

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TESE DE DOUTORADO

**OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEOS POR PIRÓLISE DE
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E SUA
CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA**

CANDICE SCHMITT FACCINI

Porto Alegre, dezembro de 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CANDICE SCHMITT FACCINI

**OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEOS POR PIRÓLISE DE
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E SUA
CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dra. Elina Bastos Caramão
Orientadora

Prof. Dra. Cláudia Alcaraz Zini
Coorientadora

Porto Alegre, dezembro de 2012.

A presente tese foi realizada pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (outubro/2008) e (outubro/2012), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão e Coorientação da Professora Doutora Cláudia Alcaraz Zini. A tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dra. Cláudia Andrea Lima Cardoso

Prof. Dra. Laiza Canielas Krause

Prof. Dra. Maria Cecília Vaz de Campos

Prof. Dr. João Henrique Zimoch dos Santos

Prof. Dra. Rosângela Assis Jacques

Prof. Dra. Elina Bastos Caramão

Orientadora

Prof. Dra. Cláudia Alcaraz Zini

Coorientadora

AGRADECIMENTOS

Ao final desse trabalho tenho muitas pessoas e Instituições a agradecer. É possível que não mencione todos aqui, e por isso, de uma maneira geral agradeço a todas as pessoas que de uma forma ou de outra fizeram parte da realização deste trabalho. Em especial agradeço:

Aos meus pais Margot e Diógenes e ao meu esposo Fabricio que sempre deram apoio em todas as minhas decisões profissionais, me incentivando, me valorizando e sendo cúmplices de todos os momentos que passei durante esses quatro anos de estudo, pesquisa e muita dedicação.

Às minhas orientadoras, Dra. Elina B. Caramão e Dra. Cláudia A. Zini pela confiança depositada, pelo estímulo dado, pelos ensinamentos oferecidos, pelo companheirismo e amizade principalmente nas horas mais difíceis, e tudo isso sempre acompanhado de muita paciência, fundamental para meu aprendizado e amadurecimento profissional.

Ao grupo CMPC Celulose Riograndense pelos resíduos utilizados nesse trabalho, pela ótima recepção em visita à indústria e por todas as informações relevantes prestadas.

Ao Eng. Nei Lima (Consultoria Ambiental) e à Eng. Renata Maltz (Vida Desenvolvimento Ecológico Ltda) por todas as informações esclarecidas.

Ao professor Doutor Luíz Pereira Ramos e sua aluna de Doutorado Ana Paula Pitarelo do Laboratório de Fitobiomassa da Universidade Federal do Paraná (UFPR), pelas análises de celulose e lignina de Klason.

Ao professor Osvaldo Casagrande junto a Pós Graduação do Instituto de Química da UFRGS e ao professor Jailson Bittencourt de Andrade da Universidade Federal da Bahia UFBA, pelo auxílio financeiro em congresso no exterior.

Aos funcionários do Instituto de Química da UFRGS pela atenção e serviços prestados.

A toda equipe do Laboratório Multiusuário de Análise Térmica LAMAT do Instituto de Química da UFRGS.

A querida amiga, colega e parceira de trabalho Isadora Dalla Vecchia pelo companheirismo, principalmente aos finais de semana no Campus, pelo carinho, pelas palavras de apoio, e também pela troca de ideias referente ao assunto deste trabalho.

Aos queridos colegas e alunos de Iniciação Científica Lucas Panizzi e Desyrre Ribeiro pela ajuda no laboratório.

Aos colegas e amigos do grupo GC×GC, Elisabete, Juliana, Juliane, Daniela, Flaviana, Silvana e Marcelo pela parceria e amizade.

Às queridas amigas e colegas Márcia M., Michele, Gabriela e Márcia B. pelos momentos de descontração, pelo carinho e pela amizade.

A todos os colegas do LAAO pelo ótimo ambiente de trabalho que sempre proporcionaram.

A todos os meus amigos e familiares que sempre compreenderam a minha ausência em muitas festas e encontros.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul) e FAPERGS (Fundação Nacional de Apoio a Pesquisa do Rio Grande do Sul), pelo auxílio financeiro.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA TESE

Artigo técnico aceito para publicação:

FACCINI, C.S.; DALLA VECCHIA, I.; RIBEIRO, D.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E.B.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection applied to the study of pyrolytic bio-oil Kraft mill residues, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2012. (abril/2013)

Artigo técnico publicado em revista:

FACCINI, C.S.; DALLA VECCHIA, I.; 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*, n 10, outubro/2011, p 55.

Trabalhos apresentados na forma de pôsteres e respectivos resumos publicados em anais de evento científico:

FACCINI, C.S.; DALLA VECCHIA, I.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E.B.; Obtenção de bio-óleos por pirólise de resíduos de indústria de celulose e sua caracterização por cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo. *In: COLACRO XIV - Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas.* 2012. (Congresso)

FACCINI, C.S.; DALLA VECCHIA, I.; BREGLES, L.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E.B.; Caracterização do bio-óleo obtido da pirólise de resíduos da indústria de celulose utilizando GC/MS & GC×GC/TOFMS, *In: 16º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA*, 2011, Campos do Jordão. (Congresso)

ZINI, C.A.; FACCINI, C.S.; BREGLES, L.; CARAMÃO, E.B.; Characterization of Bio Oil Obtained from Kraft Digestor Residues Using One and Two Dimensional Gas Chromatography and Mass Spectrometry Detector, *In: 35th International Symposium on Capillary Chromatography, 26th International Symposium on Micro scale Bioseparations, 8th GC×GC Symposium*, 2011, San Diego, CASSS, 2011. (Simpósio)

FACCINI, C.S.; DALLA VECCHIA, I.; CARAMÃO, E.B.; LIMA, N.; ZINI, C.A.;
Caracterização de bio-óleo obtido de resíduo de processo Kraft utilizando cromatografia gasosa e monodimensional e bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas, *In: 44º Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel*, 2011, São Paulo, 44º ABTCP 2011. (Congresso)

Trabalhos apresentados na forma de apresentação oral em evento científico e respectivos resumos publicados em anais de evento científico:

FACCINI, C.S.; DALLA VECCHIA, I.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E.B.; Chromatographic Study of Bio-oil from Pyrolysis of Residues of Kraft Pulp Mill: Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography With Time-Of-Flight Mass Spectrometric Detector, *In: 36th International Symposium on Capillary Chromatography and 9th GC×GC Symposium*. 2012. (Simpósio)

Prêmios e títulos:

2012 - Melhores Pôsteres do Colacro XIV, COLACRO XIV - Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas.

2011 - Ciência e tecnologia: principais artigos técnicos, 44o CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL.

SUMÁRIO

	Pág.
SUMÁRIO	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvii
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	4
1.1.1. Objetivo Geral	4
1.1.2. Objetivos Específicos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE E SEUS RESÍDUOS	6
2.1.1. Etapas do processo de fabricação de celulose	7
2.1.1.1 Serragem	7
2.1.1.2 Resíduo do digestor	8
2.1.1.3 Lodo da ETE	9
2.1.2. Biorrefinarias	12
2.2. BIOMASSA	13
2.2.1. Polissacarídeos	15
2.2.2. Lignina	17
2.3. PIRÓLISE	19
2.3.1. Produto líquido (bio-óleo)	20
2.3.2. Produto sólido (carvão/cinzas)	21
2.3.3. Produto gasoso (voláteis)	21
2.4. CROMATOGRAFIA GASOSA PARA ANÁLISE DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	22
2.4.1. Cromatografia Gasosa Monodimensional (1D-GC)	22
2.4.2. Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC)	24
3. EXPERIMENTAL	27

3.1.	OS RESÍDUOS E SUA CARACTERIZAÇÃO	28
3.2.	MATERIAIS EMPREGADOS	28
3.3.	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	28
3.3.1.	Teor de Umidade	29
3.3.2.	Granulometria	29
3.3.3.	Análise Termogravimétrica	29
3.3.4.	Determinação de celulose e lignina de Klason	29
3.4.	APARATOS DA PIRÓLISE	30
3.5.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	31
3.6.	OBTENÇÃO DOS BIO-ÓLEOS E PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE	33
3.6.1.	Cálculo do rendimento de bio-óleo	33
3.6.2.	Extração líquido-líquido do bio-óleo	32
3.7.	COLETA DOS VOLÁTEIS	34
	ANÁLISE DO BIO-ÓLEO POR CROMATOGRAFIA GASOSA	35
3.8.	MONODIMENSIONAL COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS	
	ANÁLISE DO BIO-ÓLEO POR CROMATOGRAFIA GASOSA	36
3.9.	BIDIMENSIONAL ABRANGENTE COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO	
3.9.1	Aquisição e processamento de dados	37
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	40
4.1.1.	Análise termogravimétrica	40
4.1.2.	Determinação de celulose e lignina de Klason	43
4.2.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA PIRÓLISE DOS RESÍDUOS	44
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE DOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE POR CROMATOGRAFIA GASOSA	46
	Caracterização de bio-óleo e compostos voláteis da pirólise do resíduo do	46
4.3.1.	digestor por cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (coluna OV-5 30 m)	
4.3.2.	Caracterização de bio-óleo da pirólise de serragem e lodo de ETE por cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de	53

	espectrometria de massas (coluna OV-5 30 m)	
4.3.3.	Comparação da composição dos bio-óleos do resíduo do digestor, serragem e lodo da Estação de Tratamento de Efluentes obtida através de cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (coluna OV-5 30 m).	57
4.3.4.	Caracterização dos bio-óleos de pirólise de resíduos de indústria de celulose por cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas.	62
4.3.5.	Gráficos de dispersão para a classificação dos compostos em diferentes classes químicas.	71
4.3.6.	Comparação dos resultados obtidos por GC×GC/TOFMS para os três bio-óleos.	77
4.3.7.	Caracterização dos bio-óleos de serragem, resíduo do digestor e lodo de ETE por cromatografia monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas e coluna capilar OV-5 de 60 m.	80
5.	RESUMO DE RESULTADOS	86
6.	CONCLUSÕES	89
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
8.	ANEXOS	98

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Fig. 1	Fotografia aérea da Indústria Celulose Riograndense localizada em Guaíba no Rio Grande do Sul.	6
Fig. 2	Etapas do processo de obtenção de celulose e papel.	7
Fig. 3	Eucalipto e ilustração dos componentes da madeira.	14
Fig. 4	Componentes da biomassa vegetal.	15
Fig. 5	Estrutura química da celulose.	16
Fig. 6	Estruturas das unidades monoméricas que formam os polissacarídeos que constituem as hemiceluloses.	16
Fig. 7	Monômeros da lignina.	17
Fig. 8	Estrutura química da lignina de folhosas (lignina guaiacila-siringila-GS).	18
Fig. 9	Ilustração completa do forno de pirólise acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura. a) Reator de quartzo (R1, R2 e R3) e suas conexões, bem como condensador de 10 cm, frasco coletor de bio-óleo e coletor de gases; b) Reator de quartzo dentro do forno tubular.	30
Fig. 10	(A) Foto ilustrativa do esquema utilizado para pirólise. (B) Ampliação do novo sistema de condensação e coletor de voláteis com torneiras de Teflon [®] 1, 2 e 3.	31
Fig. 11	Esquema ilustrativo da etapa da extração líquido-líquido (LLE) dos bio-óleos.	33
Fig. 12	(a) Foto do coletor de gases não condensados e suas conexões. (b) Ampliação esquemática do coletor de gases não condensados no momento da adsorção dos compostos voláteis na fibra de SMPE.	34
Fig. 13	Termograma da (A) serragem, (B) do resíduo do digestor, (C) do lodo da Estação de Tratamento de Efluentes. Rampa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ até 1000 °C com temperatura inicial de 25 °C.	42
Fig. 14	Determinação de celulose e lignina de Klason para a serragem, o resíduo do digestor e o lodo da Estação de Tratamento de Efluentes.	43
Fig. 15	Gráfico originado do planejamento experimental referente à concentração de siringol no bio-óleo obtido da pirólise do resíduo do digestor.	45
Fig. 16	Comparação dos rendimentos de bio-óleos obtidos a partir da pirólise da serragem, do resíduo do digestor e do lodo da Estação de Tratamento de Efluentes.	46

- Fig. 17 Cromatograma da fração bio-óleo obtida na pirólise do resíduo do digestor, utilizando-se 7 g de biomassa e uma temperatura final de pirólise de 550 °C (experimento 9). Condições cromatográficas no item 3.8. (coluna de 30 m). As cores dos picos cromatográficos indicam as seguintes famílias de compostos: verde: éter; vermelho: fenol; preto: cetona; azul: hidrocarboneto; rosa: ácido. Os números correspondem aos compostos apresentados na Tabela IV. 47
- Fig. 18 (A) Cromatograma da fração volátil obtido na pirólise do resíduo do digestor, utilizando-se 7 g de biomassa e uma temperatura final de pirólise de 550 °C (experimento 9). Condições cromatográficas no item 3.8. (coluna de 30 m). (B) e (C) correspondem a ampliações de regiões do cromatograma que consta em (A). As cores dos números dos picos cromatográficos indicam as seguintes famílias de compostos: verde: éter; vermelho: fenol; preto: cetona; azul: hidrocarboneto; rosa: ácido; cinza: álcool; amarelo: sulfurado. Os números correspondem aos compostos apresentados na Tabela V. 49
- Fig. 19 Distribuição das áreas percentuais das classes de compostos tentativamente identificados no bio-óleo e nos voláteis obtidos na pirólise do resíduo do digestor, utilizando-se 7 g de biomassa e temperatura final de pirólise de 550 °C, os quais foram analisados por GC/qMS. 52
- Fig. 20 Cromatograma da fração bio-óleo da serragem por GC/qMS, utilizando-se 7 g de biomassa e uma temperatura final de pirólise de 550 °C (experimento 9). Condições cromatográficas no item 3.8. (coluna de 30 m). As cores dos números dos picos cromatográficos indicam as seguintes famílias de compostos: verde: éter; vermelho: fenol; azul: hidrocarboneto; roxo: aldeído; preto: cetona. Os números indicam os compostos que estão listados na Tabela VI. 53
- Fig. 21 Cromatograma da fração bio-óleo de lodo por GC/qMS, utilizando-se 7 g de biomassa e uma temperatura final de pirólise de 550 °C (experimento 9). Condições cromatográficas no item 3.8 (coluna de 30 m). (B) e (C) correspondem a ampliações de regiões do cromatograma que consta em (A). As cores dos números dos picos cromatográficos indicam as seguintes famílias de compostos: vermelho: fenol; azul: hidrocarboneto; preto: 54

- cetona; laranja: nitrogenado; cinza: álcool.
- Fig. 22 Distribuição das áreas percentuais das classes de compostos identificados nos três bio-óleos (serragem, resíduo do digestor e lodo), utilizando-se 7 g de biomassa e temperatura final de pirólise de 550 °C, analisados por GC/qMS em coluna OV-5 de 30 m. 57
- Fig. 23 Diagramas 3D obtidos por GC×GC/TOFMS dos bio-óleos: serragem (A), resíduo do digestor (B) e lodo (C), nos quais alguns compostos majoritários apresentam-se como tentativamente identificados. Condições cromatográficas no item 3.9. 64
- Fig. 24 Deconvolução dos picos do siringol e C1 indanona que coeluem em ambas as dimensões cromatográficas ($^1t_R=26.23$ min). Picos modulados do siringol ($^2t_R= 6.63$ s, linha verde corresponde à corrente iônica devido ao íon 154) e C1 indanona ($^2t_R= 6.54$ s, linha laranja corresponde à corrente iônica devido ao íon 146) (A), e seus correspondentes espectros de massa obtidos e também fornecidos pela biblioteca NIST (B e C). 65
- Fig. 25 Ampliação da região entre os picos 33 e 55 do diagrama tridimensional e bidimensional do bio-óleo do resíduo do digestor, com a identificação tentativa de componentes que se encontram nestas sete áreas detalhadas nas Figuras 25 (A), 25 (B) e 25 (C), 25 (D) e 25 (E). 66
- Fig. 25 (A) Exemplo de separação e deconvolução espectral na região A entre os picos 34 e 46 do diagrama de cores do bio-óleo do resíduo do digestor para fins de identificação tentativa de componentes deste bio-óleo. Detalhe dos cromatogramas reconstituídos, da comparação entre os espectros de massas dos componentes desconhecidos com aqueles da biblioteca NIST de espectros de massas e dos diagramas de íon extraído com íons característicos escolhidos para cada composto identificado. 66
- Fig. 25 (B) Exemplo de separação e deconvolução espectral nas regiões B e C entre os picos 40 e 46 do diagrama de cores do bio-óleo do resíduo do digestor para fins de identificação tentativa de componentes deste bio-óleo. Detalhe dos cromatogramas reconstruídos, da comparação entre os espectros de massas dos componentes desconhecidos com aqueles da biblioteca NIST de espectros de massas e dos diagramas de íon extraído com íons característicos escolhidos para cada composto identificado. 67

- Fig. 25 (C) Exemplo de separação na região D entre os picos 49 e 51 do diagrama de cores do bio-óleo do resíduo do digestor. Detalhe dos cromatogramas reconstituídos, da comparação entre os espectros de massas com aqueles da biblioteca NIST de espectro de massas e dos diagramas de íon extraído a partir de íons característicos de cada composto tentativamente identificado. 68
- Fig. 25 (D) Exemplo de separação e deconvolução espectral nas regiões E e F entre os picos 52 e 55 do diagrama de cores do bio-óleo do resíduo do digestor. Detalhe dos cromatogramas reconstituídos, da comparação entre os espectros de massas com aqueles da biblioteca NIST de espectro de massas e dos diagramas de íon extraído a partir de íons característicos de cada composto tentativamente identificado. 69
- Fig. 25 (E) Exemplo de separação na região G envolvendo os picos 48, 51 e 53 do diagrama de cores do bio-óleo do resíduo do digestor. Detalhe do cromatograma reconstituído e da comparação entre os espectros de massas com os espectros da biblioteca NIST de espectros de massas para cada composto identificado. 70
- Fig. 26 Cromatograma do íon extraído m/z 94, característico dos fenóis, do bio-óleo do resíduo do digestor. Parte inferior: espectro de massa e possível identificação de compostos não fenólicos eluídos na mesma região dos compostos fenólicos. 71
- Fig. 27 Gráficos de dispersão gerados a partir dos tempos de retenção obtidos por GC×GC/TOFMS para os fenóis identificados no bio-óleo da serragem e suas respectivas subclasses (A). Distribuição ordenada dos alquilfenóis do C0 ao C4, onde Cx corresponde ao número de átomos de carbonos na cadeia alquílica (B), e subclasse dos metóxifenóis (C). 73
- Fig. 28 Gráficos de dispersão gerados a partir dos tempos de retenção obtidos por GC×GC/TOFMS para os fenóis identificados no bio-óleo do resíduo do digestor e suas respectivas subclasses (A). Distribuição ordenada dos alquilfenóis do C0 ao C4, onde Cx corresponde ao número de átomos de carbonos na cadeia alquílica (B), e subclasse dos metóxifenóis (C). 74
- Fig. 29 Gráficos de dispersão gerados a partir dos tempos de retenção obtidos por GC×GC/TOFMS para os hidrocarbonetos identificados no bio-óleo do lodo e suas respectivas subclasses (A). Distribuição ordenada dos 75

- hidrocarbonetos saturados (B), hidrocarbonetos insaturados (C), hidrocarbonetos monoaromático (D) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (E).
- Fig. 30 Percentual em área cromatográfica e número de compostos das classes e isômeros majoritários tentativamente identificados no bio-óleo do resíduo do digestor analisados por GC×GC/TOFMS. 76
- Fig. 31 Distribuição das áreas percentuais das classes de compostos identificados por GC×GC/TOFMS nos três bio-óleos (serragem, resíduo do digestor e lodo). 79
- Fig. 32 Ampliação de parte dos cromatogramas do bio-óleo do lodo: (A) correspondente ao cromatograma obtido por 1D-GC/qMS com coluna de 60 m. Os picos cromatográficos de $t_R = 9,70$ min e $t_R = 9,95$ min foram tentativamente identificados como fenol e benzonitrila, respectivamente e (B) correspondente ao diagrama de cores obtido por GC×GC/TOFMS com a coluna de 50 m. Os picos cromatográficos tentativamente identificados como fenol ($^1t_R = 10,77$ min; $^2t_R = 3,91$ s) e benzonitrila ($^1t_R = 10,90$ min; $^2t_R = 4,67$ s), e outros picos (números 47 a 59 da Tabela XIII do Anexo), que coeluíram em 1D-GC/qMS podem ser visualizados. Condições cromatográficas conforme item 3.8. e 3.9., respectivamente. 82
- Fig. 33 Comparação percentual de área e número de picos detectados e identificados tentativamente nos três bio-óleos por GC/qMS utilizando condições cromatográficas diferentes: (A) (coluna OV-5 de 30 m e rampa de aquecimento 50 °C (2 min) – 4 °C/min – 280 °C (3 min)) e (B) (coluna OV-5 de 60 m e rampa de aquecimento 60 °C (0,2 min) – 3 °C/min – 310 °C (20 min)). 85

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tab. I: Condições experimentais do processo de pirólise utilizando resíduo do digestor como biomassa.	32
Tab. II: Condições cromatográficas por GC/qMS.	36
Tab. III: Condições cromatográficas por GC×GC/TOFMS.	37
Tab. IV: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna 30 m) no bio-óleo do resíduo do digestor. Condições cromatográficas conforme item 3.8.	48
Tab. V: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna 30 m) nos voláteis da pirólise do resíduo do digestor de fábrica Kraft de celulose. Condições cromatográficas conforme item 3.8.	50
Tab. VI: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna de 30 m) no bio-óleo de serragem. Condições cromatográficas conforme item 3.8.	55
Tab. VII: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna de 30 m) no bio-óleo do lodo da Estação de Tratamento de Efluentes. Condições cromatográficas conforme item 3.8..	55
Tab. VIII: Identificação tentativa e semi-quantitativa por GC/qMS com coluna de 30 metros, dos compostos nos bio-óleos da serragem, resíduo do digestor e lodo, com contribuição de área relativa > 1%. Condições cromatográficas conforme item 3.8.	60
Tab. IX: Identificação tentativa e semi-quantitativa por GC×GC/TOFMS dos compostos nos bio-óleos da serragem, resíduo do digestor e lodo, com contribuição de área relativa >1%. Condições cromatográficas conforme item 3.9.	77
Tab. X: Identificação tentativa e semi-quantitativa por GC/qMS com coluna de 60 metros, dos compostos nos bio-óleos da serragem, resíduo do digestor e lodo, com contribuição de área relativa > 1%. Condições cromatográficas conforme item 3.8.	82
Tab. XI: Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS no bio-óleo da serragem.	99
Tab. XII: Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS no bio-óleo do resíduo do digestor.	101
Tab. XIII: Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS no bio-óleo do lodo.	106
Tab. XIV: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna OV-5 60 m) no bio-óleo da serragem.	116
Tab. XV: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna OV-5 60 m) no bio-óleo do resíduo do digestor.	116
Tab. XVI: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna OV-5 60 m) no bio-óleo do lodo.	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

¹ D	Primeira dimensão
1D	Monodimensional
1D-GC	Cromatografia gasosa monodimensional
1D-GC/qMS	Cromatografia gasosa monodimensional com seletor de íons do tipo quadrupolo e detector espectrométrico de massas
¹ t _R	Tempo de retenção na primeira dimensão
² D	Segunda dimensão
2D	Bidimensional
2D-GC	Cromatografia gasosa bidimensional
² t _R	Tempo de retenção na segunda dimensão
3D	Tridimensional
ASE [®]	Extração Acelerada por Solvente (do inglês <i>Accelerated Solvent Extraction</i>)
BCO	Bio-óleo cru (do inglês <i>bio crude oil</i>)
BTX	Benzeno, tolueno e xileno
C _n	Número de carbonos ligados
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
C _x	Número de átomos de carbono na cadeia alquílica
DCM	Diclorometano
DIC	Correntes Iônicas Deconvoluídas (do inglês, <i>deconvoluted ion currents</i>)
DQO	Demanda química de oxigênio
ECF	Livre de cloro elementar (do inglês <i>Elemental Chlorine Free</i>)
EIC	Cromatograma de Corrente Iônica Extraída (do inglês, <i>extracted ion current chromatogram</i>)
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
GC	Cromatografia gasosa (do inglês <i>gas chromatography</i>)
GC/MS	Cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas (do inglês <i>gas chromatography with mass spectrometric detector</i>)
GC/qMS	Cromatografia gasosa com seletor de íons do tipo quadrupolo e detector espectrométrico de massas
GC×GC	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (do inglês,

	<i>Comprehensive two-dimensional gas chromatography)</i>
GC×GC/TOFMS	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector espectrométrico de massas por tempo de voo (do inglês <i>time-of-flight mass spectrometric detector</i>)
GC×GC-FID	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector por ionização em chama (do inglês <i>flame ionization detector</i>)
GC-FID	Cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (do inglês <i>gas chromatography with flame ionization detector</i>)
hc	Hidrocarbonetos
PAH	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (do inglês <i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i>)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, <i>high performance liquid chromatography</i>)
LAAO	Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica
LAMAT	Laboratório Multiusuário de Análise Térmica
LD	Limite de detecção
LLE	Extração líquido-líquido (do inglês <i>liquid-liquid extraction</i>)
N	Número de repetições
nd	Não detectado
PA	Poliacrilato
PCDD/F	Dibenzo-dioxinas e dibenzofuranos policlorados
PDMS	Polidimetilsiloxano
PDMS/DVB/CAR	Polidimetilsiloxano/divinilbenzeno/carboxen
Py-GC	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa
Py/GC/MS	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massa
Py-MS	Pirólise acoplada à espectrometria de massas
PLE	Extração em líquido pressurizado (do inglês, <i>pressurized liquid extraction</i>)
P _M	Período de modulação
PY/GC/MS	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (do inglês <i>pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry</i>)
SCAN	Varredura de íons
SIM	monitoramento de íon selecionado (SIM, do inglês <i>selective ion</i>

	<i>monitoring</i>),
Split	Injeção cromatográfica com divisão de fluxo
SPME	Microextração em fase sólida (SPME, do inglês <i>solid phase micro extraction</i>)
$t_{1/2}$	Tempo de vida médio
TCDD	Tetracloro dibenzodioxina
t_R	Tempo de retenção
TCF	Totalmente livre de cloro (do inglês <i>Total Chlorine Free</i>)
TEQ	Equivalente tóxico (do inglês <i>toxic equivalency fator</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TIC	Corrente iônica total (TIC, do inglês <i>total ion current</i>)
TOFMS	Espectrometria de massas por tempo de voo (do inglês, <i>time of flight mass spectrometry</i>)

RESUMO

A indústria de celulose do Brasil progrediu muito nas últimas décadas no que tange ao gerenciamento ambiental de seus resíduos. Entretanto, existem perspectivas para usos mais nobres destes resíduos, objetivando-se um gerenciamento ambiental ainda melhor e, eventualmente, economicamente vantajoso. Neste trabalho, a serragem, o resíduo do digestor e o lodo da ETE foram submetidos a condições de pirólise. O processo de pirólise foi desenvolvido para o resíduo do digestor, e após, foi aplicado para as demais biomassas, a fim de avaliar o potencial de todos os resíduos para a produção de bio-óleos. As cromatografias gasosas monodimensional (1D-GC/qMS) e bidimensional abrangente (GC×GC/TOFMS) foram utilizadas para análise qualitativa e semiquantitativa dos bio-óleos. A maior eficiência da GC×GC/TOFMS proporcionou um estudo detalhado da composição dos bio-óleos, indicando a presença de um maior número de compostos detectados e tentativamente identificados e de coeluições que ocorreram na 1D-GC/qMS, aprimorando a investigação de caracterização dos bio-óleos. Por outro lado, a 1D-GC implica em uma análise mais simples e de menor custo, que forneceu uma visão geral dos componentes majoritários dos bio-óleos. Produtos de importância industrial, como fenóis, foram identificados como componentes majoritários nos bio-óleos, da serragem e do resíduo do digestor, indicando seu uso potencial como fontes destas matérias-primas para a indústria, e a semelhança química entre eles abre perspectivas para a pirólise conjunta destas biomassas.

ABSTRACT

Brazilian pulp industry has greatly improved in the last decades regarding environmental residues management. However, there is still perspective for a better use of its residues, having in mind an improved environmental management and a potential economic advantage. This study, sawdust, digester residue and the wastewater treatment sludge underwent pyrolysis conditions. The pyrolysis process was developed for digester residue, and then, was applied to the others biomasses, in order to investigate the potential of resulting bio-oils for further applications. One-dimension (1D-GC/qMS) and comprehensive two-dimension gas chromatography (GC×GC/TOFMS) have been employed for qualitative and semi-quantitative analysis of these bio-oils. The higher chromatographic efficiency of GC×GC provided a detailed study of the composition of bio-oils, resulting in a higher number of compounds detected and tentatively identified, and it also unveiled co-elutions that happened in 1D-GC, providing a higher quality characterization of these matrices. On the other hand, 1D-GC resulted in a simpler and cheaper analysis that has provided a general view of the major components of the bio-oils. Products of industrial importance, such as phenols, were identified as major components in the bio-oils of sawdust and digester residue, indicating the potential use of these bio-oils as sources of raw material for the industry, and chemical similarity between them opens prospects for the combination of these biomasses pyrolysis.

1. INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Resíduo industrial é um desafio no que diz respeito à minimização de danos ambientais causados pela sua disposição no meio ambiente e também no que tange ao custo do seu manuseio e a sua reutilização no processo industrial, tendo em vista que podem, eventualmente, gerar acúmulo de componentes indesejáveis no produto final, de forma a baixar sua qualidade. A reutilização de resíduos de processo de forma endógena pode também provocar acúmulo de materiais em reatores e tubulações, demandando manutenções mais frequentes dos equipamentos, o que implica em custos.¹ A utilização destes resíduos para geração de produtos de maior valor agregado é uma opção extremamente interessante, tanto no âmbito financeiro, como ambiental. No caso da indústria de Celulose e Papel (C&P), embora se tenha progredido muito na direção da minimização de resíduos, ainda existem resíduos para os quais é possível visualizar usos que tragam uma melhor relação custo/benefício. Dentre estes, encontram-se a serragem, o resíduo do digestor, o lodo do tratamento de efluentes, entre outros, provenientes do processo Kraft utilizado pela indústria de C&P.²⁻⁵ Atualmente esses resíduos apresentam destino que é considerado aceitável pelos órgãos ambientais, entretanto, existe uma perspectiva concreta de obtenção de produtos de maior valor agregado a partir do pirolisado destes biomateriais lignocelulósicos.

O processo de pirólise pode ser definido como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante. A pirólise rápida teve um novo impulso nas últimas décadas e visa um maior rendimento em bio-óleo, o qual pode ser obtido através do correto ajuste da taxa de aquecimento, temperatura, tempo de aquecimento das partículas de biomassa e da pressão de operação, dentre outros parâmetros. Neste processo são gerados produtos gasosos, vapores condensáveis (bio-óleo) e sólidos. O material sólido pode se constituir de carbono orgânico chamado “*char*”, que é empregado para diversos fins, desde adubo até filtros industriais e de material inorgânico, que consiste de cinzas residuais do processo. A fração líquida ou bio-óleo é uma mistura de compostos orgânicos de coloração marrom escura, altamente oxigenada.⁶⁻⁹ A utilização de variados tipos de biomassa para geração de produtos de maior valor agregado se encontra em consonância com a implantação das chamadas biorrefinarias. As biorrefinarias são consideradas como complexos de produção integrada de energia e de insumos químicos de grande demanda e valor agregado, tudo isto obtido a custos competitivos.^{1,10}

Existem alguns poucos relatos sobre pirólise de serragem e lodo provenientes da indústria de celulose, mas ainda não há publicação referente à pirólise do resíduo do digestor.^{11,12} Esses resíduos apresentam características diferentes, porém todos são de origem lignocelulósica, possibilitando a geração de compostos fenólicos de grande interesse comercial, através da pirólise. Diversas frações obtidas a partir dos bio-óleos leves da pirólise rápida de biomassa encontram várias oportunidades de aplicação e, por isto, este processo apresenta atrativo comercial.¹³ Além disso, o emprego de resíduos, isto é, o uso de matéria prima menos nobre, que não requer uso dedicado de solo para sua produção, como acontece na produção de etanol e biodiesel, torna este tipo de biomassa um material ambientalmente apropriado para geração de combustível ou outros produtos de maior valor agregado.¹⁴

Várias aplicações podem ser citadas para produtos provenientes de pirólise de materiais lignocelulósicos. Entre elas estão o emprego do furfural como solvente na refinação petroquímica para extração de dienos a partir de uma mistura de outros hidrocarbonetos; o uso de cetonas e fenóis para produção de resinas; do eugenol (considerado antisséptico natural) como expectorante, antisséptico, analgésico, em medicamentos para asma e bronquite, na produção de compostos empregados para aditivos e aromas de alimentos, como o alil-siringol, siringaldeído e siringol. Nos últimos anos tem sido dispensada uma atenção especial ao desenvolvimento de derivados fenólicos presentes no bio-óleo, principalmente derivados da despolimerização da lignina, para substituição de fenol petroquímico durante a formulação de resinas do tipo fenol-formaldeído. Estas resinas são utilizadas como ligantes em vários tipos de madeira compensada e também é um material básico nas indústrias de abrasivos e adesivos. A substituição de 50% (em peso) de fenol é viável, sem alterar ou afetar o desempenho da resina.¹⁴⁻²⁰

Os pirolisados de biomateriais são normalmente analisados por cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas (GC/MS).¹⁹ Entretanto, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC), idealizada por J. Philips em 1991 apresenta vantagens relativamente à cromatografia monodimensional, especialmente para a análise de misturas complexas, como os bio-óleos.^{21,22} Dentre estas vantagens pode-se citar: aumento de capacidade de pico, detectabilidade, seletividade, resolução, estruturação dos analitos no espaço bidimensional, bem como um tempo de análise equivalente ao da cromatografia monodimensional. Outra vantagem da técnica é a deconvolução espectral de cada pico detectado, o que proporciona a identificação e quantificação mais precisa de compostos coleuídos. A obtenção dos resultados através do tempo de retenção em duas dimensões (t_R e

²_{t_R}) possibilita que estes sejam transferidos para uma planilha ExcelTM gerando gráficos de dispersão que conferem melhor visualização dos compostos de acordo com as classes e subclasses designadas e número de carbonos, resultando em uma melhor distribuição dos compostos no espaço bidimensional, de acordo com as características estruturais dos diferentes compostos.^{23,24} A GC×GC tem sido aplicada a vários tipos de matrizes, destacando-se petróleo e derivados, carvão, aromas e fragrâncias, matrizes ambientais, entre outras.^{21,25,26} Ainda são poucos os estudos já publicados referentes à utilização da técnica GC×GC para análise de bio-óleo.^{23,24,27-30}

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo investigar a possibilidade de obtenção de bio-óleos através da pirólise do resíduo do digestor, serragem e lodo da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), gerados na indústria de celulose, e sua caracterização por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas, tendo em vista a perspectiva de aplicação futura destes bio-óleos na indústria.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um planejamento experimental para o processo de pirólise do resíduo do digestor, para o qual ainda não há registros na literatura, tendo como indicadores de eficiência de processo a concentração do composto majoritário deste bio-óleo (siringol).
- Pirolisar as amostras de serragem de eucalipto e lodo do tratamento de efluentes usando o processo otimizado para o resíduo do digestor.
- Realizar a análise qualitativa dos produtos obtidos nos gases condensáveis e não condensáveis da pirólise do resíduo do digestor por GC/qMS.
- Realizar a análise qualitativa e semi-quantitativa dos bio-óleos da serragem, resíduo do digestor e lodo por GC/qMS e GC×GC/TOF-MS.
- Avaliar a composição química dos bio-óleos obtidos, à luz da literatura científica, a fim de verificar as possibilidades de uso destes materiais na indústria.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE E SEUS RESÍDUOS

Dada à grande demanda para exportação de celulose, a indústria de celulose brasileira vem aumentando sua produção a cada ano. O Brasil é um importante fabricante de celulose (14 milhões tons/2011) e a perspectiva para este mercado é atingir 22 milhões de toneladas de produção em 2020, o que significa que a produção de resíduos também vai seguir essa tendência crescente.³¹ Dados retirados da publicação mensal da Associação Brasileira de Celulose e Papel em outubro desse ano relatam que a receita de exportações de celulose corresponde a 69,0% no período de janeiro a setembro de 2011, o que representa crescimento de 8,9% em relação ao acumulado no mesmo período de 2010.³²

Aumento de produção implica em possibilidade de maior impacto ambiental, já que ocorre maior consumo de energia e geração de resíduos como consequência. Hoje, de acordo com a indústria Celulose Riograndense do grupo CMPC (**Figura 1**), em média são gerados 1500 a 2000 t/mês de serragem do picador, 100 a 200 t/mês do resíduo do digestor e 1500 a 3000 t/mês de lodo da ETE. Sendo assim, as empresas do setor devem estar constantemente atentas a todo o tipo de melhoria possível no que tange ao processo industrial e seus impactos ambientais.



Figura 1: Fotografia aérea da Indústria Celulose Riograndense localizada em Guaíba no Rio Grande do Sul.

2.1.1 Etapas do processo de fabricação de celulose

A primeira etapa do processo de produção de celulose começa em áreas florestais, com o corte das árvores em toras de madeira de tamanhos apropriados e seu transporte para a fábrica. Na sequência do processo (**Figura 2**), as toras descascadas são lavadas e picadas em cavacos de dimensões específicas, a fim de facilitar a difusão dos reagentes químicos que serão utilizados durante o processo.³³ O processo de deslignificação ocorre no digestor onde é gerada a polpa que será destinada à etapa do branqueamento. Na prensa a água da celulose é retirada até que esta atinja um equilíbrio satisfatório com a umidade relativa do ambiente. Na próxima etapa a cortadeira reduz a folha contínua em outras menores que seguem para a embalagem, normalmente em fardos de 250 kg de celulose. Durante esse processo alguns resíduos são gerados, dentre eles a serragem, o resíduo do digestor e o lodo.¹

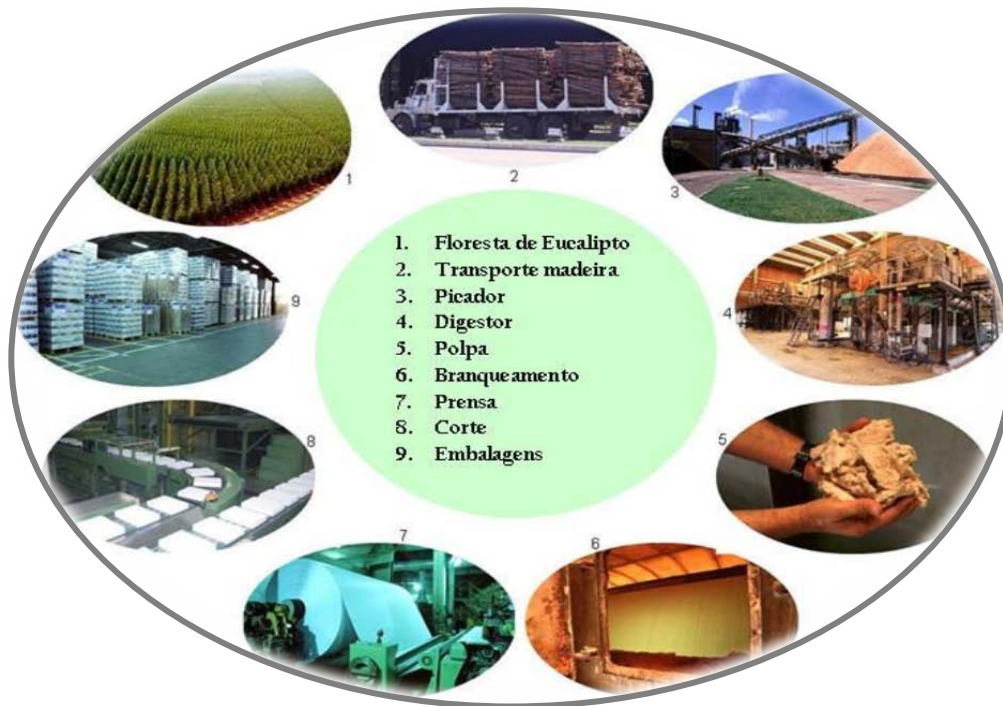


Figura 2: Etapas do processo de obtenção de celulose e papel.

