise granulométrica.....</b>	<b>109</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Análise Termogravimétrica.....</b>	<b>109</b>
<b>3.5.4</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>109</b>
<b>3.5.5</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....</b>	<b>110</b>
<b>3.5.6</b>	<b>Análise de metais.....</b>	<b>110</b>
3.5.6.1	Digestão das amostras.....	110
3.5.6.2	Determinação analítica dos metais.....	110
3.5.6.3	Análise de silício.....	111
<b>3.5.7</b>	<b>Poder calorífico.....</b>	<b>111</b>
<b>3.6</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DE FRAÇÕES DO ÓLEO PIROLÍTICO.....</b>	<b>112</b>
<b>3.6.1</b>	<b>Teste de solubilidade.....</b>	<b>115</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Resíduo seco e cinzas.....</b>	<b>115</b>
<b>3.6.3</b>	<b>Análise elementar.....</b>	<b>116</b>
<b>3.6.4</b>	<b>Análise de potencial hidrogeniônico.....</b>	<b>116</b>
<b>3.6.5</b>	<b>Massa específica.....</b>	<b>117</b>
<b>3.6.6</b>	<b>Viscosidade.....</b>	<b>117</b>
<b>3.6.7</b>	<b>Índice de acidez.....</b>	<b>118</b>
<b>3.6.8</b>	<b>Análise Termogravimétrica.....</b>	<b>118</b>
<b>3.6.9</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....</b>	<b>118</b>
<b>3.6.10</b>	<b>Poder calorífico das frações do óleo pirolítico.....</b>	<b>119</b>
<b>3.6.11</b>	<b>Análise de metais no óleo pirolítico.....</b>	<b>119</b>
3.6.11.1	Análise de silício no óleo pirolítico.....	119

<b>3.6.12</b>	<b>Análise de voláteis presentes no óleo pirolítico com o uso de microextração em fase sólida.....</b>	<b>120</b>
<b>3.6.13</b>	<b>Análise das frações do óleo pirolítico com o uso de extração líquido-líquido.....</b>	<b>122</b>
<b>3.6.14</b>	<b>Separação das frações presentes no óleo pirolítico com o uso de colunas cromatográficas preparativas em fase líquida.....</b>	<b>123</b>
3.6.14.1	Análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas.....	126
<b>3.7</b>	<b>ENSAIOS PARA A APLICAÇÃO DO ÓLEO PIROLÍTICO.....</b>	<b>127</b>
<b>3.7.1</b>	<b>Teste para quebrador de espumas.....</b>	<b>127</b>
<b>3.7.2</b>	<b>Teste de atividade antibacteriana.....</b>	<b>128</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>129</b>
4.1	BALANÇO DE MASSA DO SISTEMA.....	129
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO LODO <i>IN NATURA</i> E PIROLISADOS.....	130
4.3	CARACTERIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DO ÓLEO PIROLÍTICO.....	144
<b>4.3.1</b>	<b>Determinação dos compostos do óleo pirolítico por cromatografia gasosa.....</b>	<b>155</b>
4.3.1.1	Determinação dos compostos por microextração em fase sólida (MEFS).....	156
4.3.1.2	Compostos identificados por extração líquido-líquido.....	169
4.3.1.3	Separação e determinação dos compostos por cromatografia líquida preparativa.....	174
4.3.1.3.1	<i>Coluna de alumina</i> .....	175
4.3.1.3.2	<i>Coluna de sílica</i> .....	198
<b>4.3.2</b>	<b>Aplicação do bio-óleo e alcatrão como fonte de combustível alternativo.....</b>	<b>212</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Aplicação do óleo pirolítico como quebrador de espuma....</b>	<b>216</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Aplicação do bio-óleo como antibacteriano.....</b>	<b>220</b>

<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>223</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>225</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>227</b>
<b>APÊNDICE A – Curvas de calibração da análise de metais.....</b>	<b>257</b>
<b>APÊNDICE B – Compostos identificados por cromatografia     com sua respectiva fórmula molecular, massa molar e número     CAS.....</b>	<b>263</b>
<b>APÊNDICE C – Análise cromatográfica por MEFS.....</b>	<b>267</b>
<b>APÊNDICE D – Áreas dos compostos analisados com     cromatografia líquida preparativa.....</b>	<b>271</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente incentiva as pesquisas que buscam substituir fontes de energias esgotáveis por fontes renováveis. Nesse contexto, a biomassa surge como uma das fontes renováveis com grande potencial de crescimento.

A produção de energia a partir de biomassas é defendida como uma alternativa importante para países em desenvolvimento (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; ANEEL, 2002). Entretanto, neste campo ainda há muito que explorar em termos de reservas de biomassa e potenciais energéticos. Com as técnicas e controles corretos, a biomassa oferece uma fonte de energia renovável sem prejudicar o meio ambiente.

Uma potencial fonte de biomassa provém da indústria têxtil, que é uma das principais indústrias em todo o mundo e está associada a uma grande parte dos produtos utilizados no dia-a-dia, desde as roupas até o cinto de segurança dos carros. No Brasil, o Estado de Santa Catarina possui um importante parque industrial, sendo o segundo maior segmento de artigos de vestuário e de produtos têxteis em empregabilidade (FIESC, 2013).

O setor têxtil é caracterizado por utilizar uma grande quantidade de água, energia e substâncias químicas em seus processos. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento. Além da água, é gerada uma série de outros resíduos sólidos (com elevada carga orgânica e alto teor de sais inorgânicos) ao longo do processo, que podem ter características nocivas ao meio ambiente. O lodo residual do tratamento do efluente pode conter na sua composição metais pesados (alumínio, chumbo, cromo, entre outros) provenientes dos corantes e resíduos químicos como o formaldeído, as dioxinas e os pesticidas. A disposição final desses resíduos representa um grande problema ambiental, de âmbito mundial (HASSEMER, 2006; SCHNEIDER, 2006; VASQUES et al., 2009a; MARECHAL et al., 2012; GHALY et al., 2014; MENDONÇA et al., 2015). Dessa forma, a sua utilização como matéria-prima alternativa em determinados processos representa uma solução ambiental e economicamente viável (COSTA, 1995; BOROWSKI et al., 2002; VASQUES et al., 2009a; VASQUES et al., 2009b; MENDONÇA et al., 2015).

O uso de resíduos da indústria têxtil como fonte de biomassa para o processo de pirólise, obtendo-se como produtos o carvão, o óleo pirolítico e o gás, vem sendo estudado pelo grupo de pesquisa do

Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA/UFSC desde 2007.

Nos trabalhos anteriores do grupo, o foco foi o material carbonoso resultante da pirólise térmica do lodo têxtil. Os estudos mostraram que ele pode ser empregado como um adsorvente alternativo para a remoção de corantes da própria indústria têxtil; como fonte de combustível para caldeiras; e como suporte para biofilme (VASQUES, 2008; SONAI, 2012; VASQUES, 2012; LEAL, 2014).

Após os estudos iniciais em laboratório, no ano de 2012 foi construída uma unidade pirolítica na indústria Coteminas, situada em Blumenau/SC. Nos testes efetuados na empresa, o óleo pirolítico foi diluído e descartado junto ao efluente industrial. Dessa maneira, surgiu a necessidade de estudo do óleo pirolítico gerado, devido a questões como: odores, toxicidade e potencial de uso.

O presente estudo focou na caracterização do óleo pirolítico obtido em escala laboratorial e o seu potencial de uso. As formas de aproveitamento desse produto consideraram uma possível aplicação na própria indústria têxtil.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho foi caracterizar e isolar compostos de valor agregado, a partir do óleo pirolítico gerado por meio da pirólise do lodo têxtil. Identificar a formação de compostos poluentes e/ou tóxicos no óleo pirolítico e avaliar o potencial de uso do óleo pirolítico como combustível, quebrador de espumas e antibacteriano.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- 1) Realizar o balanço de massa do sistema;
- 2) Caracterizar o lodo *in natura* e o sólido carbonoso resultante do processo de pirólise, com o objetivo de identificar possíveis grupos de compostos que são extraídos da matriz carbonosa formando o óleo pirolítico;
- 3) Avaliar o rendimento em massa do sólido carbonoso no processo pirolítico;
- 4) Avaliar o potencial de uso do lodo *in natura* e do sólido carbonoso como combustível alternativo;

- 5) Caracterizar o óleo pirolítico empregando as análises: de solubilidade; elementar; de resíduo seco, cinzas e pH; termogravimétrica; de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); de metais; massa específica e viscosidade.
- 6) Separar grupos de compostos da fração líquida com ensaio de extração líquido-líquido (ELL) seguido de análise em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (CG/EM);
- 7) Determinar os grupos voláteis do óleo-pirolítico por meio da técnica de microextração em fase sólida (MEFS) seguida de análise em CG/EM;
- 8) Estudar a degradação do óleo pirolítico por meio da análise da amostra após 7 dias (em temperatura ambiente e sob refrigeração) e após 2 meses (somente foi avaliado o óleo sob refrigeração) de armazenamento.
- 9) Separar grupos de compostos do óleo pirolítico utilizando a técnica de cromatografia líquida preparativa seguida de análise em CG/EM;
- 10) Determinar compostos de valor agregado que possam estar presentes nas frações do óleo pirolítico;
- 11) Determinar a presença de poluentes e compostos tóxicos;
- 12) Analisar o potencial de uso do bio-óleo e do alcatrão como fonte de combustível alternativo por meio dos ensaios de poder calorífico superior e acidez;
- 13) Analisar o potencial de uso do óleo pirolítico como um quebrador de espumas aplicando o teste de Bikerman;
- 14) Analisar o potencial de uso do óleo pirolítico como um antibacteriano aplicando o teste de concentração mínima inibitória (CMI) com as bactérias *S. aureus* e *E. coli*.

## 1.2 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO

Caracterização de óleos resultantes da pirólise do lodo têxtil
<p><b>Oportunidade de inovação</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Utilização de resíduos da indústria têxtil por meio do processo pirolítico;</li><li>• O processo de pirólise utiliza como biomassa o resíduo (lodo) da indústria têxtil para se obter: o sólido carbonoso, que pode ser utilizado como adsorvente; o óleo pirolítico, que é descrito na literatura por ter várias aplicações; e o gás, que pode ser transformado em energia;</li><li>• A fração aquosa do óleo pirolítico pode apresentar compostos de alto valor agregado, que poderão ser reutilizados;</li><li>• Análise de compostos poluentes e/ou tóxicos provenientes da técnica de pirólise;</li><li>• Oportunidade de inovação: aplicação das frações do óleo pirolítico como combustível; quebrador de espumas e antimicrobiano.</li></ul>
<p><b>Por quê?</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• A gestão dos resíduos sólidos provenientes de processos industriais e de tratamento de efluentes industriais é uma das questões de maior relevância ambiental na maioria dos países;</li><li>• O descarte do lodo residual têxtil é considerado um problema, pois contém na sua composição metais pesados (alumínio, chumbo, cromo, entre outros), provenientes dos corantes e aditivos;</li><li>• O óleo pirolítico tem potencial para ser utilizado de diversas formas (combustível alternativo, fonte de produtos químicos agregados, quebrador de espumas; antibacteriano). Entretanto, ele é considerado um resíduo perigoso – Classe 1, de acordo com a Resolução do CONAMA nº 23/96.</li></ul>

**Hipóteses**

- Caracterizar as frações do óleo pirolítico utilizando ELL e cromatografia líquida preparativa;
- Caracterizar os compostos que são volatilizados à temperatura ambiente quando a fração aquosa do óleo pirolítico é dissolvida em água, utilizando a técnica de MEFS;
- Analisar as reações que ocorrem com o tempo e tipo de armazenamento do óleo pirolítico;
- Agregar valor a um produto da pirólise, sugerindo aplicações.

**Motivação**

- Com a construção da unidade pirolítica na empresa Coteminas surgiu a necessidade de estudo dos compostos presentes na fração líquida resultante do processo de pirólise do lodo têxtil, com a finalidade de dar um destino correto a esse produto e avaliar a possibilidade de sua utilização;
- Principais biomassas utilizadas no processo de pirólise em trabalhos anteriores: biomassas vegetais; resíduos urbanos; poucos tratam de resíduos do tratamento de efluentes industriais;
- Escassez de trabalhos que procuram dar uso e caracterizar o óleo gerado pelo processo de pirólise da biomassa do resíduo do tratamento de efluentes da indústria têxtil;
- Poucos trabalhos com tentativas de isolar compostos a partir das frações aquosa e orgânica do óleo pirolítico, com a finalidade de obter produtos químicos de alto valor agregado, provavelmente devido ao alto custo.

**Contextualização da pesquisa**

- Há trabalhos que utilizam o processo de pirólise para a obtenção de um adsorvente;
- Diversos trabalhos trazem a caracterização das frações aquosa ou orgânica do óleo pirolítico e buscam dar usos como combustível alternativo ou como agroquímico;
- Poucos trabalhos utilizam biomassa de resíduo industrial;
- Pouquíssimos trabalhos utilizam biomassa de resíduo de efluente têxtil.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada a revisão dos principais tópicos deste trabalho, os quais irão abordar os seguintes temas: a indústria têxtil e os seus processos; tratamento de efluentes têxteis e a obtenção do lodo biológico e físico-químico; biomassa, pirólise da biomassa e características dos produtos de pirólise; métodos analíticos utilizados para a caracterização dos produtos sólido e líquido provenientes da pirólise; classes de compostos encontrados no óleo pirolítico nesse trabalho; as possibilidades de aplicação do óleo pirolítico; e resumo de outros trabalhos encontrados na literatura sobre o tema.

A revisão do processo têxtil e dos insumos utilizados facilita o entendimento das características do efluente gerado e, conseqüentemente, da composição do lodo utilizado nesse trabalho. O resíduo têxtil gerado pode ser utilizado como fonte de biomassa para o processo de pirólise, o qual tem como vantagem a geração de produtos de valor agregado (gás, sólido carbonoso e óleo pirolítico). O reuso do lodo residual do tratamento de efluente é um desafio para mitigar os efeitos da poluição ambiental e para tornar o processo mais econômico, uma vez que esse resíduo geralmente é disposto em aterros industriais.

Na revisão também são descritos os métodos escolhidos para a caracterização do lodo *in natura* e dos produtos de pirólise (sólido carbonoso e óleo pirolítico) com o objetivo de mostrar como essas análises funcionam e o que elas permitem informar a respeito da amostra estudada. Os métodos foram escolhidos para tentar identificar o que acontece durante a pirólise, como: quais classes de compostos são volatilizadas para a formação do óleo; se há o arraste de material inorgânico das cinzas para o óleo; quais as características dos produtos de pirólise (pH, umidade, cinzas, elementos químicos presentes); quais os compostos de valor agregado ou poluidores que podem ser encontrados no óleo; entre outros aspectos.

A descrição de algumas classes de compostos encontrados no óleo pirolítico analisado nesse trabalho permite informar ao leitor sobre as propriedades e os aspectos interessantes dessas substâncias, assim como elucidar o porquê de terem sido sugeridas as possibilidades de aplicação do óleo como quebradores de espumas, combustíveis alternativos e antibacterianos. Além disso, as possibilidades de aplicação foram descritas para demonstrar a finalidade da aplicação, quais os princípios ativos são encontrados nos produtos convencionais utilizados para tais fins e, também, comparar ao que é encontrado no óleo pirolítico analisado nesse e em outros trabalhos da literatura.

Por fim, são citados alguns trabalhos da literatura, descrevendo qual a biomassa utilizada, o produto de pirólise analisado e as técnicas de caracterização adotadas.

## 2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Tecido têxtil é definido como qualquer material feito de fibras ou outros materiais longos e lineares, como fios ou linha. Nos tempos atuais, os tecidos têxteis são feitos com diferentes tipos de fibras, sendo estas misturadas, paralelizadas e retorcidas.

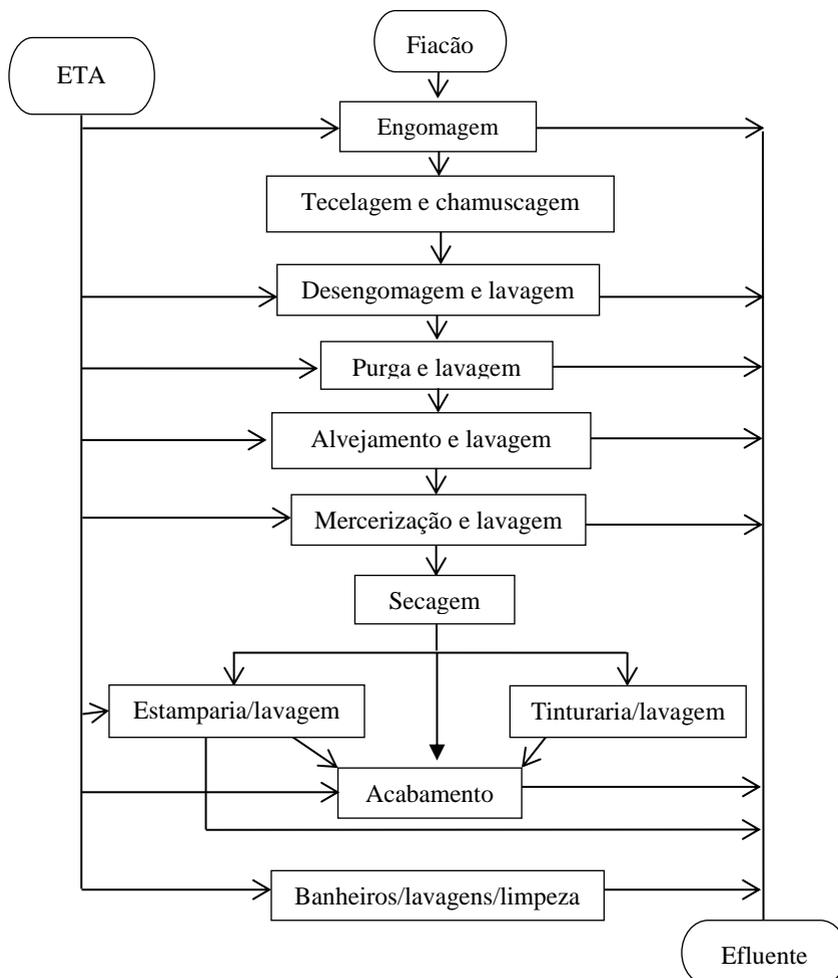
As fibras têxteis podem ser de origem natural como, por exemplo: a lã e a seda (fibras de origem animal); o amianto (fibras minerais), cujo uso é restrito a aplicações específicas devido à sua toxicidade; e o algodão, o cânhamo e o linho (fibras à base de plantas). As fibras podem também ter origem sintética, formadas por polímeros à base de petróleo ou de celulose, como, por exemplo, o nylon (CUPIT, 1996). A composição têxtil varia de acordo com cada local, dependendo de vários fatores como a cultura, a situação econômica, o clima, entre outros (HAN, 2010).

Nas fibras têxteis podem ser encontrados alguns poluentes orgânicos como: impurezas naturais do tipo de fibra utilizado (pesticidas, inseticidas, cera, proteínas, etc.); solventes de fibra (quando são produzidas por fiação a seco ou por processos de fiação com solvente); monômeros (como exemplo os caprolactâmicos na poliamida); catalisadores (trióxido de antimônio nas fibras de poliéster); agentes de engomagem e agentes de preparação. Esses compostos, mesmo que em níveis traço, podem ser considerados poluentes devido à larga quantidade de fibras que são utilizadas durante a manufatura têxtil (MARECHAL et al., 2012).

As indústrias têxteis dividem-se em distintos sistemas de produção, diferenciados pelos produtos fabricados e etapas envolvidas. Entretanto, o processamento têxtil pode ser basicamente resumido em fiação, tecelagem e acabamento. Na Figura 1 está representado o sistema de produção de tecidos de algodão.

O ramo têxtil, em cada uma de suas etapas, gera uma grande quantidade de despejos líquidos, decorrentes principalmente dos processos de beneficiamento têxtil seguidos, em menor escala, por descartes de utilidades (estação de tratamento de água – ETA, caldeira, torres), limpezas gerais e sanitários. Os processos que dão origem ao efluente têxtil são a engomagem, desengomagem, mercerização, purga, alvejamento, tinturaria, estamparia e acabamento.

Figura 1 – Esquema de produção de tecidos de algodão e sintéticos.



Fonte: adaptado de GRINEVICIUS (2006).

### 2.1.1 Engomagem

Esse processo consiste em impregnar e revestir os fios de urdume com substâncias adesivas, formando um filme, com a finalidade de aumentar a resistência mecânica. A maior adesão entre as fibras torna o fio mais liso, sem fibras projetadas, diminuindo as tensões e atritos

sofridos. Como agentes engomantes podem ser utilizados: os amidos de milho, mandioca ou batata; álcool polivinílico (PVA); carboximetilcelulose (CMC); carboximetilamino (CMA); e o poliacrilato (PA) (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

A formulação da goma é um processo que depende da qualidade do fio, tipo de matéria-prima, do tear, tipo de tecido desejado, facilidade de desengomagem e o custo. A goma é enriquecida com lubrificantes (~5%) para proteção da película e deslizamento do fio e pode variar de acordo com a fibra. Auxiliares de engomagem também são utilizados, em torno de 1-2%, para aumentar a resistência e maleabilidade dos fios (BELTRAME, 2000).

### **2.1.2 Desengomagem**

Este processo visa à remoção da goma, tornando o material mais absorvente. A desengomagem depende da formulação utilizada na etapa da engomagem. Os agentes engomantes, como o PVA, o CMC, o CMA e o PA, são solúveis em água e facilmente retirados com a lavagem do tecido com tensoativos, os quais eliminam também as gorduras e ceras do algodão e óleos de ensimagem do poliéster. Já o amido é eliminado por meio da degradação por enzimas ou por oxidação com peróxidos (PICCOLI, 2014).

Nesse processo são gerados diversos poluentes orgânicos, os quais dependem do tipo de fibra utilizado, e que vão para o tratamento de efluentes. Como exemplo, pode-se citar: CMC, enzimas, gorduras, hemicelulose, amidos modificados, surfactantes não iônicos, óleos, amido, ceras, gomas poliméricas e álcool polivinílico. Os maiores problemas são causados pelos óleos de silicone, pois são difíceis de serem emulsificados e são pouco biodegradáveis (MARECHAL et al., 2012).

### **2.1.3 Purga ou cozimento alcalino**

Nas fibras de algodão estão presentes cerca de 10% de impurezas, sendo que entre elas estão gorduras, ceras, pectinas, pigmentos corantes e sais minerais, os quais conferem à fibra um caráter hidrófobo e impedem as operações de beneficiamento. A purga consiste na lavagem dos fios, tecidos ou malha com a finalidade de retirar da superfície das fibras algumas impurezas como as ceras naturais, os óleos lubrificantes ou agentes de pós ensimagem, que podem prejudicar a uniformidade de umectação dos fios nas etapas seguintes. A higroscopicidade do fio é

fundamental para assegurar a livre penetração e fixação das soluções de corantes (ARAÚJO; CASTRO, 1987; PICCOLI, 2014).

O cozinhamento alcalino consiste na aplicação de uma solução de hidróxido de sódio de 10 a 50 g.L<sup>-1</sup>, em presença de detergente com bom poder dispersante, seguido de enxágue com água fervente para assegurar a eliminação de ceras emulsionadas sem haver coagulação (ARAÚJO; CASTRO, 1987).

Nesse processo podem ser formados diversos poluentes orgânicos, dependendo da fibra utilizada, como: resíduos de desinfetantes e inseticidas; hidróxido de sódio; surfactantes; ceras; gordura; pectina; sabão; engomantes; óleos; e solventes (DOS SANTOS et al., 2007a; WANG et al., 2011).

### **2.1.4 Alvejamento**

Esse processo tem como finalidade eliminar o corante natural que se encontra sobre as fibras, bem como resto de cascas, quando se deseja obter um tecido acabado na cor branca ou tinto com cores claras. O alvejamento é feito com agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio, o clorito de sódio ou o hipoclorito de sódio. A escolha do agente oxidante depende do tipo de fibra e do equipamento utilizado. Nesta etapa, deve ser considerada a utilização de alguns produtos auxiliares, sendo fundamental a adição de produtos sequestrantes de ferro e magnésio, a fim de impedir que ocorram oxidações localizadas (manchas ou furos no tecido). Os produtos sequestrantes que podem ser usados são a etilenodiamina tetra-acetato (EDTA), o ácido dietilenotriaminapentaacético (DTPA), os fosfonatos, os acrilatos, o ácido cítrico ou ácido oxálico e seus derivados (BELTRAME, 2000).

Quando o alvejamento é feito com soluções de peróxido de hidrogênio a estabilidade das soluções é limitada, e tanto menor quanto maior for a alcalinidade. Para aumentar a estabilidade, adiciona-se um estabilizador como o silicato de sódio, podendo-se acrescentar também um estabilizador orgânico (tensoativo) que potencializa a ação do silicato, e fosfato trissódico (ARAÚJO; CASTRO, 1987).

Após a aplicação do alvejante é feito um enxágue, neutralização (normalmente feita com ácido clorídrico), novo enxágue e um tratamento anticloro, com redutores (como o bissulfito de sódio) ou oxidantes (como o peróxido de hidrogênio). Esse tratamento é necessário para evitar a formação de cloraminas, as quais degradam a celulose (ARAÚJO; CASTRO, 1987).

O EDTA e o DTPA são compostos de difícil degradação e podem passar sem serem degradados no sistema de tratamento de efluentes comum. A habilidade de formar complexos estáveis com metais torna ainda mais sério o problema do uso desses compostos, pois eles podem mobilizar os metais pesados presentes no efluente e liberá-los no corpo receptor (MARECHAL et al., 2012).

### **2.1.5 Mercerização**

A mercerização é um tratamento utilizado para fibras de algodão ou linho. Consiste em aplicar uma solução concentrada de soda cáustica, a frio, sob tensão. Sua finalidade é conferir ao tecido maior brilho, estabilidade dimensional, resistência mecânica, maior absorção de água e corantes e deixar a superfície mais lisa, macia. A impregnação é feita com a presença de tensoativos (umectantes), para acelerar a penetração na fibra, como álcoois etoxilados e sulfatados, ou etoxilados e fosforados para suportarem a alta alcalinidade do processo (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

Após a impregnação são realizadas sucessivas lavagens das fibras. Entretanto, devido à afinidade da soda cáustica com a celulose, não é possível eliminá-la totalmente com os enxágues. Se houver a necessidade de que o tecido esteja neutro para a etapa sucessiva, deverá ser realizada uma neutralização, normalmente utilizando ácido acético, seguida de enxágue para retirar o excesso de ácido (BELTRAME, 2000).

Os possíveis poluentes orgânicos formados nesse processo são o hidróxido de sódio e sais (DOS SANTOS et al., 2007a).

### **2.1.6 Tinturaria**

O tingimento é o processo de aplicação de corantes aos substratos têxteis, visando modificar ou adicionar cor aos mesmos. Essa etapa envolve uma grande variedade de corantes e auxiliares de tingimento. A escolha do corante adequado depende de vários fatores como a afinidade, a igualização ou uniformidade da cor, a resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento (solidez) e a economia.

Segundo Alcântara e Daltin (1996), o processo de tingimento consiste em três etapas:

- Transferência de massa do corante da solução para a superfície da fibra podendo ser feito por esgotamento ou

impregnação. A solução do corante que entra em contato com a fibra tem sua tensão superficial reduzida por tensoativos.

- Fixação: pode ocorrer pela reação entre o corante e o tecido, pela alteração da fibra de um estado inchado para um mais compacto ou pela transferência do corante na forma solúvel para o interior das fibras e retenção do mesmo, por posterior modificação estrutural para a forma insolúvel do corante.
- Tratamento final: lavagem a quente com detergentes para retirar o excesso de corantes, seguido de enxágues em banhos correntes.

O tingimento depende de vários fatores como tempo, temperatura, aditivos químicos e pH. Existem diversos aditivos químicos, como é possível observar no Quadro 1 sendo que os tensoativos são de fundamental importância.

Os possíveis poluentes orgânicos formados a partir das substâncias utilizadas como auxiliares no processo de tinturaria são: aminas etoxiladas; alquilfenóis etoxilados, compostos de amônio quaternário, produtos de condensação dos sais de cianamida-amônia; copolímeros dos ácidos acrílico e maleico; EDTA; DTPA; etilenodiaminatetra(ácido metileno-fosfônico); e dietilenotriaminapenta(ácido metileno-fosfônico). Todos esses compostos são solúveis em água e não são biodegradáveis, os quais podem passar não transformados ou parcialmente degradados pelo tratamento de efluentes. Alguns deles são tóxicos, como as aminas quaternárias, ou podem gerar metabólitos que podem afetar a cadeia de reprodução no ambiente aquático (MARECHAL et al., 2012).

Quadro 1 – Principais auxiliares químicos do processo de tingimento.

Produto	Função	Base química
Umectante	Homogeneiza e acelera a hidrofiliabilidade do tecido, evitando a formação de manchas	Nonilfenol etoxilado Ácidos graxos etoxilados
Antiespumante	Evita o transbordamento do banho de corante pela formação de espuma	Emulsões de silicone Hidrocarbonetos alifáticos
Umectante de baixa espuma	Evita a formação de espuma	Álcool graxo etoxilado e propoxilado
Sequestrador	Evita que os metais presentes na água precipitem os corantes ou manchem os tecidos	Acrilatos, ácido cítrico, EDTA
Ajuste de pH	Ajusta o pH da solução para que ocorra a reação fibra/corante	Carbonato de sódio, hidróxido de sódio, ácidos acético e sulfúrico
Eletrólitos	Aumenta a força iônica do meio facilitando a montagem do corante	Cloreto de sódio e sulfato de sódio
Retardamento de transferência de massa do corante da solução para a superfície das fibras ou igualizante	Evita o tingimento muito rápido das partes mais expostas do tecido, ajudando na uniformidade do tingimento	Éteres poliglicólicos, naftaleno sulfonato de sódio, cloreto de sódio, sulfato de sódio
Dispersantes	Usados para dispersar corantes não solúveis em água	Tensoativos em geral
Insolubilizantes de corantes	Fazem com que o corante solubilizado se torne novamente insolúvel por oxidação	Peróxido de hidrogênio, nitrito de sódio
Removedores de corantes não fixados; solubilizantes	Eliminam os corantes não fixados às fibras através da solubilização destes	Hidrossulfito de sódio, sulfeto de sódio
Transportadores “ <i>Carriers</i> ”	Facilitam o transporte do corante à fibra aumentando a absorção por inchamento	Organoclorados

Fonte: ALCÂNTARA; DALTIM, 1996.

### 2.1.6.1 Corantes

Os corantes são compostos constituídos por um grupo cromóforo, o qual é responsável pela cor, e um grupo funcional, o qual se liga às fibras do tecido. As moléculas de corante são um grande problema nos efluentes, pois absorvem a luz e reduzem a sua penetração o que, por sua vez, detém as reações fotossintéticas subaquáticas inibindo o crescimento de organismos vivos (GARG et al., 2004).

A principal origem dos efluentes gerados das indústrias têxteis é proveniente dos processos de lavagem e tingimento. Durante o processo de tingimento, cerca de 1 litro de água é utilizado por quilograma de roupa (GARG et al., 2004). A cor é a primeira característica a ser notada na água, permitindo que os contaminantes se tornem visíveis mesmo em concentrações muito baixas.

Avalia-se que na produção têxtil existam perdas de corantes devido aos descartes do fundo dos reatores ou restos em tubulações e que, no seu uso, haja também uma perda mais significativa, já que nem todo corante que é aplicado no banho químico dos tingimentos é efetivamente transferido para a superfície das fibras têxteis. Guaratini e Zanoni (2000) mencionam que em média 10-20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido às perdas ocorridas durante o processo de fixação às fibras. Destacam-se, entretanto, os grandes avanços tecnológicos na síntese de novos corantes, de alta eficiência de fixação às fibras, os quais ajudam a diminuir o impacto ambiental causado pelo seu uso.

Os corantes podem ser agrupados em diferentes categorias de acordo com suas estruturas químicas e com o método pelo qual são aplicados (Quadro 2). Em água, os corantes podem ser catiônicos, aniônicos ou anfotéricos de natureza iônica. Os corantes da classe azo ( $-N=N-$ ), encontrados nos corantes ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes e reativos representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005; VELOSO, 2012). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) a utilização de corantes no Brasil concentra-se principalmente nos corantes reativos para fibras celulósicas que respondem por 57 % do mercado, seguidos pelos corantes dispersos com 35%, poliamida, com 3% e acrílico, com 2% (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2011).

A degradação dos corantes é difícil devido às suas estruturas complexas, visto que eles são feitos para serem particularmente resistentes ao desbotamento por exposição à luz solar, ao suor, à água e

à digestão aeróbia (MCKAY; SWEENEY, 1980). Devido a essa resistência, os corantes sintéticos não podem ser eficientemente decolorados por processos biológicos tradicionais. Esse efeito é nocivo ao meio ambiente, alterando a absorção da luz nos corpos hídricos, além de ser tóxico. Assim, certo número de métodos biológicos e físico-químicos tem sido desenvolvido para uma remoção eficiente dos corantes industriais. Entre eles, se destaca a adsorção por carvão ativado ou por adsorventes feitos a partir de materiais alternativos de baixo custo.

Os adsorventes alternativos têm se mostrado muito eficientes na remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil, sendo demonstrado que com recursos relativamente baixos é possível minimizar a agressão aos recursos hídricos (DINIZ, 2005; VASQUES, 2008; SONAI, 2012; VASQUES, 2012; LEAL, 2014).

A estabilidade dos corantes da classe azo em condições aeróbias depende da estrutura da molécula. Em condições anaeróbias esses corantes quebram formando aminas aromáticas, os quais não são metabolizados em condições anaeróbias, mas são facilmente degradados em condições aeróbias (NETPRADIT et al., 2003; SENTHILKUMAAR et al., 2006). As aminas carcinogênicas que podem ser formadas pela quebra dos corantes da classe azo são: 4-aminodifenil; benzidina; 4-cloro-o-toluidina; 2-naftilamina; o-aminoazotolueno; 2-amino-4-nitrotolueno; p-cloroanilina; 2,4-diaminoanisol; 4,4'-diaminodifenilmetano; 3,3'-diclorobenzidina; 3,3'-dimetóxi-benzidina; 3,3'-dimetilbenzidina; 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano; p-cresidina; 4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina); 4,4'-oxidianilina; 4,4'-tiodianilina; o-toluidina, 2,4-diaminotolueno; 2,4,5-trimetilanilina; 4-aminobenzeno; e o-anisidina (MARECHAL et al., 2012; GHALY et al., 2014). Os corantes azo também podem formar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) conhecidos como fenilbenzotriazóis (PBTA) (KUMMROW; UMBUZEIRO, 2008).

Quadro 2 – Classificação, aplicação e características dos corantes segundo os processos de tingimento.

Classe do corante	Aplicação	Características
Reativos	Fibras proteicas; fibras celulósicas; poliamidas	Tem alta solubilidade em água e confere maior estabilidade na cor do tecido tingido.
Básicos	Fibras acrílicas	São catiônicos; solúveis em água. Tem toxicidade aguda para peixes, principalmente os que apresentam a estrutura tri-aril-metano.
Ácidos	Fibras proteicas; poliamidas	São aniônicos; solúveis em água. Apresentam grupos sulfônicos e ácidos carboxílicos.
Diretos	Fibras proteicas; fibras celulósicas; poliamidas	É constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (díazo, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. Vantagens: alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito; solúvel em água.
de cuba solubilizado	Fibras proteicas; fibras celulósicas; poliéster	São insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra.
Sulfurosos	Fibras celulósicas	Após a aplicação, se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ( $-S_n-$ ), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, e são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar.
Azoicos	Fibras celulósicas; acetato e triacetato; poliamida; poliéster; acrílica	Sintéticos, insolúveis em água; são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento; resistentes à degradação natural; possuem caráter mutagênico e carcinogênico.
Dispersos	Poliéster e outras fibras sintéticas	Baixa solubilidade em água. Tem boa solidez à luz, transpiração, lavagem e lavagem a seco. Os corantes dispersos têm tendência a bioacumular.
Branqueadores ópticos	Fibras naturais	Substância química que absorve radiação ultravioleta e emite radiação na região visível. São derivados dos compostos estilbênicos, distirilo-bifenila, benzoxazol-tiofenina, entre outros.

Fonte: ARAÚJO; CASTRO, 1987; CARR, 1995; VELOSO, 2012.

### 2.1.7 Estamparia

A estamparia produz, no material têxtil, cores ou desenhos localizados. Normalmente os motivos estampados repetem-se em intervalos regulares, sendo que cada cor é estampada separadamente. A estamparia divide-se em (CARR, 1995):

- Preparação da pasta de estampar: é feita com espessante, para aumentar sua viscosidade e impedir que os desenhos se alastrem.
- Estampagem: pode ocorrer por estamparia com tela ou estamparia rotativa.
- Secagem: depois da deposição da pasta sobre o tecido é necessário proceder à secagem para evitar o alastramento da pasta.
- Fixação: pode ser feita por calor seco, vaporização ou tratamento úmido.

Na estamparia também são utilizados aditivos químicos para auxiliar o processo, sendo os principais listados no Quadro 3.

Quadro 3 – Aditivos químicos utilizados no processo de estamparia.

Produto	Função	Base química
Espessante	Conferem características reológicas e viscosidade à pasta	Alginato, CMC, polímeros acrílicos, hidroxietilcelulose
Dispersante	Dispersam corantes ou pigmentos insolúveis na pasta	Nonilfenol etoxilado
Ligante	Proporciona a adesividade dos pigmentos por polimerização	Polímeros estireno-butadieno
Agente higroscópio	Permite que a pasta tenha um mínimo de umidade durante a termofixação	Ureia
Ajustador de pH	Ajuste do pH ideal para a fixação do corante à fibra ou para a polimerização do ligante na estampagem com pigmentos	Carbonato de sódio, hidróxido de amônio, trietanolamina
Antiespumante	Evita a formação de espuma e bolhas	Emulsões de silicone, hidrocarbonetos alifáticos
Amaciantes	Melhora o toque final nas estampas	Emulsões de silicone

Fonte: ALCÂNTARA; DALTIM, 1996.

No processo de estamparia, a geração de efluentes é baixa em volume, mas a concentração de poluentes é maior do que no efluente do processo de tingimento. Os poluentes orgânicos que podem ser encontrados nos efluentes da estamparia são: ureia, corantes, pigmentos, solventes orgânicos, amônia, sulfatos, sulfitos, polissacarídeos, derivados do CMC, poliácridatos, glicerina, polióis, m-nitrobenzeno sulfonato, álcool polivinílico, óleos minerais e hidrocarbonetos alifáticos (MARECHAL et al., 2012).

### 2.1.8 Acabamento

O termo acabamento engloba todos os outros tratamentos que garantem certas propriedades ou operacionalidade às fibras. O acabamento pode envolver os tratamentos mecânicos/físicos e químicos feitos na fibra, fios ou tecido para que se melhorem as propriedades de textura e desempenho (CARR, 1995; GHALY et al., 2014).

Os poluentes orgânicos encontrados durante esse processo são: agentes de *cross-linking* em acabamentos fáceis de passar (*easy-care*); agentes retardantes de chama; agentes amaciantes; agentes antiestáticos; agentes hidrofóbicos/oleofóbicos; biocidas; entre outros (ALCÂNTARA; DALVIN, 1996; CARR, 1995).

## 2.2 OBTENÇÃO DO LODO BIOLÓGICO E FÍSICO-QUÍMICO

A interação entre o meio ambiente e as atividades industriais tem sido uma questão de grande relevância política e social na atualidade. Os processos têxteis são grandes consumidores de corantes sintéticos e de água, que são geradores de grande quantidade de efluentes e de complexa composição com elevada carga orgânica e elevado teor de sais inorgânicos, causando diversos impactos ao meio ambiente.

Segundo Correia et al. (1994) e dos Santos et al. (2007a), os produtos poluentes dos processos têxteis surgem tanto das impurezas da matéria-prima processada quanto da grande variedade de reagentes químicos usados nos processos de beneficiamento. Os autores destacam que a composição química das correntes de efluentes têxteis está sujeita às constantes mudanças em sua composição devido à diversidade dos processos e a grande gama de produtos químicos empregados. No Quadro 4 são mostrados os valores médios e parâmetros característicos dos despejos do processamento do algodão destinados ao tratamento de efluentes das indústrias têxteis.

Quadro 4 – Característica dos despejos do processamento do algodão.

Fibra	Processo	Água (L.kg <sup>-1</sup> )	DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	ST (mg.L <sup>-1</sup> )
Algodão	Engomagem	1-8	620-2500	7-9	8500-22600
	Desengomagem	2-9	1700-5200	-	16000-32000
	Purga	3-14	680-2900	10-13	7600-17400
	Limpeza	19-42	50-110	-	-
	Alvejamento	2-124	90-1700	8-10	2300-14400
	Mercerização	233-309	45-65	5-10	600-1900
	Tingimento e estamparia	5-300*	11-1800*	5-10*	500-14100*
	Acabamento	12	20-500	6-8	-

\*Valores dependentes do tipo de corante utilizado. ST: sólidos totais; DBO: demanda bioquímica de oxigênio.

Fonte: BELTRAME (2000).

O tratamento de efluentes pode ter suas principais etapas resumidas como:

- Tratamento primário: responsável pela remoção de sólidos sedimentáveis e sólidos grosseiros, equalização e acondicionamento do efluente para o tratamento biológico. Nesta etapa podem ser utilizados: caixa de areia, gradeamento, peneiras estáticas, estações elevatórias, tanque de equalização, sistema de neutralização, decantadores, entre outros.
- Tratamento secundário (biológico): responsável pela remoção da matéria orgânica dissolvida. Podem ser utilizados reatores aeróbios, reatores anaeróbios, combinação de processos aeróbios e anaeróbios, e decantadores secundários.
- Tratamento terciário (pós-tratamento): responsável pela remoção da cor e da matéria orgânica residual. Podem ser utilizados tratamentos físico-químicos, como coagulação, floculação, decantação, filtração, separação por membranas, adsorção, entre outros. Quando é utilizado tratamento físico-químico ocorre a adição de compostos químicos ao efluente, aumentando a carga poluidora do sistema.
- Sistema de desidratação de lodo: responsável pela redução da umidade do lodo. Podem ser utilizados adensadores de lodo, recalque do lodo para desidratação, turbo reator para mistura rápida, floculador, filtro prensa, recalque do filtrado e leito de secagem do lodo.

No processo biológico (tratamento secundário), os poluentes orgânicos são degradados por bactérias. Contudo, alguns corantes e aditivos são resistentes à degradação biológica, como os compostos do Quadro 5. Outro aspecto importante a ser considerado nos processos biológicos é que a decomposição do material orgânico do efluente é feita por bactérias, que se alimentam deste material e reproduzem, gerando uma grande quantidade de biomassa (lodo). Esse lodo, que depois de seco é destinado ao aterro industrial, também é um poluente.

O impacto ambiental provocado pelo descarte dos resíduos sólidos produzidos geralmente é avaliado pelas suas características. De acordo com a Norma Brasileira Regulamentadora (NBR) 10004/2004 os resíduos sólidos são distribuídos em duas classes: classe I (perigosos) que apresentam as características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade; e classe II (não perigosos) a qual se subdivide em não inertes (classe IIA) e inertes (classe IIB). Os resíduos classe IIA podem ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Já os resíduos IIB são aqueles que não apresentam risco à saúde e ao meio ambiente. Os resíduos de efluentes têxteis são classificados como classe IIA, pois o lodo originário da estação de tratamento de efluentes (ETE) não possui características bem definidas, uma vez que os processos que envolvem a geração dos efluentes líquidos apresentam uma grande variedade de matérias-primas e etapas, gerando efluentes líquidos diversificados (FIEMG; FEAM, 2014).

A grande diversidade e complexidade dos efluentes têxteis, aliadas a imposições da legislação, as quais exigem tratamentos eficientes, têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam um tratamento melhor e mais adequado, considerando custos, tempo e eficiência dos processos existentes na reciclagem e eliminação de toxicidade.

Uma opção para a minimização desses resíduos consiste no seu uso como matéria-prima em processos secundários, dado o seu potencial econômico e energético. Por esse motivo, os processos de reaproveitamento de resíduos para a produção de energia ou de adsorventes, têm sido objeto de investigação científica e tecnológica (VASQUES, 2008; SONAI, 2012; VASQUES, 2012; LEAL, 2014).

Quadro 5 – Compostos recalcitrantes presentes nos efluentes têxteis.

Etapas da produção	Produtos recalcitrantes
Pré-tratamento	CMC, PVA, PA, poliéster, resíduo de pesticidas nas fibras (pentaclorofenol)
	Subprodutos em detergentes à base de alquilbenzenossulfonatos lineares
	Poliglicol/propilenoglicol em produtos de preparação para a texturização
	Policarboxilatos
Pré-tratamento e tingimento	Poliacrilatos de baixo peso molecular
	Fosfonatos, silicone
	EDTA/ DTPA
Tingimento	Corantes, dioxinas
	Produtos de condensação do ácido $\beta$ -naftalenossulfônico e formaldeído e também ligninossulfonatos como dispersantes, em corantes a cuba e dispersos
	N-alquilftalimida, derivados de metilnaftaleno, derivados de o-fenil nos “ <i>carriers</i> ”
Estamparia	Corantes, dioxinas
	m-nitrobenzenossulfonato e correspondente amina
	Aminas aromáticas com grupos de ácido sulfônico provenientes da decomposição reductiva de corantes azoicos em estamparia por corrosão
Acabamentos finais	Produtos para acabamento nobre com grupos de N-hidroximetilas ou N-metoximetilas, silicones, dioxinas

Fonte: MARECHAL et al., 2012.

### 2.3 BIOMASSA

O termo biomassa pode ser definido como sendo toda matéria orgânica de origem animal ou vegetal, incluindo os materiais provenientes de sua transformação natural ou artificial (MESA-PÉREZ, 2004; SANTOS, 2011). A biomassa pode ser proveniente de diversas fontes como a madeira e derivados, os resíduos agrícolas, as plantas aquáticas e, os resíduos sólidos municipais e industriais. Os seus constituintes podem ser agrupados em duas classes principais: materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) e materiais orgânicos de baixa estabilidade (lipídeos, polissacarídeos simples, proteínas, amido, hidrocarbonetos, etc.) (HEIKKINEN et al., 2004).

Alguns combustíveis são designados por biomassas devido à sua origem orgânica, apesar de não serem constituídos estritamente por

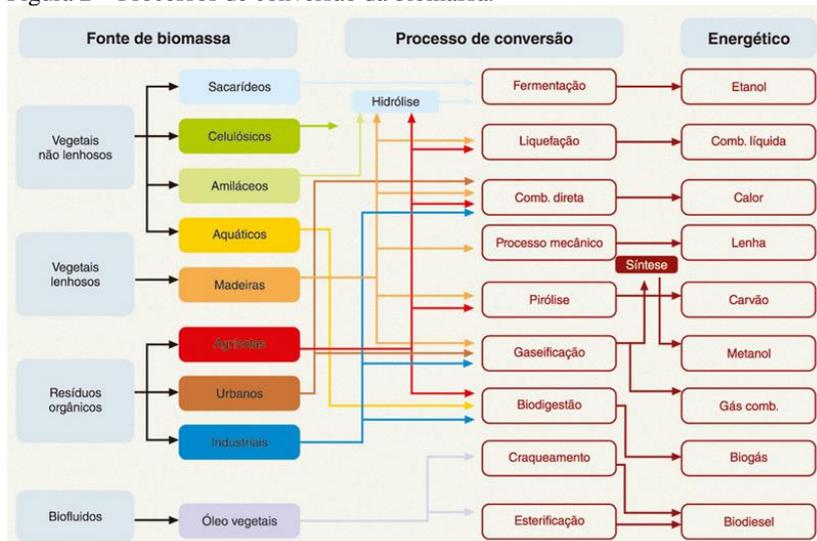
componentes naturais, a exemplo dos resíduos industriais, resíduos sólidos municipais, resíduos da produção de alimentos e lodos resultantes do tratamento de efluentes municipais e industriais (PRONOBIS, 2006). Essas matérias-primas são atrativas devido a três razões: podem ser utilizadas como fonte renovável de energia; têm um apelo ambiental, já que restringem o acréscimo de dióxido de carbono global; e possuem baixos índices de enxofre (JUNIOR, 2009).

Diferentes processos vêm sendo aplicados à biomassa com objetivo de aproveitar o seu conteúdo energético, tais como combustão direta, transesterificação, processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação), processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação) entre outros; conforme ilustrado na Figura 2.

As características da fonte de biomassa determinam a escolha do processo de conversão e as dificuldades subsequentes de processamento que podem surgir. Desse modo, precisam-se conhecer as suas propriedades físico-químicas para determinar o uso da mesma como fonte de energia (VIRMOND, 2007).

Entre os processos termoquímicos, a pirólise é o que tem atraído mais atenção nos últimos anos, uma vez que as condições do processo podem ser otimizadas para maximizar a produção de carvão, óleos ou gases, dependendo do interesse específico.

Figura 2 – Processos de conversão da biomassa.



Fonte: ANEEL (2002).

## 2.4 PIRÓLISE DA BIOMASSA

O processo de pirólise é utilizado tradicionalmente com o objetivo de obter carvão vegetal e, devido a isso, o processo é feito a baixas velocidades de aquecimento e relativamente a baixas temperaturas finais. A primeira variante do processo industrial de pirólise foi a chamada “destilação seca”, ou “destilação destrutiva” da madeira, praticada desde o século passado. Os objetivos desse processo eram a obtenção de carvão vegetal como combustível doméstico e como agente redutor em processos siderúrgicos. Os subprodutos obtidos eram metanol (conhecido como álcool de madeira), ácido acético (proveniente do ácido piro lenhoso), aldeídos e cetonas.

Diante das crises do petróleo, a destilação seca e outras formas de pirólise e termoconversão revitalizaram-se. A termoconversão da biomassa vegetal e dos resíduos sólidos urbanos tem um lugar importante no suprimento energético e de materiais alternativos, sendo considerado um fator de natureza estratégica (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; BRIDGWATER, 2003; MORAES, 2012).

O processo de pirólise envolve a decomposição térmica de resíduos orgânicos em um ambiente com ausência de um agente de oxidação (atmosfera inerte), ocasionando a ruptura de ligações carbono-carbono e formação de ligações carbono-oxigênio. O processo pirolítico envolve reações de oxidação-redução nas quais uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra parte é oxidada e hidrolisada dando origem a produtos primários como fenóis, aldeídos, cetonas, carboidratos, álcoois e ácidos carboxílicos. Posteriormente, os produtos primários combinam entre si para formar moléculas mais complexas, tais como ésteres, produtos poliméricos, entre outros (GOMÉZ, 2002; MESA-PÉREZ, 2004; SANTOS, 2011; FONSECA, 2013).

Durante a pirólise ocorrem sucessivas reações de craqueamento, isomerização, desidratação, polimerização, aromatização e coqueificação, com a formação de produtos líquidos, sólidos e gasosos (FONSECA, 2013). Os sólidos são constituídos basicamente por carbono e coque; os líquidos (óleo pirolítico) são compostos por centenas de hidrocarbonetos; e os gases são formados por  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e hidrocarbonetos leves (FONTS et al., 2009; CAMILLIS, 2010; HAN, 2010). O gás e o líquido formados têm, relativamente, alto valor energético e, conseqüentemente, podem ser usados como combustíveis (GASCÓ et al., 2005).

A distribuição dos produtos pode ser controlada variando as condições em que é realizada a pirólise. Para maximizar os rendimentos

sólidos (carvão vegetal), taxas lentas de aquecimento devem ser empregadas em vez da pirólise rápida, que favorece os produtos voláteis (VIRMOND, 2007; HAN, 2010). No processo de pirólise rápida, a matéria orgânica é submetida a altas taxas de aquecimento e baixos tempos de retenção e, sob essas condições, vapores orgânicos e gases de pirólise (15 a 20%), e resíduo sólido (10%) são produzidos. Os vapores são condensados constituindo o óleo pirolítico (orgânicos e água). Caracteristicamente, 70% a 75% em peso da alimentação é convertida a óleo limpo, com poder calorífico superior entre 17 a 20 MJ.m<sup>3</sup>. O óleo apresenta em sua composição menor teor de nitrogênio, quando comparado a produtos derivados do petróleo, e quase isenção de componentes minerais e de enxofre (VIRMOND, 2007).

O conhecimento dos possíveis eventos térmicos que ocorrem nestas condições é importante devido, principalmente, ao controle do processo visando obter produtos aceitáveis e reutilizáveis na geração de energia. Segundo Mesa-Peréz (2004) e Santos (2011), de uma forma simplificada, o processo de pirólise rápida pode ser descrito como:

- a) A partícula de biomassa recebe calor ao entrar em contato com o gás aquecido e é gerado um gradiente radial de temperaturas dentro da partícula;
- b) Quando a partícula atinge a temperatura de vaporização dos voláteis nela contidos, estes se volatilizam e, por difusão, cria-se gradiente de concentração de voláteis e, conseqüentemente, um fluxo deste do interior para a superfície das partículas;
- c) Quando chegam à superfície da partícula os voláteis são transferidos para o seio do fluido contínuo por convecção;
- d) Enquanto os voláteis estão migrando do interior da partícula ao seio do fluido, podem acontecer reações de isomerização, condensação, polimerização, entre outras, de forma a transformar o material volátil em gases ou em carvão pirolítico.

O processo de pirólise envolve inúmeras reações de ordem não elementar e irreversível, onde se tem a participação de várias fases (fases múltiplas), sendo praticamente impossível desenvolver um modelo cinético que considere todas as reações envolvidas. Por essa razão, a pirólise é estudada em termos de pseudomecanismos (MESA-

PÉREZ, 2004; SANTOS, 2011). Segundo o mecanismo proposto por Demirbaş (2000), durante a pirólise originam-se fragmentos resultantes das reações primárias de desidrogenação, desidratação, desoxigenação e descarboxilação. Após serem gerados, esses fragmentos rearranjam-se em novos compostos por meio de reações de condensação, ciclização e polimerização.

#### **2.4.1 Sólidos formados**

Um fator que deve ser destacado no processo pirolítico é a produção de hidrocarbonetos de cadeias e classes químicas variadas, que possuem composição similar aos combustíveis fósseis. Os finos de carvão, constituídos basicamente por carbono e metais pesados, podem ser utilizados para pelletização de minério de ferro, combustão em suspensão e, quando compactados em briquetes ou pellets, podem substituir o carvão vegetal e a lenha na combustão em altos-fornos da indústria siderúrgica. Também pode ser utilizado para adubação orgânica, já que é rico em carbono (CAMILLIS, 2010; SANTOS, 2011).

Os sólidos também podem ser transformados em carvão ativado, ativando-o física ou quimicamente, para melhorar a sua porosidade e propriedades estruturais. Os carvões ativados quimicamente funcionam como adsorventes altamente eficazes, e podem ser amplamente utilizados para a purificação do ar e da água, devido à sua elevada área superficial (GASCÓ et al., 2005; VASQUES, 2008; SONAI, 2012; VASQUES, 2012; LEAL, 2014).

#### **2.4.2 Biogás**

A pirólise, por ser realizada com a ausência de oxigênio ou por baixíssimos teores de oxigênio, proporciona o craqueamento da biomassa, transformando-a em gases mais leves, ricos em CO e H<sub>2</sub>, o chamado gás de síntese (*syngas*). Esse gás pode ser usado em sistemas de conversão em uma grande variedade de produtos a partir da Síntese Fischer-Tropsch (KUESTER, 1981; MESA-PÉREZ, 2004; PÉRES et al., 2012). O gás pode conter ainda CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos (MESA-PÉREZ, 2004).

O biogás, uma vez submetido a um processo de limpeza e de desumidificação, pode ser utilizado como: combustível em motores de combustão interna; fluido de transporte em turbinas a gás; combustível em sistemas de turbina a vapor; como matéria-prima para a produção de amônia, metanol, H<sub>2</sub>, entre outros; e, também, usado na própria planta

de pirólise, para a secagem da biomassa ou outros processos de aquecimento necessários (KUESTER, 1981; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; MOLTÓ et al., 2012).

### 2.4.3 Óleo pirolítico

O óleo pirolítico é considerado uma mistura complexa de compostos orgânicos oxigenados com uma quantidade significativa de água, originada pela umidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos provenientes das cinzas (AGBLEVOR; BESLER, 1996; MESA et al., 2003; AGBLEVOR et al., 2012; FONSECA, 2013; HUANG et al., 2014). A composição e o rendimento dos líquidos condensados têm forte influência das condições em que é realizada a pirólise (temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência) e também do tipo de biomassa utilizada (DOMÍNGUEZ et al., 2003; AYLLÓN et al., 2006; DAS et al., 2009; AGBLEVOR et al., 2012; SAMANYA et al., 2012; HUANG et al., 2014).

O produto líquido resultante da pirólise consiste de duas fases, uma fase aquosa contendo uma grande variedade de compostos organo-oxigenados de baixa massa molecular denominada fração aquosa ou extrato aquoso, e uma fase orgânica contendo compostos insolúveis em água, de elevada massa molecular, denominado bio-óleo. Há também uma fração orgânica denominada alcatrão, a qual permanece presa às paredes da vidraria utilizada para a pirólise, que é uma substância betuminosa, espessa, escura e de forte odor, que se obtém a partir de certas matérias orgânicas, de baixa volatilidade, difícil ignição e elevada viscosidade (DIEBOLD; CZERNIK, 1997; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; MESA-PÉREZ, 2004; DAS et al., 2009; FONSECA, 2013). Os principais grupos de compostos químicos encontrados no óleo pirolítico de biomassas vegetais, segundo a literatura são: cetonas, fenóis, ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, açúcares, furanos, guaiacóis, siringois, alquenos, hidrocarbonetos e compostos oxigenados (DINIZ, 2005; MARSMAN et al., 2007; FIGUEIREDO, 2009; BARBARÁ, 2012; ALMEIDA, 2013; BERTERO et al., 2014).

O óleo é considerado instável, podendo sofrer processos de polimerização e condensação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas com o aumento de temperatura e na presença de ar e luz, resultando em um aumento da viscosidade e na separação de fases. No armazenamento do bio-óleo, a adição de solventes como metanol e

etanol ajuda a melhorar a estabilidade. Além da instabilidade térmica, apresenta também outras características negativas, como alta viscosidade, corrosividade, presença de carvão em suspensão, heterogeneidade, presença de água, entre outros (BRIDGWATER, 2003; JUNIOR, 2009; SAMANYA et al., 2012; LEHTO et al., 2013).

Em relação ao armazenamento, as principais mudanças com o tempo incluem a redução dos compostos carbonílicos, aldeídos e cetonas, e o aumento da fração de compostos insolúveis em água. Não há mudança no conteúdo de ácidos voláteis. Após o líquido ser produzido, as mudanças são rápidas nas primeiras semanas e depois diminui com o tempo de armazenamento. Os óleos pirolíticos podem ser armazenados na temperatura de -5 a -10 °C para que não ocorram mudanças significativas em seus compostos e propriedades (LEHTO et al., 2013).

Alguns estudos mostram que o óleo pirolítico tem potencial para ser utilizado *in natura* para a substituição de óleo diesel em caldeiras e fornos; como piche, ligante na fabricação de briquetes siderúrgicos; destilado como creosoto na conservação de madeiras; como aditivo para transporte de petróleo de alta viscosidade; como emulsões para queima; como emulsões para asfalto; como substituto parcial do fenol petroquímico; na produção de resinas fenólicas, e também, como aditivo para derivados de petróleo para geração de energia em sistemas termelétricos (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; MESA-PÉREZ, 2004; SANTOS, 2011).

O extrato aquoso revela-se ainda como uma potencial fonte de matéria-prima de produtos químicos, de elevado valor. Vários produtos químicos incluindo flavorizantes, hidroxí-acetaldeído, resinas, agroquímicos e fertilizantes podem também ser extraídos ou derivados da fração aquosa (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; JUNIOR, 2009; FONSECA, 2013).

O óleo pirolítico pode também ser utilizado como fonte de energia, uma vez que a sua queima apresenta a vantagem de produzir baixa emissão de CO, pó e alcatrão, quando comparada com a combustão de madeira natural. Esse líquido pode ser queimado juntamente com os óleos minerais em caldeiras. Entretanto, o processo requer um combustível auxiliar devido ao seu elevado teor de água e elevada temperatura de ignição. Ademais, o transporte e o armazenamento de um óleo são mais convenientes que o transporte de biomassa *in natura*. Pode ser necessário, ainda, o aperfeiçoamento na qualidade dos óleos para poder competir com os óleos tradicionalmente

usados em caldeiras (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; MESA-PÉREZ, 2004).

Os produtos da pirólise podem ser caracterizados utilizando as propriedades de polaridade e/ou acidez para fracioná-los em classes (JUNIOR, 2009). Os compostos extraídos com o uso de solventes podem, posteriormente, ser analisados por meio de CG/EM.

#### **2.4.4 Fatores que influenciam a obtenção de produtos da pirólise**

Os produtos obtidos em qualquer processo de pirólise estão vinculados com as condições nas quais se efetua a transformação e com as características químicas e físicas da matéria-prima. Por esse motivo devem-se levar em conta diversos fatores relativos à biomassa e aos produtos obtidos por meio dela (MESA et al., 2003; SANTOS, 2011; VIEIRA et al., 2011):

- Fatores que afetam o sólido a se pirolisar: composição química, temperatura, tamanho da partícula, impurezas e catalisadores, tempo de residência e teor de umidade.
- Fatores relativos aos produtos de pirólise: composição, temperatura, tempo de residência e pressão.

Alguns tipos de processo de pirólise se diferenciam apenas pelas condições de operação, como temperatura, velocidade de aquecimento do reator, tempo de residência da matéria-prima no reator, pressão utilizada e atmosfera do meio onde está ocorrendo a reação.

A temperatura de permanência deve ser investigada inicialmente já que, à medida que ela aumenta, a percentagem quantitativa de resíduos sólidos diminui e as percentagens das frações líquida e gasosa aumentam. Em temperaturas muito elevadas ocorrem reações secundárias de craqueamento do bio-óleo e gaseificação do resíduo carbonoso, maximizando a formação de gases e diminuindo a quantidade de líquido. Combinando-se baixas taxas de aquecimento, temperatura de permanência até 500 °C e longo tempo de residência maximiza-se a produção de carvão (WILLIAMS; BESLER, 1996).

As dimensões das partículas devem ser muito reduzidas para que possam ter altas temperaturas em seu interior (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). As partículas de diâmetro superior a 10 mm causam um aumento não desprezível de resistência para a transmissão

de calor e para a elevação da temperatura, pirolisando-se abaixo de 400 °C (pirólise lenta). Esse parâmetro afeta o rendimento do carvão, pois quanto maior for a partícula, maior será o tempo de residência dos voláteis dentro da zona de calor. Em consequência disso, ocorrerão reações secundárias de polimerização e posterior carbonização, o que contribui para elevar o rendimento de carvão vegetal. Durante o aquecimento através dos poros da partícula, o alcatrão pirolítico é quebrado formando metano e monóxido de carbono, ou seja, quanto maior a partícula, maior deve ser a taxa de transferência de calor para que as reações de degradação se sucedam. Já nas partículas menores, a transferência de calor é uniforme e o tempo de residência do alcatrão no leito é mais curto, sendo arrastado do leito pelo gás de arraste. Dessa forma, o tempo para a formação de reações secundárias se torna curto, maximizando a formação de condensáveis (PÜTÜN et al., 2004).

O tempo de residência é outro fator que deve ser observado. Quando objetiva-se ter altos rendimentos de alcatrão, são necessários pequenos tempos de residência. Mas, se os gases não condensáveis são o objetivo principal, então o adequado é aumentar o tempo de residência, fixando temperaturas suficientemente altas que permitam o craqueamento do alcatrão e sua conversão em gases não condensáveis. Para aumentar os rendimentos de carvão, deve-se aumentar o tempo de residência em temperaturas baixas, para permitir que as reações secundárias de polimerização do alcatrão aumentem a quantidade de material carbonáceo (BRIDGWATER, 2003; FONSECA, 2013).

A umidade da biomassa tem um efeito sobre a pirólise, sendo essa menos drástica quando o processo se realiza com matéria seca. Dessa forma, os produtos da pirólise apresentam componentes levemente decompostos, especialmente compostos oxigenados (GÓMEZ, 2002).

A densidade da biomassa também influi na pirólise, pois biomassas com maior densidade geram menor quantidade de alcatrão primário. Entretanto, há um aumento nos rendimentos de carvão e gás. O regime de degradação primária do sólido (liberação de voláteis) depende linearmente da densidade do sólido (SANTOS, 2011).

Os finos de carvão são inevitavelmente carregados para fora do reator durante o processo de pirólise. Esses finos são coletados no líquido e podem ser removidos por meio de filtração utilizando, para isso, um cartucho ou um filtro rotatório. Os finos de carvão contribuem para os problemas de instabilidade do óleo, acelerando os processos de polimerização, os quais aumentam sua viscosidade. Por esse motivo, é

desejável uma remoção rápida e completa dos finos presentes no óleo (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

## 2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA O PRODUTO SÓLIDO

A caracterização do lodo *in natura* e do sólido carbonoso obtido após a pirólise da biomassa foi realizada utilizando os seguintes métodos analíticos: análise elementar, análise imediata, microscopia eletrônica, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho, análise granulométrica, análise de metais e poder calorífico.

Esses ensaios foram empregados com o objetivo de investigar o que ocorre durante a pirólise; quais os compostos que ficam aderidos à matriz carbonosa e quais volatilizam para a formação do gás e do óleo pirolítico; caracterizar os sólidos; e sugerir o uso do sólido como fonte de combustível alternativo.