2.1.1.1 Serragem

A serragem é o resíduo que se obtém após a madeira ser transformada em cavacos para seu ingresso no processo de digestão o que corresponde a etapa da polpação. As cascas

removidas, bem como a serragem da área do picador podem ser empregadas como combustível para uma caldeira de biomassa, ou, no caso específico da serragem, para fabricação de compensado de madeira ou cama de aviário. É muito comum que as fábricas enviem casca com restos de madeira e de serragem para aterros sanitários ou para compostagem. São soluções de disposição final ou de reciclagem que não dão o valor real para este material. Perde-se matéria prima fibrosa, perde-se biomassa combustível; geram-se custos e passivos ambientais.¹ A conversão térmica a partir da pirólise dessa biomassa é outra alternativa para a serragem. Algumas pesquisas já foram publicadas nesse sentido, e os autores demonstraram vantagens quando avaliaram o bio-óleo produzido.³⁴⁻³⁷ A utilização como combustível foi a vantagem citada por Hassan e colaboradores quando estudaram as propriedades físicas e químicas do bio-óleo obtido a partir da pirólise de oito tipos de madeiras, cascas e folhas de pinho e álamo. O bio-óleo da madeira de pinho apresentou poder calorífico superior (21 a 26 MJ kg⁻¹) a outros bio-óleo reportados (15 a 18 MJ kg⁻¹) e aproximadamente a metade do poder calorífico de combustível de petróleo.³⁵ Outra vantagem foi apresentada por Heo e colaboradores na utilização do produto gasoso como fluidizante durante a pirólise de serragem o que ocasionou um aumento de 65% no rendimento do bio-óleo.³⁴

2.1.1.2 Resíduo do digestor

Durante a etapa da polpação do processo *Kraft* (palavra alemã que significa força)³⁸, a qual tem como objetivo facilitar a separação das fibras e melhorar suas propriedades para a fabricação do papel, é adicionado hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) no digestor sob altas pressões e temperaturas.⁴ Esse processo gera como subproduto o licor negro, que contém um grande número de compostos de baixo peso molecular, juntamente com lignina e polissacarídeos.^{5,33} Atualmente, na maioria das indústrias, o volume de licor negro é reduzido por evaporação da água e queimado para geração de energia, apesar do seu teor de umidade e poder calorífico baixo. Durante a evaporação da água, o teor de sólidos do licor resultante da digestão da madeira, passa de 15 a 18% para 65 a 75%.^{39,40} O resíduo do digestor é o que resta do processo de cozimento, o qual é retirado pelo fundo do vaso de cozimento. Uma das alternativas para este resíduo é a sua reciclagem no próprio processo industrial através do seu retorno ao vaso de cozimento. Entretanto, este tipo de procedimento

pode resultar na incorporação de impurezas na polpa de celulose ou na adesão de pontos de resíduos nos equipamentos de processo, de forma a provocar manutenções mais frequentes na fábrica. Estudos relacionados à caracterização do resíduo do digestor não foram encontrados, entretanto, como ele é composto de madeira e licor negro, é, portanto, rico em compostos orgânicos (lignina, polissacarídeos e compostos resinosos de baixa massa molecular) e inorgânicos (principalmente íons de sais solúveis).³⁹ Dessa forma, pode-se supor que existam usos mais nobres deste material dentro do contexto da biorrefinaria.⁴¹ Outra questão importante, é que esse material possui residual considerável de álcali ativo (soda cáustica e sulfeto de sódio), não sendo adequado para a queima, pois pode levar à emissão de compostos mal odorosos de enxofre através dos gases da combustão. Outra alternativa para destinação deste resíduo é a produção de celulose *filler*, a qual é comercializada como enchimento para alguns tipos de papéis, especialmente cartões e embalagens.¹

2.1.1.3 Lodo da ETE

Ao final do processo é gerada uma quantidade significativa de lodo de aspecto escuro, mal odoroso, úmido e com pH provavelmente alto. Esse resíduo é composto de três tipos de tratamentos, aos quais o efluente geral da fábrica é submetido na ETE: lodos primário, secundário e terciário. O efluente geral constitui-se do somatório de todos os efluentes setoriais da fábrica, englobando águas residuais provenientes do cozimento da madeira, da caustificação, recuperação, lavagem, branqueamento e secagem. O tratamento primário consiste na neutralização do efluente através da adição de um composto ácido ou básico, seguido da decantação de sólidos e resfriamento dos efluentes. No tratamento secundário, o efluente proveniente do tratamento primário passa por uma lagoa de equalização de temperatura e carga e é encaminhado para um reator de lodos ativados para redução da carga orgânica. Na sequência, o efluente passa ao tratamento terciário, onde um agente floculante é adicionado ao mesmo, para remoção de cor e demanda química de oxigênio (DQO), havendo geração do lodo terciário. Os lodos provenientes dos três tratamentos são encaminhados para dois adensadores e posteriormente para o setor de prensas, sendo então estocados antes de serem encaminhados para uma central de tratamento de resíduos para serem estabilizados e após destinados para diversos fins.^{1,42} Considerando-se o alto custo para a disposição deste lodo, e a pressão dos órgãos ambientais para a diminuição desse resíduo, as alternativas para

uma melhor aplicação deste material vão desde a queima para geração de energia até seu uso na indústria de papelão.^{43,44} No que diz respeito à queima deste material, existe a preocupação relacionada à formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs). O grupo dos PAHs consiste de compostos com dois ou mais anéis aromáticos fundidos e que podem ser divididos em dois subgrupos: compostos de baixo peso molecular, formados por 2 e 3 anéis aromáticos fundidos (antraceno, acenafteno, acenaftaleno, fluoreno, naftaleno e fenantreno), e os de alto peso molecular com 4, 5 e 6 anéis fundidos (pireno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(g,h,i)perileno. Os PAHs de baixa massa molecular se degradam mais facilmente ($t_{1/2}$ no sedimento de 9 a 43 dias para o naftaleno e antraceno, respectivamente), enquanto os de alta massa molecular são mais persistentes (valores de $t_{1/2}$ em solos e sedimentos atingem alguns anos).⁴⁵ Outras opções de emprego destes lodos incluem sua utilização em materiais de construção tais como cimento, asfalto, agregados e compósitos em fertilizantes.⁴² Neste último caso o lodo é empregado para melhoria de solos de florestas ou destinado à agricultura. Para isso, é necessário seguir as recomendações legais existentes. A aplicação agrícola de resíduos industriais é usualmente tratada com a mesma norma desenvolvida para lodo de esgoto urbano, também chamado de biossólido. Segundo Maltz, os EUA propõe um limite de $300 \text{ ng TEQ}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ de matéria seca para o lodo de esgoto aplicado no solo.⁴⁶ O valor de TEQ (equivalente tóxico, do inglês *toxic equivalent*) representa o valor total de toxicidade resultante das dioxinas e furanos policlorados, presentes em uma dada matriz, expresso em função da toxicidade da molécula de 2,3,7,8-tetra-cloro-dibenzo-dioxina, designada como 2,2,7,8-TCDD. O cálculo da TEQ tem por base os fatores de toxicidade equivalente (do inglês, *toxic equivalency fator*, TEQ).⁴⁷ A União Européia sugere um valor limite de PCDD/F de $100 \text{ ng TEQ}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ de matéria seca para biossólidos aplicados em solos agriculturáveis. Este valor já está regulamentado para Alemanha e Áustria, sendo que a região austríaca de Voralberg limita a aplicação de lodo em solo agrícola a $50 \text{ ng TEQ}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ de matéria seca.⁴⁸ Na província da Colúmbia Britânica, no Canadá, a concentração de PCDD/F no solo, ou no composto resultante, não deve ultrapassar $10 \text{ ng TEQ}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.⁴⁹ O monitoramento contínuo do nível de PCDD/F quando da aplicação prolongada de um mesmo composto em um mesmo local é importante para que não ocorra acumulação destes compostos e sejam ultrapassados os limites de concentração recomendados para solos.⁵⁰

Desde o início dos anos 90, os processos de branqueamento totalmente livres de cloro (TCF, do inglês *Total Chlorine Free*) baseados na utilização de compostos de oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio foram introduzidos com o objetivo de diminuir o impacto do

processo de branqueamento no meio ambiente. Sabe-se também que, quando da utilização de processos de branqueamento livres de cloro elementar - ECF (do inglês *Elemental Chlorine Free*), o lodo pode conter organoclorados (dentre estes, as dioxinas), os quais devem ser mantidos dentro de limites aceitáveis. Entretanto, a tecnologia de branqueamento ECF é também considerada como uma alternativa ambientalmente aceitável, na qual se utiliza uma proporção maior de dióxido de cloro (ClO₂) relativamente ao que é empregado de cloro elementar. Essa técnica, segundo a literatura, minimiza a formação de dioxinas e de organoclorados em geral. A indústria de celulose e papel tem adotado estes processos de branqueamento, os quais são considerados ambientalmente corretos no que tange à geração de compostos organoclorados.^{45,47,51,52}

A formação de dioxinas pode ocorrer através de duas rotas durante processos térmicos: i. através da condensação de precursores quimicamente semelhantes, como clorobenzenos e clorofenóis, por reações que ocorrem exclusivamente na fase gasosa ou heterogeneamente e ii. pela combinação de carbono, oxigênio e cloro, na presença de catalisadores metálicos, conhecida como síntese “de novo”.⁵³⁻⁻⁵⁸ Na primeira rota, as PCDD/F podem ser formadas em atmosfera inerte ou oxidante e também na presença de catalisadores, os quais são tipicamente as cinzas leves resultantes da combustão.^{59,60}

A temperatura é um parâmetro crítico na formação de PCDD/F. A formação de triclorofenóis em meio homogêneo foi reportada em temperaturas até 800°C, enquanto que o mesmo fenômeno predominou em temperaturas mais baixas (300 a 500 °C), em meio heterogêneo.⁵⁵ De acordo com o mecanismo “de novo” a formação de dioxinas alcança um máximo em aproximadamente 325 °C, com pequena atividade acima de 400 °C e abaixo de 250 °C.^{61,62}

Em ambos os modelos de síntese propostos, a temperatura e a quantidade de oxigênio, bem como a presença de catalisadores são parâmetros importantes na geração de dioxinas. Cada resíduo (madeira não tratada ou tratada com conservantes, lodo municipal ou industrial, etc.) apresenta suas características próprias e deve ser avaliado individualmente no que tange a possibilidade de emissão de dioxinas por um determinado processo. Sabe-se que até mesmo a madeira não tratada contém pequena quantidade de cloro, podendo, portanto, gerar dioxinas durante tratamento térmico. Conseqüentemente, a geração de dioxinas pode ser apenas minimizada, mas não eliminada.^{63,64} No que diz respeito a procedimentos e critérios para o funcionamento de tratamento térmico de resíduos, a resolução CONAMA 316/02 regulada

pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente considera que as emissões atmosféricas de dioxinas e furanos não devem ultrapassar o limite de $0,50 \text{ ng m}^{-1}$.⁶⁵

No que tange às matrizes serragem e rejeito do digestor, a possibilidade de geração de dioxinas também existe e para estas matrizes também devem ser adotadas medidas de prevenção de formação de PCDD/F durante o tratamento térmico.

Trabalhos relacionados à combustão e/ou pirólise de lodo de estação de tratamento de efluente municipal comentam a possibilidade de obtenção de energia a partir da combustão do lodo, bem como obtenção de bio-óleo e de nutrientes a partir do sólido obtido da pirólise (*char*).^{66,67} São poucos os trabalhos sobre conversão térmica do lodo da indústria de celulose objetivando a obtenção de outros produtos, entretanto na perspectiva de Bridle e Pritchard é possível destruir os compostos organoclorados durante o processo de pirólise.⁶⁸ Idealmente, a melhor alternativa para o gerenciamento do lodo seria a redução da sua geração, o que poderia se tornar economicamente vantajoso. Entretanto, segundo Mahmood e colaboradores, o gerenciamento do lodo engloba mais de 50% dos custos operacionais de uma ETE e a eliminação do lodo é tecnicamente possível, embora não seja economicamente viável.⁶⁹

2.1.2 Biorrefinarias

Entende-se por biorrefinaria uma unidade industrial que integra equipamento e processos de conversão de biomassa na produção de combustíveis, eletricidade, calor, e derivados refinados. Esse conceito é análogo às atuais refinarias de petróleo, que produzem combustíveis e derivados de petróleo, mas nesse caso aqui, utilizaria-se uma biomassa de segunda geração.⁴¹ Biomassa de segunda geração, e aquela que não compete com os alimentos, e sim, aquela que é obtida como um subproduto de processo industrial, como é o caso dos resíduos em questão (serragem, resíduo do digestor e lodo), àquela originada de resíduo agroindustrial (bagaço, casca, palha, etc.), e àquela originada de forma natural, como é o caso das folhas e galhos decorrentes do metabolismo das plantas.⁷⁰ O enfoque dos estudos atuais nesse ramo industrial tem se dirigido à busca de alternativas para redução dos resíduos gerados e ainda a utilização desses para fins mais nobres. Muitos países estão engajados em programas de pesquisa e desenvolvimento para a obtenção de biocombustíveis e compostos químicos, devido às vantagens oferecidas pelas tecnologias de conversão de biomassa.¹⁰ Embora ainda não existam nenhuma biorrefinaria integrada à fábrica de celulose e papel, a

partir desses resíduos, alguns países já abrigam plantas piloto e unidades de demonstração a partir de matérias-primas lignocelulósicas, como é o caso da Dinamarca, a França, a Alemanha, o Canadá e a Irlanda.⁴¹ As biorrefinarias termoquímicas mais recentes baseiam-se na rápida conversão de biomassa pela pirólise, podendo gerar produtos de maior valor agregado.

2.2. BIOMASSA

Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou de micro-organismos, suscetível de ser transformada em energia (bioenergia).⁷¹ A biomassa apresenta grande potencial para gerar compostos químicos e combustíveis (produto de maior valor agregado) na medida em que é eficientemente convertida através de processos adequados. Dessa forma, a biomassa pode ser transformada em biogás através da fermentação, pirolisada, para obtenção de combustível ou compostos químicos, e gaseificada para a produção de syngas (utilizado na síntese de químicos e combustíveis).⁷²

Tendo em vista que a biomassa é uma fonte de energia renovável, seu uso vem despertando o interesse da comunidade científica de forma mais intensa nos últimos anos. Dessa forma, a biomassa é o elemento principal de diversos novos tipos de combustíveis e fontes de energia como o bio-óleo e o biogás. Sabe-se, entretanto, que é necessário o aprimoramento das tecnologias utilizadas para esta conversão, já que as consequências ambientais de processos ambientalmente incorretos são desastrosas. Pode-se citar como exemplo o caso da China, um dos maiores consumidores de carvão do mundo, o qual também utiliza grandes quantidades de resíduos agriculturáveis para queima dos mesmos a céu aberto.⁷³

Durante a década de 1970, devido ao aumento no preço da energia proveniente de petróleo e derivados, já existia interesse no uso de biomassa e seus produtos para obtenção de combustível. Este fato, aliado à crescente preocupação com as questões ambientais relacionadas à emissão de CO₂, bem como à perspectiva de esgotamento dos combustíveis fósseis, estimularam a busca por diferentes fontes de biomassa, que passaram a ser consideradas como um recurso energético importante em todo o mundo.^{74,75} As biomassas mais utilizadas são: a lenha (já representou 40% da produção energética primária no Brasil), o bagaço da cana-de-açúcar, galhos e folhas de árvores, papéis, papelão, etc. O emprego de

resíduos, isto é, o uso de matéria-prima menos nobre, que não requer uso dedicado de solo para sua produção, pode tornar este tipo de biomassa ambientalmente bastante conveniente.¹⁴ Um exemplo disto são os resíduos em questão, citados anteriormente, gerados na indústria de celulose (serragem, resíduo do digestor e lodo). Entretanto, existem poucos relatos sobre a decomposição térmica da serragem e lodo obtidos na indústria de celulose e ainda não há publicação referente à pirólise do resíduo do digestor para a obtenção de bio-óleo.^{2,34-36} Ambos os resíduos são lignocelulósicos, e podem gerar produtos de maior valor agregado, através de pirólise, mesmo apresentando características distintas.

Quimicamente, biomassa vegetal é definida, por vários autores, como uma mistura de hemicelulose, celulose, lignina e pequenas quantidades de outros compostos orgânicos que se degradam de diferentes maneiras. A concentração de cada um desses compostos varia de acordo com a biomassa (**Figura 3**).^{71,76,77}



Figura 3: Eucalipto e ilustração dos componentes da madeira.⁴¹

De maneira geral a biomassa vegetal é formada por substâncias de baixo peso molecular (extrativos e cinzas) e de alto peso molecular (macromoléculas como polissacarídeos e lignina), como pode ser observado na **Figura 4**. Os extrativos são compostos não estruturais, em sua maior parte solúveis em água e/ou em vários solventes orgânicos (extrativos, açúcares, compostos aromáticos, ceras, ácidos graxos e resinas).⁷⁸ Polissacarídeos são formados pela celulose e hemicelulose. A celulose é um polímero cristalino de glicose; a hemicelulose (também conhecida por poliose) é um complexo de polímero amorfo, onde seu composto majoritário é a xilose; e a lignina é formada por compostos poliaromáticos.⁷¹ Existem ligações covalentes entre lignina e os polissacarídeos, o que justifica a forte resistência adesiva entre as fibras de celulose e sua matriz lignina.⁷⁷

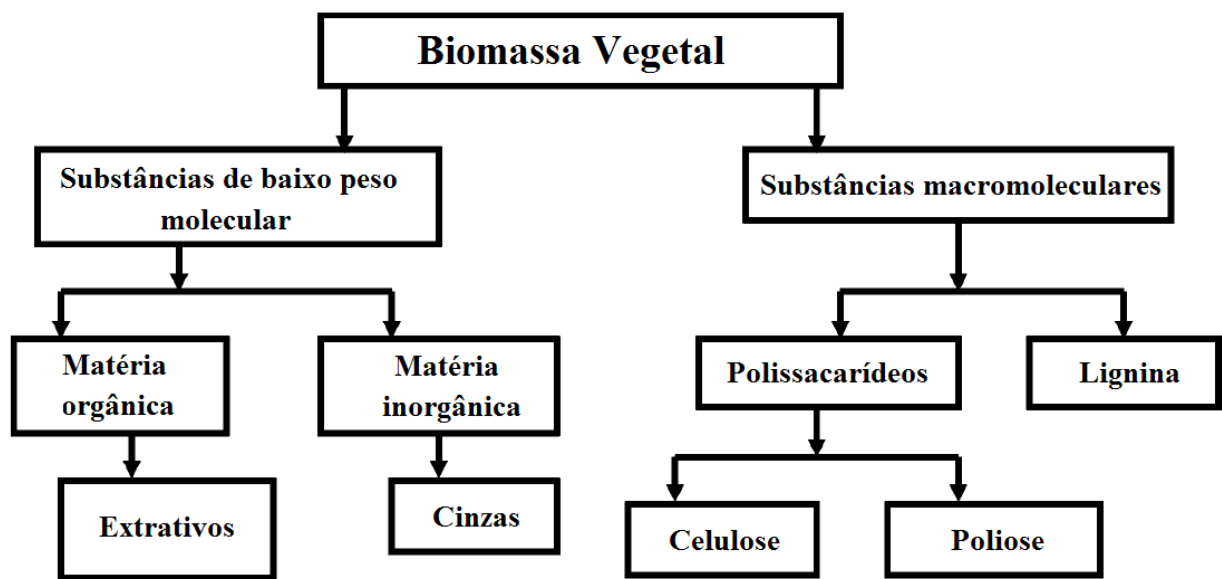


Figura 4: Componentes da biomassa vegetal. (Modificado da ref. 77)

2.2.1. Polissacarídeos

Diferentes compostos químicos derivados da celulose e hemicelulose podem ser formados, de acordo com o processo de decomposição térmica utilizado. Isto pode ser exemplificado com a celulose, que contém várias unidades de glicose em sua estrutura. Neste caso, podem ser obtidos furfural, hidróxi metil furfural, ácido hidróxi propiônico, ácido furan dicarboxílico, hidróxi butirolactona, glicerol entre outros. Diferentes produtos podem resultar de outros constituintes da biomassa, à semelhança do que ocorre com a xilose da glicose.^{79,80}

A celulose é um homopolissacarídeo linear constituído unicamente por moléculas de glicose ($C_6H_{12}O_6$) unidas entre si através de ligações glicosídicas do tipo β (1→4). É a substância formadora da estrutura esquelética da planta e essa estrutura molecular é a responsável pela insolubilidade da celulose na maioria dos solventes (**Figura 5**).⁸¹ O grau de polimerização da celulose pode atingir valores da ordem 7.000 a 10.000 monômeros por molécula, o que lhe confere elevada massa molecular.⁸²

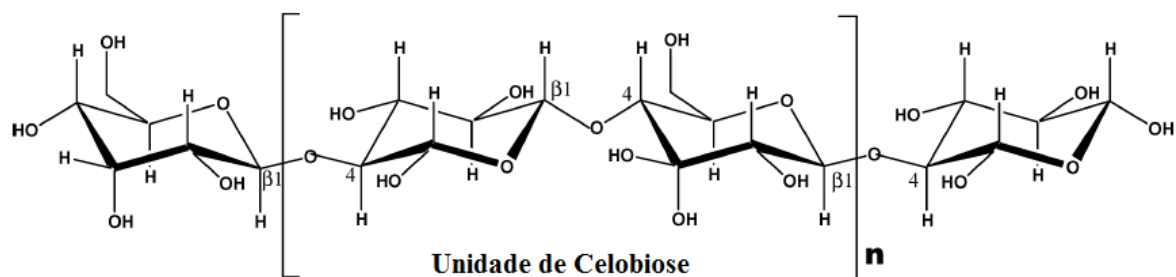


Figura 5: Estrutura química da celulose.⁷⁷

A hemicelulose se constitui de um grupo diversificado de polímeros, que reúne uma série de carboidratos, com estrutura semelhante à celulose, mas constituída por outros açúcares: pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glicose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila, que são mostrados na **Figura 6**.⁸³ As hexoses e pentoses podem ser representadas por $C_6H_{12}O_6$ e $C_5H_{10}O_5$, respectivamente, e, normalmente, possuem um grau de polimerização inferior ao da celulose, com 100 a 200 monômeros. Sua decomposição ocorre principalmente entre 200 e 260 °C.⁸⁴

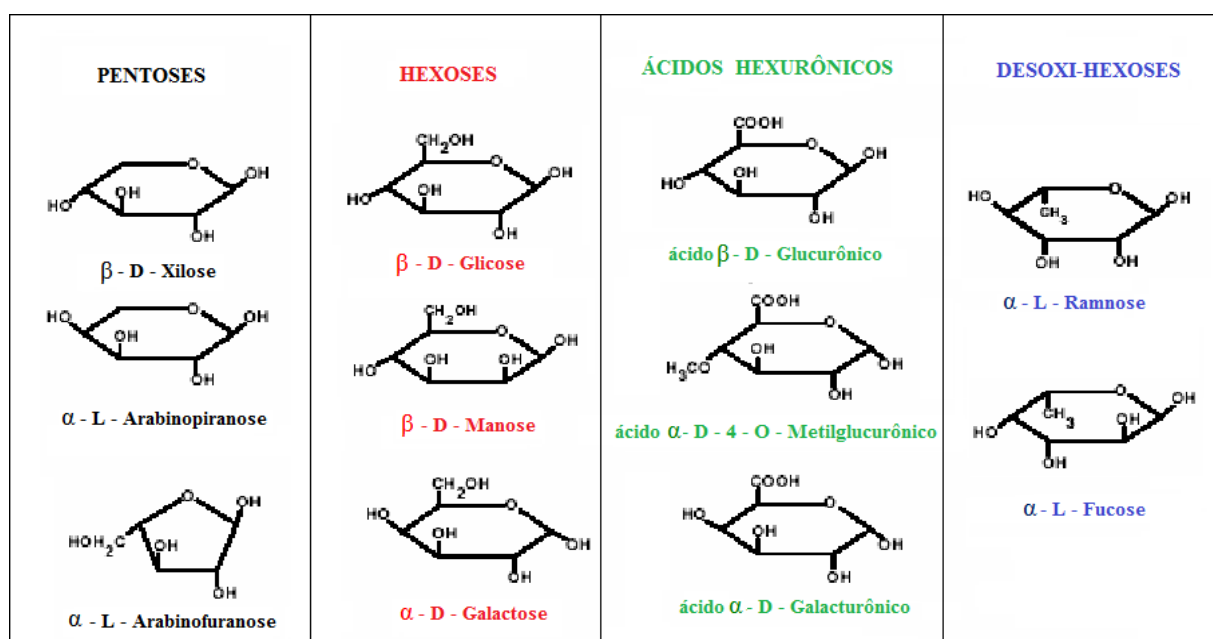


Figura 6: Estruturas das unidades monoméricas que formam os polissacarídeos que constituem as hemiceluloses.⁸²

2.2.2. Lignina

A lignina é caracterizada por uma estrutura predominantemente aromática; sendo um constituinte essencialmente presente nas madeiras, responsável em grande parte pela dureza que lhes é característica.⁸² É uma macromolécula sintetizada por via radicalar a partir de três alcoóis: *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico. A depender do grau de metoxilação do anel aromático, diz-se que a unidade básica é *p*-hidróxi-fenila (não metoxilada, derivada do álcool *p*-cumarílico), guaiacila (com uma metoxila, derivada do álcool coniferílico) ou siringila (com duas metoxilas, derivada do álcool sinapílico) (**Figura 7**).

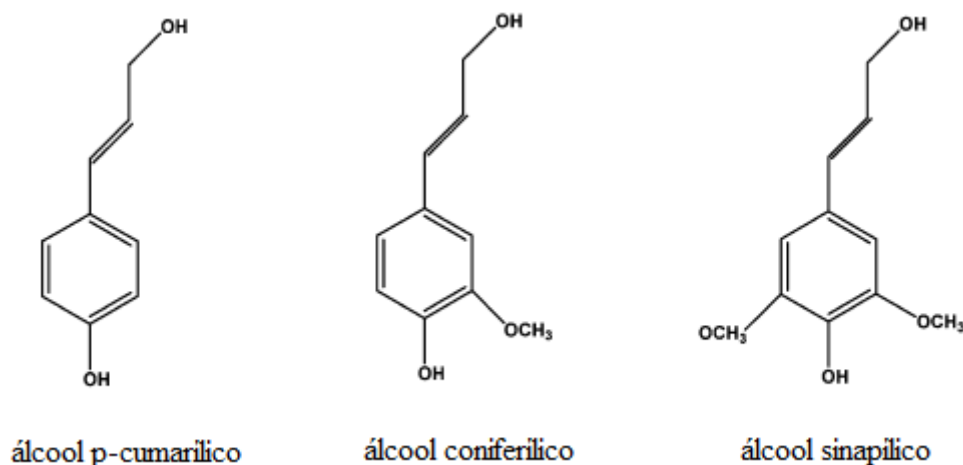


Figura 7: Monômeros da lignina.

A estrutura da lignina é amorfa, e apresenta a possibilidade de um grande número de interligações entre suas unidades individuais, devido a condensações aleatórias. Grupamentos éter predominam entre as unidades da lignina de madeiras de folhosas, como é o caso dos eucaliptos, sendo ricas em unidades siringila. Estas são denominadas de ligninas do tipo GS (guaiacila-siringila), como pode ser observado na **Figura 8**.^{77,85} Por outro lado, as ligninas de madeiras de coníferas são compostas por unidades guaiacila, sendo denominadas de ligninas tipo G (guaiacila).⁸⁵

A desidratação da lignina é considerada uma reação primária e ocorre em torno de 200 °C. Entre 150 e 300 °C ocorre quebra de ligações α e β em éteres com radicais arila e alquila. Em torno de 300 °C inicia-se a cisão de cadeias alifáticas laterais aos anéis aromáticos. Finalmente, ligações C-C rompem-se na estrutura da lignina entre 370 e 400 °C. A

degradação da lignina é exotérmica⁸⁶ e, dessa forma a macromolécula de lignina pode ser convertida para obtenção de compostos químicos fenólicos. Uma lista muito grande de compostos aromáticos derivados da lignina pode ser citada: BTX (benzeno, tolueno e xileno), monômeros moleculares da lignina (eugenol, siringol, guaiacol), monômeros oxigenados da lignina (siringaldeído, vanilina) e poliois aromáticos (cresol, catecol, resorcinol), etc. Esses compostos podem ser posteriormente processados a fim de gerar uma série de novos produtos.^{87,88}

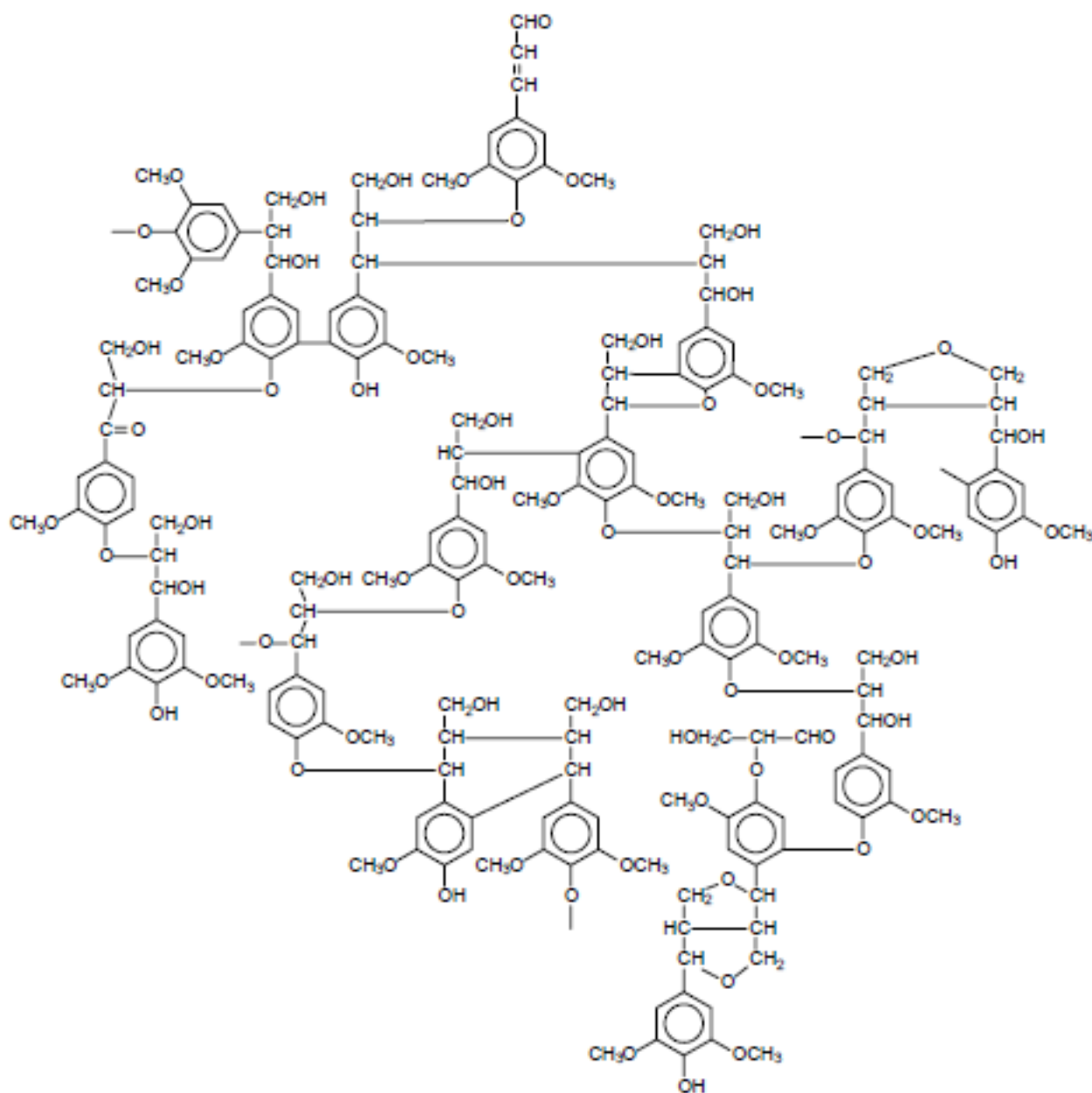


Figura 8: Estrutura química da lignina de folhosas (lignina guaiacila-siringila-GS).

2.3. PIRÓLISE

O termo pirólise é definido por vários autores como sendo um processo termoquímico de degradação da biomassa, na ausência de oxigênio, para a conversão em energia e/ou compostos químicos de interesse industrial.^{19,20} A pirólise já é conhecida desde o antigo Egito, quando o alcatrão de pirólise era usado para calafetar barcos e como agente de embalsamamento. Os processos de pirólise têm sido aprimorados e são hoje em dia usados na produção de carvão e coque.¹³ Mohan e colaboradores relatam que, em fontes mais antigas da literatura científica, se verifica o emprego da palavra pirólise como se fosse o processo de carbonização, sendo o carvão, o principal produto obtido.⁷⁷

A pirólise pode ser realizada tanto em nível de bancada, escala piloto e industrial, como também para fins analíticos. Em 1948 foram publicados os primeiros trabalhos utilizando a pirólise analítica acoplada à espectrometria de massas (Py-MS) em amostras de polímeros para a obtenção de suas estruturas.⁸⁹ Posteriormente a pirólise analítica foi acoplada à cromatografia gasosa (Py-GC) e mais tarde a cromatografia também foi acoplada à espectrometria de massas (Py-GC-MS).⁹⁰ Barbosa e colaboradores, em um artigo publicado em 2008 relataram a evolução da pirólise analítica em vários campos de aplicação, como por exemplo, na química de polímeros, na bioquímica, geoquímica, ciências da madeira, química forense, química de alimentos, etc.⁹¹

A pirólise pode ser convencional (lenta), quando o processo é dirigido para a produção de carvão, ou rápida, objetivando a produção de quantidades consideráveis de bio-óleo. A pirólise rápida refere-se ao processo com taxas de aquecimento elevadas e tempos de reação curtos. Na pirólise convencional, as taxas de aquecimento são lentas e o tempo de permanência é de 5 a 30 min em cada patamar de temperatura, levando-se, muitas vezes, horas para que se complete o processo.^{92,93} De acordo com Mohan, esses termos “pirólise lenta” ou “pirólise rápida” são considerados designações genéricas de processos que apresentam características específicas e delimitantes, entretanto muitos processos são conduzidos de forma que as suas condições experimentais encontram-se entre esses dois extremos.⁷⁷

Duman e colaboradores compararam a pirólise lenta de semente de cereja com a pirólise rápida e concluíram que o tipo de reator e a temperatura de pirólise afetam diretamente a composição do bio-óleo. O bio-óleo obtido pela pirólise lenta pode ser destinado ao uso como combustível e o obtido através da pirólise rápida, como matéria-prima

para a produção de produtos químicos valiosos.¹⁴ Entretanto, Strezov e colaboradores também utilizaram o processo de conversão térmica lenta, mas de outra biomassa (lodo gerado na indústria de celulose) e verificaram que o bio-óleo produzido apresentou predominantemente ácidos orgânicos, sendo o ácido linoleico o composto em maior quantidade. A presença deste ácido foi considerada um fator limitante para a aplicação deste bio-óleo como combustível, devido ao poder corrosivo desse componente. O bio-gás produzido neste mesmo processo apresentou poder calorífico suficiente para a pirólise (1,5 MJ kg⁻¹) e o carvão foi considerado adequado para queima.²

De forma geral, o processo de pirólise rápida é considerado como avançado de grande atrativo industrial, especialmente pelas oportunidades imediatas de aplicação de diversas frações obtidas a partir dos bio-óleos.¹³ Este mesmo processo pode gerar um bio-óleo rico em compostos fenólicos, os quais são de grande valia para as indústrias de resinas e tem sido tema de pesquisas.³ Vários laboratórios e unidades de escala semi-industrial têm dedicado esforços ao estudo na pirólise rápida de diferentes matérias primas.⁹⁴

2.3.1. Produto líquido (bio-óleo)

Atualmente, o bio-óleo constitui-se no produto preferencial da pirólise.⁷⁷ A fração líquida ou bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos de coloração marrom escura, altamente oxigenada, com cheiro de fumaça característico⁶⁻⁹. Quimicamente, bio-óleo é uma mistura complexa de água, compostos de guaiacol, catecol, siringol, vanilinas, furfural, eugenol, piranonas, ácido fórmico, ácido acético, e outros ácidos carboxílicos. Também contém outros grandes grupos de compostos, incluindo hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos e fenóis. Suas moléculas apresentam tamanhos diferentes e são derivadas principalmente da despolimerização e de reações de fragmentação dos três principais constituintes da biomassa: celulose, lignina e hemicelulose.^{20,77}

A presença marcante de compostos oxigenados no bio-óleo é a principal razão para as propriedades do bio-óleo serem tão diferentes dos combustíveis derivados de petróleo. O alto teor de oxigênio resulta em baixa densidade energética, que é menor que 50% do combustível convencional e imiscível com combustível fóssil. A principal consequência decorrente da presença desses oxigenados orgânicos é a instabilidade do bio-óleo.²⁰ A separação e coleta dos líquidos pirolíticos é uma tarefa difícil, devido à natureza dos aerossóis contidos nos

gases condensáveis. São vários os tipos de recuperadores de gases condensáveis utilizados para este propósito. Geralmente, todas as novas tecnologias combinam um sistema de resfriamento, que pode ser um condensador ou um “quenchers” e um sistema de recuperação de aerossóis (entre os mais eficientes encontram-se os precipitadores eletrostático).²⁰

2.3.2. Produto sólido (carvão/cinzas)

Outros produtos gerados na pirólise são as cinzas ou carvão, a depender do tipo de pirólise utilizada. O carvão é um material sólido, que pode se constituir de carbono orgânico chamado “*char*” e que pode ser empregado para diversos fins, desde adubo até filtros industriais. O material inorgânico é considerado como cinzas residuais do processo, composto basicamente por CaO, K₂O, P₂O₅, MgO, SiO₂, SO₃, e Na₂O.^{3,6-9,11,95,96} Assim como o bio-óleo, o sólido gerado também depende da temperatura de aquecimento utilizada na pirólise, ou seja, a taxa de aquecimento, que influencia diretamente na composição e porosidade do produto. Quando a decomposição é mais lenta nos primeiros estágios da pirólise, o carvão gerado apresenta maior volume de meso e macroporos, enquanto que, em um aquecimento mais rápido, há a formação de um produto com carbono microporoso.⁹⁷

2.3.3. Produto gasoso (voláteis)

A mistura de gases produzida no processo de pirólise é formada principalmente pelos componentes CO₂, CO, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos de pequenas cadeias carbônicas. Esses gases podem ser utilizados para produção de calor e geração de energia, mas são, geralmente usados, para produzir energia no próprio processo de pirólise de biomassa ou para a secagem das matérias primas.^{34,98} Hossain e colaboradores pirolisaram amostras de lodos de diferentes origens, incluindo lodos doméstico, comercial e industrial. Todas as amostras foram pirolisadas em reator de leito fixo, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os principais gases formados durante a decomposição dos lodos foram: CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CO, CO₂ e H₂, monitorados através de um cromatógrafo gasoso com detector de massas acoplado ao frasco coletor da saída de gases. O CO₂ foi o principal produto formado em temperaturas mais

baixas, enquanto que o CO foi formado em temperaturas em torno de 500 °C. Os hidrocarbonetos foram detectados na faixa de temperatura entre 300 e 600 °C, ao passo que o hidrogênio começou a ser liberado a partir de 300 °C e mostrou uma taxa constante de liberação até a temperatura final do processo.⁹⁹ A coleta dos voláteis também pode ser feita através do uso da técnica de microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid phase micro extraction*). A SPME emprega um dispositivo que consiste de um suporte (*holder*) que se encontra adaptado internamente a uma seringa metálica, em cujo interior se encontra uma haste metálica oca que contém um bastão de sílica fundida. A função deste suporte é permitir a exposição do filme polimérico que recobre a extremidade do bastão de sílica fundida para que ocorra a sorção dos analitos no momento da extração e a sua dessorção no injetor do cromatógrafo. Os filmes poliméricos para recobrimento do bastão de sílica são, geralmente, de um (1) cm e podem ser constituídos de materiais variados, como por exemplo, polidimetilsiloxano (PDMS) ou poliacrilato (PA) ou Carbowax, entre outros ou de um sólido adsorvente, como carvão ativo microparticulado (Carboxen), etc.¹⁰⁰ Fabbri e colaboradores utilizaram a técnica para análise dos voláteis formados na pirólise da madeira e concluíram que, do ponto de vista qualitativo, foi possível a detecção de compostos voláteis, tais como BTX.¹⁰¹ Almeida e Georges utilizaram fibra poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com 100 µm de espessura e (poli)acrilato (PA) com 30 µm para análise dos voláteis da pirólise da casca de arroz e palha de cana-de-açúcar. A fibra PDMS teve um melhor desempenho do que o revestimento polimérico de PA e a técnica se mostrou útil para avaliação da eficiência da pirólise.^{102,103} Essa técnica já havia sido empregada anteriormente por Slehi, Strezov, e colaboradores em 2009, e estes autores também mencionaram a superioridade da SPME para fins de extração de compostos voláteis de pirólise.^{2,37}

2.4. CROMATOGRAFIA GASOSA PARA ANÁLISE DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

2.4.1 Cromatografia Gasosa Monodimensional (1D-GC)

A cromatografia gasosa (do inglês *gas chromatography*, GC), por ser uma ferramenta analítica poderosa para a separação de misturas complexas, vem sendo utilizada usualmente na análise dos pirolisados de biomateriais.^{5,11,27,30,73,76}

Ela propicia a separação e análise de misturas através da interação dos seus componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel. Os compostos injetados ou dessorvidos no injetor percorrem a coluna capilar com ajuda de um gás de arraste (H₂, N₂ ou He) e vão sendo separados através de mecanismos de adsorção, partição e/ou por ponto de ebulição, entre outros, passando por um detector que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material separado.¹⁰⁴ O detector quadrupolar de espectrometria de massas (GC/qMS) é bastante empregado na análise de bio-óleos, visto que ele fornece informações sobre a identidade dos componentes em estudo.^{2,5,14} Um filamento é aquecido para gerar elétrons com energia suficiente para provocar ionização dos compostos de interesse, mediante impacto com os elétrons do feixe ionizante de alta energia (70 eV). Os íons formados são direcionados para o analisador, cuja função é separá-los de acordo com sua relação massa/carga. Após este processo, a identificação tentativa de cada composto é feita pela comparação do espectro de massas com os espectros presentes em uma biblioteca de espectros de massas do equipamento, utilizando um software apropriado.¹⁰⁴

As variações da técnica ocorrem na escolha das condições cromatográficas, que envolvem tipo de coluna e detectores, rampa de aquecimento, temperatura de injetor e detector e modo de injeção de amostra. Galletti e colaboradores mostraram a eficiência da utilização da cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas, acoplada a um aparato de pirólise (Py/GC/MS – do inglês *pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry*), onde se empregou uma coluna SPB-5 de 30 m, identificando-se a quantidade relativa de lignina presente no efluente da indústria de celulose e papel, através da classificação de compostos fenólicos (provenientes da decomposição térmica da lignina) e compostos não fenólicos (da decomposição de polissacarídeos). Além desses compostos, também foi possível identificar, em menor quantidade, compostos nitrogenados e sulfurados.⁵ Strezov e colaborador utilizaram uma coluna SGE-BP1 de 30 m e identificaram 20 compostos a partir da área relativa dos compostos identificados no bio-gás e no bio-óleo do efluente da indústria de reciclagem de papel.² Em recente publicação, Duman e colaboradores identificaram mais de 80 compostos no bio-óleo de semente de cereja utilizando uma coluna HP-5 de 30 m, entretanto relataram problemas de coeluição de picos devido à complexidade da amostra.¹⁴ Amostras de bio-óleo são muito complexas, apresentam compostos de

diferentes classes químicas na matriz, e por isso nem sempre é possível alcançar suficiente resolução e sensibilidade para sua caracterização por cromatografia monodimensional (1D-GC).