### Análise elementar

A análise elementar consiste na determinação dos teores (em base seca) de elementos químicos tais como: carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio e nitrogênio. Com esse procedimento são determinadas as fórmulas brutas dos compostos orgânicos. Seu funcionamento é baseado na completa incineração a uma temperatura de aproximadamente 1000 °C com uma mistura de gás hélio (gás de arraste) e oxigênio puro (para combustão e oxidação dos compostos), favorecendo a conversão dos principais elementos orgânicos em H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e outros gases, por meio dos quais é determinada a composição elementar C, H, N, S e O. Os percentuais dos elementos são calculados a partir da proporção dos gases liberados em relação à matéria incinerada. Os gases são separados por meio de uma coluna de cromatografia gasosa associada a um detector de condutividade térmica (OLIVEIRA, 2009).

Protásio et al. (2011) encontraram uma correlação positiva entre o poder calorífico superior (PCS) e o teor de H e C, ou seja, há uma tendência de maiores valores de PCS estarem associados a maiores valores de H e C. Dentre esses dois elementos, o carbono é o mais importante, pois tem maior poder calorífico.

Nordin (1994) e Huang et al. (2009) afirmam que altos teores de oxigênio e a alta relação entre O e H decrescem o poder calorífico do

material combustível. A presença do oxigênio também diminui as exigências teóricas de ar de combustão (SOUZA, 2006).

O enxofre, apesar de ser combustível, traz consequências prejudiciais ao meio ambiente e equipamentos. Os produtos de combustão,  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , em presença de umidade formam ácido sulfúrico, que irá atacar as partes mais frias da instalação. O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  também é o principal causador da “chuva ácida”, com consequências sérias para o meio ambiente. Se a atmosfera da combustão for redutora, pode haver a formação de  $\text{H}_2\text{S}$ , ou outros compostos, que são perigosos e produzem mau odor. O enxofre nos combustíveis líquidos é encontrado na forma de mercaptanas e dissulfetos (SOUZA, 2006).

O nitrogênio é responsável pela formação de óxidos nos combustíveis, como o  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ , que são compostos de alta irritabilidade para as mucosas, além de reagirem com o ozônio da atmosfera (SOUZA, 2006).

### Análise imediata

A análise imediata consiste em determinar a umidade e as cinzas das amostras de biomassa. Os materiais voláteis presentes na composição da biomassa são de fundamental importância durante a ignição e as etapas iniciais do processo de combustão da biomassa.

O teor de umidade, expresso em porcentagem, é o fator que exerce maior influência sobre a queima de materiais combustíveis. A sua presença diminui o poder calorífico e aumenta a temperatura do ponto de orvalho do ácido sulfúrico, aumentando os problemas de corrosão. Para a madeira, a umidade deve estar em torno de 65-70% em base úmida e abaixo de 25% para o aproveitamento do material para combustão (SOUZA, 2006; SOUZA, 2010; MENEZES, 2013). O lodo da indústria têxtil apresenta uma umidade que varia de 87-90% em base úmida ao sair da prensa desaguadora. Esse valor é consideravelmente alto e fez-se necessária uma etapa de secagem antes da realização da pirólise, até mesmo para diminuir os odores provenientes dos processos fermentativos.

As cinzas são os resíduos remanescentes após a combustão da biomassa. Brand (2010) afirma que altos teores de cinzas contribuem para a redução do poder calorífico da biomassa, visto que os materiais minerais não participam do processo de combustão, mas são contabilizados na massa do combustível submetido ao processo de queima.

## Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tornou-se um instrumento imprescindível para o desenvolvimento de novos materiais, uma vez que concede informações detalhadas sobre suas características microestruturais, inclusive defeitos. O MEV ainda propicia a possibilidade de combinação da análise microestrutural, através da imagem de aparência tridimensional, com a microanálise química por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS), contribuindo em muito para o amplo uso desta técnica (GEORGES, 2011). Entretanto, a análise química é feita de forma pontual, fornecendo somente uma estimativa dos elementos que estão presentes na amostra.

## Análise termogravimétrica

Outra técnica muito utilizada para análise do processo de pirólise de materiais é a análise termogravimétrica (ATG ou TG), da qual se obtém um estudo do comportamento térmico de materiais carbonosos, bem como da cinética das reações de decomposição térmica de diferentes combustíveis sólidos (GEORGES, 2011). A análise das características da combustão permite obter um "perfil de queima" do material, definido como a representação da perda de peso em função da temperatura ou tempo, em atmosfera oxidante. Desse modo, nas curvas de TG os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas. Alguns fatores podem influenciar o aspecto das curvas de TG, como: os fatores instrumentais – razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e do forno; e as características da amostra – tamanho de partículas, quantidade, solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor de reação, compactação, natureza da amostra e condutividade térmica (IONASHIRO, 2004).

Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou tempo. Dessa maneira, são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. A DTG apresenta as vantagens de indicar com exatidão as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade da reação é máxima; os picos agudos permitem distinguir claramente a sucessão de reações que muitas

vezes não aparecem na TG; e as áreas dos picos correspondem exatamente à perda/ganho de massa podendo ser utilizadas de forma quantitativa (IONASHIRO, 2004).

Outra técnica semelhante que pode ser aplicada é a análise térmica diferencial (ATD). A ATD é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura da referência  $T_r$ , e a da amostra  $T_a$ , ou seja ( $T_r - T_a = \Delta T$ ), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ( $dT/dt = \text{constante}$ ). Por meio dessa técnica, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, entre outras, capazes de causar variações de calor. Em geral, as transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (IONASHIRO, 2004).

### Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

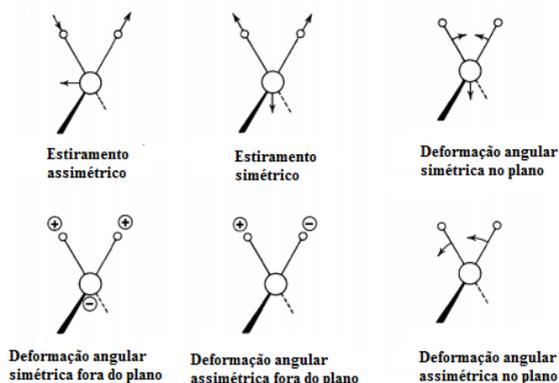
A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é interessante para analisar estruturas químicas presentes em biomassas. Essa técnica caracteriza uma molécula como um todo e mesmo havendo certos grupos de átomos que ocorrem na mesma frequência ela é capaz de fazer a identificação de estruturas das moléculas. No caso da biomassa, é aplicada em especial a amostras sólidas como matérias-primas brutas ou pirolisadas e de amostras líquidas como o bio-óleo (GEORGES, 2011).

O FTIR baseia-se na absorção da radiação eletromagnética na região do infravermelho, por grupamentos químicos específicos, as quais são convertidas em energia vibracional das moléculas, fornecendo um espectro complexo. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. Esse processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, pois a

cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. Desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro. Geralmente a região de interesse é considerada entre  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , devido às bandas vibracionais-rotacionais. A frequência de absorção é dependente da massa dos átomos, da força das ligações e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN et al., 2005).

De uma forma geral as ligações moleculares podem vibrar de seis modos (Figura 3): deformação axial simétrica (estiramento simétrico); deformação axial assimétrica (estiramento assimétrico); deformação angular simétrica no plano (“*scissor*” dobramento angular); deformação angular simétrica fora do plano (“*wagging*”); deformação angular assimétrica no plano (“*rocking*”); deformação angular assimétrica fora do plano (“*twist*” ou torção).

Figura 3 – Modos vibracionais para o grupo funcional  $\text{-CH}_2$ . Os sinais + e - indicam os movimentos perpendiculares ao plano da página.



Fonte: SILVERSTEIN et al., 2005.

### Análise granulométrica

Para a técnica de medição granulométrica pelo software Mastersizer, o diâmetro da esfera equivalente produz uma propagação de luz semelhante à que está sendo medida. Para uma boa aproximação, a resposta corresponde à esfera de área transversal média equivalente. A técnica de difração a laser é baseada no princípio de que as partículas

que passam através do feixe de laser propagam a luz em um ângulo diretamente relacionado com seu tamanho.

Na técnica de difração a laser, conforme o tamanho da partícula decresce, o ângulo de luz propagado aumenta em escala logarítmica. A intensidade de propagação observada é também dependente do tamanho da partícula e diminui em relação à área de seção transversal. Dessa maneira, grandes partículas propagam a luz a ângulos estreitos com alta intensidade, enquanto que, pequenas partículas propagam a luz a ângulos maiores, mas com baixa intensidade. Depois de calculado o tamanho da partícula, a distribuição granulométrica da amostra é apresentada por meio de gráficos e tabelas da percentagem de volume das partículas que possuem determinado tamanho. Esta corresponde à distribuição mássica quando a densidade da partícula é a mesma para todos os tamanhos (MALVERN INSTRUMENTS, 2011; COSTA, 2012).

As partículas do lodo têxtil seco são objetos tridimensionais, para os quais são necessários ao menos três parâmetros (altura, largura e comprimento) para uma descrição completa. A maior parte das técnicas assume que o material em análise é esférico e apresenta o tamanho da partícula como o diâmetro de uma “esfera equivalente”. Dessa maneira, dependendo do que é medido (número, área de superfície, volume, massa, entre outros), o diâmetro desta esfera apresenta diferentes valores (COSTA, 2012).

### Análise de metais

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem recalcitrantes, e assim, acumulam-se no solo ou em sedimentos (BAIRD; CANN, 2008). Eles podem ser solubilizados pela água e podem causar danos à saúde em função de uma série de fatores como: a quantidade ingerida; seu potencial carcinogênico, teratogênico e mutagênico; e sua toxicidade. Mesmo em pequenas concentrações os metais são capazes de causar danos aos organismos aquáticos e ao homem (FONTES, 2010).

Os metais pesados presentes em efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, pois têm ação tóxica sobre os micro-organismos responsáveis pela decomposição dos materiais orgânicos. Por esse motivo, é importante o descarte correto dos efluentes industriais e a remoção ou redução de metais como, cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel, zinco, entre outros (FONTES, 2010). Em particular, os efluentes têxteis apresentam uma quantidade considerável

de metais pesados como alumínio, ferro e cromo, resultantes dos corantes que não se fixam aos tecidos e dos produtos utilizados na fabricação. À vista disso, a disposição final desse resíduo é um problema mundial (SCHNEIDER, 2006; VASQUES et al., 2009a; GHALY et al., 2014; MENDONÇA et al., 2015).

O principal problema associado à presença de metais pesados é a sua capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar (BAIRD; CANN, 2008; FONTES, 2010). Esses elementos, em níveis vestigiais, ficam acumulados no solo estando, dessa forma, biodisponíveis para plantas em níveis fitotóxicos, com a possibilidade de transferência para a cadeia alimentar. Pode também ocorrer a contaminação das águas, acarretando em um sério problema ambiental (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001). Embora os metais pesados sejam vistos comumente como poluentes da água, alguns deles também podem ser transportados pelo ar de um lugar a outro, como gases ou como espécies adsorvidas/absorvidas em materiais particulados em suspensão (BAIRD; CANN, 2008).

Os metais eventualmente ocorrem nos combustíveis em concentrações muito pequenas, sendo que os mais frequentes são: níquel, vanádio, cálcio, sódio, potássio e manganês. O sódio e o potássio contribuem para a corrosão à baixa temperatura, formando compostos de baixo ponto de fusão, sendo possível, inclusive, atacar materiais refratários (SOUZA, 2006).

### Análise de poder calorífico

A análise de poder calorífico tem como objetivo determinar a potencialidade energética da biomassa e é definido como a quantidade de calor liberadas na combustão completa de uma unidade de massa do combustível. O poder calorífico divide-se em Superior (PCS) e Inferior (PCI). Segundo a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 104 (2002), o PCS é a quantidade de energia liberada na forma de calor, na combustão completa de uma quantidade definida de gás com o ar, à pressão constante e com todos os produtos de combustão retornando à temperatura inicial dos reagentes, sendo que a água formada na combustão está no estado líquido. A condição ideal para a queima de um material é considerada quando esse se encontra absolutamente seco, mas também está diretamente influenciada pela constituição química da biomassa (SOUZA, 2010; QUIRINO et al., 2011; MENEZES, 2013).

A resolução ANP nº 104 (2002) estabelece ainda que o PCI se refere à quantidade de energia liberada na forma de calor, na combustão

completa de uma quantidade definida de gás com o ar, à pressão constante e com todos os produtos de combustão retornando à temperatura inicial dos reagentes, sendo que todos os produtos inclusive a água formada na combustão estão no estado gasoso. Nos motores endotérmicos, a água se encontra no estado de vapor e a temperatura dos gases de combustão é muito elevada. Por esse motivo, deve-se considerar o PCI e não o PCS (SOUZA, 2010; MENEZES, 2013).

A análise de poder calorífico é realizada em bomba calorimétrica na qual uma quantidade de amostra é fechada dentro de um recipiente de metal. Esse recipiente sofre uma injeção de oxigênio para atingir a pressão requerida pelo equipamento de teste. A bomba é mergulhada em um recipiente com parede dupla contendo água em seu interior. A temperatura da água é medida em função do tempo antes, durante e depois do processo de ignição e, conhecendo-se a massa de água no sistema, a massa e calor específico do recipiente e as curvas de aquecimento e resfriamento da água, a energia liberada durante o processo de combustão pode ser determinada.

## 2.6 METODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA O PRODUTO LÍQUIDO

Diversas técnicas têm sido testadas para a caracterização da fração líquida resultante da pirólise. Nesse trabalho são utilizadas as análises de: poder calorífico; metais; termogravimetria; elemental; imediata; espectroscopia no infravermelho; índice de acidez; massa específica; viscosidade e cromatografia gasosa. As análises de poder calorífico, metais, termogravimetria, elemental, imediata e de espectroscopia no infravermelho já foram elucidadas no item 2.5.

O índice de acidez é um parâmetro controlado na análise de combustíveis, tanto na especificação nacional quanto na internacional, devido a sua importância como indicador do grau de corrosão a qual o motor automotivo está exposto (SOBRAL et al., 2009). A ANP define que a acidez do biodiesel deve estar abaixo de  $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  (Resolução nº 45/2014) e a do álcool etílico hidratado combustível (AEHC) abaixo de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  (Resolução nº 19/2015).

A acidez dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise de biomassas vegetais apresenta valores de  $71\text{-}97 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ . Essa acidez pode ser atribuída aos ácidos voláteis, compostos fenólicos e ácidos graxos (OASMAA; PEACOCKE, 2010). Esse parâmetro não atinge os

requisitos estabelecidos para o biodiesel, mas está de acordo com o parâmetro estabelecido para o AEHC.

Os bio-óleos apresentam uma densidade alta, em torno de  $1,2 \text{ kg.L}^{-1}$ , se comparada com a densidade dos óleos combustíveis leves, com  $0,85 \text{ kg.L}^{-1}$  (BRIDGWATER, 2003). A densidade do óleo pirolítico está diretamente interligada com o teor de umidade da amostra (OASMAA; PEACOCKE, 2010).

A viscosidade é a medida de resistência do líquido ao escoamento. É uma propriedade muito importante para combustíveis líquidos devido aos efeitos de bombeamento e injeção do combustível. Quanto maior a viscosidade, maiores são as dificuldades de atomização e bombeamento (RODRIGUEZ et al., 2011). Há uma grande variação da viscosidade do bio-óleo (10 a 1000 cP a 40 °C) a qual pode ser devido ao teor de umidade, às condições operacionais, ao tipo de armazenagem e ao tempo de armazenamento (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Dentre as técnicas de caracterização a que se destaca é a cromatografia gasosa, pois permite a separação e identificação de misturas complexas, sendo, portanto, adequada para a análise desse produto. A preparação da amostra antes de ser injetada no cromatógrafo também é muito importante, pois permite melhorar a separação dos analitos de interesse. Técnicas de preparação de amostras como a extração líquido-líquido e a cromatografia líquida preparativa são clássicas e foram utilizadas nesse trabalho. Outra técnica mais recente e que também foi utilizada é a microextração em fase sólida. As técnicas de preparação de amostras e de cromatografia gasosa estão descritas nos itens 2.6.1 a 2.6.4.

### **2.6.1 Extração líquido-líquido**

A extração líquido-líquido (ELL) tem como princípio a partição da amostra entre duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa). A alimentação do processo é a solução que contém os componentes a serem separados. O componente líquido em maior quantidade na alimentação pode ser denominado como solvente de alimentação e os componentes em menor quantidade são denominados como solutos.

A ELL consiste em uma etapa de separação na qual ocorre a transferência do soluto para outra fase líquida (extratora) composta por um solvente imiscível, em alguns casos parcialmente miscíveis, com o solvente da alimentação. A fase do solvente de extração que deixa o recipiente de separação, e que contém o soluto de interesse dissolvido, é

denominada extrato. Se o soluto se encontra originalmente em um meio aquoso, o solvente extrator é um composto orgânico, que deve possuir afinidade seletiva por este soluto. A seletividade é a essência da ELL, uma vez que o soluto de interesse é removido de uma solução contendo uma mistura de dois ou mais componentes (ROBBINS; CUSACK, 1999; QUEIROZ et al., 2001; MORAES, 2011).

Essa técnica é utilizada quando a destilação é impraticável ou muito custosa. Ela pode também ser economicamente viável quando envolve a extração de componentes termossensíveis, como antibióticos, ou relativamente não voláteis, como sais minerais. Entretanto, deve ser avaliado o uso da destilação antes de considerá-la, pois o processo de extração requer a recuperação do solvente utilizado e que a amostra seja concentrada adequadamente (ROBBINS; CUSACK, 1999).

No processo de extração, a separação depende do equilíbrio termodinâmico de partição do componente de interesse entre as duas fases líquidas. Esta partição é quantificada pelo coeficiente de distribuição,  $K_D$ , definido pela razão entre as atividades deste componente nas fases orgânica e aquosa, no equilíbrio (ROBBINS; CUSACK, 1999). A razão pode ser escrita conforme a Equação 1:

$$K_D = \frac{C_{eq,org} \cdot \gamma_{org}}{C_{eq,aq} \cdot \gamma_{aq}} \quad (1)$$

onde:  $K_D$  é a constante de distribuição,  $C_{eq,org}$  e  $C_{eq,aq}$  são as concentrações do componente de interesse nas fases orgânica e aquosa, respectivamente, no equilíbrio e  $\gamma$  é o coeficiente de atividade.

A eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, do número de extrações e da razão das fases. Para alguns sistemas, o valor da constante de distribuição entre as fases pode ser aumentado pelo ajuste do pH, para prevenir a ionização de ácidos ou bases; pela formação de par iônico com solutos ionizáveis; e pela formação de complexos lipofílicos com íons metálicos ou pela adição de sais neutros, para diminuir a solubilidade de compostos orgânicos na fase aquosa (ROBBINS; CUSACK, 1999; QUEIROZ et al., 2001).

A ELL apresenta as vantagens de ser simples (na configuração mais comum usa-se um funil de separação) e poder utilizar diversos solventes, os quais fornecem uma ampla faixa de solubilidade e seletividade. Além disso, as proteínas presentes nas amostras são

desnaturadas, eliminando a contaminação da coluna cromatográfica (QUEIROZ et al., 2001).

Por outro lado, esta técnica possui uma série de desvantagens, tais como: as amostras com alta afinidade pela água são parcialmente extraídas pelo solvente orgânico, resultando em perda do analito; pode ocorrer adsorção dos analitos na vidraria; as impurezas do solvente são concentradas junto com a amostra, implicando no uso de solventes ultrapuros; pode ocorrer a formação de emulsões, o que resulta em grande consumo de tempo; volumes relativamente grandes de amostras e de solventes são requeridos, gerando problemas de descartes; alguns solventes orgânicos são tóxicos; pode ocorrer a decomposição de compostos termicamente instáveis, na etapa de pré-concentração; o processo é suscetível a erros e, relativamente, de difícil automação (QUEIROZ et al., 2001).

A ELL é considerada uma técnica clássica de preparação de amostra e tem sido utilizada em análises de extração de bio-óleos obtidos por meio da pirólise (GEOGES, 2011; BARBARÁ, 2012; FACCINI et al., 2012; LU et al., 2012; ALMEIDA, 2013).

Barbará (2012) identificou a presença de fenóis e cetonas na fração aquosa proveniente da palha da cana-de-açúcar ao extraí-la com os solventes hexano, diclorometano e clorofórmio. Georges (2011) também utilizou essa mesma biomassa, realizando a extração com diclorometano, e detectou as seguintes classes de compostos: ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos.

Faccini et al. (2012) utilizaram a ELL com diclorometano para identificar os compostos presentes no bio-óleo de lodo de uma estação de tratamento de efluentes e encontraram as seguintes classes: álcoois, cetonas, éteres, fenóis, hidrocarbonetos e compostos nitrogenados.

Lu et al. (2012) utilizaram a ELL com os solventes n-hexano,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , benzeno e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para caracterizar o bio-óleo proveniente de casca de arroz. No bio-óleo puderam ser identificados alcanos, álcoois, hidroxibenzenos, alcóxibenzenos, dioxolanos, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, compostos nitrogenados e outras espécies.

Almeida (2013) utilizou essa técnica para isolar a água e os compostos solúveis na água e de caráter ácido. As classes que foram identificadas no bio-óleo obtido da fibra de coco verde foram álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, fenóis e hidrocarbonetos.

## 2.6.2 Cromatografia líquida preparativa

A cromatografia líquida preparativa é utilizada para a separação de compostos específicos. Como fase estacionária podem ser empregados diferentes adsorventes como sílica, alumina, carbonato de cálcio, óxido de magnésio, carvão ativado, sacarose, amido, entre outros. Os adsorventes utilizados podem ainda ser modificados para que se liguem aos compostos de interesse.

A substância a ser separada ou analisada é colocada na coluna pela parte superior e o eluente é vertido após, em quantidade suficiente para promover a separação. A coluna pode ser um simples tubo de vidro, aberto em ambas as extremidades, ou semelhante a uma bureta. Em alguns casos, aplica-se vácuo pela parte inferior da coluna ou uma ligeira sobrepressão pela parte superior da mesma (COLLINS et al., 1990).

Bordoloi et al. (2015) utilizaram essa técnica para fracionar o bio-óleo obtido por pirólise de sementes de *P. glabra* e *M. ferrea*. A coluna foi preparada com sílica gel e eluída com os solventes n-hexano, tolueno, acetato de etila e metanol. Somente a fração extraída com n-hexano foi analisada em CG/EM e as classes majoritárias encontradas nessa fração foram os n-alcanos, os alcenos e os hidrocarbonetos ramificados.

Bordoloi et al. (2016) utilizaram essa técnica para fracionar o bio-óleo obtido por pirólise da microalga *Scenedesmus dimorphus*. A coluna foi preparada com sílica gel e eluída com os solventes n-hexano, tolueno, acetato de etila e metanol. A fração extraída com n-hexano retirou alcanos e hidrocarbonetos cíclicos; o tolueno retirou compostos organoclorados, hidrocarbonetos cíclicos e compostos com silício; o acetato de etila retirou compostos com diversos grupos funcionais, ésteres, álcoois, cetonas e compostos com silício; e o metanol retirou ésteres, ácidos, compostos com diversos grupos funcionais e compostos com silício.

## 2.6.3 Microextração em fase sólida

A microextração em fase sólida (MEFS) foi desenvolvida de maneira a permitir uma amostragem rápida, fácil e eficiente. Essa metodologia apresenta-se como uma alternativa aos métodos de ELL e de fase vapor em equilíbrio (*headspace* ou HS), uma vez que não utiliza solvente e consegue amostrar compostos menos voláteis devido à concentração desses na fibra (ZHANG; PAWLISZYN, 1993).

A MEFS é uma técnica de extração e pré-concentração simultânea de compostos voláteis e semivoláteis, sem uso de solventes. A extração não é exaustiva, dado que o sistema tende para um equilíbrio em que os analitos se distribuem pelas diferentes fases do sistema (PAWLISZYN, 2000).

O princípio da técnica envolve uma fibra de sílica fundida revestida com uma fina camada de uma fase estacionária que é posta em contato direto com a amostra ou introduzida na fase vapor em equilíbrio com a amostra de interesse, por um tempo fixo. Na extração, as moléculas do analito têm que se deslocar da matriz e penetrar no recobrimento sendo que, para isso, as resistências à transferência de massa devem ser vencidas, até que se estabeleça um equilíbrio de partição do analito (ou de adsorção, para o caso de recobrimentos sólidos) entre a fibra e o meio que a envolve. Após a partição dos analitos entre fases, os compostos sorvidos pela fase estacionária podem ser termicamente dessorvidos no injetor de um cromatógrafo de fase gasosa (CG), onde serão separados (ZHANG; PAWLISZYN, 1993).

A extração de compostos da fase vapor em equilíbrio com a amostra é mais utilizada que o modo de exposição direta da fibra dentro da matriz líquida, uma vez que reduz a interferência de compostos de altas massas molares e permite modificar a matriz (como o ajuste do pH), evitando danos à fibra (PAWLISZYN, 2000).

Essa metodologia pode ser aplicada na análise da composição volátil de amostras sólidas, líquidas ou gasosas. Existem vários tipos de fases estacionárias para MEFS, os quais são exibidos no Quadro 6.

A seleção do tipo de fibra depende de vários fatores como massa molar e tamanho do analito, ponto de ebulição e pressão de vapor do analito, polaridade do analito e da fibra, grupos funcionais do analito e da fibra, faixa de concentração e o tipo de detector utilizado (PAWLISZYN, 2000; KRÜGER, 2006).

O uso de agitação nas matrizes aquosas é indispensável para diminuir o tempo de extração, facilitando a transferência dos compostos voláteis para a fase gasosa. A agitação magnética é a mais utilizada por sua simplicidade, mas também pode ser utilizada a vibração da fibra, movimentação circular do frasco e sonicação (PAWLISZYN, 2000; KRÜGER, 2006).

Quadro 6 – Características das fibras de MEFS disponíveis comercialmente para amostragem.

Fase estacionária	Espessura do filme ( $\mu\text{m}$ )	Temperatura máxima do injetor ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tipo de interação	Polaridade	Aplicação
PDMS	100	280	Absorção	Apolar	Compostos orgânicos apolares, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, benzeno/tolueno/etilbenzeno/xileno, pesticidas organoclorados
	30	280			
	7	340			
PDMS/DVB	65	270	Adsorção	Mista	Hidrocarbonetos aromáticos, aminas aromáticas
	60				
CW/ DVB	65	260	Adsorção	Polar	Compostos orgânicos polares tais como álcoois, cetonas, nitroaromáticos
CX/ PDMS	75	320	Adsorção	Mista	Hidrocarbonetos
PA	85	320	Absorção	Polar	Compostos orgânicos polares tais como triazinas, pesticidas organofosforados, derivados da anilina, fungicidas, compostos de clorofenol e fenóis
DVB/ CX/ PDMS	50/30	270	Adsorção	Mista	Compostos orgânicos voláteis e semivoláteis, compostos odoríferos

PDMS: Poldidimetilssiloxano; DVB: Divinilbenzeno; CW: Carbowax; CX: Carboxen; PA: Poliacrilato.

Fonte: adaptado de ZHANG et al., 1994; BELTRAN et al., 2000; PARREIRA; CARDEAL, 2005; KRÜGER, 2006.

## 2.6.4 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis ou semivoláteis. A fase móvel é constituída de um gás e a fase estacionária pode ser: um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido); um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada); ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução).

O princípio da técnica de cromatografia a gás consiste no transporte da amostra por uma corrente de gás através de uma coluna empacotada ou uma coluna capilar. Devido a sua simplicidade, sensibilidade e efetividade para separar os componentes de misturas, a cromatografia de gás é amplamente usada para análises quantitativas e qualitativas de espécies químicas e para determinar constantes termoquímicas tais como calores de solução e vaporização, pressão de vapor e coeficientes de atividade.

O método consiste primeiramente na introdução da mistura de prova ou amostra em uma corrente de gás inerte (normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio) que atuará como gás de arraste. As amostras líquidas vaporizam-se antes da injeção no gás de arraste. O fluxo de gás passa pela coluna através da qual os componentes da amostra se deslocam a velocidades influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil. As substâncias que têm a maior interação com a fase estacionária da coluna são retidas por mais tempo e, deste modo, são separadas daquelas de menor interação. À medida que as substâncias eluem da coluna podem ser quantificadas por um detector e/ou tomadas para outra análise (CIOLA, 1973; KARASEK; CLEMENT, 1988).

As colunas utilizadas na cromatografia gasosa podem ser de dois tipos: empacotada ou capilar. Na coluna empacotada a fase estacionária é depositada sobre um suporte poroso que ocupará toda a extensão da coluna. Já as colunas capilares são classificadas em WCOT (coluna tubular aberta com parede revestida), onde a fase estacionária está sob a forma de filme líquido na parede interna do tubo; SCOT (coluna capilar com suporte recoberto) onde a fase estacionária é quimicamente ligada a um suporte finamente dividido; e PLOT (coluna em camada porosa aberta tubular) onde a fase estacionária é um sólido finamente dividido. O surgimento das colunas capilares foi muito importante para a aplicação da cromatografia gasosa, pois resultou no aumento da eficiência das separações cromatográficas e, ao mesmo

tempo, concorreu para o desenvolvimento de novas fases estacionárias, termicamente mais resistentes e seletivas (DA SILVA et al., 2003).

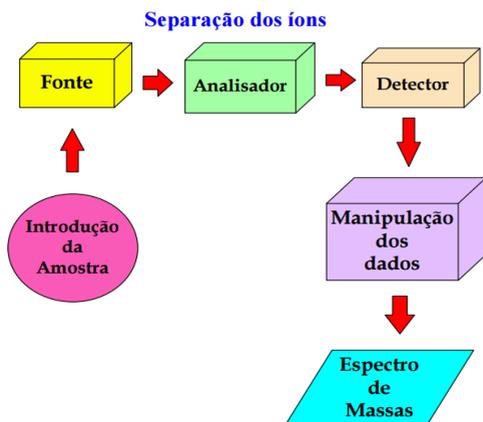
Na cromatografia a gás são utilizados diversos tipos de detectores como: ionização por chama (DIC); condutividade térmica (DCT); captura de elétrons (DCE); espectrômetro de massas (EM); entre outros. O detector de espectrometria de massas é muito empregado na análise de amostras desconhecidas, como é o caso do óleo pirolítico.

A escolha do gás de arraste depende do tipo de detector que é utilizado e dos componentes a determinar. Entretanto, esses gases devem ser de alta pureza e quimicamente inertes.

#### 2.6.4.1 Cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas

A técnica acoplada de cromatografia gasosa e espectrometria de massa tem como principal característica a combinação de técnicas de separação (cromatografia) e de identificação (espectrometria), possibilitando uma quantificação com menos interferências. Os componentes do espectrômetro de massas podem ser divididos conforme mostra a Figura 4.

Figura 4 – Componentes do espectrômetro de massas.



Fonte: AZEVEDO, 2004.

A fonte é responsável pela geração dos íons. A ionização por impacto eletrônico é o modo mais comum de operação nos espectrômetros de massa. Nesse modo o filamento é aquecido para gerar elétrons com energia suficiente para provocar a ionização dos

compostos de interesse, mediante impacto com elétrons ionizantes. Os íons formados são direcionados para o analisador, cuja função é separá-los de acordo com sua relação massa/carga ( $m/z$ ). Após esse processo, a identificação de cada composto é feita pela comparação do espectro de massas com os espectros presentes em uma biblioteca do equipamento, utilizando um software apropriado (HOFFMANN; STROOBANT, 2007).

Os analisadores de massa podem ser de diferentes tipos como: armadilha de íons, quadrupolo, tempo de voo, magnéticos e eletromagnéticos, entre outros.

No sistema de armadilha de íons (*ion trap*) um feixe de elétrons de alta energia bombardeia a amostra, em fase gasosa, e o aparelho detecta e registra os fragmentos gerados pelo impacto dos elétrons. A partir do valor da massa molecular de cada um dos fragmentos, monta-se a molécula. Os fragmentos gerados podem ser íons, radicais ou moléculas neutras. No aparelho são detectados apenas os fragmentos catiônicos (íons positivos) e os íons moleculares, de carga unitária. Estes íons possuem alta energia e são capazes de romper ligações covalentes, fragmentando-se em pedaços menores (ATKINS; JONES, 2001). Os gases de arraste utilizados podem ser: hélio (He), nitrogênio ( $N_2$ ) e argônio (Ar). O hélio é o principal gás de arraste, pois é estável, não reativo e possui baixo peso molecular.

O sistema quadrupolo é composto por dois pares de cilindros, paralelos e equidistantes, nos quais são aplicadas diferenças de potencial (ddp) alternadas (RF) e contínuas (DC). As ddp são aplicadas de modo que em um dos pares o potencial elétrico combinado seja positivo e no outro negativo com igual amplitude. Os íons de massa ao entrarem no quadrupolo são atraídos com força proporcional a sua carga ( $z$ ) e à intensidade do campo elétrico, adquirindo movimento acelerado para o cilindro de potencial negativo. Ao mudar a RF para o semiciclo positivo o íon se afasta e assim avança seguindo trajetória em espiral. Deste modo, ao selecionar uma combinação de potenciais RF e DC apropriada apenas íons ressonantes, isto é, de razão  $m/z$  específica, com o campo elétrico oscilante serão capazes de percorrer todo quadrupolo e alcançar o detector (McMASTER, 2008).

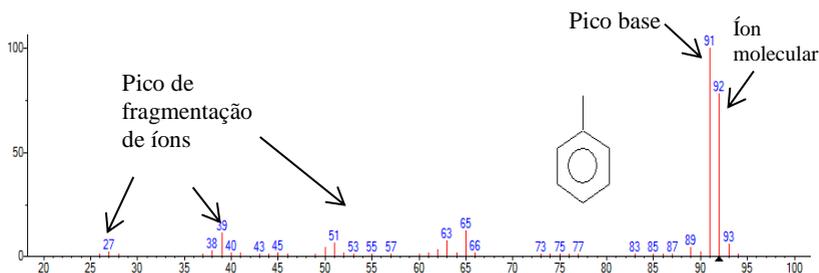
O sistema quadrupolo tem maior seletividade quando comparado ao sistema de armadilha de íons devido às características do modo de operação. O sistema de armadilha de íons armazena um grande número de íons, com uma faixa específica de  $m/z$ , em uma armadilha aprisionando-os dentro da mesma. Devido à eficiência no armazenamento de íons, esse sistema é mais sensível para a

identificação de compostos, em contraste com o tipo quadrupolo, aonde a maior parte dos íons nem chega a alcançar o detector (AGÜERA; KOK, 2005). No entanto, o sistema quadrupolo, devido à sua seletividade, é mais sensível para a quantificação de compostos.

Na cromatografia a gás os componentes da mistura são eluídos em diferentes tempos de retenção a partir da coluna cromatográfica. Quando se utiliza um espectrômetro de massas, como detector, são produzidos cromatogramas compostos com uma grande quantidade de espectros de massas adquiridos consecutivamente, cada um deles contendo dados espectrais das espécies eluídas, isto é, cada componente pode ser identificado a partir do seu espectro de massas (GROSS, 2011).

O espectro de massas é uma representação em duas dimensões da intensidade do sinal (ordenada) *versus*  $m/z$  (abscissa). A posição do pico reflete a  $m/z$  de um íon que foi criado a partir do analito que passa pela fonte de íons. A intensidade desse pico é correlacionada com a abundância do íon que lhe deu origem. Frequentemente, mas não necessariamente, o pico de maior  $m/z$  resulta a partir da detecção da molécula ionizada intacta, chamada de íon molecular ( $M^{+}$ ). O pico do íon molecular é normalmente acompanhado por vários picos de  $m/z$  mais baixos causados pela sua fragmentação (picos de fragmentação de íons) que compõem o restante do cromatograma. O pico mais intenso do espectro de massas é denominado pico base. Na maioria das representações dos dados do espectro de massas a intensidade do pico base é normalizada para 100% da intensidade relativa. Isso ajuda a tornar mais fácil a comparação entre os espectros (GROSS, 2011). Um exemplo do espectro de massas do tolueno foi representado na Figura 5.

Figura 5 – Espectro de massas do tolueno.



Fonte: NIST, 2008.

Este instrumento tem aplicação universal e ao mesmo tempo específica para os compostos analisados, sendo muito usado na análise de compostos orgânicos (produtos naturais, síntese orgânica, controle de qualidade em aplicações industriais), monitoramento ambiental (pesticidas, herbicidas, poluição em água), toxicológica, entre outros (KARASEK; CLEMENT, 1988).

## 2.7 CLASSES DE COMPOSTOS ENCONTRADOS NO ÓLEO PIROLÍTICO

Algumas classes de compostos se destacaram ao analisar o óleo pirolítico proveniente do lodo têxtil, devido à toxicidade ou capacidade de atuar como químicos de valor agregado. Essas classes serão descritas nesse tópico.

### Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e nitro-hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são produtos primários de processos de combustão incompleta, nos quais o carbono ou o combustível não são convertidos a CO ou CO<sub>2</sub>, a altas temperaturas e compreendem moléculas com dois ou mais anéis aromáticos conjugados (CELINO; QUEIROZ, 2006; BAIRD; CANN, 2008).

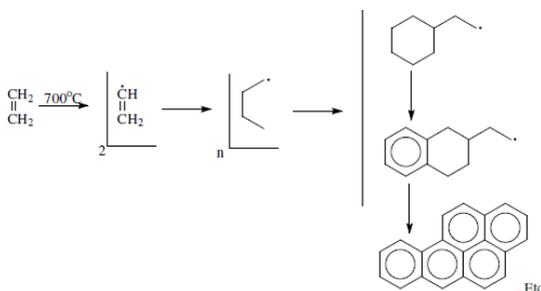
Em temperaturas de pirólise acima de 700 °C há a formação de HPAs em grandes quantidades, como resultado de reações termoquímicas secundárias. Há diversas evidências sugerindo que pequenas quantidades desses compostos podem ser também formadas na faixa de temperatura usada nos reatores pirolíticos (350 – 600 °C) (GARCIA-PEREZ, 2008). Muitos trabalhos mencionam a presença de HPAs no bio-óleo das mais diversas biomassas. Os mais encontrados são o naftaleno, fluoreno, fenantreno, pireno, fluoranteno, antraceno e o acenaftileno (PAKDEL; ROY, 1991; DOMINGUEZ et al., 2003; ALMEIDA, 2008; FONTS et al., 2009; JUNIOR, 2009; BERTERO et al., 2014; BORDOLOI et al., 2015; BORDOLOI et al., 2016). Por esse motivo, existe uma necessidade de examinar os mecanismos e cinéticas envolvidas na criação desses compostos como uma maneira de limitar a sua síntese durante a pirólise (GARCIA-PEREZ, 2008).

Britt et al. (2003; 2004) determinaram que os esteroides e terpenos são precursores de hidrocarbonetos poliaromáticos na pirólise da biomassa. Os autores também observaram que o aumento da temperatura da pirólise ou do tempo de residência influenciou no

aumento de HPAs de cadeias maiores como o benz[a]antraceno e benzo[a]pireno.

No processo de pirólise ocorre a quebra parcial de substâncias orgânicas em moléculas menores, as quais se recombinam originando os HPAs, que são relativamente estáveis. A formação pirolítica dos HPAs é bastante complexa e variável, dependendo da temperatura e da pressão. O esquema mecanístico proposto para essa reação envolve a polimerização via radicais livres, em várias etapas, até a formação de núcleos aromáticos condensados, como mostrado na Figura 6 (COTTA, 2008).

Figura 6 – Esquema mecanístico para a formação de HPAs por meio da pirólise.

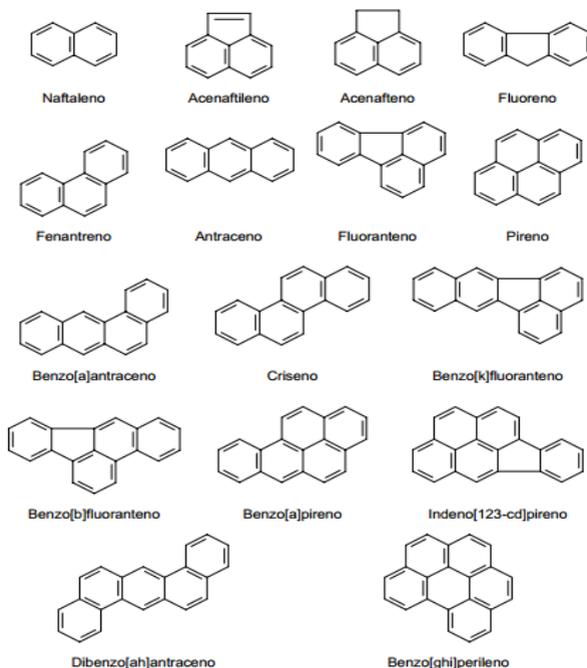


Fonte: LOPES; ANDRADE, 1996.

Os HPAs permanecem no ambiente por um longo tempo, possivelmente devido ao número de anéis benzênicos na sua molécula, pois os compostos de alta massa molar são menos susceptíveis à degradação, volatilização e lixiviação (COTTA, 2008).

A CERCLA Priority List é uma lista de substâncias potencialmente tóxicas para os seres humanos baseada em três fatores: frequência de ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana. Para cada fator é estipulada uma pontuação que, no final, é somada. Essa lista é utilizada na classificação das substâncias (as que obtêm maior pontuação ocupam os primeiros lugares) e é atualizada a cada dois anos, quando há uma revisão das pontuações e inclusão de novas substâncias. A partir da lista feita em 1997 a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) passou a priorizar 16 HPAs em seus estudos, mostrados na Figura 7.

Figura 7 – Estruturas dos 16 HPA prioritários pela EPA.



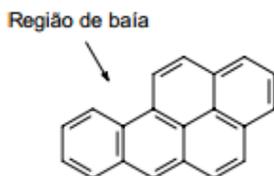
Fonte: LOCATELLI, 2006.

Esses compostos podem ser encontrados nas mais diversas matrizes ambientais – como ar, água, solo, sedimento, bem como em produtos e resíduos da indústria petroquímica – e são bastante estudados em virtude de alguns apresentarem potenciais mutagênicos, carcinogênicos e de fototoxicidade (LOPES; ANDRADE, 1996; CAVALCANTE et al., 2008; BAIRD; CANN, 2008; GARCIA-PEREZ, 2008). Os HPAs de baixo peso molecular têm um significado de toxicidade aguda. Em função dessa toxicidade, o conhecimento sobre suas fontes, comportamento e distribuição, no meio ambiente, é um requisito essencial para um melhor controle das atividades humanas responsáveis pela contaminação e poluição ambiental, podendo influenciar a tomada de decisão quanto à limpeza e remediação dos locais considerados contaminados (CELINO; QUEIROZ, 2006).

A sua toxicidade está relacionada com a estrutura do composto, onde os mais potentes apresentam a estrutura de uma região de baía,

como mostrado na Figura 8. Alguns deles alteram o ácido desoxirribonucleico (ADN) e causam mutação, sendo a região da baía a responsável pela ocorrência de uma sequência de reações finalizada pela ligação do HPA oxigenado, após sua metabolização, com uma base nitrogenada do ADN (LOCATELLI, 2006; BAIRD; CANN, 2008; COTTA, 2008). Essas alterações podem resultar em um câncer.

Figura 8 – Estrutura do benzo[a]pireno mostrando a região de baía.



Fonte: BAIRD; CANN, 2008.

Geralmente esses compostos são lipofílicos, o que limita sua solubilidade na água, favorecendo a tendência de associação a partículas sólidas (CELINO; QUEIROZ, 2006). Conforme se aumenta a quantidade de anéis aromáticos e a massa molar na estrutura dos HPAs, a sua solubilidade diminui.

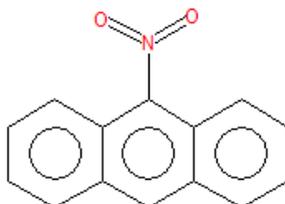
As reações que envolvem os HPAs podem ser classificadas como de substituição (átomo de H é trocado por outro elemento ou grupo) ou adição (ligação dupla é desfeita). Os produtos dessas reações podem, posteriormente, sofrer outras transformações, inclusive a abertura de anéis, gerando substâncias mais complexas (COTTA, 2008). O tipo de reação que pode ocorrer depende da estrutura do HPA e das espécies com que esse composto está interagindo. As posições em que se sucedem as reações são determinadas pela estabilidade das espécies intermediárias. As reações energeticamente favorecidas são aquelas adjacentes às fusões dos anéis (LOPES; ANDRADE, 1996).

Os nitro-hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (NHPAs) são liberados para a atmosfera em processos de combustão, entretanto, em menor quantidade quando comparado aos HPAs. Esses compostos são encontrados em emissão de motor a diesel e gasolina, na fumaça de cigarro e madeira, *toner* de fotocopiadoras, negro de carbono e em material particulado de atmosferas urbanas (LOPES; ANDRADE, 1996).

A genotoxicidade dos NHPAs depende da estrutura do HPA correspondente e do número e posição dos átomos de nitrogênio. A maioria deles são agentes mutagênicos (em bactérias) sendo a mutagenicidade dependente da redução enzimática da função nitro à hidroxilamina correspondente. O mecanismo de ação é semelhante ao verificado para os metabólitos dos HPAs. De acordo com a Agência Nacional para Pesquisa do Câncer, da França, os NHPA estão entre as substâncias químicas que podem estar associadas com o aumento da ocorrência de tumores malignos. O interesse por esses compostos aumentou a partir de 1978 devido à comprovação de que eles podem ser formados, em fase vapor, pela reação entre o HPA e óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e/ou ácido nítrico. Os HPAs podem ser nitrados, nitrosados ou oxidados como resultado dessas reações, que podem ocorrer em fase vapor ou sobre material particulado (LOPES; ANDRADE, 1996).

A estrutura do 9-nitroantraceno, NHPA encontrado nesse trabalho, foi ilustrada na Figura 9.

Figura 9 – Estrutura do 9-nitroantraceno.



Fonte: NIST (2008).

### Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

Os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) são comumente encontrados nos bio-óleos das mais diversas biomassas (DOMINGUEZ et al., 2003; COSTA, 2006; GARCIA-PEREZ et al., 2007; BUI et al., 2009; BERTERO et al., 2014; BORDOLOI et al., 2015).

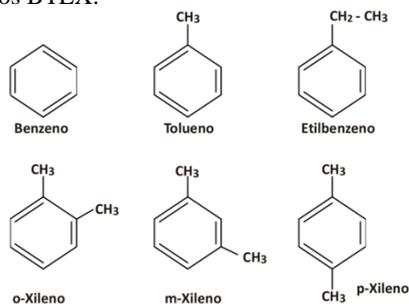
Os BTEX são hidrocarbonetos aromáticos inflamáveis, voláteis, miscíveis nos álcoois primários (metanol e etanol) e solúveis em água (SILVA et al., 2002). Esses compostos têm sido utilizados como solventes e estão presentes em combustíveis como a gasolina, pois aumentam sua octanagem (SIKKEMA et al., 1995; BAIRD; CANN, 2008).

Eles possuem propriedades tóxicas e/ou carcinogênicas e representam alguns dos maiores contaminantes de águas subterrâneas, estando presentes na CERCLA Priority List (SIKKEMA et al., 1995; BAIRD; CANN, 2008). São depressores do sistema nervoso central, e apresentam toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (SILVA et al., 2002). Segundo a NR 15, é proibido o uso de benzeno para qualquer emprego, exceto nas indústrias e laboratórios citados na norma. A proibição se dá devido ao composto ser comprovadamente carcinogênico.

Esses compostos orgânicos são extensamente usados em processos como matéria-prima. O benzeno é usado na produção de materiais sintéticos como borracha sintética, plásticos, nylon, inseticidas e tintas. O tolueno é usado como solvente de tintas, coberturas, colas, óleos e resinas. O etilbenzeno pode estar presente em tintas, vernizes, plásticos e pesticidas. O xileno é usado como solvente para plásticos, tintas, borracha, pesticidas e na indústria de couros (TAVARES, 2007; BAIRD; CANN, 2008).

As estruturas dos BTEX foram ilustradas na Figura 10.

Figura 10 – Estrutura dos BTEX.



Fonte: Revista Pollution Engineering<sup>1</sup>.

## Silicones

Os fluidos de silicone são compostos de átomos de silício ligados a átomos de oxigênio, com as valências livres do silício ocupadas por

<sup>1</sup> Revista Pollution Engineering. Disponível em: <http://www.revistape.com.br/artigo-tecnico/intrusao-de-vapores-qual-e-a-concentracao-real/3264>. Acesso em: 09/05/16.

radicais orgânicos (JAEGER; GLERIA, 2007). Os silicones dispõem de nomenclatura e propriedades diferentes de acordo com os grupos ligantes e o número de átomos de oxigênio ligados. Esses compostos são inertes, inodoros, incolores, resistentes ao calor e a oxidação e são muito utilizados como antiespumantes (MORSELLI, 2014).

As ciclometiconas e as dimeticonas fazem parte desse grupo de silicones. A dimeticona é um silicone composto por polímeros de siloxanos. Apresenta propriedades antiespumantes, e tem ação de reduzir o branqueamento após aplicação, poder lubrificante, brilho, toque seco e secagem rápida (MORSELLI, 2014). Alguns exemplos desses compostos são o pentassiloxano, o hexassiloxano e o heptassiloxano.

A ciclometicona é um nome genérico para compostos cíclicos de dimetil polissiloxanos: ciclotrissiloxano, ciclotetrassiloxano, ciclopentassiloxano, ciclohexassiloxano e cicloheptassiloxano. Esses compostos apresentam a fórmula molecular geral  $(\text{CH}_3)_{2n}\text{O}_n\text{Si}_n$ , onde  $n$  varia de 3-7 (SCIENTIFIC COMMITTEES, 2010).

Os compostos ciclotetrassiloxano e ciclopentassiloxano são encontrados em produtos cosméticos devido às suas propriedades como antiestáticos, emolientes, umectantes, solventes, controlador da viscosidade e como condicionador de cabelos em cosméticos (SCIENTIFIC COMMITTEES, 2010). Entretanto, em 2010, a Comissão Europeia de Segurança do Consumidor lançou uma opinião sobre o uso deles em cosméticos, classificando-os como de toxicidade à reprodução de categoria 3.

Bordoloi et al. (2016) analisaram o bio-óleo resultante da pirólise de *Scenedesmus dimorphus* e encontraram os compostos ciclotrissiloxano e octassiloxano.

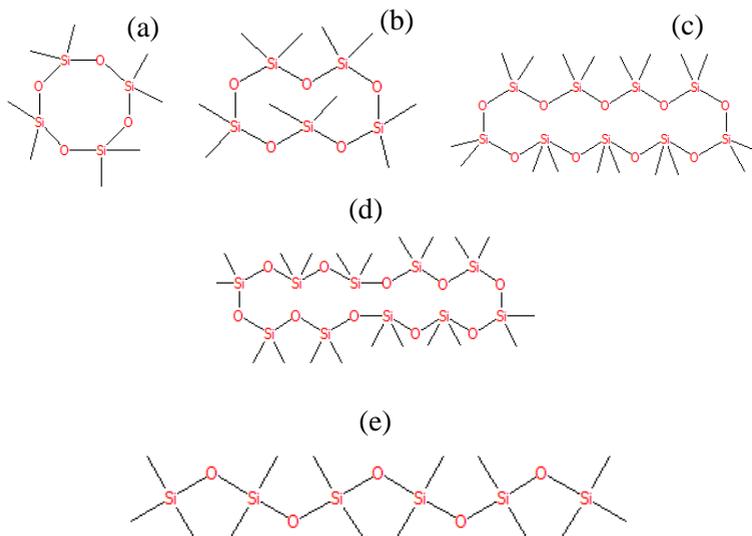
Musthafa et al. (2013) estudaram a atividade anti-quorum sensing do extrato da casca da planta de mangue *Rhizophora annamalayana*, contra bactérias gram-negativas. Na análise cromatográfica dos extratos, os autores encontraram os compostos organossilicones cicloheptassiloxano, ciclooctassiloxano, ciclonoassiloxano, ciclodecassiloxano e 1,1,1,5,7,7,7-heptametil-3,3-bis(trimetilsiloxi)-tetrassiloxano. O Quorum sensing (QS) é um fenômeno por meio do qual as bactérias comunicam-se entre si através de moléculas sinalizadoras secretadas, conhecidas como autoindutores. Células bacterianas respondem a esta molécula sinalizadora autoindutora para expressar as suas características fenotípicas (virulência, esporulação, conjugação, produção de bacteriocinas, síntese de antibióticos, enzimas, bioluminescência, produção de pigmentos, entre outros). As bactérias

patogênicas têm a necessidade de um sinal autoindutor para a produção de fatores patogênicos, os quais são importantes para a sua sobrevivência no hospedeiro. Ambas as bactérias Gram-positivas e Gram-negativas respondem ao QS, no entanto, até agora, apenas o sistema de homoserina de acilo lactona de bactérias Gram-negativas têm sido exaustivamente estudadas pelo seu papel na regulação da produção de fatores de virulência. A análise do acoplamento molecular dos compostos identificados por CG/EM revelou que os compostos ciclononassiloxano octadecametil e ciclodecassiloxano eicosametil exibiram as melhores energias de acoplamento com o receptor QS de *C. violaceum* e *V. harveyi* do que os seus ligantes naturais N-hexanoil-L-homoserina lactona (C6-HSL) e furanosil borato diéster. Analogamente, o composto 1,1,1,5,7,7,7-heptametil-3,3-bis-(trimetilsiloxi)tetrassiloxano apresentou a melhor energia de acoplamento apenas contra o ligante C6-HSL. Os autores deduzem que o 1,1,1,5,7,7,7-heptametil-3,3-bis-(trimetilsiloxi)tetrassiloxano age como um competidor pelo sítio ativo do receptor da molécula C6-HSL, enquanto que o ciclononassiloxano e o ciclodecassiloxano agem como inibidores alostéricos que causam modificações conformacionais na estrutura da proteína e, por isso, reduzem a interação com os seus ligantes naturais. Em resumo, os organossilicones foram capazes de exibir atividade Anti-Quorum Sensing (anti-QS) inibindo a produção da violaceína e bioluminescência que são fatores QS dependentes das bactérias *C. violaceum* e *V. harveyi*, respectivamente.

Qian et al. (2006) estudaram a atividade antifouling e antibacteriana de esponjas *Callyspongia spp.*. Os autores encontraram na estrutura das esponjas os compostos dodecametil-pentassiloxano, hexassiloxano tetradecametil, heptassiloxano hexadecametil, octadecametil-ciclononassiloxano e eicosametil-ciclodecassiloxano, os quais podem estar relacionados com as atividades estudadas. Os compostos ciclononassiloxano e ciclodecassiloxano também foram encontrados no trabalho de Kadri et al. (2011) e Zarai et al. (2011) que estudaram a atividade antioxidante, antibacteriana, antifúngica e propriedades citotóxicas do óleo da planta *Marrubium vulgare L.*

A Figura 11 apresenta algumas das estruturas dos silicones encontrados nesse trabalho.

Figura 11 – Estrutura dos silicones (a) ciclotetrassiloxano, (b) ciclopentassiloxano, (c) ciclononassiloxano, (d) ciclodecassiloxano e (e) hexassiloxano.



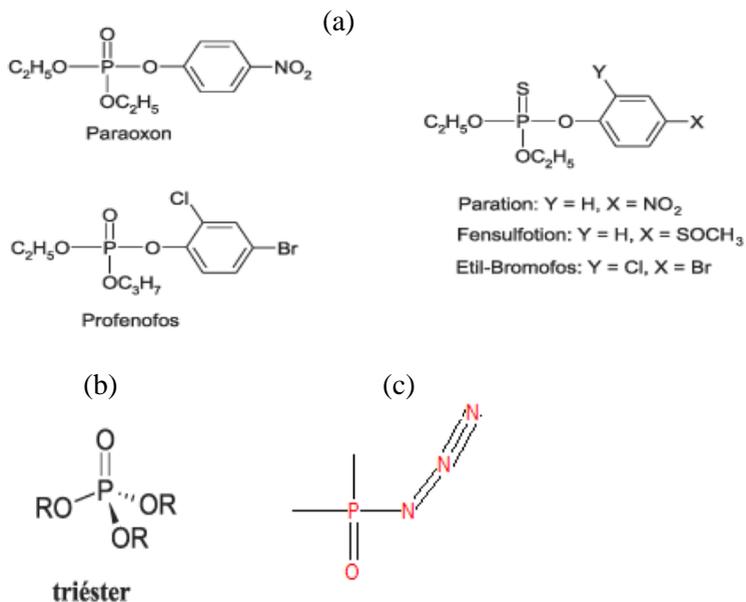
Fonte: NIST (2008).

### Organofosforados

Os organofosforados são compostos químico-orgânicos à base de fósforo. Esses compostos possuem rápida degradabilidade no ambiente e não se acumulam nos tecidos gordurosos. Todavia, são de toxicidade aguda. Os organofosforados são neurotóxicos, inibidores de acetilcolinesterase, que é a enzima que torna possível a transmissão de impulsos nervosos no organismo, o que provoca a alteração de glândulas, dos músculos e do sistema nervoso (MORAGAS; SCHNEIDER, 2003). Na ausência da acetilcolinesterase, a acetilcolina liberada acumula-se, provocando um colapso no sistema nervoso central, a perda da coordenação muscular, convulsões e, finalmente, a morte (DOMINGOS et al., 2003).

As estruturas dos pesticidas e inseticidas organofosforados, assim como a estrutura do triéster e da azida dimetilfosfínica que foram encontrados nesse trabalho, foram mostradas na Figura 12.

Figura 12 – Organofosforados: (a) pesticidas e inseticidas; (b) éster fosfórico; (c) azida dimetilfosfínica.



Fonte: DOMINGOS et al. (2003); NIST (2008).

### Carbamatos

Os carbamatos são compostos químico-orgânicos derivados do ácido carbâmico. São menos tóxicos que os fosforados, porém mais tóxicos que os clorados (contaminação aguda). Eles degradam-se relativamente rápido e não se acumulam em tecidos gordurosos. Possuem ação mais curta que os organofosforados, com relação à função reguladora da acetilcolinesterase. Entretanto, vários produtos deste grupo químico foram banidos em outros países por seus efeitos cancerígenos (MORAGAS; SCHNEIDER, 2003).

## 2.8 POSSIBILIDADES DE USO DA FRAÇÃO AQUOSA E DO BIO-ÓLEO

Devido às características da fração aquosa e do bio-óleo, originados na pirólise do lodo têxtil, três possibilidades puderam ser sugeridas para seu uso: fonte de combustível, utilização como quebrador de espumas e como um agente biocida.

### 2.8.1 Fonte de combustível

Recentemente, o grande interesse pelo processo pirolítico está direcionado para a obtenção de produtos líquidos e gases devido à sua alta capacidade energética e potencial para substituir os combustíveis à base de petróleo (ACHLADAS, 1991; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; BRIDGWATER et al., 2002; BRIDGWATER, 2003; DOMÍNGUEZ et al., 2003; FULLANA et al., 2005; DAS et al., 2009; AGBLEVOR et al., 2012; HUANG et al., 2014). Os biocombustíveis são combustíveis líquidos ou gasosos derivados da biomassa e podem substituir, parcial ou totalmente, os combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de produção de energia (FONSECA, 2013).

O líquido pirolítico, como já mencionado anteriormente, é geralmente instável, de elevada acidez, corrosivo, viscoso e com alto teor de umidade. A baixa estabilidade do bio-óleo é atribuída à alta quantidade de oxigênio (30-40%), às partículas sólidas e aos sais de metais alcalinos que são arrastados durante o processo e contribuem para que ocorram reações secundárias durante o armazenamento, como a polimerização e a policondensação (CHURIN, 1991; AGBLEVOR; BESLER, 1996; JUNIOR, 2009; RUNNEBAUM et al., 2012). Devido a essas características, o bio-óleo não é indicado para o uso como combustível para motores a menos que passe por processos secundários para a melhora de suas propriedades (AGBLEVOR et al., 2012; RUNNEBAUM et al., 2012). Entretanto, pode ser utilizado como combustível para caldeiras, sem precisar alterar as suas propriedades.

O oxigênio presente no óleo pirolítico deve ser eliminado, assim como a umidade e as moléculas pesadas, que devem ser quebradas para que se melhore a qualidade do bio-óleo (CHURIN, 1991). Muitos trabalhos têm buscado alternativas para transformar o bio-óleo em um combustível de boa qualidade, como a aplicação de hidropirólise, hidrotratamento, hidrocraqueamento, *upgrading* catalítico pós pirólise, gaseificação, pirólise catalítica, pirólise catalítica fracionada, entre

outros (BRIDGWATER; GRASSI, 1991; CORELLA et al., 1998; ALMEIDA, 2008; JUNIOR, 2009; AGBLEVOR et al., 2012; RUNNEBAUM et al., 2012; DAYTON et al., 2013; FONSECA, 2013) No entanto, esses processos acabam encarecendo o custo final do produto, o que o torna menos competitivo diante dos combustíveis fósseis.

Outro uso interessante para o bio-óleo seria como um aditivo antidetonante para a gasolina. A capacidade antidetonante é uma característica importante, pois a detonação prematura do combustível reduz a potência do motor. As gasolinas contendo alto teor de aromáticos e/ou isoparafinas e elevado teor de olefinas possuem baixa tendência à detonação e, por conseguinte, altos valores de índice de octano. A adição de compostos oxigenados à gasolina torna o combustível mais resistente às reações de decomposição que originam radicais, atribuindo assim uma resistência maior à detonação (GUEDES et al., 2010). Por esse motivo, antidetonantes como o AEHC são adicionados à gasolina. No entanto, para o uso do bio-óleo, obtido nesse trabalho, como antidetonante seria necessário a remoção dos compostos contendo silício e da água presente em sua estrutura, para que estes não prejudiquem o motor.

### **2.8.2 Espumas e agentes desestabilizadores de espuma**

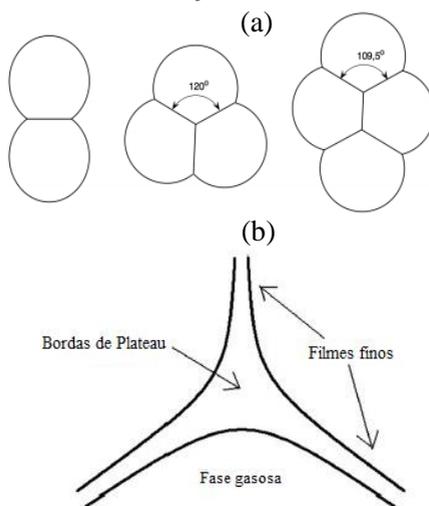
As espumas podem ser criadas por um súbito aumento da superfície de contato entre o ar e a água. Esse sistema é termodinamicamente instável, pois com o aumento da área, um número maior de moléculas deve ocupar a interface líquido-ar, a qual se trata de uma região onde as interações intermoleculares ocorrem em menor quantidade quando comparadas às moléculas no interior do líquido (DELICATO, 2007; VENTURELLI, 2008; KARAKASHEV; GROZDANOVA, 2012). A estabilização do sistema pode ser alcançada por fatores cinéticos relacionados com a viscosidade do líquido, elasticidade do filme formado, pressão de separação e presença de partículas no filme (ABDOLAHY et al., 2005; VENTURELLI, 2008).

A geometria das espumas pode ser esférica ou poliédrica. No início de sua formação geralmente ela tem forma esférica, geometria que possui menor área superficial acarretando um número menor de moléculas na interface e um sistema com menor energia de superfície. No entanto, as interfaces curvas apresentam uma diferença de pressão interna e externa, que é inversamente proporcional ao seu raio de curvatura, como descrito pela equação de Young-Laplace ( $\Delta P = 2(2\gamma$

/R)). Isso favorece, à medida que as bolhas de ar vão se aproximando e a espuma tende a ficar com suas interfaces paralelas, a geometria poliédrica, pois essa conformação tende a minimizar a diferença de pressão. A evolução no formato das bolhas irá depender do volume de gás existente e também das diferentes pressões existentes entre os filmes planos das bolhas e os canais ou bordas de Plateau (DELICATO, 2007; VENTURELLI, 2008).

A borda de Plateau é a região curva formada pela intersecção de três filmes adjacentes, o que faz com que a pressão no canal seja menor que a pressão interna da bolha. Por esse motivo, o líquido excedente entre as bolhas sempre se acumula naquele local, sendo drenado por meio das bordas, como mostrado na Figura 13 (DELICATO, 2007; FORTUNA, 2010).

Figura 13 – Agrupamento das bolhas e formação das espumas: (a) junção de duas, três e quatro bolhas e (b) formação das bordas de Plateau.



Fonte: HEUSER et al., 2008; BASTOS; PINOTTI, 2014.

As espumas podem ser classificadas em: metaestáveis ou persistentes, quando tem um tempo de vida longo; e transientes, quando tem um tempo de vida curto. Alguns fatores que contribuem para a estabilidade das espumas são a concentração de tensoativos, de eletrólitos e aditivos; e os processos como cinética de adsorção, drenagem do filme, fluxos de difusão, flutuações e forças superficiais.

Para os filmes de espuma contendo mais de um tensoativo é observada uma maior estabilidade do que para aqueles onde apenas um tensoativo está presente. Este fato é atribuído a uma cinética de adsorção mais rápida para um conjunto de tensoativos (DELICATO, 2007; FORTUNA, 2010; KARAKASHEV; GROZDANOVA, 2012).

A medida da estabilidade das espumas pode ser realizada em condições estáticas ou dinâmicas. Em condições estáticas formam-se filmes individuais sem a necessidade de agitação mecânica. Em condições dinâmicas se utiliza agitação ou aeração para formar a espuma e mede-se a variação de volume, seja de líquido drenado ou de espuma. Os métodos dinâmicos mais utilizados são os de Bartsch, Ross Miles e Bikerman, onde são avaliados o volume de espuma e sua velocidade de drenagem (DELICATO, 2007; VENTURELLI, 2008).

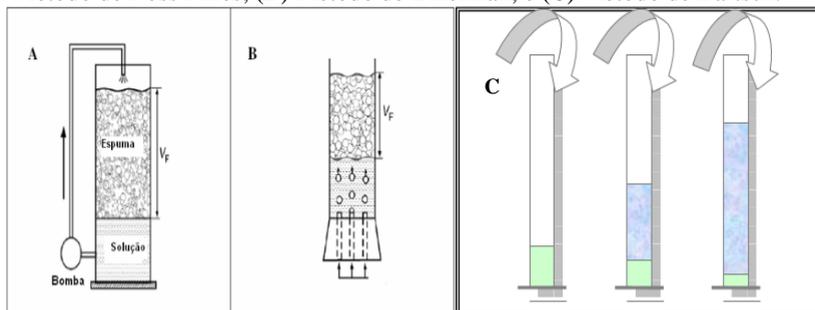
O método de Ross Miles (Figura 14.A) é feito em um tubo cilíndrico graduado acoplado a uma bomba, que faz com que o líquido circule e caia na superfície do líquido formador de espuma com determinada velocidade, vazão e altura. A espuma é gerada pela aeração causada pelo jato de líquido e mede-se a velocidade com que ela é gerada durante a agitação e a velocidade de quebra e drenagem dela depois de cessada a agitação (EXEROWA; KRUGLYAKOV, 1998).

O método de Bikerman (Figura 14.B) consiste em uma coluna cilíndrica contendo na base uma placa porosa ou um capilar para a entrada de ar logo abaixo dessa, de forma que com o auxílio de uma bomba, o líquido passe pela placa porosa e cause uma aeração uniforme do líquido. Nesse método mede-se a velocidade com que a espuma é gerada durante o borbulhamento e a velocidade de quebra e drenagem da espuma depois de cessada a agitação (EXEROWA; KRUGLYAKOV, 1998).

No método de Bartsch (Figura 14.C) uma quantidade de líquido é despejado em uma proveta, sendo agitado manualmente, de forma padronizada, em determinado intervalo de tempo. Em seguida a proveta é deixada em repouso em uma superfície plana, para anotar o volume de líquido e a altura da espuma com o passar do tempo (DENKOV, 2004).

Em diversos ramos industriais a formação de espumas é indesejável como, por exemplo, na fabricação de papel e celulose, têxteis, tintas, alimentos, entre outros. Na indústria têxtil há um grande problema de formação de espumas devido ao processo de aeração e agitação no sistema de tratamento de efluentes (Figura 15).

Figura 14 – Métodos dinâmicos de avaliação da estabilidade das espumas: (A) Método de Ross Miles; (B) Método de Bikerman; e (C) Método de Bartsch.



Fonte: DENKOV, 2004; VENTURELLI, 2008.

Figura 15 – Espumas formadas no tratamento de efluentes têxteis.



Fonte: Acervo pessoal.

Para evitar a formação de espumas podem ser utilizados métodos mecânicos ou químicos. Nos métodos químicos são utilizados os agentes desestabilizadores de espumas como os antiespumantes e os quebradores de espumas. Na prática, ambos são utilizados e as suas denominações se confundem (DELICATO, 2007; VENTURELLI, 2008; KARAKASHEV; GROZDANOVA, 2012).

Os antiespumantes são substâncias que são dispersas previamente no meio da solução que vai gerar a espuma e causam a ruptura do filme, acelerando a sua drenagem ou formando filmes com baixa elasticidade. Os antiespumantes mais comuns têm como princípio ativo óleos (minerais, vegetais, silicone), ésteres graxos, siliconas, poliéteres e álcoois. Também podem ser feitos com suspensões de partículas hidrofóbicas (resinas e sílica silanizada) ou com a combinação de emulsões e partículas hidrofóbicas, as quais propiciam um efeito

sinérgico no seu mecanismo de ação e acentuam a desestabilização das espumas. Alguns antiespumantes comerciais são vendidos na forma de emulsões de óleo em água, por serem mais fáceis de dosar durante a aplicação (DENKOV et al., 1999; DENKOV, 2004; DELICATO, 2007; VENTURELLI, 2008).

O mecanismo de ação dos antiespumantes vem sendo estudado por alguns autores, que sugerem que a quebra depende da parte da estrutura da espuma no qual o agente desestabilizador atua: nos filmes ou nas bordas de Plateau. Os agentes antiespumantes que atuam nos filmes finos, rompendo a sua superfície, são chamados de “antiespumantes rápidos”, pois a espuma tende a desaparecer em menos de 10 segundos. Alguns estudos mostram que os antiespumantes contendo uma combinação de óleo e sílica tem esse comportamento típico de destruir os filmes finos (DENKOV, 2004; ABDOLAHY et al., 2005).

Outros estudos envolvendo antiespumantes contendo apenas óleos, denominados “antiespumantes lentos”, sugerem que a sua ação deve ocorrer nas bordas de Plateau, uma vez que os glóbulos deixam os filmes finos e caminham em direção às bordas, ficando retidos nessa posição. A drenagem dos filmes ocorre lentamente, levando a um estreitamento das bordas e a compressão dos glóbulos de óleo. Com o passar do tempo, a pressão do glóbulo se intensifica e esse penetra nas paredes das bordas, induzindo a sua destruição e a ruptura de filmes vizinhos (DENKOV et al., 1999; DENKOV, 2004; ABDOLAHY et al., 2005).

Os quebradores de espuma são aqueles introduzidos sobre uma coluna de espuma já formada, com o papel de introduzir o rápido colapso das bolhas. Nesse caso, a barreira de entrada é menos importante, pois o quebrador de espuma é introduzido na fase gasosa e não há barreira para prevenir a imersão na interface ar-água. Contudo, a destruição da espuma por esse agente é acompanhada com a sua dispersão na solução formadora de espuma. Nesse processo, o quebrador de espuma é transformado em antiespumante, e sua atividade posterior dependerá da barreira de entrada dos glóbulos dispersos (DENKOV, 2004).

A atividade dos agentes desestabilizadores de espuma é medida comparando-se o volume de espuma produzido na presença e na ausência do agente, em condições de ensaio fixas, como por exemplo, depois de um certo tempo definido de circulação da solução no teste de Ross Miles, ou após um certo número definido de agitações manuais no

método de Bartsch. O resultado poderá depender das condições experimentais definidas (DENKOV, 2004).

### **2.8.3 Atividade biocida**

De acordo com a Comissão Europeia (Diretiva 98/8/CE), os produtos biocidas são substâncias ativas e preparações que contenham uma ou mais substâncias ativas, que se destinem a destruir, travar o crescimento, tornar inofensivo, evitar ou controlar de qualquer outra forma a ação de um organismo prejudicial por mecanismos químicos ou biológicos. A definição descrita se manifesta sobre substâncias produzidas ou manipuladas pelo homem e aquelas encontradas na natureza para conter a ação de quaisquer organismos que possam, porventura, causar dano a plantas, animais e ao homem. Todavia, muitos biocidas são substâncias tóxicas que podem causar sérios danos, às vezes irreversíveis, ao homem e ao meio ambiente.

O termo biocida é genérico, utilizado para se referir aos compostos químicos, geralmente de amplo espectro, o qual é utilizado para inativar micro-organismos. A sua classificação é feita de acordo com o princípio ativo que o caracteriza, a finalidade e o uso. Dentre essas finalidades e usos, pode-se citar a utilização para aumento da vida útil de produtos industriais como cosméticos, tecidos, tintas, plásticos, couros, celulose, papel, madeira, produtos de limpeza, ceras, fluidos e óleos (MORENO, 2016).

No Brasil, não há norma geral que contemple todas as espécies de biocidas, a não ser em casos em que as resoluções da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) aplicam subsidiariamente normas internacionais (como as da União Europeia e EUA) e um controle genérico acerca desta espécie de produtos, de forma que, para colocação no mercado de produtos biocidas ou que contenha em sua formulação ingredientes biocidas, é necessário avaliar qual será a finalidade/uso do produto e então realizar consulta e levantamento junto ao órgão específico responsável por referida análise (MORENO, 2016).

Segundo a Comissão Europeia (Diretiva 98/8/CE), algumas das substâncias ativas permitidas e passíveis de serem utilizadas como biocidas são: a piridina, o fenol, o naftaleno e o ácido succínico, os quais foram encontrados nesse trabalho.

Alguns biocidas podem ser considerados agrotóxicos – biocidas organossintéticos, situação em que se enquadram na Lei de Agrotóxicos (Lei nº 7.802/89). Neste caso, esses produtos dependem da avaliação do Ministério da Saúde – ANVISA, do Ministério da Agricultura e do

Ministério do Meio Ambiente para seu registro e controle. Os grupos químicos mais comuns dos agrotóxicos são os organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas, fenóis, entre outros (MORAGAS; SCHNEIDER, 2003). Alguns autores afirmam que o bio-óleo tem capacidade para ser utilizado como agroquímico ou como fertilizante (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; DINIZ, 2005; FONSECA, 2013).

Sikkema et al. (1995) realizaram uma revisão sobre a classe de hidrocarbonetos cíclicos que têm propriedades antibacterianas, e como esses agem na membrana celular. Os autores demonstraram que os compostos BTEX, cicloalcanos, HPA e o bifênil são tóxicos para micro-organismos e, inclusive, podem ter efeitos sinérgicos, como acontece com a mistura de etilbenzeno e bifênil para a cepa de *Pseudomonas*.

Os compostos fenólicos apresentam algumas aplicações, como desinfetante, na fabricação de pesticidas, explosivos, drogas e corantes, na agricultura como herbicida, inseticida e fungicida, além de ser utilizado na produção de resinas poliméricas (e.g. baquelite) (ALMEIDA, 2013). Além disso, esses compostos também são citados como principais responsáveis pelas propriedades antibacterianas em óleos essenciais de plantas. Entretanto, a atividade citotóxica dos óleos essenciais também é atribuída à presença de aldeídos, terpenos, álcoois alifáticos, cetonas, ácidos e isoflavonóides (MACHADO et al., 2011).

As cetonas têm uma grande importância na área de síntese química, por apresentarem um grande leque de aplicações em reações químicas, sendo utilizados como precursores na síntese de inibidores de germinação e de revestimentos fungicidas (ALMEIDA, 2013).

O modo de ação de agentes antimicrobianos é estabelecido considerando-se uma entre três hipóteses: reação com a membrana celular causando aumento da permeabilidade e perda dos constituintes celulares; destruição ou inativação funcional do material genético; e inativação de sistemas enzimáticos ou enzimas essenciais. Existe um consenso de que compostos aromáticos e fenólicos atuam na membrana citoplasmática, alteram sua estrutura, função e o transporte ativo e coagulam o conteúdo celular (SIKKEMA et al., 1995; MACHADO et al., 2011).

A análise de concentração mínima inibitória (CMI) é um dos principais testes *in vitro* utilizados para determinar a atividade biocida. Esse teste é conceituado como a menor concentração, expressa em  $\text{mg.L}^{-1}$ , capaz de inibir o crescimento do micro-organismo em um período de tempo definido (EUROPEAN SOCIETY OF CLINICAL MICROBIOLOGY, 2000). Essa técnica possui como vantagens a

possibilidade de: quantificar a potência do material teste, avaliar a eficácia de compostos polares e apolares, avaliar a eficácia de compostos com alto peso molecular, e também ser uma técnica de fácil execução, sensível e de alta reprodutibilidade (KOELZER, 2009).

Devido à presença de compostos descritos acima no bio-óleo analisado nesse trabalho, foi realizada uma análise de CMI para avaliar a sua atividade antibacteriana com as cepas de *S. aureus* e *E. coli*.

### 2.8.3.1 Staphylococcus aureus

A bactéria *S. aureus* do grupo dos cocos gram-positivos pode ser encontrada na pele e nas fossas nasais de pessoas saudáveis. No entanto, ela também tem sido historicamente reconhecida como importante causa de doenças no mundo e tornou-se o maior patógeno associado a infecções hospitalares e comunitárias. Essa bactéria é considerada uma espécie versátil, capaz de ultrapassar o sistema de defesa do hospedeiro e de expressar diversos fatores de virulência, além de permitir o desenvolvimento de resistência de forma rápida, tornando ineficazes aqueles fármacos já utilizados na farmacêutica (DOS SANTOS et al., 2007; BORGES, 2013).

### 2.8.3.2 Escherichia Coli

Pertence à família Enterobacteriaceae, a *E. coli* é um bacilo gram-negativo, não esporulado, capaz de fermentar a glicose com produção de ácido e gás. São facultativamente anaeróbicos, possuindo o metabolismo oxidativo e fermentativo. Essa bactéria pode ser encontrada em alimentos, no intestino de homens e animais e no ambiente (HOLT et al., 1994).

A maioria das espécies cresce a uma temperatura de 37 °C. A reprodução de grande parte das estirpes é inibida por pH menor que 4,5 ou maior que 9,0, porém este pH extremo não é capaz de destruir a bactéria. A concentração de sal a 8,5% previne o crescimento bacteriano, mas não inativa o micro-organismo (VIEIRA, 2010).

## 2.9 TRABALHOS ENCONTRADOS NA LITERATURA SOBRE A CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS DA PIRÓLISE

Na literatura foi possível encontrar diversos trabalhos sobre a pirólise das mais variadas biomassas. No Quadro 7 são apresentados alguns deles, com a respectiva biomassa estudada e os produtos de

pirólise analisados. Também foram listadas as técnicas utilizadas para a caracterização do óleo pirolítico.

A pirólise vem sendo muito estudada nos últimos anos e, inclusive, já há algumas plantas industriais em funcionamento em países como a Finlândia, Índia, Malásia, Estados Unidos, Canadá e Holanda para o fornecimento de combustível alternativo e compostos BTEX<sup>2</sup>. Nesse caso, a principal fonte de biomassa são os resíduos provenientes da agricultura (plantas).

Muitos dos trabalhos encontrados na literatura se dedicam a caracterizar o óleo pirolítico e sugerem o seu uso como combustível ou como fonte de compostos químicos de valor agregado. As principais biomassas estudadas são os resíduos vegetais e os resíduos sólidos urbanos. O uso como combustível alternativo tem se mostrado viável e atraente. Entretanto, o processo de isolamento de compostos com valor agregado a partir do bio-óleo ainda é muito custoso.

Há poucos trabalhos que caracterizam os produtos de pirólise de lodo têxtil, em especial o óleo derivado dessa biomassa. Por essa razão, nessa tese foram utilizadas diversas técnicas para explorar esse produto e buscar aplicações viáveis, uma vez que já há uma planta piloto sendo testada na indústria.

---

<sup>2</sup> Biofuels Digest. Disponível em:

<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2015/08/03/the-pyromaniac-class-of-2015-the-top-10-pyrolysis-projects-in-renewable-fuels/>

Acesso em: 18/09/16.

Quadro 7 – Exemplos de trabalhos encontrados na literatura que fazem menção ao tema.

Autor	Biomassa utilizada	Produto(s) da pirólise estudado(s)	Análises realizadas para o óleo pirolítico resultante da pirólise
Junior (2009)	Óleo de peixe residual	Óleo pirolítico Gases	Índice de cetano; viscosidade cinemática; ponto de entupimento; ponto de fulgor; curva de destilação; análise em CG/EM de cada fração da amostra (sem dissolver).
Fonseca (2013)	Óleos de girassol e de palma	Óleo pirolítico Gases	Densidade; análise elementar; poder calorífico; destilação. Cada fração foi diluída em diclorometano e injetada em CG/EM para análise dos compostos.
Vasques (2012)*	Efluente têxtil	Sólido carbonoso Óleo pirolítico Gases	<b>FTIR; poder calorífico.</b>
Vasques (2008), Sonai (2012), Leal (2014)*	Efluente têxtil	Sólido carbonoso	-
Camillis (2010)	Borra de estampania têxtil misturada com óleo de fritura	Óleo pirolítico	Destilação seguida de análise em CG/EM, determinação de densidade e índice de acidez.
Figueiredo (2009)	Casca de castanha de caju	Sólido carbonoso Óleo pirolítico Gases	Diluição em isopropanol e análise em CG/EM; determinação do teor de água.

Quadro 7 – Continuação.

Autor	Biomassa utilizada	Produto(s) da pirólise estudado(s)	Análises realizadas para o óleo pirolítico resultante da pirólise
Diniz (2005)	Casca de arroz	Sólido carbonoso Óleo pirolítico	Solubilidade; teor de umidade; índice de saponificação; análise elementar; toxicidade (ratos e larvas); análise por espectrometria de UV e IR; NMR de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ ; análise em CG-EM de cada fração da amostra (sem dissolver); EPR, análise por fluorescência e poder calorífico.
Geoges (2011)	Palha de cana-de-açúcar	Sólido carbonoso Óleo pirolítico Gases	$^1\text{H}$ RMN, IR, ELL com diclorometano seguido de análise em CG/EM, derivatização do bio-óleo seguido de análise em CGxCG.
Faccini (2012)	Resíduo de processo kraft	Óleo pirolítico Gases	ELL com diclorometano seguido de análise em CG/EM e em CGxCG.
Almeida (2013)	Fibra de coco verde	Óleo pirolítico Gases	ELL com NaOH 1 M, HCl 1 M e diclorometano seguido de análise em CG/EM e em CGxCG.
Bertero et al. (2014)	Fruto da palma e do chañar	Óleo pirolítico Gases	Densidade, pH, conteúdo de água (no alcatrão) e dissolução das frações em metanol seguida de análise em CG/EM.
Delgado et al. (2013)	Palha de milho impregnada com glicerol	Sólido carbonoso Óleo pirolítico Gases	Análise elementar, análise de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis em CG/EM.
Onorevoli (2012)	<i>Crambe Abyssinica</i>	Óleo pirolítico	ELL com diclorometano seguido de análise em CG/EM e em CGxCG/TOFMS.

\*Mesmo grupo de pesquisa do LABMASSA/UFSC.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados o material e as metodologias empregadas para a obtenção e caracterização de lodo *in natura*, do lodo pirolisado e do óleo pirolítico. Também são apresentados os ensaios realizados para averiguar o potencial de uso do óleo pirolítico. Os procedimentos experimentais foram conduzidos no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

#### 3.1 MATERIAL

Para o trabalho foi utilizado o lodo residual coletado da empresa Coteminas S.A., Unidade Blumenau, Santa Catarina. O lodo provém de uma mistura entre o resíduo do tratamento físico-químico e do biológico.

Os reagentes utilizados para a digestão dos metais foram: ácido nítrico PA (Vetec) e ácido clorídrico PA (Synth®).

Os reagentes utilizados para o ensaio de solubilidade foram: diclorometano PA (Nuclear), n-hexano PA (Synth®), metanol PA (Vetec).

Os reagentes utilizados para o ensaio de índice de acidez foram: KOH PA (Lafan), álcool isopropílico PA (Nuclear) e tolueno PA (F. Maia).

Para o teste de antiespumante foi utilizado o tensoativo aniônico dodecil sulfato de sódio (DSS) da Vetec.

Para o preparo das colunas de cromatografia líquida preparativa foram usados: sílica com tamanho de partícula entre 70 e 230 mesh (Macherey-Nagel), alumina ativada neutra (Brockmann I, Sigma-Aldrich), cobre em pó (Lafan), sulfato de sódio anidro (Vetec), diclorometano grau CG (Sigma-Aldrich), hexano grau UV/HPLC (Vetec), metanol grau UV/HPLC (Panreac) e ácido clorídrico P.A. (Synth).

As fibras utilizadas na análise de MEFS foram: poliacrilato (PA) e polidimetilssiloxano (PDMS), ambas da Supelco.

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas antes de cada ensaio utilizando água, detergente extran 20%, álcool etílico 70% e água destilada. Foram secos em estufa a 105 °C ou 60 °C (vidrarias que não suportam temperaturas maiores). Antes dos ensaios, a vidraria utilizada

para cromatografia foi limpa com diclorometano grau CG e metanol grau UV/HPLC.

O gás utilizado no CG/EM foi o hélio 5.0 analítico da Air Liquide.

### 3.2 PRÉ-TRATAMENTO DO LODO

Com o objetivo de padronizar os tamanhos das partículas e, com isso, conferir maior estabilidade das propriedades físico-químicas do material, foram feitos pré-tratamentos no lodo *in natura*. Inicialmente o lodo passou por um processo de secagem ao sol por 12 h, seguido por secagem em estufa (modelo TE-393/1, Tecnal) à temperatura de 85 °C durante 4 h com a finalidade de diminuir o odor oriundo dos processos fermentativos. O teor de umidade final do lodo foi de  $4,2 \pm 0,2\%$ .

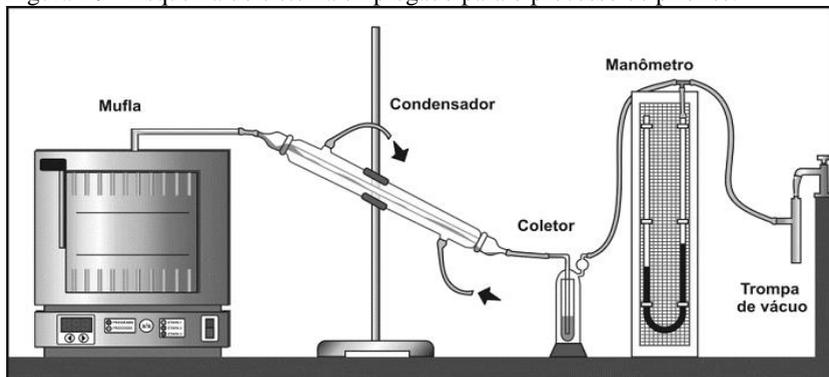
Posteriormente, realizou-se uma etapa de peneiramento em um conjunto de peneiras acopladas a uma mesa vibratória (modelo Minor M200, Endecotts). Foi determinada, para o trabalho, a faixa granulométrica com diâmetro entre 0,152 e 0,45 mm.

### 3.3 PROCEDIMENTO DE PIRÓLISE

O processo de pirólise foi baseado no trabalho de Vasques (2008), cujos procedimentos geraram a patente INPI- RJ PI 0703182-3 (2007).

Para o início do processo de pirólise adicionou-se 40 g do lodo pré-tratado em um reator inox com volume útil de 199,45 cm<sup>3</sup>. Em seguida o reator foi lacrado e posto em um forno mufla (modelo EDG 3P-S, EDG Equipamentos) acoplado a um sistema constituído por um condensador, um coletor, um manômetro em U e uma trompa de vácuo, conforme ilustrado na Figura 16. O processo de pirólise foi realizado com a pressão relativa de vácuo de 25 mmHg, sem retirar o ar contido no reator no início do aquecimento. Foram testadas duas temperaturas de pirólise: 310 e 500 °C. A taxa de aquecimento do reator foi de 10 °C.min<sup>-1</sup> e o tempo de residência ao atingir a temperatura de pirólise foi de 70 min.

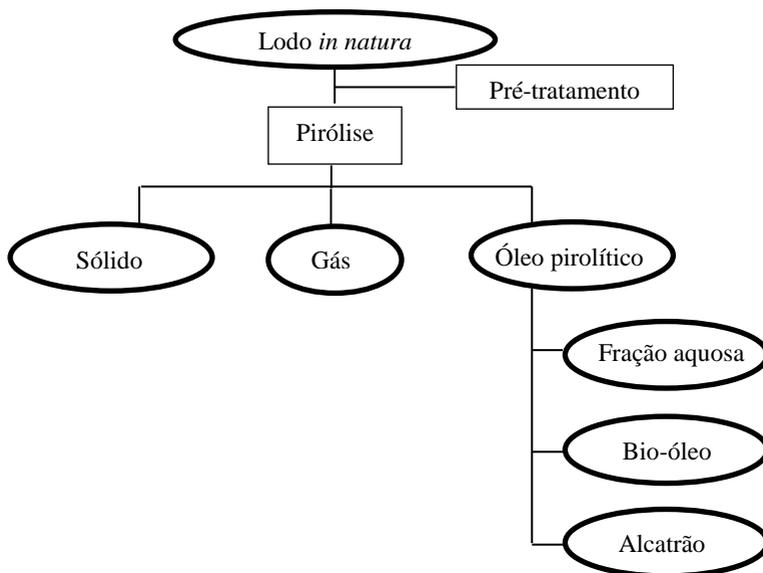
Figura 16 – Esquema do sistema empregado para o processo de pirólise.



Fonte: SONAI, 2012.

O lodo *in natura* submetido ao processo de pirólise gera como produtos o óleo pirolítico (o qual pode ser dividido em três frações – uma aquosa e duas orgânicas), o sólido carbonoso e o gás. Na Figura 17 está um esquema do processo de pirólise e dos produtos gerados.

Figura 17 – Esquema dos produtos obtidos com a pirólise.



A fração aquosa e o bio-óleo ficaram retidos no coletor, enquanto que a fração mais pesada, o alcatrão (semelhante ao piche), ficou retida nas paredes do condensador e do coletor. O sólido carbonoso ficou preso no reator, dentro da mufla. Quanto ao gás, uma fração foi condensada e recolhida no coletor do sistema, junto ao óleo pirolítico, e a outra foi perdida, saindo junto à trompa de vácuo.

Como a patente INPI- RJ PI 0703182-3 (2007) e o reator construído na unidade da Coteminas têm como objetivo a produção de um adsorvente, procurou-se continuar com as condições originais da pirólise já definidas e estudar o óleo pirolítico gerado. Dessa forma, a condição de temperatura de 500 °C por um tempo de 70 min foi definida devido à remoção dos compostos voláteis e a formação de uma estrutura porosa adequada no sólido carbonoso, para a adsorção, em especial, de corantes têxteis.

Entretanto, na temperatura de 500 °C foram geradas três frações dos compostos líquidos (fração aquosa, bio-óleo e alcatrão). A fração aquosa e o bio-óleo misturavam-se completamente, sendo difícil a caracterização das fases isoladas. Por esse motivo, a pirólise foi realizada também na temperatura de 310 °C, pois assim se obteve a fração aquosa isolada do bio-óleo.

### 3.4 BALANÇO DE MASSA DO SISTEMA

O balanço de massa do sistema foi feito com o objetivo de tentar quantificar o rendimento do carvão e do óleo pirolítico. O material utilizado na pirólise, onde fica retido as frações do óleo e o carvão (reator, tubos de metal, canos de silicone, condensador e coletor), foi pesado antes de inicia-la, em balança semianalítica (modelo Mark, Bel Engineering), anotando-se a massa inicial. Após o término da pirólise, esses materiais foram novamente pesados, antes de realizar a limpeza. Por diferença de massa foi determinada a quantidade de gás formado no sistema, como mostra a Equação 2.

$$\text{Massa de gás (g)} = m_L - m_{SC} - m_{OP} \quad (2)$$

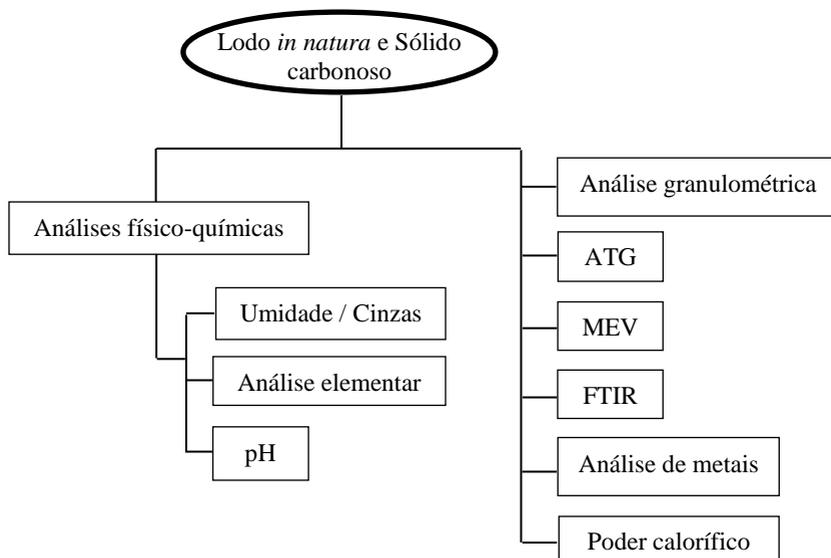
onde:  $m_L$  é a massa de lodo utilizada para realizar a pirólise (g);  $m_{SC}$  é a massa de sólido carbonoso resultante após a pirólise (g); e  $m_{OP}$  é a massa das frações do óleo pirolítico (g).

O balanço de massa foi calculado em porcentagem considerando a massa inicial de lodo *in natura* no reator (~40 g) como 100%.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DO LODO *IN NATURA* E DO PIROLISADO

Os ensaios de caracterização dos sólidos foram realizados para fins de comparação entre o lodo *in natura* e os sólidos carbonosos (adsorventes) obtidos após a pirólise. Estes resultados permitem inferir algumas rotas que ocorrem no processo de pirólise; que tipos de compostos volatilizam e formam o óleo pirolítico; e se há a possibilidade de serem utilizados como fonte de combustível alternativo. Para tal, foram realizados os testes apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Esquema dos ensaios feitos para a caracterização do lodo *in natura* e do sólido carbonoso obtido com a pirólise.



#### 3.5.1 Análises físico-químicas

##### 3.5.1.1 Umidade e cinzas

Primeiramente os cadinhos de porcelana foram calcinados a 800 °C por duas horas, sendo resfriados em dessecador e pesados. Amostras de lodo foram colocadas no cadinho (~1 g) e esses foram secos em estufa a 105 °C, onde permaneceram até peso constante. Em seguida foram resfriados em dessecador e pesados. Este ensaio foi

realizado em triplicata. O teor de umidade foi calculado de acordo com a Equação 3.

$$\text{Teor de umidade (\% b. s.)} = \frac{m_a}{m_s} \quad (3)$$

onde:  $m_a$  é a massa da água presente na amostra (g); e  $m_s$  é a massa da amostra após a secagem a 105 °C (g).

O ensaio para a determinação do percentual das cinzas foi realizado segundo a norma NBR 8112 (1986) modificada. Depois de realizado o ensaio de umidade, os cadinhos contendo a amostra seca foram calcinados em mufla à temperatura de 800 °C durante seis horas. Assim como para a determinação da umidade, esse ensaio foi realizado em triplicata. Para o cálculo do percentual de cinzas foi utilizada a Equação 4.

$$\text{Teor de cinzas (\% b. s.)} = \frac{m_c}{m_s} \times 100 \quad (4)$$

onde:  $m_c$  é a massa da matéria calcinada a 800 °C (g); e  $m_s$  é a massa da matéria após a secagem a 105 °C (g).

### 3.5.1.2 Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio das amostras foram determinados com o auxílio de um analisador elementar CHNS-O (modelo TruSpec<sup>TM</sup> Micro 4277, Leco).

O ensaio foi realizado segundo a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM) D5373-16 (2016), a qual se baseia na queima das amostras individualmente, em ambiente oxidante ao passar por dois fornos, um de combustão e outro de oxidação, com temperaturas 1.075 °C e 850 °C, respectivamente. O teor de oxigênio foi calculado por diferença entre o somatório dos teores de C, H, N, S e cinzas para todas as amostras. Esse procedimento foi realizado em duplicata, sendo expressa a média dos valores com seu respectivo desvio padrão.

A análise foi feita na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos – EQA, UFSC.

### 3.5.1.3 Análise de potencial hidrogeniônico

A análise de potencial hidrogeniônico (pH) das amostras sólidas foi conduzida segundo a norma ASTM D6851-02 (2011). Foi pesada uma quantidade de 0,5 g de cada amostra em um erlenmeyer e em seguida foram adicionados 12,5 mL de água destilada. A mistura foi agitada com o auxílio de um agitador magnético por 10 min. Transcorrido o tempo, o valor do pH da solução aquosa final foi mensurado em um medidor de potencial hidrogeniônico (modelo Q-400M2, Quimis).

### 3.5.2 Análise granulométrica

Utilizou-se, para esse ensaio, um analisador de tamanho de partícula modelo Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). As amostras foram colocadas em contato com água destilada e passaram pelo detector do equipamento que analisa o diâmetro médio das partículas.

A determinação do tamanho das partículas foi avaliada com base no diâmetro de Sauter ( $D[3,2]$ ). Esse parâmetro corresponde ao diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial média das partículas constituintes do sistema (COSTA, 2012).

Os ensaios granulométricos foram realizados no Laboratório de Verificação e Validação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau (FURB).

### 3.5.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , rampa de temperatura de 25 a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio ou de ar sintético. O equipamento utilizado foi o DTG-60H Simultaneous DTA-TG Apparatus (Shimadzu). A análise foi conduzida no Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília – UnB.

### 3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

As fotomicrografias das amostras foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (modelo JSM-6390LV, JEOL Ltd.), com detector de elétrons secundários e retrodifundidos. A análise de metais na amostra foi realizada com o auxílio do sistema de microanálise por espectrometria de dispersão de energia de raios-X

(EDS) acoplado ao aparelho. A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina.

### **3.5.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

A análise de FTIR foi utilizada para caracterizar os grupos presentes na superfície do sólido carbonoso. Os espectros de FTIR foram realizados em um espectrômetro de infravermelho (modelo Prestige 21, Shimadzu), no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

As amostras foram prensadas com brometo de potássio (KBr) para formar uma pastilha antes de serem analisadas. As medidas foram conduzidas com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , entre os números de onda de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.5.6 Análise de metais**

Inicialmente foi realizada a digestão das amostras sólidas para decompor a matéria orgânica presente. Posteriormente foram analisados os metais por espectrometria de absorção atômica. Todo o material de vidro e de polietileno usado nas experiências foi enxaguado com água da torneira, mergulhado em  $\text{HNO}_3$  a 20% durante 24 horas, enxaguado com água deionizada e seco na estufa a  $45\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **3.5.6.1 Digestão das amostras**

Foram pesadas  $0,5\text{ g}$  de cada amostra, sendo essas colocadas em tubos digestores. Em seguida foram adicionados  $5\text{ mL}$  de água ultrapura,  $4\text{ mL}$  de  $\text{HNO}_3$  e  $12\text{ mL}$  de  $\text{HCl}$ . As amostras foram digeridas aquecendo-se o tubo digestor durante  $2\text{ h}$  a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Após a digestão, a amostra foi filtrada (filtros de fibra de vidro, com tamanho de  $47\text{ mm}$ , marca VWR International bvba) e o volume foi aferido para  $50\text{ mL}$  com água ultrapura (modelo Direct-Q® UV, Millipore).

#### **3.5.6.2 Determinação analítica dos metais**

A concentração dos íons metálicos foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica com chama, utilizando o

equipamento AA-6300 Atomic Absorption Spectrophotometer, Shimadzu. As soluções padrão de alumínio ( $\text{AlCl}_3$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Fluka), cálcio ( $\text{CaCO}_3$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Fluka), cromo ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Merck), cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Merck), ferro ( $\text{Fe}$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Fluka), potássio ( $\text{KNO}_3$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Fluka), magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Fluka), sódio ( $\text{NaNO}_3$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Fluka), zinco ( $\text{Zn}$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Fluka), cádmio ( $\text{Cd}$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Fluka), chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Fluka) e níquel ( $\text{Ni}$  1000  $\text{mg.L}^{-1}$ , Qhemis high purity), foram usadas na preparação dos padrões de calibração. As curvas de calibração e seus parâmetros, utilizados para a quantificação dos metais, estão no Apêndice A.

### 3.5.6.3 Análise de silício

A análise de silício foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica segundo o método 3111D. (RICE et al., 2012). Essa análise foi realizada no Freitag® Laboratórios localizado na cidade de Timbó/SC.

### 3.5.7 Poder calorífico

O poder calorífico é definido como a quantidade de calor liberadas na combustão completa de uma unidade de massa do combustível. Para o cálculo da capacidade calorífica do calorímetro foram utilizadas as Equações 5 e 6:

$$C_{cal} = \frac{(H_{ac} \cdot m) + e}{\Delta T} \quad (5)$$

$$e = \Delta F_{Cu} \cdot H_{Cu} \quad (6)$$

onde:  $C_{cal}$  é a capacidade calorífica do calorímetro ( $\text{cal.}^\circ\text{C}^{-1}$ ),  $H_{ac}$  é entalpia do ácido benzoico ( $\text{cal.g}^{-1}$ ),  $m$  é a massa da pastilha de ácido benzoico (g),  $\Delta T$  é a diferença de temperatura do calorímetro no início e no final do experimento ( $^\circ\text{C}$ ),  $e$  é a correção para o calor de combustão do fio de cobre (cal),  $\Delta F_{Cu}$  é a variação no comprimento do fio de cobre entre o início e o final do experimento (cm) e o  $H_{Cu}$  é a entalpia do fio de cobre que corresponde a 2,3  $\text{cal.cm}^{-1}$ .

Para o cálculo do poder calorífico superior da amostra foi utilizada a Equação 7:

$$PCS = \frac{(C_{cal} \cdot \Delta T) - e}{m} \times 0,004187 \quad (7)$$

onde: *PCS* é o poder calorífico superior (MJ.kg<sup>-1</sup>), *C<sub>cal</sub>* é a capacidade calorífica do calorímetro (cal.°C<sup>-1</sup>), *ΔT* é a diferença de temperatura do calorímetro no início e no final do experimento (°C), *m* é a massa da amostra analisada (g), *e* é a correção para o calor de combustão do fio de cobre (cal) e o fator refere-se ao ajuste das unidades.

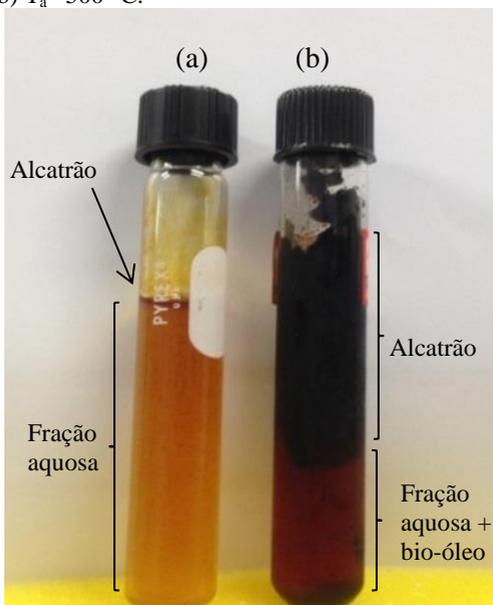
A análise do poder calorífico foi utilizada para determinar se os resíduos sólidos podem ser utilizados como potenciais combustíveis. As análises foram realizadas em um calorímetro adiabático (modelo Parr 1241EF, Parr Instrument Company, Moline, IL), no Laboratório de Físico-Química no Instituto de Química da Universidade de Brasília – UnB.

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DE FRAÇÕES DO ÓLEO PIROLÍTICO

Como o processo pirolítico à temperatura de 500 °C gera a fração aquosa e o bio-óleo, os quais são difíceis de serem separados completamente, nesse trabalho buscou-se também dividir essas frações, para analisá-las separadamente. Para isso, foi realizado a pirólise em etapas: Ta – 310 °C (Figura 19.a) onde foi obtida uma fração aquosa amarela clara e o alcatrão; e Ta – 500 °C (Figura 19.b) a qual gerou uma fração de cor âmbar e o alcatrão preso retido nas paredes do sistema experimental. Na pirólise a 500 °C, a fração líquida de cor âmbar divide-se em duas fases (fração aquosa e o bio-óleo), quando deixada em repouso, as quais puderam ser separadas com um funil de separação. Entretanto, quando a pirólise foi realizada a 310 °C não foi observada essa separação e, por isso, essa fração foi denominada de fração aquosa.

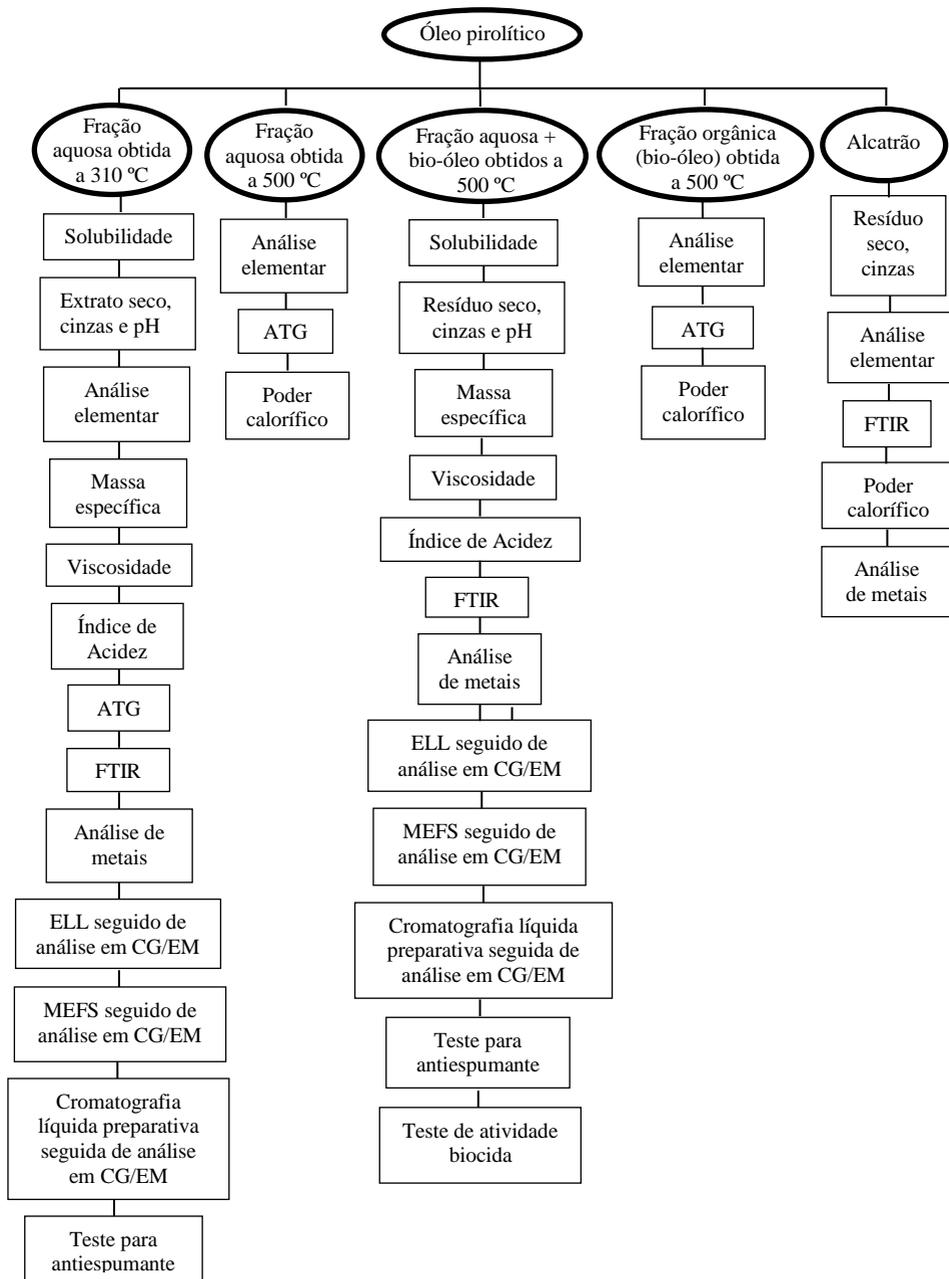
Os ensaios de caracterização das frações do óleo pirolítico foram realizados para fins de conhecimento dos possíveis grupos funcionais presentes em sua estrutura e das suas propriedades físico-químicas. De posse dessas informações, e após uma busca na literatura, foi possível estimar usos para esse produto e testá-los para verificar a eficácia destas propostas.

Figura 19 – Frações do óleo pirolítico obtido com o processo de pirólise de (a)  $T_a$  - 310 °C; e (b)  $T_a$  - 500 °C.



Os testes para caracterização, tanto da fase aquosa quanto das fases orgânicas do óleo pirolítico, e uso do óleo pirolítico são mostrados na Figura 20.

Figura 20 – Esquema dos experimentos realizados para a avaliação dos compostos do óleo pirolítico.



### 3.6.1 Teste de solubilidade

O teste de solubilidade foi realizado com o intuito de identificar a presença de compostos apolares, polares e pouco polares nas frações do óleo pirolítico. Com esse teste também foi possível escolher os melhores eluentes para o ensaio de cromatografia líquida preparativa. As amostras analisadas foram a fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C e a mistura da fração aquosa com o bio-óleo obtido com pirólise a 500 °C.

O teste foi realizado conforme o método 5520B *Partition-Gravimetric Method* (RICE et al., 2012). Para a realização do ensaio colocou-se 2 mL de amostra em um funil de separação e adicionou-se 30 mL do solvente. O funil foi agitado por 2 min e em seguida deixado em repouso para a separação das fases. Após a separação, foi recolhida a fração com a amostra dissolvida no solvente. Esse procedimento foi repetido mais duas vezes. As frações foram filtradas, em um funil contendo 10 g de sulfato de sódio anidro, para um balão previamente pesado. O solvente foi evaporado utilizando-se um rotaevaporador (modelo 802, Fisatom).

Esse teste foi efetuado para cada um dos solventes – hexano, diclorometano e metanol. A solubilidade foi calculada de acordo com a Equação 8.

$$g \text{ de óleo. } L^{-1} = \frac{(A - B). 1000}{mL \text{ de amostra}} \quad (8)$$

onde:  $A$  é a massa do balão com a amostra (g);  $B$  é a massa do balão (g).

### 3.6.2 Resíduo seco e cinzas

Para o ensaio de resíduo seco foi utilizada a metodologia 2540B *Total Solids Dried at 103–105 °C* (RICE et al., 2012). Primeiramente, os cadinhos de porcelana foram calcinados a 550 °C por duas horas, sendo resfriados em dessecador e pesados. Amostras do óleo pirolítico foram colocadas no cadinho (10 mL para as amostras FA\_310 e OL\_500; ~1 g para a amostra AL\_500), e esses foram pesados e evaporados em banho-maria. Após esse processo, foram colocados em estufa a 105 °C, onde permaneceram até peso constante. Em seguida foram resfriados em dessecador e pesados. Este ensaio foi realizado em duplicata. O resíduo seco foi calculado de acordo com a Equação 9.

$$mg \text{ de sólidos secos. mL}^{-1} = \frac{(A - B)}{V} \quad (9)$$

onde:  $A$  é a massa do cadinho com a amostra seca (mg);  $B$  é a massa do cadinho (mg); e  $V$  é o volume de amostra utilizado (mL).

Para o alcatrão, as quantidades de resíduo seco e cinzas foram calculadas da mesma forma que os sólidos (item 3.5.1.1) devido à sua alta viscosidade.

O ensaio para a determinação do percentual das cinzas foi realizado segundo a norma 2540E *Fixed and Volatile Solids Ignited at 550 °C* (RICE et al., 2012). Depois de realizado o ensaio de umidade, os cadinhos contendo a amostra seca foram calcinados em mufla à temperatura de 550 °C durante quatro horas. Assim como para a determinação da umidade, esse ensaio foi realizado em duplicata. Para o cálculo do percentual de cinzas foi utilizada a Equação 10.

$$mg \text{ de sólidos fixos. mL}^{-1} = \frac{(A - B)}{V} \quad (10)$$

onde:  $A$  é a massa do cadinho com a amostra calcinada (mg);  $B$  é a massa do cadinho (mg); e  $V$  é o volume de amostra utilizado (mL).

### 3.6.3 Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas amostras das frações do óleo pirolítico (fração aquosa, bio-óleo e alcatrão) foram determinados com o auxílio de um analisador elementar CHNS/O (PerkinElmer precisely CHNS/O Analyzer 2400 Series II), segundo a norma ASTM D-7455 (2014). Esse procedimento, quando aplicado às diferentes frações do óleo pirolítico, ajuda em sua caracterização e quantificação dos compostos.

O teor de oxigênio foi calculado indiretamente pela diferença da massa total e a massa de C, H, N. Essa análise foi realizada na Central Analítica de Equipamentos Multiusuário do Instituto de Química da Universidade de Brasília – UnB.

### 3.6.4 Análise de potencial hidrogeniônico

A análise de potencial hidrogeniônico (pH) foi realizada para os óleos obtidos com pirólise a 310 °C (fração aquosa) e a 500 °C (mistura

do bio-óleo e fração aquosa). O valor do pH das amostras foi mensurado em um medidor de potencial hidrogeniônico.

### 3.6.5 Massa específica

A massa específica da fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C e da mistura do bio-óleo e fração aquosa obtida a 500 °C foi determinada com um picnômetro. Foi adicionado um volume determinado de amostra no picnômetro e esse foi pesado em balança analítica (modelo AW220, Shimadzu). A análise foi realizada à temperatura de 25 °C.

Para o cálculo da massa específica foi utilizada a Equação 11:

$$\text{Massa específica (g.mL}^{-1}\text{)} = \frac{m_a}{V} \quad (11)$$

onde:  $m_a$  é a massa de amostra (g);  $V$  é o volume do picnômetro (mL).

### 3.6.6 Viscosidade

A viscosidade da fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C e da mistura do bio-óleo e fração aquosa obtida a 500 °C foi determinada com um viscosímetro de Ostwald. Foi adicionado um volume de 20 mL no viscosímetro e por sucção, por meio de um pipetador, o líquido foi elevado no interior do tubo até preencher o capilar e passar acima da marca superior. Em seguida, deixou-se o líquido escoar e quando o menisco passou na marca superior, o cronômetro foi acionado para medir o tempo que esse líquido levou para escoar até a marca inferior. Repetiu-se cinco vezes a mesma operação, anotando os tempos medidos, e calculou-se a média aritmética dos tempos. A análise foi realizada a 25 °C e, como substância padrão, foi utilizada a água. Para o cálculo da viscosidade foi utilizada a Equação 12.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 \cdot t_1}{d_2 \cdot t_2} \quad (12)$$

onde:  $\eta_1$ ,  $d_1$  e  $t_1$  são, respectivamente, a viscosidade, a densidade e o tempo de escoamento do fluido desconhecido;  $\eta_2$ ,  $d_2$  e  $t_2$  são, respectivamente, a viscosidade, a densidade e o tempo de escoamento do fluido padrão (água).

### 3.6.7 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação ácido-base, utilizando como titulante uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 M, conforme o método ASTM D664-11a (2011). As amostras analisadas foram a fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C e a mistura da fração aquosa com o bio-óleo obtida com pirólise a 500 °C.

Cada amostra foi analisada em triplicata utilizando 0,1 g da amostra diluída em 10 g de solvente constituído de uma mistura 1:1 de tolueno e propanol. Com o auxílio de 3 gotas de solução de indicador fenolftaleína 1% em propanol efetuou-se as titulações até o ponto de viragem. O volume gasto de titulante para cada procedimento foi anotado. O índice de acidez foi calculado conforme a Equação 13:

$$\text{Acidez (mg KOH. g}^{-1}\text{)} = (A - B). M. f. \frac{56,1}{W} \quad (13)$$

onde: *A* é o volume do titulante gasto com a amostra (mL), *B* é o volume do titulante gasto com branco (mL), *M* é a concentração da solução alcoólica de KOH (0,1 M), *f* é o fator de correção da solução alcoólica e *W* é a massa de amostra titulada (g).

### 3.6.8 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, rampa de temperatura de 25 a 1000 °C sob atmosfera de nitrogênio. Foram analisadas as amostras: aquosa obtida com pirólise a 310 °C; aquosa obtida com pirólise a 500 °C; e o bio-óleo obtido com pirólise a 500 °C. Para esse ensaio as amostras foram separadas em frações e filtradas antes de realizar a análise.

O equipamento utilizado foi o DTG-60H Simultaneous DTA-TG Apparatus (Shimadzu). A análise foi conduzida no Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília – UnB.

### 3.6.9 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de FTIR foram realizados em um espectrômetro de infravermelho (Cary 600 Series FTIR Spectrometers da empresa Agilent Technologies), na Central de Análises do Departamento de Engenharia

Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras analisadas foram a fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C, a mistura da fração aquosa com o bio-óleo obtido com pirólise a 500 °C e o alcatrão.

As amostras líquidas foram secas com sulfato de sódio anidro e extraídas com diclorometano. Uma gota dessa amostra foi posta sobre uma pastilha de brometo de potássio (KBr) para a análise. As medidas foram conduzidas com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, entre os números de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### **3.6.10 Poder calorífico das frações do óleo pirolítico**

A análise do poder calorífico foi realizada na fração aquosa, no bio-óleo e no alcatrão, obtidos com pirólise a 500 °C, para determinar se esses produtos podem ser utilizados como potenciais combustíveis. Também foi testado secar as amostras com sulfato de sódio anidro previamente seco em estufa a 105 °C por 24 h. Após a adição do sulfato de sódio, a amostra foi extraída com diclorometano PA e filtrada. O solvente foi evaporado em rotaevaporador (modelo 802, Fisatom).

As análises foram realizadas de acordo com o método ASTM E711-87 (2004), no Laboratório de Combustíveis Convencionais e Alternativos do Instituto Senai de Tecnologia Ambiental, Blumenau, SC.

### **3.6.11 Análise de metais no óleo pirolítico**

A análise de metais foi realizada da mesma maneira descrita nos itens 3.5.6.1 e 3.5.6.2. As amostras foram divididas em: fração aquosa obtida a 310 °C; fração aquosa + fração orgânica misturadas, obtidas a 500 °C; e alcatrão obtido com pirólise a 500 °C.

#### **3.6.11.1 Análise de silício no óleo pirolítico**

A análise de silício foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, segundo o método 3111D (RICE et al., 2012). As amostras submetidas a essa análise foram a fração líquida obtida a 310 °C e a 500 °C.

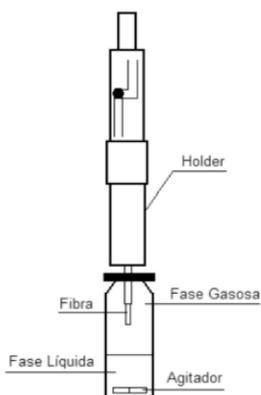
A análise foi realizada no Freitag® Laboratórios localizado na cidade de Timbó/SC.

### 3.6.12 Análise de voláteis presentes no óleo pirolítico com o uso de microextração em fase sólida

O método de MEFS foi utilizado devido ao forte odor liberado pelo óleo pirolítico, com o intuito de tentar identificar quais compostos são liberados e se há a formação de compostos tóxicos. Também teve como objetivo verificar se os compostos iriam modificar com o tempo de armazenamento e o tipo de armazenamento.

Essa análise envolveu a extração e a pré-concentração, utilizando duas fibras de diferentes polaridades e espessuras, a fibra PA com 85  $\mu\text{m}$  de espessura e a fibra PDMS de 100  $\mu\text{m}$  de espessura. Para favorecer a volatilização dos compostos empregou-se a agitação mecânica. A análise de MEFS foi ilustrada na Figura 21.

Figura 21 – Representação da análise por MEFS.



Fonte: FURTADO; COELHO, 2010.

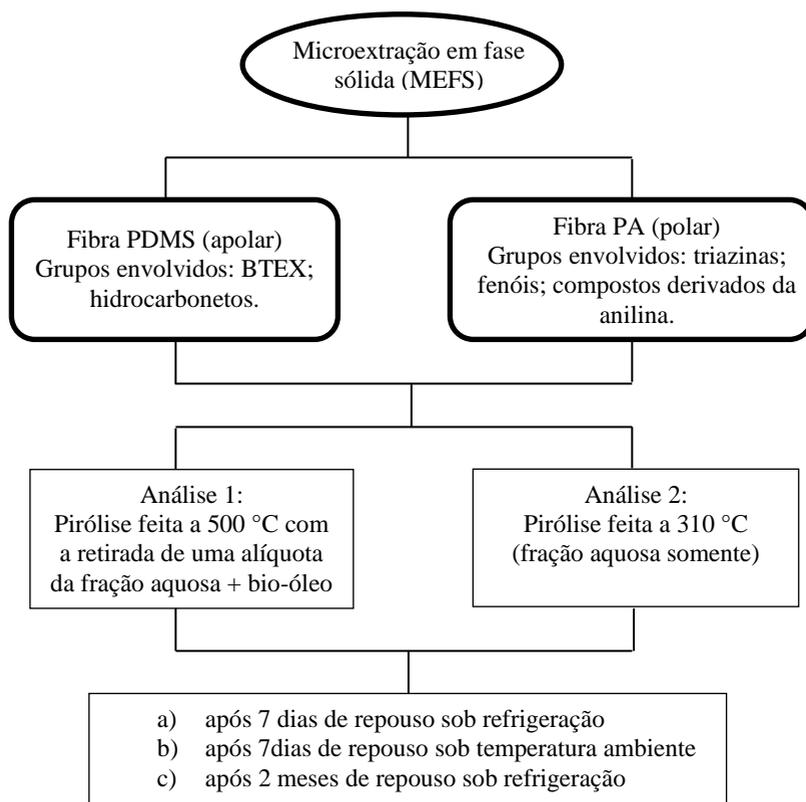
Em cada vial de 20 mL foi colocado 10 mL de água ultrapura obtida de um sistema Milli-Q de purificação e 20  $\mu\text{L}$  de amostra da fração aquosa obtida com pirólise a 310  $^{\circ}\text{C}$  ou da mistura da fração aquosa com o bio-óleo obtidos com pirólise a 500  $^{\circ}\text{C}$ . O vial foi fechado e a fibra foi exposta na fase vapor em equilíbrio com o líquido por um tempo de 5 min. Na Figura 22 é ilustrado um fluxograma das análises desenvolvidas.

Após a absorção, a fibra foi colocada no CG/EM para o início da análise, permanecendo no injetor pelo tempo de 10 min para a dessorção dos compostos.

Para a identificação dos compostos foi utilizado o CG/EM (modelo Saturn 2100 T, Varian) com coluna cromatográfica capilar apolar VF-5MS. O software utilizado no CG/EM foi o MS Workstation, versão 6.9.3 comercializado pela Varian Inc.. Também foi utilizado o banco de dados da biblioteca NIST (NIST MS Search 2.0).

As temperaturas e outros parâmetros utilizados são apresentadas no Quadro 8.

Figura 22 – Fluxograma do ensaio utilizando diferentes fibras de microextração em fase sólida.



Quadro 8 – Parâmetros utilizados na cromatografia gasosa após a separação dos compostos por microextração em fase sólida.

Temperatura do Trap	170 °C
Temperatura da Manifold	40 °C
Temperatura da Xferline	250 °C
Injetor	200 °C
Coluna (rampa)	Inicial: 50 °C por 5 min; rampa de 50 a 150 °C a taxa de 5 °C.min <sup>-1</sup> , permaneceu a esta temperatura por 5 min; rampa de 150 a 260 °C a taxa de 8 °C.min <sup>-1</sup> , permaneceu a esta temperatura por 5 min.
Modo	Split 1:10
Fluxo da coluna	1,0 mL.min <sup>-1</sup>
Comprimento da coluna	30 m
Diâmetro da coluna	0,25 mm
Espessura de filme da coluna	0,25 µm
Faixa de massas monitoradas	30 a 650 m/z

### 3.6.13 Análise das frações do óleo pirolítico com o uso de extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido foi realizada na fração aquosa obtida a 310 °C e na mistura da fração aquosa e bio-óleo obtida a 500 °C, armazenadas em geladeira por 7 dias, com o objetivo de separar e identificar os compostos presentes na matriz líquida. Para esse teste, foi adicionado ao funil de separação 1 mL de amostra e essa foi extraída com 4 mL de solvente. O funil foi agitado por 2 min e depois foi deixado em repouso para a separação das fases. A fase contendo o solvente com amostra foi vertida em um béquer. A extração foi repetida mais três vezes, unindo-se as frações. Após a extração, as amostras foram filtradas em funil contendo sulfato de sódio anidro, para a retirada da água presente na amostra. A mesma amostra foi extraída, primeiramente, com o solvente hexano e depois com o diclorometano.

Posteriormente, 1 µL de cada amostra foi injetado no CG/EM (modelo Saturn 2100 T, Varian) com espectrômetro de massas do tipo armadilha de íons. A coluna utilizada no CG/EM foi a 5% fenilmetil VF-5MS (Agilent J&W GC Columns). O software utilizado para a identificação dos compostos foi o MS Workstation, versão 6.9.3 comercializado pela Varian Inc.. Também foi utilizado o banco de dados da biblioteca NIST (NIST MS Search 2.0).

As temperaturas e outros parâmetros utilizados são apresentados no Quadro 9.

Quadro 9 – Parâmetros utilizados na cromatografia gasosa após a separação dos compostos por ELL.

Temperatura do Trap	170 °C
Temperatura da Manifold	40 °C
Temperatura da Xferline	250 °C
Injetor	250 °C
Coluna (rampa)	Inicial: 50 °C por 6 min; rampa de 50 a 150 °C a taxa de 3 °C.min <sup>-1</sup> ; rampa de 150 a 300 °C a taxa de 8 °C.min <sup>-1</sup> , permaneceu a esta temperatura por 3 min.
Modo	Split 1:10
Fluxo da coluna	1,0 mL.min <sup>-1</sup>
Comprimento da coluna	30 m
Diâmetro da coluna	0,25 mm
Espessura de filme da coluna	0,25 µm
Faixa de massas monitoradas	30 a 650 m/z

### 3.6.14 Separação das frações presentes no óleo pirolítico com o uso de colunas cromatográficas preparativas em fase líquida

Com o intuito de melhorar a separação dos compostos presentes nos extratos aquosos e orgânicos do óleo foram utilizadas colunas cromatográficas preparativas em fase líquida empacotada com diferentes adsorventes. Posteriormente, as frações obtidas com essas colunas foram analisadas com o uso de CG/EM.

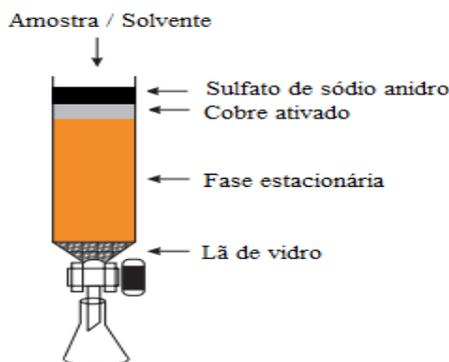
Como fases estacionárias foram escolhidos dois tipos de materiais: sílica e alumina. Tanto as fases estacionárias quanto a lâ de vidro e o sulfato de sódio anidro foram previamente ativados/calcinados a 400 °C por 4 h e armazenados em estufa a 105 °C até a utilização.

A presença de enxofre nas amostras do óleo pirolítico pode danificar a fase estacionária da coluna do equipamento. Devido a isso, fez-se necessário um procedimento para a remoção do enxofre das amostras. O enxofre presente no extrato foi retido colocando-se uma camada de cobre ativado nas colunas, baseando-se na reatividade do S(s) e o Cu(s) com a formação do sulfeto de cobre, sendo uma reação rápida e que ocorre em meio ácido (ADAMS, 2002). O cobre em pó foi ativado com ácido clorídrico 0,1M, lavado com acetona e armazenado em hexano (CAVALCANTE et al., 2008; FARIAS, 2011).

Para a confecção das colunas foi pesado 0,8 g de lâ de vidro (para impedir a passagem de partículas da fase estacionária – suporte), 1 g da fase estacionária, 0,5 g de cobre ativado e 1 g de sulfato de sódio anidro (para remover a parcela de água presente na amostra). A lâ de vidro foi

colocada por primeiro dentro da coluna cromatográfica, seguida pelo adsorvente, pelo cobre ativado e pelo sulfato de sódio anidro (Figura 23).

Figura 23 – Representação da coluna cromatográfica preparativa em fase líquida.

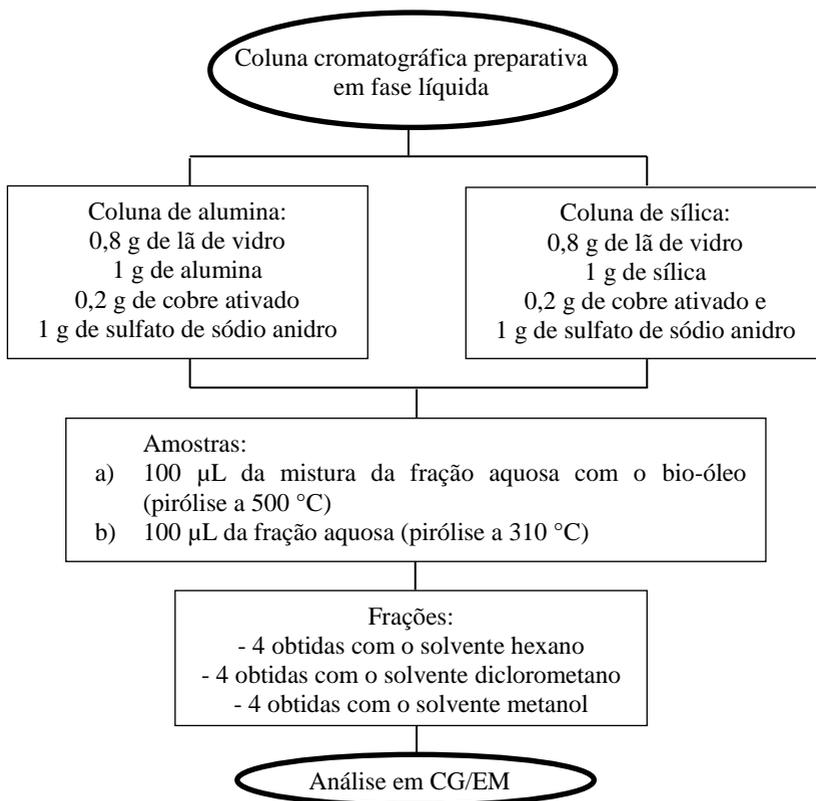


Após o empacotamento, para a limpeza da coluna, foi adicionada uma quantidade dos eluentes hexano, diclorometano e metanol (2 a 3 vezes o volume da coluna), antes da introdução da amostra da fração aquosa ou orgânica do óleo pirolítico. A quantidade de amostra que foi introduzida na coluna foi de 100  $\mu\text{L}$  da fração aquosa obtida a 310  $^{\circ}\text{C}$  ou da mistura da fração aquosa com o bio-óleo obtida a 500  $^{\circ}\text{C}$ , ambas após 7 dias de repouso sob refrigeração. A coluna cromatográfica foi então eluída com solventes de diferentes polaridades: hexano (solvente apolar), diclorometano (média polaridade) e metanol (solvente polar), respectivamente. A vazão da coluna foi ajustada para 1-2  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para os eluentes hexano e diclorometano foram coletadas amostras de 4 em 4 mL, trocando-se os frascos de coleta. Foi retirado um total de quatro amostras com cada um desses solventes. Para o solvente metanol, foram coletadas amostras de 1 em 1 mL, totalizando 4 amostras. Na Figura 24 está o resumo das análises feitas com as diferentes colunas cromatográficas preparativas em fase líquida.