Desta forma, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (do inglês, *comprehensive two-dimensional gas chromatography*, GC×GC), idealizada por J. Philips em 1991, apresenta vantagens relativamente à 1D-GC, especialmente para a análise de misturas complexas, como os bio-óleos.^{21,22} Dentre estas vantagens pode-se citar: aumento de capacidade de pico, detectabilidade, seletividade, estruturação ordenada dos analitos assemelhados no espaço bidimensional, resultando em um tempo de análise equivalente ao da 1D-GC. A GC×GC tem sido aplicada a vários tipos de matrizes, destacando-se petróleo e derivados, carvão, aromas e fragrâncias, matrizes ambientais, entre outras.^{21,25,26}

2.4.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC)

O princípio desta técnica analítica está na utilização de duas colunas conectadas em série: a primeira coluna (ou a primeira dimensão, ¹D) de dimensões convencionais e a segunda coluna (ou segunda dimensão ²D) mais curta, unidas por um modulador, que tem a finalidade de coletar continuamente frações do eluato da ¹D, reconcentrá-las e transferí-las para a ²D. O processo de coleta, reconcentração e transferência de frações do eluato é denominado de modulação, que ocorre em um determinado período, chamado período de modulação - P_M . O termo “abrangente” é utilizado para designar que todo o efluente da primeira dimensão, ou parte representativa do mesmo seja introduzido na segunda dimensão, através do modulador, sem perda das características da separação na ¹D.¹⁰⁵

Neste caso, além das variáveis apresentadas anteriormente na 1D-GC, há também a escolha da segunda coluna (considerando que para essa técnica utilizam-se duas colunas, uma na primeira dimensão e a outra na segunda), tipo de modulador e período de modulação, e ainda a diferença de temperatura entre o primeiro e segundo forno. A ortogonalidade de um sistema bidimensional é verificada quando os mecanismos de separação das duas colunas são independentes. Logo, as colunas devem ter fases estacionárias diferentes, permitindo que a separação obtida na primeira coluna seja melhorada na segunda. Normalmente é utilizada uma coluna apolar, ou de baixa polaridade na primeira dimensão, o que caracteriza uma separação por ponto de ebulição, e uma coluna polar na segunda dimensão, onde a separação

ocorre por polaridade.¹⁰⁶ Isso permite, geralmente, uma estruturação cromatográfica ordenada dos compostos quimicamente relacionados, entretanto, esta estruturação será dependente também da dimensionalidade da amostra. Os grupos de picos assemelhados posicionam-se de forma alinhada em determinadas regiões do cromatograma e esta estruturação agrega informação ao processo de identificação dos compostos desconhecidos, especialmente quanto à classe química dos mesmos.¹⁰⁵

O detector de espectrometria de massas por tempo de voo (TOFMS) tem sido o sistema de detecção mais utilizado para a análise de bio-óleos.^{23,24,27-30} O TOFMS apresenta a vantagem de produzir espectros onde a totalidade dos íons é coletada ao mesmo tempo, garantindo que todas as razões dos íons sejam constantes ao longo do pico cromatográfico. Esta continuidade espectral assegura um processo de deconvolução bem sucedido, onde um espectro de massas de qualidade é obtido, mesmo quando a separação cromatográfica não é eficiente. Os requisitos para uma deconvolução espectral apropriada são: uma pequena diferença entre os ápices dos picos coeluídos e dessemelhança suficiente entre os espectros de massas dos compostos mal separados¹⁰⁷. Nesses casos, a fragmentação que se observa no espectro de massas dos compostos é suficientemente diferente e, portanto, a reconstrução do cromatograma na segunda dimensão através das correntes iônicas deconvoluídas (DIC, do inglês, *deconvoluted ion current*) pode ser empregada para resolver problemas de separação cromatográfica no âmbito da espectrometria de massas. O cromatograma de corrente iônica extraída (EIC, do inglês *extracted ion current*), possibilita a seleção do íon molecular de cada composto em questão, gerando um cromatograma reconstruído. Dessa forma é possível separar dois componentes que estejam coeluídos por deconvolução espectral.^{23,24}

Sfetsas e colaboradores detectaram e identificaram tentativamente 300 compostos em três diferentes amostras de bio-óleo através da GC×GC/TOFMS (TOFMS, do inglês, *time of flight mass spectrometry*), com ajuda do software ChromaTOF (Leco). A quantificação de alguns compostos selecionados foi realizada por GC-FID (FID, do inglês, *flame ionization detector*) e qualificação por GC×GC/TOFMS através dos quais eles concluíram que a técnica por GC-FID apresenta resultados confiáveis que permitem uma avaliação rápida do bio-óleo, mas que a distribuição estruturada dos componentes dos bio-óleos em regiões determinadas do espaço bidimensional auxiliou de forma indiscutível na obtenção de um maior detalhamento sobre os componentes das amostras.²⁷ Marsman e colaboradores mostraram que as técnicas de GC×GC-FID e GC×GC/TOFMS apresentaram melhor resolução cromatográfica quando comparada à 1D-GC na identificação dos compostos do bio-óleo da

pirólise de madeira de faia.²⁸ A identificação tentativa dos compostos foi feita através de comparação de espectros de massas com a biblioteca de espectros de massa, e a semi-quantificação dos compostos, através de suas áreas cromatográficas.²⁹ Em recente estudo, Araújo e colaboradores utilizaram a GC×GC/TOFMS para análise de voláteis do filme polimérico obtido do bio-óleo da madeira de eucalipto através de pirólise lenta, tendo identificado 104 compostos orgânicos, como consequência da alta resolução e capacidade de pico da técnica.³⁰ Moraes e colaboradores identificaram tentativamente mais de 120 compostos utilizando GC×GC/TOFMS na análise do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar, 106 no bio-óleo da casca de arroz e 223 no bio-óleo do caroço de pêssego, e entre os compostos estão alguns ácidos, aldeídos, alcoóis, fenóis, éteres e cetonas.^{23,24} Em ambos os trabalhos foi empregado um sistema ortogonal de separação cromatográfica através da escolha das colunas (apolar na primeira dimensão e polar na segunda).

3. EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1. OS RESÍDUOS E SUA CARACTERIZAÇÃO

Os resíduos utilizados como biomassa foram: serragem, resíduo do digestor e lodo da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE); todos decorrentes do processo Kraft de fabricação de celulose, fornecidos em setembro de 2009 pela indústria Celulose Riograndense do grupo CMPC, situada em Guaíba no Rio Grande do Sul. Segundo a indústria, a idade média de corte para as árvores de eucalipto é de sete anos.

Os experimentos e análises cromatográficas mono e bidimensional foram realizados no Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica (LAOO) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas pelo Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) nesta Universidade, e a determinação de celulose e lignina foi realizada nos laboratórios de Fitobiomassa do Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

3.2. MATERIAIS EMPREGADOS

Os solventes utilizados (diclorometano, acetona, metanol e hexano) foram de grau analítico, Merck (Darmstadt, Alemanha) ou equivalente, tendo sido destilados em laboratório. O sulfato de sódio anidro foi adquirido da Quimex (São Paulo, SP) e o padrão de siringol da Sigma Aldrich (99,99% de pureza, St. Louis, MO, EUA). Os gases hélio e nitrogênio utilizados para as análises cromatográficas apresentavam pureza superior a 99,999% e foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS). As colunas capilares foram adquiridas da Agilent Technologies J&W Scientific (Palo Alto, CA, EUA). O filme polimérico empregado para a análise de compostos voláteis da pirólise através de SPME foi DVB-CAR-PDMS 50/30 StableFlex (divinilbenzeno carboxen-polidimetilsiloxano).

3.3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

3.3.1 Teor de Umidade

As biomassas foram secas, separadamente, em cadinhos previamente pesados em estufa a 110 °C para a eliminação da umidade, até obtenção de massa constante, sendo depois mantidas em dessecador.¹⁰⁸

3.3.2 Granulometria

O tamanho de partícula utilizado nos experimentos foi de 20 mesh (0,84 mm) de biomassa seca. Essa granulometria foi adotada para a serragem e resíduo do digestor, após a trituração destes materiais em gral de porcelana.³⁴ O lodo, devido à dificuldade verificada de obtenção de partículas de tamanho regular, foi empregado sem peneiramento.

3.3.3 Análise Termogravimétrica

As biomassas foram encaminhadas para análise termogravimétrica (TGA, do inglês, *thermogravimetric analysis*) com o objetivo de determinar a faixa de temperatura onde ocorrem perdas de massa para os resíduos em questão. A TGA foi realizada em atmosfera de nitrogênio ultra-puro (99,999%, Linde Gases), no equipamento modelo SDT Q600, produzido pela TA Instruments (New Castle, DE, EUA). O aquecimento começou em 25 °C com rampa de 10 °C min⁻¹ até 1000 °C. A quantidade de biomassa utilizada para cada análise foi de 6,21 mg de serragem, 5,53 mg de resíduo do digestor e 7,13 mg de lodo.

3.3.4 Determinação de celulose e lignina de Klason

Primeiramente foi necessária a remoção dos compostos orgânicos extraíveis das biomassas em estudo.¹⁰⁹ Para isso, uma quantidade conhecida de cada biomassa *in natura* foi submetida a um processo de extração em líquido pressurizado (PLE, do inglês, *pressurized*

liquid extraction) utilizando-se um aparelho ASE[®] 300 da empresa Dionex (Sunnyvale, EUA). A sequência de solventes escolhida obedeceu uma ordem crescente de polaridade: hexano, acetona e metanol. O método utilizado consistiu em preencher a célula com 80% do seu volume total e, aquecer a célula até 20 graus acima da respectiva temperatura de ebulição de cada solvente (em isoterma), permanecendo por dois minutos para cada solvente. As temperaturas correspondentes para os solventes hexano, acetona e metanol foram 90 °C, 76 °C e 85 °C, respectivamente, pressão de 1500 psi e repetição de dois ciclos para cada processo. Essas foram encaminhadas para a determinação de celulose e lignina de Klason pelo método TAPPI T222 os-74.¹⁰⁹

3.4. APARATOS DA PIRÓLISE

As pirólises foram conduzidas em um forno de leito estático e um reator de quartzo, construídos no Instituto de Física da UFRGS, à semelhança de outros trabalhos deste grupo de pesquisa.^{102,103} A **Figura 9** representa um esquema completo desse forno, que está acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura.

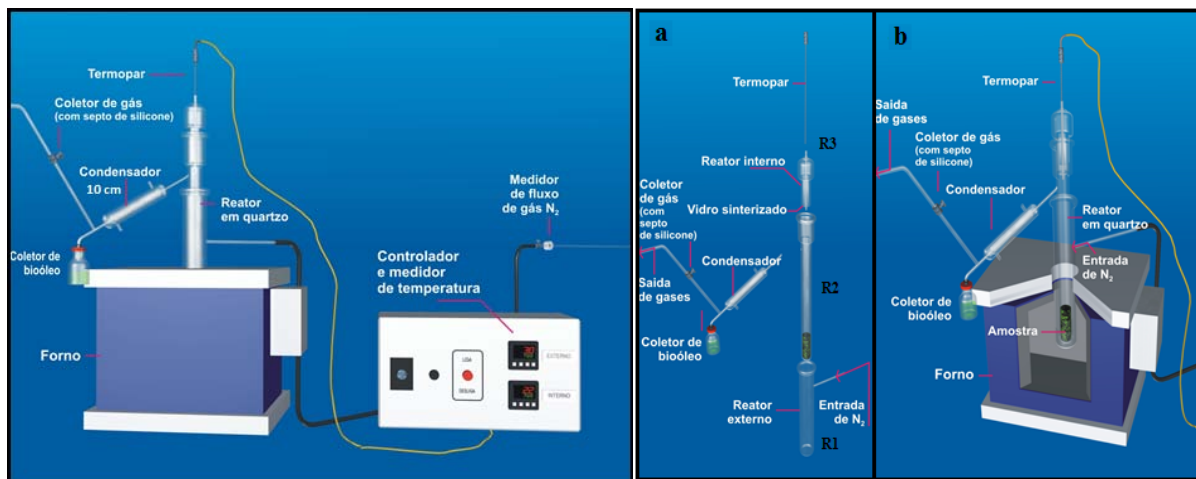


Figura 9: Ilustração completa do forno de pirólise acoplado ao reator de quartzo e ao controlador e medidor de temperatura. a) Reator de quartzo (R1, R2 e R3) e suas conexões, bem como condensador de 10 cm, frasco coletor de bio-óleo e coletor de gases; b) Reator de quartzo dentro do forno tubular.^{102,103}

O forno tubular possui diâmetro de 4 cm, comprimento de 20 cm e controlador de temperatura do tipo N-480 Novus, com termopar tipo-K. O reator de quartzo está instalado dentro do forno para obtenção dos produtos desejados. O sistema comporta um medidor de fluxo de nitrogênio gasoso, um termopar para medição da temperatura interna da amostra, um condensador de 10 cm de comprimento por 2 cm de diâmetro para a coleta do produto líquido (bio-óleo), um coletor de gases e uma saída de gás.

Para o desenvolvimento deste trabalho, algumas alterações foram realizadas como: emprego de um condensador de maiores dimensões (30 cm x 5 cm) a fim de melhorar o rendimento em bio-óleo, e de um sistema de coleta de voláteis de 20 mL com torneiras de Teflon[®] que permitiram o aprisionamento desses em uma determinada etapa da pirólise (**Figura 10**). As torneiras foram enumeradas de 1 a 3 na **Figura 10 (B)** para melhor entendimento do processo de coleta dos voláteis.

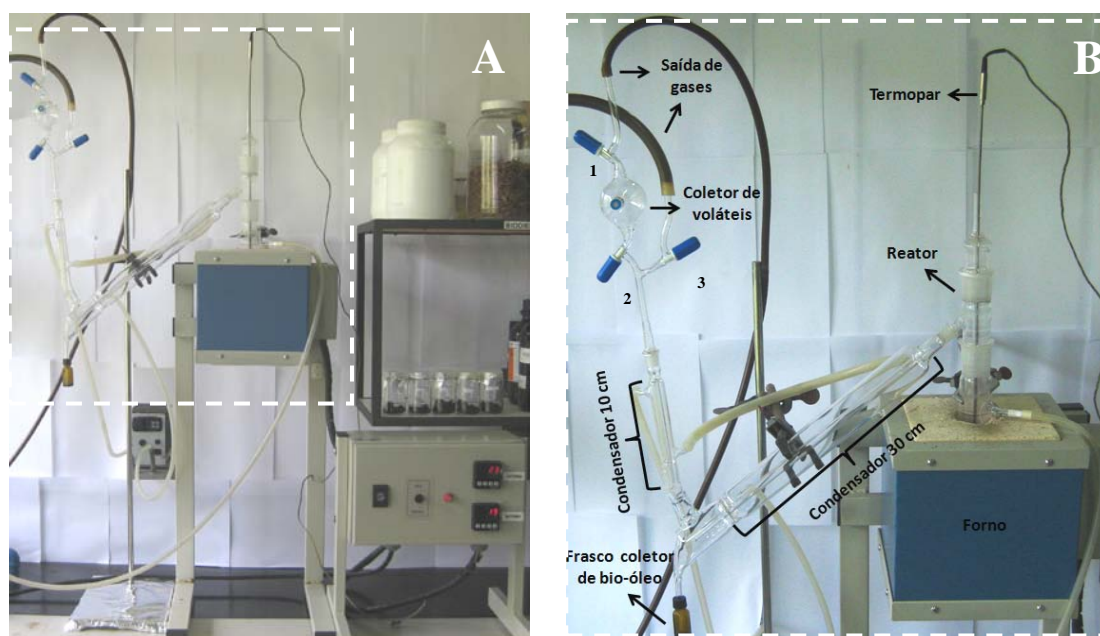


Figura 10: (A) Foto ilustrativa do esquema utilizado para pirólise. (B) Ampliação do novo sistema de condensação e coletor de voláteis com torneiras de Teflon[®] 1, 2 e 3.

3.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um planejamento experimental foi desenvolvido para o resíduo do digestor, tendo por base dados da literatura científica sobre condições adequadas de pirólise para outros materiais lignocelulósicos, bem como resultados de análise termogravimétrica.^{110,111} Os parâmetros

investigados foram quantidade de biomassa (massa) e temperatura final de pirólise, enquanto fluxo de nitrogênio (1 mL min^{-1}) e tempo de permanência na temperatura final de pirólise (5 min) foi mantido constante.²³ A taxa de aquecimento também foi mantida constante na capacidade máxima do forno ($100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), visto que taxas mais rápidas de aquecimento proporcionam maior rendimento líquido.⁷⁷ O tamanho de partícula utilizado foi de 20 mesh (0,8 mm), próximo ao melhor tamanho de partícula (0,7 mm) definido para a produção de bio-óleo de serragem.³⁴ As massas de resíduo foram 3, 5 e 7 g, enquanto as temperaturas finais de pirólise foram 350, 450 e 550 $^\circ\text{C}$. Nove experimentos e a triplicata do experimento 5 foram desenvolvidos de acordo com a **Tabela I**. Considerando-se que o siringol é o composto majoritário no bio-óleo do resíduo do digestor, (informação obtida através de análise prévia deste bio-óleo), a melhor condição experimental obtida foi considerada como aquela que forneceu a maior concentração desse fenol. A quantificação do siringol foi feita através da GC/qMS com o uso do fator de resposta de uma solução padrão de concentração 100 mg L^{-1} . As pirólises da serragem e do lodo foram conduzidas nessa mesma condição experimental considerada ótima para o resíduo do digestor, visando facilitar o processo de pirólise em uma planta industrial.

Tabela I: Condições experimentais do processo de pirólise utilizando resíduo do digestor como biomassa.

Experimentos	Massa (g)	Temperatura Final ($^\circ\text{C}$)
1	3	350
2	3	450
3	3	550
4	5	350
5	5	450
6	5	550
7	7	350
8	7	450
9	7	550

3.6. OBTENÇÃO DOS BIO-ÓLEOS E PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE

3.6.1. Cálculo do rendimento de bio-óleo

Ao final de cada pirólise, o rendimento foi calculado através da equação abaixo:

$$\text{Rendimento em bio-óleo (\%)} = \frac{\text{massa de bio-óleo} \times 100}{\text{massa de amostra}}$$

3.6.2 Extração líquido-líquido do bio-óleo

A extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid-liquid extraction*) foi feita em funil de separação de 10 mL, utilizando-se um total de 4 mL de diclorometano (DCM) dividido em quatro alíquotas descartando-se a fase aquosa. A fase orgânica foi considerada como bio-óleo. As alíquotas obtidas com DCM foram misturadas e a umidade residual foi retirada pela adição de aproximadamente quatro gramas de sulfato de sódio anidro (ativado previamente em forno a 200 °C por 12 h). Após este procedimento, a amostra foi filtrada através de papel filtro e coletada em um béquer (**Figura 11**). O solvente contido na amostra foi evaporado à temperatura ambiente até redução de volume da amostra para posterior análise no GC/qMS e GC×GC/TOFMS. As soluções foram preparadas na concentração de 1000 mg L⁻¹ em diclorometano (DCM).

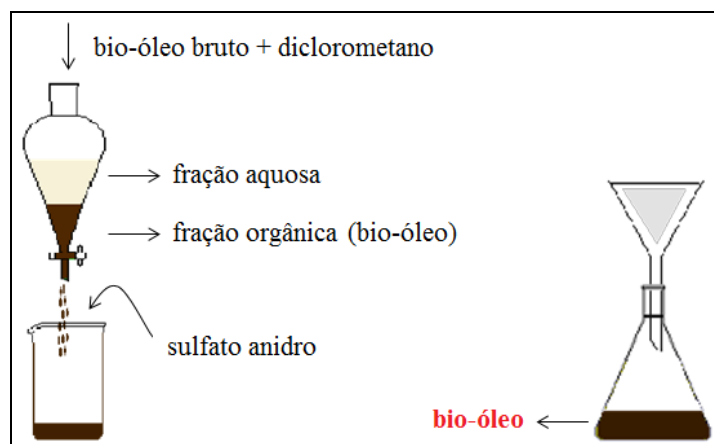


Figura 11: Esquema ilustrativo da etapa da extração líquido-líquido (LLE) dos bio-óleos.

3.7. COLETA DOS VOLÁTEIS

Os voláteis (produto gasoso) obtidos durante um período determinado da pirólise do resíduo do digestor foram avaliados qualitativamente utilizando-se a técnica de microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid phase micro extraction*), conforme indicado na **Figura 12**, seguida de análise em GC/qMS. O método cromatográfico empregado foi o mesmo da caracterização do bio-óleo e está descrito no **item 3.8**. Neste caso, porém, a injeção foi realizada no modo sem divisão de fluxo (*splitless*), empregando-se um liner especial para SPME. O aprisionamento dos gases ocorreu da seguinte forma: as torneiras um e dois foram mantidas abertas até o momento em que se atingiu o fluxo máximo de liberação dos gases, enquanto a torneira três permaneceu fechada, conforme **Figura 12**. Após um período de tempo de 4,5 a 5 minutos, ou seja, quando o registro da temperatura externa do forno era de aproximadamente 450 e 500 °C (momento do auge de liberação dos gases), o frasco coletor de gases se apresentou preenchido pela fumaça esbranquiçada e a torneira três foi aberta, sendo as torneiras um e dois fechadas consecutivamente. Dessa forma, os gases não condensados foram aprisionados no coletor de gases de 20 mL e então, imediatamente foi realizada a sorção dos compostos voláteis em uma fibra de tripla fase DVB-CAR-PDMS (divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano). O tempo de exposição da fibra para a sorção dos compostos foi de 30 segundos e no pórtilo de injeção do cromatógrafo a fibra permaneceu exposta durante 1 minuto.

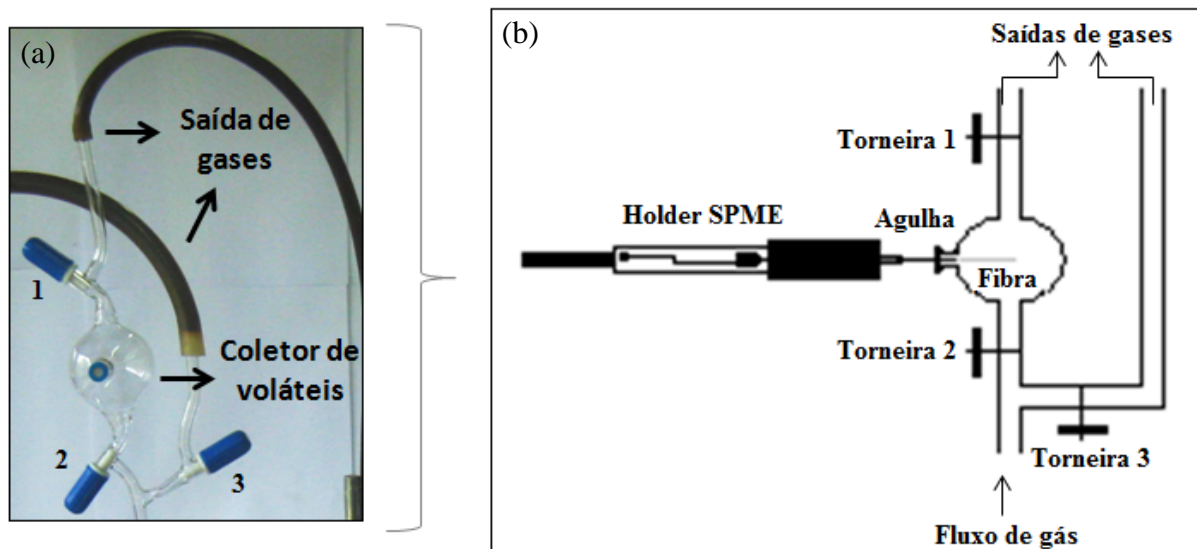


Figura 12: (a) Foto do coletor de gases não condensados e suas conexões. (b) Ampliação esquemática do coletor de gases não condensados no momento da adsorção dos compostos voláteis na fibra de SMPE.

A **Figura 12** ilustra a estratégia empregada para a coleta de gases não condensados. Essa condição foi definida após alguns testes, nos quais o tempo de exposição da fibra para sorção dos compostos foi variado. A fibra foi escolhida a partir da comparação de resultados obtidos em estudos realizados por esse mesmo grupo de pesquisa, quando foram testadas as fibras PA e PDMS na análise dos voláteis da pirólise da casca de arroz, utilizando-se outro sistema de coleta de gases.¹⁰³

3.8. ANÁLISE DO BIO-ÓLEO POR CROMATOGRAFIA GASOSA MONODIMENSIONAL COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS

As soluções de 1000 mg L⁻¹ de bio-óleo em DCM foram analisadas por cromatografia gasosa monodimensional com detector de espectrometria de massas do tipo quadrupolar (GC/qMS) em um equipamento Shimadzu modelo QP-2010. A primeira coluna utilizada tanto para a quantificação do siringol no bio-óleo do resíduo do digestor, quanto para a caracterização dos três bio-óleos, foi uma OV-5 (Ohio Valley Specialty Company, Marietta, OH, EUA, 95% de dimetil-polisiloxano e 5% de difenil-polisiloxano) de 30 m de comprimento; 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura. A injeção de 1 µL da solução de bio-óleo foi realizada com divisão de fluxo de 1:10 (modo de injeção com divisão de fluxo, *split*), empregando-se Hélio como gás de arraste (99.999% purity, Linde Gases, Canoas, RS). As condições de análise estão apresentados na **Tabela II**. Os dados foram adquiridos no modo varredura na faixa de m/z de 40 a 550 Daltons e o corte de solventes foi de 6 min. O detector foi operado no modo impacto eletrônico e a energia do feixe de elétrons foi de 70 eV. A identificação tentativa dos compostos foi realizada através de índice de similaridade dos espectros de massas dos compostos desconhecidos comparados aos espectros de massas de bibliotecas comerciais de espectros de massas, como a NISTMS *library* e Wiley, 6ª edição. Para a quantificação de siringol no bio-óleo obtido da pirólise do resíduo do digestor, foi realizada injeção de solução padrão no modo de monitoramento de íon selecionado (SIM, do inglês *selective ion monitoring*), tendo-se selecionado o íon 154 para este fim e uma solução de concentração de 100 mg L⁻¹ em diclorometano para o cálculo do fator de resposta. A análise semi-quantitativa de outros compostos foi realizada através de uma abordagem simplificada (método de normalização interna) devido ao grande número de compostos do bio-óleo, tendo em conta que o único propósito da quantificação foi uma comparação entre a

porcentagem de compostos entre as amostras, nas mesmas condições de análise.¹¹² Nesta abordagem simplificada, os fatores resposta de todos os componentes do bio-óleo foram considerados semelhantes, embora pertençam a classes químicas diferentes. Essa avaliação foi feita no modo de operação de varredura (do inglês *scan*), onde foi medida a corrente iônica total (TIC, do inglês *total ion current*) e a porcentagem de cada composto em cada amostra foi calculada, assumindo-se que o somatório das áreas de cromatografias de todos os compostos tentativamente identificados fosse cem por cento para cada análise realizada.

Também foi utilizada uma coluna OV-5 de 60 m de comprimento, mesmo diâmetro e espessura, para análises dos três bio-óleos, com o intuito de comparar os resultados obtidos nestas condições de 1D-GC com aqueles resultantes da GC×GC/TOFMS (item 3.8.). O gás de arraste usado foi o mesmo mencionado anteriormente, a uma vazão de 1,2 mL min⁻¹. As condições de análise por 1D-GC estão expostas na **Tabela II**.

Tabela II: Condições cromatográficas por GC/qMS.

	GC/qMS	
Coluna	OV-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	OV-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Modo injeção	<i>Split</i> 1:10 (bio-óleo), <i>splitless</i> (voláteis)	<i>Split</i> 1:10 (bio-óleo)
Rampa	50 °C (2 min)–4 °C/min.–280 °C (3 min)	60 °C(0,20 min)–3 °C/min.–310 °C(20 min)
T. Injetor	280 °C	280 °C
T. Detector	280 °C	280 °C
T. Fonte de íons	200 °C	250 °C

3.9. ANÁLISE DO BIO-ÓLEO POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO

Foi empregado um detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS) Leco Pegasus IV (St. Joseph, EUA), com um cromatógrafo modelo Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA). A separação cromatográfica na primeira dimensão foi realizada com uma coluna DB-5 contendo 95% de dimetil-polisiloxano

e 5% de difenil-polisiloxano (50 m x 0,25 mm x 0,25 μm). A coluna da segunda dimensão, localizada dentro do forno secundário, foi uma DB-17 com 50% de dimetil-polisiloxano e 50% de difenil-polisiloxano (2,15 m x 0,18 mm x 0,18 μm). A escolha do conjunto de colunas e condições cromatográficas foi baseada em trabalhos anteriores desse grupo de pesquisa, onde diferentes bio-óleos foram analisados por GC \times GC/TOFMS.²⁴ O modulador empregado foi um modulador criogênico de quatro jatos e dois estágios, refrigerado com vapor de nitrogênio resfriado com nitrogênio líquido. O gás de arraste usado foi o Hélio a uma vazão de 1,2 mL min⁻¹ e a injeção de 1 μL de bio-óleo foi feita sem divisão de fluxo (*splitless*). As condições de análise por GC \times GC/TOFMS estão expostas na **Tabela III**.

Tabela III: Condições cromatográficas por GC \times GC/TOFMS.

	GC \times GC/TOFMS
Colunas	¹ D: DB-5 (50 m x 0,25 mm x 0,25 μm) ² D: DB-17ms (2,15 m x 0,18 mm x 0,18 μm)
Modo injeção	<i>Splitless</i>
Rampa	60 °C (0,20 min)– 3 °C/min. –310 °C (20 min)
T. Injetor	280 °C
T. Detector	280 °C
T. Fonte de íons	250 °C
ΔT entre fornos	10 °C
Modulador	Criogênico de quatro jatos e dois estágios
Duração jatos	Quente (2,4 s), frio (1,6 s)
P_M	8 s

3.9.1. Aquisição e processamento de dados

O controle de instrumentos, aquisição e processamento de dados foram realizados com o auxílio do software ChromaToF (LECO, versão 3.32). Os compostos nos bio-óleos foram tentativamente identificados através da comparação dos espectros de massas deconvoluídos com aqueles da biblioteca NIST. Foi adotado como critério para identificação tentativa dos compostos do bio-óleo uma similaridade espectral mínima de 600 e uma razão

sinal/ruído mínima de dez. A posição dos picos cromatográficos no espaço de separação também foi levada em consideração como subsídio adicional para a identificação dos compostos. A sangria da coluna e picos de solvente foi excluída do somatório total da área cromatográfica. Para efeitos de classificação do tipo de grupo dos compostos, as áreas dos dados cromatográficos e os tempos de retenção foram transferidos para uma planilha Microsoft Excel (version 2007) e, após uma avaliação manual de todo o cromatograma, foram classificados de acordo com suas classes e subclasses. Gráficos de dispersão foram gerados pelo Excel de acordo com suas diferentes classes químicas presentes nos bio-óleos com o objetivo de melhor visualizar a distribuição cromatográfica ordenada dos diferentes grupos distribuídos ao longo do espaço bidimensional (2D).

Uma semi-quantificação simplificada foi empregada à semelhança do que já foi descrito para o tratamento dos dados de 1D-GC/MS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

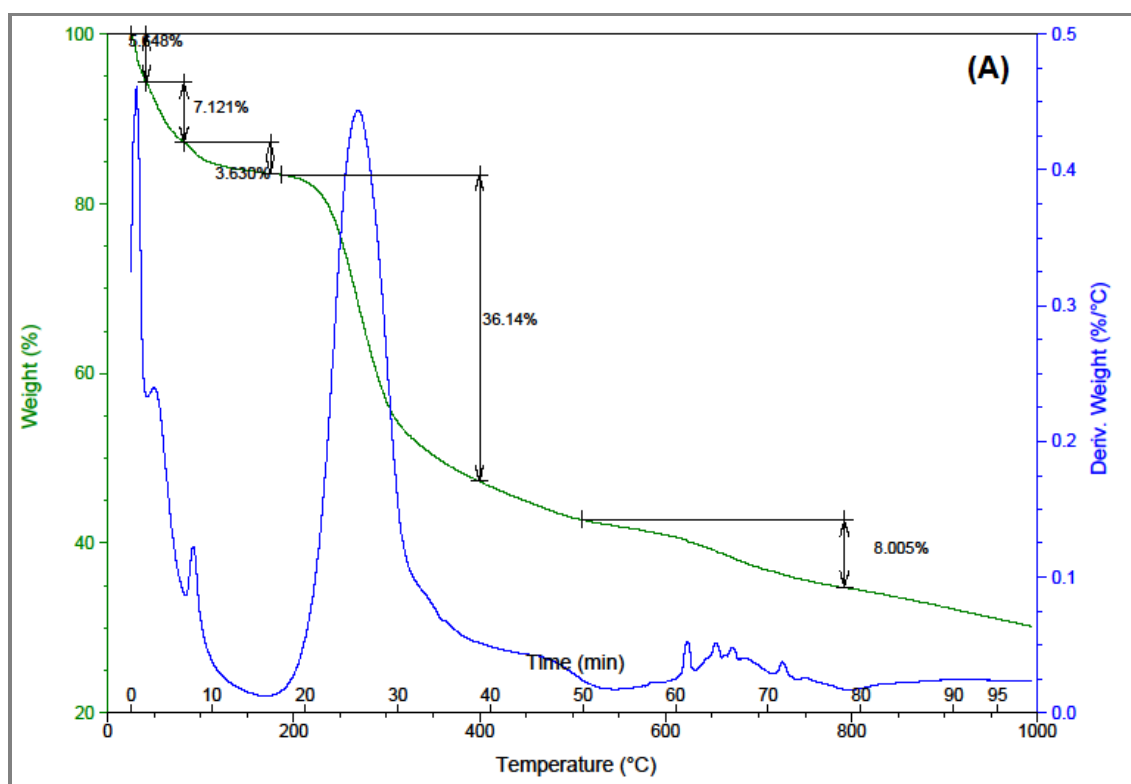
Este trabalho foi realizado em três etapas: A primeira envolveu a caracterização das três biomassas (serragem, resíduo do digestor e lodo); a segunda, correspondente ao planejamento experimental desenvolvido para verificação das melhores condições para a pirólise do resíduo do digestor, e correspondente aplicação destas condições para a pirólise de serragem e lodo; e a terceira, referente ao estudo dos três bio-óleos obtidos, através da cromatografia monodimensional e bidimensional abrangente, contemplando também a comparação destes dados obtidos.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

4.1.1. Análise termogravimétrica

As três biomassas serragem, resíduo do digestor e lodo apresentaram 2,5%, 3,9% e 4,1% de umidade, respectivamente. A análise termogravimétrica (TGA) possibilitou verificar o comportamento de cada um dos resíduos frente à perda de massa durante o processo de aquecimento (curva em verde) e de sua derivada (curva em azul), bem como sua estabilidade térmica, conforme **Figura 13**. De acordo com o termograma apresentado na **Figura 13 (A)**, o resíduo do digestor mostra três importantes etapas de perda de massa: a primeira até 85 °C, o que corresponde à evaporação da água e CO₂, enquanto que a segunda (250 °C a 400 °C) é provavelmente relacionada à transformação da celulose, hemicelulose e lignina. A partir de 400 °C outras perdas ocorrem, porém não são reconhecíveis. Um perfil semelhante ocorre com o termograma da serragem (**Figura 13 (B)**), exceto para o percentual de perda de celulose, hemicelulose e lignina que foi de 51,41% na serragem enquanto que no resíduo do digestor foi de 36,14%. A maior perda de massa observada no termograma do lodo ocorre no mesmo intervalo de temperatura e corresponde a 28,10% (**Figura 13 (C)**). De acordo com Raveendran e colaboradores, celulose se decompõe dentro de uma estreita faixa de temperatura, entre 300 e 430 °C, lignina num intervalo mais amplo, 250 a 550 °C, e a hemicelulose é termicamente mais instável e inicia sua decomposição em temperaturas mais

baixas.¹¹⁰ Tendo em vista que o resíduo do digestor apresenta em sua composição grande quantidade de lignina devido à deslignificação da polpa celulósica, podem-se consultar estudos relativos à pirólise de lignina como base para a escolha das temperaturas a serem empregadas na pirólise do resíduo do digestor. Barbosa e colaboradores investigaram a influência da temperatura na composição dos produtos formados na pirólise da lignina e concluíram que os melhores resultados foram alcançados quando a madeira foi pirolisada a 550 °C por 10 segundos.¹¹¹ Silva e colaboradores também apontaram a temperatura de 550 °C como a mais adequada para a caracterização de ligninas de *Eucalyptus spp.*, através do emprego da técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, visto que nesta temperatura os principais compostos lignocelulósicos foram totalmente pirolisados e não ocorreram degradações severas, como a formação de derivados modificados da lignina, considerados como compostos cujas unidades não pertencem aos tipos p-hidroxifenila, guaiacila e siringila.¹¹³ A partir destes dados, as temperaturas de pirólise que compuseram o planejamento experimental da pirólise do resíduo do digestor foram escolhidas como sendo 350, 450 e 550 °C, considerando-se que ocorre a decomposição total dessa biomassa até 550 °C.



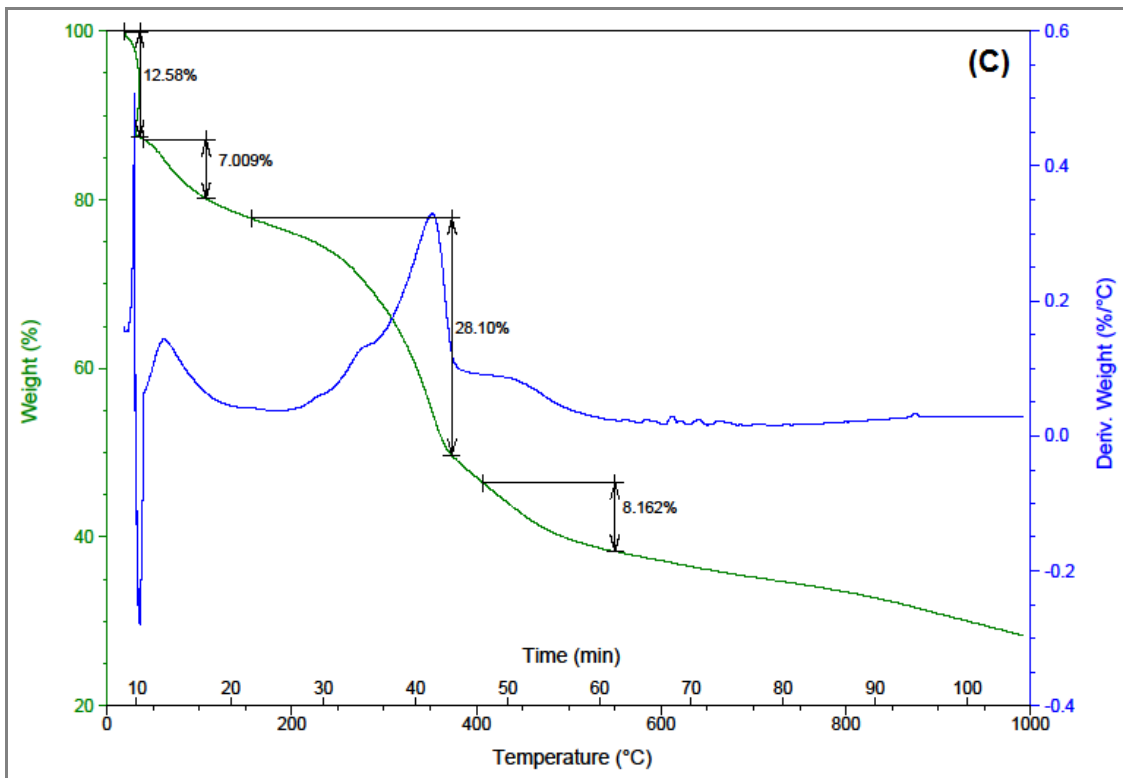
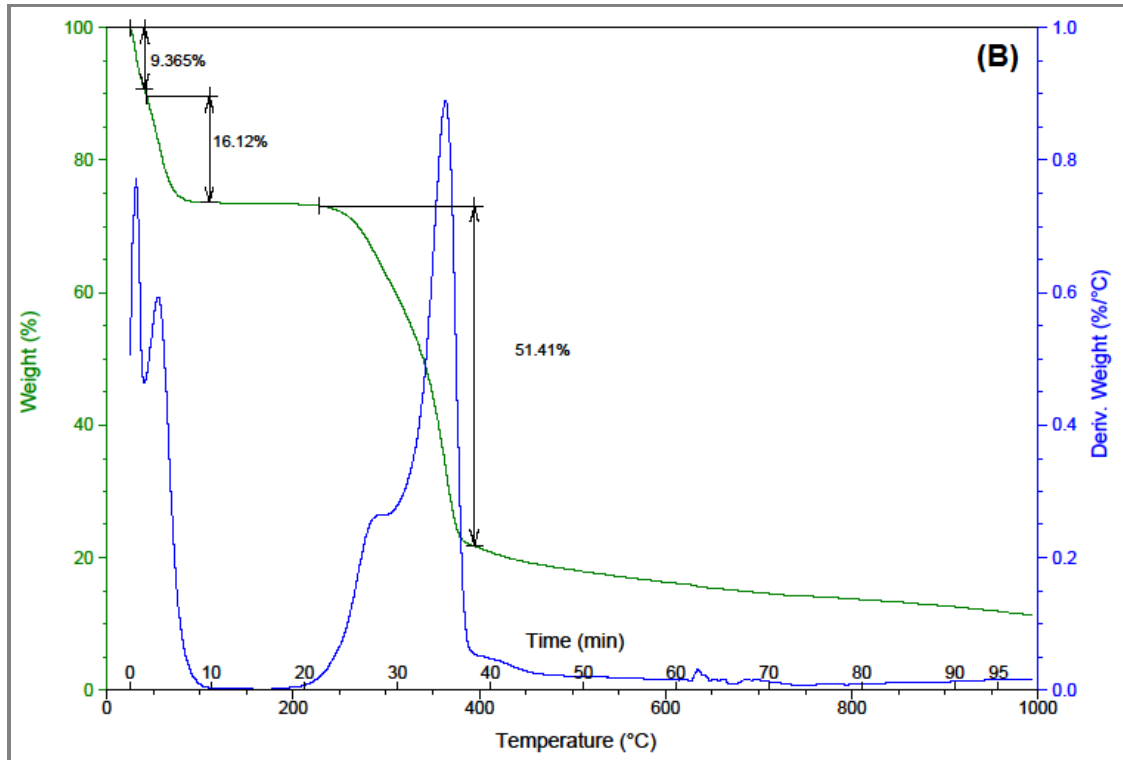


Figura 13: Termograma do (A) resíduo do digestor, (B) da serragem, (C) do lodo da Estação de Tratamento de Efluentes. Rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ com temperatura inicial de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.1.2. Determinação de celulose e lignina de Klason

A determinação de celulose e lignina possibilitou um conhecimento abrangente da composição das biomassas, visto que forneceu a concentração destes componentes para cada uma delas. Os resultados obtidos foram concordantes com aqueles provenientes da análise termogravimétrica (TGA). A quantidade de lignina realmente foi maior para a serragem, a qual foi seguida pelo resíduo do digestor e pelo lodo: 33,2%, 26,5% e 21,3%, respectivamente (**Figura 14**), conforme sugerido pelos dados da TGA. A semelhança da serragem e do resíduo do digestor para a quantidade de celulose encontrada, também pode ser observada nesta mesma figura (22,1% e 22,4%, respectivamente). O lodo, por sua vez, mostrou-se bastante diferente, apresentando apenas 6,6% de celulose. Este resultado era esperado, já que o processo industrial de fabricação de celulose prima por evitar perdas deste material, que consiste no produto principal desta empresa. De acordo com Ghetti e colaboradores, quanto maior a quantidade de lignina na biomassa, menor o poder de combustão, e quanto maior a quantidade de celulose, maior este poder. Nesse caso as biomassas apresentam alto teor de lignina, por isso não seriam ideais para queima sem que seja feito um tratamento prévio das mesmas, como ocorre muitas vezes, sendo mais apropriada a sua conversão em compostos de maior valor agregado.¹¹⁴

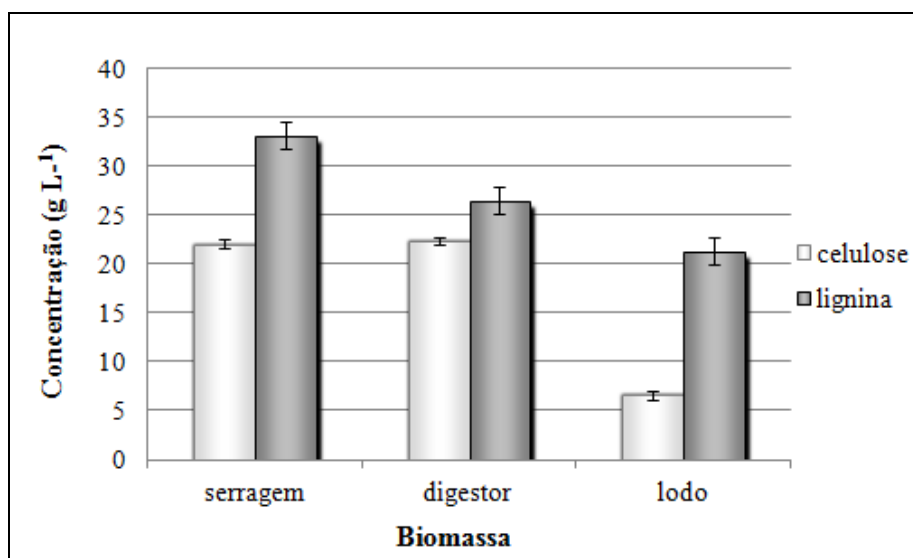


Figura 14: Determinação de celulose e lignina de Klason para a serragem, o resíduo do digestor e o lodo da Estação de Tratamento de Efluentes.