Logo após a coleta de cada fração foi retirada uma amostra de 1 mL de cada frasco obtido com os eluentes hexano e diclorometano. As amostras extraídas com o solvente metanol foram diluídas cerca de 50 vezes para posterior injeção em CG/EM. Todas as amostras foram guardadas sob refrigeração.

Para a análise da mistura, realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, as 4 frações obtidas com hexano foram misturadas, assim como as 4 frações de diclorometano e as 4 frações de metanol. As frações foram concentradas em temperatura ambiente até ~1mL para posterior análise em CG/EM. A análise da mistura foi realizada somente com a coluna de alumina.

Figura 24 – Esquema dos ensaios realizados em coluna cromatográfica preparativa em fase líquida seguida de análise em CG/EM.



### 3.6.14.1 Análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas

Após a obtenção das amostras com o uso de colunas cromatográficas preparativas em fase líquida estas foram analisadas em CG/EM (modelo Saturn 2100 T, Varian) com coluna cromatográfica capilar apolar VF-5MS. O software utilizado no CG/EM foi o MS Workstation, versão 6.9.3 comercializado pela Varian Inc.. Também foi utilizado o banco de dados da biblioteca NIST (NIST MS Search 2.0). Os parâmetros utilizados no CG/EM foram os apresentados no Quadro 10.

Quadro 10 – Parâmetros utilizados no CG/EM após a separação dos compostos por cromatografia líquida preparativa.

Temperatura do Trap	170 °C
Temperatura da Manifold	40 °C
Temperatura da Xferline	250 °C
Injetor	250 °C
Coluna (rampa)	Inicial: 50 °C por 5 min; rampa de 50 a 150 °C a taxa de 5 °C.min <sup>-1</sup> ; rampa de 150 a 300 °C, a taxa de 8 °C.min <sup>-1</sup> , permaneceu a esta temperatura por 5 min.
Modo	Split 1:10
Fluxo da coluna	1,0 mL.min <sup>-1</sup>
Comprimento da coluna	30 m
Diâmetro da coluna	0,25 mm
Espessura de filme da coluna	0,25 µm
Faixa de massas monitoradas	30 - 650 m/z

A mistura das frações foi analisada em um CG/EM (modelo do cromatógrafo 7890A acoplado ao detector de massas 5975C, Agilent Technologies) com espectrômetro de massas do tipo quadrupolo e coluna HP-5ms (Agilent J&W GC Columns) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de filme. A programação de aquecimento do forno foi de 50 °C por 5 min; rampa de 50 a 150 °C a taxa de 5 °C.min<sup>-1</sup>; rampa de 150 a 250 °C, a taxa de 8 °C.min<sup>-1</sup>, permanecendo a esta temperatura por 5 min. A análise da mistura foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 3.7 ENSAIOS PARA A APLICAÇÃO DO ÓLEO PIROLÍTICO

Os ensaios para a aplicação do óleo pirolítico foram desenvolvidos em paralelo com a Universidade de Brasília – UnB, a qual faz parte do mesmo projeto de pesquisa (Projeto ECOREMOVE), e que resultou em um trabalho de conclusão de curso (ARAUJO, 2015). Para os ensaios realizados na UnB foi utilizado somente o bio-óleo obtido com pirólise a 500 °C de um lodo coletado na mesma empresa, em dia diferente do que o utilizado para esse trabalho. O objetivo foi verificar se o comportamento do bio-óleo seria o mesmo quando gerado a partir de lodos distintos.

#### 3.7.1 Teste para quebrador de espumas

Para verificar a atividade do óleo pirolítico como quebrador de espuma foi aplicado o Teste de Bikerman modificado. Para este experimento foi utilizado uma proveta de vidro de 100 mL contendo 30 mL de uma solução de DSS 30 mmol.L<sup>-1</sup> (DELICATO, 2007). A formação da espuma ocorreu ao borbulhar ar com o auxílio de uma pedra porosa conectada a uma bomba de ar para aquário (Big Air super pump A420). Após a formação da espuma, a pedra porosa foi retirada da proveta, e anotou-se a altura inicial da espuma. Com o auxílio de uma pipeta a amostra foi espalhada por cima da coluna de espuma, anotando-se a altura do decaimento da espuma com o tempo. Foram utilizados 0,5, 1 e 2 mL da amostra de fração aquosa obtida a 310 °C e da mistura de fração aquosa e bio-óleo obtida a 500 °C, para a análise. As amostras foram testadas com 7 dias e após 2 meses de armazenamento.

O decaimento da espuma em cada intervalo de tempo foi calculado pela Equação 14:

$$\text{Espuma (\% v/v)} = \frac{H - H_F}{H_F} \times 100 \quad (14)$$

onde:  $H$  é a altura atingida pela espuma em cada intervalo de tempo; e  $H_F$  é a altura atingida pelo líquido após a adição do óleo pirolítico/antiespumante/água.

Como controle foi realizado um branco, no qual se espalhou 1 mL de água por cima da espuma. Também foi analisada a ação de um

antiespumante comercial (Defoman A 5501, Manchester Especialidades Químicas Ltda.).

### 3.7.2 Teste de atividade antibacteriana

A mistura da fração aquosa e bio-óleo obtidos com pirólise a 500 °C foi filtrada em filtro de membrana de acetato de celulose (com diâmetro de 25 mm e tamanho de poro de 0,45 µm, Specanalítica Equipamentos LTDA) e analisada conforme o teste de concentração mínima inibitória (CMI) com o objetivo de quantificar a atividade antibacteriana do bio-óleo.

A análise foi realizada com as bactérias gram-negativa *E. coli* (ATCC 25922) e gram-positiva *S. aureus* (ATCC 25923). O teste de microdiluição foi realizado em microplacas estéreis com 96 poços, com fundo em forma de “U”, contendo 100 µL de caldo infusão cérebro-coração (ICC). Nos poços da linha A (A1, A2 e A3) foi adicionado 200 µL da solução do bio-óleo *in natura*. Os testes foram realizados em triplicata. Após a homogeneização da amostra (linha A), alíquotas de 100 µL foram transferidas dos poços da linha A para os da linha B e assim sucessivamente, obtendo-se soluções com diferentes concentrações (linhas A a H). Posteriormente, em cada poço foi adicionado 5 µL do inóculo das bactérias *S. aureus* ou *E. coli* preparadas com concentração de  $10^4$  UFC.mL<sup>-1</sup>. As soluções de controle foram colocadas nas colunas 10 e 12. As amostras da coluna 10 foram preparadas com caldo ICC e o inóculo para servir de controle positivo para o desenvolvimento de bactérias. A coluna 12 foi usada como controle negativo (branco), contendo somente o meio de cultura ICC.

As microplacas foram incubadas em incubadora com temperatura controlada de 37 °C por 24 h. Após incubar por 18 h foi adicionado em cada poço 20 µL de uma solução aquosa de 0,5% de cloreto de trifeniltetrazólio – CTT (Sigma-Aldrich) e as microplacas foram incubadas novamente por mais 6 h.

A presença da coloração avermelhada nos poços indicou crescimento microbiano, enquanto que a ausência de coloração indicou atividade inibitória das amostras de bio-óleo. Essa análise foi realizada no Laboratório de Microbiologia de Alimentos, Área de Ciências Exatas e Ambientais, da Universidade Comunitária da Região de Chapecó (UNOCHAPECÓ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização do lodo *in natura* e dos produtos formados na pirólise (sólido carbonoso e óleo pirolítico). Serão também apresentadas as possibilidades de utilização da fração líquida.

### 4.1 BALANÇO DE MASSA DO SISTEMA

As quantidades dos produtos obtidos na pirólise dependem principalmente do tipo de biomassa e da temperatura do processo. De acordo com a literatura, e com os resultados obtidos nesse trabalho, existe uma quantidade máxima de bio-óleo que pode ser obtida, que é gerada quando a pirólise é realizada a aproximadamente 550 °C (WILLIAMS; BESLER, 1996; BERTERO et al., 2014; MENDONÇA et al., 2015).

Na Tabela 1 estão os balanços de massa obtidos com as pirólises nas temperaturas estudadas nesse trabalho (310 e 500 °C). Nos dois casos três tipos de produtos foram obtidos após a pirólise: sólido carbonoso (que permanece no reator), óleo pirolítico e gás. O óleo pirolítico foi dividido em duas frações: uma solúvel em água (fração aquosa + bio-óleo) e a outra insolúvel (alcatrão).

Na pirólise a 310 °C houve a formação de uma fração aquosa, de cor amarelo clara, e alcatrão. A fração aquosa formada nessa temperatura não se dividiu em fases, de forma que foi denominada apenas de fração aquosa.

Já na pirólise a 500 °C houve a formação de uma fração aquosa, de cor âmbar, e que se deixada em repouso, dividia-se em duas frações: bio-óleo e fração aquosa. O bio-óleo e a fração aquosa eram completamente miscíveis e com um mínimo de agitação essas fases já se misturavam novamente.

O alcatrão ficou preso nas paredes da vidraria e apenas uma pequena fração condensou junto ao bio-óleo e a fração aquosa, formando uma camada acima dessas fases. Essa fração foi formada em maior quantidade quando a pirólise foi feita a 500 °C.

Como já era esperado, na pirólise feita a 500 °C foi obtido um maior volume de óleo pirolítico, pois há maior quantidade de materiais que volatilizam do lodo a esta temperatura e são condensados formando o óleo.

Tabela 1 – Balanço de massa dos produtos formados na pirólise.

	Sólidos (%)	Fração aquosa + bio-óleo (%)	Alcatrão (%)	Gás (%)
Pirólise a 310 °C	68 ± 2	20 ± 2	5 ± 1	6 ± 2
Pirólise a 500 °C	35,9 ± 0,2	27 ± 3	10 ± 3	26 ± 2

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO LODO *IN NATURA* E PIROLISADOS

A caracterização dos sólidos foi feita por meio das análises de umidade, cinzas, análise elementar, pH, análise granulométrica, MEV/EDS, FTIR, análise de metais e análise termogravimétrica.

Para testar a capacidade de uso desse material como combustível alternativo, foram realizados ensaios de poder calorífico.

Com o objetivo de identificar e diferenciar o lodo *in natura* dos sólidos carbonosos resultantes do processo de pirólise foram utilizadas as nomenclaturas: LIN (lodo *in natura*), LPR\_310 (sólido resultante da pirólise realizada a 310 °C) e LPR\_500 (sólido resultante da pirólise realizada a 500 °C).

##### Análises físico-químicas e granulométricas

A partir das análises feitas em laboratório, o lodo *in natura* e os pirolisados apresentaram as composições conforme a Tabela 2.

Apesar de ter sido realizado um processo de secagem do lodo, este ainda resultou em uma umidade de 4,2%. O mesmo também ocorreu com os lodos após a pirólise, os quais apresentaram uma umidade de 2,1%.

Com base na Tabela 2, pôde-se observar que os resultados do ensaio de cinzas indicaram que o processo de pirólise concentrou a matéria inorgânica, devido ao processo térmico que separa, em forma de gás, a água e o material orgânico. A matéria inorgânica presente no lodo é proveniente do uso de corantes, tecidos e de aditivos que contenham elementos inorgânicos em sua composição.

A água em contato com o lodo *in natura* e com o sólido pirolisado a 310 °C apresentou um pH próximo à neutralidade, enquanto que a água que entrou em contato com o lodo pirolisado a 500 °C apresentou um pH básico, conforme apresentado na Tabela 2. Essa diferença é atribuída ao processo térmico, o qual modifica a estrutura do sólido, concentrando o óxido de alumínio (que forma o hidróxido de alumínio em contato com a água), além de retirar uma parte dos

componentes presentes no lodo *in natura*, formando o gás e o óleo pirolítico.

Por meio do ensaio granulométrico, pode-se notar que com o processo de pirólise houve uma diminuição do tamanho da partícula, o que era esperado, visto que há compostos voláteis em sua superfície, que são liberados com o processo pirolítico. O parâmetro analisado no ensaio granulométrico foi o diâmetro médio superficial ou diâmetro de Sauter (D[3,2]). Esse diâmetro corresponde ao diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial média das partículas constituintes do sistema (COSTA, 2012).

Uma característica do carvão obtido no processo de pirólise rápida é sua baixa granulometria, o que favorece seu uso em aplicações como na pelletização de minério de ferro e na queima em suspensão em fornos. Quando é necessário o uso de carvão com maior tamanho de partículas (“pellets” ou briquetes), é possível realizar sua compactação com auxílio de ligantes como amido de milho ou piche de bio-óleo (ALMEIDA, 2008).

Tabela 2 – Umidade, cinzas, pH e diâmetro médio de partícula do lodo *in natura* e dos pirolisados.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	pH	Diâmetro médio de partícula (µm)
LIN	4,2±0,2	23,1±0,1	6,49 ± 0,01	377
LPR_310	2,1±0,2	30,2 ±0,2	6,94 ± 0,01	326
LPR_500	2,1±0,3	54,3±0,1	8,24 ± 0,05	303

LIN – lodo *in natura*; LPR\_310 – lodo pirolisado a 310 °C; LPR\_500 – lodo pirolisado a 500 °C.

### **Análise elementar e poder calorífico**

As diferenças na composição elementar (carbono, enxofre, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio), entre o lodo *in natura* e o respectivo pirolisado a 500 °C mostraram que parte desses compostos é volatilizada durante o processo de pirólise e condensados com a formação do óleo pirolítico (Tabela 3). Os cromatogramas exibidos no item 4.3.1 demonstram que há a formação de muitas substâncias compostas nitrogenadas, assim como compostos com grupos de enxofre e oxigênio. Uma alta quantidade de compostos nitrogenados e sulfurados é indesejável devido à possível conversão desses compostos

em precursores de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  durante o processo de pirólise (CAO et al., 2011).

Borges et al. (2008) e Vasques (2012) também realizaram a análise elementar de efluentes têxteis e, comparando-se os resultados, o teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio encontrados por eles foram menores do que os apresentados nesse trabalho. Já o teor de enxofre permaneceu dentro da média. Essas diferenças são atribuídas aos materiais utilizados na fabricação têxtil, ao processo fabril, às variações sazonais e ao tratamento dos efluentes para a obtenção do lodo (BORGES et al., 2008).

Ao comparar os teores de CHNS do lodo têxtil com a lenha (SOUZA, 2006) foi possível notar que a lenha apresenta uma quantidade maior de carbono e menores teores de enxofre e nitrogênio. A quantidade de hidrogênio entre esses dois materiais foi igual.

A alta taxa de H/C mostra um caráter alifático forte, sugerindo a presença de cadeias longas com grupos  $\text{CH}_2$  (CAO et al., 2011). O lodo *in natura* apresenta o dobro dessa taxa quando comparado ao LPR\_500, mostrando que essas cadeias são quebradas, as quais podem ser os precursores de alcanos gasosos e hidrocarbonetos aromáticos leves (CHEN et al., 2016).

Tabela 3 – Análise elementar das amostras sólidas.

Amostra	Carbono (%)	Enxofre (%)	Nitrogênio (%)	Hidrogênio (%)	Oxigênio (%)	H/C
LIN	39±1	1,17±0,01	6,1±0,2	6,099±0,002	24±2	1,836±0,004
LPR_500	33±1	0,87±0,03	4,77±0,09	1,8±0,1	5±1	0,649±0,005
Lodo têxtil <sup>1</sup>	27,2-28,1	0,3-1,8	2,9-4,8	4-5,1	-	-
Lenha <sup>2</sup>	50	0,2	0,2	6	43	-

LIN – lodo *in natura*; LPR\_500 – lodo pirolisado a 500 °C.

<sup>1</sup> BORGES et al., 2008; VASQUES, 2012. <sup>2</sup> SOUZA, 2006.

De acordo com De Sena (2005), para um bom rendimento térmico na combustão, o combustível deve possuir uma elevada quantidade de carbono fixo e materiais voláteis, além de alto poder calorífico. Quanto maior o teor de carbono e hidrogênio, melhor será a eficiência da combustão na liberação de energia. Outro fator que influencia diretamente no poder calorífico é a quantidade de água e oxigênio presentes na amostra (CHURIN, 1991; VASQUES, 2012).

Os resultados do poder calorífico superior das amostras LIN, LPR\_310 e LPR\_500 encontram-se na Tabela 4. O poder calorífico do lodo *in natura* foi maior do que os pirolisados, devido a seu maior teor de carbono e hidrogênio. Da mesma forma, o LPR\_310 apresentou um

poder calorífico maior do que o LPR\_500. Esses resultados estão relacionados com o processo de pirólise, onde há a volatilização de compostos contendo carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, formando o óleo pirolítico. O poder calorífico também tende a diminuir com o aumento das cinzas, o que acontece no processo pirolítico (ALMEIDA, 2008).

O lodo têxtil analisado nesse trabalho apresentou maior poder calorífico quando comparado com os dados da literatura tanto para o lodo têxtil quanto para a lenha. Esse resultado está interligado com a constituição elementar do lodo em estudo e com o baixo teor de umidade.

Segundo a Resolução nº 02/2000 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), para que um resíduo seja utilizado na geração de energia, substituindo os combustíveis regulares como carvão mineral, gás natural e coque de petróleo, o seu poder calorífico inferior deve ser maior que  $2700 \text{ kcal.kg}^{-1}$  ( $11,30 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ), em base seca, correspondente ao valor do combustível de menor poder calorífico normalmente utilizado como combustível alternativo (casca de arroz). O valor do PCI não foi analisado. Entretanto, comparando-se com os dados da literatura, o lodo têxtil tem potencial para ser utilizado como combustível alternativo na geração de energia (BORGES et al., 2008; VASQUES, 2012).

Tabela 4 – Poder calorífico superior das amostras sólidas.

Poder calorífico	LIN	LPR_310	LPR_500	Lodo têxtil <sup>1</sup>	Lenha <sup>2</sup>
PCS ( $\text{MJ.kg}^{-1}$ )	20,54	17,83	12,33	12,4-17	17,57

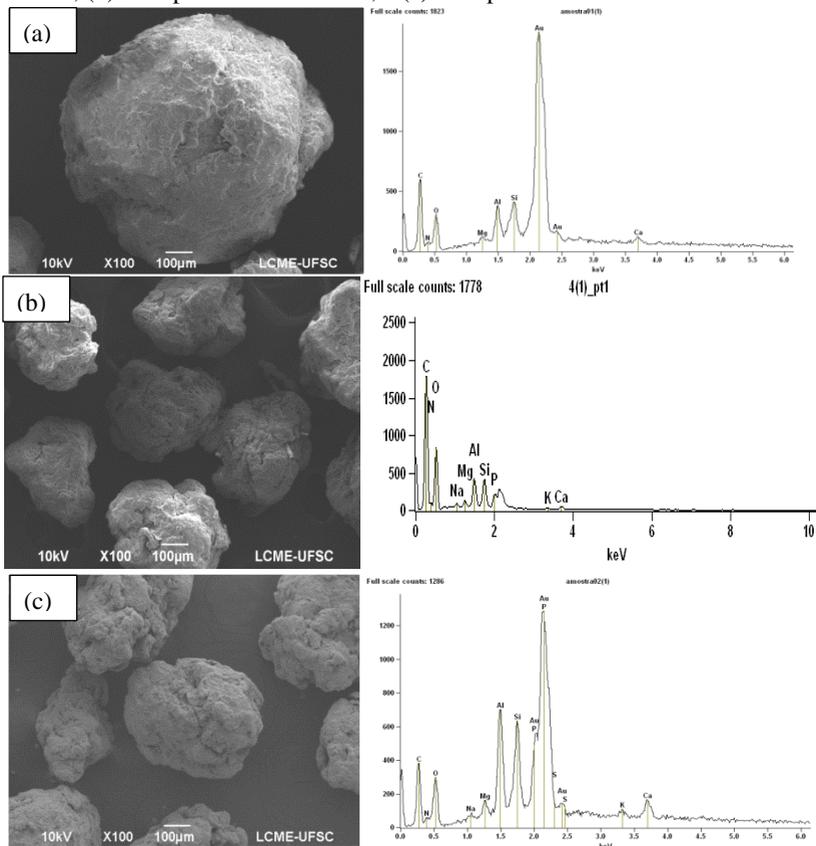
LIN – lodo *in natura*; LPR\_310 – lodo pirolisado a 310 °C; LPR\_500 – lodo pirolisado a 500 °C.

<sup>1</sup> BORGES et al., 2008; VASQUES, 2012.<sup>2</sup>SOUZA, 2006.

### **Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios-X e análise de metais**

A Figura 25 ilustra as micrografias dos sólidos LIN (Figura 25.a), LPR\_310 (Figura 25.b) e LPR\_500 (Figura 25.c). O lodo *in natura* apresenta uma forma mais regular e esférica quando comparado aos sólidos resultantes da pirólise a 310 e a 500 °C. Após a pirólise, o tamanho do grânulo foi reduzido e o sólido tornou-se mais poroso e irregular.

Figura 25 – Fotomicrografias e análise de EDS do lodo têxtil: (a) lodo *in natura*; (b) lodo pirolisado a 310 °C; e (c) lodo pirolisado a 500 °C.



Segundo Borges et al. (2008), os efluentes originados pela indústria têxtil costumam apresentar “níveis relativamente baixos” de metais pesados. Entretanto, podem possuir, muitas vezes, altas concentrações de outros metais e materiais inorgânicos, tais como cálcio, ferro, sódio, magnésio, alumínio e potássio, provenientes das substâncias utilizadas na etapa físico-química no processo de tratamento do efluente, bem como presentes na água usada no processo industrial, resultando em lodo com menor quantidade de matéria orgânica e, conseqüentemente, menor teor de carbono presente.

A análise de EDS constatou que alguns compostos químicos estão presentes na matriz carbonosa, como: carbono, nitrogênio, oxigênio, sódio, alumínio, enxofre, cálcio, potássio, magnésio, fósforo e

silício. A presença do elemento ouro é devida ao recobrimento da amostra.

Para corroborar as informações obtidas com a análise de EDS, devido ao seu caráter qualitativo, foi realizada a análise de metais das amostras sólidas por absorção atômica (Tabela 5). Com essa análise foi possível observar a presença dos seguintes metais: alumínio, cálcio, cromo, cobre, ferro, potássio, magnésio, sódio, zinco e silício. Não foi observada a presença dos metais cádmio, chumbo e níquel, pois suas concentrações ficaram abaixo das curvas de calibração.

Em todos os casos pôde ser observado que, com o aumento da temperatura de pirólise, houve o aumento da concentração desses metais. Esse resultado era esperado, uma vez que, com exceção do silício, não foi observado o arraste desses metais para o óleo pirolítico.

Os metais encontrados em maior concentração nas amostras sólidas foram o alumínio, o cálcio, o magnésio, o sódio, o ferro, o potássio e o silício. Esses elementos têm ligação com os produtos utilizados no processo têxtil e no tratamento de efluentes, os quais ficam presos à matriz carbonosa.

Segundo a resolução 313/02 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o lodo têxtil é de classe II, sendo que o seu descarte deve ser feito em aterro industrial devido à presença de metais e outros contaminantes no lodo. Esse é um grande problema enfrentado pelas indústrias têxteis, pois o custo da disposição final é elevado, além de acarretar danos ao meio ambiente. Nesse contexto, o uso do lodo como fonte de biomassa para a pirólise ou o seu uso como combustível alternativo têm se mostrado promissor, pois gera produtos com valor agregado (VASQUES, 2008; VASQUES et al. 2009a; 2009b; SONAI, 2012; LEAL, 2014; MENDONÇA et al., 2015). Entretanto, o uso do lodo como combustível alternativo requer que as cinzas e as emissões gasosas resultantes tenham um tratamento e descarte adequado, devido à alta concentração de metais e poluentes perigosos que podem ser formados, como as dioxinas, furanos e HPAs.

Tabela 5 – Análise de metais por absorção atômica nas amostras sólidas.

Metais (mg.g <sup>-1</sup> )	LIN	LPR_310	LPR_500
Al	26,257 ± 0,008	36,8 ± 0,6	71 ± 4
Ca	9,7 ± 0,3	13,2 ± 0,5	21 ± 1
Cr	0,0078 ± 0,0002	0,015 ± 0,002	0,050 ± 0,002
Cu	< 0,01	0,50 ± 0,01	1,04 ± 0,03
Fe	2,86 ± 0,05	2,99 ± 0,07	5,7 ± 0,1
K	2,66 ± 0,04	3,75 ± 0,03	7,28 ± 0,09
Mg	4,71 ± 0,02	7,23 ± 0,03	11,8 ± 0,2
Na	3,557 ± 0,001	5,4 ± 0,2	9,8 ± 0,5
Zn	0,113 ± 0,007	0,1706 ± 0,0002	0,349 ± 0,009
Cd	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Pb	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ni	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Si	0,68	1,05	3,61

LIN – lodo *in natura*; LPR\_310 – lodo pirolisado a 310 °C e LPR\_500 – lodo pirolisado a 500 °C.

### Análise termogravimétrica

Nas Figuras 26 e 27 estão representados os resultados da análise termogravimétrica das amostras de lodo *in natura* e dos pirolisados a 310 e a 500 °C realizada sob atmosfera de ar sintético e nitrogênio, respectivamente. As curvas de DTA e DTG são mostradas em linhas pontilhadas e as curvas de ATG em linhas sólidas.

Na atmosfera de ar (combustão) ocorreram, para as amostras LIN e LPR\_310, três eventos de perda de massa: o primeiro endotérmico (até 150 °C) e os outros dois exotérmicos (170-600 °C). Já para a amostra LPR\_500 foi possível verificar dois eventos de perda de massa: um endotérmico (até 150 °C) e o outro exotérmico (300-600 °C).

O primeiro evento (até 150 °C) é devido à desidratação e vaporização de compostos voláteis, sendo caracterizada por uma reação endotérmica, cuja máxima variação de massa se dá em torno de 65 °C (ALMEIDA, 2008; BORGES et al., 2008; MENDONÇA et al., 2015). Nesse evento a perda de massa total foi em torno de 10% para o lodo *in natura* e 6% para os pirolisados.

O segundo evento (entre 160-425 °C) pode estar relacionado com a decomposição de pequenas frações da amostra, isto é, material biodegradável com pequenas cadeias moleculares, combustão de compostos orgânicos termolábeis como carboidratos e lipídeos, compostos semivoláteis (160-350 °C) e decomposição de proteínas, a

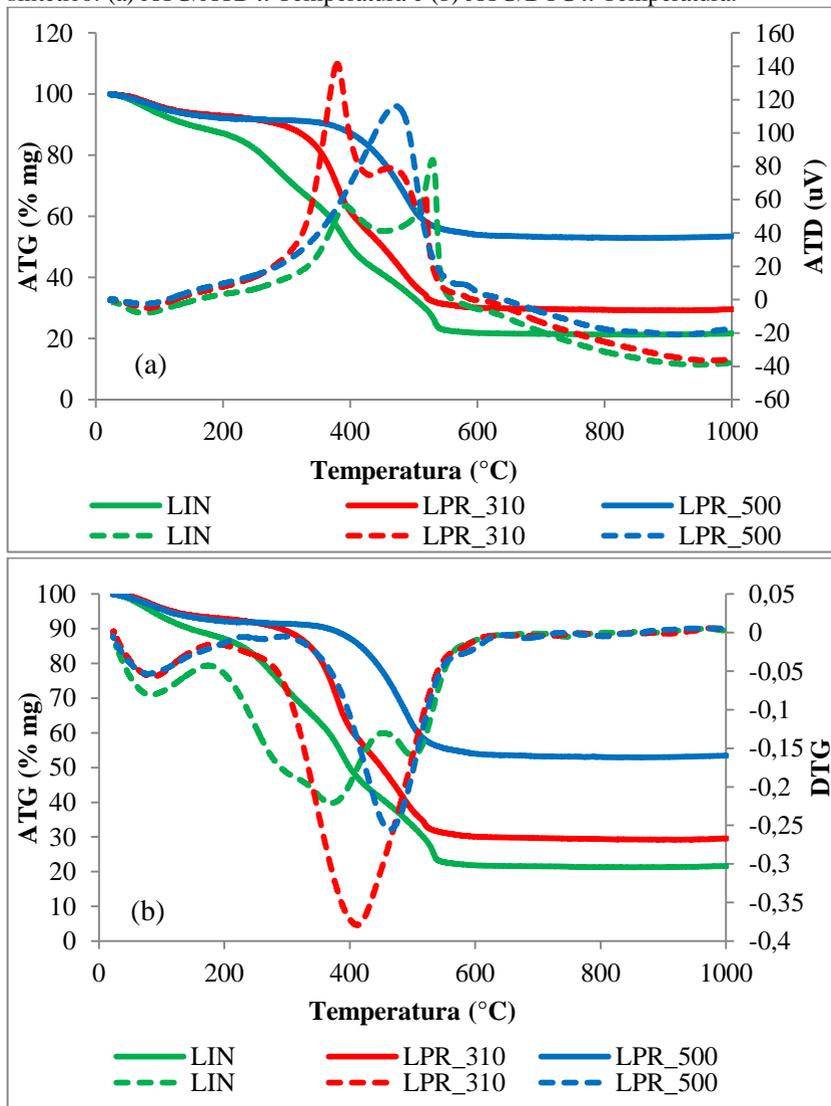
qual ocorre acima de 400 °C (BORGES et al., 2008; FRANCIOSO et al., 2010; CAO et al., 2011; MENDONÇA et al., 2015; CHEN et al., 2016). Esse evento também pode estar relacionado à formação de hidrocarbonetos aromáticos como os BTEX e HPAs (MIRANDA et al., 1999). Para a amostra LPR\_500 pôde-se observar o desaparecimento dos eventos entre 160-425 °C e para o LPR\_310 esse evento foi menos acentuado, demonstrando que houve o arraste desses compostos com a pirólise. A variação máxima de perda de massa com o tempo ocorreu em torno de 380 °C, sendo que a perda de massa total até 425 °C foi de 55% para o LIN e de 44% para o LPR\_310.

O terceiro evento exotérmico (entre 425-600 °C) pode estar relacionado com a decomposição de uma fração intermediária, relacionada com polímeros orgânicos produzidos durante a estabilização (oxidação bioquímica) do lodo, a decomposição de polímeros originados a partir do lodo têxtil (350-450/500 °C) e a combustão de compostos orgânicos refratários como anéis aromáticos e proteínas (400-550 °C). Entre 500-660 °C também ocorre a decomposição de pequenas frações do material de baixa biodegradabilidade como a celulose (BORGES et al., 2008; FRANCIOSO et al., 2010; MENDONÇA et al., 2015). Os eventos entre 425-600 °C continuaram presentes e bem evidentes na amostra LPR\_310 e LPR\_500. Na amostra LPR\_500 esse pico foi deslocado um pouco para a esquerda, provavelmente devido à difusão e condensação desses compostos sobre a superfície do sólido carbonoso durante a pirólise o que fez com que, ao realizar o ensaio de ATG, esses compostos volatilizassem com mais facilidade. Dessa forma, pode-se afirmar que os compostos de baixa biodegradabilidade permanecem presos à matriz carbonosa após a pirólise. A variação máxima de perda de massa com o tempo ocorreu em torno de 450 °C para o LIN, 523 °C para o LPR\_310 e 455 °C para o LPR\_500. A perda de massa total até 600 °C foi de 78% para o LIN, 70% para o LPR\_310 e de 46% para o LPR\_500.

A partir de 600 °C praticamente não há mais perda de massa, o que demonstra que todas as reações de combustão e reações de decomposição ocorrem em temperaturas inferiores a 600 °C. A perda de massa entre as temperaturas de 600-800 °C é causada pela decomposição de materiais inorgânicos e a oxidação das cinzas (BORGES et al., 2008; MENDONÇA et al., 2015; CHEN et al., 2016). A perda de massa total até 800 °C foi de 79% para o LIN, 71% para o LPR\_310 e de 47% para o LPR\_500. A massa de cinzas restante após o processo de combustão foi de 21,30% para o LIN, 29,42% para o

LPR\_310 e de 53,05% para o LPR\_500. Essas massas diferenciam muito pouco das encontradas na análise de cinzas.

Figura 26 – Análise termogravimétrica do lodo *in natura* (LIN) e dos pirolisados a 310 (LPR\_310) e a 500 °C (LPR\_500) sob atmosfera de ar sintético: (a) ATG/ATD x Temperatura e (b) ATG/DTG x Temperatura.



\*Linhas pontilhadas – curva da ATD/DTG; linha contínua – curva da ATG.

Para o processo de pirólise recomenda-se o uso de uma temperatura acima da máxima de decomposição sugerida na ATG, para garantir a completa decomposição, de maneira que só restem materiais inertes no resíduo. Usando-se uma temperatura menor, corre-se o risco de gerar carvão no resíduo sólido, obtendo-se, conseqüentemente, menor rendimento em bio-óleo (ALMEIDA, 2008).

Na atmosfera de nitrogênio (pirólise), pôde-se verificar que o material *in natura* apresentou três eventos: o primeiro até 190 °C (endotérmico), com 10,7% de perda de massa; o segundo entre 190 – 525 °C (exotérmico), com 50,74% de perda de massa; e o terceiro entre 525 – 800 °C (endotérmico), com 16,21% de perda de massa. A amostra LPR\_310 apresentou três eventos de perda de massa endotérmicos: o primeiro até 190 °C, com 6,69% de perda de massa; o segundo entre 225 – 585 °C, com 42,96% de perda de massa; e o terceiro entre 850 – 1000 °C, com 5,97% de perda de massa. A amostra LPR\_500 também apresentou três eventos de perda de massa endotérmicos: o primeiro até 190 °C, com 7,90% de perda de massa; o segundo entre 365 – 740 °C, com 12,24% de perda de massa; e o terceiro entre 850 – 1000 °C, com 9,13% de perda de massa. A massa de cinzas restante após o processo de pirólise foi de 22,28% para o LIN, 37,42% para o LPR\_310 e de 64,37% para o LPR\_500. A variação de perda de massa em função do tempo apresenta pontos de descontinuidades na curva DTG indicando que reações diferentes estão ocorrendo no intervalo de temperatura de cada evento.

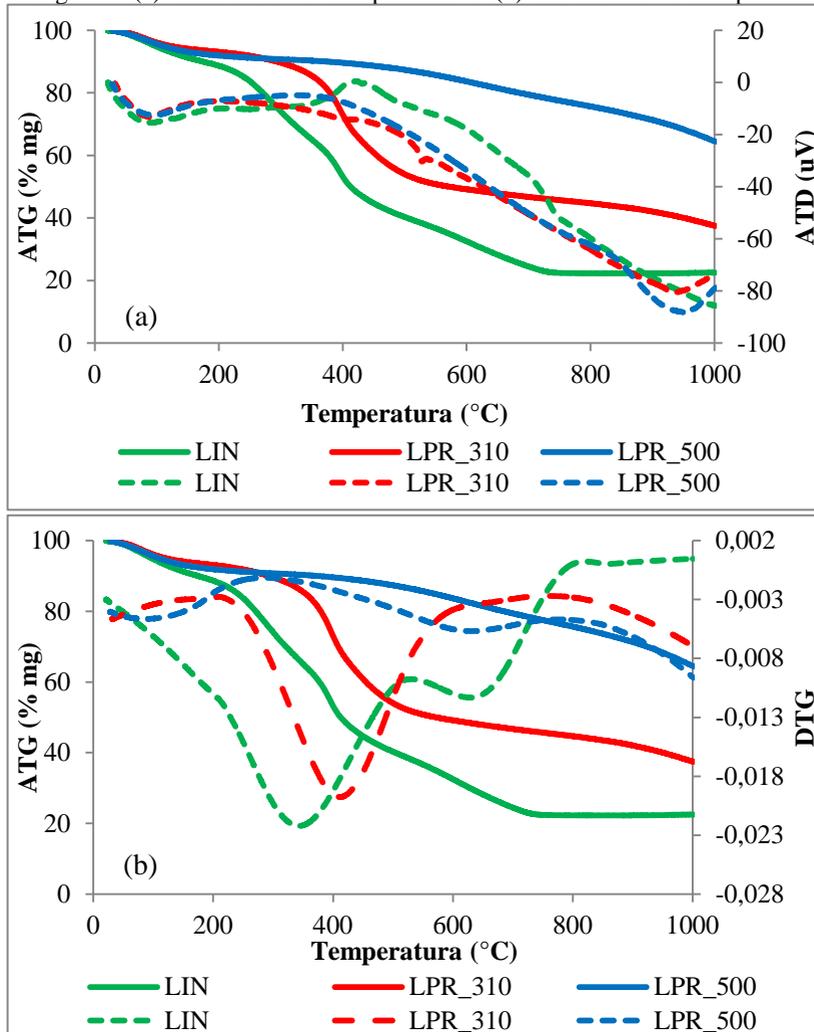
O primeiro evento (até 190 °C) está associado à evaporação de água, volatilização de compostos voláteis e decomposição do hidróxido de alumínio. A máxima variação de massa nesse evento ocorre em torno de 70 °C.

O segundo evento (até ~550 °C) pode estar associado à decomposição de polímeros orgânicos produzidos durante a estabilização do lodo, a decomposição de polímeros originados a partir do lodo têxtil, formação de hidrocarbonetos aromáticos e a combustão de compostos orgânicos refratários (MIRANDA et al., 1999; MENDONÇA et al., 2015). A máxima variação de massa para a amostra LIN ocorre em torno de 322 °C.

O terceiro evento (até 800 °C) pode estar associado à degradação de compostos como a lignina e a celulose (BORGES et al., 2008; MENDONÇA et al., 2015). Na curva da DTG é possível perceber que esse pico aparece deslocado para a esquerda nas amostras dos pirolisados (LPR\_310 e LPR\_500). Para a amostra LPR\_500, esse pico é bem menos acentuado, o que mostra que uma parte desses compostos

foram volatilizados com o processo de pirólise, formando a fração líquida e gases. A máxima variação de massa para as amostras ocorre em torno de 628 °C para o LIN; 400 °C para o LPR\_310; e 600 °C para o LPR\_500.

Figura 27 – Análise termogravimétrica do lodo *in natura* (LIN) e dos pirolisados a 310 (LPR\_310) e a 500 °C (LPR\_500) sob atmosfera de nitrogênio: (a) ATG/ATD x Temperatura e (b) ATG/DTG x Temperatura.



\*Linhas pontilhadas – curva da ATD/DTG; linha contínua – curva da ATG.

O quarto evento (até 1000 °C) pode estar relacionado à decomposição de materiais inorgânicos e à oxidação das cinzas (BORGES et al., 2008; MENDONÇA et al., 2015; CHEN et al., 2016). A máxima variação de massa para as amostras LPR\_310 e LPR\_500 ocorre em torno de 915 °C.

A perda de massa, que está apresentada na Tabela 6, para temperaturas inferiores a 300 °C é bastante semelhante para o processo de combustão e pirólise, o que sugere que a mesma quantidade de compostos seja perdida para os dois processos. Acima dessa temperatura os dois processos se diferenciam quanto às quantidades de compostos perdidos nas diferentes faixas de temperatura.

Entre 300-600 °C houve maior perda de massa, ou seja, degradação de compostos, na atmosfera de ar sintético. Já entre 600-1000 °C ocorreu o inverso, ou seja, houve maior perda de massa na atmosfera inerte. Isso pode significar que materiais orgânicos e inorgânicos refratários que haviam sido decompostos em temperaturas mais baixas na presença de O<sub>2</sub> só serão decompostos a temperaturas mais elevadas quando na ausência de O<sub>2</sub>.

Os resultados de perda de massa total da ATG em atmosfera de nitrogênio nas temperaturas de pirólise escolhidas nesse trabalho foram de: 27,90% para pirólise a 310 °C e 59,15% para pirólise a 500 °C. Os resultados foram compatíveis com os encontrados no balanço de massa do sistema.

Tabela 6 – Perda de massa (ATG), em diferentes faixas de temperatura, para as amostras sólidas.

Temperatura (°C)	Atmosfera de ar sintético			Atmosfera de nitrogênio		
	LIN (%)	LPR_310 (%)	LPR_500 (%)	LIN (%)	LPR_310 (%)	LPR_500 (%)
22-100	6,50	4,05	4,40	5,22	3,96	4,35
100-200	6,38	3,08	3,43	5,55	2,94	3,74
200-300	14,75	3,55	0,72	14,61	3,44	1,14
300-400	22,45	27,75	4,19	20,84	16,67	1,16
400-500	16,73	23,93	24,96	12,93	18,95	2,23
500-600	11,36	7,56	8,32	7,76	4,86	3,72
600-700	0,26	0,40	0,74	8,06	2,45	4,27
700-800	0,26	0,27	0,18	2,18	2,03	3,70
800-900	0,016	0,17	0,046	0,0004	2,66	4,34
900-1000	0,30	0,30	0,43	0,0039	4,62	6,96

LIN – lodo *in natura*; LPR\_310 – lodo pirolisado a 310 °C; LPR\_500 – Lodo pirolisado a 500 °C.

### Análise de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier

O resíduo têxtil é constituído por álcalis, carboidratos, proteínas, além de corantes contendo metais pesados (ANDRADE et al., 1997). Os grupos funcionais presentes nesses compostos orgânicos são ácidos carboxílicos, carbonila, amida, amina, metil e aromáticos. Com a decomposição termoquímica primária, a instabilidade da ligação C=O das macromoléculas da matéria orgânica começam a quebrar gerando CO e CO<sub>2</sub>. Posteriormente, as ligações C-C e C-H são rompidas para formar radicais livres, os quais são mais tarde recombinados em compostos moleculares menores. Em geral, a clivagem de alcanos, os quais contêm mais átomos de carbono, irão formar novos tipos de alcanos (fragmentos curtos de alcanos e fragmentos longos de alcenos). Outras ligações também começam a romper e gerar mais radicais livres, os quais induzem a polimerização e as reações de ciclização. Dessa maneira, os produtos primários da pirólise são o sólido, pequenas moléculas de gases (CO e CO<sub>2</sub>), e macromoléculas voláteis e condensáveis. Com o aumento da temperatura, as reações secundárias de quebra do alcatrão e mudanças como descarboxilação, descarbonilação, desidrogenação, ciclização, aromatização e polimerização contribuem para as reações de pirólise. Ao final, os vapores leves passam por uma série de reações e são quebrados para formar H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos (CHEN et al., 2016).

O FTIR foi realizado para os lodos *in natura* e pirolisados, como mostra a Figura 28. Esse ensaio é utilizado para determinar os principais grupos funcionais presentes na estrutura desses materiais.

A banda larga de absorção entre 3000 e 3600 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento O-H de grupos hidroxílicos de fenol, álcool e grupos carboxílicos, estando também presente nessa banda a umidade da amostra e o estiramento N-H de grupos aminas e amidas (GASCO et al., 2007; SONAI, 2012). As bandas entre 3000 e 2914 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas a estiramentos assimétricos de ligações C-H de grupos metil e metilenos e hidrocarbonetos alifáticos (SILVERSTEIN et al., 2005). Pôde-se notar que, para o lodo pirolisado a 500 °C, essas bandas desapareceram, pois as ligações C-H podem ser facilmente quebradas em uma temperatura relativamente baixa, gerando gases contendo hidrocarbonetos, como CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (ZHANG et al., 2010).

Os picos de absorção identificados entre 1740 e 1620 cm<sup>-1</sup> correspondem ao estiramento C=O. Essa banda fica menor para os lodos

pirolisados, uma vez que essas ligações são rompidas durante a pirólise (SONAI, 2012). As bandas presentes na região entre 940-1190  $\text{cm}^{-1}$  são típicas de resíduos devido ao estiramento C-O de polissacarídeos e Si-O de silicatos. A banda larga em 1655 e 1540  $\text{cm}^{-1}$  são originadas das proteínas (amida I e amida II, respectivamente), as quais são responsáveis pela alta quantidade de nitrogênio nas amostras. A decomposição dos compostos proteicos ocorre acima de 400 °C, o que explica a redução dessas bandas nos pirolisados (CAO et al., 2011).

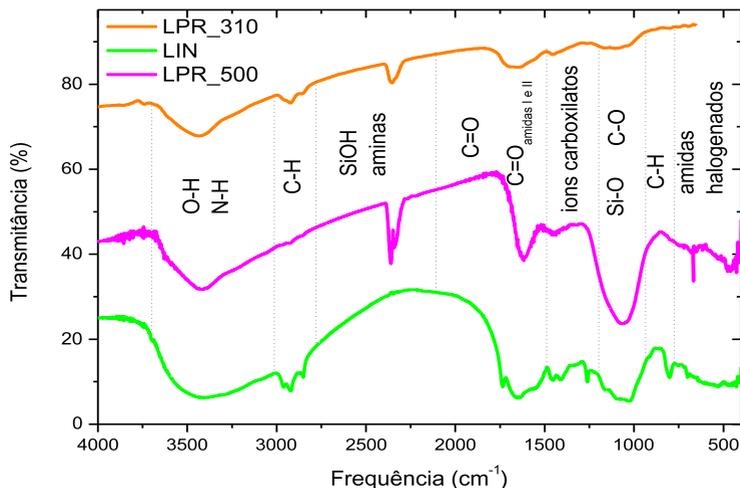
A banda em 801  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada à deformação angular C-H fora do plano de hidrocarbonetos monoaromáticos, desapareceu nas amostras pirolisadas. Entretanto, as deformações no plano, que são encontradas na região de 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ , as vibrações do esqueleto dos hidrocarbonetos, envolvendo o estiramento C-C do anel, as quais absorvem nas regiões de 1600-1585  $\text{cm}^{-1}$  e 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$ , e o estiramento C-H dos aromáticos, que absorvem na região de 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ , continuaram presentes mesmo após a pirólise a 500 °C.

Após o processo de pirólise foi possível ver a formação da banda entre 2347-2350  $\text{cm}^{-1}$ , que pode estar relacionada ao grupamento SiOH, álcoois e sais de aminas primárias; e a formação da banda em 670  $\text{cm}^{-1}$  a qual pode estar relacionada a amidas primárias e compostos halogenados (SILVERSTEIN et al., 2005).

Outras bandas que foram vistas são: íons carboxilatos entre 1600 e 1590  $\text{cm}^{-1}$  e em torno de 1400  $\text{cm}^{-1}$ ; e deformações angulares de grupos C-O em torno de 1013 e 1095  $\text{cm}^{-1}$ , onde podem estar presentes compostos como éter, fenol, lactonas e ácidos carboxílicos (SONAI, 2012).

A presença de todos esses grupos funcionais indicou que há compostos como álcoois, amidas, aminas, ácidos carboxílicos, compostos com silício, aldeídos, entre outros. De acordo com a Figura 28, pode-se notar que boa parte dos grupos desapareceu com o processo de pirólise, os quais podem ter sido retidos no óleo pirolítico.

Figura 28 – Espectrograma do lodo *in natura* (LIN) e dos lodos pirolisados a 310 °C (LPR\_310) e a 500 °C (LPR\_500).



#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DO ÓLEO PIROLÍTICO

A caracterização das frações do óleo foi feita por meio das análises de solubilidade, resíduo seco, cinzas, pH, análise de metais, FTIR, análise termogravimétrica, análise elementar, massa específica, viscosidade, índice de acidez e análises cromatográficas.

Para testar as possíveis aplicações do óleo foram realizados ensaios de poder calorífico, teste de Bikerman (quebrador de espumas) e análise de CMI (antibacteriano).

As frações do óleo pirolítico foram nomeadas como: FA\_310 que corresponde à fração aquosa obtida a 310 °C; OL\_500 que corresponde à mistura da fração aquosa com o bio-óleo obtido a 500 °C; AL\_500 que corresponde ao alcatrão formado a 500 °C e que fica preso nas vidrarias; FA\_500 que corresponde à fração aquosa obtida a 500 °C; e BO\_500 que corresponde à fração do bio-óleo obtida a 500 °C.

### Solubilidade

Na Tabela 7 são apresentados os resultados das frações FA\_310 e OL\_500 submetidos ao ensaio de solubilidade.

Ambas as frações apresentaram caráter polar, sendo completamente dissolvidas em metanol, sem formação de fases. Esse comportamento provavelmente é devido à alta quantidade de água presente na amostra.

Uma pequena fração dos componentes também foi extraída com os solventes diclorometano e hexano. Para esses solventes houve a separação de fases no funil de separação.

Na literatura, foram encontrados estudos que demonstraram esse mesmo padrão para os bio-óleos provenientes de diversas biomassas. Os solventes mais utilizados para a análise do óleo pirolítico foram os de caráter fracamente polar e polar, como o diclorometano (DOMÍNGUEZ et al., 2005), o isopropanol (AYLLÓN et al., 2006; FONTS et al., 2009) e o metanol (POKORNA et al., 2009; BERTERO et al., 2014; HUANG et al., 2014).

A diferença de solubilidade de cada fase permite a separação dos compostos com o uso de solventes de diferentes polaridades nas colunas de cromatografia líquida preparativa.

Tabela 7 – Teste de solubilidade das frações do óleo pirolítico.

Fração	Solventes		
	Polar	Fracamente polar	Apolar
	Metanol (g de óleo.L <sup>-1</sup> )	Diclorometano (g de óleo.L <sup>-1</sup> )	Hexano (g de óleo.L <sup>-1</sup> )
FA_310	112	30	13
OL_500	488	69	52

FA\_310 – fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C; OL\_500 – mistura do bio-óleo com a fração aquosa (pirólise a 500 °C).

### Resíduo seco, cinzas e pH

Na Tabela 8 são exibidos os resultados de resíduo seco, teor de cinzas e pH feitos para as frações FA\_310 e OL\_500. Como esperado, houve uma maior concentração de sólidos secos quando a pirólise foi realizada a 500 °C, pois nessa temperatura há maior extração de compostos com o craqueamento térmico do lodo *in natura*.

O teor de cinzas (sólidos fixos) foi igual para as amostras FA\_310 e OL\_500, o que mostra que o arraste de materiais inorgânicos

ocorre até 310 °C. Outro fator que pode ter contribuído para esse resultado foi que havia uma pequena fração de alcatrão nas amostras, que condensou e não foi retirada antes do ensaio de resíduo seco e cinzas.

O arraste de partículas sólidas e sais de metais alcalinos durante o processo contribuem para que ocorram reações secundárias durante o armazenamento, como a polimerização e a policondensação (CHURIN, 1991; AGBLEVOR; BESLER, 1996; JUNIOR, 2009; RUNNEBAUM et al., 2012).

O pH de ambas as amostras de óleo pirolítico foi alcalino, assim como o pH do lodo pirolisado. A quantidade de compostos alcalinos utilizados na fabricação de têxteis pode ser a causa dessa característica. Esse resultado também foi encontrado nos trabalhos de: Mocelin (2007) e Samanya et al. (2011), que analisaram o óleo pirolítico de lodo de esgoto sanitário; e Samanya et al. (2012) que analisaram o óleo pirolítico de lodo de esgoto sanitário misturado com 40% de colza.

Tabela 8 – Teor de sólidos e cinzas das frações líquidas do óleo pirolítico.

Amostra	Resíduo seco (mg sólidos secos.mL <sup>-1</sup> )	Cinzas (mg sólidos fixos.mL <sup>-1</sup> )	pH
FA_310	28 ± 1	0,21 ± 0,01	8,83 ± 0,02
OL_500	111 ± 3	0,225 ± 0,005	8,77 ± 0,01

FA\_310 – fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C; OL\_500 – mistura do bio-óleo com a fração aquosa (pirólise a 500 °C).

Na Tabela 9 estão apresentados os valores de umidade e cinzas da amostra AL\_500. Devido à alta viscosidade do alcatrão, o ensaio foi realizado da mesma maneira que o dos sólidos. A umidade dessa fração foi alta (47%) e o seu teor de cinzas foi de 0,37%.

Tabela 9 – Teor de umidade em base seca e cinzas do alcatrão.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)
AL_500	47 ± 5	0,37 ± 0,03

AL\_500 – alcatrão preso às vidrarias na pirólise a 500 °C.

### Análise de metais

A análise de metais (Tabela 10) mostrou que concentrações dos metais Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn, Cd, Pb e Ni nas frações do óleo pirolítico ficaram abaixo das curvas de calibração, não sendo identificados. Já quanto ao teor de silício, foi identificada uma

quantidade de  $108,43 \text{ mg.L}^{-1}$  na amostra FA\_310 e de  $204,58 \text{ mg.L}^{-1}$  na amostra OL\_500, ou seja, a amostra OL\_500 apresentou o dobro da quantidade de silício presente na amostra FA\_310. Dessa forma, pode-se afirmar que, com o aumento da temperatura da pirólise, há um maior arraste de silício para a fração líquida. A presença de silício no bio-óleo pode ser explicada devido aos produtos utilizados na indústria têxtil, como os silicones e os sais de silício.

Tabela 10 – Análise de metais, por absorção atômica, das frações do óleo pirolítico.

Metais ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	FA_310	OL_500	AL_500
Al	<1,5	<1,5	< 1,5
Ca	< 0,3	<0,3	<0,3
Cr	< 0,1	<0,1	<0,1
Cu	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Fe	< 0,06	<0,06	<0,06
K	< 0,04	<0,04	<0,04
Mg	< 0,07	<0,07	<0,07
Na	< 0,8	<0,8	<0,8
Zn	< 0,04	<0,04	<0,04
Cd	< 0,05	<0,05	<0,05
Pb	< 0,1	< 0, 1	< 0, 1
Ni	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Si	108,43	204,58	-

FA\_310 – fração aquosa obtida com pirólise a  $310 \text{ }^\circ\text{C}$ ; OL\_500 – mistura do bio-óleo com a fração aquosa (pirólise a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ); AL\_500 – alcatrão preso às vidrarias na pirólise a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Agblevor e Besler (1996) encontraram os metais potássio, sódio e cálcio, o semimetal silício e os ametais fósforo e cloro nas amostras de bio-óleo derivados do painço-amarelo. Os autores atribuíram a presença desses elementos ao arraste de partículas do sólido para a fração líquida, durante o processo de pirólise.

Na análise das frações por cromatografia gasosa foi possível observar a formação de compostos com o semimetal silício, entretanto esses elementos não foram quantificados. Também foram identificados compostos com os elementos ametais fósforo, enxofre, cloro e flúor.

### Análise de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier

Na Figura 29 são mostrados os espectrogramas das amostras FA\_310, OL\_500 e AL\_500 obtidas com a análise de FTIR. Os espectrogramas das três amostras foram similares.

Comparando-se as imagens de FTIR das frações líquidas com o sólido que lhes deu origem pôde-se perceber que: houve o desaparecimento da banda na região de  $3010-2800\text{ cm}^{-1}$  do sólido *in natura* que passou a aparecer nas frações líquidas; a banda na região de  $2415-2254\text{ cm}^{-1}$  passou a aparecer nos sólidos pirolisados e também nas frações aquosas; e as bandas nas regiões entre  $3750-3160\text{ cm}^{-1}$  e  $1810-590\text{ cm}^{-1}$  passaram a ser menos intensas (ou até mesmo desaparecer alguns picos) nos sólidos pirolisados, sendo que, nas frações líquidas, essas regiões apresentaram bandas largas ( $3410\text{ cm}^{-1}$ ) ou uma grande quantidade de picos ( $1810-590\text{ cm}^{-1}$ ). Essas similaridades demonstram que muitos dos compostos presentes no sólido que absorvem nessas regiões volatilizaram formando a fração líquida.

A banda larga entre  $3750$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  corresponde às ligações: estiramento O-H de grupos hidroxila de fenóis, álcoois e grupos carboxil; estiramento N-H de aminas primárias e secundárias e de amidas; e estiramento C-H de aromáticos, heteroaromáticos (piridinas, pirazinas, pirróis, furanos e tiofenos), alcinos e alcenos (SILVERSTEIN et al., 2005; FONTS et al., 2009). Essa banda foi maior para as amostras FA\_310 e OL\_500.

Os compostos heteroaromáticos como as piridinas, pirazinas, pirróis, furanos e tiofenos apresentam bandas com estiramento C-H na região de  $3077-3003\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento N-H na região de  $3500-3220\text{ cm}^{-1}$ ; e vibração do estiramento de anéis na região entre  $1600-1300\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN et al., 2005).

A banda entre  $3000$  e  $2840\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração do estiramento C-H de grupos metil e metilenos (SILVERSTEIN et al., 2005). Essa banda é mais acentuada na amostra AL\_500.

Os grupos hidroxila “livres” dos álcoois e fenóis absorvem na região de  $3700-3584\text{ cm}^{-1}$ . A vibração do estiramento C-O desses compostos produz uma banda na região de  $1260-1000\text{ cm}^{-1}$ , e a deformação angular O-H no plano de álcoois primários, secundários e terciários aparece na região de  $1420-1330\text{ cm}^{-1}$ . O espectro dos álcoois e fenóis feitos no estado líquido mostram também uma ampla banda de absorção na região de  $769-650\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação angular O-H fora do plano (SILVERSTEIN et al., 2005).

A vibração dos compostos com silício inclui o estiramento Si-H em  $2200\text{ cm}^{-1}$  e a deformação Si-H em  $800\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ . A vibração do estiramento OH do grupo SiOH absorve na mesma região dos álcoois,  $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , e a banda de Si-O absorve na região de  $830\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN et al., 2005).

Os compostos orgânicos sulfurados apresentam o estiramento das ligações S-H na região de  $2600\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento S-H tem uma banda fraca e pode não ser detectado no espectro de soluções diluídas. A vibração do estiramento C-S absorve na região  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento S-S de dissulfetos na região de  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN et al., 2005).

O estiramento N-H de amins primárias e amidas apresenta duas bandas de absorção fracas: uma na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  e a outra próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas representam os estiramentos N-H assimétricos “livres” e simétricos. As amins secundárias apresentam uma única banda fraca na região de  $3350\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$ . A deformação N-H das amins primárias é observada na região de  $1650\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda tem intensidade média a forte e é movida para frequências mais altas quando o composto está associado. As amostras líquidas de amins primárias e secundárias apresentam ampla absorção na região de  $909\text{-}666\text{ cm}^{-1}$  devido à ligação NH do tipo “wagging”. Já as amins aromáticas têm uma forte banda de absorção na região de  $1360\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento C-N (SILVERSTEIN et al., 2005). Em frequências menores (perto de  $2300\text{ cm}^{-1}$ ), houve uma pequena banda que apareceu nas amostras FA\_310 e OL\_500 e que pode ser atribuída ao estiramento do grupo C-N (FONTS et al., 2009).

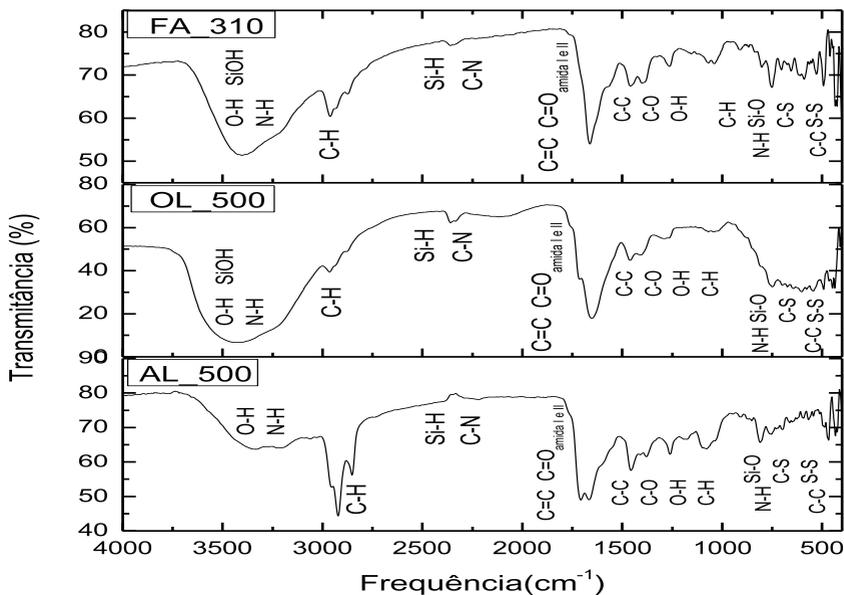
As bandas dos hidrocarbonetos aromáticos mononucleares ocorrem em frequências baixas, entre  $900$  e  $675\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas fortes de absorção resultam da deformação fora do plano das ligações C-H do anel. As deformações no plano são encontradas na região de  $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  e as vibrações do esqueleto, envolvendo o estiramento C-C do anel, absorvem nas regiões de  $1600\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ . As bandas do estiramento C-H dos aromáticos estão na região de  $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . A banda de absorção que aparece com frequência no espectro de benzenos substituídos próxima a  $600\text{-}420\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação fora do plano C-C do anel (SILVERSTEIN et al., 2005).

As bandas de estiramento C-H e as vibrações do esqueleto de compostos aromáticos polinucleares absorvem na mesma região dos compostos aromáticos mononucleares. A região de absorção mais característica dos polinucleares é a da deformação C-H fora do plano em

900-675  $\text{cm}^{-1}$ , a qual pode ser correlacionada com o número de átomos de hidrogênio adjacentes no anel (SILVERSTEIN et al., 2005).

O lodo têxtil consiste basicamente dos constituintes das bactérias (ácidos nucleicos, proteínas, carboidratos e lipídeos) e os seus produtos de decomposição; e dos materiais orgânicos não digeridos (como a celulose, EDTA, corantes) e materiais inorgânicos provenientes do processo têxtil. Essa composição foi observada no espectro de FTIR das amostras sólidas e líquidas, com a aparição dos seguintes grupos funcionais: álcoois; amida; amina; compostos alifáticos, aromáticos e poliaromáticos; grupos metil e metileno; e grupos contendo enxofre e silício.

Figura 29 – Espectro FTIR das frações do óleo pirolítico.



### Análise termogravimétrica

Nas Figuras 30, 31 e 32 foram apresentados os resultados de ATG/ATD *versus* Temperatura e ATG/DTG *versus* Temperatura das amostras FA\_310, FA\_500 e BO\_500, respectivamente.

A amostra FA\_310 apresentou somente um pico endotérmico, entre 22 a 159 °C, onde a máxima variação de massa ocorreu em 107 °C. A perda de massa nesse evento foi de 99,15%. Esse evento está relacionado à vaporização das classes de compostos encontrados na análise cromatográfica da amostra FA\_310: compostos contendo silício, hidrocarbonetos aromáticos, compostos nitrogenados, ésteres, compostos com diversos grupos funcionais, álcoois, compostos com enxofre, alcanos, cicloalcanos, cetonas e esteroides. A perda de massa foi observada até 290 °C, não restando cinzas.

A amostra FA\_500 apresentou dois eventos endotérmicos. O primeiro pico ocorreu entre 21-154 °C, onde a máxima variação de massa ocorreu em 97 °C, sendo a perda de massa nesse evento de 88,20%. A maior perda de massa foi observada até 250 °C, sendo de 95,34%. O segundo evento ocorreu entre 620-759 °C, com uma perda de massa de 0,54%. A quantidade de cinzas encontrada nessa amostra foi de 3,18%.

A amostra BO\_500 apresentou três eventos endotérmicos. O primeiro pico ocorreu entre 23-400 °C, onde a máxima variação de massa ocorreu em 167 °C e a perda de massa foi de 95,52%. O segundo evento ocorreu entre 400-623 °C, com uma perda de massa de 0,024%. Já o terceiro evento ocorreu entre 623-876 °C, com uma perda de massa de 0,07%. A quantidade de cinzas encontrada nessa amostra foi de 4,38%.

A perda de massa até 300 °C nas amostras líquidas FA\_500 e BO\_500 estão relacionadas com as seguintes classes identificadas por cromatografia gasosa: compostos contendo silício, hidrocarbonetos aromáticos, compostos nitrogenados, ésteres, compostos com diversos grupos funcionais, álcoois, carbamatos, alcanos, cicloalcanos, cetonas, compostos fenólicos, ácidos carboxílicos, organofosforados, açúcares e esteroides.

Os outros eventos observados podem estar relacionados a compostos orgânicos refratários, polímeros orgânicos e materiais inorgânicos que podem ter sido arrastados das cinzas para a fração líquida (BORGES et al., 2008; MENDONÇA et al., 2015).