4.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA PIROLÍSE DOS RESÍDUOS

Em análises preliminares, verificou-se que o siringol (2,6-dimetóxi-fenol) é o componente majoritário identificado no bio-óleo do resíduo do digestor. Além disso, o siringol apresenta importantes aplicações na indústria, o que corrobora na sua escolha como um composto indicador das melhores condições de pirólise. Algumas aplicações do siringol podem ser mencionadas: antioxidante¹⁰, aromas e fragrâncias na indústria de alimentos para o aroma defumado¹⁰ (carnes e sopas), antifúngico e antibacteriano^{115,116} e também na indústria farmacêutica¹¹⁵, devido sua atividade anti-dermatófito. Dadas estas razões, ele foi escolhido como marcador para a determinação da melhor condição de pirólise dentre as nove condições testadas nos experimentos realizados (**item 3.5**). O siringol foi positivamente identificado através da injeção de padrão, utilizando-se GC/qMS no modo de monitoramento de íon selecionado (condições cromatográficas conforme **item 3.8**). A maior concentração de siringol foi obtida quando 7 g da biomassa (resíduo do digestor) e uma temperatura final de pirólise de 550 °C foram aplicadas no processo de pirólise (experimento número 9 da **Figura 15** e **Tabela I**). A pirólise referente ao experimento de número 8 conduzido a 450 °C também forneceu uma concentração de siringol similar, porém, a literatura recomenda maior alcance de temperatura para garantir a degradação da lignina (de 250 a 550 °C).^{110,117} Considerando-se que o siringol é um derivado da lignina, e que as pirólises normalmente são conduzidas com temperaturas na faixa de 425 e 557 °C, a temperatura final de pirólise escolhida como ótima foi de 550 °C.^{11,118,119}

A literatura científica não apresenta relatos a respeito da obtenção de bio-óleo a partir da pirólise do resíduo do digestor gerado durante o processo Kraft de produção de celulose. Desta forma, esta seria a primeira tentativa nessa direção. Por outro lado, a pirólise da serragem de eucalipto e outras madeiras, bem como de resíduos de serragem da indústria de mobiliário já foi investigada nos últimos dez anos.^{34-36,77} Quanto à pirólise de lodo, alguns trabalhos de investigação foram realizados para a produção de bio-óleo e gás por meio de pirólise de lodo de esgoto municipal, e resultou em perspectivas promissoras do ponto de vista ambiental e também econômico, uma vez que elimina a necessidade de disposição do lodo em aterros como alternativa de destino final.^{66,67} Strezov e colaboradores investigaram o potencial da pirólise de lodo da reciclagem de papel como uma fonte de produtos petroquímicos, ou mesmo para a produção de bio-diesel (ácidos orgânicos foram os

principais componentes do bio-óleo), depois de ter observado que a produção concomitante de carvão seria uma fonte potencial de energia para o próprio processo de pirólise.²

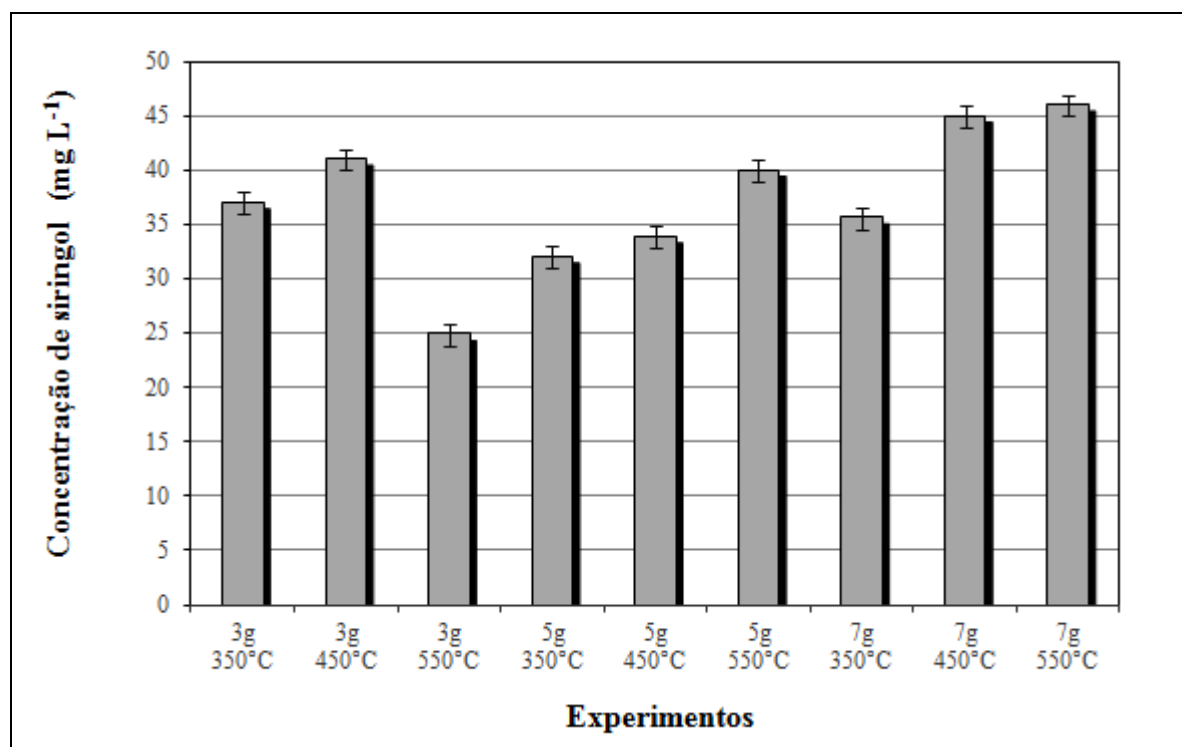


Figura 15: Gráfico originado do planejamento experimental referente à concentração de siringol no bio-óleo obtido da pirólise do resíduo do digestor.

As condições otimizadas de pirólise foram empregadas para a serragem e para o lodo da ETE. O rendimento em bio-óleo (%) sobre massa seca, obtido para a serragem (50%), é superior ao do resíduo do digestor (30%), e este é maior do que o obtido para o lodo (17%), como pode ser observado na **Figura 16**. Sabe-se que o rendimento em bio-óleo depende da técnica de pirólise utilizada, dos parâmetros operacionais e da origem/tipo de biomassa.^{73,120,121} A otimização da pirólise através de planejamento experimental foi feita para a biomassa do resíduo do digestor, e, portanto, o aprimoramento do processo de pirólise para as outras biomassas (serragem e lodo) poderia ser também realizado, atingindo-se resultados ainda melhores. A serragem por apresentar características semelhantes as do resíduo do digestor, relativamente às análises de TGA e de celulose e lignina de Klason e ainda, por também apresentar o siringol como composto de maior área percentual (pico número 6 **Figura 20** e **Tabela VI**), provavelmente resultaria nas mesmas condições de pirólise otimizadas. O lodo, contudo, apresenta características diferentes, sendo o metil fenol (identificado pelo isômero C1 fenol de número 7 na **Figura 21** e **Tabela VII**) identificado

como o composto de maior área percentual. De qualquer forma, a proposta desse trabalho foi estudar a melhor condição de pirólise para o resíduo do digestor (para a qual ainda não existem relatos na literatura científica) e conduzir da mesma forma as pirólises de serragem e de lodo, embora se reconheça que seria possível aprimorar ainda mais as condições experimentais de pirólise para as características específicas de cada um dos outros dois resíduos. O uso de uma única condição experimental para a pirólise destes resíduos provenientes do mesmo processo e local de produção de celulose facilitaria a operação de uma mesma planta de pirólise para os três resíduos em questão.

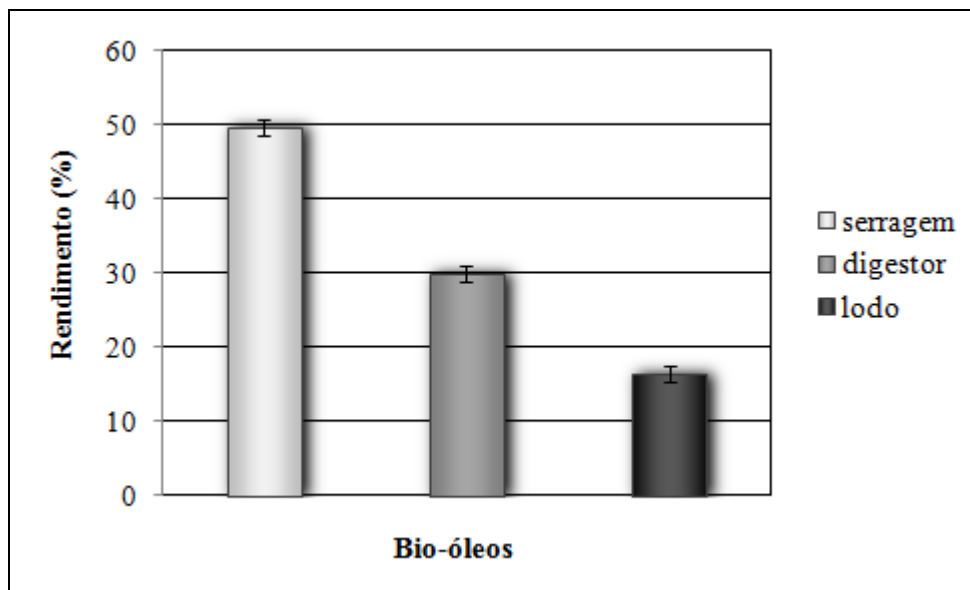


Figura 16: Comparação dos rendimentos de bio-óleos obtidos a partir da pirólise da serragem, do resíduo do digestor e do lodo da Estação de Tratamento de Efluentes.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE DOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE POR CROMATOGRAFIA GASOSA

4.3.1. Caracterização de bio-óleo e compostos voláteis da pirólise do resíduo do digestor por cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (coluna OV-5 30 m)

As **Figuras 17 e 18** apresentam os cromatogramas obtidos pela cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (1D-GC/qMS) do

bio-óleo e dos compostos voláteis obtidos na pirólise do resíduo do digestor, utilizando-se a condição anteriormente otimizada para pirólise (7 g de biomassa e temperatura final de pirólise de 550 °C). Nestas **Figuras** são indicados os picos cromatográficos mais intensos, de acordo com o grupo funcional: verde: éter; vermelho: fenol; preto: cetona; azul: hidrocarboneto; rosa: ácido; cinza: álcool; amarelo: sulfurado; roxo: aldeído; laranja: nitrogenado.

Os compostos tentativamente identificados no bio-óleo do resíduo do digestor, através de 1D-GC, estão apresentados na **Tabela IV** e de seus voláteis na **Tabela V**. Foram tentativamente identificados 43 compostos no bio-óleo do resíduo do digestor e 66 compostos nos voláteis, conforme procedimento descrito no **item 3.8** com a coluna de 30 m.

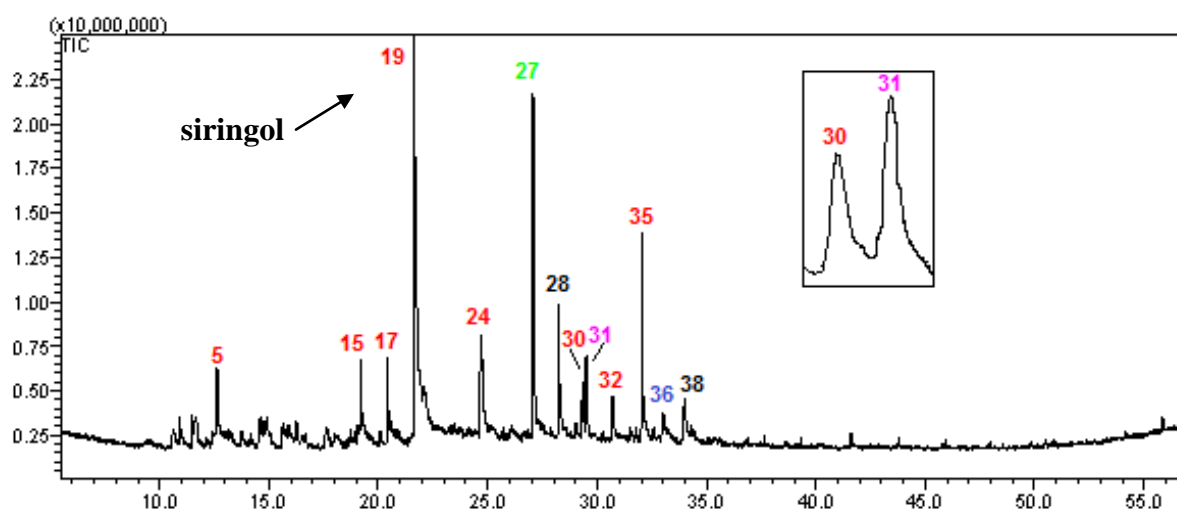


Figura 17: Cromatograma da **fração bio-óleo** obtida na pirólise do **resíduo do digestor**, utilizando-se 7 g de biomassa e uma temperatura final de pirólise de 550 °C (experimento 9). Condições cromatográficas no **item 3.8**. (coluna de 30 m). As cores dos picos cromatográficos indicam as seguintes famílias de compostos: verde: éter; vermelho: fenol; preto: cetona; azul: hidrocarboneto; rosa: ácido. Os números correspondem aos compostos apresentados na **Tabela IV**.

Tabela IV: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna de 30 m) no bio-óleo do resíduo do digestor. Condições cromatográficas conforme **item 3.8.**

Nº pico	t _R	Área %	Nome	Classe
1	10,91	0,97	C2 ciclopentanona	cetona
2	11,48	1,22	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona
3	11,66	2,15	C1 fenol	fenol
4	12,43	0,77	C1 fenol	fenol
5	12,62	3,31	metóxifenol	fenol
6	14,53	1,14	C3 ciclohexanona	cetona
7	14,67	1,10	nonanol	álcool
8	14,91	1,24	C2 fenol	fenol
9	15,63	0,52	C2 fenol	fenol
10	15,88	0,40	C2 fenol	fenol
11	16,05	0,28	C3 pentenediona	cetona
12	16,26	0,75	C1 metóxifenol	fenol
13	16,64	0,80	C3 fenol	fenol
14	19,06	0,70	C3 fenol	fenol
15	19,20	4,07	etóxifenol	fenol
16	20,07	0,29	fenil pentanol	álcool
17	20,40	3,52	C2 metóxifenol	fenol
18	20,59	0,68	dihidro metóxifenil butilamina	nitrogenado
19	21,64	26,55	dimetóxifenol (siringol)	fenol
20	22,10	2,70	C3 metóxifenol	fenol
21	23,35	0,23	C1 trimetóxi benzeno	éter
22	23,47	0,28	alil metóxifenol	fenol
23	24,68	2,98	C1 dimetóxifenol	fenol
24	24,75	3,99	alil metóxifenol	fenol
25	25,70	0,33	ácido C3 ciclohexeno propanoico	ácido
26	26,09	0,56	hc saturado	hidrocarboneto
27	27,08	10,67	C1 trimetóxi benzeno	éter
28	28,24	5,94	dimetóxi acetofenona	cetona
29	28,57	0,43	fluoreno	hc aromático
30	29,33	2,10	alil dimetóxifenol	fenol
31	29,51	2,76	ácido C5 hexadienoico	ácido
32	30,71	1,83	alil dimetóxifenol	fenol
33	31,52	0,81	trimetóxi acetofenona	cetona
34	31,78	0,48	hc saturado	hidrocarboneto
35	32,05	7,32	alil dimetóxifenol	fenol
36	32,61	0,61	hc insaturado	hidrocarboneto
37	33,01	1,20	dimetóxi hidróxi acetofenona	cetona
38	33,99	2,79	trihidróxifenil pentanona	cetona
39	39,32	0,25	hc saturado	hidrocarboneto
40	41,60	0,50	hc saturado	hidrocarboneto
41	43,81	0,23	hc saturado	hidrocarboneto
42	45,90	0,18	hc saturado	hidrocarboneto
43	55,87	0,37	hc saturado	hidrocarboneto

t_R: tempo de retenção; hc: hidrocarboneto; Cx: número de átomos de carbono na cadeia alquílica.

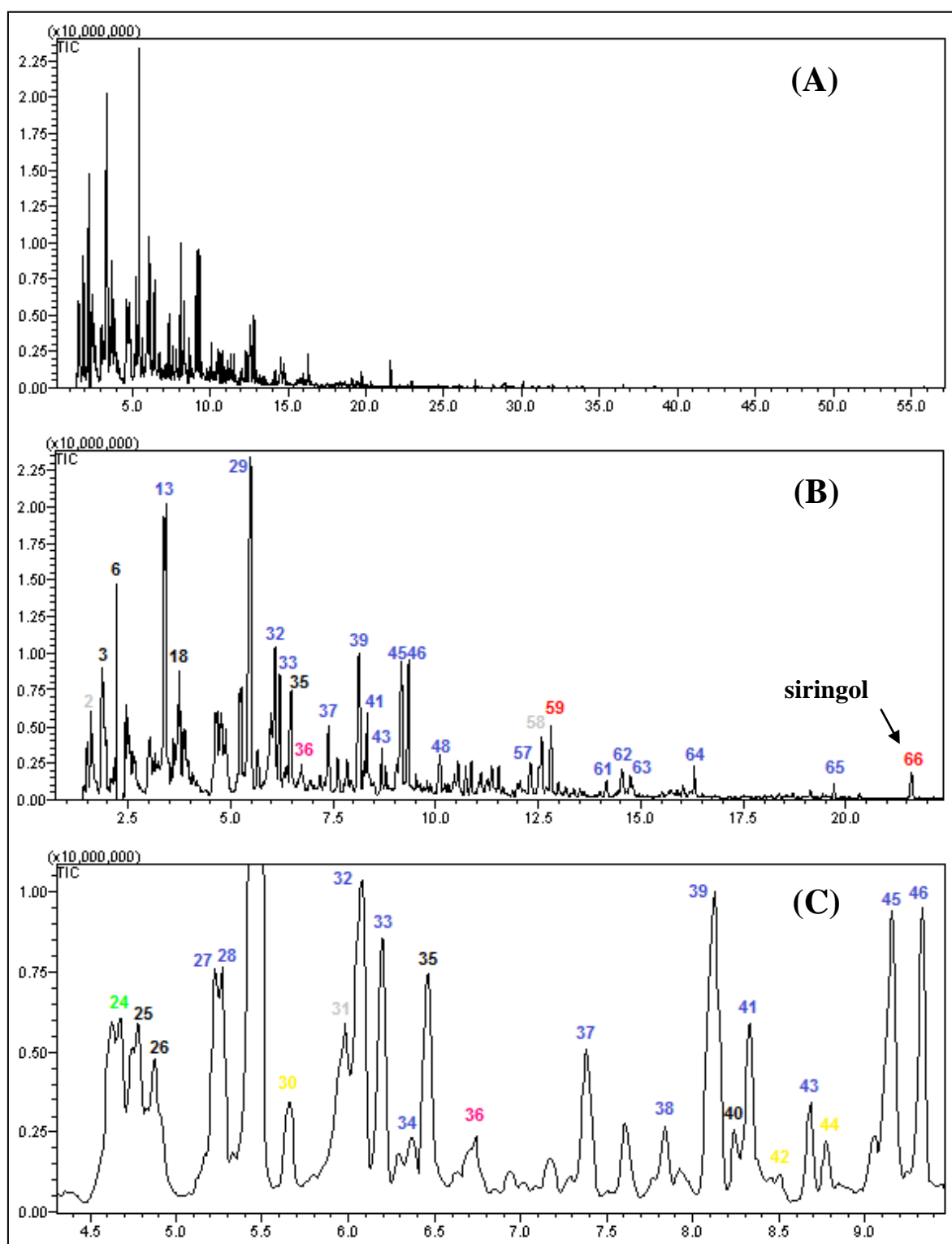


Figura 18: (A) Cromatograma da **fração volátil** obtido na pirólise do **resíduo do digestor**, utilizando-se 7 g de biomassa e uma temperatura final de pirólise de 550 °C (experimento 9). Condições cromatográficas no **item 3.8.** (coluna de 30 m). (B) e (C) correspondem a ampliações de regiões do cromatograma que consta em (A). As cores dos números dos picos cromatográficos indicam as seguintes famílias de compostos: verde: éter; vermelho: fenol; preto: cetona; azul: hidrocarboneto; rosa: ácido; cinza: álcool; amarelo: sulfurado. Os números correspondem aos compostos apresentados na **Tabela V.**

Tabela V: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna 30 m) nos voláteis da pirólise do resíduo do digestor de fábrica Kraft de celulose. Condições cromatográficas conforme **item 3.8.**

N° pico	t _R	Área %	Nome	Classe
1	1,50	1,43	metanotiol	sulfurado
2	1,59	1,31	propenol	álcool
3	1,86	2,51	butanone	cetona
4	1,91	1,29	butanone	cetona
5	1,98	1,08	ácido acético	ácido
6	2,22	1,39	hidróxi propanona	cetona
7	2,45	0,98	pentanona	cetona
8	2,48	1,91	pentanona	cetona
9	2,64	0,96	hidróxi butanona	cetona
10	2,68	0,34	hidróxi butanona	cetona
11	3,03	2,13	heptadienol	álcool
12	3,15	0,97	C2 ciclopentano	hidrocarboneto
13	3,36	12,01	toluene	hc aromático
14	3,48	0,40	C1 tiofeno	sulfurado
15	3,55	0,30	C1 tiofeno	sulfurado
16	3,61	0,81	hc saturado	hidrocarboneto
17	3,66	0,52	hexanona	cetona
18	3,74	2,83	ciclopentanona	cetona
19	3,84	0,88	hc saturado	hidrocarboneto
20	3,88	0,85	heptanol	álcool
21	3,92	0,24	hidróxi pentanona	cetona
22	4,02	0,06	hc insaturado	hidrocarboneto
23	4,07	0,13	octenol	álcool
24	4,68	1,52	C2 furano	éter
25	4,78	2,48	C1 ciclopentanona	cetona
26	4,87	2,33	C1 ciclopentanona	cetona
27	5,23	2,68	C2 benzeno	hc aromático
28	5,27	1,56	C2 benzeno	hc aromático
29	5,48	12,36	C2 benzeno	hc aromático
30	5,66	0,95	C2 tiofeno	sulfurado
31	5,98	2,13	decanol	álcool
32	6,08	3,82	C2 benzeno	hc aromático
33	6,20	2,50	hc saturado	hidrocarboneto
34	6,37	0,52	hc insaturado	hidrocarboneto
35	6,46	2,59	C1 ciclopentenona	cetona
36	6,74	0,66	ácido hidróxi butanoico	ácido
37	7,38	1,67	hc insaturado	hidrocarboneto
38	7,84	0,53	C3 benzeno	hc aromático
39	8,12	4,71	C3 benzeno	hc aromático
40	8,24	0,64	C1 ciclopentenona	cetona
41	8,33	2,19	C3 benzeno	hc aromático
42	8,52	0,43	C3 tiofeno	sulfurado
43	8,68	0,86	C3 benzeno	hc aromático

44	8,78	0,44	C3 tiofeno	sulfurado
45	9,16	3,64	C3 benzeno	hc aromático
46	9,33	2,76	hc saturado	hidrocarboneto
47	9,80	0,16	C3 ciclohexano	hidrocarboneto
48	10,10	0,95	C3 benzeno	hc aromático
49	10,46	0,38	C1 hidróxi ciclopentenona	cetona
50	10,55	0,79	indano	hc aromático
51	10,73	0,61	C2 ciclopentenona	cetona
52	10,87	0,66	indeno	hc aromático
53	11,11	0,29	C4 benzeno	hc aromático
54	11,37	0,50	C4 benzeno	hc aromático
55	11,54	0,68	C1 fenol	fenol
56	12,06	0,44	C4 benzeno	hc aromático
57	12,30	0,89	C4 benzeno	hc aromático
58	12,52	0,60	decanol	álcool
59	12,81	1,24	metóxifenol	fenol
60	12,99	0,08	ciclododecano	hidrocarboneto
61	14,17	0,20	C1 indano	hc aromático
62	14,54	0,72	C1 indeno	hc aromático
63	14,74	0,25	C1 indeno	hc aromático
64	16,31	0,52	hc saturado	hidrocarboneto
65	19,72	0,24	hc saturado	hidrocarboneto
66	21,61	0,53	dimetóxifenol (siringol)	fenol

t_R: tempo de retenção; hc: hidrocarboneto; Cx: número de átomos de carbono na cadeia alquílica.

O bio-óleo (**Figura 17**) apresentou predominantemente compostos fenólicos, além de uma diversidade de outros compostos. A predominância de fenóis já era esperada devido à grande concentração de lignina (**item 4.2.**) e devido à condição de pirólise utilizada, a qual favorece a formação desses compostos. Assim, são formados monômeros de baixo peso molecular, provenientes da lignina, como o composto majoritário siringol (pico número 19 na **Figura 17**), para o qual já foi citada aplicação na indústria^{10,116,117} e eugenol (alil metóxifenol), para o qual também já foi citada aplicação.¹⁹ Também são formados outros compostos fenólicos metóxi-substituídos (metóxifenol, C1 metóxifenol, C2 metóxifenol, C3 metóxifenol, e seus vários isômeros) derivados das reações primárias da lignina.^{36,122} Reações primárias são aquelas responsáveis pela decomposição inicial da lignina com a clivagem das ligações β , aril-alquil-éteres. A presença de alguns compostos altamente oxigenados como, por exemplo, o composto trihidróxilfenil pentanona, representado pelo pico de número 38 (**Figura 17**) provavelmente é decorrente de reações radiculares secundárias, que também são responsáveis pela formação de compostos oxigenados de menor peso molecular.^{122,123} A diversidade de outros compostos pode ser explicada pela estrutura molecular da lignina, onde suas diferentes unidades monoméricas estão ligadas por vários tipos de ligações estéricas e

ligações do tipo (-C-C-), o que explica o fato dessa não originar um produto principal.¹²⁴ Entre os demais compostos tentativamente identificados para o bio-óleo do resíduo do digestor estão algumas cetonas, éteres, hidrocarbonetos, alcoóis, nitrogenados e ácidos, os quais estão citados na **Tabela IV**. A distribuição das áreas percentuais das classes de compostos identificados no bio-óleo e voláteis da pirólise do resíduo do digestor pode ser visto na **Figura 19**.

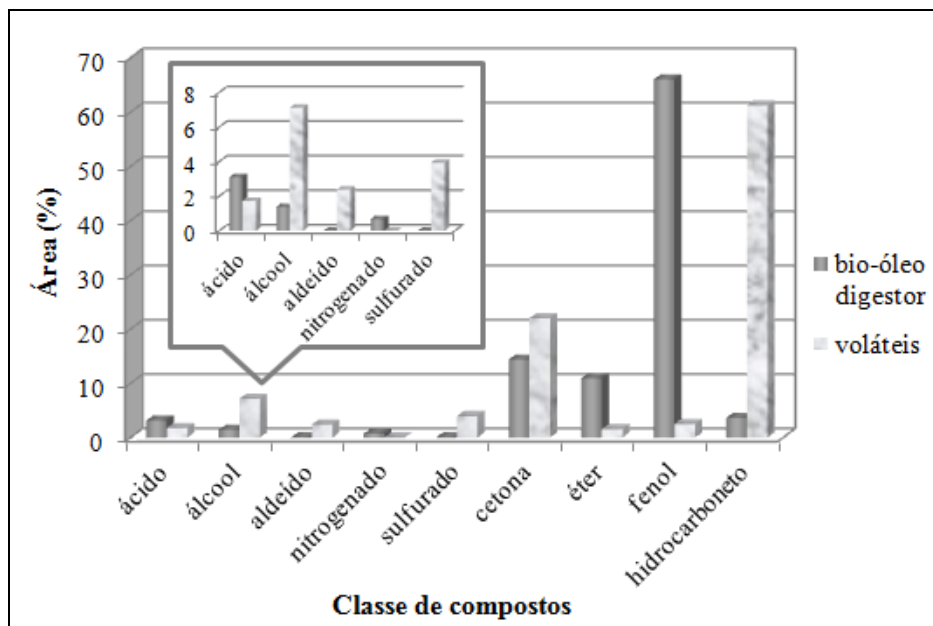


Figura 19: Distribuição das áreas percentuais das classes de compostos tentativamente identificados no bio-óleo e nos voláteis obtidos na pirólise do resíduo do digestor, utilizando-se 7 g de biomassa e temperatura final de pirólise de 550 °C, os quais foram analisados por GC/qMS.

A predominância dos hidrocarbonetos na fração volátil da pirólise do resíduo do digestor (**Figura 19**) sugere aplicação desta fração gasosa como combustível, visto que estes componentes apresentam alto poder calorífico. De acordo com a literatura, acima de 450 °C ocorrem reações secundárias, ou seja, há formação de hidrocarbonetos não condensáveis e, dentre estes, incluem-se cadeias de seis a dez carbonos. Outra informação, é que os hidrocarbonetos insaturados são obtidos em sua maioria até 540 °C e após essa temperatura há maior formação de hidrocarbonetos saturados. Porém, essa condição depende do tipo de amostra que está sendo pirolisada. Os gases não condensáveis gerados durante a pirólise de resíduos agrícolas e durante a pirólise do lodo gerado na indústria de reciclagem de papel, podem apresentar potencial para geração de energia para o próprio processo.^{2,73} Apesar de pequena, a presença de alguns compostos fenólicos na fração volátil sugere que o sistema de pirólise ainda pode ser melhorado, pois do contrário, esses compostos teriam condensado na

fração líquida (bio-óleo).³⁴ Esses fenóis de maior área percentual nos voláteis foram o metóxifenol e o dimetóxifenol (siringol) representados na **Figura 18 (B)** e **Tabela V** pelos números 59 e 66, respectivamente. Provavelmente isso se deve ao fato de um sistema não tão eficiente de condensação. Por outro lado, observa-se a partir dos cromatogramas do bio-óleo (**Figura 17**) e dos voláteis (**Figura 18 (A)**), que após o tempo de retenção de 21,61 min. (t_R referente ao último composto identificado na fração volátil) não houve a identificação de outros compostos nessa fração, significando que estes compostos foram devidamente condensados na fração do bio-óleo, o que pode ser observado na **Figura 17**.

4.3.2. Caracterização de bio-óleo da pirólise de serragem e lodo de ETE por cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (coluna OV-5 30 m)

As **Figuras 20** e **21** apresentam os cromatogramas obtidos por 1D-GC/qMS dos bio-óleos da serragem e do lodo obtidos a partir da pirólise de suas respectivas biomassas na mesma condição otimizada para o resíduo do digestor. Nestas **Figuras** são indicados os picos mais intensos, de acordo com seu grupo funcional. Foram tentativamente identificados 18 compostos no bio-óleo da serragem (**Tabela VI**) e 54 compostos no bio-óleo do lodo (**Tabela VII**), conforme procedimento descrito no **item 3.8**.

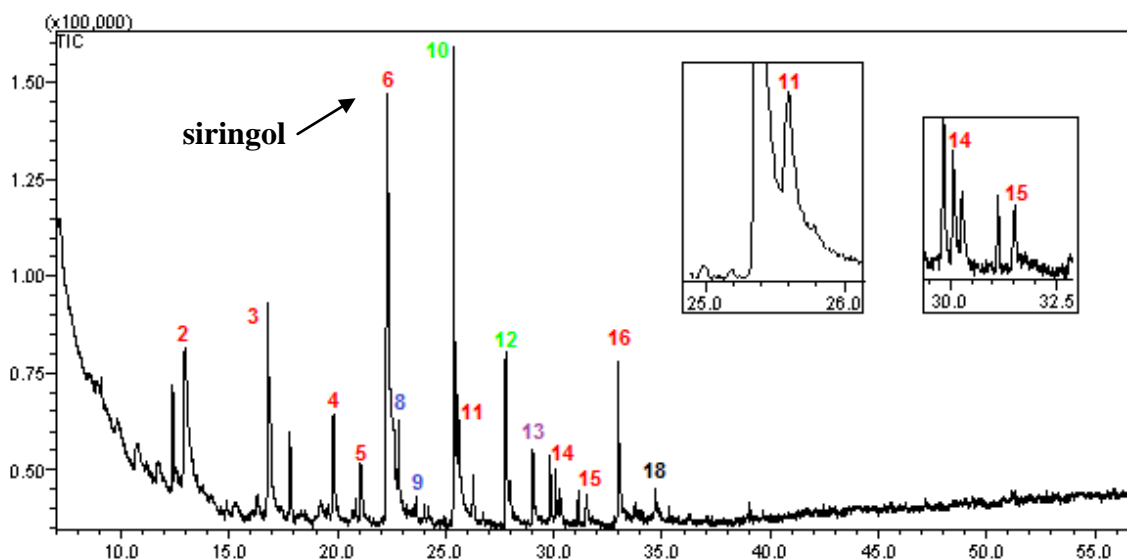


Figura 20: Cromatograma da fração **bio-óleo da serragem** por GC/qMS, utilizando-se 7 g de biomassa e uma temperatura final de pirólise de 550 °C (experimento 9). Condições cromatográficas no **item 3.8**. (coluna de 30 m). As cores dos números dos picos cromatográficos indicam as seguintes famílias de compostos: verde: éter; vermelho: fenol;

azul: hidrocarboneto; roxo: aldeído; preto: cetona. Os números indicam os compostos que estão listados na **Tabela VI**.

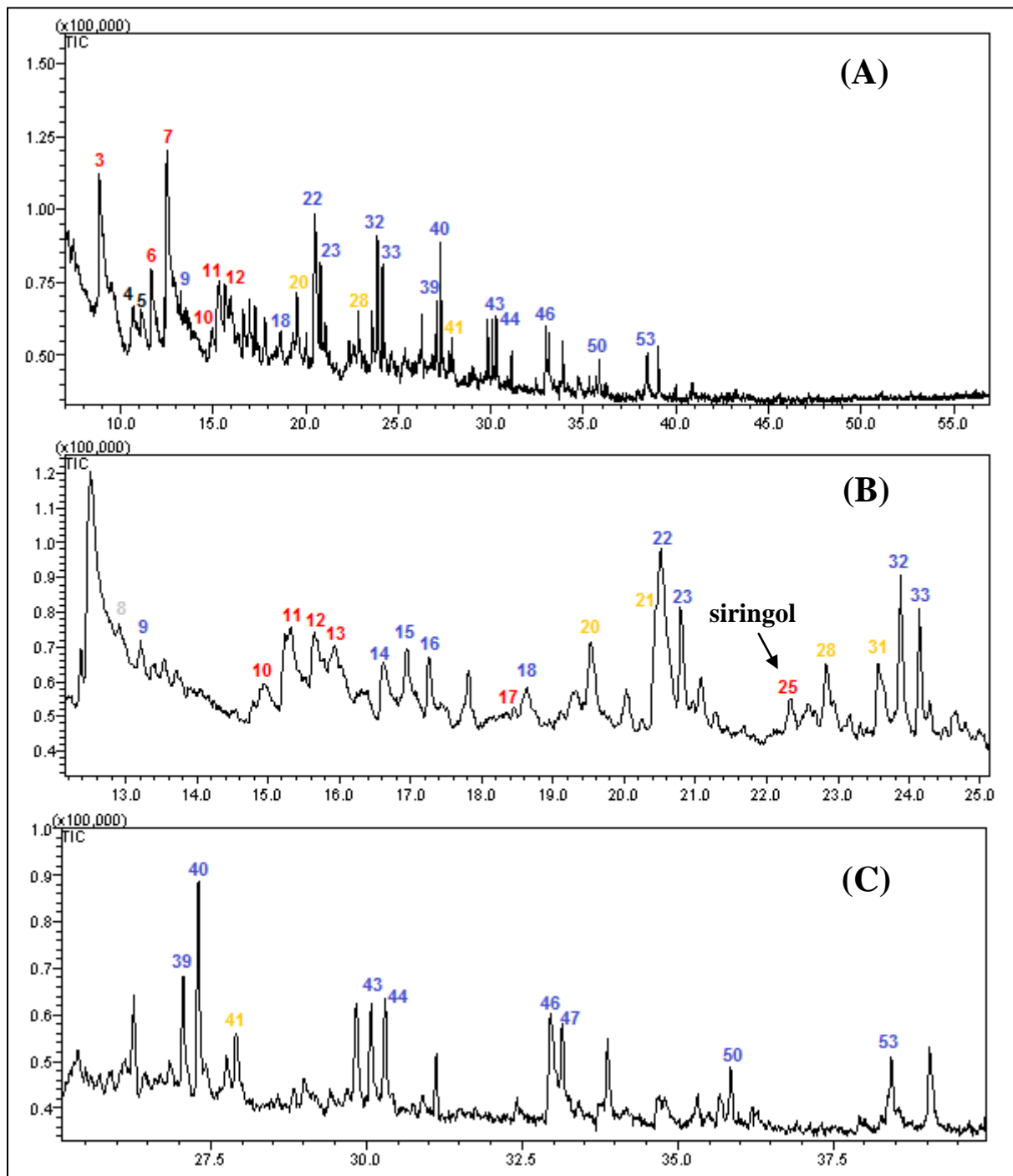


Figura 21: (A) Cromatograma da fração **bio-óleo de lodo** por GC/qMS, utilizando-se 7 g de biomassa e uma temperatura final de pirólise de 550 °C (experimento 9). Condições cromatográficas no **item 3.8** (coluna de 30 m). (B) e (C) correspondem a ampliações de regiões do cromatograma que consta em (A). As cores dos números dos picos cromatográficos indicam as seguintes famílias de compostos: vermelho: fenol; azul: hidrocarboneto; preto: cetona; laranja: nitrogenado; cinza: álcool.

Tabela VI: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna de 30 m) no bio-óleo de serragem. Condições cromatográficas conforme **item 3.8.**

Nº pico	t _R	Área %	Nome	Classe
1	8,83	1,04	fenol	fenol
2	12,94	7,10	metóxi fenol	fenol
3	16,77	12,81	C1 metóxi fenol	fenol
4	19,81	4,71	C2 metóxi fenol	fenol
5	21,07	2,41	C2 metóxi fenol	fenol
6	22,30	23,33	dimetóxi fenol (siringol)	fenol
7	22,48	4,10	alil metóxi fenol	fenol
8	22,58	3,39	C4 ciclohexano	hidrocarboneto
9	23,65	0,43	hc insaturado	hidrocarboneto
10	25,37	16,69	trimetóxi benzeno	éter
11	25,58	3,79	alil metóxi fenol	fenol
12	27,78	5,84	C1 trimetóxi benzeno	éter
13	29,02	2,40	C1 dimetóxi benzaldeido	aldeído
14	30,07	1,59	alil dimetóxi fenol	fenol
15	31,51	0,59	alil dimetóxi fenol	fenol
16	32,98	7,52	alil dimetóxi fenol	fenol
17	33,73	0,76	hidróxi dimetóxi fenil etanona	cetona
18	34,68	0,64	trihidroxifenil pentanona	cetona

t_R: tempo de retenção; hc: hidrocarboneto; Cx: número de átomos de carbono na cadeia alquílica.

Tabela VII: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna de 30 m) no bio-óleo do lodo da Estação de Tratamento de Efluentes. Condições cromatográficas conforme **item 3.8.**

Nº pico	t _R	Área %	Nome	Classe
1	7,21	2,43	pentanoamina	nitrogenado
2	7,45	3,31	hc saturado	hidrocarboneto
3	8,84	7,92	fenol	fenol
4	10,66	1,01	C1 hidróxi ciclopentenona	cetona
5	11,09	0,51	C2 ciclopentenona	cetona
6	11,67	2,09	C1 fenol	fenol
7	12,51	13,44	C1 fenol	fenol
8	13,21	2,67	dodecanol	álcool
9	13,54	1,41	hc saturado	hidrocarboneto
10	14,79	0,59	C2 fenol	fenol
11	15,24	2,46	C2 fenol	fenol
12	15,94	4,77	C2 fenol	fenol
13	16,30	1,86	C2 fenol	fenol
14	16,62	1,39	naftaleno	hc aromático
15	16,95	0,99	hc insaturado	hidrocarboneto

16	17,26	1,20	hc saturado	hidrocarboneto
17	18,44	0,12	C3 fenol	fenol
18	18,63	1,05	C4 benzeno	hidrocarboneto
19	19,28	1,48	C2 indeno	hidrocarboneto
20	19,45	2,50	C1 indol	nitrogenado
21	20,44	2,29	indol	nitrogenado
22	20,51	8,49	hc insaturado	hidrocarboneto
23	20,79	3,32	hc saturado	hc saturado
24	21,31	0,51	alil C2 benzeno	hc aromático
25	22,33	1,03	dimetóxi fenol (siringol)	fenol
26	22,58	1,03	C4 ciclohexanona	cetona
27	22,67	0,28	hc insaturado	hidrocarboneto
28	22,83	1,86	C1 indol	nitrogenado
29	22,94	0,42	hc saturado	hidrocarboneto
30	23,31	0,19	hc saturado	hidrocarboneto
31	23,56	1,86	C1 indol	nitrogenado
32	23,88	3,55	hc insaturado	hidrocarboneto
33	24,14	2,30	hc saturado	hidrocarboneto
34	24,65	0,78	C2 naftaleno	hc aromático
35	24,79	0,40	C2 naftaleno	hc aromático
36	25,37	0,44	trimetóxi benzeno	éter
37	26,13	0,58	C2 indol	nitrogenado
38	26,84	0,28	C2 indol	nitrogenado
39	27,06	1,38	hc insaturado	hidrocarboneto
40	27,31	2,85	hc saturado	hidrocarboneto
41	27,91	1,02	C3 indol	nitrogenado
42	28,83	0,41	C4 indol	nitrogenado
43	30,08	1,48	hc insaturado	hidrocarboneto
44	30,30	1,79	hc saturado	hidrocarboneto
45	32,42	0,31	C10 benzeno	hc aromático
46	32,96	2,52	hc insaturado	hidrocarboneto
47	33,15	1,05	hc saturado	hidrocarboneto
48	33,72	0,64	hidróxi dimetóxi fenil etanona	cetona
49	35,68	0,67	hc insaturado	hidrocarboneto
50	35,85	0,89	hc saturado	hidrocarboneto
51	36,20	0,43	C1 carbazol	nitrogenado
52	38,26	0,18	hc insaturado	hidrocarboneto
53	38,43	1,29	hc saturado	hidrocarboneto
54	40,89	0,26	hc saturado	hidrocarboneto

t_R: tempo de retenção; hc: hidrocarboneto; Cx: número de átomos de carbono na cadeia alquílica.