Os hidrocarbonetos, em processos realizados em altas temperaturas, têm a seguinte ordem de estabilidade térmica: parafinas<isoparafinas<naftênicos<olefinas<aromáticos. Em baixas temperaturas, essa ordem inverte. Por esse motivo, os compostos aromáticos têm maior estabilidade e tendem a ser formados em maiores quantidades ao aumentar a temperatura de pirólise, enquanto que as parafinas têm menor estabilidade e tendem a sofrer quebras nas

moléculas e rearranjos ao aumentar a temperatura. Já em temperaturas mais baixas de pirólise, as parafinas e naftênicos tendem a ser mais estáveis.

O tempo de residência também influencia na estabilidade térmica dos hidrocarbonetos. Tempos de residência curtos são requeridos para o alto rendimento de olefinas. Em contraste, tempos de residência mais longos tendem a formar aromáticos, como os BTEX (MOREIRA, 2006).

Figura 30 – Análise termogravimétrica, em atmosfera de nitrogênio, da fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C (FA\_310): (a) ATG/ATD x Temperatura e (b) ATG/DTG x Temperatura.

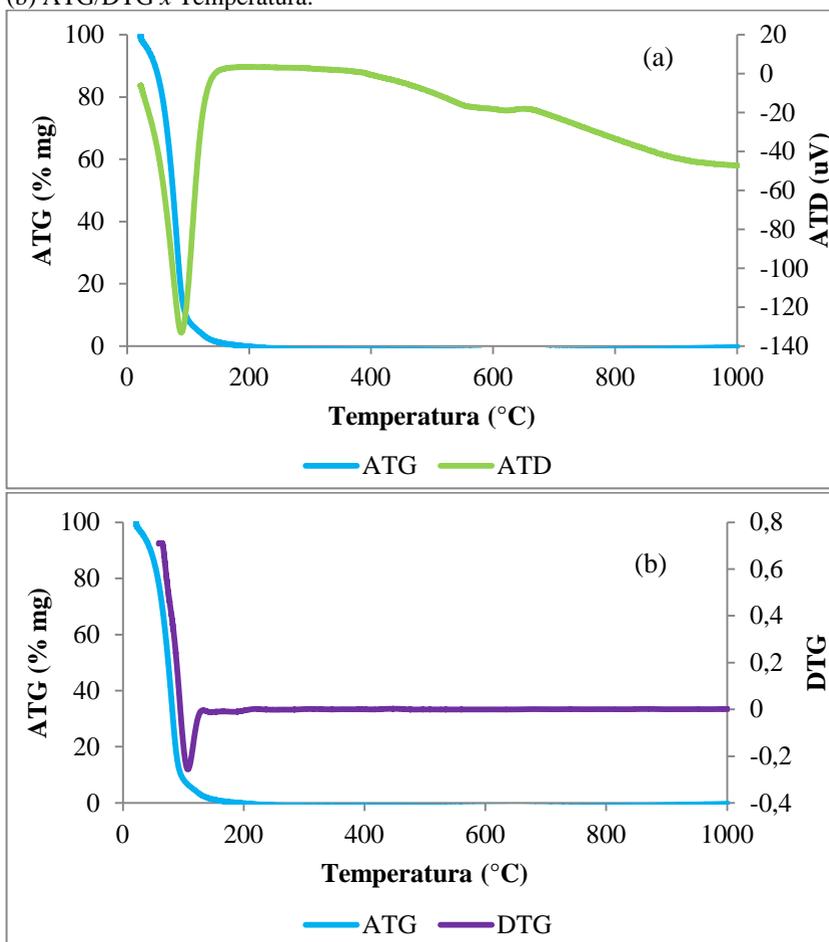


Figura 31 – Análise termogravimétrica, em atmosfera de nitrogênio, da fração aquosa obtida com pirólise a 500 °C (FA\_500): (a) ATG/ATD  $\times$  Temperatura e (b) ATG/DTG  $\times$  Temperatura.

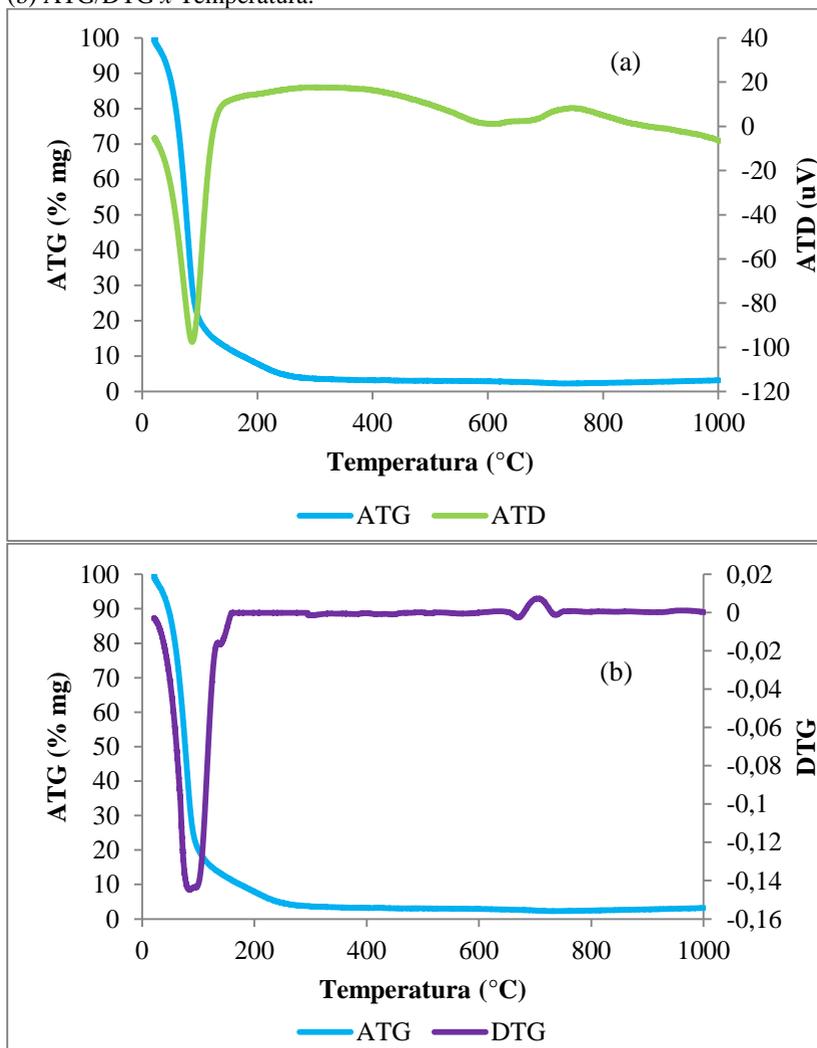
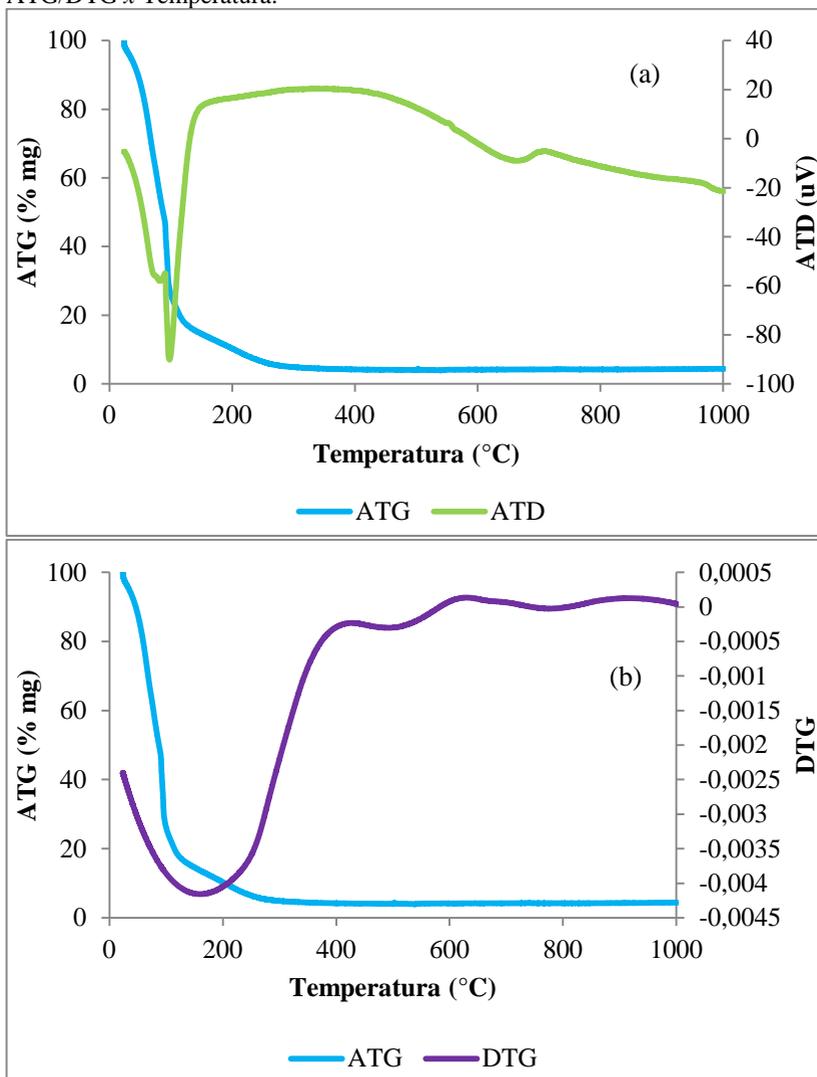


Figura 32 – Análise termogravimétrica, em atmosfera de nitrogênio, do bio-óleo obtido com pirólise a 500 °C (BO\_500): (a) ATG/ATD x Temperatura e (b) ATG/DTG x Temperatura.



### 4.3.1 Determinação dos compostos do óleo pirolítico por cromatografia gasosa

Os critérios adotados para considerar um composto detectado foram: similaridade mínima de 80% e uma inspeção manual da qualidade dos espectros de massas de cada composto comparando com os da biblioteca NIST08. A comparação de compostos por CG/EM é dita tentativa por não terem sido utilizados padrões cromatográficos que confirmem a identificação proposta. Essa similaridade, que é aparentemente baixa, pode ser justificada pelo valor de massa molecular mínima, selecionado no método de processamento das amostras. Normalmente, se utiliza um número inicial variando entre 35 e 45 Da, o que facilita a interpretação dos dados nos espectros de massas, pois elimina a presença de compostos com massas moleculares menores. No entanto, este fator impede que se obtenha uma similaridade de 100% porque a biblioteca apresenta espectros de massas com valores a partir de zero.

Outro fator que diminui a similaridade é o tipo de analisador de massas usado. Usualmente, as bibliotecas de espectros são construídas com base em sistemas quadrupolo (qMS). Os detectores de massa utilizados nesse trabalho foram o sistema de armadilha de íons (“*ion trap*”) e o sistema quadrupolo, para fins de comparação.

O processamento dos dados foi feito por cromatograma de íons totais (CIT), ou seja, pelos cromatogramas contendo todos os íons produzidos pelo espectrômetro de massas. Os cromatogramas forneceram informações de tempos de retenção, áreas dos picos e os compostos tentativamente identificados. Para a avaliação da área foi utilizada uma abordagem semiquantitativa, considerando apenas a diferença de área entre os picos (DOMÍNGUEZ et al., 2003; FONTS et al., 2009; LU et al., 2012; XIONG et al., 2013). Dessa forma, a soma de todas as áreas dos picos transferidos para o Excel foi considerada 100% da amostra e para cada pico foi calculada a área percentual relativa (área do pico dividida pela área total e multiplicada por 100).

Uma identificação mais detalhada dos compostos só pode ser realizada mediante o uso de padrões e/ou o auxílio de índices de retenção, os quais não foram utilizados neste trabalho. O objetivo foi otimizar a análise e identificar as classes químicas predominantes no bio-óleo e na fração aquosa.

#### 4.3.1.1 Determinação dos compostos por microextração em fase sólida (MEFS)

O óleo pirolítico gerado apresentou um odor forte, semelhante à fumaça. Por esse motivo, foi utilizada essa análise para verificar quais compostos são liberados no ar, para o devido tratamento de gases na unidade industrial.

As análises de MEFS foram realizadas após 7 dias e após 2 meses de armazenamento da mesma amostra, para identificar as diferenças com o tempo de armazenamento. Também foram analisadas as diferenças entre armazenar a amostra por 7 dias sob refrigeração e sob temperatura ambiente.

As amostras foram identificadas como OL500/FA310\_RF/TA\_7D/2M: OL500 é a mistura do bio-óleo e fração aquosa obtida com pirólise a 500 °C; FA310 é a fração líquida obtida com pirólise a 310 °C; RF refere-se ao modo em que foi armazenada a amostra, nesse caso, sob refrigeração; TA refere-se a amostras armazenadas à temperatura ambiente; 7D refere-se ao tempo de armazenamento das amostras sendo, nesse caso, de sete dias; e 2M refere-se a amostras armazenadas por 2 meses.

Os compostos que puderam ser identificados tiveram seus picos numerados nos cromatogramas, sendo a sua especificação feita nas tabelas – nome do composto, tempo de retenção e probabilidade.

Os cromatogramas obtidos com a análise de MEFS dos compostos da fração aquosa obtida a 310 °C ou da fração aquosa em contato com o bio-óleo (pirólise a 500 °C), armazenados por sete dias ou dois meses, em geladeira ou à temperatura ambiente, utilizando a fibra de poliacrilato para a adsorção da fase vapor em equilíbrio com o líquido, são apresentados nas Figuras 33 a 35. Na Tabela 11 foram identificados os compostos das amostras extraídas com a fibra de PA.

Figura 33 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de poliacrilato para extração dos compostos da amostra OL500 armazenada por: (a) 7 dias sob refrigeração e (b) 7 dias sob temperatura ambiente.

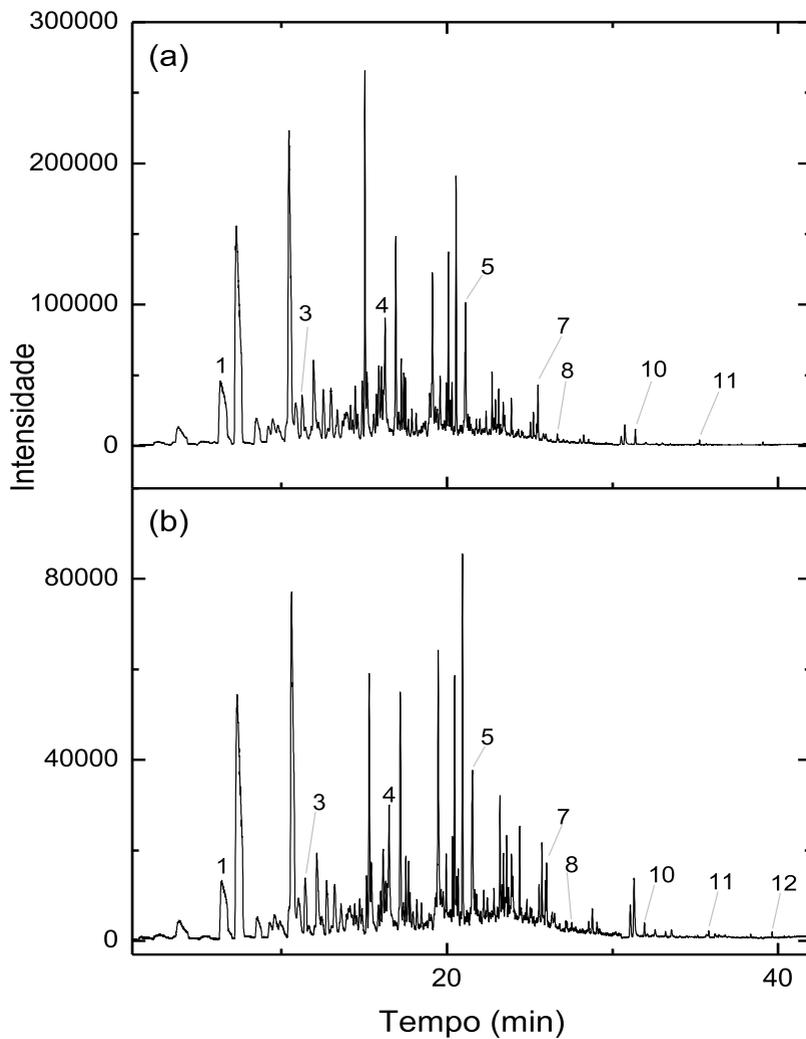


Figura 34 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de poliacrilato para extração dos compostos presentes na amostra FA310 armazenada por: (a) 7 dias sob refrigeração e (b) 7 dias sob temperatura ambiente.

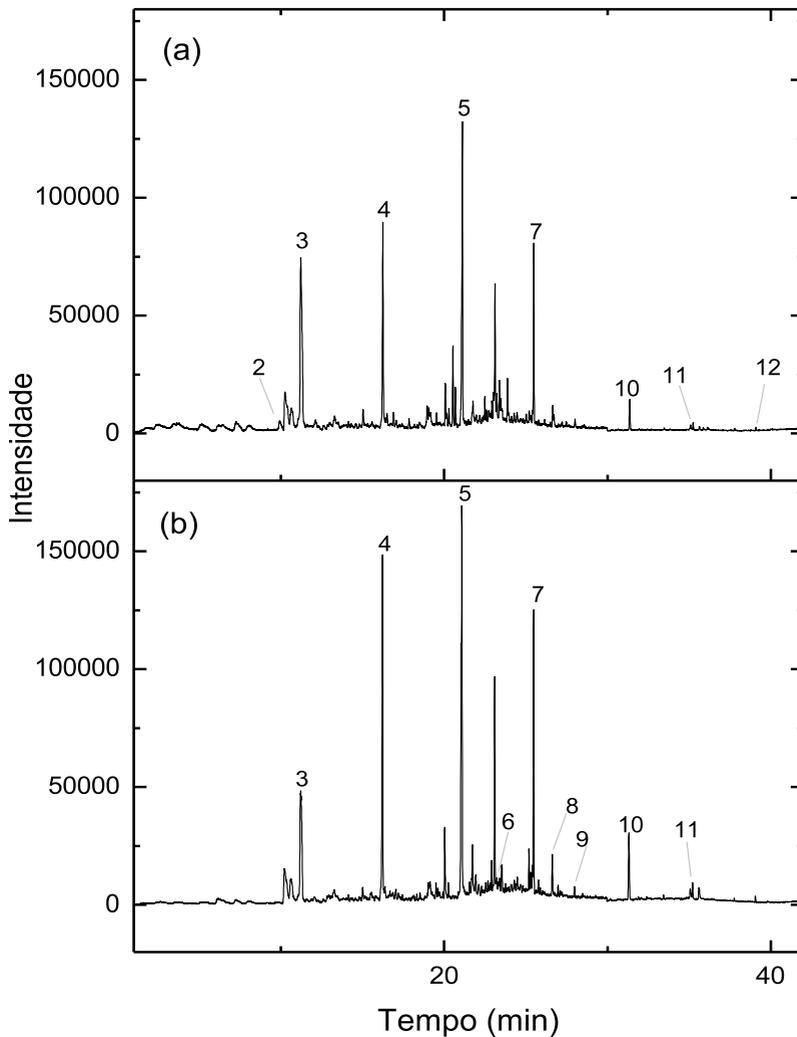


Figura 35 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de poliacrilato para extração dos compostos presentes nas amostras armazenadas por 2 meses sob refrigeração: (a) OL500 e (b) FA310.

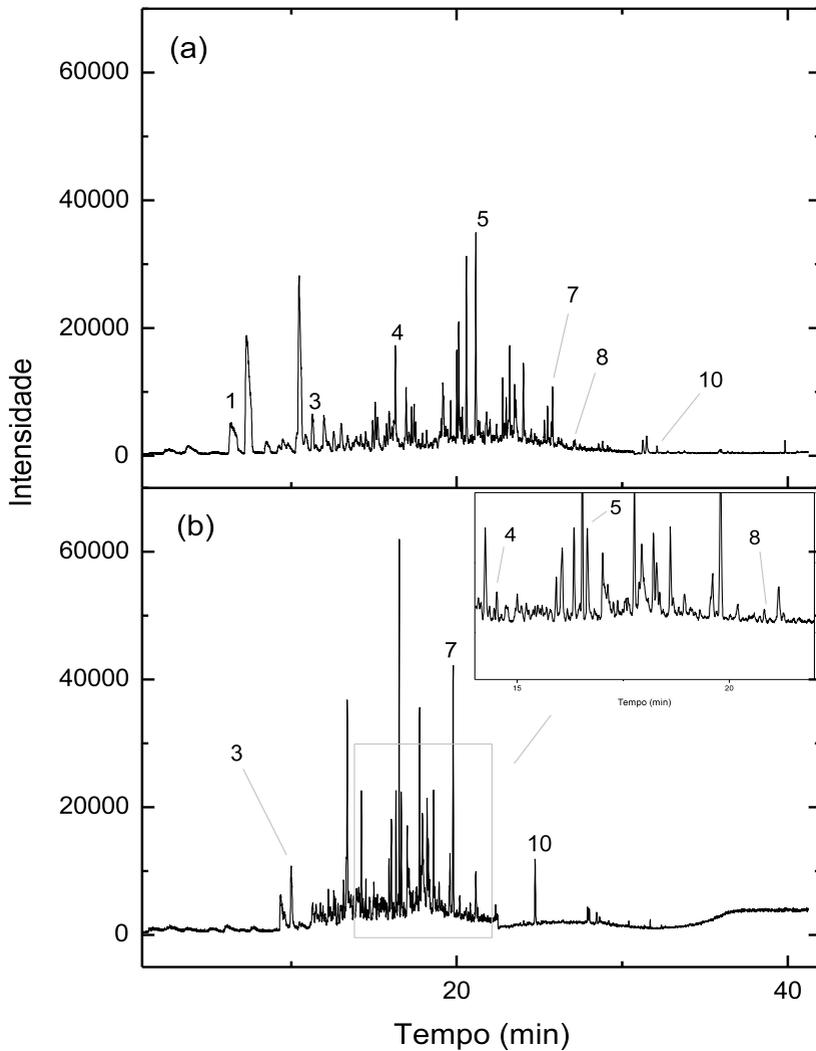


Tabela 11 – Compostos extraídos com a fibra de poliacrilato com seu respectivo número do pico, probabilidade de ser o composto (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	FA310_RF_7D		FA310_TA_7D		OL500_RF_7D		OL500_TA_7D		OL500_RF_2M		FA310_RF_2M	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)										
<b><i>Hidrocarbonetos aromáticos</i></b>													
1	Etilbenzeno	-	-	-	-	76	6,34	80	6,37	77	6,36	-	-
<b><i>Compostos com enxofre</i></b>													
2	Dimetil trissulfeto	95	9,94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b><i>Diversos grupos funcionais</i></b>													
12	N,N-diundecil-3-metoxibenzilamina	76	39,09	-	-	-	-	87	39,10	-	-	-	-
<b><i>Compostos com silício</i></b>													
3	Octametil-ciclotetrassiloxano	85	11,23	81	11,25	86	11,25	82	11,29	89	11,29	83	10,00
4	Decametil-ciclopentassiloxano	82	16,25	84	16,24	70	16,26	68	16,29	68	16,27	79	13,39
5	Dodecametil-ciclohexassiloxano	98	21,11	98	21,10	98	21,13	97	21,14	98	21,12	98	16,53
6	Hexassiloxano, tetradecametil	-	-	89	23,39	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Tetradecametil-cicloheptassiloxano	97	25,49	98	25,46	98	25,50	97	25,51	98	25,48	98	19,79
8	Bis-(pentametilciclotrissiloxi)-tetrametil dissiloxano	-	-	82	26,63	73	26,67	81	26,66	83	26,64	84	20,81
9	Heptassiloxano, hexadecametil	-	-	81	27,99	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Hexadecametil-ciclooctassiloxano	86	31,35	85	31,34	91	31,38	82	31,39	71	31,35	82	24,74
11	Octadecametil-ciclononassiloxano	95	35,25	97	35,23	97	35,25	91	35,26	-	-	-	-

Com a extração utilizando a fibra de PA foi possível verificar a presença de hidrocarbonetos, compostos com enxofre, compostos com diversos grupos funcionais e compostos com silício no óleo pirólítico. Alguns desses compostos podem ser destacados devido às suas aplicações, como os hidrocarbonetos e os silicões; e devido à probabilidade de formação de gases tóxicos, como os compostos com enxofre.

Os compostos BTEX são extensamente utilizados em processos como matérias-primas e são comumente encontrados nos bio-óleos de lodo de esgoto (DOMÍNGUEZ et al., 2003; 2005). O etilbenzeno e o octametilciclotetrassiloxano também foram identificados no bio-óleo de lodo de esgoto sanitário misturado com madeira e no bio-óleo de lodo de esgoto sanitário misturado com colza analisados por Samanya et al. (2012).

Os hidrocarbonetos são compostos de alto valor agregado, especialmente os hidrocarbonetos aromáticos, os quais têm importância industrial como químicos e aditivos para aumentar a octanagem de combustíveis (BORGES, 2014). O mecanismo de reação de Diels-Alder foi sugerido como responsável pela formação dos hidrocarbonetos aromáticos. Os alcanos, durante a pirólise em altas temperaturas, produzem os hidrocarbonetos aromáticos via desidrogenação dos alcanos para os alcenos e dienos juntamente com a ciclização e subsequente aromatização (HUANG et al., 2014).

O enxofre, apesar de ser combustível, é um elemento indesejável, pois traz consequências prejudiciais ao meio ambiente e equipamentos. Os produtos de combustão,  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , em presença de umidade formam ácido sulfúrico e, se a atmosfera da combustão for redutora, pode haver a formação de  $\text{H}_2\text{S}$ , ou outros compostos, que são perigosos e produzem mau odor. O enxofre nos combustíveis líquidos é encontrado na forma de mercaptanas e dissulfetos (SOUZA, 2006). Na fração aquosa foi encontrado o dimetil trissulfeto, que é um composto volátil presente em emissões industriais o qual, dependendo da concentração, pode apresentar elevada toxicidade ao meio ambiente (DALLAGO et al., 2009).

Os ciclossiloxanos ou ciclometiconas foram largamente encontrados nesse trabalho. Esses compostos normalmente são encontrados em lixiviados de aterros sanitários (SOUTO, 2009; STRELAU et al., 2009; MARTINS, 2010). Entretanto, os compostos ciclotrissiloxano e octassiloxano também foram encontrados no trabalho de Bordoloi et al. (2016) onde foi analisado o bio-óleo resultante da pirólise de *Scenedesmus dimorphus*. Esses compostos são conhecidos como silicões e têm diversas

funções, como antiespumantes, emolientes, antibacterianos, antiestáticos, umectantes, solventes, controlador da viscosidade, entre outras.

A formação das ciclometiconas e dimeticonas pode ter ocorrido devido aos diversos produtos com silício empregados no processo têxtil. Os silicões são encontrados no tratamento das fibras; no alvejamento, tinturaria e acabamento; e no tratamento de efluentes. Essas substâncias são utilizadas pelas suas propriedades de repelência à água, amaciante, durabilidade, resiliência, transparência e resistência ao tempo e ao calor (JAEGER; GLERIA, 2007).

As emulsões óleo em água de dimetil silicone ou emulsões de silicone modificadas podem ser usadas para tratar as fibras e melhorar a qualidade tátil, de corte e de costura. O silicato de sódio ou metassilicato de sódio penta-hidratado é utilizado como estabilizante do peróxido de hidrogênio no processo de alvejamento do algodão e na estonagem de jeans devido à ação de sequestrante de ferro, manganês e cobre. Para alcalinidade, têm ação de detergência e tampão para remoção de sujidades, óleos e graxas do tecido e funciona como um agente de antirredeposição. Nos processos de purga, tingimento e tratamento de efluentes são utilizados antiespumantes à base de silicone para evitar a formação de espumas (JAEGER; GLERIA, 2007; WANG et al., 2011). Os compostos de silicone utilizados nos processos têxteis eventualmente acabam fazendo parte do efluente e podem ser recuperados com a pirólise.

Em relação ao modo de armazenamento, pôde ser notado que há diferença principalmente se a fração for a coletada com o processo de pirólise a 310 °C. Os compostos que puderam ser identificados e que foram formados somente na fração armazenada sob temperatura ambiente, foram: hexassiloxano, bis-(pentametilciclotrissiloxi)tetrametil dissiloxano e o heptassiloxano. Já os compostos formados unicamente na fração armazenada sob refrigeração, foram o dimetil trissulfeto e a 3-metoxibenzilamina. Os ciclossiloxanos se formaram independentemente do tipo de armazenamento das amostras.

A diferença quanto ao tipo de armazenamento diminui para os compostos tentativamente identificados na amostra OL500. Na pirólise feita a 500 °C, sem realizar a separação das frações, a única diferença nos compostos formados que puderam ser identificados foi a presença do composto 3-metoxibenzilamina na amostra armazenada sob temperatura ambiente. Na fração OL500 há a presença de hidrocarboneto, o que não foi observado na fração aquosa FA310.

Na fração obtida a 310 °C e armazenada por dois meses, quando comparada à mesma amostra analisada com 7 dias, pôde-se perceber a formação do composto bis-(pentametilciclotrissiloxi)tetrametil dissiloxano e o desaparecimento do dimetil trissulfeto, além dos compostos ciclononassiloxano e 3-metoxibenzilamina. Possivelmente o composto de silício pode ter sofrido um rearranjo ao longo do armazenamento. Deve-se também considerar que pode haver erro analítico na caracterização das amostras.

Na fração aquosa que permaneceu em contato com o bio-óleo (pirólise a 500 °C) e armazenada por dois meses, quando comparada com a mesma amostra analisada com 7 dias, houve pouca alteração, sendo que na amostra armazenada por mais tempo não foi identificado o composto ciclononassiloxano.

Visualmente, os cromatogramas das frações aquosas que ficaram em contato com o bio-óleo (OL500) apresentaram um maior número de compostos – Figura 33(a, b) e Figura 35(a). Quanto ao tipo de armazenamento, todos os cromatogramas da mesma amostra mostraram-se parecidos. Já quanto ao tempo de armazenamento, os cromatogramas diferiram, embora não se tenha sido possível identificar a maior parte dos compostos. Essa diferença foi maior para a fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C (Figura 34.a e Figura 35.b), onde houve a formação de diversos outros compostos após 2 meses.

Os cromatogramas obtidos com a análise de MEFS dos compostos da fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C ou a 500 °C, armazenados por sete dias ou dois meses, em geladeira ou à temperatura ambiente, utilizando a fibra de PDMS para a adsorção da fase vapor em equilíbrio com o líquido, são apresentados nas Figuras 36 a 38.

Os compostos que foram identificados com a fibra de PDMS, assim como a probabilidade de sê-lo e o seu respectivo tempo de retenção foram mostrados na Tabela 12. Com a extração utilizando a fibra de PDMS foi possível verificar a presença de compostos com enxofre, compostos nitrogenados e compostos com silício no óleo pirolítico.

Figura 36 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de polidimetilssiloxano para extração dos compostos presentes na amostra OL500 armazenada por: (a) 7 dias sob refrigeração e (b) 7 dias sob temperatura ambiente.

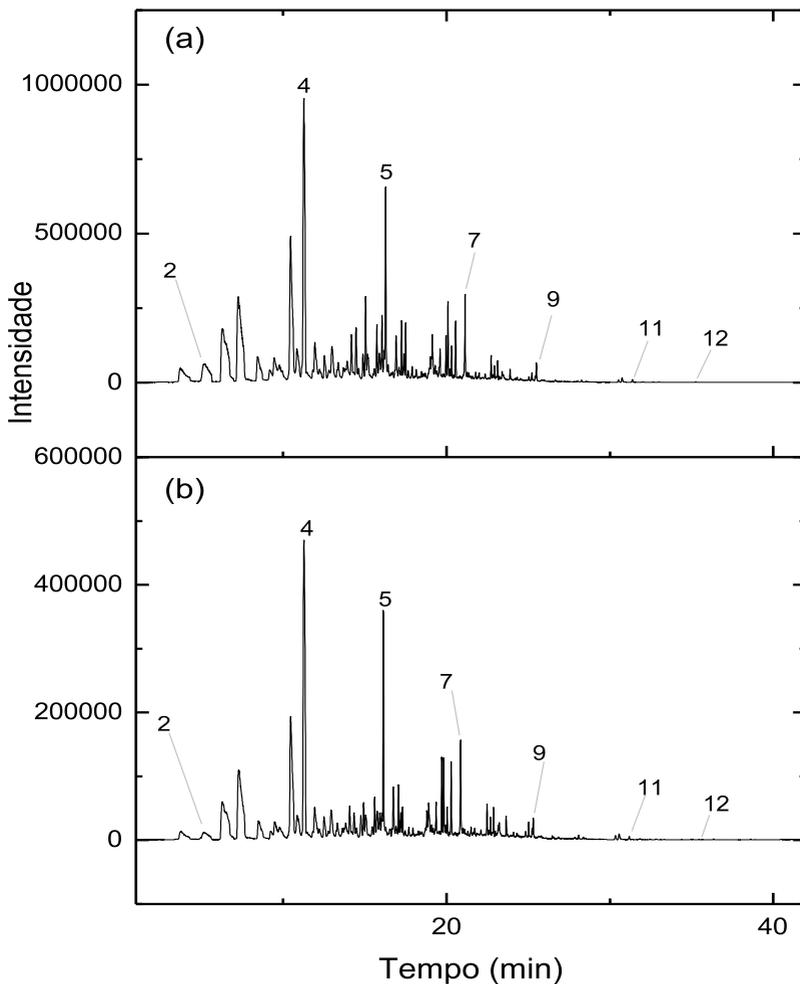


Figura 37 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de polidimetilssiloxano para extração dos compostos presentes na amostra FA310 armazenada por: (a) 7 dias sob refrigeração e (b) 7 dias sob temperatura ambiente.

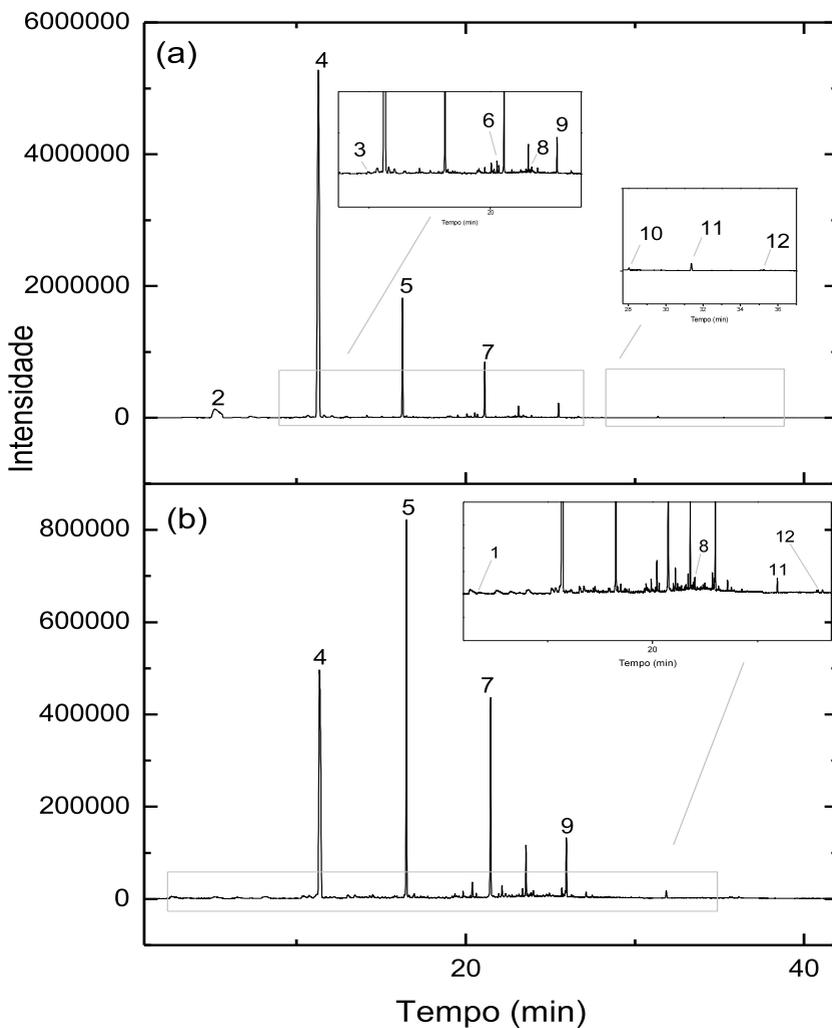


Figura 38 – Cromatograma da análise em CG/EM utilizando a fibra de polidimetilssiloxano para extração dos compostos presentes nas amostras armazenadas por 2 meses sob refrigeração: (a) OL500 e (b) FA310.

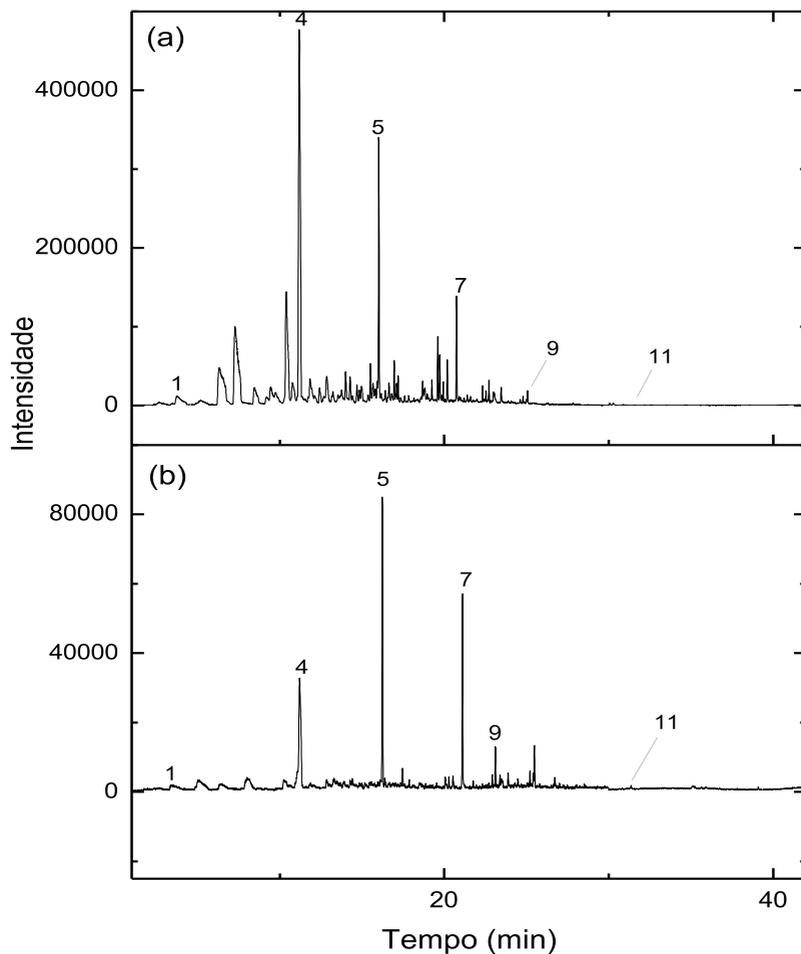


Tabela 12 – Compostos extraídos com a fibra de polidimetilssiloxano com seu respectivo número do pico, probabilidade de ser o composto (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	FA310_RF_7D		FA310_TA_7D		OL500_RF_7D		OL500_TA_7D		OL500_RF_2M		FA310_RF_2M	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)										
<b><i>Compostos com enxofre</i></b>													
3	Dimetil trissulfeto	97	9,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Metil 1-metil-1-(metiltio)propil dissulfeto	81	20,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b><i>Nitrogenados</i></b>													
1	Piridina	-	-	80,03	3,47	-	-	-	-	73	3,53	74	3,42
<b><i>Compostos com silício</i></b>													
2	Hexametil-ciclotrissiloxano	78	5,19	-	-	82	5,16	53	5,22	-	-	-	-
4	Octametil-ciclotetrassiloxano	68	11,29	70	11,24	81	11,28	80	11,37	83	11,29	81	11,20
5	Decametil-ciclopentassiloxano	73	16,26	84	16,26	72	16,28	86	16,28	83	16,29	89	16,23
7	Dodecametil-ciclohexassiloxano	98	21,12	97	21,11	98	21,14	98	21,13	98	21,13	98	21,10
8	Hexassiloxano, tetradecametil-	95	23,40	92	23,40	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Tetradecametil-cicloheptassiloxano	97	25,48	98	25,48	94	25,50	95	25,49	98	25,51	98	25,48
10	Heptassiloxano, hexadecametil-	94	28,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Hexadecametil-ciclooctassiloxano	61	31,36	88	31,35	79	31,38	87	31,38	77	31,38	67	31,35
12	Octadecametil-ciclononassiloxano	92	35,25	82	35,23	95	35,26	90	35,25	-	-	-	-

A piridina é outro composto de importância industrial, pois é utilizado na síntese de vitaminas e drogas; como solvente; na química da borracha; como desnaturante para álcool e mistura anticongelante; como fungicida; e como auxiliar para tingimento têxtil<sup>3</sup>. A piridina pode ser formada diretamente pela decomposição de aminoácido com anel heteroaromático (prolina, triptofano e histidina) (FULLANA et al., 2003).

Em relação ao modo de armazenamento, assim como na extração com a fibra de PA, pôde ser notado que há diferença principalmente se a fração for obtida por pirólise a 310 °C. A piridina foi o único composto identificado formado somente na fração armazenada à temperatura ambiente. Os compostos formados unicamente na fração armazenada sob refrigeração foram: dimetil trissulfeto, dissulfeto, ciclotrissiloxano e heptassiloxano. Os compostos que se formaram independentemente do tipo de armazenamento foram os ciclossiloxanos e o hexassiloxano.

Para a amostra OL500 todos os compostos identificados se formaram independentemente do tipo de armazenamento, sendo que foram identificados somente compostos contendo silício.

Na fração obtida com pirólise a 310 °C e armazenada por dois meses, quando comparada à mesma amostra analisada com 7 dias, pôde ser observada a formação da amina aromática piridina e o desaparecimento dos compostos com enxofre (dimetil trissulfeto e dissulfeto) e compostos com grupos de silício (ciclotrissiloxano, ciclononassiloxano, hexassiloxano e heptassiloxano). Os compostos que permaneceram presentes mesmo após o armazenamento foram somente alguns ciclossiloxanos.

Na fração aquosa que permaneceu em contato com o bio-óleo (pirólise a 500 °C) e armazenada por dois meses, em comparação à mesma amostra analisada com 7 dias, houve a formação do composto piridina. Na mesma amostra analisada após sete dias de armazenamento, houve o desaparecimento de compostos com grupos de silício (ciclotrissiloxano e ciclononassiloxano). Os compostos que permaneceram presentes mesmo após o armazenamento foram alguns ciclossiloxanos.

Visualmente, os cromatogramas apresentaram poucas diferenças entre as mesmas amostras, mesmo após o armazenamento por 2 meses.

---

<sup>3</sup> FISPQ da piridina. Disponível em:

[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=PIRIDINA](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=PIRIDINA)

Acesso em: 01/05/16.

Novamente pode-se concluir que a formação de compostos foi mais numerosa nas amostras obtidas com pirólise a 500 °C.

Entre os compostos contendo grupos de silício, os silicones foram os compostos mais abundantes que puderam ser identificados com o uso de ambas as fibras.

O hidrocarboneto aromático etilbenzeno apresentou afinidade somente pela fibra de PA e apareceu nas amostras obtidas com pirólise a 500 °C. A afinidade do etilbenzeno pela fibra de PA pode ser explicada devido à ressonância do anel benzênico.

A piridina, que é uma amina terciária com polaridade intermediária, foi extraída somente com a fibra apolar, possivelmente devido à presença do anel aromático. A piridina é um composto facilmente encontrado no óleo pirolítico das mais variadas biomassas (DOMÍNGUEZ et al., 2003; BARBARÁ, 2012; FACCINI, 2012; ONOREVOLI, 2012).

Os compostos com enxofre puderam ser observados somente na amostra F310\_RF\_7D e tiveram afinidade por ambas as fibras. Após 2 meses de armazenamento não foi possível identificar mais esses compostos.

As diferenças entre os cromatogramas podem ser atribuídas à diferença de polaridade das fibras e às reações como a polimerização e condensação, que ocorrem devido à complexidade da estrutura do bio-óleo e ao tipo de armazenamento das amostras. Muitos compostos não puderam ser identificados por motivos de coeluição ou o não reconhecimento dos compostos pela biblioteca NIST.

O apêndice C traz as áreas de cada composto em relação à área total de acordo com a amostra e o tipo de fibra utilizada, assim como a análise cromatográfica das fibras utilizadas (sem presença de amostra).

#### 4.3.1.2 Compostos identificados por extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido foi realizada com os solventes hexano e diclorometano, tanto para a amostra FA\_310 (Figura 39) quanto para a amostra OL\_500 (Figura 40). Os compostos que puderam ser identificados tiveram seus picos numerados nos cromatogramas, sendo a sua especificação feita nas Tabelas 13 e 14 – nome do composto, tempo de retenção e probabilidade.

Figura 39 – Cromatogramas da ELL seguida de análise em CG/EM para a amostra obtida com pirólise a 310 °C (FA\_310).

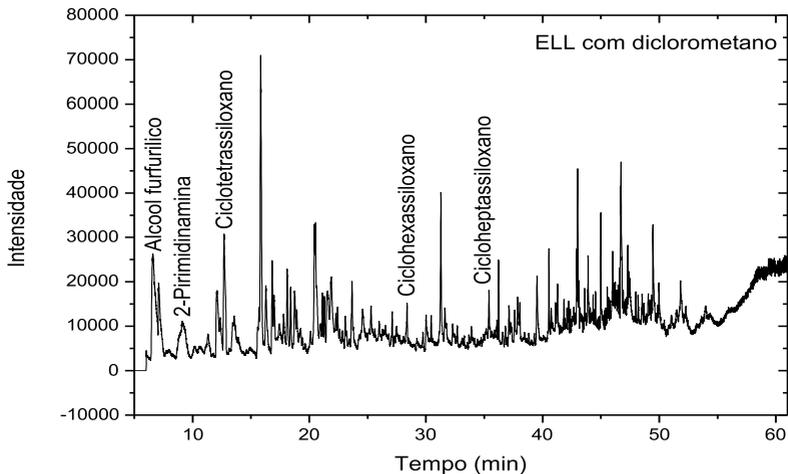
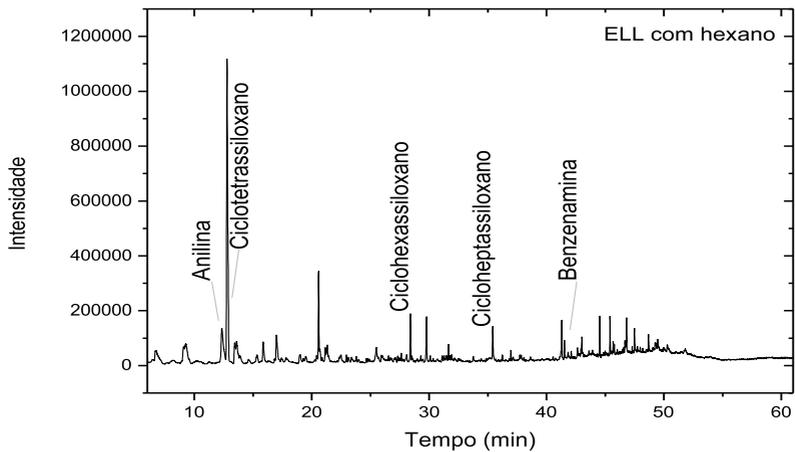


Figura 40 – Cromatogramas da ELL seguida de análise em CG/EM para a amostra líquida obtida com pirólise a 500 °C (OL\_500).

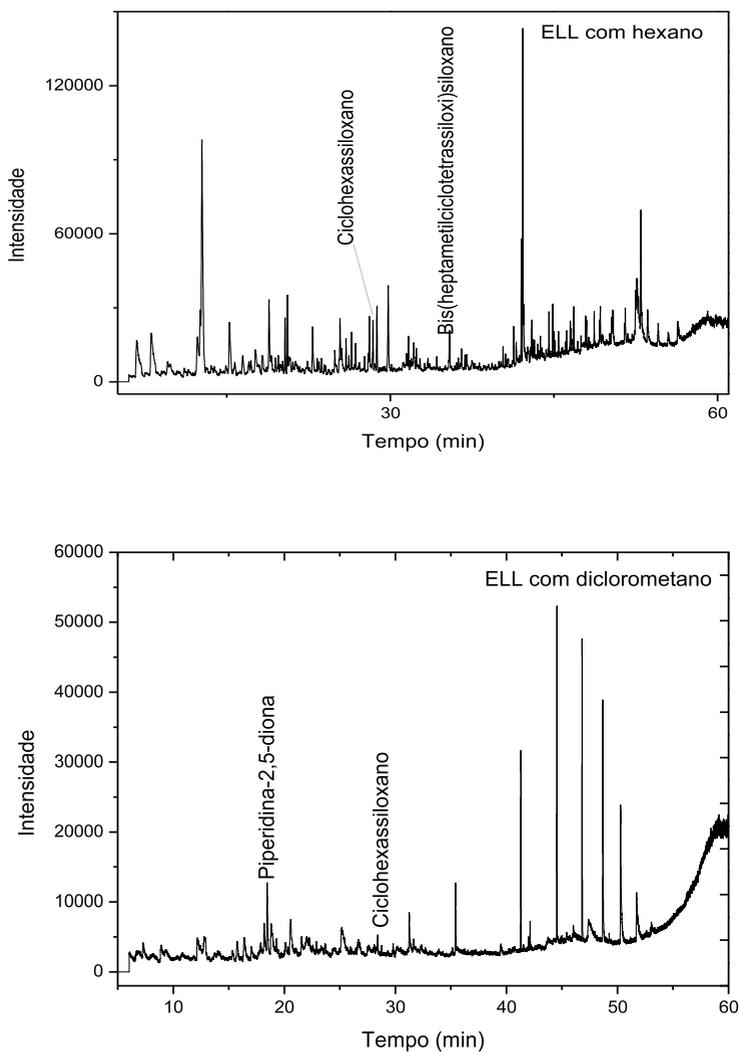


Tabela 13 – Compostos identificados na fração FA\_310, por ELL com hexano e diclorometano, com sua respectiva probabilidade (Prob.), área, tempo de retenção ( $t_r$ ) e classe.

Solvente utilizado	Composto	Prob. (%)	$t_r$ (min)	Área (%)	Classe
Hexano	Anilina	70	12,39	3,3	NT
	Octametil-ciclotetrassiloxano	77	12,79	22,3	CS
	Dodecametil-ciclohexassiloxano	82	28,41	3,6	CS
	Tetradecametil-cicloheptassiloxano	87	35,42	2,5	CS
	4-Cloro-2,5-dimetoxi-benzenamina	71	41,52	1,3	NT
Diclorometano	Álcool furfúrico	77	6,60	6,6	Álcool
	2-Pirimidinamina	75	12,11	2,5	NT
	Octametil-ciclotetrassiloxano	83	12,70	3,6	CS
	Dodecametil-ciclohexassiloxano	96	28,39	0,7	CS
	Tetradecametil-cicloheptassiloxano	96	35,41	0,6	CS

CS – Compostos com silício; NT – Nitrogenados.

Tabela 14 – Compostos identificados na fração OL\_500, por ELL com hexano e diclorometano, com sua respectiva probabilidade (Prob.), área, tempo de retenção ( $t_r$ ) e classe.

Solvente utilizado	Composto	Prob. (%)	$t_r$ (min)	Área (%)	Classe
Hexano	Dodecametil-ciclohexassiloxano	86	28,40	0,9	CS
	Bis-(heptametilciclotetrassiloxi)siloxano	75	36,99	0,4	CS
Diclorometano	Piperidina-2,5-diona	70	18,45	4,1	NT
	Dodecametil-ciclohexassiloxano	96	8,41	1,6	CS

CS – Compostos com silício; NT – Nitrogenados.

Para a amostra FA\_310 foram encontrados compostos nitrogenados, álcoois e compostos com silício. Já para a amostra OL\_500 foram encontrados compostos nitrogenados e compostos com silício. Alguns desses compostos apresentam propriedades interessantes, como a anilina, o álcool furfurfílico, a 2-pirimidinamina e as ciclometiconas.

A anilina é um composto bastante utilizado para fabricar uma ampla variedade produtos como, por exemplo, a espuma de poliuretano, produtos químicos agrícolas (herbicidas) e corantes, e na preparação de fármacos (WEISSERMEL; ARPE, 1981). Ela é frequentemente encontrada nos bio-óleos de pirólise das mais variadas biomassas como, por exemplo, microalgas (BORGES, 2014); resíduo da planta chañar e fruto da palma (BERTERO et al., 2014); e lodo da ETE de fabricação de celulose (FACCINI, 2012). Essa substância pode ter sido formada devido à presença de corantes no lodo têxtil ou devido ao processo de pirólise em si.

O composto 4-cloro-2,5-dimetoxi-benzenamina é utilizado como intermediário dos corantes amarelos 70, 79, 83, 97, 176; do vermelho 146; e do pigmento 184<sup>4</sup>. Dessa maneira, a sua presença no óleo pirolítico pode ser proveniente da degradação de corantes azo, assim como de outros compostos nitrogenados presentes no lodo têxtil (MARECHAL et al., 2012).

O álcool furfurfílico tem utilidade como matéria-prima para resinas furano e desnaturante; solvente; combustível para foguetes; e aromatizantes<sup>5</sup>.

A 2-pirimidinamina é encontrada naturalmente no alcatrão de carvão. Tem uso como intermediário na manufatura de fármacos, particularmente anti-histaminas e piroxicam. Pode ser também um intermediário na produção de ciclopirox olamina, difenpiramida, metaqualona, pirilamina, triprolidina e zomepirac<sup>2</sup>.

A técnica de extração líquido-líquido combinada com a análise por cromatografia gasosa permitiu a identificação de poucas substâncias.

---

<sup>4</sup> Made-in-China.com<sup>TM</sup>. Disponível em:  
[http://pt.made-in-china.com/co\\_meggiejin/product\\_4-Chloro-2-5-Dimethoxy-Aniline\\_hsogsiguy.html](http://pt.made-in-china.com/co_meggiejin/product_4-Chloro-2-5-Dimethoxy-Aniline_hsogsiguy.html)  
Acesso em: 06/05/16.

<sup>5</sup> FISPQ do álcool furfurfílico. Disponível em:  
[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20FURFUR%CDLICO](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1LCOOL%20FURFUR%CDLICO)  
Acesso em: 29/04/16.

Por esse motivo, foram considerados compostos com probabilidade acima de 70%.

A caracterização química completa do óleo pirolítico é muito difícil, por se tratar de uma mistura complexa de muitos compostos, frequentemente presentes em pequenas quantidades, e de conter compostos de alto peso molecular resultantes da decomposição da celulose, lignina e polímeros originados do lodo têxtil. Outro fator que impede a identificação é a coeluição de compostos.

Como muitos compostos coeluíram ou não puderam ser identificados pela biblioteca NIST, foi necessário o uso de outra metodologia para a identificação de compostos. Por esse motivo, foram feitas análises utilizando a cromatografia líquida preparativa.

#### 4.3.1.3 Separação e determinação dos compostos por cromatografia líquida preparativa

Os compostos que puderam ser identificados tiveram seus picos numerados nos cromatogramas, sendo a sua especificação feita nas tabelas – nome do composto, tempo de retenção e probabilidade.

As amostras obtidas com cromatografia líquida preparativa foram identificadas nas tabelas como AL/SI\_FA310/OL500\_H/D/M. As nomenclaturas têm os seguintes significados: AL refere-se à coluna de alumina e SI à coluna de sílica; FA310 refere-se à fração líquida aquosa obtida com pirólise a 310 °C e a OL500 à mistura do bio-óleo e fração aquosa obtida com pirólise a 500 °C; H refere-se às frações obtidas com hexano (H1, H2, H3 e H4); D refere-se às frações obtidas com diclorometano (D1, D2, D3 e D4); e M refere-se às frações obtidas com metanol (M1, M2, M3 e M4). Essas frações foram analisadas em CG/MS do tipo armadilha de íons. Já a fração denominada “Mistura” refere-se à junção das frações 1, 2, 3 e 4, que foram concentradas e analisadas em GC/MS do tipo quadrupolo.

Os cromatogramas obtidos com a extração por cromatografia líquida preparativa apresentaram-se mais limpos, com menos coeluição de compostos e picos distanciados, permitindo a identificação. Muitos dos compostos que foram encontrados na análise com as fibras de MEFS e por ELL foram também retirados por cromatografia líquida.

No Apêndice D estão as tabelas com a área obtida de cada composto analisado nesse item com relação à área total do cromatograma.

#### 4.3.1.3.1 Coluna de alumina

Os cromatogramas da amostra FA310, após sete dias de armazenamento sob refrigeração, extraída com os solventes hexano, diclorometano e metanol em coluna de alumina, são apresentados nas Figuras 41 a 43. Nas Tabelas 15 a 17 são mostrados os picos identificados juntamente com sua probabilidade e seu tempo de retenção.

Nas frações obtidas com o solvente hexano foram encontrados 23 compostos das seguintes classes: hidrocarbonetos aromáticos, alcanos, cicloalcanos, cetonas e compostos com silício. Alguns ciclossiloxanos foram comuns a todas as frações extraídas.

Novamente, pôde-se observar a presença de compostos que têm valor agregado, tornando o óleo pirolítico útil para algumas finalidades.

Na amostra FA310, pôde-se observar a presença dos compostos BTEX: tolueno, extraído com os solventes hexano e diclorometano; e p-xileno, extraído com os solventes hexano e metanol. Esses compostos, apesar de tóxicos, são muito empregados como solventes (TAVARES, 2007).

O mesitileno, encontrado nas frações extraídas com hexano, é utilizado como solvente. É um líquido inflamável e irritante e de baixo ponto de fusão. Na indústria do petróleo, o mesitileno é um dos hidrocarbonetos de maior octanagem<sup>6</sup>. Esse composto também foi encontrado nos bio-óleos analisados por Marsman et al. (2007) e por Costa (2006).

Os alcanos foram extraídos com os solventes hexano e metanol. Esses compostos têm diversas utilidades e, em especial, aumentam a octanagem dos combustíveis. O heptano é utilizado como padrão para a determinação do índice de octanos, como anestésico, como solvente e em sínteses orgânicas<sup>7</sup>. O octano pode ser utilizado em sínteses

---

<sup>6</sup> FISPQ do mesitileno:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1101a1200/nspn1155.pdf>

<http://www.carbono.com.br/FISPQ/Aditivo%20para%20Combust%C3%ADvel/Aditivo%20Gasolina.pdf>

Acesso em: 04/05/16.

<sup>7</sup> FISPQ do heptano:

[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=HEPTANO](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=HEPTANO)

Acesso em: 04/05/16.

orgânicas; como solvente; e em destilações azeotrópicas<sup>8</sup>. O nonano é utilizado na síntese de detergentes. Os alcanos são comumente encontrados nos bio-óleos provenientes de lodo de esgoto (DOMÍNGUEZ et al., 2005; FONTS et al., 2009).

Os cicloalcanos também são importantes constituintes dos combustíveis. Esses hidrocarbonetos participam ativamente de reações de transferência de hidrogênio, gerando aromáticos nas unidades de craqueamento. As reações de transferência de hidrogênio, apesar de produzirem aromáticos, elementos que elevam a octanagem da gasolina, reduzem a quantidade de olefinas. Dessa forma, ao maximizar a abertura do anel em detrimento da transferência de hidrogênio, obtêm-se produtos de melhor qualidade. Entre os cicloalcanos, o ciclohexano é um composto estável e está presente em diversos compostos naftênicos (SCHERER, 2009). O metilciclohexano e o ciclohexano também foram encontrados nos bio-óleos analisados por Marsman et al. (2007) e por Bui et al. (2009).

Os alcanos, cicloalcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos contribuem para o aumento da octanagem dos líquidos combustíveis (SCHERER, 2009).

As cetonas 2-metil-2-ciclopenten-1-ona e 3-metil-2-ciclopenten-1-ona são encontradas em aromas, sendo a primeira encontrada no aroma de cereais e pão e a segunda usada como aroma de frutas<sup>9</sup>. Essas cetonas também foram encontradas nos trabalhos de Fonts et al. (2009) e Domínguez et al. (2003), que utilizaram lodo de esgoto sanitário como fonte de biomassa para pirólise; no trabalho de Lu et al. (2012), que analisaram o bio-óleo de casca de arroz e no trabalho de Faccini (2012), que analisou o bio-óleo de resíduos da indústria de celulose. As cetonas foram extraídas com os três solventes.

---

<sup>8</sup> FISPQ do octano. Disponível em:  
[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=OCTANO](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=OCTANO)

Acesso em: 04/05/16.

<sup>9</sup> The human metabolone database. Disponível em:  
<http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB31545>, The Good Scents Company Information System:

<http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1036151.html>

Acesso em: 05/05/16.

Figura 41 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 extraídas com o solvente hexano (coluna de alumina).

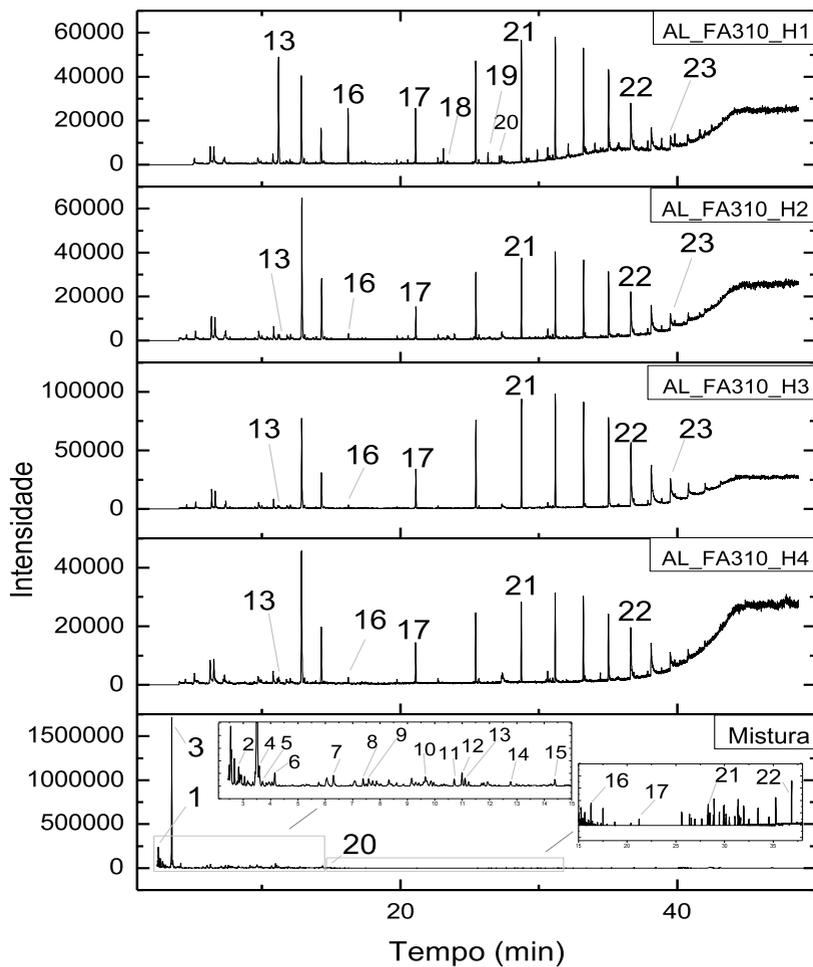


Tabela 15 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com hexano (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	AL_FA310_H1		AL_FA310_H2		AL_FA310_H3		AL_FA310_H4		Mistura*	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)	Prob. (%)	$t_r$ (min)						
<b><u>Hidrocarbonetos aromáticos</u></b>											
3	Tolueno	-	-	-	-	-	-	-	-	91	3,50
7	p-Xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	97	6,29
11	Mesitileno	-	-	-	-	-	-	-	-	95	10,71
14	Trans-deca-hidro-naftaleno	-	-	-	-	-	-	-	-	97	12,77
<b><u>Alcanos</u></b>											
1	Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-	87	2,54
4	3-Metil-heptano	-	-	-	-	-	-	-	-	86	3,58
6	Octano	-	-	-	-	-	-	-	-	80	4,15
8	Nonano	-	-	-	-	-	-	-	-	91	7,38
12	Decano	-	-	-	-	-	-	-	-	91	10,99
15	Undecano	-	-	-	-	-	-	-	-	91	14,38
<b><u>Cicloalcanos</u></b>											
2	Metilciclohexano	-	-	-	-	-	-	-	-	91	2,84
5	Trans-1,2-dimetilciclohexano	-	-	-	-	-	-	-	-	87	3,71
<b><u>Cetonas</u></b>											
9	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	86	7,58
10	3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	91	9,66
<b><u>Compostos com silício</u></b>											
13	Octametil-ciclotetrassiloxano	84	11,20	81	11,26	88	11,25	85	11,22	91	11,10
16	Decametil-ciclopentassiloxano	86	16,23	78	16,26	65	16,26	82	16,25	74	16,25
17	Dodecametil-ciclohexassiloxano	98	21,10	97	21,12	97	21,12	98	21,10	90	21,20
18	Hexassiloxano, tetradecametil	94	23,39	-	-	-	-	-	-	-	-
19	Bis-(pentametilciclotrissiloxi) tetrametildissiloxano	85	26,33	-	-	-	-	-	-	-	-
20	Heptassiloxano, hexadecametil	98	27,15	-	-	-	-	-	-	-	-
21	Hexadecametil-ciclooctassiloxano	83	28,74	83	28,74	80	28,74	83	28,73	79	28,91
22	Octadecametil-ciclononassiloxano	78	36,64	75	36,64	82	36,64	77	36,63	79	36,87
23	Eicosametil-ciclodecassiloxano	81	39,49	71	39,49	77	39,51	-	-	-	-

Na extração com o solvente diclorometano foram encontrados 21 compostos das seguintes classes: hidrocarbonetos aromáticos, nitrogenados, compostos com diversos grupos funcionais, cetonas, ésteres, álcoois e compostos com silício. Somente alguns dos ciclossiloxanos foram comuns a todas as frações.