4.3.3. Comparação da composição dos bio-óleos do resíduo do digestor, serragem e lodo da Estação de Tratamento de Efluentes obtida através de cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (coluna OV-5 30 m).

Cada bio-óleo obtido das três diferentes biomassas apresenta uma classe de compostos em maior proporção (**Figura 22**). A serragem e o resíduo do digestor destacam-se pela maior quantidade de compostos fenólicos, e o lodo, hidrocarbonetos.

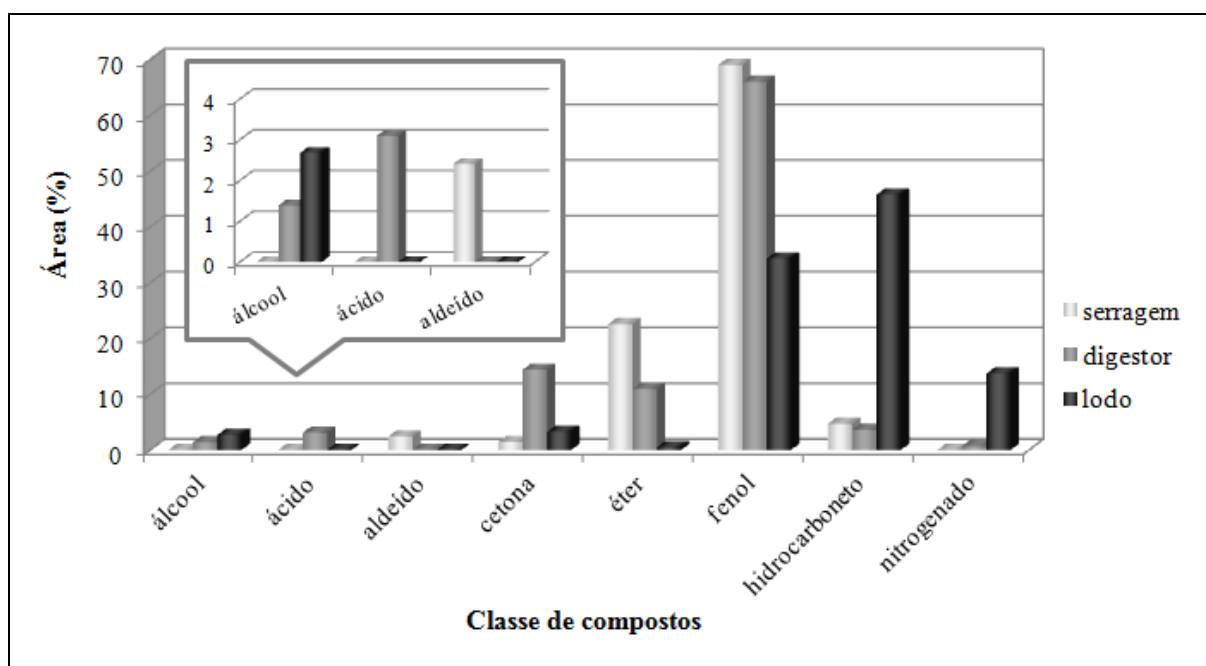


Figura 22: Distribuição das áreas percentuais das classes de compostos identificados nos três bio-óleos (serragem, resíduo do digestor e lodo), utilizando-se 7 g de biomassa e temperatura final de pirólise de 550 °C, analisados por GC/qMS em coluna OV-5 de 30 m.

O fato do percentual de fenóis no bio-óleo da serragem e resíduo do digestor ser elevado está, provavelmente, relacionado à quantidade de lignina presente nestas biomassas. De acordo com Zhang e colaboradores, a decomposição da celulose e da hemicelulose é a responsável pela presença significativa de aldeídos e cetonas. Estas se encontram na forma de anéis tipo furano e como estruturas lineares.¹¹⁸ Bio-óleos que contêm maior abundância de grupamentos como carbonila, carboxila e fenila podem ser convertidos em produtos químicos úteis fazendo-se a conversão específica destes grupos funcionais, de forma que não seja preciso remover os outros compostos presentes. Um exemplo que pode ser mencionado é o

da empresa *Dynamotive Corporation*, que patenteou um produto (*Bioline*) desenvolvido através da reação de ácido carboxílico e fenol com cal para formação de sais de cálcio e fenolatos, com capacidade de capturar de 90 a 98% das emissões de SO_x provenientes da queima de carvão. Além disso, alguns componentes deste produto provaram ser eficientes na destruição de óxidos de nitrogênio.^{20,125,126}

Outra patente digna de nota é a comercializada pela *Red Arrow Products Company*, desenvolvida através do extrato de bio-óleo que inclui tanto aldeídos de baixo peso molecular, utilizado para dourar carnes, bem como compostos fenólicos que são empregados na indústria de alimentos para obtenção do conhecido sabor defumado.¹²⁷⁻¹²⁹ Ainda outra aplicação promissora é a utilização dos fenóis da lignina pirolítica para a substituição de fenol em resinas de fenol-formaldeído, visto que estes bio-óleos são ricos em fragmentos oligoméricos provenientes da degradação da lignina²⁰. Neste caso, é interessante considerar o *upgrade* destes pirolisados a fim de obter-se uma fração mais rica nestes compostos ou ainda considerar a modificação do processo pirolítico para o mesmo fim. As contribuições mais importantes no desenvolvimento e aplicação da lignina pirolítica como resinas foram desenvolvidas pelo laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, *National Renewable Energy Laboratory*)^{130,131} e *Biocarbons*¹³² nos EUA, *Ensyn*¹³³ e *Pyrova*¹³⁴ no Canadá e *Chimar Hellas* na Grécia.¹³⁵ Estas resinas produzidas são utilizadas como cola em madeira compensada e mostraram alta resistência mecânica.

Um aspecto relevante relativo à semelhança entre a composição qualitativa do bio-óleo da serragem e do resíduo do digestor é a possibilidade de realização da pirólise de ambos os resíduos simultaneamente.

O lodo, pelo fato de receber as mais variadas contribuições dos efluentes setoriais de toda a fábrica de celulose, inclui grande diversidade de produtos químicos, o que resulta na produção de um bio-óleo mais complexo, que compreende além de fenóis, compostos nitrogenados, cetonas, alcoóis, hidrocarbonetos cíclicos e alifáticos, bem como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos PAHs (do inglês *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH). A presença de PAHs representou apenas 3% do total da área dos picos identificados, entretanto dadas as características tóxicas destes compostos e também à possibilidade de servirem como precursores para a formação de compostos ainda mais tóxicos, como as dioxinas, este é um fato que deve chamar a atenção. De acordo com Tsai e colaboradores, temperaturas acima de 550 °C são favoráveis a sucessivas reações de aromatização.¹³⁶ Um composto detectado através da 1D-GC/qMS no bio-óleo do lodo foi tentativamente

identificado como naftaleno, e embora ele esteja presente em pequena proporção em relação ao número total de picos identificados (6%), bem como em relação ao total da área cromatográfica (3%), a presença do mesmo levanta também preocupações relativamente a possíveis impactos ambientais e também impactos na saúde humana, dado o seu potencial carcinogênico.

De acordo com o que já foi apresentado anteriormente neste trabalho, existe a possibilidade de formação de dioxinas durante o processo pirolítico que empregou lodo da ETE como biomassa, entretanto, é importante ressaltar que existem várias alternativas tecnológicas para evitar a produção destes componentes, no caso de fazer-se a opção pela pirólise de lodo da ETE para produção de compostos específicos de maior valor agregado. Tratamentos térmicos de resíduos têm sido também empregados como uma forma de destinação para o lodo de ETE, tanto doméstico, como industrial. PCDD/PCDF são produzidos em nível de traços em todos os processos térmicos para qualquer tipo de matéria a ser termicamente tratada.¹³⁷ No lodo em estudo, a presença de compostos aromáticos, como tolueno, ou mesmo de hidróxi fenóis pode contribuir para a formação de PCDD/F durante a pirólise. No caso do lodo produzido pela empresa CMPC Celulose Riograndense, utilizado neste trabalho, há controle semestral da concentração de PCDD/F. Maltz relata uma concentração média de 6,4 ng TEQ⁻¹ kg⁻¹ e máxima de 12,6 ng TEQ⁻¹ kg⁻¹ para 14 amostras coletadas entre os anos de 2000 e 2007⁴⁶, e através de comunicação informal relatou que esses valores não mudaram até os dias de hoje, pois o processo de branqueamento continua sendo o mesmo. É relevante mencionar que o emprego de modernas tecnologias no que diz respeito ao design do processo, condições de operação, carga de biomassa, fluxo de gases, turbulência, temperatura, concentração de oxigênio, etc., pode auxiliar na minimização da produção de dioxinas durante processos de combustão.¹³⁷ Tais avanços estão alicerçados no conhecimento dos mecanismos de reação de síntese de PCDD/F durante a combustão e este conhecimento pode ser estendido às tecnologias empregadas para os processos de pirólise.

Assim como a presença de hidrocarbonetos na fração volátil do resíduo do digestor remete ao seu uso como combustível, a predominância destes mesmos compostos no bio-óleo do lodo da ETE sugere o mesmo tipo de aplicação.^{19,121,138} Porém, a presença de oxigênio neste bio-óleo torna suas propriedades químicas bastante diferentes dos combustíveis comumente empregados. Por esse motivo, bio-óleos contendo compostos oxigenados possuem baixa densidade energética (poder calorífico), imiscibilidade com os combustíveis convencionais, e ainda uma baixa estabilidade.^{20,77} A estabilidade do bio-óleo foi discutida

em artigo de Zhang e colaboradores, onde se afirma que os precursores da polimerização do bio-óleo são grupos funcionais com radicais metóxi. A atmosfera inerte utilizada nesse trabalho (N₂) favorece a formação de radicais metóxi, ao contrário da atmosfera de CO e CO₂, a qual proporcionaria a formação de um bio-óleo mais estável, porém diminuiria a formação de fenóis e açúcares.¹¹⁸ Outra opção é o *upgrade* do bio-óleo através de desoxigenação, que pode ser feito por duas rotas: hidrotreamento e craqueamento catalítico.²⁰ Entretanto, estes métodos são caros e o produto final pode não ser competitivo com o combustível fóssil.¹³⁹ Dessa forma, é importante um conhecimento prévio da biomassa, bem como a sua devida relevância comercial, social e ambiental, de forma que se possa escolher o melhor processo de conversão da mesma, tornando o produto final econômica e ambientalmente competitivo.

A **Tabela VIII** apresenta apenas os componentes majoritários, cuja área percentual relativa foi superior a 1%, de forma a facilitar a comparação entre estes componentes presentes nos três bio-óleos. Percebe-se, por exemplo, que, embora os hidrocarbonetos sejam os componentes majoritários no bio-óleo do lodo (29 hidrocarbonetos, e área de 45,74%), este material apresenta um fenol (C1 fenol) com área percentual relativa majoritária (13,44%). Outro aspecto relevante, diz respeito ao siringol, que se constitui no composto majoritário dos bio-óleos da serragem e do resíduo do digestor (23,33% e 26,55%, respectivamente), sendo este um componente minoritário no bio-óleo do lodo (1,03%).

Tabela VIII: Identificação tentativa e semi-quantitativa por GC/qMS com coluna de 30 metros, dos compostos nos bio-óleos da serragem, resíduo do digestor e lodo, com contribuição de área relativa > 1%. Condições cromatográficas conforme **item 3.8**.

Compostos ^a	t _R	área % ^b		
		Serragem	Digestor	Lodo
pentanoamina	7,21	nd	nd	2,43
hc saturado	7,45	nd	nd	3,31
fenol	8,84	1,04	nd	7,92
C1 hidróxi ciclopentenona	10,66	nd	nd	1,01
C2 hidróxi ciclopentenona	11,48	nd	1,22	nd
C1 fenol	11,67	nd	2,15	2,09
C1 fenol	12,51	nd	nd	13,44
metóxifenol	12,62	7,1	3,31	nd
dodecanol	13,21	nd	nd	2,67
hc saturado	13,54	nd	nd	1,41

C3 ciclohexanona	14,53	nd	1,14	nd
nonanol	14,67	nd	1,1	nd
C2 fenol	14,91	nd	1,24	nd
C2 fenol	15,24	nd	nd	2,46
C2 fenol	15,94	nd	nd	4,77
C2 fenol	16,30	nd	nd	1,86
naftaleno	16,62	nd	nd	1,39
C1 metóxifenol	16,77	12,81	nd	nd
hc saturado	17,26	nd	nd	1,2
C4 benzeno	18,63	nd	nd	1,05
etóxifenol	19,20	nd	4,07	nd
C2 indeno	19,28	nd	nd	1,48
C1 indol	19,45	nd	nd	2,5
C2 metóxifenol	20,40	4,71	3,52	nd
indol	20,44	nd	nd	2,29
hc insaturado	20,51	nd	nd	8,49
hc saturado	20,79	nd	nd	3,32
C2 metóxifenol	21,07	2,41	nd	nd
C3 metóxifenol	22,10	nd	2,7	nd
dimetóxi fenol (siringol)	22,30	23,33	26,55	1,03
alil metóxifenol	22,48	4,1	nd	nd
C4 ciclohexanona	22,58	nd	nd	1,03
C1 indol	22,83	nd	nd	1,86
C1 indol	23,56	nd	nd	1,86
hc insaturado	23,88	nd	nd	3,55
hc saturado	24,14	nd	nd	2,3
C1 dimetóxifenol	24,68	nd	2,98	nd
alil metóxifenol	24,75	nd	3,99	nd
trimetóxi benzeno	25,37	16,69	nd	nd
alil metóxifenol	25,58	3,79	nd	nd
hc insaturado	27,06	nd	nd	1,38
C1 trimetóxi benzeno	27,08	5,84	10,67	nd
hc saturado	27,31	nd	nd	2,85
C3 indol	27,91	nd	nd	1,02
dimetóxi acetofenona	28,24	nd	5,94	nd
C1 dimetóxi benzaldeido	29,02	2,4	nd	nd
alil dimetóxifenol	29,33	nd	2,1	nd
ácido C5 hexadienoico	29,51	nd	2,76	nd
hc insaturado	30,08	nd	nd	1,48
hc saturado	30,30	nd	nd	1,79
alil dimetóxifenol	30,71	1,59	1,83	nd
alil dimetóxifenol	32,05	7,52	7,32	nd
hc insaturado	32,96	nd	nd	2,52
dimetóxi hidróxi acetofenona	33,01	nd	1,2	nd

hc saturado	33,15	nd	nd	1,05
trihidróxifenil pentanona	33,99	nd	2,79	nd
hc saturado	38,43	nd	nd	1,29
^b Porcentagem de área de compostos tent. ident.		81	93	75
Número total de picos detectados		38	54	68
Número total de picos tent. ident.		18	43	54
^b Porcentagem de número de picos tent. ident.		47	79	79
^c Número total de picos tent. ident. com área > 1%		13	20	33
^c Total de área >1% de compostos tent. ident.		93	88	90

DIGESTOR= designado para o resíduo do digestor; nd = não detectado ou < 1%

hc = hidrocarboneto

^a C_x = número de átomos de carbono na cadeia alquílica

^b Área % = $(A_i/\Sigma A_i) \times 100$, considerando somente os picos tentativamente identificados

^c > 1% = contribuição da área relativa maior que 1% do total da área cromatográfica

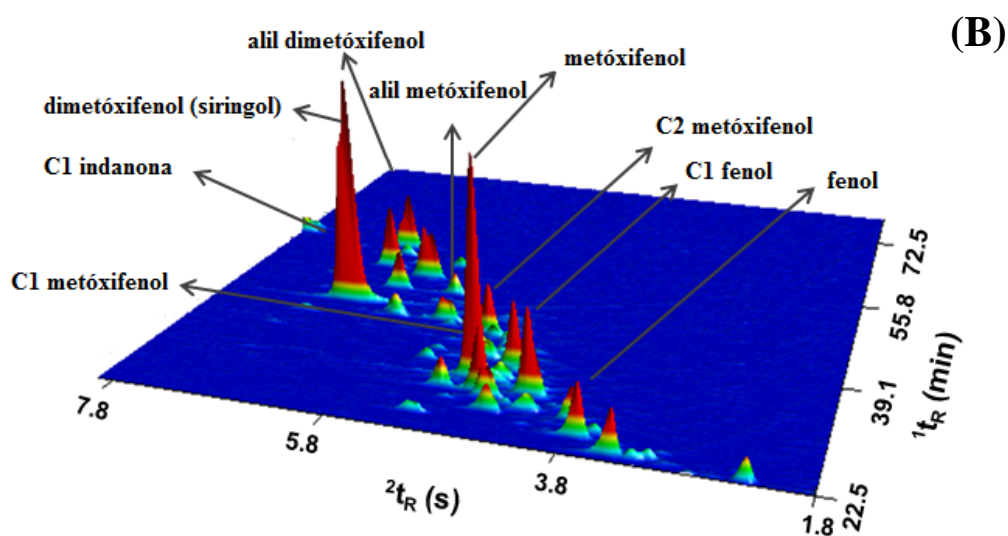
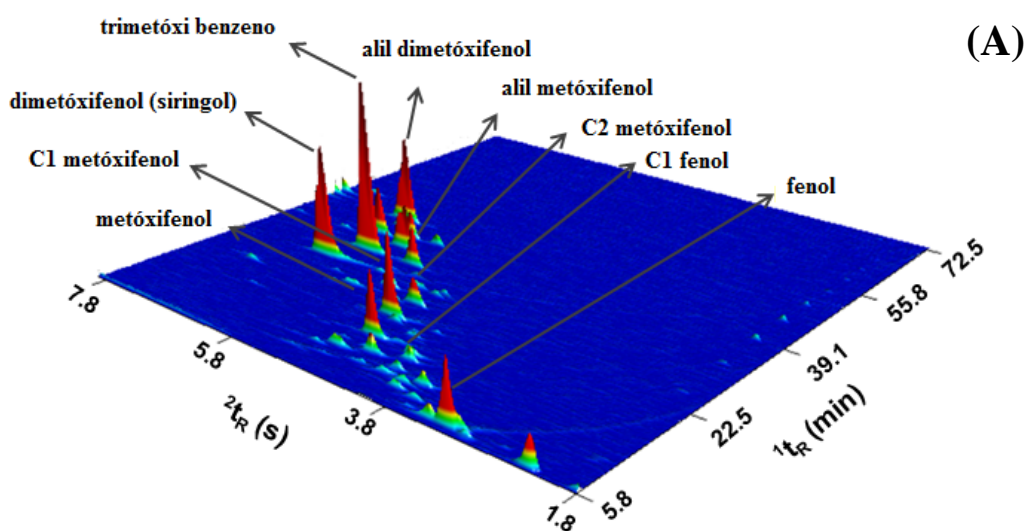
4.3.4. Caracterização dos bio-óleos de pirólise de resíduos de indústria de celulose por cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas.

As vantagens advindas da cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS) foram anteriormente abordadas no item 2.4.2. Marsman e colaboradores mencionaram as vantagens desta técnica para a análise de bio-óleos, visto que é uma boa alternativa para a melhoria da resolução cromatográfica, capacidade de pico e sensibilidade, entre outros aspectos.²⁸ Da mesma forma, outros autores também têm reportado a superioridade da GC×GC/TOFMS para análise de bio-óleos,^{23,24,27,30} bem como de outras matrizes complexas como fragrâncias, amostras petroquímicas, amostras de origem ambiental, forense, entre outras.^{21,25,26} Uma das vantagens observadas que merece destaque diz respeito à separação de componentes que anteriormente encontravam-se coeluídos na 1D-GC.

A fim de propiciar uma maior eficiência no processo de separação da GC×GC, algumas condições cromatográficas foram modificadas, dentre as quais, uma coluna de 50 m (a coluna utilizada anteriormente na 1D-GC foi de 30 m) e uma rampa de aquecimento mais suave [60 °C (0,2 min) – 3 °C/min – 310 °C (20 min)] foram empregadas. Trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa reportam a otimização das condições cromatográficas para

análises de outros tipos de bio-óleos e as condições neles empregadas foram levados em consideração, quando da escolha das condições cromatográficas a serem empregadas neste trabalho.²⁴

Os resultados das análises dos bio-óleos de serragem, resíduo do digestor e lodo da ETE são mostrados nos gráficos tridimensionais (3D) da **Figura 23**, juntamente com os picos cromatográficos dos principais componentes tentativamente identificados nos bio-óleos. A semelhança entre o perfil cromatográfico dos bio-óleos da serragem e do resíduo do digestor foi confirmada pelos resultados obtidos por GC×GC, enquanto o bio-óleo do lodo mostrou-se também aqui diferente dos demais bio-óleos e mais complexo.



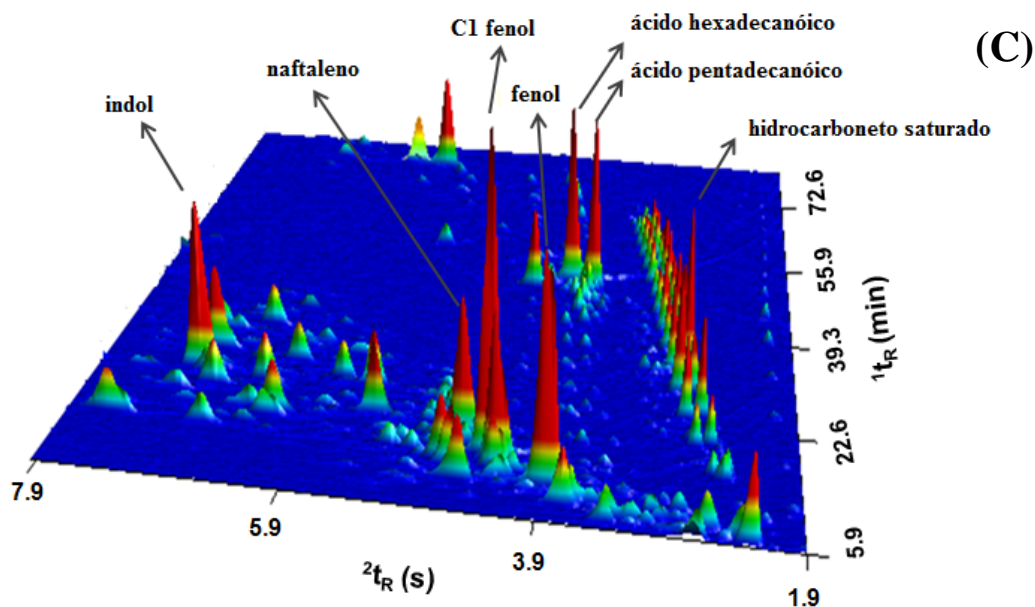


Figura 23: Diagramas 3D obtidos por GCxGC/TOFMS dos bio-óleos: **serragem (A)**, **resíduo do digestor (B)** e **lodo (C)**, nos quais alguns compostos majoritários apresentam-se como tentativamente identificados. Condições cromatográficas no **item 3.9**.

Verificando-se o diagrama 3D na **Figura 23 (B)**, observa-se que o siringol, composto majoritário no bio-óleo do resíduo do digestor (pico número 183, $^1t_R=26.23$ min, $^2t_R= 6.63$ s), para o qual já foram citadas aplicações, coelui com a cetona (C1 indanona, pico número 182, $^1t_R=26.23$ min, $^2t_R= 6.54$ s) em ambas as dimensões cromatográficas (**Tabela XII do Anexo**). Neste caso, a deconvolução espectral oferecida pelo software no GCxGC/TOFMS teve um importante papel para resolver esse problema analítico, como mostra a **Figura 24**. O software de deconvolução espectral promove a separação entre dois ou mais compostos de diferentes espectros de massa e mesmos tempos de retenção, assegurando uma razão de íons constante ao longo do pico cromatográfico.¹⁰⁷

Os compostos siringol e C1 indanona foram facilmente separados por deconvolução espectral por apresentarem espectros de massa distintos. A deconvolução espectral permitiu a separação dos espectros de massas de ambos os compostos, os quais se apresentaram semelhantes aos espectros de massas correspondentes a estes compostos, contidos na biblioteca NIST (similaridade de 944 para o siringol e 748 para a C1 indanona). A **Figura 24 (B)** mostra o espectro de massas do fenol (íon molecular 154) apresentando, também, o íon 139 em evidência, o que corresponde à fragmentação do íon molecular com a perda do íon CH_3^+ . O espectro de massas da cetona (íon molecular 146) mostra a fragmentação com a perda do íon HCO^+ (m/z 117), que pode ser visto na **Figura 24 (C)**.

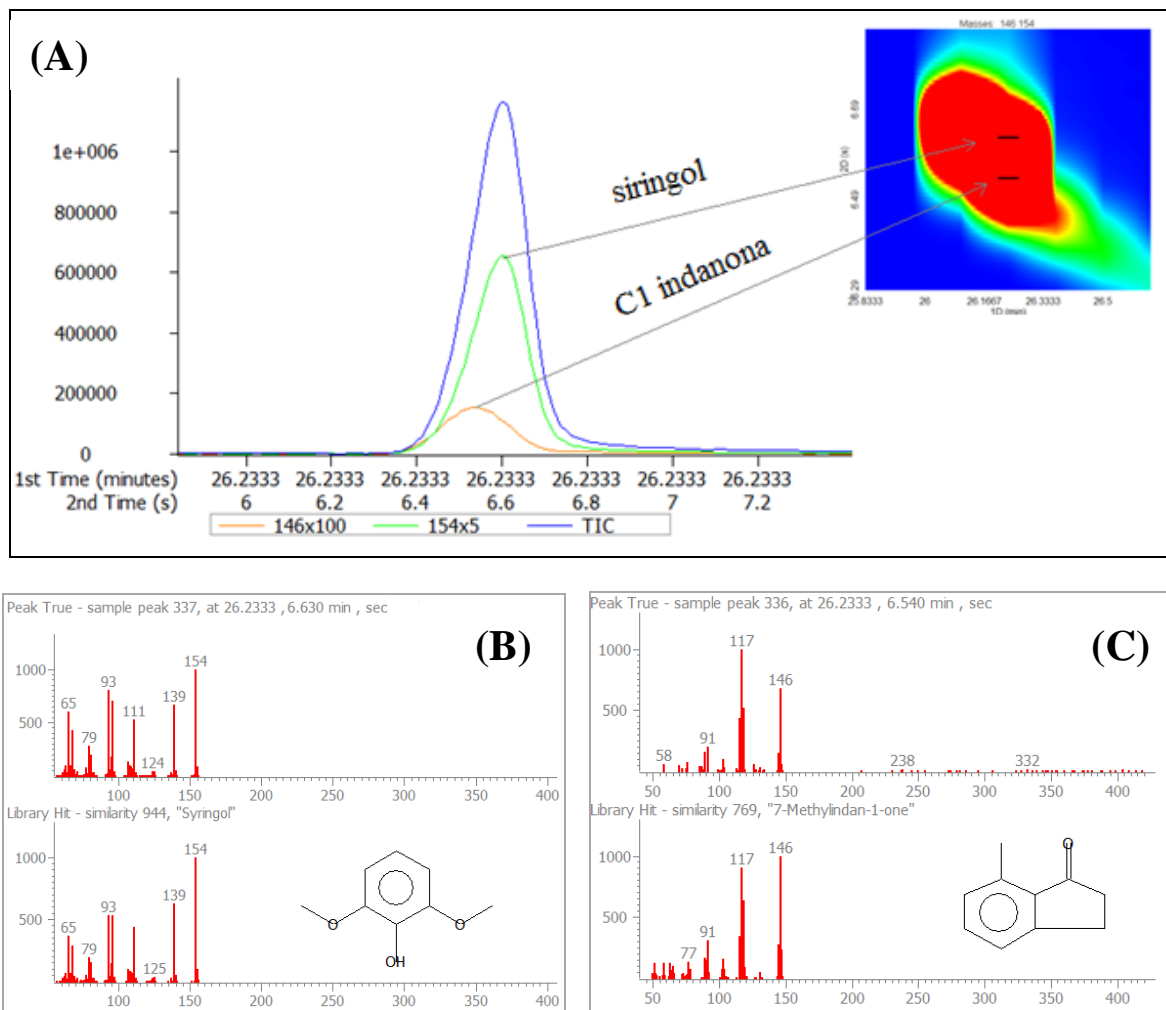


Figura 24: Deconvolução dos picos do siringol e C1 indanona que coeluem em ambas as dimensões cromatográficas ($^1t_R=26.23$ min). Picos modulados do siringol ($^2t_R= 6.63$ s, linha verde corresponde à corrente iônica devido ao íon 154) e C1 indanona ($^2t_R= 6.54$ s, linha laranja corresponde à corrente iônica devido ao íon 146) (A), e seus correspondentes espectros de massa obtidos e também fornecidos pela biblioteca NIST (B e C).

Considerando-se que o siringol poderia ser um composto de interesse industrial, o uso da 1D-GC/qMS poderia fornecer um resultado errôneo no caso de uma análise qualitativa e quantitativa desse composto e poderia também resultar em um espectro de massas de baixa qualidade devido à interferência da C1 indanona. GC×GC/TOFMS ou mesmo GC×GC-FID seriam uma boa opção no caso da utilização de uma coluna de caráter apolar, como a que foi empregada neste trabalho. Por outro lado, o emprego de uma fase estacionária diferente (polar, por exemplo) na 1D-GC poderia também ser uma opção para a separação desses compostos. Outros exemplos em que a deconvolução espectral de componentes parcialmente separados do bio-óleo do resíduo do digestor foi importante para a identificação tentativa dos mesmos, são apresentados na **Figura 25**, onde uma ampliação de sete regiões próximas entre

os picos de número 33 e 55 (**Tabela XII do Anexo**) pode ser observada. Situações semelhantes também ocorrem na separação cromatográfica dos bio-óleos de serragem e lodo.

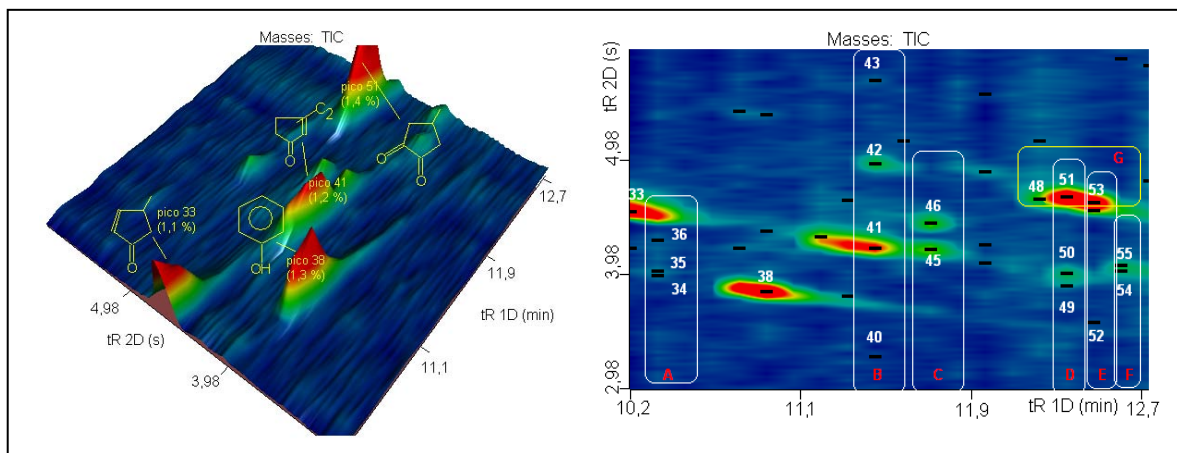


Figura 25: Ampliação da região entre os picos 33 e 55 do diagrama tridimensional e bidimensional do bio-óleo do resíduo do digestor, com a identificação tentativa de componentes que se encontram nestas sete áreas detalhadas nas **Figuras 25 (A), 25 (B), 25 (C), 25 (D) e 25 (E)**.

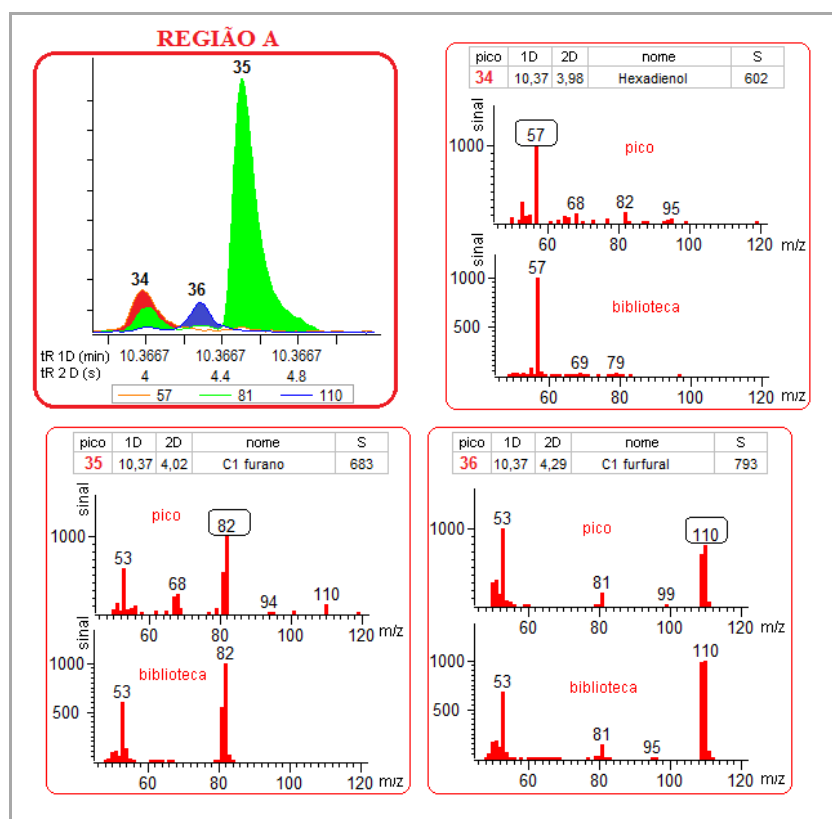


Figura 25 (A): Exemplo de separação e deconvolução espectral na região A entre os picos 34 e 36 do diagrama de cores do bio-óleo do resíduo do digestor para fins de identificação tentativa de componentes deste bio-óleo. Detalhe dos cromatogramas reconstruídos, da comparação entre os espectros de massas dos componentes desconhecidos com aqueles da biblioteca NIST de espectros de massas e dos diagramas de íon extraído com íons característicos escolhidos para cada composto identificado.

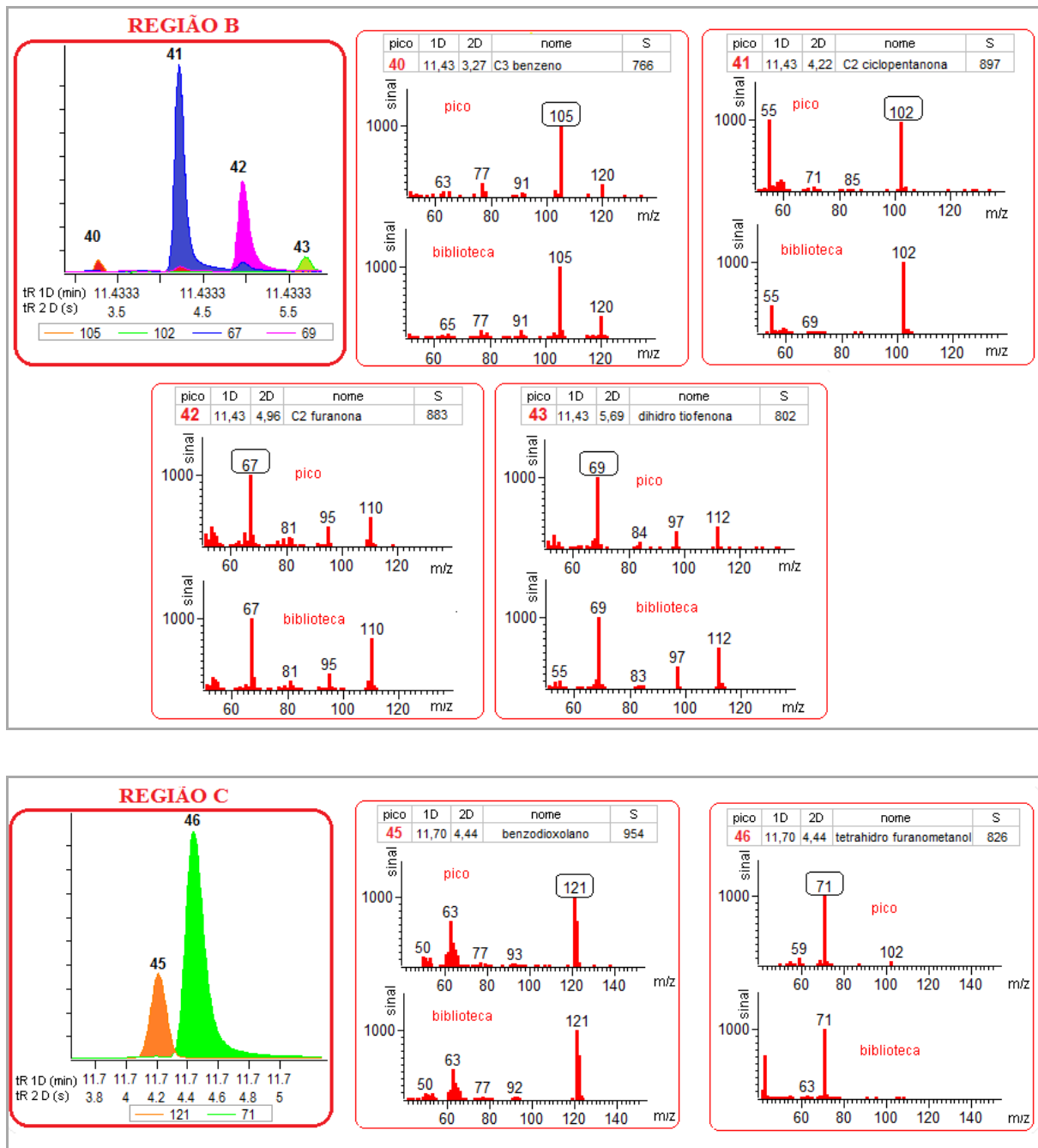


Figura 25 (B): Exemplo de separação e deconvolução espectral nas regiões **B** e **C** entre os picos 40 e 46 do diagrama de cores do bio-óleo do resíduo do digestor para fins de identificação tentativa de componentes deste bio-óleo. Detalhe dos cromatogramas reconstruídos, da comparação entre os espectros de massas dos componentes desconhecidos com aqueles da biblioteca NIST de espectros de massas e dos diagramas de íon extraído com íons característicos escolhidos para cada composto identificado.

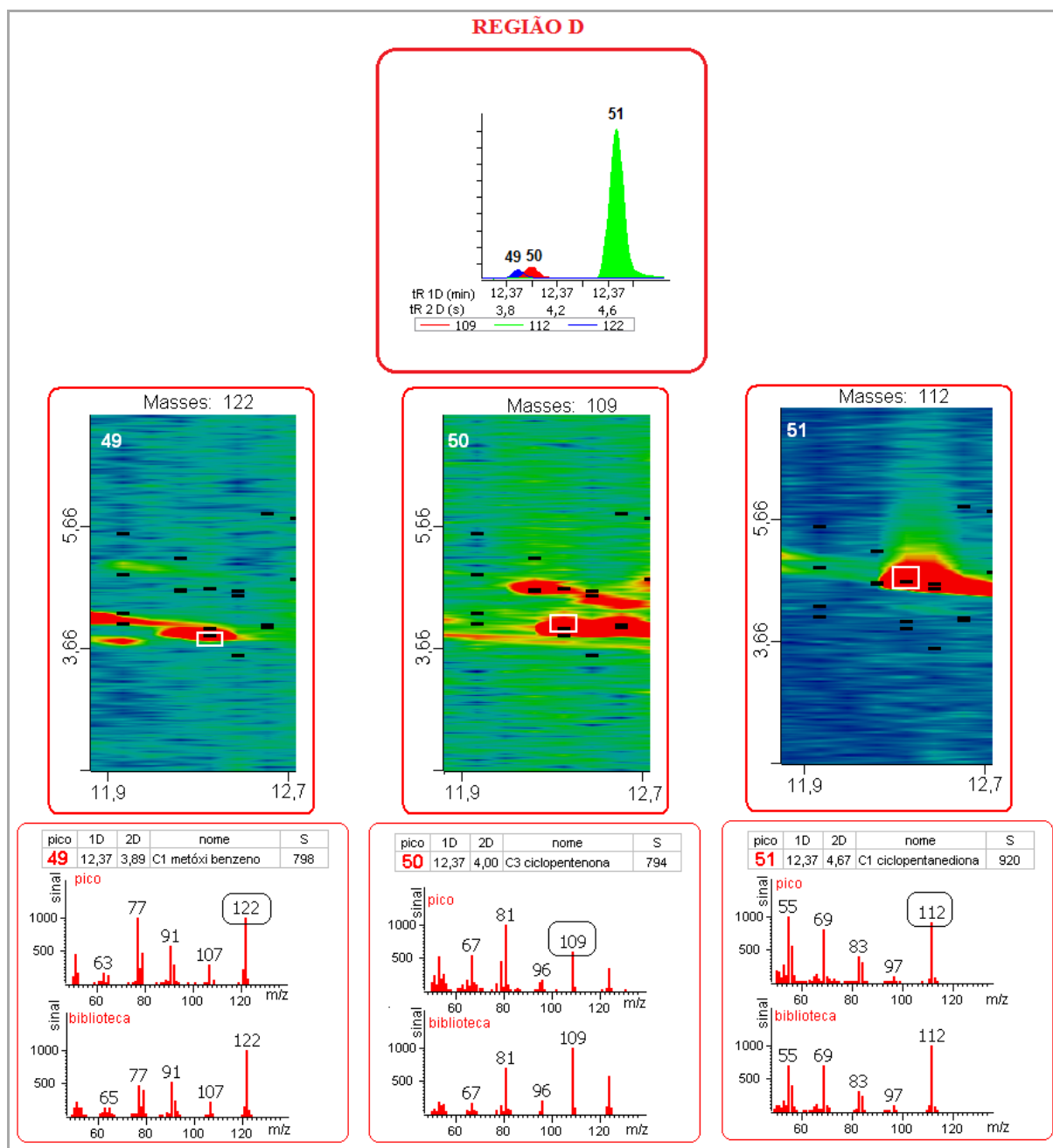


Figura 25(C): Exemplo de separação e deconvolução espectral na região **D** entre os picos 49 e 51 do diagrama de cores do bio-óleo do resíduo do digestor. Detalhe dos cromatogramas reconstituídos, da comparação entre os espectros de massas com aqueles da biblioteca NIST de espectro de massas e dos diagramas de íon extraído a partir de íons característicos de cada composto tentativamente identificado.