O solvente diclorometano, por ser um solvente de média polaridade, mostrou maior afinidade com os compostos nitrogenados presentes na amostra, extraíndo-os ao longo das frações. Os compostos nitrogenados aromáticos são conhecidos por ter caráter carcinogênico e mutagênico, sendo provenientes das proteínas, corantes e aditivos têxteis (como o EDTA, DTPA) presentes na biomassa (BELTRAME, 2000; FONTS et al., 2009; VELOSO, 2012).

As pirazinas e seus derivados são compostos heterocíclicos, solúveis em água, encontrados em muitos produtos naturais como pipoca, café, pimenta, carne, entre outros (MAGA; SIZER, 1973). Os derivados da pirazina são importantes para a indústria farmacêutica, pois apresentam atividades anticâncer e antituberculose (DOLEŽAL et al., 2012; GOEL et al., 2015).

O pirrol pode ser utilizado para a síntese de alcaloides da série das pirrolidinas e de compostos com atividade fisiológica. A pirrolidina faz parte das estruturas dos aminoácidos prolina e hidroxiprolina. Os derivados da pirrolidina podem ser utilizados como substitutos da nicotina em venenos empregados na agricultura (MICHELMAN, 1925). O pirrol e seus derivados também apresentam atividade antimicrobiana e são usados para a síntese de fármacos e corantes (CASTRO et al., 1967; LOCKHART et al., 2008; VELOSO, 2012). Os derivados da pirazina, pirrol e piridina também foram encontrados no bio-óleo de estrume de frangos analisado por Das et al. (2009).

A cetona 2-hexanona é um líquido inflamável claro, com odor desagradável que flutua e mistura com a água. Esse composto é utilizado como solvente<sup>10</sup>.

O álcool 3-hexanol é um composto químico orgânico que ocorre naturalmente nas plantas como o abacaxi. Esse composto é utilizado como um aditivo para alimentos, com o intuito de adicionar aroma (GHAZALI, 2011).

---

<sup>10</sup> FISPQ da 2-hexanona. Disponível em:

[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=M ETILBUTILCETONA](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=M ETILBUTILCETONA)

Acesso em: 05/05/16.

Figura 42 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 extraídas com o solvente diclorometano (coluna de alumina).

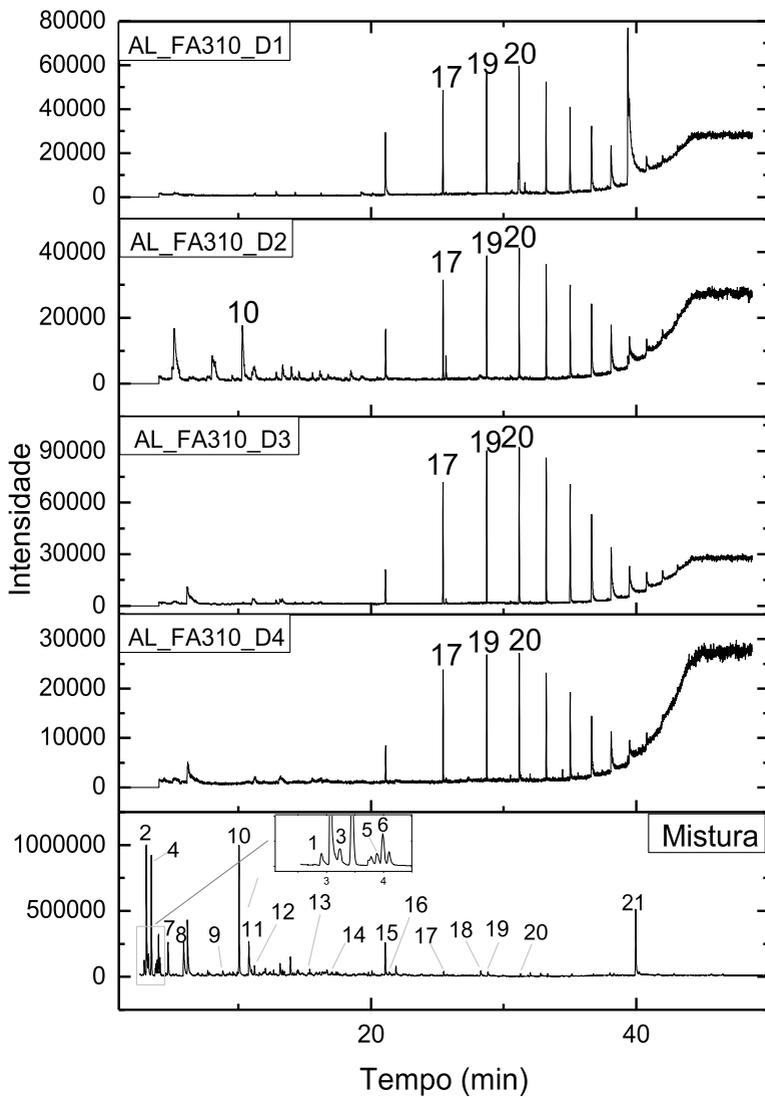


Tabela 16 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com diclorometano (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	AL_FA310_D1		AL_FA310_D2		AL_FA310_D3		AL_FA310_D4		Mistura*	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)	Prob. (%)	$t_r$ (min)						
<b><u>Hidrocarbonetos aromáticos</u></b>											
4	Tolueno	-	-	-	-	-	-	-	-	91	3,45
<b><u>Nitrogenados</u></b>											
1	Pirazina	-	-	-	-	-	-	-	-	90	2,11
2	Piridina	-	-	-	-	-	-	-	-	91	3,07
3	Pirrol	-	-	-	-	-	-	-	-	81	3,24
7	Metil-pirazina	-	-	-	-	-	-	-	-	90	4,71
8	3-Metil-piridina	-	-	-	-	-	-	-	-	94	5,88
10	Anilina	-	-	71	10,31	-	-	-	-	94	10,06
11	3-Metoxi-piridina	-	-	-	-	-	-	-	-	90	10,80
16	4-Metil-quinazolina	-	-	-	-	-	-	-	-	90	21,38
<b><u>Diversos grupos funcionais</u></b>											
13	1-Etil-2,5-Pirrolidinadiona	-	-	-	-	-	-	-	-	91	15,38
14	1-Acetil-1,2,3,4-tetrahidro-piridina	-	-	-	-	-	-	-	-	97	17,06
15	2,3-Dicloro-benzenamina	-	-	-	-	-	-	-	-	98	21,09
18	4-Cloro-2,5-dimetoxi-benzenamina	-	-	-	-	-	-	-	-	82	28,27
<b><u>Cetonas</u></b>											
5	2-Hexanona	-	-	-	-	-	-	-	-	88	3,90
9	3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	80	9,61
<b><u>Ésteres</u></b>											
21	Bis-(2-etilhexil) ftalato	-	-	-	-	-	-	-	-	90	39,96
<b><u>Álcoois</u></b>											
6	3-Hexanol	-	-	-	-	-	-	-	-	83	3,99
<b><u>Compostos com silício</u></b>											
12	Octametil-ciclotetrassiloxano	-	-	-	-	-	-	-	-	88	11,01
17	Tetradecametil-cicloheptassiloxano	98	25,42	98	25,43	98	25,43	98	25,44	90	25,48
19	Hexadecametil-ciclooctassiloxano	86	28,72	91	28,72	81	28,72	90	28,73	93	28,80
20	Octadecametil-ciclononassiloxano	97	31,16	98	31,17	98	31,17	98	31,17	74	31,27

Os ésteres de ftalato são largamente utilizados como plastificantes em plásticos comuns como o policloreto de vinila (PVC), dos quais esses compostos podem ser lixiviados, uma vez que não estão quimicamente ligados aos polímeros. Os ftalatos têm ação antiandrogênica, e têm sido alvo de pesquisa desde 1999 pela EPA devido às propriedades como potenciais desreguladores endócrinos. Um exemplo importante é o bis-(2-etilhexil) ftalato, que está presente em muitos plásticos encontrados nos domicílios, incluindo alguns usados por crianças, nos quais os plastificantes de ftalato podem constituir até 45% do peso do objeto. Nos EUA o bis-(2-etilhexil) ftalato e outros ftalatos não podem ser utilizados em plásticos para embalagem de alimentos. A Comissão Europeia banuiu o uso de ftalatos utilizados como amaciantes de brinquedos de PVC para crianças abaixo de 3 anos de idade (BAIRD; CANN, 2008). O bis-(2-etilhexil) ftalato também foi encontrado no bio-óleo proveniente do lodo de esgoto analisado por Domínguez et al. (2005).

O processo têxtil utiliza diversos compostos clorados nas etapas de alvejamento e tinturaria. Os compostos com cloro, formados na fração líquida, são provenientes do material inorgânico das cinzas do lodo, que contém elementos halogenados. Os compostos halogenados também foram encontrados nos bio-óleos analisados por Fonts et al. (2009), Fernandes (2010) e Lu et al. (2012).

Nas frações obtidas com o solvente metanol foram encontrados 12 compostos das seguintes classes: hidrocarbonetos aromáticos, alcanos, compostos com diversos grupos funcionais, cetonas e compostos com silício.

O composto 2-furanmetanol é um líquido inflamável utilizado como: solvente para gorduras, ceras e resinas na síntese orgânica; solvente para corantes usados em couro, borrachas cloradas e ésteres de celulose; solvente amaciante para nylon; plastificante para a síntese de lisina, pintura e ingrediente do verniz; solvente para usos especiais como agente de limpeza de unhas e decapantes; solvente de tintas à base de água; solventes para o tingimento e acabamento de tecidos e couros; solvente intermediário em aplicações farmacêuticas; e como solventes de acoplamento para pesticidas e produtos auxiliares têxteis. Esse composto também foi encontrado no bio-óleo analisado por Marsman et al. (2007) e nos bio-óleos da palha de trigo e de aveia analisados por Ateş; Işikdağ (2008).

Figura 43 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 extraídas com o solvente metanol (coluna de alumina).

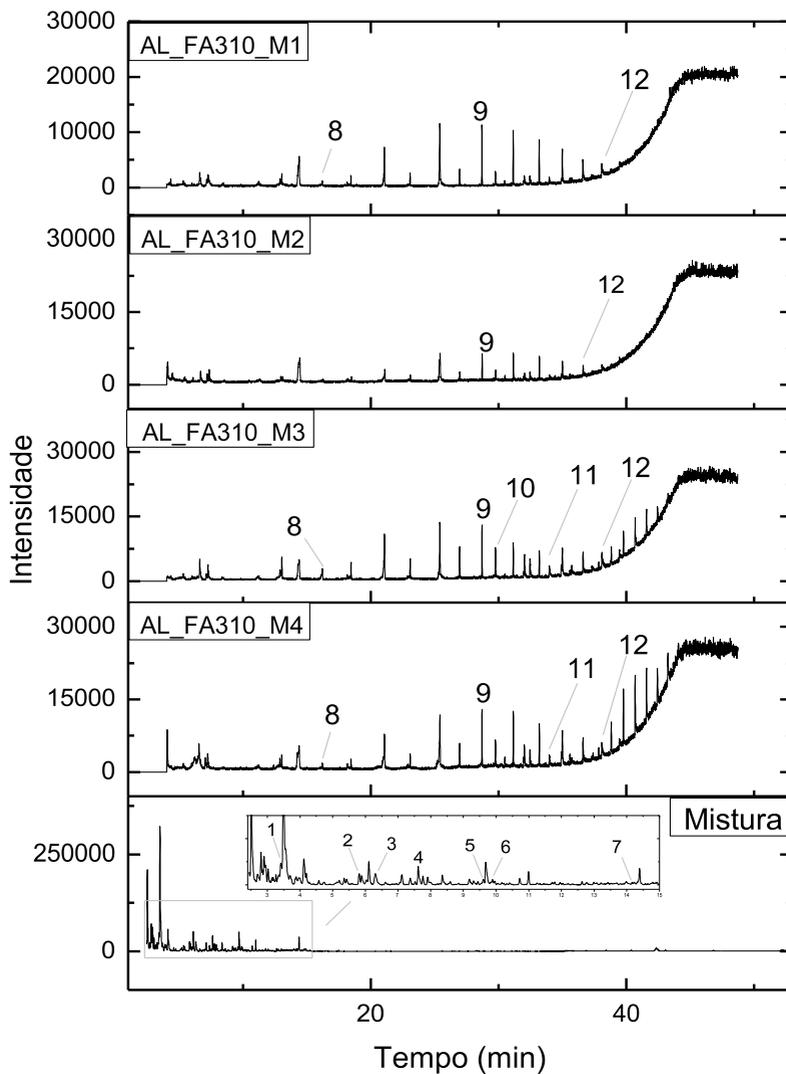


Tabela 17 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com metanol (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	AL_ FA310_M1		AL_ FA310_M2		AL_ FA310_M3		AL_ FA310_M4		Mistura*	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)	Prob. (%)	$t_r$ (min)						
<b><u>Hidrocarbonetos aromáticos</u></b>											
3	p-Xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	95	6,30
<b><u>Alcanos</u></b>											
1	2-Metil-heptano	-	-	-	-	-	-	-	-	80	3,41
6	Decano	-	-	-	-	-	-	-	-	90	10,99
7	Undecano	-	-	-	-	-	-	-	-	83	14,38
<b><u>Diversos grupos funcionais</u></b>											
2	2-Furanmetanol	-	-	-	-	-	-	-	-	87	5,89
<b><u>Cetonas</u></b>											
4	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	91	7,61
5	3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	91	9,68
<b><u>Compostos com silício</u></b>											
8	Decametil-ciclopentassiloxano	66	16,21	-	-	81	16,21	57	16,20	-	-
9	Hexadecametil-ciclooctassiloxano	87	28,70	91	28,72	82	28,71	89	28,71	-	-
10	Tetradecametil-cicloheptassiloxano	-	-	-	-	86	29,76	-	-	-	-
11	Octadecametil-ciclononassiloxano	-	-	-	-	83	33,98	80	33,98	-	-
12	Eicosametil-ciclodecassiloxano	75	38,09	-	-	71	38,10	81	38,09	-	-

Os cromatogramas da amostra OL500, após sete dias de armazenamento sob refrigeração, extraída com os solventes hexano, diclorometano e metanol em coluna de alumina são apresentados nas Figuras 44 a 46. Os compostos que foram identificados tentativamente em cada fração, assim como a probabilidade de sê-lo e o tempo de retenção foram mostrados nas Tabelas 18 a 20.

Nas frações obtidas com o solvente hexano foram encontrados 23 compostos das seguintes classes: hidrocarbonetos aromáticos, alcanos, cicloalcanos, cetonas, compostos com diversos grupos funcionais, ésteres e compostos com silício. Os compostos ciclotetrassiloxano e ciclononassiloxano foram os únicos comuns a todas as frações obtidas com o solvente hexano.

O estireno é um líquido incolor que se polimeriza com facilidade à temperatura ambiente. É um composto volátil e que possui odor adocicado tornando-se desagradável em concentrações elevadas. O estireno é o monômero do polímero poliestireno, muito utilizado comercialmente. Esse monômero também está presente em plantas, frutos, vegetais, nozes, bebidas e carnes, em baixa concentração.

O processo de fabricação do monômero de estireno envolve a reação do eteno com o benzeno para produção do etilbenzeno, que após sua purificação por destilação segue para os tanques de estocagem. O etilbenzeno, em presença de catalisador (principalmente óxido de ferro) e vapor de água sob altas temperaturas e baixas pressões, sofre desidrogenação e se transforma em estireno<sup>11</sup>. O estireno também foi encontrado no bio-óleo da pirólise de lodo de esgoto analisado por Domínguez et al. (2003), por Fonts et al. (2009) e por Huang et al. (2014).

O deca-hidro-naftaleno ou decalina é um dos sistemas de anéis policíclicos frequentes nos produtos naturais. O sistema cíclico da decalina forma parte das moléculas dos esteroides, que são compostos biologicamente ativos, como o androstano, o colesterol e a androsterona (WEININGER; STERMITZ, 1988). Os esteroides e os hidrocarbonetos alifáticos são provenientes da fração lipídica da biomassa e a sua presença no bio-óleo é interessante para a produção de combustíveis (FONTS et al., 2009).

---

<sup>11</sup> Química Nova Interativa, Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: [http://qnint.s bq.org.br/qni/popup\\_visualizarMolecula.php?id=0lfgK8hfJsFnQbSrzclJlkK7OF6V-KojUcE-QY9GeOFqJ0FEtBn3QMagC3SKV\\_xyj2Hdt518Oe3F19K8\\_AYT1A](http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=0lfgK8hfJsFnQbSrzclJlkK7OF6V-KojUcE-QY9GeOFqJ0FEtBn3QMagC3SKV_xyj2Hdt518Oe3F19K8_AYT1A)  
Acesso em: 06/05/16.

Britt et al. (2003) investigou a possível ligação entre a presença de esteroides na biomassa de pirólise e a ligação desses compostos com a formação de HPAs durante a pirólise. Os autores concluíram que tem ligação e que a estrutura do HPA formado está ligada à estrutura do esteroide que lhe deu origem.

No bio-óleo obtido a 500 °C foi encontrado o HPA naftaleno e o NHPA 9-nitroantraceno. Ao contrário dos HPAs, os derivados nitrados são agentes diretamente mutagênicos, que possivelmente são formados, em fase vapor, pela reação entre o HPA e óxidos de nitrogênio e/ou ácido nítrico (LOPES; ANDRADE, 1996).

A formação de HPA e NHPA, ao aumentar a temperatura de pirólise, corrobora o que tem sido dito pelos autores Garcia-Perez (2008) e Fonts et al. (2009). Garcia-Perez (2008) relata que há poucas evidências de formação de hidrocarbonetos aromáticos em baixas temperaturas de pirólise. O autor diz que é provável que isso esteja ligado à baixa probabilidade de formação de estruturas aromáticas a partir de espécies altamente oxigenadas em baixas temperaturas. Já a faixa de temperatura entre 400 e 600 °C coincide com a qual a estrutura do carvão desenvolve estruturas aromáticas e alifáticas. O impacto da taxa de aquecimento, temperatura final e a presença de metais na formação de HPAs ainda não são bem conhecidos. Entretanto, Fonts et al. (2009) defende que uma quantidade maior de cinzas pode aumentar a possibilidade de que reações ocorram em temperaturas mais baixas, sendo responsáveis pela formação de compostos nitrogenados aromáticos e de compostos poliaromáticos. Os autores também afirmam que esses grupos predominam nos óleos pirolíticos gerados em temperaturas altas.

O composto 7,9-di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona é um produto da oxidação de 2,6-di-t-butil-fenol, um aditivo de polímeros usados em embalagens (VIOLA, 2008). Ele já foi encontrado em rios e lixiviados de aterro sanitário (VIOLA, 2008; STRELAU et al., 2009; SOUTO, 2009; MARTINS, 2010).

Figura 44 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente hexano (coluna de alumina).

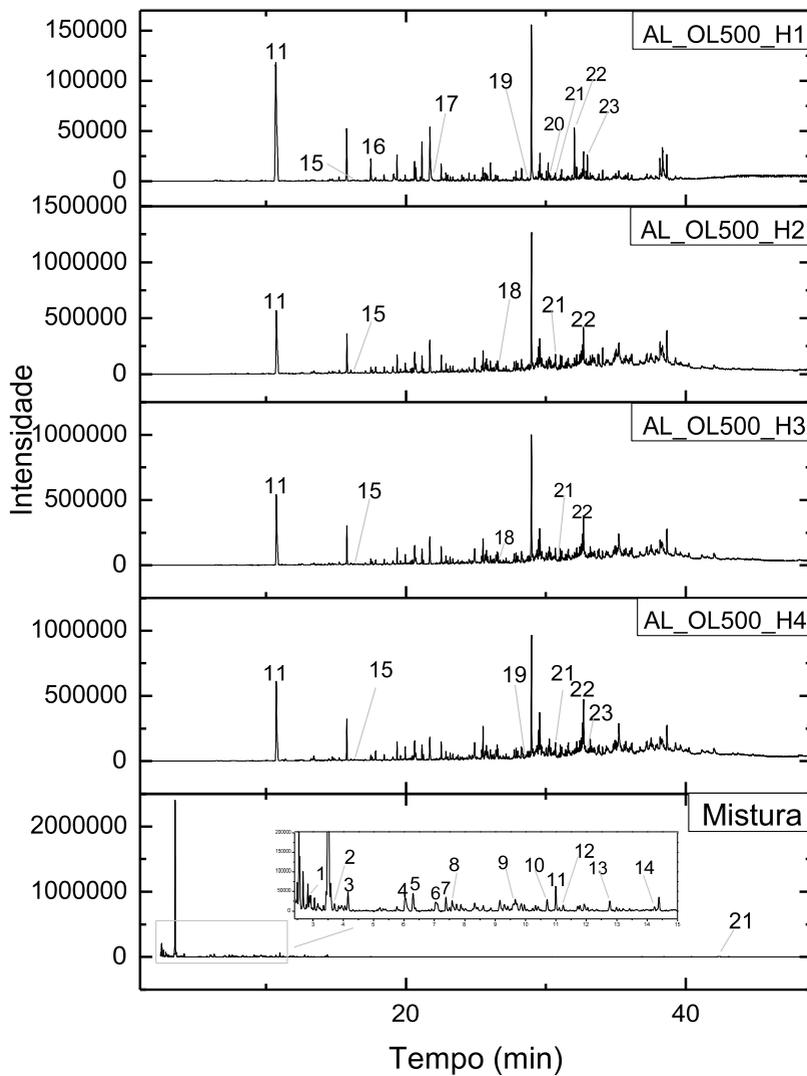


Tabela 18 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com hexano (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	AL_OL500_H1		AL_OL500_H2		AL_OL500_H3		AL_OL500_H4		Mistura	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)	Prob. (%)	$t_r$ (min)						
<b><u>Hidrocarbonetos aromáticos</u></b>											
4	Etilbenzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	90	6,03
5	o-Xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	97	6,29
6	Estireno	-	-	-	-	-	-	-	-	90	7,04
10	Mesitileno	-	-	-	-	-	-	-	-	95	10,71
13	Trans deca-hidro naftaleno	-	-	-	-	-	-	-	-	97	12,77
16	Naftaleno	67	17,48	-	-	-	-	-	-	-	-
17	1,3,5-Trimetil-2-(1,2-propadienil)-benzeno	86	21,87	-	-	-	-	-	-	-	-
<b><u>Alcanos</u></b>											
3	Octano	-	-	-	-	-	-	-	-	80	4,15
7	Nonano	-	-	-	-	-	-	-	-	91	7,38
12	Decano	-	-	-	-	-	-	-	-	91	10,99
14	Undecano	-	-	-	-	-	-	-	-	91	14,38
<b><u>Cicloalcanos</u></b>											
1	Metilciclohexano	-	-	-	-	-	-	-	-	91	2,84
2	Trans-1,2-dimetil-ciclohexano	-	-	-	-	-	-	-	-	90	3,71
<b><u>Cetonas</u></b>											
8	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	86	7,58
9	3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	91	9,66
<b><u>Diversos grupos funcionais</u></b>											
22	7,9-Di-terc-butil-1-oxaspiro-(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	90	32,69	89	32,68	86	32,69	91	32,69	-	-
23	Ácido benzenopropanóico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-, metil éster	96	32,96	-	-	-	-	93	32,97	-	-

Tabela 18 – Continuação.

Pico	Compostos	AL_OL500_H1		AL_OL500_H2		AL_OL500_H3		AL_OL500_H4		Mistura	
		Prob. (%)	t <sub>r</sub> (min)								
<i><b>Ésteres</b></i>											
20	3-Ácido butenóico, 4-fenil-, butil éster	82	30,22	-	-	-	-	-	-	-	-
<i><b>Compostos com silício</b></i>											
11	Octametil-ciclotetrassiloxano	75	10,69	83	10,74	82,9	10,74	83	10,73	77	11,10
15	Decametil-ciclopentassiloxano	79	16,15	83	16,17	86,7	16,17	88,9	16,17	-	-
18	Heptassiloxano, hexadecametil-	-	-	93	26,65	92,2	26,66	-	-	-	-
19	Bis-(pentametilciclotrissiloxi)- -hexametiltrissiloxano	82	28,76	-	-	-	-	92,7	28,77	-	-
21	Octadecametil-ciclononassiloxano	95	30,68	98	30,68	97,6	30,68	98	30,68	75	46,81

Nas frações extraídas com o solvente diclorometano foram encontrados 20 compostos das seguintes classes: hidrocarbonetos aromáticos, compostos nitrogenados, compostos com diversos grupos funcionais, cetonas, álcoois, ésteres, ácidos carboxílicos, organofosforados e compostos com silício. Os compostos com silício foram os únicos comuns a todas as frações obtidas com o solvente diclorometano.

O ácido 2-butinóico é empregado como sinton em uma variedade de reações, incluindo a cicloacilação de fenóis para flavonas e cromonas, e ciclização para  $\gamma$ -butirolactonas<sup>12</sup>. As cromonas e seus derivados, como a flavona, são compostos heterocíclicos com propriedades biológicas relacionadas com a sua estrutura e dependentes da posição, do número e do tipo de substituintes ligados ao núcleo básico da cromona. Esses compostos são utilizados na química medicinal como fármacos, pois podem apresentar as propriedades biológicas de antioxidantes, anticarcinogênicos, anti-inflamatórios, antimicrobianos, antidiabéticos, entre outros (PROENÇA, 2015). Também é utilizado na síntese de olefinas tri-substituídas via  $\gamma$ -alquilação. A síntese de olefinas tri-substituídas é parte do processo para formação de moléculas mais complexas e de uso medicinal, como o medicamento antiestrogênico Tamoxifeno que é largamente utilizado no tratamento do câncer de mama (NUNES, 2007).

Os organofosforados encontrados nesse trabalho foram o triéster de ácido fosfórico e a azida dimetilfosfínica. Os ésteres fosfóricos são extremamente numerosos e podem ser classificados em mono-, di- e triésteres, de acordo com o número de grupos ésteres presentes, sendo que os triésteres não participam em processos biológicos. É interessante observar que compostos organofosforados foram selecionados pelo homem para desenvolver pesticidas, inseticidas e gases de guerra. As ligações P-O são ideais para o desenho destas classes de compostos, já que os tornam resistentes à ação da água, do solo e do ar, a fim de que possam atingir o seu alvo sem serem alterados quimicamente, ficando aptos para acumular nos tecidos e provocar danos aos seres vivos. A maioria dos ésteres fosfóricos possui estrutura similar àquelas dos compostos utilizados como inseticidas e pesticidas (DOMINGOS et al., 2003).

---

<sup>12</sup> Ácido 2-butinóico, descrição do produto (Sigma-Aldrich). Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/303666?lang=pt&region=BR>

Acesso em: 06/05/16.

Figura 45 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente diclorometano (coluna de alumina).

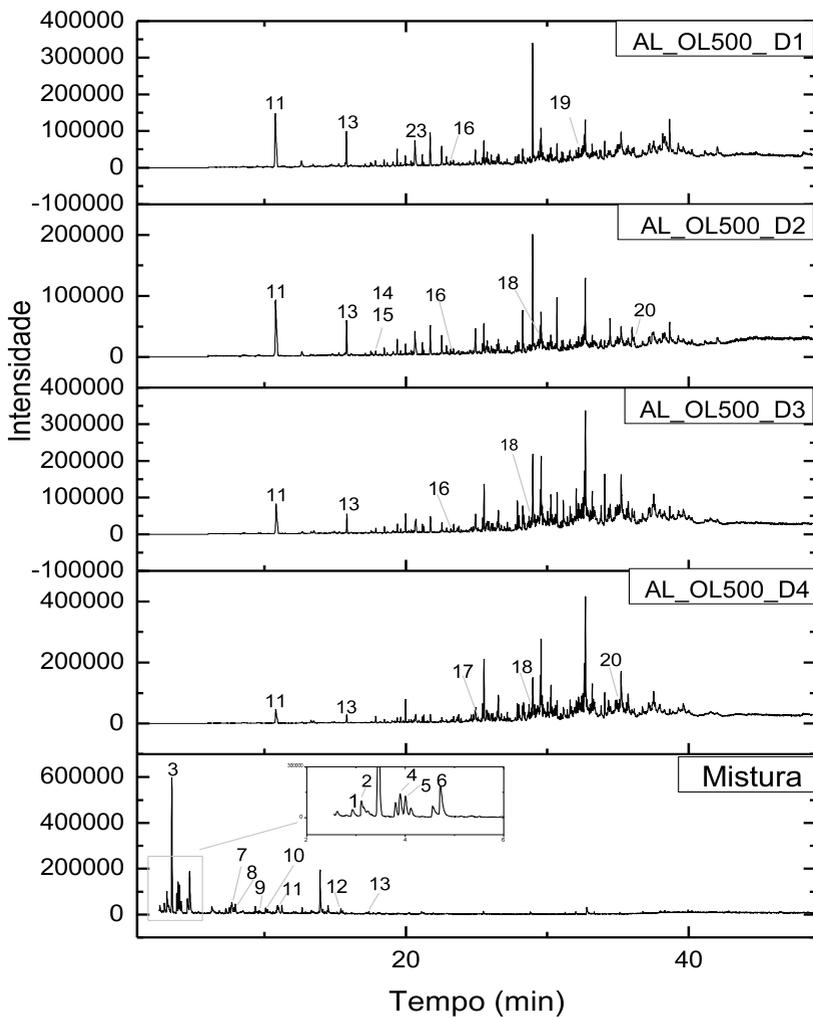


Tabela 19 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com diclorometano (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção (t<sub>r</sub>).

Pico	Compostos	AL_OL500_D1		AL_OL500_D2		AL_OL500_D3		AL_OL500_D4		Mistura	
		Prob. (%)	t <sub>r</sub> (min)	Prob. (%)	t <sub>r</sub> (min)						
<b><u>Hidrocarbonetos aromáticos</u></b>											
3	Tolueno	-	-	-	-	-	-	-	-	91	3,46
18	(1-Butilheptil)-benzeno	-	-	96	29,23	69	28,48	90	29,01	-	-
<b><u>Nitrogenados</u></b>											
1	Pirazina	-	-	-	-	-	-	-	-	80	2,92
2	Piridina	-	-	-	-	-	-	-	-	82	3,10
6	Metil-pirazina	-	-	-	-	-	-	-	-	86	4,71
8	2,3-Dimetil-pirazina	-	-	-	-	-	-	-	-	97	7,93
10	Anilina	-	-	-	-	-	-	-	-	95	10,16
<b><u>Diversos grupos funcionais</u></b>											
12	1-Etil-2,5-pirrolidinadiona	-	-	-	-	-	-	-	-	94	15,39
20	7,9-Di-tert-butil-1 oxaspiro-(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	-	-	78	36,00	-	-	91	34,87	-	-
<b><u>Cetonas</u></b>											
4	2-Hexanona	-	-	-	-	-	-	-	-	80	3,89
7	2-Metil-2-Ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	92	7,53
9	3-Metil-2-Ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	87	9,63
17	2,6-Bis-(1,1-dimetiletil)-2,5-ciclohexadieno-1,4-diona	-	-	-	-	-	-	80	25,02	-	-
<b><u>Álcoois</u></b>											
5	3-Hexanol	-	-	-	-	-	-	-	-	92	4,00
<b><u>Ésteres</u></b>											
19	Ácido tereftálico, 2-etilciclohexil isobutil éster	82	34,82	-	-	-	-	-	-	-	-
<b><u>Ácidos carboxílicos</u></b>											
14	2-Ácido Butinóico	-	-	98	18,12	-	-	-	-	-	-

Tabela 19 – Continuação.

Pico	Compostos	AL_OL500_D1		AL_OL500_D2		AL_OL500_D3		AL_OL500_D4		Mistura	
		Prob. (%)	t <sub>r</sub> (min)	Prob. (%)	t <sub>r</sub> (min)	Prob. (%)	t <sub>r</sub> (min)	Prob. (%)	t <sub>r</sub> (min)	Prob. (%)	t <sub>r</sub> (min)
<b><i>Organofosforados</i></b>											
15	Ácido fosfórico, dimetil pentil éster	-	-	95	18,13	-	-	-	-	-	-
16	Azida dimetilfosfínica	93	23,24	88	23,24	98	23,24	-	-	-	-
<b><i>Compostos com silício</i></b>											
11	Octametil-ciclotetrassiloxano	82	10,79	78	10,79	80	10,82	82	10,79	80	11,01
13	Decametil-ciclopentassiloxano	75	15,79	66	15,81	75	15,83	81	15,82	84	16,15

A classe dos organofosforados pode ser proveniente dos compostos utilizados na indústria têxtil. Os compostos organofosforados são encontrados nos processos têxteis como pesticidas presentes na fibra têxtil; fosfonatos utilizados no alvejamento; e ácido acetofosfônico utilizado como sequestrante de íons ferro e cálcio. Os ésteres de ácido fosfórico são poluentes orgânicos comumente encontrados no efluente após o processo de acabamento (MARECHAL et al., 2012).

Nas frações extraídas com o solvente metanol foram encontrados 32 compostos das seguintes classes: hidrocarbonetos aromáticos, alcanos, cicloalcanos, alcenos, NHPA, organofosforados, compostos nitrogenados, açúcares, carbamatos, compostos com diversos grupos funcionais, compostos fenólicos, cetonas, ésteres e compostos com silício.

A entrada de outro elemento N no anel da piridina leva, dependendo da posição relativa de ambos os átomos de N, a três diazinas isômeras: piridazina, pirimidina e pirazina. A piridazina é uma base de odor similar à piridina, facilmente solúvel em água. Os derivados da piridazina têm interesse no setor de medicamentos. A pirimidina também é solúvel em água e é um componente importante de produtos naturais, como a vitamina B1, purinas e produtos de degradação dos ácidos nucleicos, os quais podem ter dado origem a esses compostos no bio-óleo. A pirazina pode ser formada pela desidrogenação da piperazina (BEYER; WALTER, 1987).

A 2-amino-4-metil-pirimidina é um intermediário para a preparação de 2-sulfanilamido-4-metil-pirimidina, comumente conhecido por sulfametildiazina que é um produto com alto poder bacteriostático (NORTHEY, 1945).

Os heterociclos nitrogenados podem ser formados pela desidrogenação de grupos amino presentes nas proteínas e nos ácidos nucleicos, e também pela adição de HCN e/ou NH<sub>3</sub> ao benzeno e ao tolueno formados na decomposição primária durante a pirólise (FULLANA et al., 2003). A remoção dos compostos nitrogenados do bio-óleo é necessária se ele for utilizado como combustível limpo, sendo esse processo custoso. Já que a maioria dos compostos nitrogenados, especialmente os policíclicos, tem valor comercial, a recuperação desses compostos ao invés de sua remoção é mais favorável, podendo destinar o óleo pirolítico para ambos os usos (HUANG et al., 2014).

Figura 46 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente metanol (coluna de alumina).

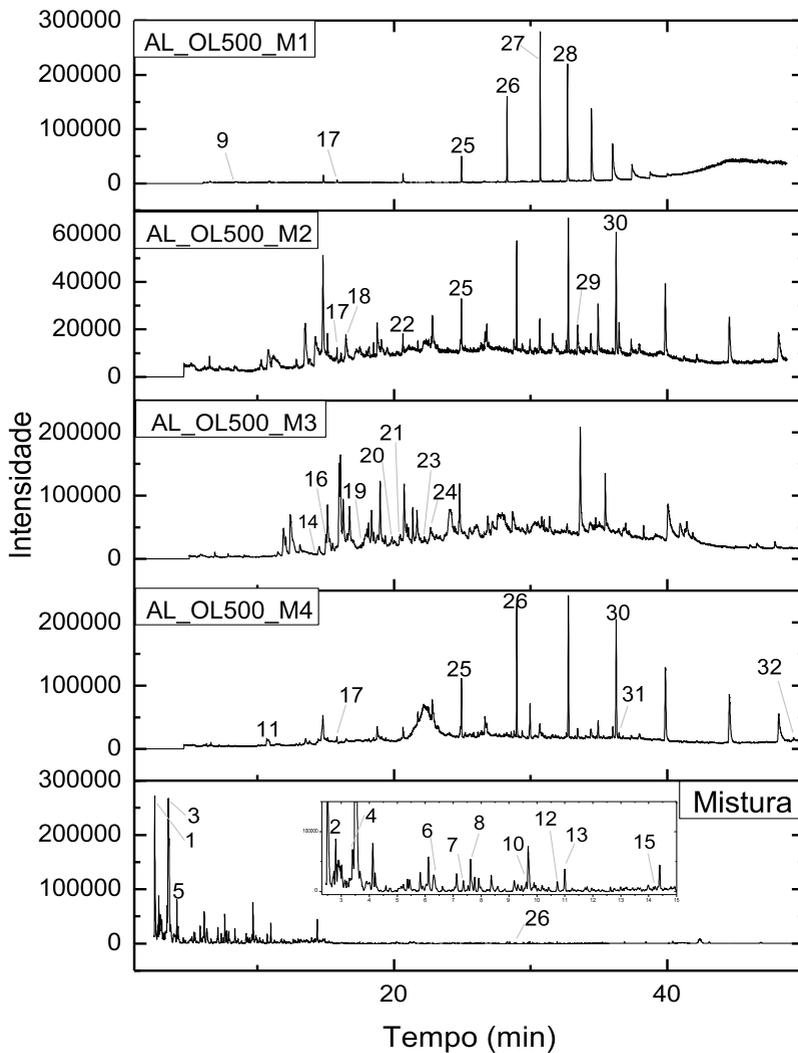


Tabela 20 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com metanol (coluna de alumina), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	AL_OL500_M1		AL_OL500_M2		AL_OL500_M3		AL_OL500_M4		Mistura	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)	Prob. (%)	$t_r$ (min)						
<b><u>Hidrocarbonetos aromáticos</u></b>											
3	Tolueno	-	-	-	-	-	-	-	-	87	3,49
6	p-Xileno	-	-	-	-	-	-	-	-	95	6,30
12	Mesitileno	-	-	-	-	-	-	-	-	91	10,72
<b><u>Alcanos</u></b>											
1	Heptano	-	-	-	-	-	-	-	-	80	2,49
4	2-Metil-heptano	-	-	-	-	-	-	-	-	80	3,39
7	Nonano	-	-	-	-	-	-	-	-	90	7,36
13	Decano	-	-	-	-	-	-	-	-	91	10,99
15	Undecano	-	-	-	-	-	-	-	-	91	14,39
<b><u>Cicloalcanos</u></b>											
2	Metilciclohexano	-	-	-	-	-	-	-	-	90	2,80
<b><u>Alcenos</u></b>											
5	(E)-4,4-dimetil-2-Penteno	-	-	-	-	-	-	-	-	86	4,20
<b><u>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados</u></b>											
9	9-Nitroantraceno	91	8,39	-	-	-	-	-	-	-	-
<b><u>Organofosforados</u></b>											
14	Azida dimetilfosfínica	-	-	-	-	97	14,25	-	-	-	-
<b><u>Nitrogenados</u></b>											
16	2-Amino-4-metil-pirimidina	-	-	-	-	92	15,01	-	-	-	-
18	Trimetil pirazina	-	-	81	16,51	-	-	-	-	-	-
20	Piridazina	-	-	-	-	87	20,02	-	-	-	-
<b><u>Açúcares</u></b>											
21	1,4;3,6-Dianidro- $\alpha$ -D-glucopiranosose	-	-	-	-	88	20,41	-	-	-	-
<b><u>Carbamatos</u></b>											
22	Ácido carbâmico, dimetil-, etil éster-	-	-	80	20,70	-	-	-	-	-	-

Tabela 20 – Continuação.

Pico	Compostos	AL_OL500_M1		AL_OL500_M2		AL_OL500_M3		AL_OL500_M4		Mistura	
		Prob. (%)	t <sub>r</sub> (min)	Prob. (%)	t <sub>r</sub> (min)						
<b><i>Diversos grupos funcionais</i></b>											
19	4-(4-Fenilazo-fenilcarbamoil)-ácido butírico	-	-	-	-	80	17,68	-	-	-	-
23	3,4-Dietil-1H-pirrol-2,5-diona	-	-	-	-	95	22,21	-	-	-	-
<b><i>Compostos fenólicos</i></b>											
29	4-(2-Feniletíl)-fenol	-	-	96	33,00	-	-	-	-	-	-
<b><i>Cetonas</i></b>											
8	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	91	7,62
10	3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	-	-	-	-	-	-	-	-	91	9,69
<b><i>Ésteres</i></b>											
31	Ácido tetradecanóico, 10,13-dimetil, metil éster	-	-	-	-	-	-	90	36,46	-	-
32	Ácido 1-naftalenoacético, 8-etoxi- $\alpha,\alpha$ -dimetil-, etil éster	-	-	-	-	-	-	85	49,25	-	-
<b><i>Compostos com silício</i></b>											
11	Octametil-ciclotetrasiloxano	-	-	-	-	-	-	88	10,67	-	-
17	Decametil-ciclopentassiloxano	85	15,84	84	15,84	-	-	73	15,82	-	-
24	Dodecametil-ciclohexassiloxano	-	-	-	-	99	22,62	-	-	-	-
25	Tetradecametil-cicloheptassiloxano	97	24,94	98	24,93	-	-	98	24,94	-	-
26	Hexadecametil-ciclooctassiloxano	82	28,27	-	-	-	-	71	28,98	95	28,89
27	Octadecametil-ciclononassiloxano	93	30,70	-	-	-	-	-	-	-	-
28	Eicosametil-ciclodecassiloxano	89	32,69	-	-	-	-	-	-	-	-
30	Eicosametil-ciclodecassiloxano	-	-	83	36,25	-	-	70	36,25	-	-

O açúcar 1,4;3,6-dianidro- $\alpha$ -D-glucopiranosose pode ser resultante da holocelulose, e é encontrado em diversos bio-óleos provenientes de biomassas vegetais como resíduos da indústria de celulose, cana-de-açúcar e coco (ALMEIDA, 2008; FACCINI, 2012; ALMEIDA, 2013).

Os ésteres do ácido carbâmico são denominados carbamatos. Esses compostos têm utilidade na indústria farmacêutica no tratamento de Alzheimer, retenção urinária, reumatismo, entre outros; na fabricação de pesticidas e na formação dos polímeros de poliuretano (LARINI, 2008; SOARES, 2012).

Os fenóis são originados da pirólise de polissacarídeos e proteínas (HUANG et al., 2014). Essa classe de compostos é comumente encontrada no bio-óleo de pirólise de lodo de esgoto (FULLANA et al., 2003; FONTS et al., 2009; HUANG et al., 2014).

O ciclodecassiloxano foi identificado em diferentes tempos de retenção na extração com o solvente metanol. Isso ocorre devido a dois motivos: (1) casos de isomeria; e (2) o programa não consegue detectar a diferença entre o composto e o seu subsequente devido à mudança de um ou dois fragmentos.

Com relação às análises realizadas em cromatógrafos diferentes puderam-se observar muitas diferenças. Isso pode ser explicado por: (a) diferença entre as colunas utilizadas nos cromatógrafos (VF-5MS e HP-5ms); (b) diluição das amostras; (c) diferença entre os equipamentos; (d) intervalo em que foi iniciada a corrida (exclusão do pico de solvente); (e) programação da temperatura do forno e outros parâmetros do CG/EM; e (f) diferença entre as pirólises realizadas (a pirólise que deu origem às frações foi realizada em dia diferente à que deu origem a mistura). Como no CG/EM Varian as injeções foram feitas à mão, incluiu-se um tempo maior para o início da corrida para evitar o pico de solvente (a corrida foi iniciada após 5 minutos). Como se pode observar, nos cromatogramas da mistura o tempo de exclusão do solvente foi de 2,3 min, e os picos mais proeminentes saíram antes dos 5 min, fazendo com que os outros picos “desaparecessem”. Alguns compostos que foram comuns às análises em cromatógrafos diferentes foram os ciclossiloxanos e a anilina.

#### 4.3.1.3.2 Coluna de sílica

O ensaio com a coluna de sílica foi realizado para as amostras FA310 e OL500. Os cromatogramas das frações obtidas com os solventes hexano, diclorometano e metanol para a amostra FA310 foram apresentados nas Figuras 47 a 49. Os compostos identificados, assim

como a probabilidade e o tempo de retenção são mostrados nas Tabelas 21 a 23.

Nas frações obtidas com o solvente hexano foram encontrados 5 compostos separados nas classes de compostos com diversos grupos funcionais, esteroides e compostos com silício.

O (3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,25R)-3-hidroxi-espirostan-12-ona, ou hecogenina, é uma sapogenina esteroidal encontrada nas folhas das plantas *Agave sisalana*, *Agave cantala* e *Agave aurea*. As sapogeninas são as porções agliconas (não açucaradas) da molécula de saponina usadas para a semissíntese de esteroides medicinais, como corticosteroides, hormônios sexuais esteroides e diuréticos. Esse composto tem importância como fármaco devido às suas propriedades benéficas ao coração; atividades larvicida, antifúngica e hipotensora; e tem sido alvo de pesquisa para o uso como medicamento para úlceras (CERQUEIRA et al., 2012).

Nas frações extraídas com o solvente diclorometano foram encontrados 8 compostos separados nas classes de compostos com diversos grupos funcionais, organofosforados e compostos com silício. A azida dimetilfosfínica também foi encontrada na análise em coluna de alumina.

O composto N-isobutil-11-(3,4-metilenodioxifenil)-2E,4E,10E-undecatrienóico amida foi isolado em 1979 por Miyakado e colegas, a partir da pimenta preta (*Piper nigrum*). Os autores estudaram a atividade do composto e comprovaram a sua forte atividade inseticida, com efeitos paralisantes notáveis e atividade letal contra insetos suscetíveis e resistentes aos piretróides (MIYAKADO et al., 1989; OKWUTE; EGHAREVBA, 2013).

Nas frações extraídas com metanol foram encontrados 11 compostos separados nas classes de: diversos grupos funcionais, compostos nitrogenados, ésteres e compostos com silício. Os compostos nitrogenados 2-amino-4-metil-pirimidina e 2,3-dimetil-pirazina também foram encontrados nas frações obtidas com a coluna de alumina.

A fração imidazo[1,2-a] piridina é reconhecida por causa de suas diversas atividades biológicas e está presente em uma variedade de drogas e produtos químicos agrícolas (LIU et al., 2015). Os derivados desse composto são usados como antivirais, antiúlcera, antibacterianos, antifúngicos, antiprotozoários, anti-herpes e anti-inflamatórios. A obtenção desse composto pode ser feita por meio da reação da mistura de  $\alpha$ -haloacetona com a 2-aminopiridina (ZHU et al., 2009).

Figura 47 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 obtidas com o solvente hexano (coluna de sílica).

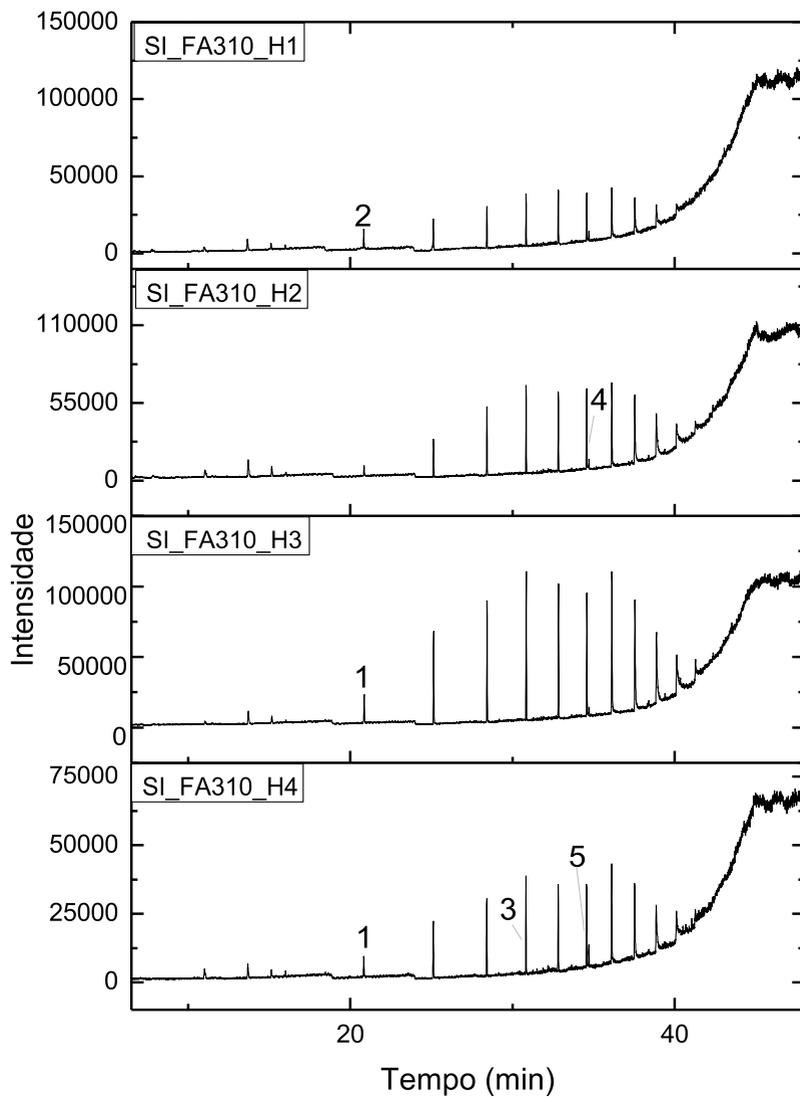


Figura 48 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 obtidas com o solvente diclorometano (coluna de sílica).

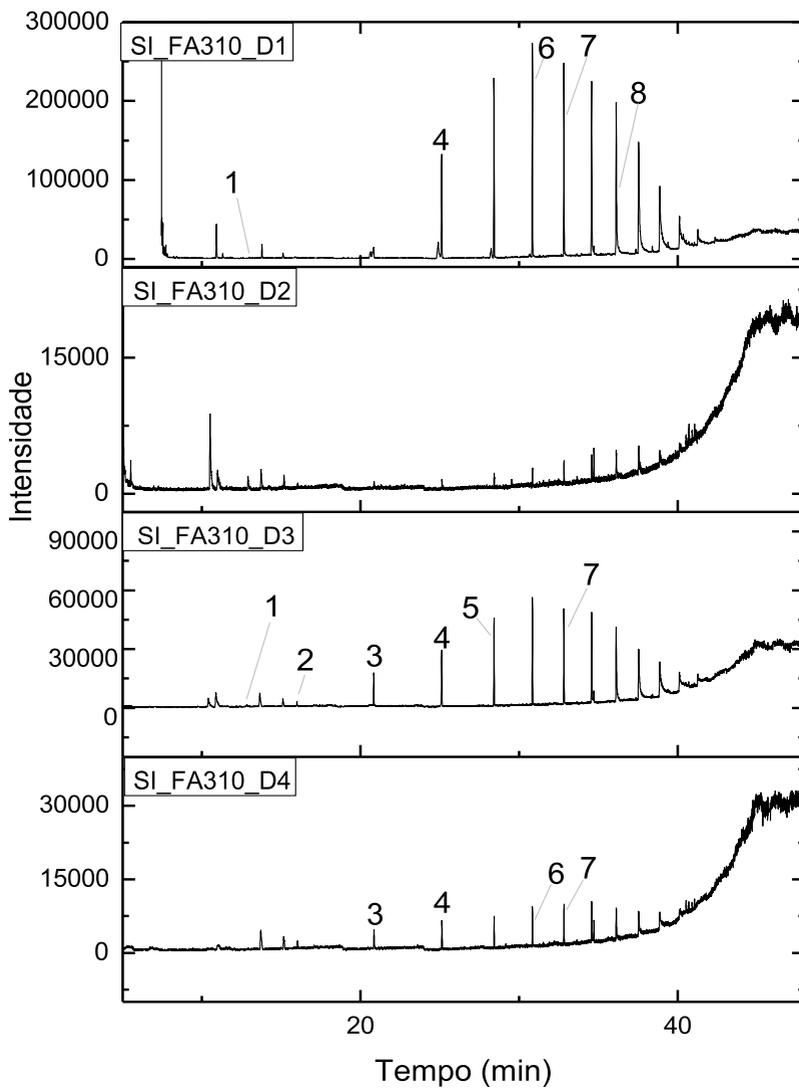


Tabela 21 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com hexano (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	SI_FA310_H1		SI_FA310_H2		SI_FA310_H3		SI_FA310_H4	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)						
<b><u>Diversos grupos funcionais</u></b>									
2	Trans-1,5,6-trifenil-hexahidropirimidin-2,4-diona	95	20,82	-	-	-	-	-	-
<b><u>Esteroides</u></b>									
4	(3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,25R)-3-Hidroxi-espirostan-12-ona	-	-	97	34,57	-	-	-	-
<b><u>Compostos com sílcio</u></b>									
1	Dodecametil-ciclohexassiloxano	-	-	-	-	94	20,86	97	20,86
3	Octadecametil-ciclononassiloxano	-	-	-	-	-	-	82	30,82
5	Eicosametíl-ciclodecassiloxano	-	-	-	-	-	-	88	34,56

Tabela 22 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com diclorometano (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	SI_FA310_D1		SI_FA310_D2		SI_FA310_D3		SI_FA310_D4	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)						
<b><u>Diversos grupos funcionais</u></b>									
5	N-Isobutil-11-(3,4-metilenodioxifenil)-2E,4E,10E-undecatrienóico amida	-	-	-	-	83	28,44	-	-
<b><u>Organofosforados</u></b>									
1	Azida dimetilfosfínica	90	13,03	-	-	91	12,83	-	-
<b><u>Compostos com sílcio</u></b>									
2	Decametíl-ciclohexassiloxano	-	-	-	-	84	15,99	-	-
3	Dodecametil-ciclohexassiloxano	-	-	-	-	98	20,83	97	20,85
4	Tetradecametil-cicloheptassiloxano	93	25,13	-	-	98	25,12	98	25,13
6	Octadecametil-ciclononassiloxano	88	30,84	-	-	-	-	88	30,84
7	Eicosametíl-ciclodecassiloxano	90	32,82	-	-	82	32,82	90	32,83
8	Tetradecametíl-ciclododecassiloxano	81	36,13	-	-	-	-	-	-

Figura 49 – Cromatogramas das frações da amostra FA310 obtidas com o solvente metanol (coluna de sílica).

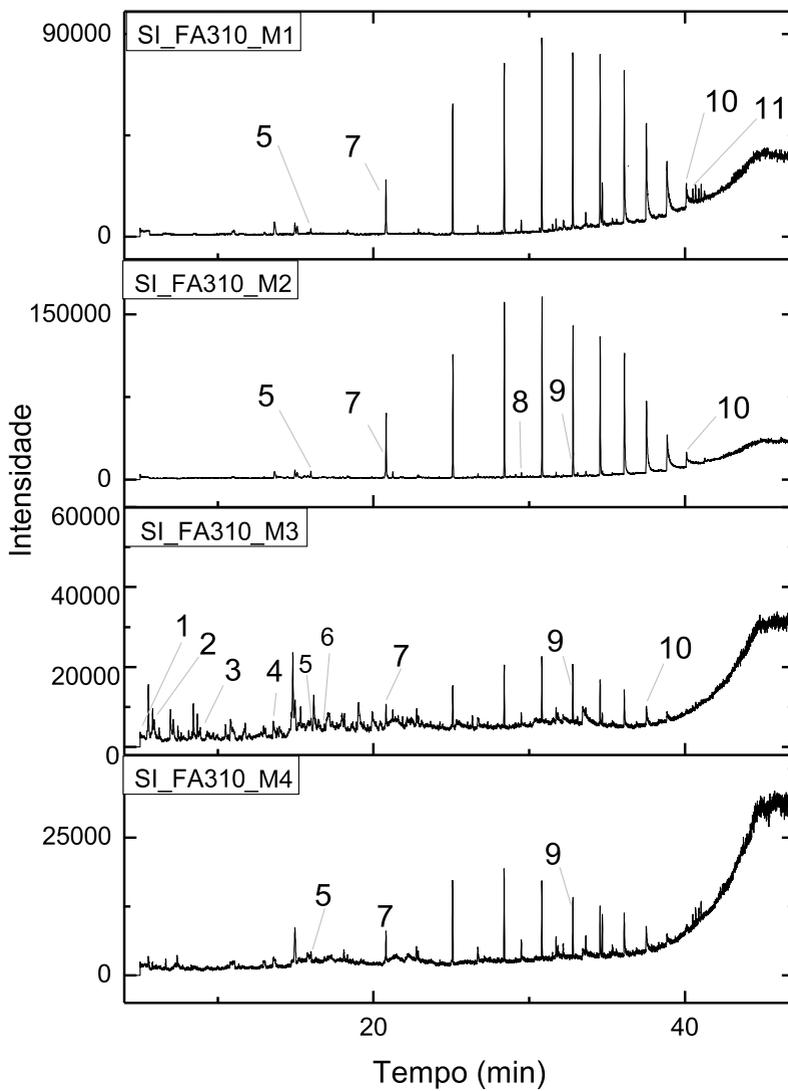


Tabela 23 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com metanol (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	SI_FA310_M1		SI_FA310_M2		SI_FA310_M3		SI_FA310_M4	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)						
<b><i>Diversos grupos funcionais</i></b>									
1	Ácido etanimídico, etil éster	-	-	-	-	80	5,02	-	-
2	N,N'-Metilenobis(formamida)	-	-	-	-	81	5,89	-	-
6	Imidazo[1,2-a]piridin-2(3H)-ona	-	-	-	-	80	16,84	-	-
8	Alanina, N-metil-N-metoxicarbonil-, hexil éster	-	-	93	30,07	-	-	-	-
<b><i>Nitrogenados</i></b>									
3	2,3-Dimetil-pirazina	-	-	-	-	89	8,88	-	-
4	2-Amino-4-metil-pirimidina	-	-	-	-	93	13,57	-	-
<b><i>Ésteres</i></b>									
11	Ácido adípico, heptil 2-metiloct-5-in-4-il éster	82	40,13	-	-	-	-	-	-
<b><i>Compostos com sílicio</i></b>									
5	Decametil-ciclopentassiloxano	80	15,97	79	15,97	71	15,99	78	15,98
7	Dodecetil-ciclohexassiloxano	97	20,79	98	20,79	98	20,80	97	20,80
9	Eicosametil-ciclododecassiloxano	-	-	86	32,80	94	32,80	92	32,80
10	Tetracosametil-ciclododecassiloxano	73	40,08	86	40,09	88	37,52	-	-

Os cromatogramas das frações obtidas com os solventes hexano, diclorometano e metanol para a amostra OL500 foram apresentados nas Figuras 50 a 52. Os compostos identificados, assim como a probabilidade e o tempo de retenção foram mostrados nas Tabelas 24 a 26.

Nas frações obtidas com o solvente hexano foram encontrados 11 compostos separados nas classes de compostos nitrogenados, compostos com diversos grupos funcionais, ésteres e compostos com silício.

A 1,2,4,5-tetrazina tem sido largamente utilizada para diversas finalidades como na síntese de produtos naturais, componentes bioativos, ligantes, materiais altamente energéticos, blocos de construção, diazocinonas, imidazóis, alquilideno-/arilideno malonaldeído, derivados do ácido acrílico, pirazóis e HPAs (SARACOGLU, 2007).

A substância 2,3,10,10a-tetrahidro-imidazo[1,5-b]isoquinolin-1(5H)-ona tem sido estudado para a síntese de compostos inibidores de inflamação, biossíntese da apoproteína B-100 e metaloproteinasas de matriz (SUZUKI, 2004).

Nas frações obtidas com o solvente diclorometano foram encontrados 7 compostos separados nas classes de compostos nitrogenados, ésteres, esteroides, organofosforados e compostos com silício.

Nas frações obtidas com o solvente metanol foram encontrados 10 compostos separados nas classes de hidrocarbonetos aromáticos, compostos nitrogenados, organofosforados e compostos com silício.

O hidrocarboneto 1,1'-(1,4-butanodiol)bis-naftaleno é um HPA formado por duas unidades do naftaleno.

A estrutura 2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo[2.2.2]octano tem sido utilizada para criar compostos com propriedades anti-chama para serem usadas em têxteis. Um dos compostos conhecidos por essas propriedades é o 1-oxo-2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo[2.2.2]octano (CHANG; WISMER, 1965).

Os compostos obtidos com a coluna de sílica apresentaram estruturas mais complexas, não sendo muito conhecidos na literatura por suas propriedades. Alguns compostos foram comuns às colunas de sílica e de alumina, principalmente os ciclossiloxanos.

As classes de compostos dos ácidos carboxílicos, cetonas, éteres, ésteres, aldeídos, fenóis e álcoois são mencionadas na literatura por serem responsáveis pelas propriedades indesejáveis dos bio-óleos, como a alta viscosidade, baixa volatilidade, baixo poder calorífico, corrosividade, imiscibilidade com combustíveis fósseis, instabilidade

térmica e tendência de polimerizar-se durante o transporte e armazenamento. Dessa forma são necessárias etapas posteriores (“*upgrading*”) para o melhoramento do bio-óleo para uso como combustível, com o objetivo de remover os átomos de oxigênio (CAO et al., 2011). No entanto, com a análise cromatográfica pôde-se observar a formação de diversos compostos de valor agregado no bio-óleo, principalmente para o uso em combustíveis, agroquímicos e como quebradores de espuma.

Figura 50 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente hexano (coluna de sílica).

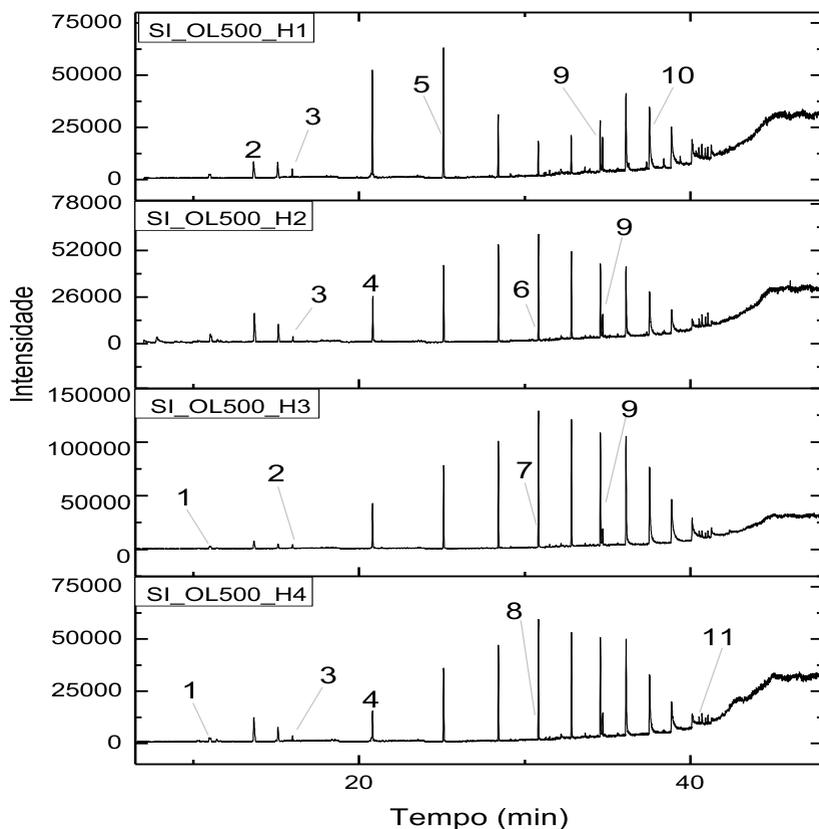


Tabela 24 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com hexano (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	SI_OL500_H1		SI_OL500_H2		SI_OL500_H3		SI_OL500_H4	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)						
<b><i>Nitrogenados</i></b>									
2	1,2,4,5-Tetrazina	86	13,67	-	-	-	-	-	-
11	N,N'-Di(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)3-aminopropionamida	-	-	-	-	-	-	85	40,51
<b><i>Diversos grupos funcionais</i></b>									
5	Imidazo[1,5-b]isoquinolin-1(5H)-ona, 2,3,10,10a-tetrahydro-7,8-dimetoxi-2-(2-metoxifenil)-3-tioxo	92	25,07	-	-	-	-	-	-
6	N-Isobutil-11-(3,4-metilenodioxifenil)-2E,4E,10E-undecatrienóico amida	-	-	84	28,43	-	-	-	-
10	Sarcosil sarcosina, N-(2-metoxietoxicarbonil)-, dodecil éster	83	37,52	-	-	-	-	-	-
<b><i>Ésteres</i></b>									
7	O,O'-di(4-butilbenzoi)-1,2-benzenodiol	-	-	-	-	83	30,81	-	-
8	l-Metionina, n-heptafluorobutiril-, isohexil éster	-	-	-	-	-	-	94	30,82
<b><i>Compostos com sílicio</i></b>									
1	Octametil-ciclotetrassiloxano	-	-	-	-	86	10,98	65	10,96
3	Decametil-ciclopentassiloxano	77	15,97	81	16,02	74	15,99	80	15,99
4	Dodecimetil-ciclohexassiloxano	-	-	84	20,82	-	-	98	20,81
9	Eicosametil-ciclodecassiloxano	83	34,55	91	34,56	72	34,55	-	-

Figura 51 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente diclorometano (coluna de sílica).

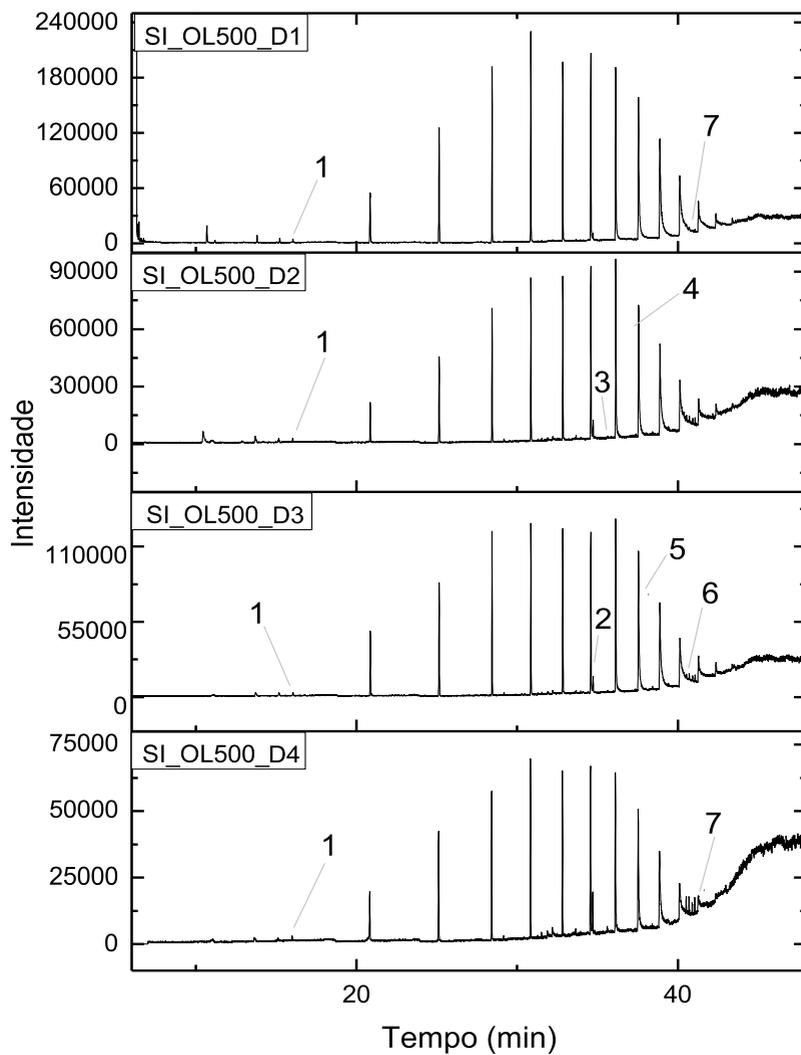


Tabela 25 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com diclorometano (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	SI_OL500_D1		SI_OL500_D2		SI_OL500_D3		SI_OL500_D4	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)						
<b><u>Nitrogenados</u></b>									
7	N,N'-Di(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)3-aminopropionamida	89	40,71	-	-	-	-	98	40,90
<b><u>Ésteres</u></b>									
5	Ácido succínico, 2-(1-adamantil)etil heptil éster	-	-	-	-	95,3	37,66	-	-
<b><u>Esteroides</u></b>									
2	(3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,25R)-3-Hidroxi-espirostan-12-ona	-	-	-	-	91	34,57	-	-
<b><u>Organofosforados</u></b>									
3	s-Butil pentafluorobenzil metilfosfonato	-	-	92	35,63	-	-	-	-
<b><u>Compostos com sílicio</u></b>									
1	Decametil-ciclo-pentassiloxano	82	16,04	79	16,03	75	16,03	63	15,99
4	Tetracosametil-ciclododecassiloxano	-	-	90	37,52	-	-	-	-
6	Tetracosametil-ciclododecassiloxano	-	-	-	-	82	40,29	-	-

Figura 52 – Cromatogramas das frações da amostra OL500 obtidas com o solvente metanol (coluna de sílica).

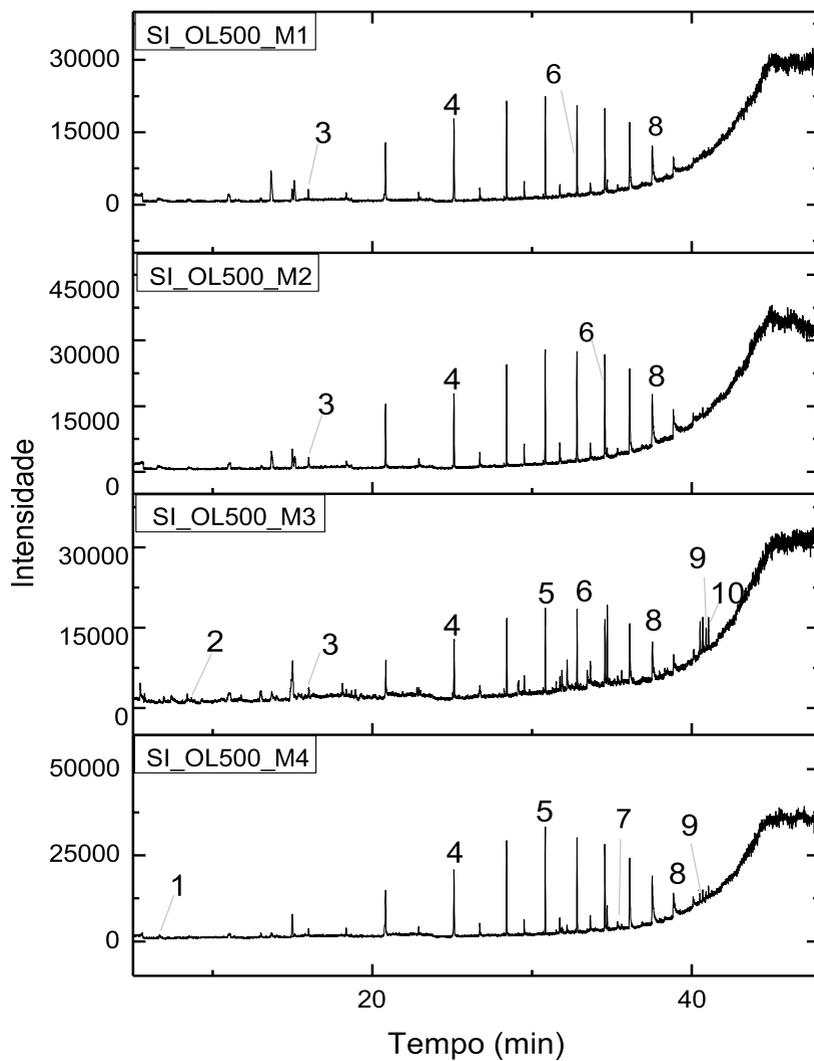


Tabela 26 – Compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com metanol (coluna de sílica), com sua respectiva probabilidade (Prob.) e tempo de retenção ( $t_r$ ).

Pico	Compostos	SI_OL500_M1		SI_OL500_M2		SI_OL500_M3		SI_OL500_M4	
		Prob. (%)	$t_r$ (min)						
<b><u>Hidrocarbonetos aromáticos</u></b>									
10	1,1'-(1,4-Butanodii)bis-naftaleno	-	-	-	-	85	41,06	-	-
<b><u>Nitrogenados</u></b>									
2	2,3-Dimetil-pirazina	-	-	-	-	90	8,84	-	-
9	1,2-Bis-(6,8-dimetil-3,7-dioxo-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]oct-2-il)-etano	-	-	-	-	88	40,90	76	40,14
<b><u>Organofosforados</u></b>									
1	4-Nitro-2,6,7-trioxa-1-fosfábicyclo[2.2.2]octano	-	-	-	-	-	-	90	6,66
7	s-Butil pentafluorobenzil metilfosfonato	-	-	-	-	-	-	91	35,60
<b><u>Compostos com sílcio</u></b>									
3	Decametil-ciclopentassiloxano	83	15,99	73	16,01	84	16,02	-	-
4	Tetradecametil-cicloheptassiloxano	98	25,11	95	25,11	97	25,11	97	25,11
5	Octadecametil-ciclononassiloxano	-	-	-	-	94	30,83	79	30,83
6	Eicosametil-ciclododecassiloxano	96	32,81	84	34,56	94	32,82	-	-
8	Tetracosametil-ciclododecassiloxano	82	37,54	81	37,85	79	37,54	84	38,86

### 4.3.2 Aplicação do bio-óleo e alcatrão como fonte de combustível alternativo

A fração líquida obtida com a pirólise rápida da biomassa é completamente diferente dos combustíveis de petróleo em suas propriedades físicas e composição química. Esses líquidos, tipicamente, apresentam: alta quantidade de água; podem ter quantidades substanciais de sólidos suspensos; têm densidade maior do que os combustíveis fósseis convencionais; têm acidez elevada; seu poder calorífico é praticamente a metade dos encontrados para óleos minerais; e são quimicamente instáveis quando aquecidos. Esses líquidos são altamente polares, contendo 35-40% de oxigênio (base seca), enquanto os óleos minerais contêm quantidades em ppm desse elemento. Essas propriedades devem ser levadas em consideração quando é analisado as suas possíveis aplicações (OASMAA; PEACOCKE, 2010).

Na Tabela 27 são apresentados os resultados de massa específica, viscosidade relativa e acidez das amostras FA\_310 e OL\_500. A viscosidade da amostra OL\_500 (1,37 cp) foi ligeiramente maior do que a da amostra FA\_310 (1,28 cp). Devido à alta quantidade de água nos óleos pirolíticos, a massa específica e a viscosidade relativa foram similares às propriedades da água.

A Resolução ANP n° 19/2015 estabelece que o álcool não deve apresentar um índice de acidez superior a 30 mg.L<sup>-1</sup>. Os valores de acidez de ambas as amostras (67-84 mg KOH.g<sup>-1</sup>) ficam abaixo do estabelecido para o álcool, sendo comparável a esse combustível. Valores similares (75,1 mg KOH.g<sup>-1</sup>) também foram encontrados para a fração aquosa do bio-óleo da pirólise de lodo têxtil no trabalho de Araujo (2015).

Tabela 27 – Massa específica, viscosidade relativa e acidez das frações do óleo pirolítico.

Amostra	Massa específica (g.mL <sup>-1</sup> )	Viscosidade relativa (cp)	Acidez (mg KOH.g <sup>-1</sup> )
FA_310	1,019	1,28 ± 0,04	67 ± 2
OL_500	1,043	1,37 ± 0,04	84 ± 6
Água/Branco	0,997	0,8903 <sup>1</sup>	0

<sup>1</sup>KESTIN et al. (1978). FA\_310 – fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C; OL\_500 – mistura do bio-óleo com a fração aquosa obtida com pirólise a 500 °C.

Na Tabela 28 são mostrados os resultados da análise elementar das frações aquosas, do bio-óleo e do alcatrão. Para efeitos de comparação, também foram pesquisados, na literatura, os resultados de CHNO para o biodiesel, óleo cru de petróleo e bio-óleos provenientes de diferentes biomassas.

A amostra BO\_500 apresentou maior quantidade de carbono, quando comparada às frações aquosas, entretanto a quantidade de hidrogênio e nitrogênio foi quase a mesma. Já na amostra de alcatrão as quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram expressivamente maiores do que nas outras frações. Em contrapartida, houve uma redução de oxigênio na fração AL\_500 quando comparada às amostras de bio-óleo e frações aquosas.

Quando comparado aos dados obtidos na literatura para o bio-óleo de lodo de esgoto (DOMÍNGUEZ et al., 2005; POKORNA et al., 2009; SAMANYA et al., 2011) e de biomassas vegetais (PÚTUN et al., 2004; AGBLEVOR et al., 2012; DELGADO et al., 2013; BERTERO et al., 2014), o bio-óleo obtido nesse trabalho apresentou uma baixa quantidade de carbono. Com relação à quantidade de hidrogênio e nitrogênio, as amostras FA\_310, FA\_500 e BO\_500 ficaram próximas aos valores encontrados para o bio-óleo de lodo de esgoto. A quantidade de oxigênio foi discrepante, estando muito acima dos valores da literatura. As divergências nos valores de CHNO podem ser explicadas pela diferença no tipo de biomassa utilizado e das condições em que a pirólise foi realizada.

Ao comparar as frações do óleo pirolítico com o biodiesel e óleo cru de petróleo, pôde-se observar que a quantidade de carbono dos combustíveis é quatro vezes a quantidade encontrada no bio-óleo e o dobro da encontrada no alcatrão. Com relação ao hidrogênio, o valor encontrado para o alcatrão ficou na mesma faixa do encontrado no óleo cru de petróleo. Já os valores de nitrogênio e oxigênio foram consideravelmente maiores no bio-óleo, o que contribui para sua instabilidade, e favorece a polimerização e policondensação dos compostos (CHURIN, 1991; AGBLEVOR; BESLER, 1996; JUNIOR, 2009; RUNNEBAUM et al., 2012).

Devido a essas características, o bio-óleo não é indicado para o uso como combustível para motores a menos que passe por processos secundários para a melhora de suas propriedades, o que implica em custos (AGBLEVOR et al., 2012; RUNNEBAUM et al., 2012). Para melhorar a qualidade do combustível, o oxigênio, os compostos com silício e a umidade presentes no óleo pirolítico devem ser eliminados

(CHURIN, 1991). Entretanto, o óleo pirolítico mostra-se promissor como fonte de combustível alternativo para caldeiras e similares.

Tabela 28 – Análise elementar das frações do óleo pirolítico.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)
FA_310	8	4	4	84
FA_500	10	4	4	84
BO_500	19	3	4	73
AL_500	43	15	12	29
Biodiesel <sup>1</sup>	77-79	12-13	0,1	8-11
Óleo cru <sup>2</sup>	83-87	11-14	0,1-2	0,1-2
Bio-óleo <sup>3</sup>	42-65	6-8	0,2-1	26-48
Bio-óleo <sup>4</sup>	54-86	4-10	5-11	5-26

<sup>1</sup>COSTA NETO et al., 2000; SAMANYA et al., 2011. <sup>2</sup>ZOCRATO, 2011. <sup>3</sup>Pirólise de biomassas vegetais: palha de arroz (PÚTUN et al., 2004), toras de álamo híbrido (AGBLEVOR et al., 2012), palha de milho (DELGADO et al., 2013), chañar e frutas da palma (BERTERO et al., 2014). <sup>4</sup>Pirólise de lodo de esgoto: DOMÍNGUEZ et al., 2005; POKORNA et al., 2009; SAMANYA et al., 2011.

FA\_310 – fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C; FA\_500 – fração aquosa obtida com pirólise a 500 °C; BO\_500 – bio-óleo (pirólise a 500 °C); AL\_500 – alcatrão preso às vidrarias na pirólise a 500 °C.

Na Tabela 29 são apresentados os valores do poder calorífico superior das amostras FA\_500, BO\_500 e AL\_500. Como esperado, a fração aquosa não apresentou poder calorífico devido à alta quantidade de água presente na amostra. Entretanto, o bio-óleo e o alcatrão apresentaram um poder calorífico superior ao do lodo têxtil *in natura* (20,54 MJ.kg<sup>-1</sup>) que lhes deu origem.

Para as amostras BO\_500 foi realizada a análise da amostra *in natura* (BO\_500) e da amostra seca com sulfato de sódio e extraída com diclorometano (BO\_500\_seco). O solvente foi evaporado antes da realização da análise. Pôde-se observar que, ao extrair a água com o sulfato de sódio, o poder calorífico da amostra aumentou de 29 para 32 MJ.kg<sup>-1</sup>.

Para a amostra de alcatrão AL\_500, após obtê-la, esta foi deixada em tubo falcon aberto na capela até o dia da realização da análise (em torno de 1 mês). Dessa forma, parte da umidade que havia na amostra evaporou. Já a amostra AL\_500\_seco foi obtida da mesma forma que a amostra de BO\_500\_seco. Pôde-se observar que, com a secagem da

amostra com sulfato de sódio, o poder calorífico aumentou de 23 para 33 MJ.kg<sup>-1</sup>.

Os valores encontrados para o poder calorífico ficaram dentro dos encontrados para os bio-óleos da pirólise de biomassas vegetais (PÜTUN et al., 2004; AGBLEVOR et al., 2012; BERTERO et al., 2014) e para os obtidos com a pirólise de lodo de esgoto (DOMÍNGUEZ et al., 2005; FONTS et al., 2009; POKORNA et al., 2009; SAMANYA et al., 2011). O bio-óleo e o alcatrão também apresentaram valores similares de PCS ao do álcool etílico hidratado combustível (COSTA et al., 2009). Quando comparado aos valores encontrados para o biodiesel (COSTA NETO et al., 2000; SAMANYA et al., 2011) e gasolina (COSTA et al., 2009), as amostras de BO\_500\_seco e AL\_500\_seco foram as que mais se aproximaram do valor. Dessa forma, pode-se afirmar que o óleo pirolítico tem potencial para ser usado como um combustível alternativo, principalmente se passar por um tratamento posterior para retirada de água e de compostos oxigenados.

Tabela 29 – Poder calorífico superior das frações do óleo pirolítico.

Amostra	Poder calorífico superior (MJ.kg <sup>-1</sup> )
FA_500	0
BO_500	29
BO_500_seco	32
AL_500	23
AL_500_seco	33
Álcool etílico hidratado combustível <sup>1</sup>	27
Biodiesel <sup>2</sup>	37-46
Gasolina <sup>1</sup>	36-40
Bio-óleo <sup>3</sup>	23-30
Bio-óleo <sup>4</sup>	15-37

<sup>1</sup> COSTA et al., 2009. <sup>2</sup>COSTA NETO et al., 2000; SAMANYA et al., 2011.

<sup>3</sup>Pirólise de biomassas vegetais: palha de arroz (PÜTUN et al., 2004); toras de álamo híbrido (AGBLEVOR et al., 2012); chañar e frutas da palma (BERTERO et al., 2014). <sup>4</sup>Pirólise de lodo de esgoto: DOMÍNGUEZ et al., 2005; FONTS et al., 2009; POKORNA et al., 2009; SAMANYA et al., 2011.

BO\_500 – bio-óleo (pirólise a 500 °C); BO\_500\_seco – bio-óleo seco com sulfato de sódio anidro; AL\_500 – alcatrão preso às vidrarias na pirólise a 500 °C; AL\_500\_seco – alcatrão seco com sulfato de sódio anidro.

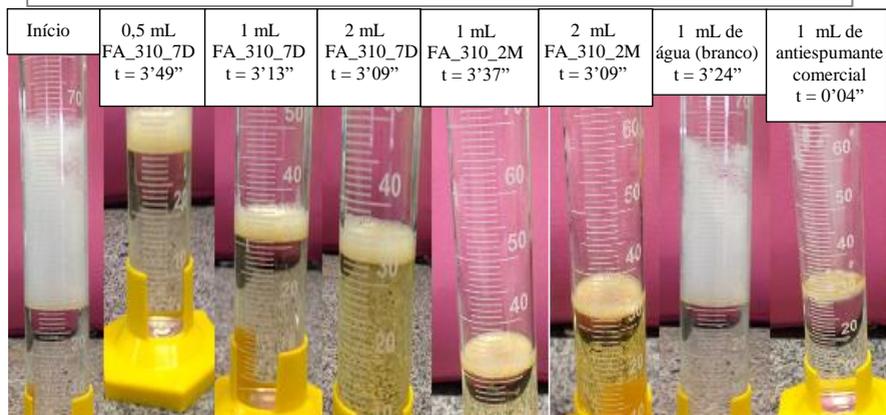
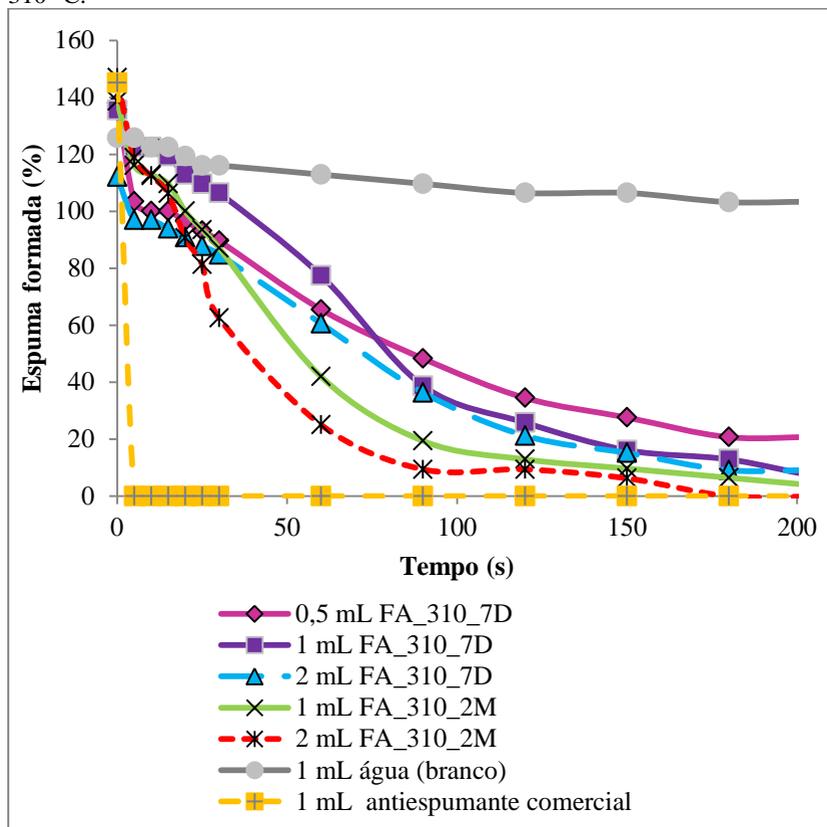
### 4.3.3 Aplicação do óleo pirolítico como quebrador de espuma

Os resultados obtidos nas análises de metais e de CG/EM mostraram que há a formação de compostos com silício no óleo pirolítico. Como as estruturas de silicone são largamente utilizadas como antiespumantes e a combinação de emulsão e partículas de silício tem um efeito sinérgico no mecanismo de ação, acentuando a desestabilização das espumas, as frações FA\_310 e OL\_500 foram testadas como potenciais quebradores de espuma. Essa aplicação foi pensada devido a um problema da indústria têxtil com a formação de espumas durante o tratamento de efluentes.

O teste de Bikerman foi utilizado para determinar a quantidade de amostra necessária para acabar com uma coluna de espuma e, como parâmetro, foi testado também um antiespumante comercial. Para o branco, foi aspergida água sobre a coluna de espuma.

Na Figura 53 pode-se observar que o bio-óleo gerado com a pirólise a 310 °C apresentou um comportamento semelhante para a quebra das espumas nas quantidades de 0,5, 1 e 2 mL quando armazenado por 7 dias (FA\_310\_7D). Já quando foi aspergido as amostras armazenadas por 2 meses (FA\_310\_2M), houve um colapso mais rápido das bolhas no início, sendo que a quantidade de 2 mL foi mais expressiva para a quebra da espuma. Todas as amostras apresentaram a capacidade de colapsar a coluna de espuma, sendo que o tempo total para extingui-la foi entre 160 a 200 s. O antiespumante comercial apresentou uma reação rápida, acabando com a coluna de espuma em menos de 5 s.

Figura 53 – Teste para antiespumante com a fração aquosa obtida com pirólise a 310 °C.



Na Figura 54 é mostrada a capacidade para a quebra da coluna de espuma da mistura da fração aquosa com o bio-óleo obtido com pirólise a 500 °C. Ao contrário da amostra FA\_310, para as amostras de OL\_500 foi mais efetivo a quebra da espuma quando aspergida a amostra após o armazenamento de 7 dias (OL\_500\_7D). As quantidades de 1 e 2 mL foram as que apresentaram resultados mais expressivos e seu comportamento foi semelhante ao antiespumante comercial. Já com as amostras armazenadas por 2 meses (OL\_500\_2M) e a amostra de 0,5 mL armazenada por 7 dias, a capacidade antiespumante foi menos expressiva e levou mais tempo para eliminar a coluna de espuma, sendo comparável com o comportamento da amostra FA\_310. As amostras de 1 e 2 mL da OL\_500\_7D eliminaram a coluna de espuma em menos de um minuto. Todavia, as outras amostras levaram em torno de 180 a 200 s para extinguir a coluna de espuma.

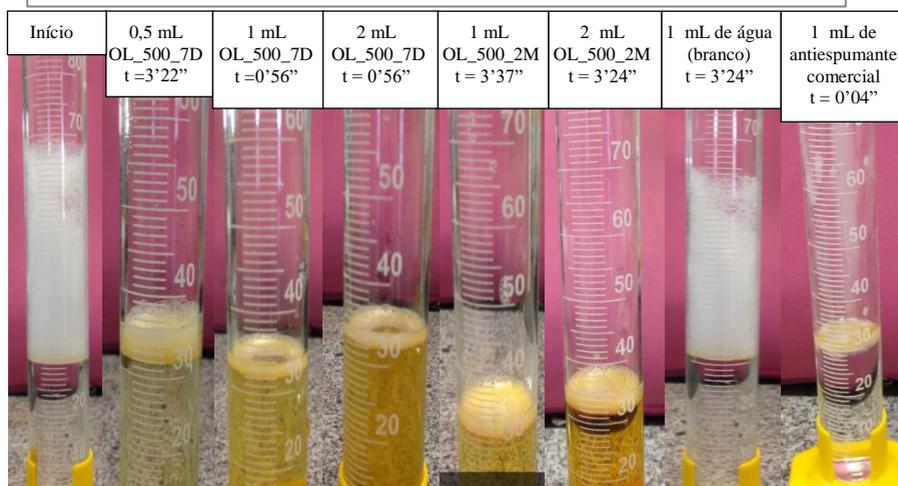
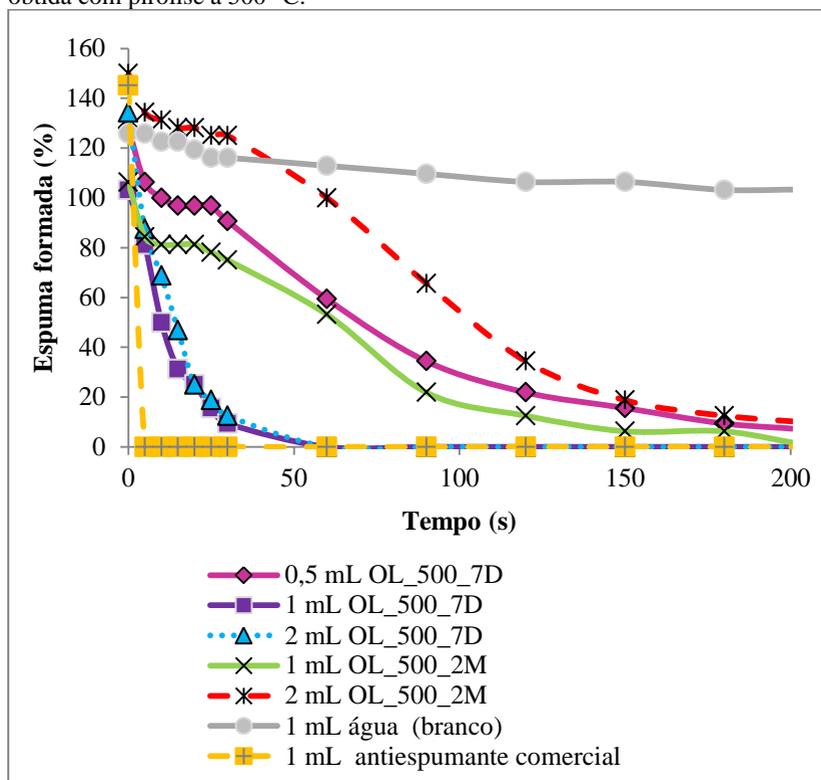
O tempo de armazenamento influenciou na capacidade do óleo de colapsar as bolhas da espuma. Esse comportamento pode ser devido aos complexos rearranjos pelos quais a fração aquosa e o bio-óleo passam durante a armazenagem (DEMIRBAŞ, 2000). Devido à limitação da biblioteca de dados do CG/EM, a coeluição de compostos e a complexidade do óleo pirolítico, não puderam ser observados quais compostos poderiam influenciar para a perda ou ganho da atividade como quebrador de espumas após o armazenamento por 2 meses quando foi realizado o ensaio com as fibras de MEFS. Foi possível somente verificar visualmente que há diferença entre os cromatogramas das amostras com diferentes tempos de armazenamento.

A diferença na atividade das amostras FA\_310\_7D e OL\_500\_7D foram significativas. Uma explicação para esse fato seria a presença de maior quantidade de silício na amostra obtida com pirólise a 500 °C e também devido à presença de outros compostos ativos de antiespumantes, como os álcoois e ésteres graxos, que poderiam ter propiciado um efeito sinérgico na amostra OL\_500.

Apesar de as amostras apresentarem um comportamento mais lento quando comparado ao antiespumante comercial, todas as amostras se mostraram eficientes como quebradores de espuma.

O bio-óleo dissolveu-se completamente na solução de DSS, formando uma solução homogênea.

Figura 54 – Teste para antiespumante com a mistura da fração aquosa e bio-óleo obtida com pirólise a 500 °C.



No trabalho de Araujo (2015) foi testada somente a capacidade do bio-óleo obtido a 500 °C, na quantidade de 1 mL, como quebrador de espumas. Os resultados foram praticamente iguais ao da amostra OL\_500\_7D, eliminando a coluna de espuma em menos de 1 min.

#### 4.3.4 Aplicação do bio-óleo como antibacteriano

Os pesquisadores Kumar et al. (2015) estudaram o bio-óleo proveniente de serragem de pinho como um antibacteriano para patógenos em alimentos. A atividade antibacteriana foi testada nas culturas de *B. cereus* ATCC 13061 (BC) e *L. monocytogenes* ATCC 19115 (LM), com o teste de CMI. Os autores comprovaram que o bio-óleo têm a capacidade de inibir ambos os micro-organismos.

Outro grupo de pesquisadores, Beker et al. (2016), estudaram o uso do bio-óleo proveniente da mistura de óleo de soja, pó de café e serragem de eucalipto como um agente biocida para o controle microbiológico em combustíveis. O bio-óleo foi misturado com biodiesel, e sua atividade biocida foi testada com ensaios de CMI para os micro-organismos *Paecilomyces variotii* e *Candida silvicola* (fungos), *Bacillus pumilus* (bactéria) e um inóculo não caracterizado proveniente de um tanque contaminado. O bio-óleo apresentou a capacidade de inibir o crescimento dos micro-organismos estudados, tornando possível o seu uso como um aditivo biocida para o biodiesel.

A avaliação da composição química do bio-óleo de lodo têxtil estudado nesse trabalho mostrou que há diversos compostos com potencial de aplicação como biocidas. Alguns desses compostos encontrados foram os: nitrogenados (piridinas, anilina), álcoois alifáticos, cicloalcanos, hidrocarbonetos aromáticos (BTEX, HPAs), carbamatos, organofosforados, cetonas, ácidos carboxílicos, compostos fenólicos e compostos com silício (ciclonoassiloxano, ciclodecassiloxano).

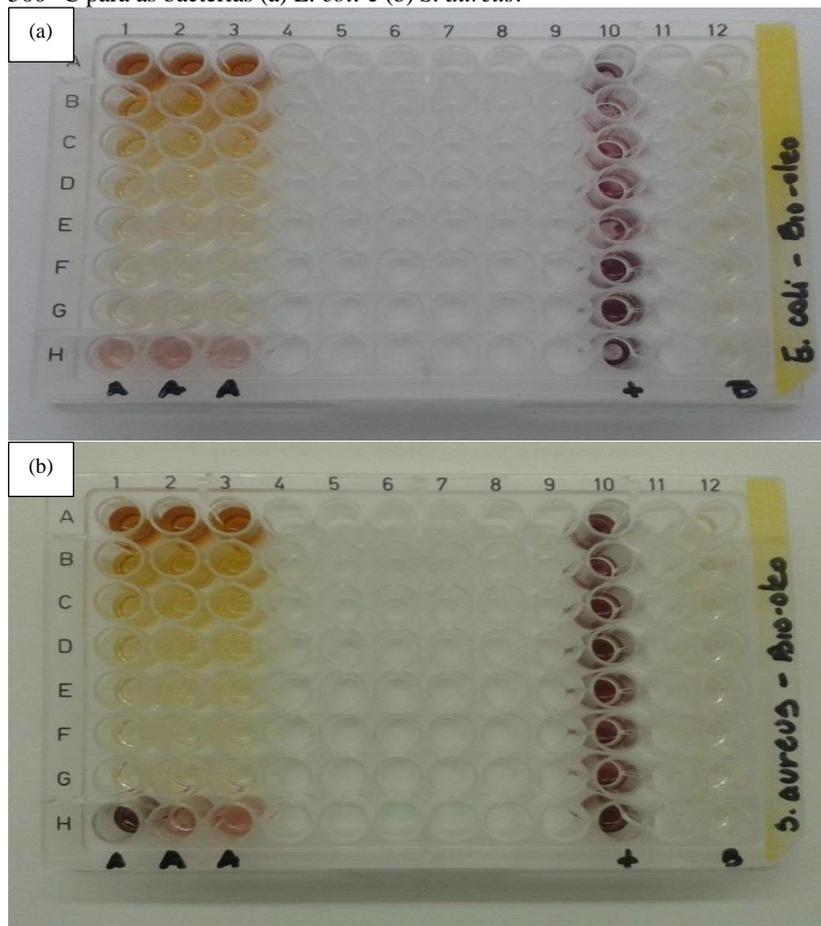
No trabalho de Araujo (2015) foi verificada a ação antimicrobiana do bio-óleo, com as bactérias *S. aureus* e *E. coli*, com testes de disco-difusão em ágar. Devido ao resultado positivo, nesse trabalho foi realizado diretamente o ensaio de quantificação da atividade antimicrobiana.

O teste de antimicrobiano realizado foi o de concentração mínima inibitória, no qual foram testadas duas cepas, uma gram-positiva (*S. aureus*) e outra gram-negativa (*E. coli*). A concentração inicial no poço A foi de 0,6957 g.mL<sup>-1</sup>, calculada com base na massa específica da

amostra OL\_500. De acordo com a Figura 55 a atividade biocida do bio-óleo foi eficiente para os micro-organismos analisados, sendo que a concentração onde não houve inibição (linha H) ficou entre 0,0108 e 0,0054 g.mL<sup>-1</sup>.

O resultado da análise de CMI mostra que o bio-óleo do lodo têxtil tem potencial para ser utilizado como um antibacteriano. Em estudos futuros seria interessante testá-lo em blendas com combustíveis, para evitar o crescimento de micro-organismos nesse substrato.

Figura 55 – CMI da mistura da fração aquosa e bio-óleo obtida com pirólise a 500 °C para as bactérias (a) *E. coli* e (b) *S. aureus*.





## 5 CONCLUSÕES

A análise do lodo *in natura* e dos sólidos carbonosos resultantes após a pirólise proporcionou a obtenção de dados de compostos que permaneceram presos à matriz carbonosa e aqueles que foram liberados durante o processo dando origem ao óleo pirolítico. Além disso, a análise de poder calorífico superior mostrou que o lodo *in natura* e o sólido carbonoso obtido por pirólise a 310 °C possuem capacidade para serem utilizados como combustíveis alternativos.

As frações líquidas apresentaram um caráter polar e pH básico, sendo completamente dissolvidas em metanol. Outras características interessantes foram a presença do semimetal silício, o qual pode ter sido arrastado durante o processo de pirólise; densidade e viscosidade próximas a da água; e baixo teor de cinzas.

A análise dos compostos voláteis, responsáveis pelo forte odor do óleo, por MEFS, foi realizada com diferentes tempos e tipo de armazenamento. Na análise dos compostos com diferentes tempos de armazenamento houve poucas diferenças entre os compostos que foram identificados pelo programa. Entretanto, visualmente, os cromatogramas apresentaram diferenças significativas, principalmente os da amostra FA310. Isso demonstra que as frações líquidas sofrem reações durante o armazenamento. A análise dos compostos com diferentes tipos de armazenamento mostrou poucas diferenças tanto entre os compostos identificados, quanto na análise visual dos cromatogramas. As classes de compostos voláteis que puderam ser identificadas por essa técnica foram: hidrocarbonetos aromáticos, compostos com enxofre, compostos nitrogenados, compostos com diversos grupos funcionais e compostos com silício.

A caracterização dos compostos por ELL seguida de análise cromatográfica possibilitou a identificação de pouquíssimos compostos das frações líquidas. Nessa análise foi possível verificar a presença das classes: compostos nitrogenados, compostos com silício e álcoois.

Devido à coeluição e à dificuldade em separar os picos para identifica-los corretamente, foi utilizada a separação dos compostos por cromatografia líquida preparativa, a qual permitiu uma melhor identificação dos compostos presentes nas amostras. Na análise de compostos extraídos com a coluna de alumina foram utilizados dois detectores de massa e duas colunas cromatográficas diferentes. Com o detector de massas do tipo armadilha de íons e coluna VF-5MS, os compostos predominantes foram os ciclossiloxanos. Na análise com o

detector de massas do tipo quadrupolo e coluna HP-5MS, os compostos predominantes foram o tolueno, a piridina, a anilina e o heptano.

Na extração utilizando a coluna de alumina foram identificadas as seguintes classes: hidrocarbonetos aromáticos, alcanos, cicloalcanos, cetonas, ésteres, compostos nitrogenados, compostos com silício, compostos com diversos grupos funcionais, compostos fenólicos, álcoois, alcenos, açúcares, carbamatos, ácidos carboxílicos e organofosforados. No óleo obtido com a pirólise a 500 °C foi possível encontrar também compostos HPA e NHPA. Na extração utilizando coluna de sílica foram identificadas as seguintes classes: compostos com silício, compostos com diversos grupos funcionais, esteroides, compostos nitrogenados, organofosforados e ésteres.

Muitos dos compostos identificados possuem propriedades importantes do ponto de vista industrial, sendo considerados compostos de valor agregado. Por esse motivo, após a caracterização, foram sugeridos usos para as diferentes frações do óleo.

A primeira aplicação seria o uso do bio-óleo e o alcatrão como fonte de combustível alternativo. Essa aplicação foi testada, pois pode ter utilidade nas caldeiras que alimentam o processo industrial. Como resultado, o óleo pirolítico analisado apresentou um poder calorífico superior próximo aos dados da literatura para o álcool etílico hidratado combustível.

A segunda aplicação, como quebrador de espumas, surgiu devido a um problema da indústria têxtil com a formação de espumas no tratamento de efluentes. Durante a caracterização foi observada a presença de diversos compostos contendo silício em sua estrutura, que são conhecidos por suas propriedades antiespumantes. Todas as amostras obtiveram um resultado positivo, todavia a mistura da fração aquosa com o bio-óleo foi a que mais se aproximou dos antiespumantes comerciais, eliminando a coluna de espuma em menos de 1 min.

A terceira aplicação sugerida também tem base em estudos da literatura, os quais discutem a capacidade de uso do bio-óleo como biocida. Nesse contexto, foram feitos ensaios para o seu uso como um antimicrobiano, com as bactérias *E. coli* e *S. aureus*. O bio-óleo impediu o crescimento de ambas as bactérias em concentrações entre 0,0108 e 0,0054 g.mL<sup>-1</sup>.

Os produtos de pirólise têm propriedades interessantes e podem ter diversas utilidades, entretanto ainda falta analisar a sua viabilidade econômica.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Quantificar os compostos identificados que tenham valor agregado;
- Realizar ensaios de atividade biocida com fungos;
- Realizar ensaios de atividade biocida com a fração aquosa;
- Realizar ensaios de antiespumante com amostras reais (efluente têxtil);
- Avaliar o teor de enxofre nas amostras líquidas;
- Aplicar um processo posterior para o melhoramento do bio-óleo e do alcatrão como fontes de combustível.



## REFERÊNCIAS

ABDOLAH, F.; MOOSAVIAN, M. A.; VATANI, A. The mechanism of action of antifoams. **Journal of Applied Sciences**, v. 5, n. 6, p. 1122-1129, 2005.

ACHLADAS, G. E. Analysis of biomass pyrolysis liquids: separation and characterization of phenols. **Journal of Chromatography**, v. 542, p. 263-275, 1991.

ADAMS, M. M. **Estudo de diferentes métodos de extração por ultrassom de pesticidas em latossolo utilizando técnicas cromatográficas**. 69 f.. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

AGBLEVOR, F. A.; BESLER, S. Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks. 1. Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils. **Energy & Fuels**, v. 10, n. 2, p. 293-298, 1996.

AGBLEVOR, F. A.; MANTEB, O.; MCCLUNG, R.; OYAMA, S. T. Co-processing of standard gas oil and biocrude oil to hydrocarbon fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 45, p. 130-137, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL. Brasília: Atlas de Energia Elétrica do Brasil, 2ª ed., 2002. 243 p. Disponível em: [http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro\\_atlas.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf). Acesso em: 19 de março, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 19, de 15.4.2015. DOU 17.4.2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014. DOU 26.8.2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 104, de 08.07.2002. DOU 09.07.2002.

AGÜERA, A.; KOK, A. GC-MS. II: Applications for pesticide analysis in food. In: **Comprehensive Analytical Chemistry**. Elsevier B. V., v. XLIII, 2005, cap. 7, p. 339-368.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico**. 149 f.. Dissertação (Mestrado em Ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos) – Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ALMEIDA, T. M. **Caracterização química de bio-óleo obtido da fibra de coco verde**. 69 f.. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5373**: Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken/EUA, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D664-11a**: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM International, Conshohocken/EUA, 2011. 10 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6851-02**: Standard Test Method for Determination of Contact pH with Activated Carbon. ASTM International, West Conshohocken/EUA, 2011. 8 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIAL. **ASTM D7455**: Standard Practice for Sample Preparation of Petroleum and Lubricant Products for Elemental Analysis. ASTM International, West Conshohocken/EUA, 2014.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIAL. **ASTM E711-87**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel

by the Bomb Calorimeter. ASTM International, Conshohocken/EUA, 2004.

ANDRADE, R. C. B.; DE SOUZA, M. F. L.; COUTO, E. C. G. Influência de efluentes têxteis e alimentícios sobre o metabolismo e propriedades físicas e químicas do rio Piauítinga (Sergipe). **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 424-427, 1998.

ARAÚJO, I. P. **Caracterização do bio-óleo derivado da pirólise de lodo residual têxtil e avaliação das possíveis rotas de aplicação**. 55 f.. Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2015.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de engenharia têxtil**. Lisboa/Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, v. 2, 1986-87.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM). **Corantes e pigmentos**. 2011. Disponível em: [http://abiquim.org.br/corantes/cor\\_classificacao.asp](http://abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp). Acesso em: 31/05/2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8112**: Carvão vegetal – Análise imediata. Rio de Janeiro: ABNT, 1986. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro/ RJ, 2004. 71 p.

ATEŞ, F.; İŞIKDAĞ, M. A. Evaluation of the Role of the Pyrolysis Temperature in Straw Biomass Samples and Characterization of the Oils by GC/MS. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1936–1943, 2008.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Editora Bookmam, 2001.

AYLLÓN, M.; AZNARA, M.; SÁNCHEZ, J. L.; GEA, G.; ARAUZO, J. Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal. **Chemical Engineering Journal**, v. 121, p. 85–96, 2006.

AZEVEDO, D. A. **Espectrometria de Massas**. Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004. 105 f. Notas de aula. Disponível em: <http://cebime.propesq.ufsc.br/files/2012/07/Apostila-Espectrometria-de-Massas-D%C3%A9bora-Azevedo.pdf>. Acesso em: 18/05/16.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. 4ª ed. Nova Iorque/EUA: W. H. Freeman and Company, 2008.

BARBARÁ, J. A. **Emprego de diferentes técnicas de extração e da CG x CG para o estudo da fase aquosa gerada durante a produção do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar**. 104 f.. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BASTOS, F. R.; PINOTTI, M. O efeito espuma. In: **Anais do V Simpósio Internacional de Flebologia**, Blucher Medical Proceedings, n. 1, v. 1. São Paulo: Blucher, 2014. Disponível em: [http://www.folium.com.br/amostras/Amostra\\_escleroterapia\\_com\\_espuma.pdf](http://www.folium.com.br/amostras/Amostra_escleroterapia_com_espuma.pdf). Acesso em: 15/03/16.

BEKER, S. A.; MACHADO, M. E.; MACIEL, G. P. S.; SILVA, R.; CATALUÑA, R.; CARAMÃO, E. B.; BENTO, F. M. Antimicrobial Potential of Bio-Oil for Use in Diesel Oil B10. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 1, p. 91-98, 2016.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 161 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BELTRAN, J.; LOPEZ, F. J.; HERNANDEZ, F. Review: Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 389–404, 2000.

BERTERO, M.; GOROSTEGUI, H. A.; ORRABALIS, C. J.; GUZMÁN, C. A.; CALANDRI, E. L.; SEDRAN, U. Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses. **Fuel**, v. 116, p. 409–414, 2014.

BEYER, H.; WALTER, W. **Manual de Química Orgânica**. Barcelona/Espanha: Editora Reverté S.A., 1987.

BORDOLOI, N.; NARZARI, R.; CHUTIA, R. S.; BHASKAR, T.; KATAKI, R. Pyrolysis of *Mesua ferrea* and *Pongamia glabra* seed cover: Characterization of bio-oil and its sub-fractions. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 83–89, 2015.

BORDOLOI, N.; NARZARI, R.; SUT, D.; SAIKIA, R.; CHUTIA, R. S.; KATAKI, R. Characterization of bio-oil and its sub-fractions from pyrolysis of *Scenedesmus dimorphus*. **Renewable Energy**, in press, p. 1-9, 2016.

BORGES, F. C. **Estudo do processo termoquímico de biomassas com micro-ondas: pirólise rápida de biomassas residuais e microalgas**. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e Avaliação de Lodos de Efluentes Sanitário e Industrial como Biomassa na Geração de Energia. **Ciência & Engenharia**, v. 17, n. 1-2, p. 27-32, 2008.

BORGES, N. H. P. B. **N-fenilmaleimidas: atividade antibacteriana e modulador da resistência a drogas em *Staphylococcus aureus***. 67 f.. Dissertação (Mestrado em Produtos Naturais e sintéticos Bioativos) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

BOROWSKI, H. C.; SILVEIRA, J. L.; EBINUMA, C. D.; FERREIRA, E. D. Análise de um modelo de co-geração a partir de resíduos sólidos urbanos. **Revista de Tecnologia**, Fortaleza, v. 23, n. 1, p. 26-27, 2002.

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro/RJ: Interciência, 2010. 131 p.

BRASIL. Lei Nº 7.802 de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Presidência da República, Casa Civil, Brasília, 1989.

BRASIL. NORMA REGULAMENTADORA. **NR 15 - Atividades e Operações Insalubres**, Anexo XIII-A, 2015.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87–102, 2003.

BRIDGWATER, A. V.; GRASSI, G. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization. Essex/Inglaterra: Elsevier Science Publishers LTD., 1991. 374 p.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 1, p. 1-73, 2000.

BRIDGWATER, A. V.; TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, p. 181–248, 2002.

BRITT, P. F.; BUCHANAN, C.; OWENS JR., C. V. Mechanistic investigation into the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of terpenes. Preparation Paper – **American Chemical Society**, Division of Fuel Chemistry, v. 49, n. 2, p. 868-871, 2004.

BRITT, P. F.; BUCHANAN, III, A. C.; KIDDER, M. K.; OWENS JR, C. V. Influence of steroid structure on the pyrolytic formation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 66, p. 71-95, 2003.

BUI, V. N.; TOUSSAINT, G.; LAURENTI, D.; MIRODATOS, C.; GEANTET, C. Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed. **Catalysis Today**, v. 143, p. 172–178, 2009.

CAMILLIS, V. B. **Caracterização e pirólise da mistura de borra de estamperia têxtil e óleo de fritura**. 125 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2010.

CAO, J.; XIAO, X.; ZHANG, S.; ZHAO, X.; SATO, K.; OGAWA, Y.; WEI, X.; TAKARADA, T. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolysis of municipal, livestock, and wood waste. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2009–2015, 2011.

CARR, C. M. **Chemistry of the textiles industry**. Glasgow/Escócia: Blackie Academic & Professional, 1995.

CASTRO, A. J.; GALE, G. R.; MEANS, G. E.; TERTZAKIAN, G. Antimicrobial Properties of Pyrrole Derivatives. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 29-32, 1967.

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S.; VIANA, R. B. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371-1377, 2008.

CELINO, J. J.; QUEIROZ, A. F. S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 3, 2006.

CERQUEIRA, G. S.; SANTOS E SILVA, G.; VASCONCELOS, E. R.; FREITAS, A. P. F.; MOURA, B. A.; MACEDO, D. S.; SOUTO, A. L.; BARBOSA FILHO, J. M.; LEAL, L. K. A.; BRITO, G. A. C.; SOUCCAR, C.; VIANA, G. S. B. Effects of hecogenin and its possible mechanism of action on experimental models of gastric ulcer in mice. **European Journal of Pharmacology**, v. 683, n. 1–3, p. 260–269, 2012.

CHANG, W.; WISMER, M. **2,6,7 -Trioxa-1-phosphabicyclo [2.2.2] octane sulfo-oxo, and seleno derivatives and process for making same**. Patente US3189633 A, 1965.

CHEN, Z.; HU, M.; CUI, B.; LIU, S.; GUO, D.; XIAO, B. The effect of bioleaching on sewage sludge pyrolysis. **Waste Management**, v. 48, p. 383–388, 2016.

CHURIN, E. Upgrading of pyrolysis oils by hydrotreatment. In: BRIDGWATER, A. V.; GRASSI, G. **Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization**. Essex/Inglaterra: Elsevier Science Publishers LTD., 1991. 374 p.

CIOLA, R. **Introdução à cromatografia em fase gasosa**. São Paulo/SP: Ed. Blucher, 1973. 231 p.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 4ª ed. Campinas: Ed. da UNICAMP, 1990. 279 p.

COMPREHENSIVE ENVIRONMENTAL RESPONSE, COMPENSATION & LIABILITY ACT – CERCLA. **Priority List of Hazardous Substances**, 2007. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/spl/previous/07list.html>. Acesso em: 16/04/16.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONSEMA nº 02/2000 – Dispõe de norma sobre o licenciamento ambiental para co-processamento de resíduos em fornos de clínquer. Porto Alegre (RS), 2000.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Resolução nº 313, de 29 de outubro de 2002. Publicada no DOU nº 226, de 22 de novembro de 2002, Seção 1, p. 85-91.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 23, de 12 de dezembro de 1996. Publicada no DOU nº 13, de 20 de janeiro de 1997, Seção 1, p. 1116-1124. Ministério do Meio Ambiente.

CORELLA, J.; ORIO, A.; AZNAR, P. Biomass gasification with air in fluidized bed: reforming of the gas composition with commercial steam reforming catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 12, p. 4617-4624, 1998.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. Characterization of Textile Wastewaters – A Review. **Environmental Technology**, v. 15, p. 917-929, 1994.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.

COSTA, A. B.; KIPPER, L. M.; GERBASE, A. E.; DOPKE, H. B.; DAEHN, C. M. Determinação do poder calorífico no controle de qualidade de combustíveis para sistemas de geração de energia e aquecimento industrial. In: **XXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, Salvador/ BA, 2009.

COSTA, K. K. **Análise das interações sólido-sólido no escoamento gás-sólido em ciclones por experimentação numérica e física**. 173 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2012.

COSTA, P. A. C. **Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos**. 376 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 2006.

COSTA, V. R. Plásticos a caminho da reciclagem. **Ciência Hoje**, v. 18, n. 107, p. 8-15, 1995.

COTTA, J. A. O. **Aplicação de vermicompostagem para a biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. Tese (Doutorado em Ciências, Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

CUPIT, M. J. **Opportunities and barriers to textile recycling**. AEA Technology, Recycling Advisory Unit, 1996.

DA SILVA, D. D.; CHIERICE, G. O.; GALHIANE, M. S.; CHAAR, J. S.; MOUCHREK-FILHO, V. E. Quantificação do linalol no óleo essencial da *Aniba duckei* Korstermans utilizando uma nova coluna capilar POLYH4-MD em Cromatografia Gasosa. **Química Nova**, v. 26, n. 4, 2003.

DALLAGO, R. M.; DOMENECH, F.; REOLON, J.; DI LUCCIO, M.; EGUES, S. M. S. Estudo da degradação fotocatalítica de dimetil

dissulfeto: avaliação estatística do efeito do pH da temperatura e concentração do contaminante orgânico. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 2009.

DAS, D. D.; SCHNITZER, M. I.; MONREAL, C. M.; MAYERB, P. Chemical composition of acid–base fractions separated from biooil derived by fast pyrolysis of chicken manure. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6524–6532, 2009.

DAYTON, D. C.; CARPENTER, J.; FARMER, J.; TURK, B.; GUPTA, R. Biomass Hydrolysis in a Pressurized Fluidized Bed Reactor. **Energy Fuels**, v. 27, n. 7, p 3778–3785, 2013.

DE SENA, R. F. **Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia**. 83 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DELGADO, R.; ROSAS, J. G.; GOMEZ, N.; MARTINEZ, O.; SANCHEZ, M. E.; CARA, J. Energy valorisation of crude glycerol and corn straw by means of slow co-pyrolysis: Production and characterisation of gas, char and bio-oil. **Fuel**, v. 112, p. 31–37, 2013.

DELICATO, T. **Drenagem de espumas gás-líquido e influência da presença de partículas e anti-espumantes**. 67 f.. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

DEMIRBAŞ, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 41, p. 633-646, 2000.

DENKOV, N. D. Mechanisms of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams. **Langmuir**, v. 20, n. 22, p. 9463–9505, 2004.

DENKOV, N. D.; COOPER, P.; MARTIN, J. Y. Mechanisms of Action of Mixed Solid-Liquid Antifoams. 1. Dynamics of Foam Film Rupture. **Langmuir**, v. 15, p. 8514-8529, 1999.

DIEBOLD, J. P.; CZERNIK, S. Additives To Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils during Storage. **Energy & Fuels**, v. 11, p. 1081-1091, 1997.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. 156 f.. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

DOLEŽAL, M.; ZITKO, J.; JAMPÍLEK, J. Pyrazinecarboxylic Acid Derivatives with Antimycobacterial Activity. In: Cardona, P. **Understanding Tuberculosis - New Approaches to Fighting Against Drug Resistance**. Rijeka/Croácia: InTech, 2012, cap. 10, p. 233-262.

DOMINGOS, J. B.; LONGHINOTTI, E.; MACHADO, V. G.; NOME, F. A química dos ésteres de fosfato. **Química Nova**, v. 26, n. 5, 2003.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; BERNAD, P. L.; PIS, J. J. Gas chromatographic–mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. **Journal of Chromatography A**, v. 1012, p. 193–206, 2003.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; PIS, J. J. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1007–1020, 2005.

DOS SANTOS, A. L.; SANTOS, D. O.; DE FREITAS, C. C.; FERREIRA, I. F. A.; RODRIGUES, C. R.; CASTRO, H. C. *Staphylococcus aureus*: visitando uma cepa de importância hospitalar. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, v. 43, n. 6, 2007b.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2369–2385, 2007a.

EUROPEAN SOCIETY OF CLINICAL MICROBIOLOGY AND INFECTIOUS DISEASES. Terminology relating to methods for the

determination of susceptibility of bacteria to antimicrobial agents. **Clinical Microbiology and Infection**, v. 6, n. 9, p. 503-508, 2000.

EUROPEAN UNION LAW. Diretiva 98/8/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Fevereiro de 1998, relativa à colocação de produtos biocidas no mercado. Jornal Oficial L 123, p. 0001 – 0063, 24/04/1998.

EXEROWA, D.; KRUGLYAKOV, P. M. **Foam and Foam Films: Theory, Experiment, Application**. Amsterdã: Elsevier Science, 1998. 772 p.

FACCINI, C. S. **Obtenção de bio-óleos por pirólise de resíduos da indústria de celulose e sua caracterização por cromatografia gasosa**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FACCINI, C. S.; VECCHIA, I. D.; CARAMÃO, E. B.; LIMA, N.; ZINI, C. A. Caracterização de bio-óleo obtido de resíduo de processo kraft utilizando cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas. **Revista O Papel**, v. 73, n. 4, p. 65-73, 2012.

FARIA, A. P. S. **Benefícios ambientais do gás natural: dispersão atmosférica de emissão de gases de combustão**. 122 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS (FIEMG); FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (FEAM). **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. Cartilhas, 2014. Disponível em: [http://www.feam.br/images/stories/producao\\_sustentavel/GUIAS\\_TECNICOS\\_AMBIENTAIS/guia\\_textil.pdf](http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_textil.pdf) Acesso em: 13/04/2016.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SANTA CATARINA – FIESC. **Business Santa Catarina/ Brasil**. Florianópolis: FIESC, 2013. Disponível em: [http://www4.fiescnet.com.br/images/business/publicacoes/BUSINESS\\_SC\\_FIESC\\_2013\\_portugues.pdf](http://www4.fiescnet.com.br/images/business/publicacoes/BUSINESS_SC_FIESC_2013_portugues.pdf) Acesso: 13/05/2014.

FERNANDES, J. O. **Estudos de melhorias do processo de aproveitamento de resíduos do tratamento de esgotos sanitários para geração de biocombustíveis**. 50 f.. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

FIGUEIREDO, F. A. B. **Pirólise e gaseificação de casca de castanha de caju: avaliação da produção de gás, líquidos e sólidos**. 96 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

FONSECA, A. R. M. **Pirólise de óleos vegetais de elevada acidez**. 100 f.. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) – Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, Portugal, 2013.

FONTES, V. A. **Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas: processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo**. 116 f.. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

FONTS, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 184–191, 2009.

FORTUNA, I. **Dinâmica de crescimento de espumas molhadas**. 161 f.. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FRANCIOSO, O.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T.; MONTECCHIO, D.; SALOMONI, C.; CAPUT, A.; PALENZONA, D. Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 740–746, 2010.

FULLANA, A.; CONESA, J. A.; FONT, R.; MARTÍN-GULLÓN, I. Pyrolysis of sewage sludge: nitrogenated compounds and pretreatment effects. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68/69, p. 561–575, 2003.

FULLANA, A.; CONTRERAS, J. A.; STRIEBICH, R. C.; SIDHU, S. S. Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 315–326, 2005.

FURTADO, F. A.; COELHO, G. L. V. Determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural a 298,15 K por SPME–CG/FID. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1905-1909, 2010.

GARCIA-PEREZ, M. The formation of Polyaromatic Hydrocarbons and Dioxins during pyrolysis: a review of the literature with descriptions of biomass composition, fast pyrolysis technologies and thermochemical reactions. **Washington State University Extension Energy Program Library**, 2008. 57 p. Disponível em: <http://www.pacificbiomass.org/documents/theformationofpolyaromatichydrocarbonsanddioxinsduringpyrolysis.pdf> Acesso em: 08/05/16.

GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; ROY, C. Characterization of bio-oils in chemical families. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 222–242, 2007.

GARG, V. K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes and Pigments**, v. 63, p. 243-250, 2004.

GASCÓ, G.; BLANCO, C. G.; GUERRERO, F.; LÁZARO A. M. M. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1-2, p. 413–420, 2005.

GASCO, G.; CUETO, M. J.; MÉNDEZ, A. The effect of acid treatment on the pyrolysis behavior of sewage sludges. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 2, p. 496–501, 2007.

GEORGES, F. **Caracterização da palha da cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, Characterization and Treatment

of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 5, n. 1, p. 1-19, 2014.

GHAZALI, N. S. B. **Extraction of *Pandanus amaryllifolius* essential oil from pandan leaves**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, University Malaysia Pahang, 2011.

GOEL, R.; LUXAMI, V.; PAUL, K. Synthesis, *in vitro* anticancer activity and SAR studies of arylated imidazo[1,2-*a*]pyrazine-coumarin hybrids. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 37887-37895, 2015.

GÓMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 369 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, 2002.

GRINEVICIUS, V. M. A. S. **Avaliação da remediação de efluentes de uma indústria têxtil utilizando bioindicadores e biomarcadores**. 161 f.. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

GROSS, J. H. **Mass Spectrometry – A Textbook**. 2ª ed. Heidelberg/Alemanha: Springer, 2011.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Artigo de revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, São Paulo, 2000.

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; DI MAURO, E.; MESA PÉREZ, J. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HAN, M. G. **Waste Textiles - An Opportunity for Waste Reuse, Energy Recovery and Carbon Capture (DEFRA Funded Project)**. 70 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Imperial College London, Londres, 2010.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação Fotoquímica – UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Para Degradação de Poluentes Em Efluentes Da Indústria Têxtil**. 175 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HEIKKINEN, J. M.; HORDIJK, J. C.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 883-900, 2004.

HEUSER, J. A.; TAULBEE, A. R.; SPENDEL, W. U.; HUGHES, M. R.; PACEY, G. E. Foam Drainage Investigated Using Terahertz Spectroscopy. **American Laboratory**, 2008. Disponível em: <http://www.americanlaboratory.com/913-Technical-Articles/698-Foam-Drainage-Investigated-Using-Terahertz-Spectroscopy/> Acesso em: 15/03/16.

HOFFMANN, E.; STROOBANT, V. **Mass Spectrometry - Principles and Applications**. 3<sup>a</sup> ed. Chichester/Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd., 2007.

HOLT, J. G.; KRIEG, N. R.; SNEATH, P. H.; STALEY, J. T.; WILLIAMS, S. T. Facultatively Anaerobic Gram-Negative Rods. In: **Bergey's Manual of Determinative Bacteriology**. Filadélfia/EUA: Lippincott Williams & Wilkins, 1994. 787 p.

HUANG, C.; HAN, L.; YANG, Z.; LIU, X. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. **Waste Management**, v. 29, n. 6, p. 1793-1797, 2009.

HUANG, X.; CAO, J.; SHI, P.; ZHAO, X.; FENG, X.; ZHAO, Y.; FAN, X.; WEI, X.; TAKARADA, T. Influences of pyrolysis conditions in the production and chemical composition of the bio-oils from fast pyrolysis of sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 353–362, 2014.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara/SP: Giz Editorial, 2004. 96 p.

JAEGER, R. D.; GLERIA, M. **Inorganic polymers**. Nova Science Publishers, 2007. 893 p.

JUNIOR, A. W. **Caracterização química dos produtos obtidos por craqueamento térmico do óleo de peixe residual – estudo da classificação como biocombustíveis**. 161 f.. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

KADRI, A.; ZARAI, Z.; BÉKIR, A.; GHARSALLAH, N.; DAMAK, M.; GDOURA, R. Chemical composition and antioxidant activity of *Marrubium vulgare* L. essential oil from Tunisia. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 19, p. 3908–3914, 2011.

KARAKASHEV, S. I.; GROZDANOVA, M. V. Foams and antifoams. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 176-177, p. 1-17, 2012.

KARASEK, F. W.; CLEMENT, R. E. **Basic gas chromatography-mass spectrometry: principles and techniques**. Amsterdã: Elsevier, 1988. 201 p.

KESTIN, J.; SOKOLOV, M.; WAKEHAM, W. A. Viscosity of Liquid Water in the Range -8 °C to 150 °C. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 7, n. 3, 1978.

KOELZER, J. **Avaliação do efeito anti-inflamatório e antibacteriano da *Lotus corniculatus* v. São Gabriel**. 90 f.. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

KOKUBUN, T.; HARBORNE, J. B.; EAGLES, J.; WATERMAN, P. G. Antifungal biphenyl compounds are the phytoalexins of the sapwood of *Sorbus Aucuparia*. **Phytochemistry**, v. 40, n. 1, p. 57-59, 1995.

KRÜGER, R. L. **Identificação e degradação de compostos odoríferos originados no processamento de subprodutos de aves**. 105 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI), Erechim, 2006.

KUESTER, J. L. Liquid hydrocarbon fuels from biomass. In: **Biomass as a nonfossil fuel source**. Washington/EUA: American Chemical Society, Library of Congress Cataloging in Publication Data, 1981. Cap. 8, p. 163-184.

KUMAR, P. J.; HYEWON, H.; WEON, C. J.; KWANG-HYUN, B. Mechanism of Bio-oil Obtained from Fast Pyrolysis of *Pinus densiflora* Against Two Foodborne Pathogens, *Bacillus cereus* and *Listeria monocytogenes*. **Foodborne Pathogens and Disease**, v. 12, n. 6, p. 529-535, 2015.

KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. A. 2-fenilbenzotriazóis (PBTA): uma nova classe de contaminantes ambientais. **Química Nova**, v. 31, n. 2, São Paulo, 2008.

LARINI, L. **Fármacos e medicamentos**. Porto Alegre: Artmed, 2008.

LEAL, T. W. **Tratamento de efluentes têxteis por processos adsorptivos visando o reúso da água**. 128 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

LEHTO, J.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; KYTÖ, M.; CHIARAMONTI, D. **Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils**. Finlândia: VTT Technology 87, 2013. 79 p.

LIM, T. K. **Edible Medicinal and Non Medicinal Plants**. Flowers, v. 8. Dordrecht: Springer Science + Business Media, 2014. 385 p.

LIU, P.; GAO, Y.; GU, W.; SHEN, Z.; SUN, P. Regio selective Fluorination of Imidazo[1,2-a]pyridines with Select fluor in Aqueous Condition. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 80, n. 22, p. 11559–11565, 2015.

LOCATELLI, M. A. F. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia**. 71 f.. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2006.

LOCKHART, D. J.; PATEL, H. K.; MILANOV, Z. V.; MEHTA, S. A.; ZARRINKAR, P. P.; BIGGS, W. H.; CICERI, P.; FABIAN, M. A.;

TREIBER, D. K. **Pyrrrole compounds and uses thereof**. Patente US 7323490 B2, 2008. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US7323490> Acesso em: 05/05/16.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PHA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.