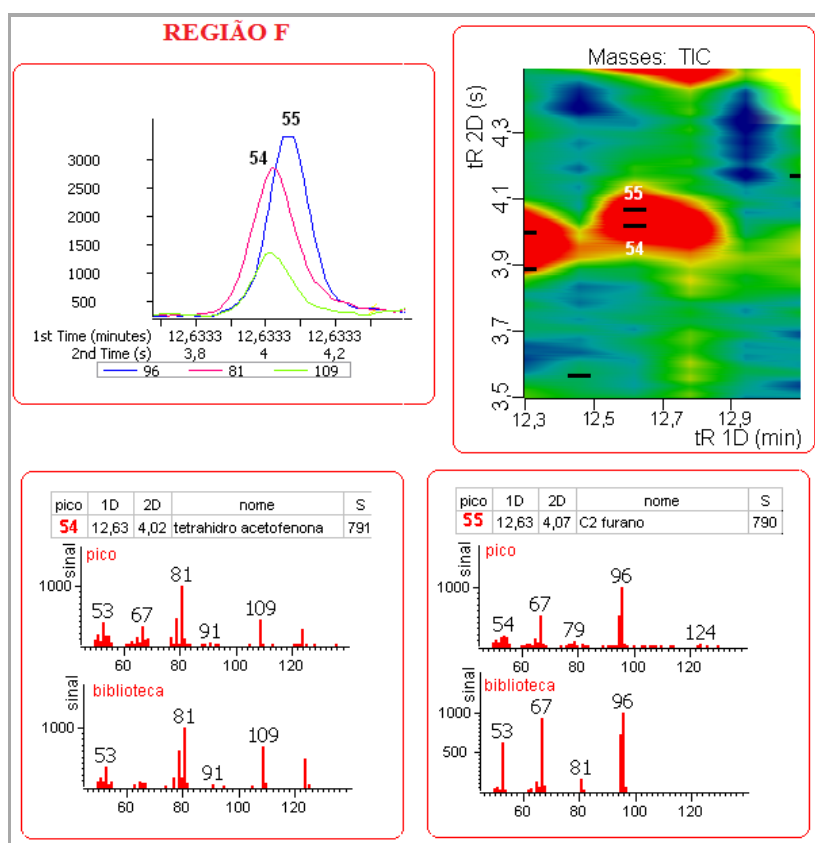
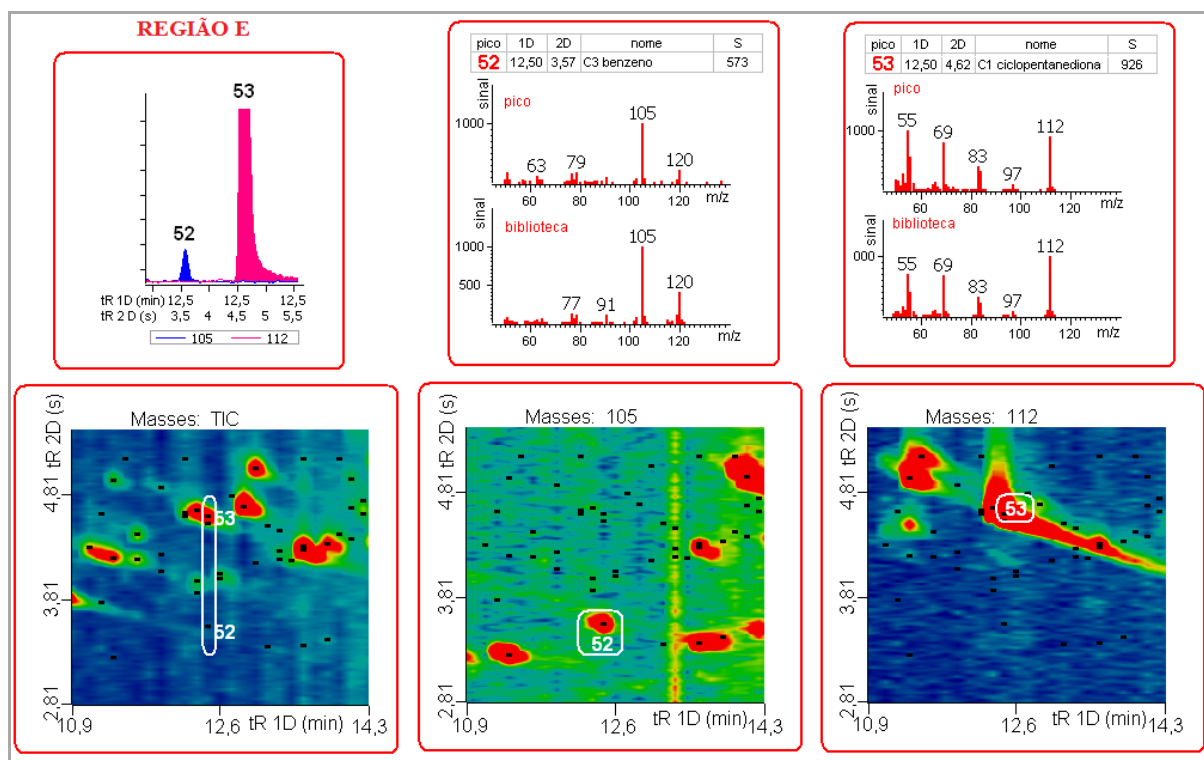


Figura 25(D): Exemplo de separação e deconvolução espectral nas regiões E e F entre os picos 52 e 55 do diagrama de cores do bio-óleo do resíduo do digestor. Detalhe dos cromatogramas reconstituídos, da comparação entre os espectros de massas com aqueles da biblioteca NIST de espectro de massas e dos diagramas de íon extraído a partir de íons característicos de cada composto tentativamente identificado.

Casos de separação de compostos através de deconvolução espectral podem ser observados nas regiões A (picos 34 e 35) da **Figura 25 (A)**, D (picos 49 e 50) da **Figura 25 (C)** e F (picos 54 e 55) da **Figura 25 (D)**, onde através dos cromatogramas obtidos dos íons selecionados se verifica claramente que eles se sobrepõem nas duas dimensões cromatográficas. Separação cromatográfica devido à seletividade da 2D pode ser observada na região A (pico número 36) da **Figura 25 (A)**, em todos os picos selecionados da região B da **Figura 25 (B)**, na região C (picos 45 e 46) da **Figura 25 (B)**, na região D (pico 51) da **Figura 25 (C)** e na região E (pico 52) da **Figura 25 (D)**.

A região G (**Figura 25 (E)**) apresenta um caso de coeluição parcial tanto na 1D , como na 2D , que se refere aos picos de número 48 ($^1t_R=12.23$ min, $^2t_R=4.65$ s), 51 ($^1t_R=12.37$ min, $^2t_R=4.67$ s) e 53 ($^1t_R=12.50$ min, $^2t_R=4.62$ s). Os picos cromatográficos 51 e 53 foram tentativamente identificados como isômeros da metil ciclopentanodiona e, tendo em vista a proximidade dos tempos de retenção, pode-se deduzir que aqui também a deconvolução espectral tem importância na separação e identificação destes componentes.

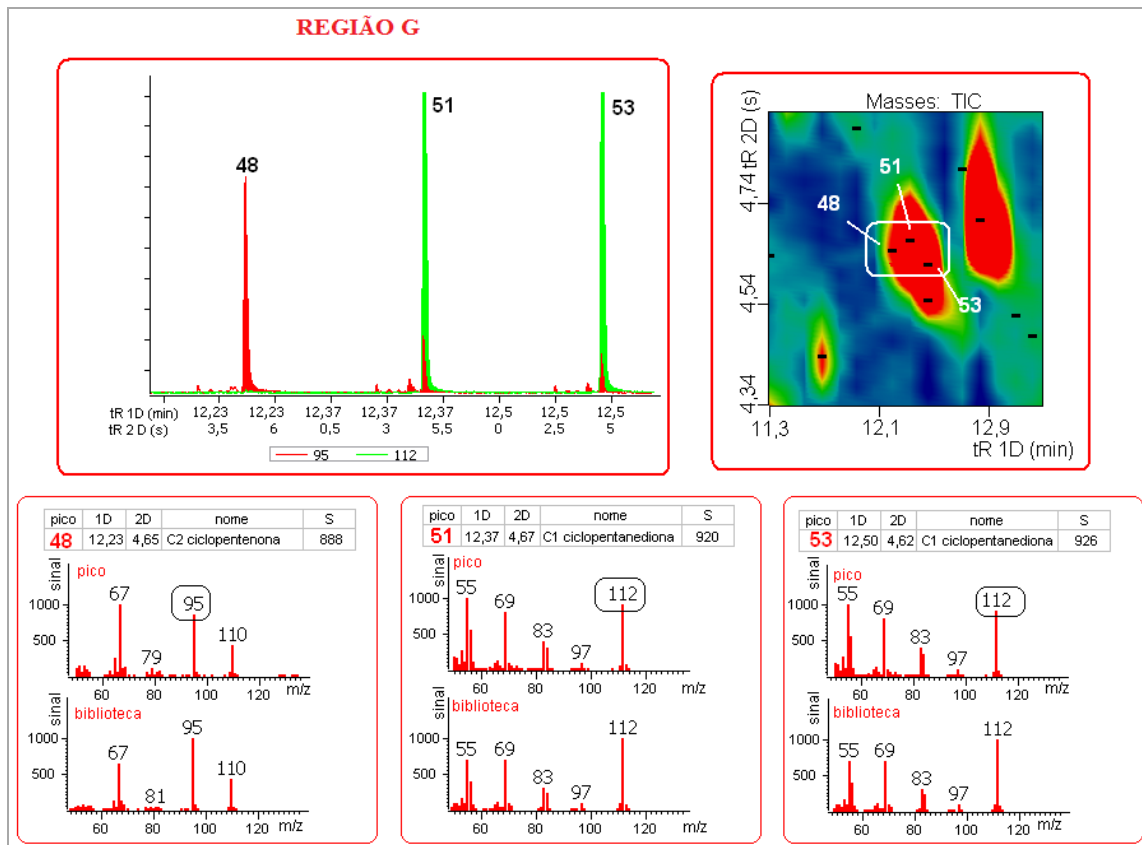


Figura 25(E): Exemplo de separação na região G envolvendo os picos 48, 51 e 53 do diagrama de cores do bio-óleo do resíduo do digestor. Detalhe do cromatograma reconstituído e da comparação entre os espectros de massas com os espectros da biblioteca NIST de espectros de massas para cada composto identificado.

4.3.5. Gráficos de dispersão para a classificação dos compostos em diferentes classes químicas

O uso de software ChromaTOF auxilia na verificação da distribuição organizada de compostos de diferentes classes químicas no espaço bidimensional (2D), como pode ser visto em artigos científicos, como por exemplo, os ésteres, aldeídos, cetonas, tióis, alcoóis, lactonas e ácidos nos voláteis do vinho Merlot¹⁴⁰, ou ainda compostos orgânicos sulfurados em amostras de petróleo.¹⁴¹ No entanto, se a complexidade da amostra é mais elevada e a capacidade de pico do sistema cromatográfico não é suficiente para proporcionar separação entre os componentes da amostra e sua distribuição em distintas regiões do cromatograma, os resultados obtidos por GC×GC e as ferramentas disponíveis de software podem não ser suficientes para proporcionar uma imagem clara da distribuição organizada dos compostos da mesma classe química. Nestes casos, pode ocorrer a sobreposição dos picos cromatográficos de diferentes grupamentos químicos na mesma região do espaço bidimensional, mesmo quando os íons característicos, específicos de certa classe química são extraídos.

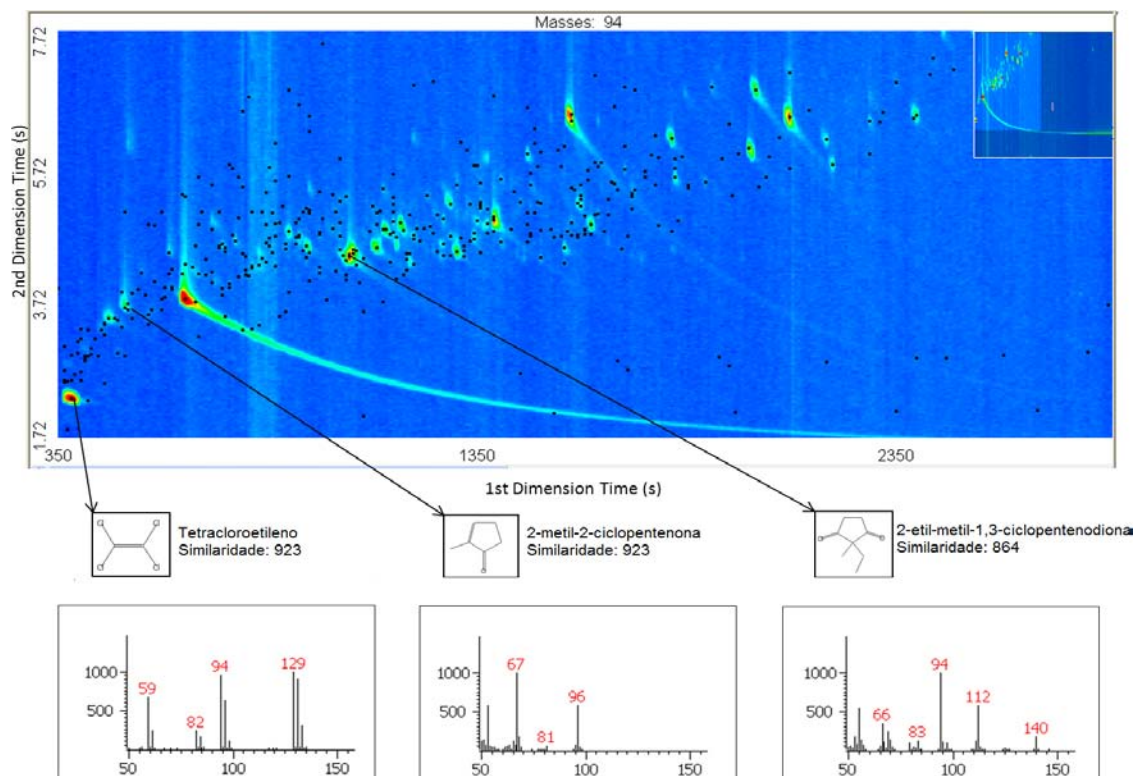


Figura 26: Cromatograma do íon extraído m/z 94, característico dos fenóis, do bio-óleo do resíduo do digestor. Parte inferior: espectro de massa e possível identificação de compostos não fenólicos eluídos na mesma região dos compostos fenólicos.

A **Figura 26** apresenta o diagrama de cores obtido para o bio-óleo do resíduo do digestor, levando-se em consideração o íon 94, característico dos fenóis. Na parte inferior da **Figura**, três espectros de massa são apresentados para os picos cromatográficos que correspondem a compostos que não são fenóis. Desta forma, estes compostos distribuem-se na mesma região de compostos fenólicos e apresentam o íon 94 em seus espectros de massa, mesmo sendo pertencentes a outras classes químicas. Sendo assim, foi empregada uma estratégia diferente para que se verificasse a eluição estruturada de compostos assemelhados no espaço de separação bidimensional, a qual emprega o software Excel e está descrita a seguir.

A análise dos espectros de massas de cada composto identificado nos três bio-óleos permitiu a classificação destes em diferentes grupos químicos. A área percentual e os tempos de retenção na primeira e segunda dimensão (1t_R e 2t_R) foram transferidos para uma planilha Excel, o que permitiu o cálculo da área percentual relativa de cada composto identificado. Esta planilha facilitou a elaboração de gráficos de dispersão para cada classe de compostos identificadas, os quais contribuíram muito para a confirmação ou não da classe química a qual o composto pertence e, portanto, auxiliou na investigação de sua identidade. Em outras palavras, quando um pico cromatográfico se apresentava muito distante de outros no plano do gráfico, este era classificado como um composto não determinado, já que não poderia ser enquadrado naquela classe química. Onze classes de compostos majoritários foram tentativamente identificadas nos três bio-óleos utilizando-se essa ferramenta: açúcares, ésteres, alcoóis, aldeídos, fenóis, cetonas, éteres, hidrocarbonetos, ácidos e compostos nitrogenados e sulfurados. Esse procedimento já foi utilizado por Moraes e colaboradores e mostrou-se útil para o tratamento de dados quando houve a coeluição de alguns compostos de diferentes classes químicas em determinadas regiões do espaço bidimensional.^{28,24} As **Figuras 27 (A)** e **28 (A)** apresentam algumas subclasses dentro da classe de fenóis no bio-óleo da serragem e resíduo do digestor, respectivamente, e a dificuldade de distingui-los, devido à coeluições que podem ser explicadas pelas propriedades de retenção semelhantes entre os compostos. Com a representação das subclasses, individualmente através dos gráficos de dispersão nas **Figuras 27 (B,C)** e **28 (B,C)**, tornou-se mais fácil de verificar a distribuição ordenada dos compostos em cada subclasse de fenóis.

As **Figuras 27 (B)** e **28 (B)** apresentam a distribuição ordenada do C0, C1, C2, C3 e C4 alquilfenóis para ambos os bio-óleos, onde x em Cx é o número de átomos de carbono na cadeia alquílica dos fenóis. As **Figuras 27 (C)** e **28 (C)** mostram a distribuição dos

dimetóxicfenóis localizados na parte superior do gráfico, devido a forte retenção em ambas as dimensões, em contraste com os metóxicfenóis, os quais estão localizados na base do gráfico, por apresentarem menor polaridade e peso molecular.

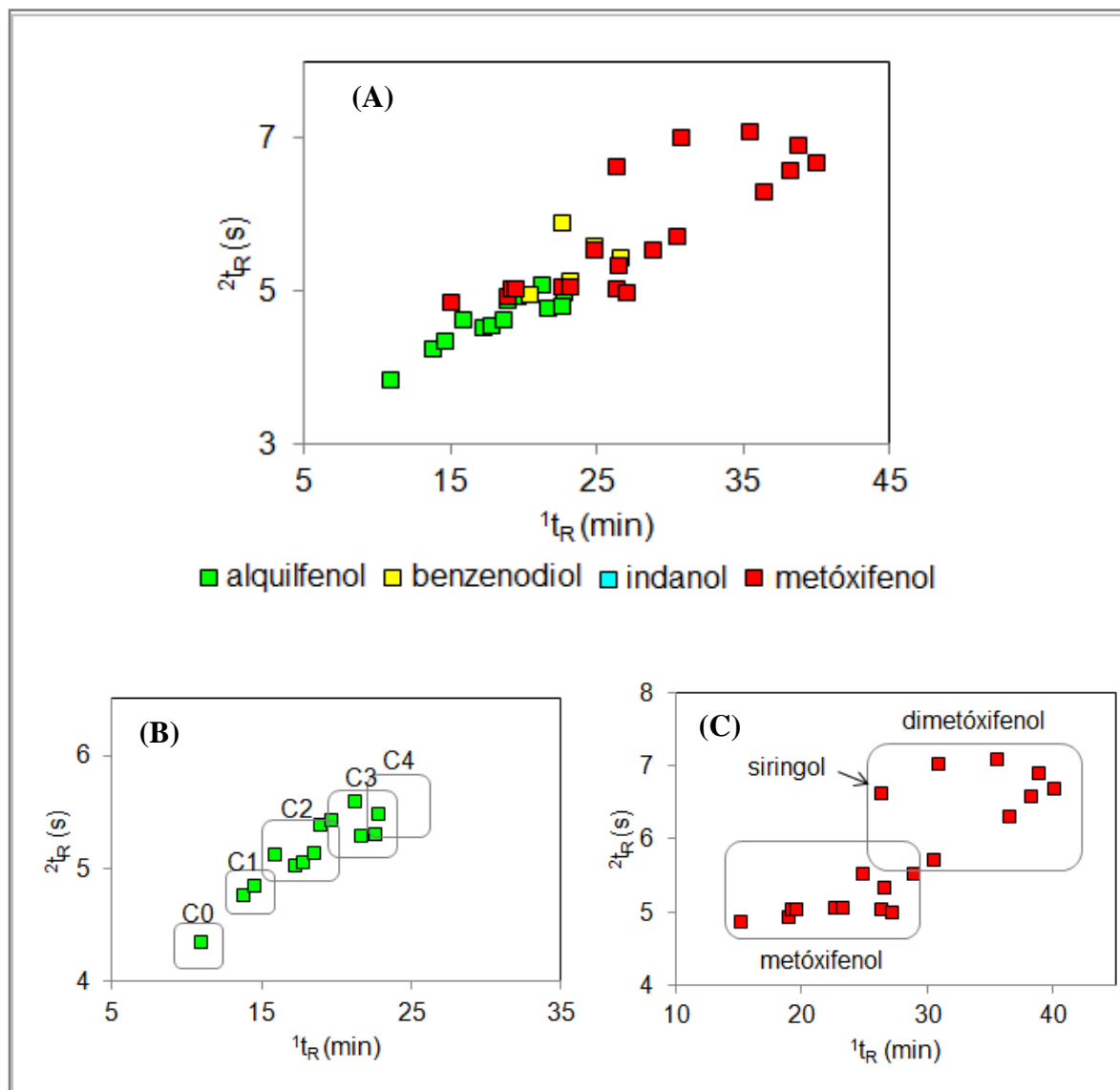


Figura 27: Gráficos de dispersão gerados a partir dos tempos de retenção obtidos por GC×GC/TOFMS para os fenóis identificados no **bio-óleo da serragem** e suas respectivas subclasses (A). Distribuição ordenada dos alquilfenóis do C0 ao C4, onde Cx corresponde ao número de átomos de carbonos na cadeia alquílica (B), e subclasse dos metóxicfenóis (C).

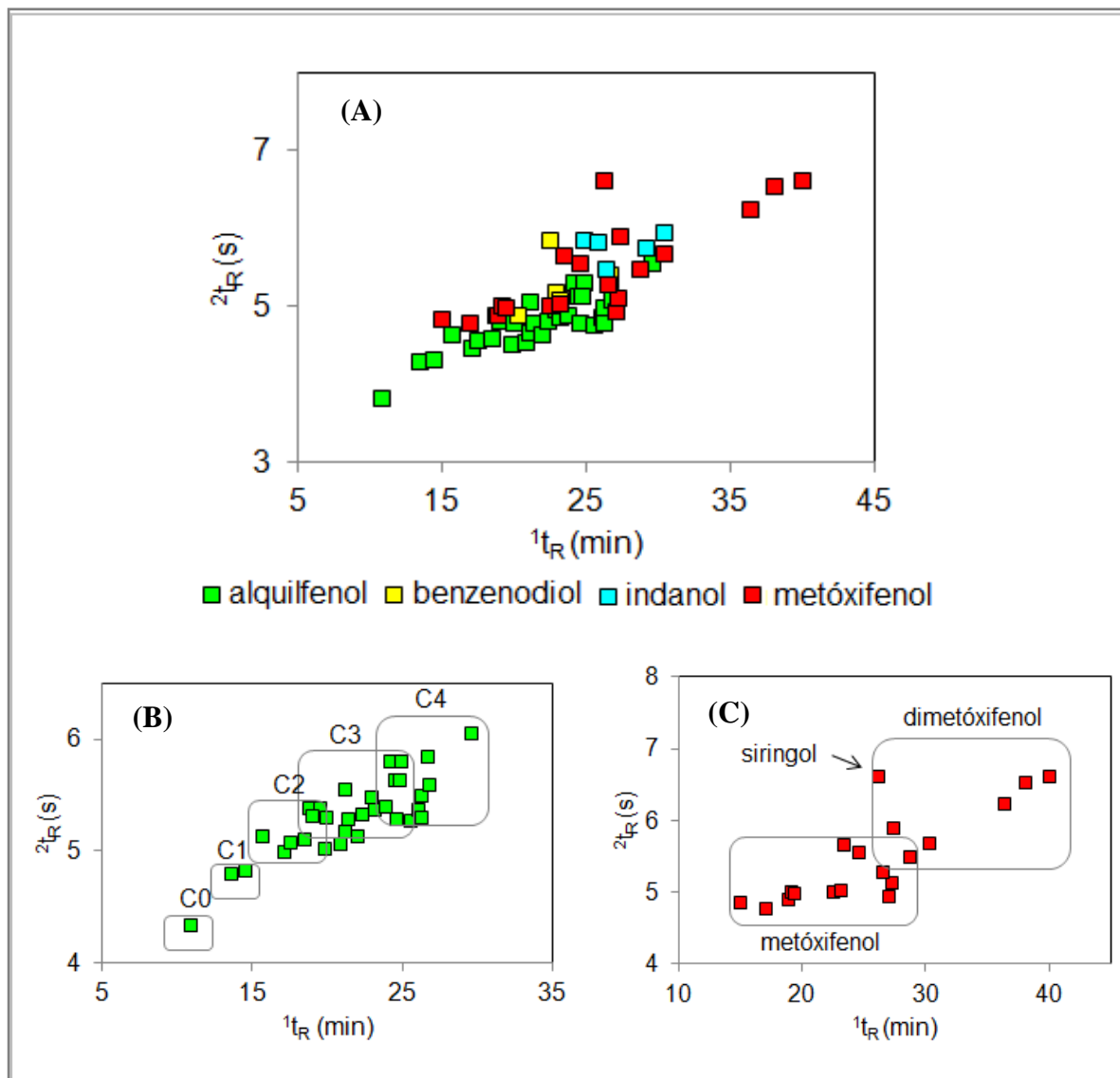


Figura 28: Gráficos de dispersão gerados a partir dos tempos de retenção obtidos por GC×GC/TOFMS para os fenóis identificados no **bio-óleo do resíduo do digestor** e suas respectivas subclasses (A). Distribuição ordenada dos alquilfenóis do C0 ao C4, onde Cx corresponde ao número de átomos de carbonos na cadeia alquílica (B), e subclasse dos metóxi-fenóis (C).

A classe de compostos dos hidrocarbonetos identificada no bio-óleo do lodo representa outro exemplo bem interessante de distribuição ordenada de compostos pertencentes à mesma subclasse [Figura 29 (A)]. Os hidrocarbonetos saturados [Figura 29 (B)], são menos retidos na 2D , pois são apolares e, conseqüentemente estão localizados na parte inferior do gráfico. Na Figura 29 (C) estão os hidrocarbonetos insaturados com uma e duas insaturações, e na Figura 29 (D) os hidrocarbonetos monoaromáticos identificados como indanos, indenos e alquil benzenos. Naftalenos e outros hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de maior massa molecular estão representados na Figura 29 (E).

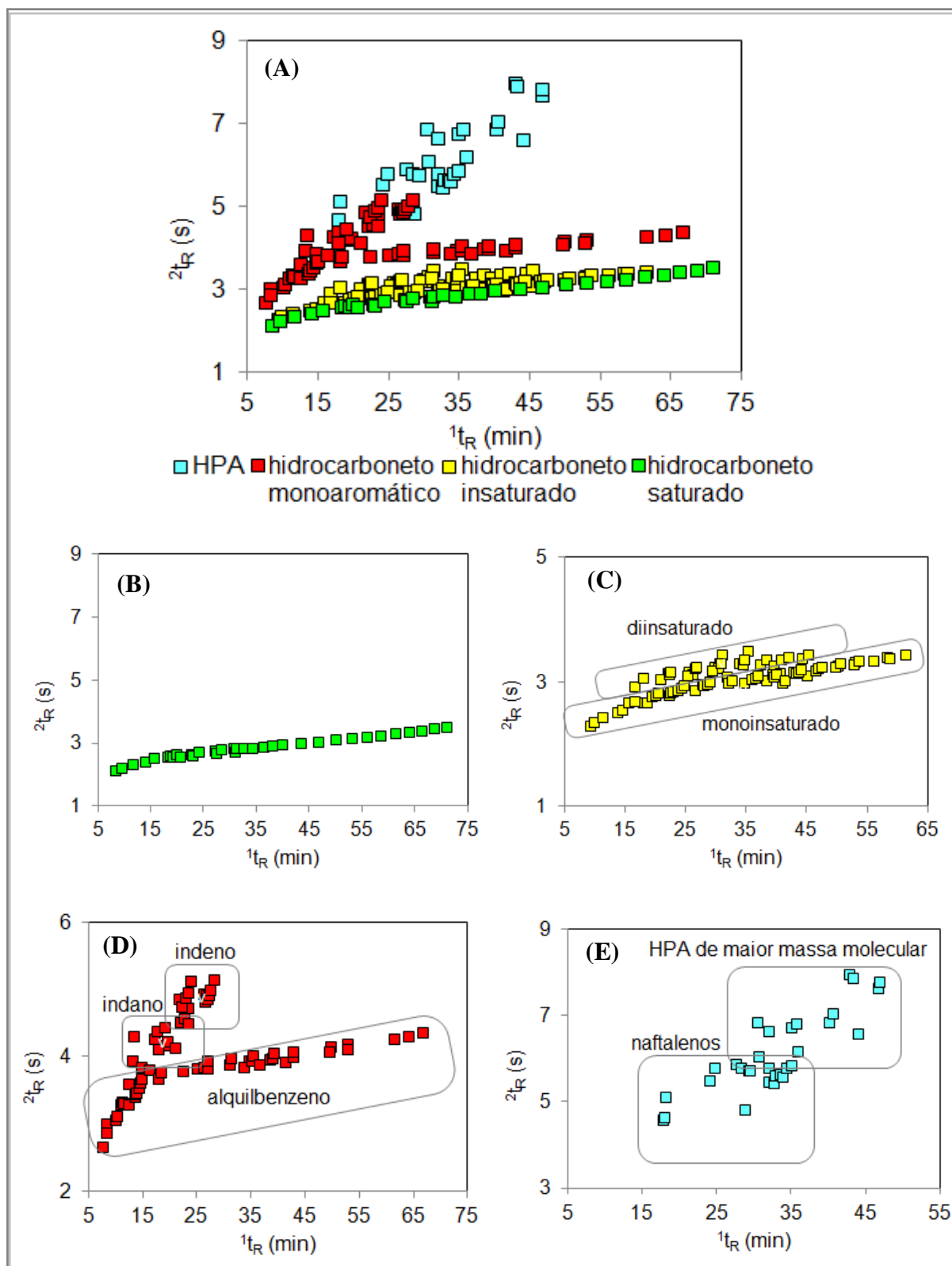


Figura 29: Gráficos de dispersão gerado a partir dos tempos de retenção obtidos por GC×GC/TOFMS para os hidrocarbonetos identificados no **bio-óleo do lodo** e suas respectivas subclasses (A). Distribuição ordenada dos hidrocarbonetos saturados (B), hidrocarbonetos insaturados (C), hidrocarbonetos monoaromático (D) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (E).

Em recente publicação, Sfetsas e colaboradores apresentam a dificuldade de classificar diferentes tipos de compostos, que apresentam semelhança estrutural em amostras complexas, como por exemplo, bio-óleo, quando GC×GC é utilizado. Primeiro classificaram os compostos em sete grupos e, após correções, duas classes foram adicionadas: fenóis e furanos, os quais foram inicialmente classificados como aldeídos e cetonas.²⁷ Dentro de algumas subclasses identificadas, também há a dificuldade para identificar alguns compostos, considerando-se que estes apresentam vários possíveis isômeros, como por exemplo, na classe dos fenóis, as subclasses dos dimetóxi fenóis e metóxi fenóis. A primeira subclasse apresenta dois isômeros, sendo um deles o 2,6 dimetóxi fenol (siringol) e a segunda apresenta três isômeros, sendo um deles o orto metóxi fenol (guaiacol). A **Figura 30** mostra a distribuição em isômeros majoritários no bio-óleo do resíduo do digestor, analisados por GC×GC/TOFMS.

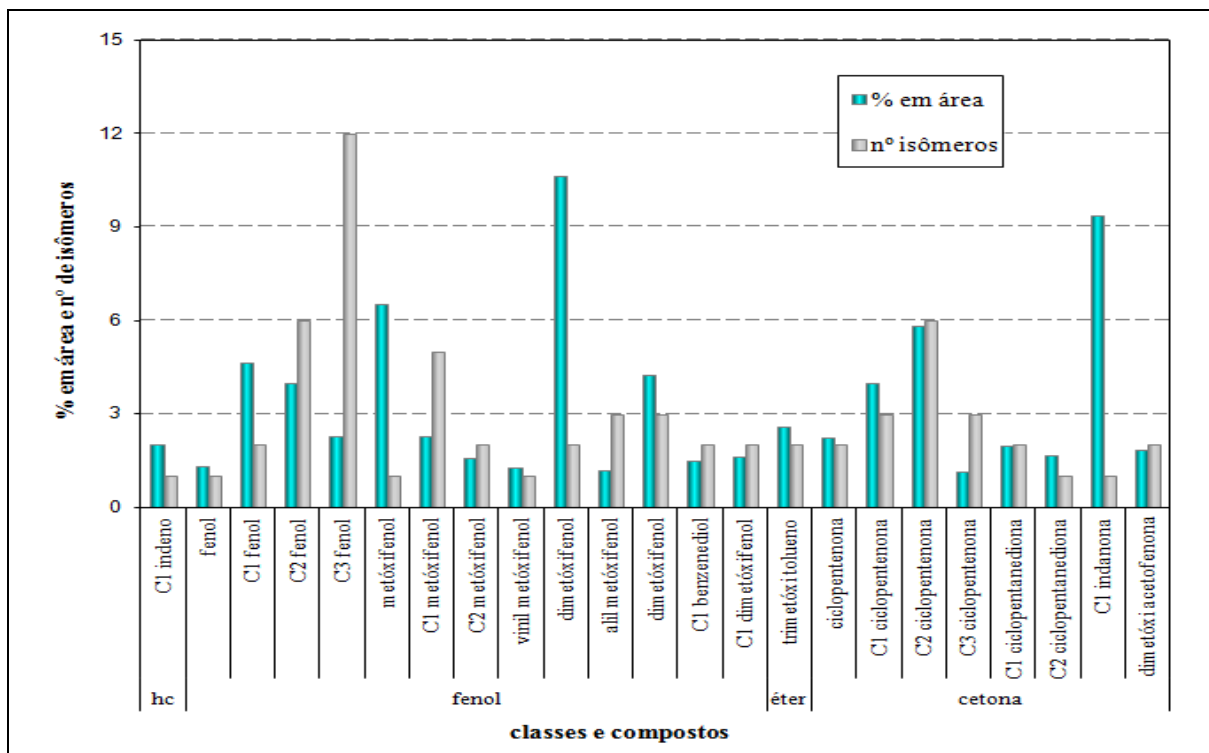


Figura 30: Percentual em área cromatográfica e número de compostos das classes e isômeros majoritários tentativamente identificados no **bio-óleo do resíduo do digestor** analisados por GC×GC/TOFMS.

O uso de gráficos de dispersão gerados a partir dos tempos de retenção da primeira e segunda dimensão obtidos por GC×GC é uma alternativa para uma melhor visualização dos compostos de diferentes classes. Mesmo sendo essa uma tarefa demorada, possibilita uma visão mais clara da distribuição dos compostos em diferentes subclasses. Também contribui

para uma melhor compreensão da identidade de cada um dos compostos presentes em uma mistura complexa.

4.3.6. Comparação dos resultados obtidos por GC×GC/TOFMS para os três bio-óleos.

O número de compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS nos bio-óleos da serragem, resíduo do digestor e lodo foram 146, 257 e 536, respectivamente. Estes números correspondem a 83%, 64% e 58% do número total de picos detectados no bio-óleo da serragem, resíduo do digestor e lodo, respectivamente. (**Tabela IX**). A **Tabela IX** também apresenta os compostos majoritários com contribuição percentual de área relativa > 1% em cada um dos três bio-óleos. As **Tabelas XI, XII e XIII** localizadas no **Anexo** apresentam a identificação tentativa de todos os compostos por GC×GC/TOFMS para os três bio-óleos.

Tabela IX: Identificação tentativa e semi-quantitativa por GC×GC/TOFMS dos compostos nos bio-óleos da serragem, resíduo do digestor e lodo, com contribuição de área relativa >1%. Condições cromatográficas conforme **item 3.9**.

Compostos ^a	tempo de retenção ^b		área % ^c		
	¹ D (min)	² D (s)	Serragem	Digestor	Lodo
ciclopentenona	6,77	3,41	1,35	2,15	nd
ácido pentanoico	6,63	2,40	nd	nd	1,07
furanometanol	7,17	3,10	3,02	nd	nd
C1 ciclopentenona (Isômero 1)	8,50	3,74	nd	2,49	nd
C1 ciclopentenona (Isômero 2)	10,23	4,57	nd	1,13	1,14
C1 furfural	10,37	4,30	1,00	nd	nd
fenol	10,84	3,88	1,18	1,33	2,16
C2 ciclopentenona (Isômero 1)	11,43	4,22	nd	1,22	nd
dibutil amina	11,43	4,94	1,17	nd	nd
C1 ciclopentanodiona (Isômero 1)	12,37	4,67	nd	1,41	nd
C1 ciclopentanodiona (Isômero 2)	12,50	4,64	1,36	nd	1,10
C2 ciclopentenona (Isômero 2)	12,90	4,73	nd	3,19	1,03
C2 ciclopentanodiona (Isômero 1)	13,57	4,33	nd	1,66	1,66
C1 fenol (Isômero 1)	13,61	4,30	nd	2,54	2,23
C2 anilina	13,70	4,24	nd	nd	1,99
C3 piridina (Isômero 1)	14,10	4,33	nd	nd	1,55
C1 fenol (Isômero 2)	14,50	4,35	1,00	2,09	5,36
C1 pirrolidinadiona	14,63	7,61	nd	nd	1,22

metóxi fenol	15,03	4,87	2,44	6,51	nd
C2 fenol (Isômero 1)	15,70	4,64	nd	1,04	nd
C2 fenol (Isômero 2)	17,57	4,58	nd	1,45	nd
dihidro naftaleno	17,70	4,61	nd	nd	1,71
C1 indeno	17,70	4,57	nd	2,00	nd
C2 fenol (Isômero 3)	18,44	4,65	nd	1,30	1,32
C1 metóxi fenol	19,43	5,03	3,94	1,24	nd
C2 fenol (Isômero 4)	19,57	4,91	1,09	1,24	nd
metóxi hidróxi benzaldeído	23,17	5,01	1,51	nd	nd
C2 metóxi fenol (Isômero 1)	23,17	5,06	1,12	1,53	nd
C1 benzenodiol	23,17	5,12	2,03	1,46	nd
indol	23,83	7,07	nd	nd	2,04
C2 metóxi fenol (Isômero 2)	24,70	5,55	1,08	1,28	nd
C1 indanona	26,23	6,54	nd	9,35	nd
dimetóxi fenol (siringol)	26,23	6,63	15,59	10,28	nd
C2 indol	27,70	7,03	nd	nd	1,71
trimetóxi benzene	30,23	6,33	10,68	1,29	nd
alil metóxi fenol (Isômero 1)	30,37	5,71	2,06	nd	nd
trimetóxi toluene	33,37	6,12	3,45	2,50	nd
dimetóxi acetofenona	34,90	6,62	2,69	1,84	nd
alil dimetóxi fenol (Isômero 1)	36,37	6,28	1,54	nd	nd
alil dimetóxi fenol (Isômero 2)	39,97	6,66	7,96	3,27	nd
ácido homosirínico	42,30	7,98	1,28	nd	nd
C1 hexadecanoato	47,57	3,79	nd	nd	1,41
ácido hexadecanoico	48,77	4,02	nd	nd	3,20
^b Porcentagem de área de compostos tent. ident.			97	91	81
Número total de picos detectados			176	404	927
Número total de picos tent. ident.			146	257	536
^b Porcentagem de número de picos tent. ident.			83	64	58
^c Número total de picos tent. ident. com área > 1%			22	26	17
^c Total de área >1% de compostos tent. ident.			71	67	32

DIGESTOR= designado para o resíduo do digestor; nd = não detectado ou < 1%

^a Cx = número de átomos de carbono na cadeia alquílica

^b Tempo de retenção: média do tempo de retenção nas três amostras com desvio padrão < 0,1 %

^c Área % = $(A_i/\Sigma A_i) \times 100$, considerando somente os picos tentativamente identificados

^d > 1% = contribuição da área relativa maior que 1% do total da área cromatográfica

Avaliando-se essa **Tabela IX**, observa-se que o número total de picos com área maior que 1% é bastante pequeno quando comparado ao total de picos identificados. Isso mostra a alta capacidade de pico e seletividade da técnica frente a compostos em nível de traço.

A presença de um número tão grande de picos minoritários evidencia de forma ainda mais clara a maior complexidade do bio-óleo do lodo da ETE, quando comparado aos outros bio-óleos estudados, utilizando-se a mesma técnica. No caso do bio-óleo do lodo, são poucos os picos com área maior que 1%, comparativamente aos outros dois bio-óleos.

A **Figura 31** mostra a área percentual das classes de compostos identificados no bio-óleo da serragem, resíduo do digestor e lodo. Assim como pela 1D-GC, os bio-óleos da serragem e resíduo do digestor apresentaram semelhanças, principalmente no total de área percentual de fenóis, sendo o siringol um dos compostos em maior quantidade em ambos os bio-óleos. As razões para estes fatos já foram abordadas no **item 4.3.3** com a caracterização dos bio-óleos por GC/qMS. Outros compostos que não foram identificados nos três bio-óleos, por 1D-GC/qMS, como por exemplo, alguns ésteres, açúcares e sulfurados, estão relacionados nas **Tabelas XI, XII e XIII**, e podem ser observados na **Figura 31**.

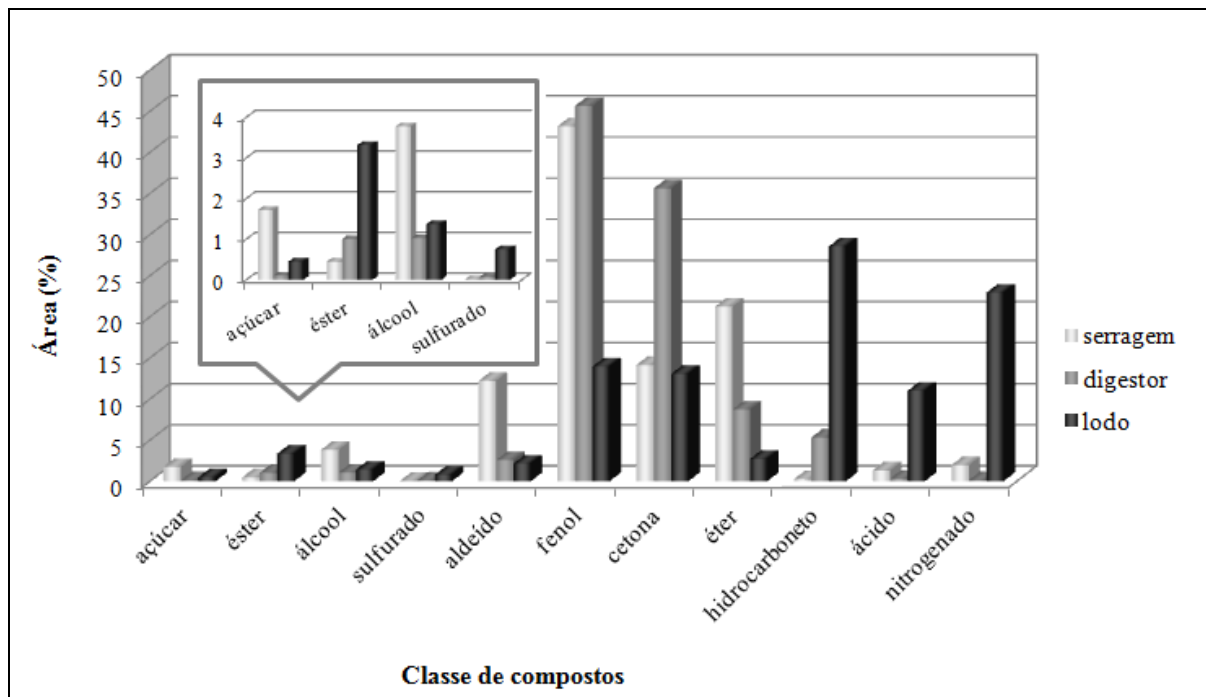


Figura 31: Distribuição das áreas percentuais das classes de compostos identificados por GCxGC/TOFMS nos três bio-óleos (serragem, resíduo do digestor e lodo).