LU, Y.; WEI, X.; CAO, J.; LI, P.; LIU, F.; ZHAO, Y.; FAN, X.; ZHAO, W.; RONG, L.; WEI, Y.; WANG, S.; ZHOU, J.; ZONG, Z. Characterization of a bio-oil from pyrolysis of rice husk by detailed compositional analysis and structural investigation of lignin. **Bioresource Technology**, v. 116, p. 114–119, 2012.

MACHADO, T. F.; BORGES, M. F.; BRUNO, L. M. Aplicação de Antimicrobianos Naturais na Conservação de Alimentos. **Embrapa Agroindústria Tropical**, Documentos 145, Fortaleza/CE, 2011.

MAGA, J. A.; SIZER, C. E. Pyrazines in Foods. A Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 21, n. 1, p. 22-30, 1973.

MALVERN INSTRUMENTS LTD. **Mastersizer 2000 User Manual**. Inglaterra, 2007.

MARECHAL, A. M. L.; KRÍŽANEC, B.; VAJNHANDL, S.; VALH, J. V. Textile Finishing Industry as an Important Source of Organic Pollutants. In: **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**. Xangai: InTech China, 2012, cap. 2, p. 29-54.

MARSMAN, J. H.; WILDSCHUT, J.; MAHFUD, F.; HEERES, H. J. Identification of components in fast pyrolysis oil and upgraded products by comprehensive two-dimensional gas chromatography and flame ionisation detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1150, p. 21-27, 2007.

MARTINS, C. L. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário em sistema de lagoas sob diferentes condições operacionais**. 240 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

MCKAY, G.; SWEENEY, A. G. Principles of dye removal from textile effluent. **Water Air and Soil Pollution**, v. 14, p. 3-11, 1980.

McMASTER, M. C. **GC/MS: A Practical User's Guide**. 2ª ed. Hoboken/EUA: John Wiley & Sons Inc., 2008.

MENDONÇA, A. R. V.; GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A.; VALLE, J. A. B.; DE SOUZA, A. A. U. Thermogravimetric analysis and kinetic study of pyrolysis and combustion of residual textile sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, p. 807-814, 2015.

MENEZES, M. J. S. **Poder calorífico e análise imediata da maravalha de pinus (*Pinus sp*) e araucária (*Araucaria angustifolia*) de reflorestamento como resíduos de madeira**. 51 f.. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2013.

MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L. E.; JUNIOR, L. E. B. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. **Revista Analytica**, n. 4, 2003.

MESA-PÉREZ, J. M. **Testes em uma Planta de Pirólise Rápida de Biomassa em Leito Fluidizado: Critérios para sua Otimização**. 162 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, 2004.

MICHELMAN, J. Pyrrole from New Sources – Some Uses. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 471-472, 1925.

MIYAKADO, M.; NAKAYAMA, I.; OHNO, N. From Natural Products to Agrochemical Leads. In: **Insecticides of Plant Origin**. Toronto/Canadá: ACS Symposium Series, v. 387, 1989, cap. 13, p. 173–187.

MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 112 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MOLTÓ, J.; BARNETO, A. G.; ARIZA, J.; CONESA, J. A. Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 167-172, 2012.

MORAES, L. S. Extração líquido-líquido de ácido succínico usando contactores com membranas de fibra oca. 90 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MORAES, M. S. A. **Avaliação da composição química de bio-óleos da pirólise de diferentes biomassas utilizando a cromatografia gasosa monodimensional e a bidimensional abrangente**. 142 f.. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

MORAGAS, W. M.; SCHNEIDER, M. O. Biocidas: suas propriedades e seu histórico no Brasil. **Caminhos de Geografia**, v. 3, n.10, p. 26-40, 2003.

MORENO, R. F. P. G. As dificuldades para colocação no mercado brasileiro de produto considerado biocida. **Pollution Engineering**, 2013. Disponível em: <http://www.revistape.com.br/coluna-panorama-legal/as-dificuldades-para-colocacao-no-mercado-brasileiro-de-produto-considerado-biocida/1641> Acesso em: 14/04/16.

MORSELLI, L. N. S. **Estudos de pré-formulação e desenvolvimento de cosméticos Dimora Del Sole**. 86 f.. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Graduação em Farmácia-Bioquímica, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

MUSTHAFSA, K. S.; SAHU, S. K.; RAVI, A. V.; KATHIRESAN, K. Anti-quorum sensing potential of the mangrove *Rhizophora annamalayana*. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 29, p. 1851–1858, 2013.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY – NIST. **NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 08) and NIST Mass Spectral Search Program (Version 2.0f)**. Disponível em: <http://www.nist.gov/> Acesso em: 03/06/2016.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. **Water Research**, v. 37, p. 763-772, 2003.

NORDIN, A. Chemical elemental characteristics of biomass fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 6, n. 5, p. 339-347, 1994.

NORTHEY, E. H. **2-amino 4-methylpyrimidine**. Patente US 2378318 A. Cessionário: American Cyanamid Company, Nova Iorque, 1945. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US2378318> Acesso em: 29/04/16.

NUNES, C. M. **Síntese de olefinas tri- e tetra- substituídas via reação de acoplamento catalisada por paládio**. 68 f.. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

OASMAA, A.; PEACOCKE, C. **Properties and fuel use of biomass derived fast pyrolysis liquids – A guide**. Finlândia: VTT Publications, 2010. 134 p.

OKWUTE, S. K.; EGHAREVBA, H. O. Piperine-Type Amides: Review of the Chemical and Biological Characteristics. **International Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3, 2013.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 58, p. 807-812, 2001.

OLIVEIRA, M. M. B. **Aplicação de análise elementar para estimativa de composição química de dietas**. 63 f.. Dissertação (Mestrado em Nutrição) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

ONOREVOLI, B. **Estudo do Crambe Abyssinica como fonte de matérias-primas oleaginosas: óleo vegetal, ésteres metílicos e bio-óleo**. 115 f.. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

PAKDEL, H.; ROY, C. Hydrocarbon Content of Liquid Products of Tar from Pyrolysis and Gasification. **Energy & Fuels**, v. 5, n. 3, p. 427-436, 1991.

PANSERI, S.; CHIESA, L. M.; ZECCONI, A.; SONCINI, G.; DE NONI, I. Determination of Volatile Organic Compounds from Wrapping Films and Wrapped PDO Italian Cheeses by Using HS-SPME and GC/MS. **Molecules**, v. 19, n. 7, p. 8707-8724, 2014.

PARREIRA, F. V.; CARDEAL, Z. L. Sampling of volatile organic compounds in air by solid phase microextraction. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 646-654, 2005.

PAWLISZYN, J. Theory of Solid-Phase Microextraction. **Journal of Chromatographic Science**, v. 38, 2000.

PERES, S.; SILVA, F. M. V.; GUSMÃO, A. D.; LOUREIRO, E. C. M.; AZEVÊDO, B. C.; JÚNIOR, A. F. N.; ALMEIDA, C. H. T. Potencial energético da biomassa oriunda de canteiros de obras da construção civil através da gaseificação. In: Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP, **Rio Oil & Gas Expo and Conference**, 2012. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/106836757/IBP1966-12>. Acesso em: 19/03/2014.

PICCOLI, H. H. **Processo de alveijamento de tecido de malha de algodão utilizando ozônio com baixo consumo de água**. 139 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

POKORNA, E.; POSTELMANS, N.; JENICEK, P.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. **Fuel**, v. 88, p. 1344–1350, 2009.

PROENÇA, C. I. C. **Potencial antioxidante de novas cromonas e xantonas**. 84 f.. Dissertação (Mestrado em Controle de Qualidade) – Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, 2015.

PRONOBIS, M. The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency. **Fuel**, v. 85, p. 474-480, 2006.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGIHO, P. F.; JÚNIOR, M. G. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 31, n. 66, p. 113-122, 2011.

PÜTÜN, A. E.; APAYDIN, E.; PÜTÜN, E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. **Energy**, v. 29, p. 2171-2180, 2004.

QIAN, P. Y.; DOBRETSOV, S.; DAHMS, H. U.; PAWLIK, J. Antifouling activity and microbial diversity of two congeneric sponges *Callyspongia spp.* from Hong Kong and the Bahamas. **Marine Ecology Progress Series**, v. 324, p. 151-165, 2006.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. Poder calorífico da madeira e de materiais ligno-celulósicos. **Revista da Madeira**, n. 89, p. 100-106, 2005.

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22<sup>a</sup> ed. Washington/EUA: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), and Water Environment Federation (WEF), 2012.

ROBBINS, L. A.; CUSACK, R. W. Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment. In: **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7<sup>a</sup> ed. Nova Iorque/EUA: McGraw-Hill, 1999, cap. 15, p. 1-47.

RODRIGUES, T. O.; ROUSSET, P.; DO VALE, A. T.; BROUST, F. Bioóleo: uma alternativa para valorização energética da biomassa. **Revista Brasileira de Energia**, v. 17, n. 39, p. 39-56, 2011.

RUNNEBAUM, R. C.; NIMMANWUDIPONG, T.; BLOCKAB, D. E.; GATES, B. C. Catalytic conversion of compounds representative of lignin-derived bio-oils: a reaction network for guaiacol, anisole, 4-

methylanisole, and cyclohexanone conversion catalysed by Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p. 113–118, 2012.

SAMANYA, J.; HORNING, A.; APFELBACHER, A.; VALE, P. Characteristics of the upper phase of bio-oil obtained from co-pyrolysis of sewage sludge with wood, rapeseed and straw. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p.120-125, 2012.

SAMANYA, J.; HORNING, A.; JONES, M.; VALE, P. Thermal stability of Sewage Sludge Pyrolysis oil. **International Journal of Renewable Energy Research**, v. 1, n. 3, p. 66-74, 2011.

SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. 235 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SARACOGLU, N. Recent advances and applications in 1,2,4,5-tetrazine chemistry. **Tetrahedron**, v. 63, n. 20, p. 4199–4236, 2007.

SCHERER, E. K. **Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY – Rendimento e seletividade de hidrocarbonetos leves**. 124 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

SCHNEIDER, R. Recycling waste water from textile production. In: **Recycling in textiles**. Cambridge/Inglaterra: Woodhead Publishing Ltd., 2006.

SCIENTIFIC COMMITTEES. Opinion on Cyclomethicone Octamethylcyclotetrasiloxane (Cyclotetrasiloxane, D4) and Decamethylcyclopentasiloxane (Cyclopentasiloxane, D5). In: **Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS/1241/10)**, 7ª reunião plenária, Comissão Europeia, 2010, p. 1-103.

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; PORKODI, K.; VARADARAJAN, P. R.; SUBBURAAM, C. V. Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1618-1625, 2006.

SIKKEMA, J.; DE BONT, J. A. M.; POOLMAN, B. Mechanisms of Membrane Toxicity of Hydrocarbons. **Microbiological Reviews**, v. 59, n. 2, p. 201–222, 1995.

SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIR, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 18, n. 6, 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7<sup>a</sup> ed. Hoboken/EUA: John Wiley & Sons Inc., 2005.

SOARES, M. S. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel**. 117 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

SOBRAL, S. P.; RIBEIRO, C. M.; FRAGA, I. C. S.; GONÇALVES, M. A. Determinação do índice de acidez total em bioetanol por titulação potenciométrica automatizada. In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE METROLOGIA, **Metrologia para a competitividade em áreas estratégicas**, Salvador/BH, 2009.

MIRANDA, R.; YANG, J.; ROY, C.; VASILE, C. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, n. 1, p. 127–144, 1999.

MOREIRA, F. S. **Alternativas tecnológicas para a maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleo pesados**. 126 f.. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2006.

SONAI, G. G. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis**. 151 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SOUTO, G. D. B. **Lixiviados de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 371 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola e Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, n. 2, 2005.

SOUZA, M. E. A. O. **Estudo de um processo de combustão de gás totalflex para calcinação de gipsita em regiões remotas**. 107 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

SOUZA, M. M. **Caracterização e viabilidade econômica do uso energético de resíduos da colheita florestal e do processamento de *Pinus taeda* L.** 77 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

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

SUZUKI, K. **Benzotriazole-mediated syntheses of heterocyclic compounds and acylations utilizing n-acylbenzotriazoles**. 127 f.. Tese (Doutorado em Filosofia) – Universidade da Flórida, 2004.

TAVARES, J. K. **Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção**. 91 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ULSON de SOUZA, A. A.; SOUZA, S. M. A. G. U.; VASQUES, A. R.; VALLE, J. A. B. **Composto adsorvente, processo para sua preparação e processo para tratamento de efluentes**. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI0703182. INPI 2007.

URRUTIA, A. **Silicone: The Basis of a Perfect Formulation for Hair Care**. Dow Corning de Mexico S.A. de C.V, Dow Corning Corporation, 2001.

VASQUES, A. R. **Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis**. 130 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 153 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; VALLE, J. A. B.; SOUZA, A. A. U. Removal of Dyes from the Textile Industry by Adsorption in Fixed Bed Columns: A Sustainable Process. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 4, p. 1-11, 2009b.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; VALLE, R. C. S. C.; SOUZA, A. A. U. Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, p. 1146-1155, 2009a.

VELOSO, L. A. **Dossiê técnico – Corantes e Pigmentos**. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, Instituto de Tecnologia do Paraná, 2012. 38 p. Disponível em: <http://www.respostatecnica.org.br/dossietechnico/downloadsDT/NTcwOA==> Acesso em: 05/05/16.

VENTURELLI, W. H. **Estudos da atividade antiespumante de ésteres etílicos derivados de óleos vegetais**. 69 f.. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

VIEIRA, G. E. G.; PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; PEDROZA, C. M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, 2011.

VIEIRA, T. B. **Caracterização de *Escherichia coli* isolados de miúdos e carcaça com celulite por RAPD e detecção dos genes *iss* e *felA* por PCR**. 106 f.. Tese (Doutorado em Medicina Veterinária) – Universidade Federal Fluminense, Niterói/RJ, 2010.

VIOLA, Z. G. G. **Avaliação da qualidade das águas da bacia do Rio Doce/MG: caracterização da matéria orgânica e seus impactos ambientais.** 178 f.. Tese (Doutorado em Ecologia, Conservação e Manejo da Vida Silvestre) – Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

VIRMOND, E. **Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia.** 134 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

WANG, Z.; XUE, M.; HUANG, K.; LIU, Z. Textile Dyeing Wastewater Treatment. In: **Advances in Treating Textile Effluent.** Xangai: InTech, 2011, p. 91-116.

WEININGER, S. J.; STERMITZ, F. R. **Química orgânica.** Barcelona: Editorial Reverté S.A., 1988. 1207 p.

WEISSERMEL, K.; ARPE, H. J. **Química orgânica industrial** – productos de partida e intermedios más importantes. Barcelona: Editorial Reverté, S.A., 1981. 437 p.

WILLIAMS, P.; BESLER, S. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. **Renewable Energy**, v. 7, p. 233–250, 1996.

XIONG, S.; ZHUO, J.; ZHANG, B.; YAO, Q. Effect of moisture content on the characterization of products from the pyrolysis of sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 632–639, 2013.

ZARAI, Z.; KADRI, A.; CHOBBA, I. B.; MANSOUR, R. B.; BEKIR, A.; MEJDOUB, H.; GHARSALLAH, N. The in vitro evaluation of antibacterial, antifungal and cytotoxic properties of *Marrubium vulgare* L. essential oil grown in Tunisia. **Lipids in Health and Disease**, v. 10, n. 161, 2011. DOI: 10.1186/1476-511X-10-161

ZHANG, Q. B.; XING, H. T.; SUN, C. Y.; XIANG, H. W.; JIANG, D. W.; QIN, L. L. The Mechanical Properties and Thermal Performances of Polypropylene with a Novel Intumescent Flame Retardant. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 2170-2177, 2010.

ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. Headspace Solid-Phase Microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 14, 1993.

ZHANG, Z.; YANG, M. J.; PAWLISZYN, J. Solid-Phase Microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 17, p. 844A-853A, 1994.

ZHU, D.; CHEN, J.; LIU, M.; DING, J.; WU, H. Catalyst- and solvent-free synthesis of imidazo[1,2-a]pyridines. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 3, 2009.

ZOCRATO, A. C. **Avaliação do envelhecimento artificial do diesel através de tratamento térmico**. 87 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

## APÊNDICE A – Curvas de calibração da análise de metais

Nas Figuras A.1 a A.12 estão representadas as curvas de calibração dos metais, obtidas por absorção atômica.

Figura A.1 – Curva de calibração do alumínio.

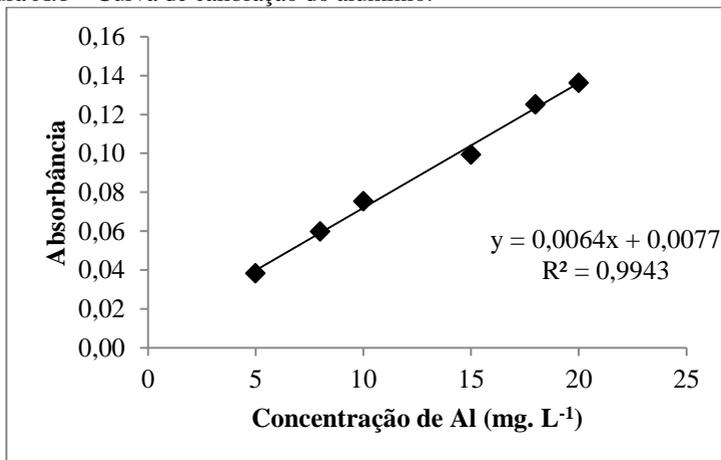


Figura A.2 – Curva de calibração do cádmio.

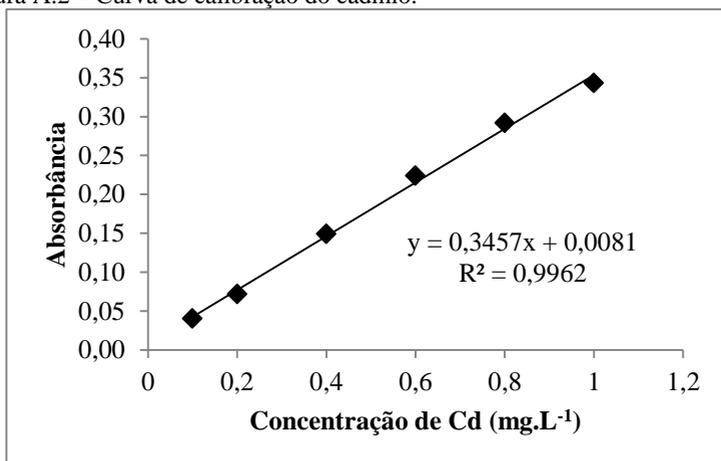


Figura A.3 – Curva de calibração do cálcio.

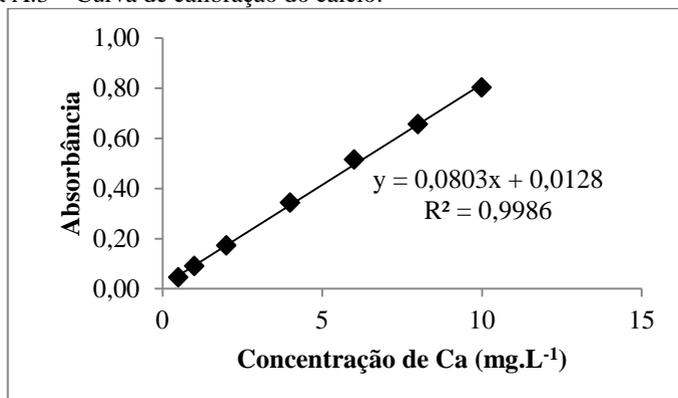


Figura A.4 – Curva de calibração do chumbo.

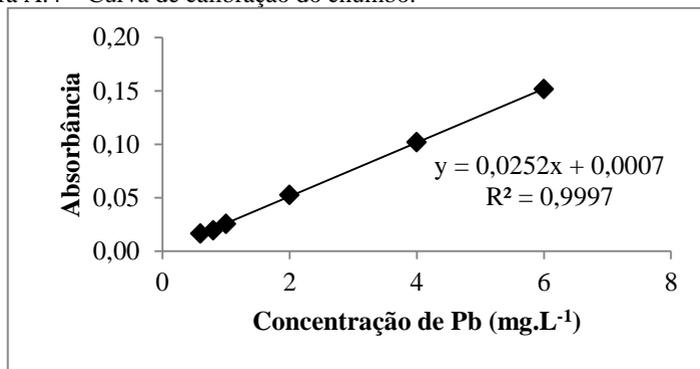


Figura A.5 – Curva de calibração do cobre.

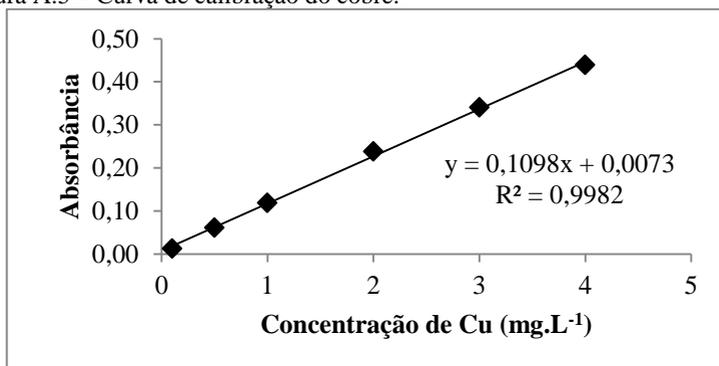


Figura A.6 – Curva de calibração do cromo.

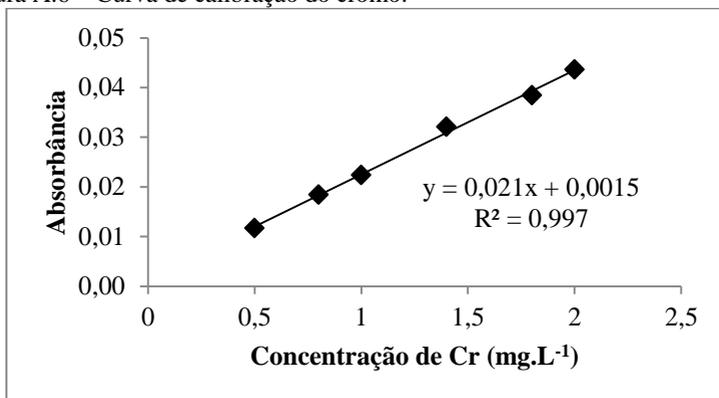


Figura A.7 – Curva de calibração do ferro.

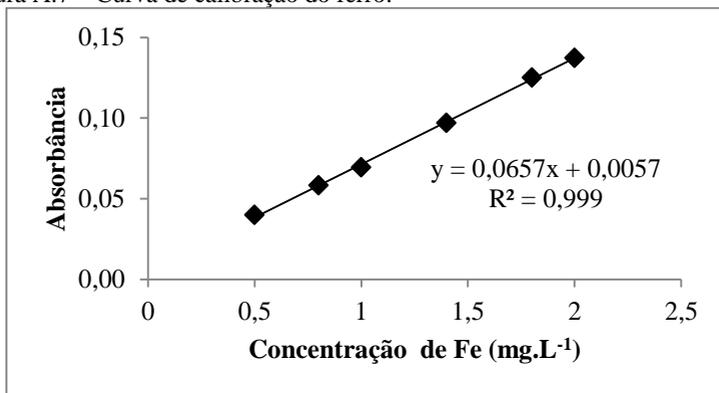


Figura A.8 – Curva de calibração do magnésio.

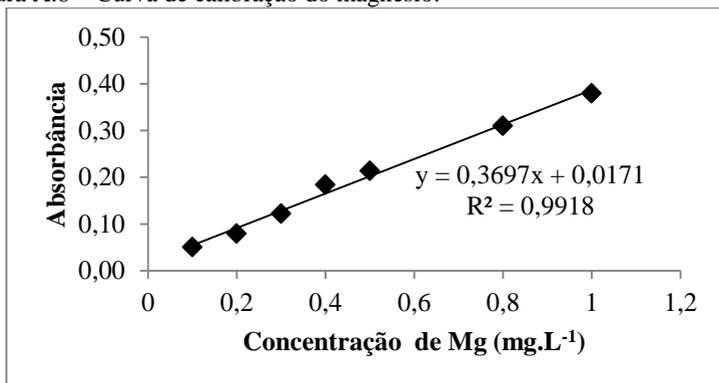


Figura A.9 – Curva de calibração do níquel.

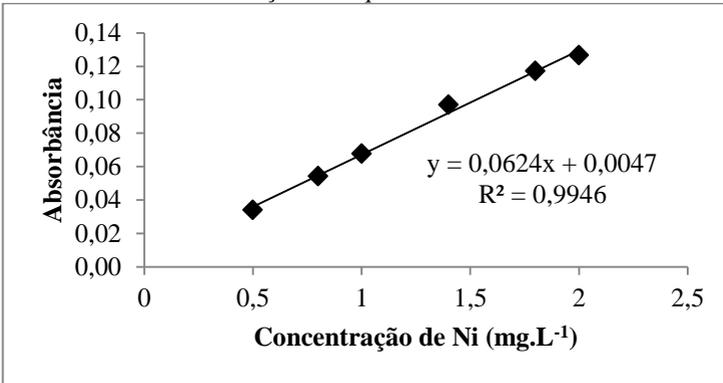


Figura A.10 – Curva de calibração do potássio.

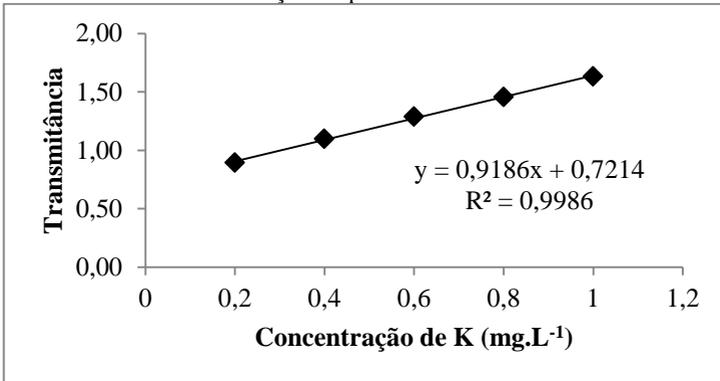


Figura A.11 – Curva de calibração do sódio.

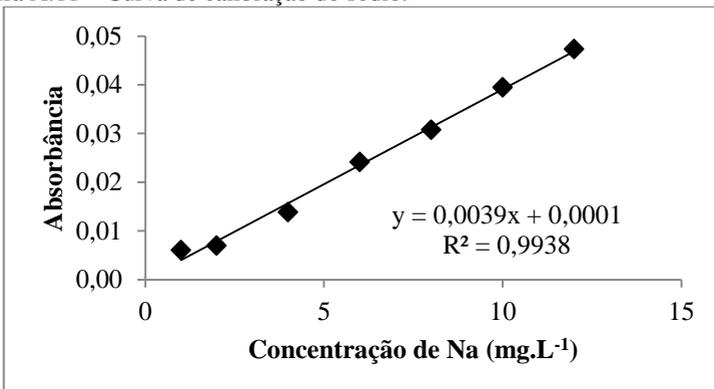
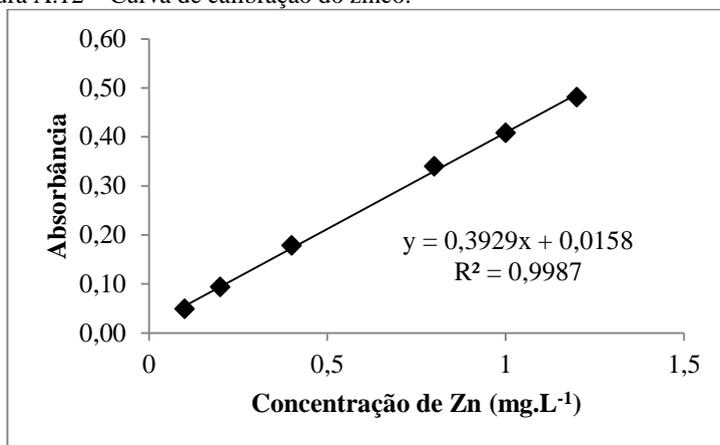


Figura A.12 – Curva de calibração do zinco.



Na Tabela A.1 estão a faixa de concentração utilizada para a calibração, a sensibilidade, o limite de detecção e o limite de quantificação das curvas dos metais.

Tabela A.1 – Parâmetros das curvas de calibração dos metais.

Metais	Faixa utilizada (mg.L <sup>-1</sup> )	Sensibilidade (mg.L <sup>-1</sup> )	Limite de detecção (mg.L <sup>-1</sup> )	Limite de quantificação (mg.L <sup>-1</sup> )
Al	5-20	0,006	1,5	5,2
Ca	0,5-10	0,08	0,3	0,9
Cr	0,5-2	0,02	0,1	0,4
Cu	0,1-4	0,1	0,1	0,5
Fe	0,5-2	0,06	0,06	0,2
K	0,2-1	0,9	0,04	0,1
Mg	0,1-1	0,4	0,07	0,2
Na	1-12	0,004	0,8	2
Zn	0,1-1,2	0,4	0,04	0,1
Cd	0,1-1	0,3	0,05	0,2
Pb	0,6-8	0,02	0,1	0,4
Ni	0,5-2	0,06	0,1	0,4



## APÊNDICE B – Compostos identificados por cromatografia com sua respectiva fórmula molecular, massa molar e número CAS

No Quadro B.1 estão os compostos que foram identificados nesse trabalho, junto com o número CAS, fórmula, massa molar e classe.

Quadro B.1 – Compostos identificados por cromatografia com sua respectiva fórmula molecular, massa molar e número CAS.

Nome	CAS no.	Fórmula	Massa molar
(1-Butilheptil)-benzeno	4537-15-9	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	232
(3β,5α,25R)- 3-Hidroxi-espirostan-12-ona	467-55-0	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	430
(E)-4,4-Dimetil-2-penteno	000690-08-4	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98
1,1'-(1,4-Butanodil)bis-naftaleno	29571-17-3	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub>	310
1,2,4,5-Tetrazina	290-96-0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	82
1,2-Bis-(6,8-dimetil-3,7-dioxo-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]oct-2-il)-etano	-	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	366
1,3,5-Trimetil-2-(1,2-propadienil)-benzeno	29555-07-5	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	158
1,4;3,6-Dianidro-α-D-glucopiranosose	n/a	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	144
1-Acetil-1,2,3,4-tetrahidro-piridina	19615-27-1	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NO	125
1-Etil-2,5-pirrolidinadiona	2314-78-5	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	127
2,3-Dicloro-benzenamina	000608-27-5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> N	161
2,3-Dimetil-pirazina	5910-89-4	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	108
2,6-Bis-(1,1-dimetiletil)-2,5-ciclohexadieno-1,4-diona	719-22-2	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	220
2-Ácido Butiônico	590-93-2	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	84
2-Amino-4-metil-pirimidina	108-52-1	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	109
2-Furanmetanol	000098-00-0	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	98
2-Hexanona	000591-78-6	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100
2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	1120-73-6	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	96
2-Metil-heptano	000592-27-8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114
2-Pirimidinamina	109-12-6	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	95
3-(2-Ciclopenten-1-il)propanal	064504-73-0	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	124
3,4-Dietil-1H-pirrol-2,5-diona	34085-07-9	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	153
3-Ácido butenóico, 4-fenil-, butil éster	54966-44-8	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	218
3-Hexanol	000623-37-0	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102
3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	2758-18-1	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	96
3-Metil-heptano	000589-81-1	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114
3-Metil-piridina	000108-99-6	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	93
4-(2-Feniletil)-fenol	6335-83-7	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O	198
4-(4-Fenilazo-fenilcarbamoil)-ácido butírico	n/a	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	311
4-Cloro-2,5-dimetoxi-benzenamina	6358-64-1	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub>	187
4-Metil-quinazolina	700-46-9	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	144
4-Nitro-2,6,7-trioxa-1-fosfabciclo[2.2.2]octano	3048-73-5	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>5</sub> P	179

Quadro B.1 – Continuação.

Nome	CAS no.	Fórmula	Massa molar
7,9-Di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	82304-66-3	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	276
9-Nitroantraceno	602-60-8	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	223
Ácido adípico, heptil 2-metiloct-5-in-4-il éster	-	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	366
Ácido benzenopropanóico, 3,5-bis-(1,1-dimetil-4-hidroxi-, metil éster	6386-38-5	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	292
Ácido carbâmico, dimetil-, etil éster-	687-48-9	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	117
Ácido etanimídico, etil éster	1000-84-6	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	87
Ácido fosfórico, dimetil pentil éster	55955-88-9	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> P	196
Ácido 1-naftalenoacético, 8-etoxi- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetil-, etil éster	-	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	286
Ácido succínico, 2-(1-adamantil)etil heptil éster	-	C <sub>23</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	378
Ácido tereftálico, 2-etilciclohexil isobutil éster	n/a	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	332
Ácido tetradecanóico, 10,13-dimetil-, metil éster	267650-23-7	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270
Alanina, N-metil-N-metoxicarbonil-, hexil éster	-	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	245
Álcool furfúrfico	98-00-0	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	98
Anilina	62-53-3	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	93
Azida dimetilfosfínica	58347-13-0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> OP	119
Bis-(2-etilhexil) ftalato	000117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390
Bis-(heptametilciclotrassiloxi)siloxano	17909-39-6	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>8</sub>	578
Bis-(pentametilciclotrissiloxi)hexametiltrissiloxano	18142-95-5	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>10</sub> Si <sub>9</sub>	652
Bis-(pentametilciclotrissiloxi)tetrametildissiloxano	17909-18-1	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>8</sub>	578
Decametil-ciclopentassiloxano	541-02-6	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	370
Decano	000124-18-5	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142
Dimetil trissulfeto	3658-80-8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>3</sub>	126
Dodecametil-ciclohexassiloxano	540-97-6	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>	444
Eicosametil-ciclodecassiloxano	18772-36-6	C <sub>20</sub> H <sub>60</sub> O <sub>10</sub> Si <sub>10</sub>	740
Estireno	000100-42-5	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104
Etilbenzeno	100-41-4	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106
Heptano	000142-82-5	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100
Heptassiloxano, hexadecametil	541-01-5	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>	532
Hexadecametil-ciclooctassiloxano (D8)	556-68-3	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>8</sub>	592
Hexametil-ciclotrissiloxano (D3)	541-05-9	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	222
Hexassiloxano, tetradecametil	107-52-8	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>6</sub>	458
Imidazo[1,2-a]piridin-2(3H)-ona	02-06-3999	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	134
Imidazo[1,5-b]isoquinolin-1(5H)-ona, 2,3,10,10a-tetrahydro-7,8-dimetoxi-2-(2-metoxifenil)-3-tioxo	n/a	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	384
l-Metionina, n-heptafluorobutiril-, isohexil éster	-	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> F <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> S	429
Mesitileno	000108-67-8	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120
Metil 1-metil-1-(metilto)propildissulfeto	69078-85-9	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>3</sub>	182

Quadro B.1 – Continuação.

Nome	CAS no.	Fórmula	Massa molar
Metilciclohexano	000108-87-2	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98
Metil-pirazina	000109-08-0	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	94
N,N'-Di(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)3-aminopropionamida	76505-58-3	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> O	366
N,N-diundecil-3-metoxibenzilamina	n/a	C <sub>30</sub> H <sub>55</sub> NO	445
N,N'-Metilenobis(formamida)	6921-98-8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	102
Naftaleno	91-20-3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128
N-Isobutil-11-(3,4-metilenodioxifenil)-2E,4E,10E-undecatrienóico amida	54794-74-0	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub>	355
Nonano	000111-84-2	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128
O,O'-di(4-butilbenzoi)-1,2-benzenodiol	-	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	430
Octadecametil-ciclononassiloxano	556-71-8	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>9</sub>	666
Octametil-ciclotetrassiloxano (D4)	556-67-2	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	296
Octano	000111-65-9	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114
o-Xileno	000095-47-6	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106
Piperidina-2,5-diona	52065-78-8	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	113
Pirazina	290-37-9	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	80
Piridazina	289-80-5	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	80
Piridina	110-86-1	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79
Pirrol	000109-97-7	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	67
p-Xileno	000106-42-3	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106
Sarcosil sarcosina, N-(2-metoxietoxicarbonil)-, dodecil éster	n/a	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	430
s-Butil pentafluorobenzil metilfosfonato	-	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> F <sub>5</sub> O <sub>3</sub> P	332
Tetradecametil-cicloheptassiloxano	107-50-6	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>7</sub>	518
Tolueno	000108-88-3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92
Trans decahidro-naftaleno	000493-02-7	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138
Trans-1,2-dimetil-ciclohexano	006876-23-9	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112
Trans-1,5,6-trifenil-hexahidropirimidin-2,4-diona	92757-58-9	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	342
Trimetil pirazina	14667-55-1	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	122
Undecano	001120-21-4	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156

NT – nitrogenados; HC – hidrocarbonetos; CS – compostos com silício; FM – função mista; CE – composto com enxofre.



## APÊNDICE C – Análise cromatográfica por MEFS

Nas Figuras C.1 e C.2 estão representados os cromatogramas das fibras de PA e de PDMS, sem amostra.

Figura C.1 – Análise cromatográfica da fibra de poliacrilato (sem amostra).

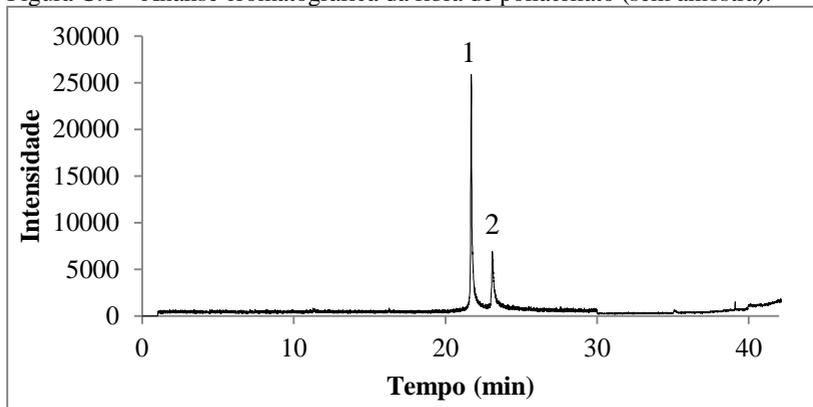
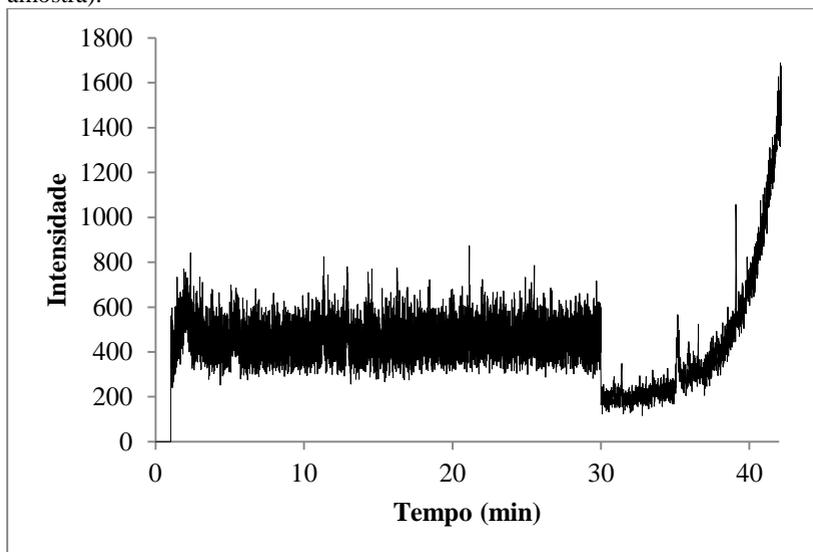


Figura C.2 – Análise cromatográfica da fibra de polidimetilssiloxano (sem amostra).



Os compostos presos a matriz de poliacrilado estão listados na Tabela C.1.

Tabela C.1 – Picos cromatográficos identificados na análise da fibra de PA.

Pico	Composto	Prob. (%)	Massa molar	t <sub>r</sub> (min)	Fórmula molecular
1	Benzeno, 2,4diisocianato-1-metil	87	174	21,65	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2	2H-Benzimidazol-2-ona, 1,3-dihidro-5-metil	41	148	23,10	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O

Nas Tabelas C.2 e C.3 estão as áreas dos compostos analisados com as fibras de PA e de PDMS, respectivamente.

Tabela C.2 – Compostos extraídos com a fibra de poliacrilato com seu respectivo número do pico e área (%).

Pico	Compostos	Área (%)					
		FA310_RF_7D	FA310_TA_7D	OL500_RF_7D	OL500_TA_7D	OL500_RF_2M	FA310_RF_2M
<b><u>Hidrocarbonetos aromáticos</u></b>							
1	Etilbenzeno	-	-	6,3	4,3	5,4	-
<b><u>Compostos com enxofre</u></b>							
2	Dimetil trissulfeto	1,3	-	-	-	-	-
<b><u>Diversos grupos funcionais</u></b>							
12	3-Metoxibenzilamina, N,N-diundecil-	0,1	-	-	0,1	-	-
<b><u>Compostos com silício</u></b>							
3	Ciclotetrassiloxano, octametil	13,8	7,4	1,6	1,2	2,1	5,2
4	Ciclopentassiloxano, decametil	7,0	10,0	2,9	1,3	2,5	3,8
5	Ciclohexassiloxano, dodecametil	9,7	14,2	1,3	1,9	4,7	6,5
6	Hexassiloxano, tetradecametil	-	0,3	-	-	-	-
7	Cicloheptassiloxano, tetradecametil	4,9	6,8	0,6	0,7	1,3	4,0
8	Bis-(pentametilciclotrissiloxi) tetrametil dissiloxano	-	1,3	0,1	0,1	0,3	-
9	Heptassiloxano, hexadecametil	-	0,6	-	-	-	-
10	Ciclooctassiloxano, hexadecametil-	1,2	2,0	0,3	0,2	0,2	0,8
11	Ciclonoassiloxano, octadecametil-	0,2	0,4	0,1	0,1	-	-

Tabela C.3 – Compostos extraídos com a fibra de polidimetilssiloxano com seu respectivo número do pico e área (%).

Pico	Compostos	Área (%)					
		FA310_RF_7D	FA310_TA_7D	OL500_RF_7D	OL500_TA_7D	OL500_RF_2M	FA310_RF_2M
<b><i>Compostos com enxofre</i></b>							
3	Dimetil trissulfeto	0,16	-	-	-	-	-
6	Dissulfeto, metil 1-metil-1-(metiltio)propil	0,26	-	-	-	-	-
<b><i>Nitrogenados</i></b>							
1	Piridina	-	0,39	-	-	0,12	1,20
<b><i>Compostos com silício</i></b>							
2	Ciclotrissiloxano, hexametil	4,00	-	1,73	1,27	-	-
4	Ciclotetrassiloxano, octametil	63,6	26,00	11,20	12,7	16,60	11,30
5	Ciclopentassiloxano, decametil	8,92	16,50	3,67	4,76	5,12	10,60
7	Ciclohexassiloxano, dodecametil	3,54	8,61	1,51	1,84	1,96	6,66
8	Hexassiloxano, tetradecametil-	0,19	0,30	-	-	-	-
9	Cicloheptassiloxano, tetradecametil	1,07	2,83	0,47	0,54	0,31	2,87
10	Heptassiloxano, hexadecametil-	0,08	-	-	-	-	-
11	Ciclooctassiloxano, hexadecametil-	0,13	0,48	0,09	0,08	0,04	0,39
12	Ciclononassiloxano, octadecametil-	0,04	0,21	0,03	0,03	-	-



## APÊNDICE D – Áreas dos compostos analisados com cromatografia líquida preparativa

### Coluna de alumina

Nas Tabelas D.1 a D.3 foram apresentadas as áreas obtidas para os compostos extraídos da amostra FA310 em coluna de alumina.

Tabela D.1 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com hexano (coluna de alumina).

Pico	Compostos	Área				Mistura*
		AL_FA310_H1	AL_FA310_H2	AL_FA310_H3	AL_FA310_H4	
<b><u>Hidrocarbonetos aromáticos</u></b>						
3	Tolueno	-	-	-	-	49,75
7	p-xileno	-	-	-	-	2,18
11	Mesitileno	-	-	-	-	1,07
14	Naftaleno, deca-hidro-, trans-	-	-	-	-	0,86
<b><u>Alcanos</u></b>						
1	Heptano	-	-	-	-	9,46
4	Heptano, 3-metil-	-	-	-	-	2,89
6	Octano	-	-	-	-	1,99
8	Nonano	-	-	-	-	1,12
12	Decano	-	-	-	-	1,96
15	Undecano	-	-	-	-	1,17
<b><u>Cicloalcanos</u></b>						
2	Ciclohexano, metil-	-	-	-	-	2,61
5	Ciclohexano, 1,2-dimetil-, trans-	-	-	-	-	0,81
<b><u>Cetonas</u></b>						
9	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	-	-	-	-	1,45
10	2-Ciclopenten-1-ona, 3-metil-	-	-	-	-	3,18
<b><u>Compostos com silício</u></b>						
13	Ciclotetrassiloxano, octametil	9,71	1,18	0,44	1,40	1,04

Tabela D.1 – Continuação.

Pico	Compostos	Área				Mistura*
		AL_FA310_H1	AL_FA310_H2	AL_FA310_H3	AL_FA310_H4	
<b><i>Compostos com silício</i></b>						
16	Ciclopentassiloxano, decametil	4,36	1,49	0,54	0,95	0,02
17	Ciclohexassiloxano, dodecametil	4,45	4,38	3,25	4,87	0,01
18	Hexassiloxano, tetradecametil	0,31	-	-	-	-
19	Bis-(pentametilciclotrissiloxi)tetrametil dissiloxano	1,18	-	-	-	-
20	Heptassiloxano, hexadecametil	0,90	-	-	-	-
21	Ciclooctassiloxano, hexadecametil-	8,38	7,20	6,60	7,07	0,03
22	Ciclononassiloxano, octadecametil-	7,51	9,15	7,97	9,53	0,04
23	Ciclodecassiloxano, eicosametil-	4,16	5,06	6,69	-	-

Tabela D.2 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com diclorometano (coluna de alumina).

Pico	Compostos	Área (%)				Mistura*
		AL_FA310_D1	AL_FA310_D2	AL_FA310_D3	AL_FA310_D4	
<b><i>Hidrocarbonetos aromáticos</i></b>						
4	Tolueno	-	-	-	-	14,42
<b><i>Nitrogenados</i></b>						
1	Pirazina	-	-	-	-	2,09
2	Piridina	-	-	-	-	15,35
3	Pirrol	-	-	-	-	3,31
7	Pirazina, metil-	-	-	-	-	5,07
8	Piridina, 3-metil-	-	-	-	-	6,38
10	Anilina	-	7,94	-	-	14,86
11	Piridina, 3-metóxi-	-	-	-	-	5,22
16	Quinazolina, 4-metil-	-	-	-	-	0,08
<b><i>Diversos grupos funcionais</i></b>						
13	2,5-Pirrolidinadiona, 1-etil-	-	-	-	-	0,14
14	Piridina, 1-acetil-1,2,3,4-tetrahydro-	-	-	-	-	0,09
15	Benzenamina, 2,3-dicloro-	-	-	-	-	4,04
18	Benzenamina, 4-cloro-2,5-dimetoxi-	-	-	-	-	0,15

Tabela D.2 – Continuação.

Pico	Compostos	Área (%)				Mistura*
		AL_FA310_D1	AL_FA310_D2	AL_FA310_D3	AL_FA310_D4	
<b><i>Cetonas</i></b>						
5	2-Hexanona	-	-	-	-	2,02
9	2-Ciclopenten-1-ona, 3-metil-	-	-	-	-	0,10
<b><i>Ésteres</i></b>						
21	Bis-(2-etilhexil) ftalato	-	-	-	-	8,71
<b><i>Álcoois</i></b>						
6	3-Hexanol	-	-	-	-	4,91
<b><i>Compostos com silício</i></b>						
12	Ciclotetrassiloxano, octametil-	-	-	-	-	0,07
17	Cicloheptassiloxano, tetradecametil	5,36	4,17	8,03	17,69	0,11
19	Ciclooctassiloxano, hexadecametil-	5,40	4,25	8,49	17,17	0,07
20	Ciclononassiloxano, octadecametil-	5,74	5,29	8,98	19,84	0,05

Tabela D.3 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com metanol (coluna de alumina).

Pico	Compostos	Área (%)				Mistura*
		AL_FA310_M1	AL_FA310_M2	AL_FA310_M3	AL_FA310_M4	
<b><i>Hidrocarbonetos aromáticos</i></b>						
3	p-Xileno	-	-	-	-	3,25
<b><i>Alcanos</i></b>						
1	Heptano, 2-metil-	-	-	-	-	5,03
6	Decano	-	-	-	-	1,85
7	Undecano	-	-	-	-	2,77
<b><i>Diversos grupos funcionais</i></b>						
2	2-Furanmetanol	-	-	-	-	1,67
<b><i>Cetonas</i></b>						
4	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	-	-	-	-	3,21
5	2-Ciclopenten-1-ona, 3-metil-	-	-	-	-	4,33

Tabela D.3 – Continuação.

Pico	Compostos	Área (%)				Mistura*
		AL_FA310_M1	AL_FA310_M2	AL_FA310_M3	AL_FA310_M4	
<b><i>Compostos com silício</i></b>						
8	Ciclopentassiloxano, decametil	1,88	-	4,71	1,43	-
9	Ciclooctassiloxano, hexadecametil-	4,52	3,73	8,47	5,54	-
10	Cicloheptassiloxano, tetradecametil	-	-	7,68	-	-
11	Ciclononassiloxano, octadecametil-	-	-	6,01	2,74	-
12	Ciclodecassiloxano, eicosametil-	3,56	-	6,84	3,98	-

Nas Tabelas D.4 a D.6 foram apresentadas as áreas obtidas para os compostos extraídos da amostra OL500 em coluna de alumina.

Tabela D.4 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com hexano (coluna de alumina).

Pico	Compostos	Área (%)				Mistura
		AL_OL500_H1	AL_OL500_H2	AL_OL500_H3	AL_OL500_H4	
<b><i>Hidrocarbonetos aromáticos</i></b>						
4	Etilbenzeno	-	-	-	-	2,25
5	o-xileno	-	-	-	-	2,11
6	Estireno	-	-	-	-	1,75
10	Mesitileno	-	-	-	-	0,93
13	Naftaleno, decahidro-, trans-	-	-	-	-	1,10
16	Naftaleno	0,44	-	-	-	-
17	Benzeno, 1,3,5-trimetil-2-(1,2-propadienil)-	0,27	-	-	-	-
<b><i>Alcanos</i></b>						
3	Octano	-	-	-	-	1,62
7	Nonano	-	-	-	-	1,18
12	Decano	-	-	-	-	1,95
14	Undecano	-	-	-	-	1,28

Tabela D.4 – Continuação.

Pico	Compostos	Área (%)				Mistura
		AL_OL500_H1	AL_OL500_H2	AL_OL500_H3	AL_OL500_H4	
<b><i>Cicloalcanos</i></b>						
1	Ciclohexano, metil-	-	-	-	-	1,68
2	Ciclohexano, 1,2-dimetil-, trans-	-	-	-	-	0,68
<b><i>Cetonas</i></b>						
8	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	-	-	-	-	1,18
9	2-Ciclopenten-1-ona, 3-metil-	-	-	-	-	2,71
<b><i>Diversos grupos funcionais</i></b>						
22	7,9-di-terc-butil-1-oxaspiro (4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	1,81	1,16	1,58	1,51	-
23	Ácido benzenopropanóico, 3,5-bis-(1,1- dimetiletil)-4-hidroxi-, metil éster	0,47	-	-	0,18	-
<b><i>Ésteres</i></b>						
20	3-Ácido butenóico, 4-fenil-, butil éster	0,77	-	-	-	-
<b><i>Compostos com silício</i></b>						
11	Ciclotetrassiloxano, octametil-	4,16	4,61	4,97	4,54	0,27
15	Ciclopentassiloxano, decametil-	0,19	0,11	0,08	0,07	-
18	Heptassiloxano, hexadecametil-	-	0,33	0,06	-	-
19	Bis-(pentametilciclotrissiloxi) hexametiltrissiloxano	0,30	-	-	0,33	-
21	Ciclononassiloxano, octadecametil	0,53	0,40	0,57	0,43	0,04

Tabela D.5 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com diclorometano (coluna de alumina).

Pico	Compostos	Área				Mistura
		AL_OL500_D1	AL_OL500_D2	AL_OL500_D3	AL_OL500_D4	
<b><u>Hidrocarbonetos aromáticos</u></b>						
3	Tolueno	-	-	-	-	45,74
18	Benzeno, (1-butilheptil)-	-	0,68	0,36	1,12	-
<b><u>Nitrogenados</u></b>						
1	Pirazina	-	-	-	-	0,82
2	Piridina	-	-	-	-	1,74
6	Pirazina, metil-	-	-	-	-	15,47
8	Pirazina, 2,3-dimetil-	-	-	-	-	0,64
10	Anilina	-	-	-	-	0,49
<b><u>Diversos grupos funcionais</u></b>						
12	2,5-Pirrolidinadiona, 1-etil-	-	-	-	-	0,40
20	7,9-Di-tert-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	-	1,90	-	0,72	-
<b><u>Cetonas</u></b>						
4	2-Hexanona	-	-	-	-	9,93
7	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	-	-	-	-	0,34
9	2-Ciclopenten-1-ona, 3-metil-	-	-	-	-	0,20
1	2,5-Ciclohexadieno-1,4-diona, 2,6-bis(1,1-dimietil)-	-	-	-	0,23	-
<b><u>Alcoois</u></b>						
5	3-Hexanol	-	-	-	-	0,38
<b><u>Ésteres</u></b>						
19	Ácido tereftálico, 2-etilciclohexil isobutil éster	0,39	-	-	-	-
<b><u>Ácidos carboxílicos</u></b>						
14	2-Ácido Butinóico	-	0,10	-	-	-
<b><u>Organofosforados</u></b>						
15	Ácido fosfórico, dimetil pentil éster	-	0,10	-	-	-
16	Azida dimetilfosfínica	0,16	0,22	0,14	-	-

Tabela D.5 – Continuação.

Pico	Compostos	Área				Mistura
		AL_OL500_D1	AL_OL500_D2	AL_OL500_D3	AL_OL500_D4	
<b><u>Compostos com silício</u></b>						
11	Ciclotetrassiloxano, octametil-	5,08	11,00	2,36	1,32	0,26
13	Ciclopentassiloxano, decametil-	1,61	3,43	0,63	0,35	0,08

Tabela D.6 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com metanol (coluna de alumina).

Pico	Compostos	Área				Mistura
		AL_OL500_M1	AL_OL500_M2	AL_OL500_M3	AL_OL500_M4	
<b><u>Hidrocarbonetos aromáticos</u></b>						
3	Tolueno	-	-	-	-	27,31
6	p-Xileno	-	-	-	-	2,76
12	Mesitileno	-	-	-	-	0,86
<b><u>Alcanos</u></b>						
1	Heptano	-	-	-	-	14,52
4	Heptano, 2-metil-	-	-	-	-	5,49
7	Nonano	-	-	-	-	0,84
13	Decano	-	-	-	-	1,76
15	Undecano	-	-	-	-	2,15
<b><u>Cicloalcanos</u></b>						
2	Ciclohexano, metil-	-	-	-	-	3,75
<b><u>Alcenos</u></b>						
5	2-Penteno, 4,4-dimetil-, (E)-	-	-	-	-	1,66
<b><u>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados</u></b>						
9	Antraceno, 9-nitro-	1,30	-	-	-	-
<b><u>Organofosforados</u></b>						
14	Azida dimetilfosfínica	-	-	0,17	-	-
<b><u>Nitrogenados</u></b>						
16	2-Amino-4-metil-pirimidina	-	-	0,63	-	-
18	Pirazina, trimetil	-	2,31	-	-	-

Tabela D.6 – Continuação.

Pico	Compostos	Área				
		AL_OL500_M1	AL_OL500_M2	AL_OL500_M3	AL_OL500_M4	Mistura
<b><u>Nitrogenados</u></b>						
20	Piridazina	-	-	0,23	-	-
<b><u>Açúcares</u></b>						
21	1,4;3,6-Dianidro- $\alpha$ -D-glucopirranose	-	-	0,22	-	-
<b><u>Carbamatos</u></b>						
22	Ácido carbâmico, dimetil-, etil éster-	-	1,43	-	-	-
<b><u>Diversos grupos funcionais</u></b>						
19	4-(4-Fenilazo-fenilcarbamoil)-ácido butírico	-	-	0,30	-	-
23	1H-Pirrol-2,5-diona, 3,4-dietil-	-	-	0,45	-	-
<b><u>Compostos fenólicos</u></b>						
29	Fenol, 4-(2-feniletil)-	-	1,44	-	-	-
<b><u>Cetonas</u></b>						
8	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	-	-	-	-	2,86
10	2-Ciclopenten-1-ona, 3-metil-	-	-	-	-	4,13
<b><u>Ésteres</u></b>						
31	Ácido tetradecanóico, 10,13-dimetil-, metil éster	-	-	-	0,25	-
32	Ácido 1-naftalenoacético, 8-etoxi- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetil-, etil éster	-	-	-	0,69	-
<b><u>Compostos com silício</u></b>						
11	Ciclotetrassiloxano, octametil-	-	-	-	2,48	-
17	Ciclopentassiloxano, decametil-	0,70	1,51	-	1,15	-
24	Ciclohexassiloxano, dodecametil-	-	-	0,58	-	-
25	Cicloheptassiloxano, tetradecametil-	2,79	2,48	-	2,55	-
26	Ciclooctassiloxano, hexadecametil-	6,39	-	-	4,42	0,02
27	Ciclononassiloxano, octadecametil-	10,5	-	-	-	-
28	Ciclodecassiloxano, eicosametil-	10,1	-	-	-	-
30	Ciclodecassiloxano, eicosametil-	-	3,81	-	4,96	-

Coluna de sílica

Nas Tabelas D.7 a D.9 foram apresentadas as áreas obtidas para os compostos extraídos da amostra FA310 em coluna de sílica.

Tabela D.7 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com hexano (coluna de sílica).

Pico	Compostos	Área (%)			
		SI_FA310_H1	SI_FA310_H2	SI_FA310_H3	SI_FA310_H4
<b><i>Diversos grupos funcionais</i></b>					
2	1,5,6-Trifenil-hexahidropirimidin-2,4-diona trans-	3,66	-	-	-
<b><i>Esteroides</i></b>					
4	Espirostan-12-ona, 3-hidroxi-, (3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,25R)-	-	10,72	-	-
<b><i>Compostos com silício</i></b>					
1	Ciclohexassiloxano, dodecametil-	-	-	3,02	2,48
3	Ciclononassiloxano, octadecametil	-	-	-	9,18
5	Ciclodecassiloxano, eicosametil	-	-	-	6,78

Tabela D.8 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com diclorometano (coluna de sílica).

Pico	Compostos	Área (%)			
		SI_FA310_D1	SI_FA310_D2	SI_FA310_D3	SI_FA310_D4
<b><i>Diversos grupos funcionais</i></b>					
5	N-Isobutil-11-(3,4-metilenodioxifenil)-2E,4E,10E-undecatrienóico amida	-	-	6,54	-
<b><i>Organofosforados</i></b>					
1	Azida dimetilfosfínica	0,39	-	1,40	-
<b><i>Compostos com silício</i></b>					
2	Ciclopentassiloxano, decametil-	-	-	1,14	-
3	Ciclohexassiloxano, dodecametil-	-	-	3,31	4,37
4	Cicloheptassiloxano, tetradecametil-	5,00	-	5,59	6,10

Tabela D.8 – Continuação.

Pico	Compostos	Área (%)			
		SI_FA310_D1	SI_FA310_D2	SI_FA310_D3	SI_FA310_D4
	<b><i>Compostos com silício</i></b>				
6	Ciclononassiloxano, octadecametil	4,76	-	-	6,85
7	Ciclododecassiloxano, eicosametil	8,04	-	6,84	7,44
8	Tetracosametil-ciclododecassiloxano	1,62	-	-	-

Tabela D.9 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra FA310 extraídas com metanol (coluna de sílica).

Pico	Compostos	Área (%)			
		SI_FA310_M1	SI_FA310_M2	SI_FA310_M3	SI_FA310_M4
	<b><i>Diversos grupos funcionais</i></b>				
1	Ácido etanimídico, etil éster	-	-	0,29	-
2	N,N'-Metilenobis(formamida)	-	-	0,88	-
6	Imidazo[1,2-a]piridin-2(3H)-ona	-	-	0,43	-
8	Alanina, N-metil-N-metoxicarbonil-, hexil éster	-	0,70	-	-
	<b><i>Nitrogenados</i></b>				
3	Pirazina, 2,3-dimetil-	-	-	0,55	-
4	2-Amino-4-metil-pirimidina	-	-	1,40	-
	<b><i>Ésteres</i></b>				
11	Ácido adípico, heptil 2-metiloct-5-in-4-il éster	0,62	-	-	-
	<b><i>Compostos com silício</i></b>				
5	Ciclopentassiloxano, decametil-	0,85	0,95	0,61	1,60
7	Ciclohexassiloxano, dodecametil-	3,51	4,70	0,92	2,61
9	Ciclododecassiloxano, eicosametil	-	0,50	1,69	2,96
10	Tetracosametil-ciclododecassiloxano	3,30	5,50	1,71	-

Nas Tabelas D.10 a D.12 foram apresentadas as áreas obtidas para os compostos extraídos da amostra OL500 em coluna de sílica.

Tabela D.10 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com hexano (coluna de sílica).

Pico	Compostos	Área (%)			
		SI_OL500_H1	SI_OL500_H2	SI_OL500_H3	SI_OL500_H4
<b><i>Nitrogenados</i></b>					
2	1,2,4,5-Tetrazina	2,08	-	-	-
11	N,N'-Di(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)3-aminopropionamida	-	-	-	0,56
<b><i>Diversos grupos funcionais</i></b>					
5	Imidazo[1,5-b]isoquinolin-1(5H)-ona, 2,3,10,10a-tetrahydro-7,8-dimetoxi-2-(2-metoxifenil)-3-tioxo	2,20	-	-	-
6	N-Isobutil-11-(3,4-metilenodioxifenil)-2E,4E,10E-undecatrienóico amida	-	2,04	-	-
10	Sarcosilssarcosina, N-(2-metoxietoxicarbonil)-, dodecil éster	8,32	-	-	-
<b><i>Ésteres</i></b>					
7	1,2-Benzenodiol, O,O'-di(4-butilbenzoi)-	-	-	1,26	-
8	1-Metionina, n-heptafluorobutiril-, isohexil éster	-	-	-	7,61
<b><i>Compostos com sílcio</i></b>					
1	Ciclotetrassiloxano, octametil-	-	-	1,13	1,18
3	Ciclopentassiloxano, decametil-	1,07	0,70	0,48	1,05
4	Ciclohexassiloxano, dodecametil-	-	4,40	-	3,67
9	Ciclodecassiloxano, eicosametil	3,29	5,86	7,17	-

Tabela D.11 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com diclorometano (coluna de sílica).

Pico	Compostos	Área (%)			
		SI_OL500_D1	SI_OL500_D2	SI_OL500_D3	SI_OL500_D4
<b><i>Nitrogenados</i></b>					
7	N,N'-Di(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)3-aminopropionamida	0,67	-	-	4,19
<b><i>Ésteres</i></b>					
5	Ácido succínico, 2-(1-adamantil)etil heptil éster	-	-	10,02	-
<b><i>Esteroides</i></b>					
2	Espirostan-12-ona, 3-hidroxi-, (3 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,25R)-	-	-	1,50	-

Tabela D.11 – Continuação.

Pico	Compostos	Área (%)			
		SI_OL500_D1	SI_OL500_D2	SI_OL500_D3	SI_OL500_D4
<b><i>Organofosforados</i></b>					
3	s-Butil pentafluorobenzil metilfosfonato	-	1,04	-	-
<b><i>Compostos com silício</i></b>					
1	Ciclopentassiloxano, decametil-	0,32	0,79	0,55	0,59
4	Tetracosametil-ciclododecassiloxano	-	10,35	-	-
6	Tetracosametil-ciclododecassiloxano	-	-	3,51	-

Tabela D.12 – Área dos compostos identificados presentes nas frações da amostra OL500 extraídas com metanol (coluna de sílica).

Pico	Compostos	Área (%)			
		SI_OL500_M1	SI_OL500_M2	SI_OL500_M3	SI_OL500_M4
<b><i>Hidrocarbonetos poliaromáticos</i></b>					
10	Naftaleno, 1,1'-(1,4-butanodil)bis-	-	-	1,68	-
<b><i>Nitrogenados</i></b>					
2	Pirazina, 2,3-dimetil-	-	-	1,28	-
9	Etano, 1,2-bis-(6,8-dimetil-3,7-dioxo-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]oct-2-il)-	-	-	0,80	1,37
<b><i>Organofosforados</i></b>					
1	2,6,7-Trioxa-1-fosfobicyclo[2.2.2]octano, 4-nitro-	-	-	-	0,98
7	s-Butil pentafluorobenzil metilfosfonato	-	-	-	2,01
<b><i>Compostos com silício</i></b>					
3	Ciclopentassiloxano, decametil-	1,91	2,25	1,87	-
4	Cicloheptassiloxano, tetradecametil-	7,36	-	2,91	6,11
5	Ciclononassiloxano, octadecametil	-	-	3,06	6,39
6	Ciclododecassiloxano, eicosametil	7,61	6,64	2,61	-
8	Tetracosametil-ciclododecassiloxano	7,12	8,48	3,32	6,50