Portanto, a GCxGC/TOFMS apresentou vantagens significativas relativamente aos resultados obtidos anteriormente por 1D-GC/qMS. Entretanto, o fato de terem sido empregadas colunas de diferentes tamanhos na 1D-GC/qMS (30 m, **item 3.8**) e na GCxGC/TOFMS (50 m, **item 3.9**) impossibilita uma melhor comparação entre os resultados obtidos. Tendo em vista que a coluna de 50 m empregada na GCxGC/TOFMS não estava

mais disponível para uso por problemas técnicos, foi empregada uma coluna de 60 m para realização de novas análises dos bio-óleos das três biomassas por 1D-GC/qMS. As demais condições cromatográficas empregadas para as análises por GC×GC/TOFMS (**item 3.9**) foram mantidas nas análises realizadas por 1D-GC/qMS realizadas com uma coluna capilar de 60 m. O fato de se ter empregado duas colunas cromatográficas que diferenciam por 10 m, implica também neste caso na impossibilidade de uma comparação estrita e direta entre os resultados obtidos por 1D-GC/qMS e por GC×GC/TOFMS, favorecendo-se a performance da 1D-GC/qMS, já que uma coluna mais longa, deve propiciar uma eficiência um pouco maior. Contudo, sabendo-se que a resolução é função da raiz quadrada do número de pratos teóricos, pode-se supor que esta vantagem de 10 m não resulte em variações de resolução tão significativas.¹¹² Apesar desta diferença do comprimento entre as duas colunas (1D da GC×GC e da 1D-GC) é possível tecer alguns comentários relativos ao desempenho de ambas as técnicas, tendo-se ciência de que existe esta distinção que favorece a performance da 1D-GC. Outro aspecto importante e, portanto, digno de nota, relacionado à tentativa de uso da 1D-GC com uma coluna de 60 m é que o custo da GC×GC ainda é proibitivo para as indústrias em geral. Desta forma, uma eficiência superior obtida através do aumento do número de pratos pode ser vantajosa para implementação da técnica de 1D-GC na indústria para controle de qualidade de bio-óleos de origem lignocelulósica. Adicionalmente, a comparação indireta entre os resultados obtidos pela 1D-GC e aqueles adquiridos pela GC×GC podem indicar se a 1D-GC poderá ser suficiente para o desafio analítico relativo à elucidação da composição de bio-óleos.

4.3.7. Caracterização dos bio-óleos de serragem, resíduo do digestor e lodo de ETE por cromatografia monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas e coluna capilar OV-5 de 60 m.

O emprego de uma coluna de 60 m para a caracterização dos bio-óleos por 1D-GC/qMS, nas mesmas condições cromatográficas empregadas na GC×GC/TOFMS, possibilitou constatar que o número de picos com área percentual >1% foi equivalente para as duas técnicas (1D-GC e GC×GC) no que diz respeito aos bio-óleos da serragem (23 picos em 1D-GC e 22 em GC×GC) e do resíduo do digestor (26 picos em ambas as técnicas). Estes resultados estão apresentados ao final das **Tabelas IX e X**. Considerando-se as diferenças nos

comprimentos das colunas e também os diferentes hardwares e softwares dos equipamentos empregados para as análises 1D e 2D, não é possível uma comparação direta, entretanto, algumas considerações genéricas sobre as diferenças encontradas em termos de número de picos cromatográficos e área percentual dos mesmos podem ser de interesse. Somando-se a área dos compostos tentativamente identificados com área percentual relativa maior que 1%, observa-se uma diferença significativa entre as duas técnicas. Por exemplo, no bio-óleo da serragem, esse somatório resultou em 93% por GC/MS com a coluna de 60 m, e 71% por GC×GC. Da mesma forma, no bio-óleo do resíduo do digestor, esse somatório resultou em 86% por GC/MS e 67% por GC×GC. Estas diferenças de 22% no caso do bio-óleo da serragem e de 19% no caso do bio-óleo do resíduo do digestor dizem respeito ao somatório de área de componentes, cuja área percentual relativa é menor do que 1%, os quais puderam ser separados apenas por GC×GC. Estes resultados demonstram a maior seletividade e capacidade de pico da GC×GC frente à 1D-GC para este tipo específico de matriz.

No que diz respeito ao bio-óleo do lodo, a diferença observada para o somatório das áreas cromatográficas dos componentes cujas áreas percentuais relativas foram maiores do que 1% foi ainda maior (52%) quando se comparou os resultados obtidos por 1D-GC com a coluna de 60 m (84%) e por GC×GC (32%). Esta diferença se refletiu também no número de compostos tentativamente identificados através das duas técnicas, cuja área percentual relativa foi maior do que 1%: 34 para 1D-GC com a coluna de 60 m e 17 para GC×GC. Neste caso, vários componentes majoritários no cromatograma de 1D-GC foram posteriormente separados por GC×GC em um número maior de compostos minoritários, cuja área foi inferior a 1%. Sendo assim, o número de componentes minoritários (< 1% de área percentual relativa) tentativamente identificados por GC×GC foi de 519, ao passo que na 1D-GC de 60 m, este número foi de 26. Estes resultados reforçam o fato de que apenas a GC×GC apresenta capacidade de pico e seletividade suficientes para uma investigação detalhada da complexidade do bio-óleo do lodo.¹⁴² Para ilustrar o que ocorre nos cromatogramas de 1D-GC com coluna de 60 m e de GC×GC, pode-se observar os picos números 10 (fenol de $t_R = 9,70$ min) e 11 (benzonitrila de $t_R = 9,95$ min.) tentativamente identificados por 1D-GC (**Tabela XVI do Anexo e Figura 32 (A)**), os quais coeluem com outros compostos que puderam ser separados por GC×GC, conforme **Tabela XIII do Anexo e Figura 32 (B)**: picos 47 ao 59.

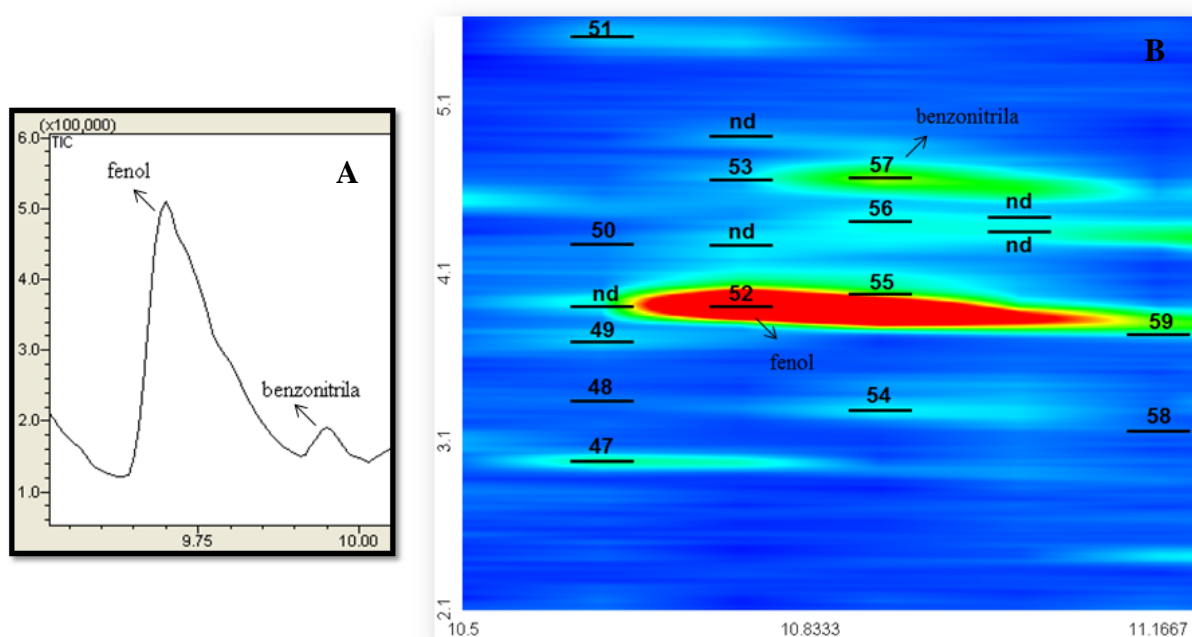


Figura 32: Ampliação de parte dos cromatogramas do bio-óleo do lodo: **(A)** correspondente ao cromatograma obtido por 1D-GC/qMS com coluna de 60 m. Os picos cromatográficos de $t_R = 9,70$ min e $t_R = 9,95$ min foram tentativamente identificados como fenol e benzonitrila, respectivamente e **(B)** correspondente ao diagrama de cores obtido por GCxGC/TOFMS com a coluna de 50 m. Os picos cromatográficos tentativamente identificados como fenol ($^1t_R = 10,77$ min; $^2t_R = 3,91$ s) e benzonitrila ($^1t_R = 10,90$ min; $^2t_R = 4,67$ s), e outros picos (números 47 a 59 da Tabela XIII do Anexo), que coeluíram em 1D-GC/qMS podem ser visualizados. Condições cromatográficas conforme **item 3.8.** e **3.9.**, respectivamente.

Dessa forma, comparando-se os resultados de 1D-GC de uma coluna de 60 m com aqueles da GCxGC (1D de 50 m), para os três bio-óleos, verifica-se que houve uma contribuição significativa da seletividade adicional da segunda dimensão da GCxGC, cuja polaridade possibilitou melhor separação cromatográfica e, portanto, um conhecimento mais amplo dos componentes minoritários tentativamente identificados destas amostras, cuja presença não foi verificada em 1D-GC/qMS.

Tabela X: Identificação tentativa e semi-quantitativa por GC/qMS com coluna de 60 metros, dos compostos nos bio-óleos da serragem, resíduo do digestor e lodo, com contribuição de área relativa $> 1\%$. Condições cromatográficas conforme **item 3.8.**

Compostos ^a	t_R	área % ^b		
		Serragem	Digestor	Lodo
furanona	8,02	3,66	nd	nd
hidróxi ciclopentenona	8,18	4,35	nd	nd

C1 ciclopentenona	7,81	nd	3,12	3,01
dihidro furanona	8,01	nd	2,43	nd
C2 pentano	8,31	nd	nd	1,69
C2 butanona	9,19	2,03	nd	nd
C1 furancarboxaldeído	9,29	4,73	nd	nd
C1 ciclopentenona	9,48	nd	2,38	3,30
fenol	9,69	1,93	2,79	10,08
C1 furanona	9,80	1,73	nd	nd
benzoniitrila	9,95	nd	nd	1,33
undecanona	10,07	nd	nd	1,07
C5 oxazolidine	10,37	2,22	nd	nd
C2 ciclopentenona	10,39	nd	1,06	nd
C2 dihidro furanona	10,51	nd	nd	1,03
C1 hidróxi ciclopentenona	11,33	3,74	nd	2,38
C1 ciclopentanodiona	11,33	nd	3,25	nd
C2 ciclopentenona	11,84	nd	2,60	1,51
dioxolano	11,95	1,41	nd	nd
C1 fenol	12,26	1,06	3,74	3,66
C2 hidróxi ciclopentenona	12,36	nd	1,59	1,12
C1 fenol	13,07	2,04	5,08	11,27
etil ciclopentenona	13,31	nd	nd	1,11
metóxifenol	13,67	8,82	12,80	nd
C1 pirrolidinediona	13,78	nd	nd	3,50
C2 fenol	14,33	nd	1,09	nd
C2 hidróxi ciclopentenona	14,92	nd	1,34	nd
benzil nitrila	15,77	nd	nd	1,08
C2 fenol	16,07	nd	2,65	nd
C1 propenil benzeno	16,12	nd	nd	4,22
C2 fenol	16,12	nd	2,76	nd
C2 fenol	16,97	nd	1,95	1,08
C1 metóxifenol	17,42	nd	1,02	nd
naftaleno	17,61	nd	nd	1,55
hc insaturado	17,95	nd	nd	1,59
C2 fenol	18,04	nd	nd	1,79
C1 metóxifenol	18,05	8,21	2,46	nd
hc saturado	18,32	nd	nd	1,15
C2 metóxifenol	21,89	3,04	2,85	nd
hc insaturado	22,43	nd	nd	1,63
indol	22,52	nd	nd	5,34
hc saturado	22,79	nd	nd	2,15
vinil metóxifenol	23,44	2,13	3,26	nd
dimetóxifenol (siringol)	25,10	14,35	13,38	nd
alil metóxifenol	25,39	2,53	nd	nd
C1 indol	26,61	nd	nd	1,87

hc insaturado	26,86	nd	nd	2,69
hc saturado	27,21	nd	nd	1,60
trimetóxi benzeno	29,28	10,18	1,68	nd
alil metóxi fenol	29,38	5,05	1,06	nd
heptadecenal	31,15	nd	nd	1,49
hc saturado	31,48	nd	nd	1,98
hidróxi metóxi fenil etanona	32,64	3,91	4,01	nd
dimetóxi acetofenona	34,21	nd	2,23	nd
C1 dimetóxi benzaldeído	34,21	1,53	nd	nd
hc insaturado	35,25	nd	nd	1,24
hc saturado	35,55	nd	nd	1,05
alil dimetóxi fenol	35,75	1,03	nd	nd
alil dimetóxi fenol	39,54	2,89	2,94	nd
hc saturado	43,11	nd	nd	1,10
nonadecanonitrila	46,62	nd	nd	1,98
C1 ácido hexadecanoico	47,52	nd	nd	1,78
^b Porcentagem de área de compostos tent. ident.		95	95	85
Número total de picos detectados		47	64	74
Número total de picos tent. ident.		37	53	60
^b Porcentagem de número de picos tent. ident.		79	83	81
^c Número total de picos tent. ident. com área > 1%		23	26	34
^c Total de área >1% de compostos tent. ident.		93	86	84

DIGESTOR= designado para o resíduo do digestor; nd = não detectado ou < 1%

hc = hidrocarboneto

^a Cx = número de átomos de carbono na cadeia alquílica

^b Área % = $(A_i/\sum A_i) \times 100$, considerando somente os picos tentativamente identificados

^c > 1% = contribuição da área relativa maior que 1% do total da área cromatográfica

A avaliação de todos os dados obtidos por 1D-GC/qMS (não apenas aqueles relativos aos componentes cuja área percentual relativa foi >1%) com uma coluna de 60 metros e mesmas condições utilizadas por GC×GC/TOFMS nos bio-óleos da serragem, resíduo do digestor e lodo mostrou que o número de compostos tentativamente identificados foi de 37, 53 e 60, respectivamente, conforme **Tabela X**. Estes mesmos bio-óleos apresentaram 146, 257 e 536 compostos, respectivamente, que foram mostrados anteriormente na **Tabela IX**, resultados referentes às análises com GC×GC/TOFMS. As tabelas completas dos compostos identificados tentativamente por 1D-GC/qMS, utilizando-se uma coluna de 60 m e mesmas condições cromatográficas otimizadas por GC×GC estão no **Anexo (Tabelas XIV a XVI)**.

Comparando-se a mesma técnica de 1D-GC/qMS com colunas e condições cromatográficas diferentes verificou-se uma melhor separação de picos cromatográficos,

utilizando-se a coluna de 60 metros nas mesmas condições cromatográficas otimizadas por GC×GC, dados pelo número de picos detectados e identificados (**Figura 33**). Entretanto, mesmo com a otimização das condições da 1D-GC, as coeluições foram inevitáveis, quando da utilização dessa coluna de fase estacionária apolar. Não foi possível separar o composto C1 indanona do siringol, que é majoritário, no bio-óleo do resíduo do digestor. Contudo, o emprego de uma fase estacionária polar na 1D-GC poderia, eventualmente, ser uma opção para a separação desses compostos.

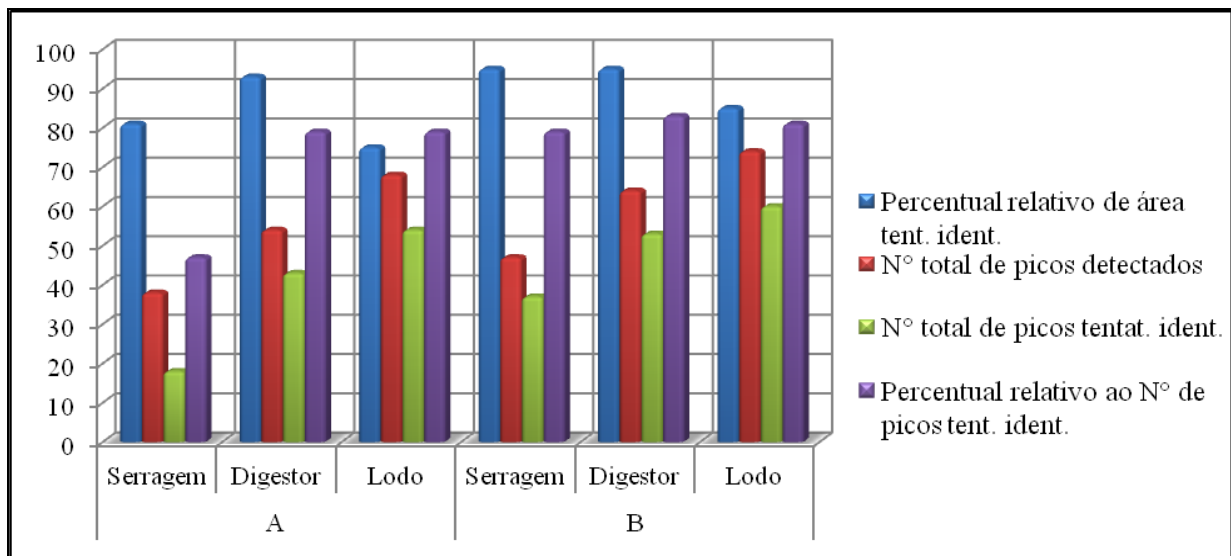


Figura 33: Comparação percentual de área e número de picos detectados e identificados tentativamente nos três bio-óleos por GC/qMS utilizando condições cromatográficas diferentes: **(A)** (coluna OV-5 de 30 m e rampa de aquecimento 50 °C (2 min) – 4 °C/min – 280 °C (3 min)) e **(B)** (coluna OV-5 de 60 m e rampa de aquecimento 60 °C (0,2 min) – 3 °C/min – 310 °C (20 min)).

5. RESUMO DE RESULTADOS

5. RESUMO DE RESULTADOS

- A transformação do resíduo do digestor e da serragem de madeira de eucalipto de processo Kraft de indústria de celulose em bio-óleo através de pirólise mostrou ser uma alternativa para reutilização destas biomassas, visto que estes bio-óleos contêm produtos de maior valor agregado, que apresentam potencial de utilização posterior, como por exemplo, os fenóis.
- A otimização de parâmetros como massa de resíduo e temperatura final de pirólise (7 g de biomassa e temperatura de 550 °C) possibilitou a obtenção de maior quantidade de um dos componentes majoritários (o fenol siringol), o qual também apresenta potencial para utilização na indústria química, como antioxidante, como parte do aroma defumado na indústria de alimentos, como antifúngico e antibacteriano na indústria farmacêutica.
- A semelhança entre os bio-óleos da serragem e do resíduo do digestor sugere a realização de pirólise conjunta dos mesmos na mesma planta e no mesmo sítio industrial, facilitando a operacionalização do tratamento destes resíduos.
- A fração não condensável da pirólise do resíduo do digestor mostrou que existe potencial para seu emprego como combustível, a qual poderá ser reaproveitada de forma endógena, para suprir a demanda energética do próprio processo de pirólise.
- A aplicação das condições otimizadas de pirólise ao lodo da ETE, gerou um bio-óleo mais complexo do que o das biomassas serragem e resíduo do digestor, formado por um número maior de componentes e classes químicas, o que se explica pelas características deste resíduo, o qual recebe contribuições de todos os efluentes setoriais da fábrica de celulose.
- O bio-óleo do lodo apresentou hidrocarbonetos como componentes majoritários, o que poderia apontar para um potencial emprego do mesmo como combustível.
- A presença minoritária de poluentes como PAH na composição do bio-óleo do lodo implica em cuidados operacionais redobrados durante a operação da planta de pirólise, no sentido da não geração de compostos poluentes durante o processo.
- A cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS) apresentou uma fotografia detalhada da composição qualitativa e semi-quantitativa dos três bio-óleos em estudo, apontando

para coeluições que ocorrem quando se faz uso da cromatografia gasosa monodimensional com detector quadrupolar de espectrometria de massas (GC/qMS), as quais podem levar a equívocos na identificação e quantificação de compostos.

- A ferramenta de deconvolução espectral também se mostrou útil para a separação de componentes que coeluem total ou parcialmente em ambas as dimensões cromatográficas.
- Os gráficos de dispersão contendo os dados de tempos de retenção das duas dimensões dos picos cromatográficos facilitaram a visualização dos compostos dos bio-óleos no espaço de separação, especialmente nos casos em que houve sobreposição de classes químicas no cromatograma.
- A análise detalhada dos bio-óleos através de GC×GC/TOFMS pode também levar à obtenção de uma assinatura química destes materiais, de forma a auxiliar no controle de qualidade dos mesmos.
- O emprego da GC/qMS apresenta benefícios como a maior simplicidade de operação e menor custo, sendo que os problemas de coeluição de componentes apresentam perspectivas de solução através do uso de fases estacionárias de natureza distinta daquela empregada neste trabalho.
- O uso de uma coluna de 30 m possibilitou a verificação dos componentes majoritários dos bio-óleos e o emprego da coluna de 60 m facilitou a detecção e identificação de um número maior de compostos para os três bio-óleos e, portanto, o emprego de uma ou outra fica vinculado ao objetivo da análise.

6. CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

A pirólise dos resíduos serragem e resíduo do digestor, em condições otimizadas, mostrou resultados promissores no que diz respeito à utilização destes materiais para produção de componentes de maior valor agregado como fenóis, que podem ser empregados como substitutos do fenol na indústria de resinas ou como aromas para alimentos defumados, bem como na indústria farmacêutica. A semelhança entre os bio-óleos destes dois resíduos sugere o processamento conjunto dos mesmos em um mesmo sítio industrial. Por outro lado, a pirólise do lodo da ETE resultou em um bio-óleo, onde os hidrocarbonetos foram os componentes majoritários, o que sugere um potencial uso deste material para produção de combustível. Entretanto, a presença de PAH como componentes minoritários alerta para cuidados redobrados na pirólise deste material para que não ocorra a geração de poluentes durante o processo pirolítico.

A GC×GC/TOFMS mostrou uma complexidade muito maior na composição dos bio-óleos do que o que foi visto na 1D-GC/MS, sendo possível verificar que a técnica monodimensional pode levar a identificações e quantificações equivocadas. Desta forma, a 1D-GC/MS, devido a sua simplicidade e menor custo, pode ser empregada quando não há necessidade de investigação de todos os componentes dos bio-óleos, buscando-se apenas alguns analitos ou classes de analitos, para os quais o fenômeno de coeluição cromatográfica não implica em erros significativos. Caso necessário, pode-se lançar mão de colunas cromatográficas mais longas ou de mais de uma fase estacionária na busca da classe química ou de compostos específicos de interesse. Por outro lado, o perfil cromatográfico detalhado obtido por GC×GC/TOFMS propicia uma impressão digital do bio-óleo, resultante da maior seletividade, capacidade de pico e distribuição estruturada dos analitos no espaço bidimensional. Neste caso, o emprego de gráficos de dispersão gerados a partir dos tempos de retenção da primeira e segunda dimensão (diagramas de ápices) possibilita uma melhor visualização dos componentes de diferentes classes e subclasses, contribuindo para a qualidade da identificação dos compostos, embora este seja um procedimento que demanda tempo.

A escolha entre a técnica mono ou bidimensional fica atrelada ao objetivo do processo analítico, sendo a GC×GC/TOFMS adequada para um estudo detalhado dos bio-óleos, que pode levar a um controle de qualidade mais apurado do material, embora seu custo ainda seja proibitivo para a maior parte dos laboratórios.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Foelkel, C.; *Resíduos Sólidos Industriais da Produção de Celulose Kraft de Eucalipto*; Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP), 2007, p 78.
- 2- Strezov, V.; Evans, T.J.; *Waste Manage.* **2009**, 29, 1644.
- 3- Bridgwater, A.V.; *Chem. Eng. J.* **2003**, 91, 87.
- 4- Cardoso, M.; De Oliveira, E.D.; Passos, M.L.; *Fuel.* **2009**, 88, 756.
- 5- Galletti, G.C.; Bocchini, P.; Martinez, A.T.; Pelayo, J.M.; *Anal. Chem. Acta.* **1996**, 335, 245.
- 6- Peacocke, G.V.C.; Russel, P.A.; Jenkins, J.D.; Bridgwater, A.V.; *Biomass Bioenerg.* **1994**, 7, 169.
- 7- Peacocke, G.V.C.; Madrli, E.S.; Li, C.Z.; Guell, A.J.; Kandiyoti, R.; Bridgwater, A.V.; *Biomass Bioenerg.* **1994**, 7, 155.
- 8- Peacocke, G.V.C.; Russel, P.A.; Bridgwater, A.V.; *Biomass Bioenerg.* **1994**, 7, 147.
- 9- Soltes, E.J.; Elder, T.J.; Pyrolysis. In *Organic Chemicals from biomass*; Goldstein, I. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1981, 63.
- 10- Adsul, M.G.; Singhvi, M.S.; Gaikawari, S.A.; Gokhale, D.V.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 4304.
- 11- Demirbas, A.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, 73, 39.
- 12- Zhang, S.; Yan, Y.; Li, T.; Ren, Z.; *Bioresour. Technol.* **2005**, 96, 545.
- 13- Czernik, S.; Bridgwater, A.V.; *Energ. Fuel* **2004**, 18, 590.
- 14- Duman, G.; Okutucu, C.; Ucar, S.; Stahl, R.; Yanik, J.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 1869.
- 15- Olivares-Gómez E. Tese, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2002.
- 16- Walter, A.C. da Silva; Faaij, A.; Bauen, A. *New Technologies for Modern Biomass Energy Carriers*. In: Rosillo-Calle, F.; Bajay S. and Rothman, H. *Industrial Uses of Biomass Energy: The example of Brazil*. First Edition. London, England, published by Taylor & Francis, volume único, 2000, 200.
- 17- Felfli, F. Tese, Faculdade de Engenharia Mecânica- FEM, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2003.
- 18- NH Department of Resources and Economic Development. "Identifying and Implementing Alternatives to Sustain the Wood- Fired Electricity Generating Industry in New Hampshire", New Hampshire, UK, January **2002**. Access by http://www.inrsllc.com/download/wood_fireelectricityinNH.pdf em 13 de janeiro de 2012.
- 19- Meier, D.; Faix, O.; *Bioresour. Technol.* **1999**, 68, 71.
- 20- Bridgwater, A.V.; *Therm. Sci.* **2004**, 8, 21.
- 21- Zini, C.A.; *Scientia Chromatographica.* **2009**, 1, 31.
- 22- Liu, Z.; Philips, J.B.; *J. Chromatogr. Sci.* **1991**, 29, 227.
- 23- Moraes, M.S.A.; Georges, K.; Almeida, S.R.; Damasceno, F.C.; Maciel, da Silva.G.P.; Zini, C.A.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B.; *Fuel Process. Technol.* **2012**, 101, 35.
- 24- Moraes, M.S.A.; Migliorini, M.V.; Damasceno, F.C.; Georges, F.; Almeida, S.R.; Zini, C.A.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, 98, 51.

- 25- Von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 765.
- 26- Welke, J.E.; Zini, C.A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 609.
- 27- Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Kneale, B.; *J. Chromatogr. A* **2011**, 1218, 3317.
- 28- Marsman, J.H.; Wildschut, J.; Mahfud, F.; Heeres, H.J.; *J. Chromatogr. A* **2007**, 1150, 21.
- 29- Marsman, J.H.; Wildschut, J.; Evers, P.; de Koning, S.; Heeres, H.J.; *J. Chromatogr. A* **2008**, 1188, 17.
- 30- Silva Araújo, R.C.; Duarte Pasa, V.M.; Marriott, P.J.; Cardeal, Z.L.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, 88, 91.
- 31- Anuário estatístico da ABRAF, 2012, Brasília, p 150, ISSN: 1980-8550.
- 32- BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. São Paulo, SP, outubro / **2011**. (site de acesso: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/conjuntura/CB-035.pdf>).
- 33- Bittencourt, E.; Dissertação, Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, Paraná, 2004.
- 34- Heo, H.S.; Park, H.J.; Park, Y.; Ryu, C.; Suh, D.J.; Suh, Y.; Yim, J.; Kim, S.; *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 591.
- 35- Hassan, E.M.; Yu, F.; Ingram, L.; Steele, P.; *Energ. Source* **2009**, 31, 1829.
- 36- Martins, A.F.; Diniz, J.; Stahl, J.A.; Cardoso, A.L.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 873.
- 37- Salehi, E.; Abedi, J.; Harding, T.; *Energ. Fuel* **2009**, 23, 3767.
- 38- Smook, G.A. *Manual para técnicos de pulpa y papel*, Vancouver: A, Wilde, 1990, p 397.
- 39- Cardoso, M.; Oliveira, E.D.; Passos, M.L.; *Revista O Papel*, Artigo Técnico, **2006**.
- 40- Andreuccetti, M.; Leite, B.S.; Angelo, J.V.H.; *Revista O Papel* **2011**, 72, 52.
- 41- Martin, C. *Revista O Papel*, março/**2011**, 1.
- 42- Scott, G.M.; Smith, A.; Sludge Characteristics and Disposal Alternatives for the Pulp and Paper Industry. TAPPI PRESS. 1995, 269.
- 43- Shin, D.; Jang, S.; Hwang, J.; *Waste Manage.* **2005**, 25, 680.
- 44- Taramian, A.; Doosthoseini, K.; Mirshokraii, S.A.; Faezipour, M.; *Waste Manage.* **2007**, 27, 1739.
- 45- Almeida, F.V.; Centeno, A.J.; Bisinoti, M.C.; Jardim, W.F.; *Quím. Nova.* **2007**, 30, 1976.
- 46- Maltz, R.; Comparação do uso agrícola de resíduos de celulose e a legislação internacional. **2008**, 1.
http://Celso.foelkel.com.br/artigos/outros/comparação_uso_agricola.pdf (acessado em 15 de janeiro, 2012).
- 47- Canizares, E.; Zini, C.A.; *Revista O Papel.* **2005**, 70, 43.
- 48- National Research Council, NRC, Biosolids Applied to Land: Advancing Standards and Practices, National Academy Press, Washington DC, 2002, p 266.
- 49- British Columbia Ministry of Environment, Contaminated Sites Regulation. British Columbia, 1996.
- 50- Hackett, G.A.R.; Easton, C.A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 217.
- 51- Lacorte, S.; Latorre, A.; Barcelo, D.; Rigol, A.; Malmqvist, A.; Welander, T.; *Trends Analyt. Chem.* **2003**, 22, 10.

- 52- Tame, N.W.; Dlugogorski, B.Z.; Kennedy, E.M.; *Progr. Energ. Combust. Sci.* **2007**, 33, 384.
- 53- Evans, C.S.; Dellinger, B.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 122.
- 54- Evans, C.S.; Dellinger, B.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 1325.
- 55- Sidhu, S.S.; Maqsud, L.; Dellinger, B.; Mascolo, G.; *Combust. Flame* **1995**, 100, 11.
- 56- Ryu, J.Y.; Mulholland, J.A.; *Chemosphere* **2005**, 58, 977.
- 57- Lomnicki, S.; Dellinger, B.; *Proc. Combust. Inst.* **2002**, 29, 2463.
- 58- Stieglitz, L.; *Environ Eng Sci.* **1998**, 15, 5.
- 59- Hell, K.; Altwicker, E.R.; Stieglitz, L.; Addink, R.; *Chemosphere* **2000**, 40, 995.
- 60- Ryu, J.Y.; Mulholland, J.A.; Takeuchi, M.; Kim, D.H.; Hatanaka, T.; *Chemosphere* **2005**, 61, 1312.
- 61- Stanmore, B.R.; *Combust. Flame* **2004**, 136, 398.
- 62- Addink, R.; Cnubben, P.A.J.P.; Olie, K.; *Carbon.* **1995**, 33, 1463.
- 63- Salthammer, T.; Klipp, H.; Peek, R.D.; Marutzky, R.; *Chemosphere.* **1995**, 30, 2051.
- 64- Gullett, B.K.; Touati, A.; *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 803.
- 65- Conselho Nacional de Meio Ambiente; Resolução CONAMA N. 316, 29/10/2002: publicada no D.O.U. de 20/11/2002.
- 66- Domínguez, A.; Menéndez, J.A.; Inguanzo, M.; Pís, J.J.; *Bioresour. Technol.* **2006**, 97, 1185.
- 67- Sánchez, M.E.; Menéndez, J.A.; Domínguez, A.; Pis, J.J.; Martínez, O.; Calvo, L.F.; Bemad, P.L.; *Biomass Bioenerg.* **2009**, 33, 933.
- 68- Bridle, T.R.; Pritchard, D.; *Water Sci. Technol.* **2004**, 50, 169.
- 69- Mahmood, T.; Elliott, A.; *Water Res.* **2006**, 40, 2093.
- 70- Larson, E.D.; *Biofuel production technologies: status, prospects and implications for trade and development.* Report No. UNCTAD/DITC/TED/2007/10. United Nations Conference on Trade and Development, New York and Geneva, 2008.
- 71- Huber, G.W.; Iborra, S.; Corma, A.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044.
- 72- Briens, C.; Piskorz, J.; Berruti, F.; *Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production -- A Review.* (The Berkeley Electronic Press) 2008.
- 73- Fu, P.; Hu, S.; Xiang, J.; Li, P.; Huang, D.; Jiang, L.; Zhang, A.; Zhang, J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, 88, 117.
- 74- Bridgwater, A.V.; Kuester, J.L.; Proceedings of the Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion. 1988.
- 75- Bridgwater, A.V.; Double, J.M.; *Int. J. Energy. Res.* **1999**, 118.
- 76- Bridgwater, A.V.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **1999**, 51, 3.
- 77- Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H.; *Energ. Fuel.* **2006**, 20, 848.
- 78- Díaz, C.J.G. Tese, Universitat Politècnica de Catalunya, 2006.
- 79- Lichtenthaler, F.W.; Unsaturated O- and N-Heterocycles from Carbohydrate Feedstocks. *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35, 728.
- 80- Werpy, T.; Petersen, G. Top Value Added Chemicals from Biomass. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. In: *Biomass*, eds. (Oak Ridge, TN, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL); National Renewable Energy Laboratory (NREL), Office of Biomass Program (EERE)), 2004, 1, p 1.

- 81- Sjostrom, E.; *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. Academic Press Ltd, London, 1993.
- 82- Goldstein IS. (Editor). *Organic chemicals from biomass*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1979, p 8.
- 83- Carvalho, W.; Canilha, L.; Ferraz, A.; Milagres, A.M.F.; *Quím. Nova* **2009**, 32, 2191.
- 84- Tsoumis, G. *Science and technology of wood*. Chapman & Hall, New York, 1991.
- 85- Fengel, D.; Wegener, G. *Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions*, 1st ed., Walter de Gruyter: Berlin, 1989.
- 86- Schniewind, A.P. *Thermal Properties*, Encyclopedia of Wood & Wood-Based materials, 1st ed, Elmsford, NY, Ed. Concise, 1989, 271.
- 87- Bozell, J.J. Feedstocks for the Future – Biorefinery Production of Chemicals from Renewable Carbon. *Clean – Soil, Air, Water*, 2008, 36, 641.
- 88- Bozell, J.J.; Holladay, J.E.; Johnson, D.; White, J.F.; Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. In: *Biomass*, eds. (Oak Ridge, TN, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL); National Renewable Energy Laboratory (NREL), Office of Biomass Program (EERE)), 2007, p 1.
- 89- Madorsky, S.L.; Straus, S.; *Ind. Eng. Chem.* **1948**, 5, 848.
- 90- Davison, W.H.T.; Slaney, S.; Wrang, A.L.; *Chem. Ind.* **1954**, 30, 1356.
- 91- Barbosa, L.C.A.; *Quim. Nova*, **2008**, 31, 1543.
- 92- Bridgwater, A.V.; Peacocke, G.V.C.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2000**, 4, 1.
- 93- Demirbas, A.; Arin, G.; *Energ. Source.* **2002**, 24, 471.
- 94- Bridgwater, A.V.; *Biomass Bioenerg.* **2012**, 38, 68.
- 95- Encinar, J.M.; Beltran, F.J.; Ramiro, A.; Gonzalez, J.F.; *Fuel Process. Technol.* **1998**, 55, 219.
- 96- Chen, G.; Andries, J.; Luo, Z.; Spliethoff, H.; *Energy Convers. Manage.* **2003**, 44, 1875.
- 97- Gonzáles, J.F.; Román, S.; Encinar, J.M.; Martínez, G.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, 85, 134.
- 98- Sánchez, M.E.; Menéndez, J.A.; Domínguez, A.; Pis, J.J.; Martínez, O.; Calvo, L.F.; Bernad. P.L.; *Biomass Bioenerg.* **2009**, 33, 933.
- 99- Hossain, M.K.; Strezov, V.; Nelson, P.F.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, 85, 442.
- 100- Pawliszyn, J.; *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*; Wiley-VHC; New York, NY, **1997**, p 3.
- 101- Fabbri, D.; Adamiano, A.; Torri, C.; *Anl. Bioanal. Chem.* **2010**, 397, 309.
- 102- Almeida, S.R.; Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2010.
- 103- Georges, F.; Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2011.
- 104- Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, P.S.; *Introdução a métodos cromatográficos*, Editora da Unicamp, **1997**, p 1.
- 105- Marriott, P. J.; Massil, T.; Hugel, H. *J. Sep. Sci.* **2004**, 27, 1273.
- 106- Ryan, D.; Morrison, P.; Marriott, P. J. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1071, 47.

- 107- Focant, J.-F.; Cochran, J.W.; Dimandja, J.-M.; DePauw, E.; Sjödin, A.; Turner, W. E.; Patterson Jr., D.G.; *Analyst*. **2004**, *129*, 331.
- 108- Harris, Daniel C.; *Análise química quantitativa*. 7ª edição, Editora LTC, 2008, 35.
- 109- Norma TAPPI T222 os-74 – Atlanta, **1994-1995**, Disponível em: http://www.tappi.org/content/pdf/standards/numeric_index_tms.pdf. (acessado em novembro de 2010)
- 110- Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K.C.; *Fuel* **1996**, *75*, 987.
- 111- Barbosa, L.C.A.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 2035.
- 112- Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição, **2002**, p 488.
- 113- Silva, V.L.; Dissertação, Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa, Minas Gerais, 2006.
- 114- Guetti, P.; Ricca, L.; Angelini, L.; *Fuel* **1996**, *75*, 565.
- 115- Ikegami, F.; Sekine, T.; Fuji, Y.; *J. Pharm. Soc. Japan*, **1998**, *118*, 27.
- 116- Maga, A.J.; *Simple phenol and phenolic compounds in food flavor*, in: E.T. Furia (Ed.), *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, CRC Press, Boca Raton, 1978, p 323.
- 117- Demirbas, A.; Kucuk, M.M.; *Cellul. Chem. Technol.* **1993**, *27*, 679.
- 118- Zhang, H.; Xiao, R.; Wang, D.; He, G.; Shao, S.; Zhang, J.; Zhong, Z.; *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 4258.
- 119- Murwanashyaka, J.N.; Pakdel, H.; Roy, C.; *Technol.* **2001**, *24*, 155.
- 120- Demiral, I.; Ayan, E.A.; *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 3946.
- 121- Dandik, L.H.; Aksoy, A.; *Energ. Fuel* **1998**, *12*, 1148.
- 122- Demirbas, A.; *Energ. Convers. Manage.* **2000**, *41*, 633.
- 123- Shen, D.K.; Gu, S.; Luo, K.H.; Wang, S.R.; Fang, M.X.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 6136.
- 124- Cortez, L.A.B.; Lora, E.E.S.; Gómes, E.O. *Biomassa para energia*. Ed. Unicamp: Campinas, 2008, p 732.
- 125- Oehr, K.; Acid Emission Reduction, US Patent 5,458,803, 1998.
- 126- Zhou, J.; Oehr, K.; Simons, G.; Barrass, G.; Simultaneous NO_x and SO_x Control Using BioLime™, in: *Biomass Gasification and Pyrolysis, State of the Art and Future Prospects* (Eds. M. Kaltschmitt, A.V. Bridgwater), CPL Press, Newbury, UK, 1997, 490.
- 127- Underwood, G.; Commercialization of Fast Pyrolysis Products, in: *Biomass Thermal Processing* (Eds. E. Ho gan, G. Grassi, A. V. Bridgwater), CPL Press, Newbury, UK, 1992, 226.
- 128- Underwood, G.L.; Graham, R. G., Methods of Using Fast Pyrolysis Liquids as Liquid Smoke, US Patent 4,876,108, 1989.
- 129- Underwood, G.L.; High Browning Liquid Smoke Composition and Method of Making a High Browning Liquid Smoke Composition, US Patent 5,039,537, 1991.
- 130- Chum, H.L.; Kreibich, R.E.; Process for Preparing Phenolic Formaldehyde Resin Products Derived from Fractionated Fast Pyrolysis Oils, US Patent 5,091,499, 1993.
- 131- Kelly, S.; Wang, X.; Myers, M.; Johnson, D.; Scahill, J.; Use of Biomass Pyrolysis Oils for Preparation of Modified Phenol Formaldehyde Resins, in: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion* (Eds. A. V. Bridgwater, D. G. B. Boocock), Blackie Academic & Professional, London, 1997, p 557.

- 132- Himmelblau, A.; Method and Apparatus for Producing Water-Soluble Resin and Resin Product Made by the Method, US Patent 5,034,498, 1991.
- 133- Giroux, R.; Freel, B.; Graham, R.; Natural Resin Formulation, U.S. Patent 6,326,461, 2001.
- 134- Roy, C.; Pakdel, H.; Process for the Production of Phenolic-Rich Pyrolysis Oils for Use in Making Phenol-Formaldehyde Resole Resins, US Patent 6,143,856, 2000.
- 135- Tsiantzi, S.; Athanassiadou, E.; Wood Adhesives Made with Pyrolysis Oil, PyNe Newsletter, Aston University, Birmingham, UK, 2000, 10, p 10.
- 136- Tsai, W.T.; Lee, M.K.; Chang, Y.M.; *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 22.
- 137- Tame, N.W.; Dlugogorski, B.Z.; Kennedy, E.M.; *Prog. Energ. Combust.* **2007**, 33, 384.
- 138- Scott, D.S.; Piskorz, J.; *Can. J. Chem. Eng.* **1984**, 62, 404.
- 139- Bridgwater, A.V.; Cottam, M.L.; Costs and Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading, Proceedings, 6th Conference on Biomass for Energy, Industry and the Environment, Athens, April 1991.
- 140- Welke, J.E.; Manfroi, V.; Zanus, M.; Lazarotto, M.; Zini, C.A.; *J. Chromatogr. A.* **2012**, 1226, 124.
- 141- Machado, M.E.; Bregles, L.P.; De Menezes, E.W.; Caramão, E.B.; Benvenuti, E.V.; Zini, C.A.; *J. Chromatogr. A.* **2013**, 1274, 165.
- 142- Phillips, J. B.; Beens, J.; *J. Chromatogr. A* **1999**, 856, 331.

8. ANEXOS

8. ANEXOS

Tabela XI: Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS no bio-óleo da serragem.

Pico	¹ D (min)	² D (s)	Composto ^a	Função	Área % ^b
1	6,10	2,78	ciclopentanona	cetona	0,06
2	6,10	3,15	pentanal	aldeído	0,01
3	6,37	2,56	hexadienol	álcool	0,03
4	6,37	3,01	furfural	aldeído	0,71
5	6,63	3,03	tetrahydro furanometanol	álcool	0,40
6	6,77	2,84	pentanodiona	cetona	0,07
7	6,77	3,23	furfural	aldeído	7,44
8	6,77	3,43	ciclopentenona	cetona	1,35
9	7,17	3,11	furanometanol	álcool	3,02
10	7,17	3,71	octanal	aldeído	0,27
11	7,17	3,75	ciclopentenona	cetona	0,11
12	7,30	3,26	hexadienol	álcool	0,11
13	7,43	3,53	ciclohexanona	cetona	0,26
14	7,57	2,67	C2 benzeno	hc aromático	0,14
15	7,57	3,40	hexadienal	aldeído	0,01
16	7,97	3,99	ciclopentenodiona	cetona	0,01
17	8,23	2,88	C2 benzeno	hc aromático	0,01
18	8,37	3,84	ciclohexenona	cetona	0,09
19	8,37	4,17	dihidro piranona	cetona	0,01
20	8,50	3,75	C1 ciclopentenona	cetona	0,57
21	8,63	5,17	dihidro furanona	cetona	0,10
22	8,77	3,71	C1 furfural	aldeído	0,25
23	8,77	3,76	furanil etanona	cetona	0,23
24	8,77	5,33	furanona	cetona	0,79
25	8,90	4,03	hidróxi ciclopentenona	cetona	0,65
26	9,30	4,23	ciclohexenona	cetona	0,06
27	9,43	3,62	C2 ciclopentenona	cetona	0,06
28	9,43	4,97	C1 furanona	cetona	0,22
29	9,57	4,81	furano	éter	0,01
30	9,97	4,46	C2 formamida	nitrogenado	0,08
31	10,10	3,92	C1 hidróxi ciclopentenona	cetona	0,09
32	10,10	4,03	pentanediona	cetona	0,86
33	10,23	4,25	benzaldeído	aldeído	0,05
34	10,23	4,32	amino hidróxi piridina	nitrogenado	0,21
35	10,37	4,30	C1 furfural	aldeído	0,99
36	10,37	4,57	C1 ciclopentenona	cetona	0,42
37	10,63	5,19	C1 piridazinona	nitrogenado	0,37
38	10,77	4,24	furoato de metila	éster	0,44
39	10,77	5,46	C1 furanona	cetona	0,16
40	10,90	3,86	fenol	fenol	1,18
41	11,43	4,26	C2 ciclopentenona	cetona	0,14
42	11,43	4,54	ciclohexanodiona	cetona	0,08
43	11,43	4,94	dibutil amina	nitrogenado	1,17
44	11,43	5,00	C2 dihidro furanona	cetona	0,69
45	11,57	4,05	benzofurano	éter	0,09
46	11,83	4,20	benzodioxolano	éter	0,82
47	12,23	3,82	C1 furfural	aldeído	0,05
48	12,37	3,92	C1 metóxi benzene	éter	0,03
49	12,50	4,64	C1 ciclopentanodiona	cetona	1,36
50	12,90	5,36	C2 furanodiona	cetona	0,02
51	13,03	4,71	C2 ciclopentenona	cetona	0,34
52	13,03	4,74	C2 ciclohexanol	álcool	0,20
53	13,17	5,07	metóxi pentanona	cetona	0,26
54	13,30	5,62	nonanona	cetona	0,01

55	13,70	4,27	C1 fenol	fenol	0,86
56	14,50	4,35	C1 fenol	fenol	0,95
57	14,50	5,66	C2 triazinamina	nitrogenado	0,07
58	14,63	6,17	C2 dihidro furanona	cetona	0,05
59	14,77	5,33	C2 hidroxí furanona	cetona	0,10
60	15,03	4,87	metóxi fenol	fenol	2,44
61	15,57	4,60	C4 pirazina	nitrogenado	0,02
62	15,70	4,50	C1 benzofurano	éter	0,05
63	15,83	4,63	C2 fenol	fenol	0,43
64	15,83	6,66	levoglucosana	açúcar	0,21
65	15,97	4,06	C2 metóxi benzene	éter	0,02
66	15,97	4,73	dimetóxi tetrahidro furano	éter	0,01
67	16,23	4,88	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona	0,16
68	16,90	5,42	C4 dioxolano	éter	0,05
69	17,17	4,53	C2 fenol	fenol	0,04
70	17,70	4,56	C2 fenol	fenol	0,39
71	18,37	5,40	dihidroxi benzaldeído	aldeído	0,03
72	18,50	4,65	C2 fenol	fenol	0,20
73	18,90	4,89	C2 fenol	fenol	0,38
74	18,90	4,94	C1 metóxi fenol	fenol	0,37
75	19,17	5,04	C1 metóxi fenol	fenol	0,07
76	19,43	5,05	C1 metóxi fenol	fenol	3,94
77	19,57	4,94	C2 fenol	fenol	1,09
78	19,97	4,71	C2 benzimidazol	nitrogenado	0,01
79	19,97	7,14	dianidro glucopiranosose	açúcar	0,46
80	20,37	4,96	benzenodiol	fenol	0,24
81	20,37	7,43	anidro galactosano	açúcar	0,11
82	20,50	4,77	C2 benzofurano	éter	0,16
83	20,77	7,18	anidro galactosano	açúcar	0,25
84	21,17	5,10	C3 fenol	fenol	0,01
85	21,43	5,33	C1 dimetóxi benzene	éter	0,10
86	21,57	4,79	C3 fenol	fenol	0,06
87	21,70	7,69	anidro manosano	açúcar	0,01
88	21,83	6,05	guanosina	açúcar	0,24
89	22,23	5,17	C1 dimetóxi benzene	éter	0,03
90	22,50	4,81	C4 fenol	fenol	0,02
91	22,50	5,06	C2 metóxi fenol	fenol	0,03
92	22,50	5,91	metóxi benzenodiol	fenol	0,86
93	22,50	6,01	metóxi benzofurano	éter	0,03
94	22,63	5,29	C1 dimetóxi benzene	éter	0,35
95	22,77	4,99	C3 fenol	fenol	0,06
96	22,90	4,87	C1 dihidro naftaleno	hc aromático	0,01
97	23,17	5,01	metóxi hidróxi benzaldeído	aldeído	1,51
98	23,17	5,07	C2 metóxi fenol	fenol	1,16
99	23,17	5,14	C1 benzenodiol	fenol	2,03
100	23,17	5,73	dihidroxi acetofenona	cetona	0,05
101	23,17	6,97	indanona	cetona	0,07
102	23,97	5,50	C1 naftaleno	hc aromático	0,03
103	23,97	6,24	diacetil ribopiranosose	açúcar	0,20
104	24,63	4,87	indanona	cetona	0,03
105	24,77	5,54	vinil metóxi fenol	fenol	1,08
106	24,77	5,59	C2 benzenodiol	fenol	0,64
107	26,23	5,04	C3 metóxi fenol	fenol	0,21
108	26,23	6,63	dimetóxi fenol (siringol)	fenol	15,59
109	26,50	5,02	C2 dimetóxi benzene	éter	0,06
110	26,50	5,34	alil metóxi fenol	fenol	0,50
111	26,63	5,46	C2 benzenodiol	fenol	0,10
112	26,77	4,94	hidróxi metóxi acetofenona	cetona	0,09
113	27,03	5,00	C3 metóxi fenol	fenol	0,23
114	27,43	5,81	trimetóxi benzene	éter	0,05

115	28,37	5,85	C1 trimetóxi benzene	éter	0,18
116	28,37	7,11	metóxi hidróxi benzaldeído	aldeído	0,08
117	28,77	5,54	alil metóxiifenol	fenol	0,23
118	30,23	4,90	C3 dimetóxi benzene	éter	0,01
119	30,23	6,38	trimetóxi benzene	éter	10,68
120	30,37	5,73	alil metóxiifenol	fenol	2,06
121	30,77	7,03	C3 metóxiifenol	fenol	0,17
122	31,17	5,00	hidróxi metóxi fenil propanona	cetona	0,01
123	31,17	5,84	trimetóxi benzene	éter	0,11
124	31,17	5,93	metóxi benzofurfural	aldeído	0,11
125	31,70	0,72	anidro glucopiranosose (levoglucosano)	açúcar	0,03
126	31,97	7,04	hidróxi metóxi acetofenona	cetona	0,12
127	32,37	5,94	hidróxi trimetóxi benzaldeído	aldeído	0,03
128	32,77	6,54	C3 dimetóxi benzene	éter	0,02
129	33,43	6,11	C1 trimetóxi benzene	éter	3,45
130	33,57	7,06	hidróxi metóxi fenil propanona	cetona	0,37
131	33,70	7,84	anidro glucopiranosose (levoglucosano)	açúcar	0,21
132	34,90	6,65	dimetóxi acetofenona	cetona	2,69
133	35,03	5,78	hidróxi dimetóxi acetofenona	cetona	0,03
134	35,43	7,10	alil hidróxi metóxiifenol	fenol	0,05
135	35,70	6,78	hidróxi metóxi acetofenona	cetona	0,03
136	36,37	6,31	alil dimetóxiifenol	fenol	1,54
137	38,10	6,60	alil dimetóxiifenol	fenol	0,85
138	38,63	0,14	hidróxi trimetóxi benzaldeído	aldeído	0,64
139	38,77	6,92	alil dimetóxiifenol	fenol	0,05
140	39,97	2,95	hc saturado	hidrocarboneto	0,01
141	39,97	6,69	alil dimetóxiifenol	fenol	7,96
142	41,03	7,98	hidróxi dimetóxi acetofenona	cetona	0,83
143	42,37	7,96	ácido homosiríngico	ácido	1,28
144	43,43	3,00	hc saturado	hc saturado	0,01
145	44,23	7,59	hidróxi dimetóxi acetofenona	cetona	0,41
146	49,97	3,09	hc saturado	hc saturado	0,02

^a C_x = número de átomos de carbono na cadeia alquílica; hc: hidrocarboneto

^b Área % = (A_i/ΣA_i)×100, considerando somente os picos tentativamente identificados

Tabela XII: Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS no bio-óleo do resíduo do digestor.

Pico	¹ D (min)	² D (s)	Composto ^a	Função	Área % ^b
1	6,10	2,76	ciclopentanona	cetona	0,13
2	6,10	3,12	butanodial	aldeído	0,05
3	6,37	2,99	furfural	aldeído	0,01
4	6,63	3,20	furanodiona	cetona	0,07
5	6,77	2,60	acetamida	nitrogenado	0,06
6	6,77	3,23	furfural	aldeído	0,90
7	6,77	3,39	ciclopentenona	cetona	2,15
8	6,90	2,90	ciclohexanona	cetona	0,03
9	7,03	2,97	C1 ciclopentanona	cetona	0,05
10	7,03	3,37	ciclopentenona	cetona	0,07
11	7,17	3,09	furanometanol	álcool	0,56
12	7,30	3,24	pentenol	álcool	0,06
13	7,57	3,37	hexadienal	aldeído	0,36
14	7,70	2,57	ácido pentanoico	ácido	0,02
15	7,70	3,47	dioxolano	éter	0,12
16	8,23	3,02	pentanol	álcool	0,10
17	8,37	3,42	dioxano	éter	0,21
18	8,50	3,71	C1 ciclopentenona	cetona	2,49
19	8,50	5,16	dihidro furanona	cetona	0,55

20	8,63	3,68	C1 ciclopentenona	cetona	0,39
21	8,63	3,76	furanil etanona	cetona	0,80
22	8,77	3,93	pentenona	cetona	0,05
23	9,03	3,98	hidróxi ciclopentenona	cetona	0,08
24	9,17	4,23	ciclohexenona	cetona	0,05
25	9,43	3,46	C2 ciclopentanona	cetona	0,02
26	9,43	3,60	C2 ciclopentenona	cetona	0,38
27	9,43	4,97	hexenona	cetona	0,02
28	9,57	3,68	C2 ciclopentenona	cetona	0,32
29	9,70	4,95	C1 dihidro furanona	cetona	0,03
30	9,97	3,67	C2 ciclopentanona	cetona	0,08
31	10,10	3,87	C1 hidróxi ciclopentenona	cetona	0,05
32	10,23	4,22	benzaldeído	aldeído	0,03
33	10,23	4,54	C1 ciclopentenona	cetona	1,13
34	10,37	3,98	hexadienol	álcool	0,03
35	10,37	4,02	C1 furano	éter	0,05
36	10,37	4,29	C1 furfural	aldeído	0,05
37	10,77	5,42	C1 furanona	cetona	0,04
38	10,90	3,84	fenol	fenol	1,33
39	11,30	3,80	C2 ciclohexadienona	cetona	0,05
40	11,43	3,27	C3 benzeno	hc aromático	0,01
41	11,43	4,22	C2 ciclopentenona	cetona	1,22
42	11,43	4,96	C2 furanona	cetona	0,18
43	11,43	5,69	dihidro tiofenona	sulfurado	0,02
44	11,57	5,16	tiofenal	sulfurado	0,02
45	11,70	4,21	benzodioxolano	éter	0,33
46	11,70	4,44	tetrahidro furanometanol	álcool	0,19
47	11,97	4,25	furanil propanona	cetona	0,02
48	12,23	4,65	C2 ciclopentenona	cetona	0,72
49	12,37	3,89	C1 metóxi benzeno	éter	0,03
50	12,37	4,00	C3 ciclopentenona	cetona	0,16
51	12,37	4,67	C1 ciclopentanodiona	cetona	1,41
52	12,50	3,57	C3 benzeno	hc aromático	0,02
53	12,50	4,62	C1 ciclopentanodiona	cetona	0,55
54	12,63	4,02	ciclohexenil etil cetona	cetona	0,15
55	12,63	4,07	C2 furano	éter	0,20
56	12,90	4,71	C2 ciclopentenona	cetona	3,19
57	13,03	5,07	C5 dioxolano	éter	0,92
58	13,03	5,69	heptanona	cetona	0,04
59	13,30	4,28	indeno	hc aromático	0,22
60	13,57	4,30	C1 fenol	fenol	2,54
61	13,57	4,33	C2 ciclopentanodiona	cetona	1,66
62	13,57	5,16	C1 ciclohexenona	cetona	0,02
63	13,83	3,44	C4 benzeno	hc aromático	0,02
64	13,83	4,35	C3 ciclopentenona	cetona	0,68
65	14,10	4,40	C2 ciclohexenona	cetona	0,04
66	14,10	4,69	éter propílico	éter	0,18
67	14,10	4,97	acetofenona	cetona	0,07
68	14,23	4,76	C1 benzaldeído	aldeído	0,15
69	14,23	5,83	C2 furanona	cetona	0,04
70	14,37	4,54	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona	0,11
71	14,37	5,14	C2 ciclopentenona	cetona	0,36
72	14,50	4,33	C1 fenol	fenol	2,09
73	14,50	4,79	C4 dioxolano	éter	0,03
74	14,50	4,98	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona	0,07
75	14,50	6,20	heptenona	cetona	0,02
76	14,63	3,58	C4 benzeno	hc aromático	0,01
77	14,63	4,99	C1 benzaldeído	aldeído	0,05
78	14,77	5,25	heptenona	cetona	0,02
79	14,90	3,64	C4 benzeno	hc aromático	0,03

80	14,90	4,60	C2 furano	éter	0,33
81	14,90	4,68	ciclohexenil etil cetona	cetona	0,37
82	15,03	4,86	metóxi fenol	fenol	6,51
83	15,30	4,67	benzoato de metila	éster	0,26
84	15,43	4,77	octadienal	aldeído	0,59
85	15,57	4,57	C1 benzodioxolano	éter	0,35
86	15,70	4,64	C2 fenol	fenol	1,04
87	15,70	5,21	C2 ciclohexadienodiona	cetona	0,01
88	15,83	4,11	C2 metóxi benzeno	éter	0,02
89	15,83	6,37	C2 furanona	cetona	0,04
90	16,23	4,32	C4 ciclopentenona	cetona	0,11
91	16,23	4,85	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona	0,47
92	16,23	5,47	C2 ciclohexadienodiona	cetona	0,03
93	16,37	5,05	C2 furano	éter	0,04
94	16,50	3,82	C4 benzeno	hc aromático	0,02
95	16,77	4,91	C3 ciclopentenona	cetona	0,31
96	16,77	5,42	C4 dioxolano	éter	0,04
97	17,03	4,79	C1 metóxi fenol	fenol	0,08
98	17,17	4,49	C2 fenol	fenol	0,54
99	17,30	4,20	C1 indano	hc aromático	0,05
100	17,30	5,39	dimetóxi benzeno	éter	0,30
101	17,43	4,48	C3 ciclopentanodiona	cetona	0,32
102	17,43	4,51	C3 ciclopentanodiona	cetona	0,42
103	17,57	4,58	C2 fenol	fenol	1,45
104	17,70	4,35	C1 indano	hc aromático	0,05
105	17,70	4,57	C1 indeno	hc aromático	2,00
106	17,83	4,09	C4 benzeno	hc aromático	0,01
107	17,97	3,65	C5 benzeno	hc aromático	0,01
108	18,50	4,61	C2 fenol	fenol	1,30
109	18,63	5,17	C1 acetofenona	cetona	0,24
110	18,77	4,89	C2 fenol	fenol	0,69
111	18,90	4,90	C1 metóxi fenol	fenol	0,83
112	19,03	4,40	C2 indeno	hc aromático	0,06
113	19,03	4,82	C3 fenol	fenol	0,23
114	19,17	5,01	C1 metóxi fenol	fenol	0,11
115	19,17	5,37	naftaleno	hc aromático	0,17
116	19,17	7,99	dihidro pirano	éter	0,01
117	19,30	4,15	C2 indano	hc aromático	0,04
118	19,43	5,00	C1 metóxi fenol	fenol	1,24
119	19,57	4,20	C2 indano	hc aromático	0,04
120	19,57	4,88	C2 fenol	fenol	1,24
121	19,70	4,53	C1 dihidro naftaleno	hc aromático	0,03
122	19,83	4,52	C3 fenol	fenol	0,04
123	19,97	4,80	C3 fenol	fenol	0,23
124	19,97	7,07	dianidro glucopiranoose (levoglucosano)	açúcar	0,10
125	20,10	4,91	C3 hidróxi ciclopentenona	cetona	0,05
126	20,23	4,72	C2 benzofurano	éter	0,04
127	20,37	4,91	benzenodiol	fenol	0,09
128	20,77	4,83	C2 benzofurano	éter	0,05
129	20,90	4,56	C3 fenol	fenol	0,01
130	20,90	5,12	éter furfúrico	éter	0,06
131	21,17	4,49	octenal	aldeído	0,19
132	21,17	4,67	C3 fenol	fenol	0,23
133	21,17	5,06	C3 fenol	fenol	0,19
134	21,43	4,79	C3 fenol	fenol	0,23
135	21,43	5,28	C1 dimetóxi benzeno	éter	0,16
136	21,83	4,76	C2 indeno	hc aromático	0,07
137	21,83	6,21	C1 benzofuranona	cetona	0,06
138	21,97	4,48	C2 indano	hc aromático	0,05
139	21,97	4,57	furanil hexanona	cetona	0,04

140	21,97	4,64	C3 fenol	fenol	0,03
141	22,23	4,71	C1 dihidro naftaleno	hc aromático	0,09
142	22,37	4,83	C3 fenol	fenol	0,43
143	22,50	5,02	C2 metóxifenol	fenol	0,07
144	22,50	5,86	metóxi benzenodiol	fenol	0,08
145	22,63	4,54	C2 indano	hc aromático	0,02
146	22,63	5,22	C1 dimetóxi benzeno	éter	0,08
147	22,63	5,30	hidróxi benzenometanol	álcool	0,08
148	22,90	4,83	C2 indeno	hc aromático	0,11
149	22,90	4,98	C3 fenol	fenol	0,49
150	22,90	5,20	C1 benzenodiol	fenol	0,03
151	23,17	4,87	C4 fenol	fenol	0,04
152	23,17	5,04	C2 metóxifenol	fenol	1,53
153	23,17	5,09	C1 benzenodiol	fenol	1,46
154	23,17	6,91	indanona	cetona	0,30
155	23,43	4,70	C2 indano	hc aromático	0,03
156	23,43	5,66	C1 metóxifenol	fenol	0,04
157	23,83	4,90	C4 fenol	fenol	0,06
158	23,97	5,46	C1 naftaleno	hc aromático	0,20
159	24,23	2,71	hc saturado	hidrocarboneto	0,04
160	24,23	5,31	C3 fenol	fenol	0,10
161	24,50	4,70	C3 indeno	hc aromático	0,04
162	24,50	5,14	C4 fenol	fenol	0,02
163	24,50	6,03	trimetóxi benzeno	éter	0,36
164	24,63	4,79	C4 fenol	fenol	0,10
165	24,63	4,84	C2 indanona	cetona	0,12
166	24,63	5,56	vinil metóxifenol	fenol	1,28
167	24,63	5,74	C1 naftaleno	hc aromático	0,10
168	24,77	5,14	C4 fenol	fenol	0,01
169	24,77	6,42	C1-indanona	cetona	0,06
170	24,90	5,31	C3 fenol	fenol	0,06
171	24,90	5,85	indanol	fenol	0,04
172	25,03	4,88	C2-indanona	cetona	0,04
173	25,03	5,29	C2 dimetóxi benzeno	éter	0,20
174	25,03	6,06	bi-dioxolano	éter	0,58
175	25,43	4,90	C2-indanona	cetona	0,08
176	25,57	4,78	C4 fenol	fenol	0,03
177	25,70	6,09	C2 benzofuranona	cetona	0,04
178	25,83	5,84	indanol	fenol	0,06
179	26,10	4,87	C4 fenol	fenol	0,06
180	26,23	4,80	C4 fenol	fenol	0,07
181	26,23	5,00	C4 fenol	fenol	0,22
182	26,23	6,54	C1 indanona	cetona	9,35
183	26,23	6,63	dimetóxifenol (siringol)	fenol	10,28
184	26,37	5,49	C1 indanol	fenol	0,18
185	26,50	4,77	C3 indeno	hc aromático	0,03
186	26,50	5,29	propenil metóxifenol	fenol	0,24
187	26,63	5,35	C4 fenol	fenol	0,20
188	26,63	5,41	C2 benzenodiol	fenol	0,17
189	26,77	4,88	C3 indeno	hc aromático	0,11
190	26,77	4,90	hidróxi metóxi acetofenona	cetona	0,11
191	26,77	5,10	C4 fenol	fenol	0,15
192	27,03	4,82	C3 indeno	hc aromático	0,02
193	27,03	4,96	C3 metóxifenol	fenol	0,15
194	27,17	5,91	C2 indanona	cetona	0,05
195	27,30	5,13	C3 metóxifenol	fenol	0,01
196	27,43	5,90	dimetóxifenol	fenol	0,37
197	27,97	5,58	C5 benzeno	hc aromático	0,05
198	27,97	6,75	C2 indano	hc aromático	0,01
199	28,10	2,90	hc insaturado	hidrocarboneto	0,01

200	28,10	5,49	C2 naftaleno	hc aromático	0,07
201	28,23	4,60	C2 fenantrolina	nitrogenado	0,03
202	28,37	5,80	C1 trimetóxi benzeno	éter	0,09
203	28,37	7,04	hidróxi metóxi benzaldeído	aldeído	0,09
204	28,50	2,77	hc saturado	hidrocarboneto	0,02
205	28,50	4,79	C3 indenona	cetona	0,03
206	28,63	5,20	C3 dimetóxi benzeno	éter	0,01
207	28,63	5,43	C2 naftaleno	hc aromático	0,14
208	28,77	5,50	propenil metóxi fenol	fenol	0,13
209	28,77	7,01	C2 indano	hc aromático	0,05
210	29,17	5,68	C2 naftaleno	hc aromático	0,13
211	29,17	5,77	C1 indanol	fenol	0,07
212	29,43	6,02	C5 benzeno	hc aromático	0,03
213	29,57	5,56	C4 fenol	fenol	0,01
214	29,57	6,32	C2-indanona	cetona	0,05
215	30,23	4,86	C3 dimetóxi benzeno	éter	0,03
216	30,23	6,27	trimetóxi benzeno	éter	1,29
217	30,37	5,68	propenil metóxi fenol	fenol	0,82
218	30,37	5,97	C1 indanol	fenol	0,05
219	30,50	5,02	C4 metóxi benzeno	éter	0,02
220	30,90	5,53	C2 dimetóxi benzeno	éter	0,05
221	30,90	5,57	C6 benzeno	hc aromático	0,07
222	31,57	5,61	trimetóxi benzaldeído	aldeído	0,08
223	31,83	7,05	hidróxi metóxi acetofenona	cetona	0,20
224	32,10	2,96	hc insaturado	hidrocarboneto	0,03
225	32,23	5,96	C6 benzeno	hc aromático	0,02
226	32,50	2,83	hc saturado	hidrocarboneto	0,02
227	32,63	5,40	C3 naftaleno	hc aromático	0,01
228	32,90	6,04	C1 dimetóxi acetofenona	cetona	0,09
229	33,30	6,13	C1 trimetóxi benzeno	éter	2,50
230	33,57	7,00	hidróxi metóxi fenil propanona	cetona	0,21
231	33,70	5,54	C3 naftaleno	hc aromático	0,02
232	34,10	5,99	C6 benzeno	hc aromático	0,02
233	34,50	6,28	C2 tetrahidro naftaleno	hc aromático	0,02
234	34,90	5,81	C3 naftaleno	hc aromático	0,03
235	34,90	6,59	dimetóxi acetofenona	cetona	1,84
236	34,90	7,27	dimetóxi acetofenona	cetona	0,02
237	35,70	6,70	benzofenona	hc aromático	0,04
238	36,37	2,88	hc saturado	hidrocarboneto	0,61
239	36,37	6,25	propenil dimetóxi fenol	fenol	0,61
240	38,10	6,54	propenil dimetóxi fenol	fenol	0,40
241	39,17	7,12	trimetóxi acetofenona	cetona	0,06
242	39,83	6,58	C1 fluoreno	hc aromático	0,07
243	39,97	2,94	hc saturado	hidrocarboneto	0,01
244	39,97	6,62	propenil dimetóxi fenol	fenol	3,27
245	41,03	7,92	hidróxi dimetóxi acetofenona	cetona	0,65
246	41,17	2,94	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
247	42,23	7,99	ácido dimetóxi hidróxi fenil acético	ácido	0,68
248	43,43	2,99	hc saturado	hidrocarboneto	0,02
249	44,23	7,52	hidróxi dimetóxi acetofenona	cetona	0,08
250	44,63	7,32	C8 tiofeno	sulfurado	0,04
251	46,77	3,03	hc saturado	hidrocarboneto	0,01
252	47,57	3,75	decanoato de metila	éster	0,02
253	48,63	3,96	ácido dodecanoico	ácido	0,02
254	49,97	3,08	hc saturado	hidrocarboneto	0,01
255	53,03	3,12	hc saturado	hidrocarboneto	0,02
256	55,83	3,18	hc saturado	hidrocarboneto	0,01
257	58,63	3,23	hc saturado	hidrocarboneto	0,01

^a Cx = número de átomos de carbono na cadeia alquílica; hc: hidrocarboneto

^b Área % = $(A_i/\Sigma A_i) \times 100$, considerando somente os picos tentativamente identificados

Tabela XIII: Compostos tentativamente identificados por GC×GC/TOFMS no bio-óleo do lodo.

Pico	¹ D (min)	² D (s)	Composto ^a	Função	Área % ^b
1	5,97	2,21	ácido butanoico	ácido	0,05
2	6,10	2,31	ácido butenoico	ácido	0,66
3	6,37	3,00	furfural	aldeído	0,08
4	6,50	2,54	ácido butenoico	ácido	0,22
5	6,50	2,82	C1 piridina	nitrogenado	0,20
6	6,50	3,00	C1 pirazina	nitrogenado	0,17
7	6,63	2,40	ácido pentanoico	ácido	1,07
8	6,77	3,42	ciclopentenona	cetona	0,51
9	6,90	2,44	ácido pentanoico	ácido	0,88
10	6,90	3,00	C1 pirrol	nitrogenado	0,17
11	6,90	3,22	furfural	aldeído	0,42
12	7,43	3,07	furanometanol	álcool	0,36
13	7,57	2,67	C2 benzeno	hc aromático	0,90
14	7,57	3,08	C1 pirrol	nitrogenado	0,12
15	7,70	2,62	ácido pentanoico	ácido	0,84
16	7,70	3,34	heptenol	álcool	0,19
17	7,97	3,10	C2 piridina	nitrogenado	0,07
18	8,23	2,88	C2 benzeno	hc aromático	0,18
19	8,23	3,01	estireno	hc aromático	0,27
20	8,37	2,13	hc saturado	hidrocarboneto	0,06
21	8,37	2,82	ácido pentenoico	ácido	0,30
22	8,50	3,28	C2 piridina	nitrogenado	0,03
23	8,50	3,75	C1 ciclopentenona	cetona	1,49
24	8,63	3,51	C2 pirazina	nitrogenado	0,20
25	8,63	3,79	furanil etanona	cetona	0,84
26	8,63	5,18	dihidrofuranona	cetona	0,08
27	8,77	5,37	furanona	cetona	0,03
28	8,90	3,08	ácido pentenoico	ácido	0,80
29	9,03	3,58	C2 pirrol	nitrogenado	0,02
30	9,17	3,53	C2 piridina	nitrogenado	0,28
31	9,30	2,28	Deceno	hidrocarboneto	0,09
32	9,30	4,24	ciclohexenona	cetona	0,05
33	9,43	3,46	Pentadienona	cetona	0,03
34	9,43	3,63	C1 Ciclopentenona	cetona	0,30
35	9,43	4,97	C1 furanona	cetona	0,17
36	9,57	2,22	nonano	hidrocarboneto	0,14
37	9,57	2,88	ácido n-hexanoico	ácido	0,36
38	9,70	3,17	C2 pirrol	nitrogenado	0,04
39	9,83	2,34	Deceno	hidrocarboneto	0,07
40	9,83	5,09	C1 dihidro furanona	cetona	0,18
41	9,97	3,06	C3 Benzeno	hc aromático	0,07
42	10,10	3,82	C2 piridina	nitrogenado	0,13
43	10,23	3,12	C3 benzeno	hc aromático	0,20
44	10,23	4,25	benzaldeído	aldeído	0,17
45	10,23	4,59	C1 ciclopentenona	cetona	1,14
46	10,37	4,32	C1 furfural	aldeído	0,01
47	10,63	2,99	ácido hexanoico	ácido	0,24
48	10,63	3,35	C3 tiofeno	sulfurado	0,04
49	10,63	3,70	heptanonitrila	nitrogenado	0,06
50	10,63	4,28	furoato de metila	éster	0,02
51	10,63	5,51	C1 furanona	cetona	0,15

52	10,77	3,91	fenol	fenol	2,16
53	10,77	4,66	anilina	nitrogenado	0,04
54	10,90	3,29	C3 benzeno	hc aromático	0,08
55	10,90	3,98	C2 piridina	nitrogenado	0,19
56	10,90	4,41	imidazol	nitrogenado	0,41
57	10,90	4,67	benzonitrila	nitrogenado	0,53
58	11,17	3,17	octanona	cetona	0,07
59	11,17	3,74	C3 piridina	nitrogenado	0,29
60	11,30	2,42	hc insaturado	hidrocarboneto	0,08
61	11,30	3,33	C3 benzeno	hc aromático	0,04
62	11,30	4,33	C1 ciclohexenona	cetona	0,21
63	11,43	3,31	C3 benzeno	hc aromático	0,08
64	11,43	4,10	benzofurano	éter	0,11
65	11,43	4,26	C2 ciclopentenona	cetona	0,49
66	11,43	5,01	heptenona	cetona	0,15
67	11,57	2,34	hc saturado	hidrocarboneto	0,07
68	11,57	3,98	C3 pirazina	nitrogenado	0,24
69	11,70	4,25	benzodioxol	éter	0,33
70	11,83	3,81	C3 piridina	nitrogenado	0,04
71	11,83	3,96	C3 pirrol	nitrogenado	0,14
72	12,10	3,86	C3 piridina	nitrogenado	0,11
73	12,10	5,03	acetil piridina	nitrogenado	0,05
74	12,23	3,98	C3 pirrol	nitrogenado	0,06
75	12,23	4,18	pentanal	aldeído	0,23
76	12,23	4,70	C2 ciclopentenona	cetona	0,59
77	12,23	5,21	ciclohexenodiona	cetona	0,03
78	12,37	3,94	C1 metóxi benzeno	éter	0,20
79	12,37	4,01	C3 piridina	nitrogenado	0,51
80	12,50	3,29	C4 benzeno	hc aromático	0,02
81	12,50	3,60	C3 benzeno	hc aromático	0,15
82	12,50	4,67	C1 ciclopentanodiona	cetona	1,10
83	12,63	3,61	C2 dihidro pirazol	nitrogenado	0,08
84	12,63	5,25	ciclohexenodiona	cetona	0,13
85	12,77	5,64	C2 furanona	cetona	0,05
86	12,90	4,75	C2 ciclopentenona	cetona	1,03
87	13,03	3,94	Indano	hc aromático	0,11
88	13,03	6,02	C1 pirrolidinona	nitrogenado	0,06
89	13,17	3,10	ácido heptanoico	ácido	0,01
90	13,17	4,23	C1 anilina	nitrogenado	0,09
91	13,17	4,93	benzeno acetaldeído	aldeído	0,13
92	13,30	4,27	C2 ciclohexenona	cetona	0,36
93	13,30	4,32	indeno	hc aromático	0,44
94	13,30	6,57	C2 furanona	cetona	0,01
95	13,43	3,77	C3 piridina	nitrogenado	0,01
96	13,43	5,70	C2 dihidro furanona	cetona	0,02
97	13,57	3,40	C4 benzeno	hc aromático	0,04
98	13,57	4,33	C1 fenol	fenol	2,23
99	13,70	2,51	undeceno	hidrocarboneto	0,03
100	13,70	3,44	C4 benzeno	hc aromático	0,09
101	13,70	3,64	C3 pirrol	nitrogenado	0,11
102	13,70	4,24	C2 anilina	nitrogenado	1,99
103	13,83	3,46	C4 benzeno	hc aromático	0,09
104	13,83	3,82	C3 piridina	nitrogenado	0,01
105	13,83	4,01	C4 pirazina	nitrogenado	0,01

106	13,83	4,39	C3 ciclopentenona	cetona	0,18
107	13,83	5,28	pirrolil etanona	nitrogenado	0,03
108	13,97	5,24	pirrolil etanona	nitrogenado	0,06
109	14,10	2,41	undecano	hidrocarboneto	0,03
110	14,10	4,33	C3 piridina	nitrogenado	1,55
111	14,10	4,75	Metóxi Anilina	nitrogenado	0,07
112	14,10	5,50	pentadienal	aldeído	0,06
113	14,23	3,54	C4 benzeno	hc aromático	0,10
114	14,37	5,07	C1 pirrolil etanona	nitrogenado	0,02
115	14,37	5,20	C2 ciclopentenona	cetona	0,33
116	14,50	3,24	ácido heptanoico	ácido	0,09
117	14,50	4,08	octanenitrila	nitrogenado	0,09
118	14,50	4,38	C1 fenol	fenol	5,36
119	14,50	6,24	heptenona	cetona	0,12
120	14,63	2,54	undeceno	hidrocarboneto	0,23
121	14,63	3,63	C4 benzeno	hc aromático	0,11
122	14,63	7,61	C1 pirrolidinadiona	nitrogenado	1,22
123	14,77	3,86	C1 indano	hc aromático	0,01
124	14,77	4,19	C4 pirazina	nitrogenado	0,20
125	14,77	4,33	furfuril furano	éter	0,76
126	14,77	4,58	C3 piridina	nitrogenado	0,06
127	14,77	5,34	C2 hidróxi furanona	cetona	0,06
128	14,90	3,67	C4 benzeno	hc aromático	0,03
129	14,90	4,07	C3 anilina	nitrogenado	0,01
130	15,03	3,47	nonanona	cetona	0,12
131	15,03	4,88	metóxifenol	fenol	0,22
132	15,03	5,10	C1 benzonitrila	nitrogenado	0,25
133	15,03	5,85	C2 pirrolidinona	nitrogenado	0,02
134	15,17	5,34	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona	0,05
135	15,30	6,10	C2 pirrolinona	nitrogenado	0,02
136	15,43	4,52	fenil propenal	aldeído	0,09
137	15,43	4,83	C2 ciclohexadienona	cetona	0,28
138	15,43	7,18	C4 pirazina	nitrogenado	0,09
139	15,57	2,51	hc saturado	hidrocarboneto	0,16
140	15,57	4,91	C1 benzeno acetaldeído	aldeído	0,65
141	15,57	5,26	C1 benzonitrila	nitrogenado	0,18
142	15,70	2,67	hc insaturado	hidrocarboneto	0,03
143	15,70	4,68	C2 fenol	fenol	0,47
144	15,83	5,23	decenol	álcool	0,17
145	15,83	6,42	C2 furanona	cetona	0,03
146	15,83	6,67	levoglucosenona	açúcar	0,12
147	15,97	4,55	C1 Benzofurano	éter	0,40
148	15,97	5,22	hexanamida	nitrogenado	0,31
149	15,97	5,64	C1 hidróxi piranona	cetona	0,08
150	16,10	5,09	álcool fenil etílico	álcool	0,31
151	16,23	3,81	C4 benzeno	hc aromático	0,01
152	16,23	4,89	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona	0,20
153	16,63	2,69	hc insaturado	hidrocarboneto	0,02
154	16,63	2,91	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
155	16,63	4,43	C4 pirrol	nitrogenado	0,05
156	16,63	4,53	hexanal	aldeído	0,05
157	16,63	5,32	benzil metil cetona	cetona	0,09
158	16,63	6,92	C2 pirrolidinadiona	nitrogenado	0,07
159	17,03	5,04	C1 acetofenona	cetona	0,03

160	17,03	6,01	octenona	cetona	0,06
161	17,17	4,27	C1 indano	hc aromático	0,08
162	17,17	4,54	C2 fenol	fenol	0,35
163	17,30	6,98	acetil pirrolidina	nitrogenado	0,01
164	17,70	4,38	C1 indano	hc aromático	0,10
165	17,70	4,61	dihidro naftaleno	hc aromático	1,71
166	17,83	4,12	C4 benzeno	hc aromático	0,04
167	17,83	4,66	dihidro naftaleno	hc aromático	0,30
168	17,97	2,67	hc insaturado	hidrocarboneto	0,06
169	17,97	3,67	C5 benzeno	hc aromático	0,15
170	17,97	5,13	naftaleno	hc aromático	0,02
171	18,10	3,06	hc insaturado	hidrocarboneto	0,02
172	18,10	3,88	C5 tiofeno	sulfurado	0,01
173	18,10	5,43	hidróxi acetofenona	cetona	0,03
174	18,23	2,57	hc saturado	hidrocarboneto	0,05
175	18,23	5,90	C2 benzonitrila	nitrogenado	0,03
176	18,37	3,78	C5 benzeno	hc aromático	0,07
177	18,37	4,69	C2 fenol	fenol	1,32
178	18,63	2,59	hc saturado	hidrocarboneto	0,01
179	18,63	5,20	C2 benzonitrila	nitrogenado	0,11
180	18,63	5,23	C1 acetofenona	cetona	0,15
181	18,77	2,67	hc insaturado	hidrocarboneto	0,07
182	18,90	5,40	C1 furanil pirrol	nitrogenado	0,03
183	19,03	4,44	C1 indeno	hc aromático	0,10
184	19,03	4,87	C3 fenol	fenol	0,10
185	19,17	6,46	C1 pirrolidinadiona	nitrogenado	0,03
186	19,30	2,58	hc saturado	hidrocarboneto	0,05
187	19,30	4,18	C2 indano	hc aromático	0,05
188	19,30	4,84	C3 ciclohexenona	cetona	0,05
189	19,30	6,39	C1 pirrolidinadiona	nitrogenado	0,06
190	19,43	2,76	hc insaturado	hidrocarboneto	0,35
191	19,43	3,60	decanona	cetona	0,02
192	19,43	5,85	benzotiofeno	sulfurado	0,24
193	19,57	4,24	C2 indano	hc aromático	0,03
194	19,57	4,93	C2 fenol	fenol	0,31
195	19,70	5,39	C2 benzonitrila	nitrogenado	0,01
196	19,83	2,65	hc saturado	hidrocarboneto	0,32
197	19,83	4,72	C2 benzofurano	éter	0,11
198	19,97	4,85	C3 fenol	fenol	0,16
199	19,97	7,16	dianidro glucopirranose	açúcar	0,33
200	20,10	2,79	hc insaturado	hidrocarboneto	0,06
201	20,10	4,80	C2 benzofurano	éter	0,21
202	20,37	7,49	pirrolidinadiona	nitrogenado	0,11
203	20,50	2,58	hc saturado	hidrocarboneto	0,04
204	20,50	2,82	hc insaturado	hidrocarboneto	0,11
205	20,50	4,78	C2 benzofurano	éter	0,39
206	20,77	4,65	C3 fenol	fenol	0,14
207	20,77	4,87	C2 benzofurano	éter	0,07
208	20,77	5,16	C1 benzaldeído	aldeído	0,13
209	20,90	3,03	hc insaturado	hidrocarboneto	0,06
210	20,90	4,13	C2 indano	hc aromático	0,02
211	21,03	4,72	C3 fenol	fenol	0,23
212	21,03	5,70	C3 pirroldiona	nitrogenado	0,13
213	21,17	5,10	C3 fenol	fenol	0,06

214	21,30	5,75	C1 benzeno acetonitrila	nitrogenado	0,05
215	21,30	6,67	C7 pirazina	nitrogenado	0,04
216	21,30	6,88	benzeno propanonitrila	nitrogenado	0,86
217	21,43	6,45	quinolina	nitrogenado	0,08
218	21,57	5,63	fenil butanona	cetona	0,03
219	21,70	4,86	C2 indeno	hc aromático	0,21
220	21,83	6,69	heptanodinitrila	nitrogenado	0,07
221	21,97	4,52	C2 indano	hc aromático	0,02
222	22,10	3,14	hc insaturado	hidrocarboneto	0,02
223	22,23	2,78	hc insaturado	hidrocarboneto	0,07
224	22,23	3,12	hc insaturado	hidrocarboneto	0,05
225	22,23	4,75	C2 indeno	hc aromático	0,38
226	22,37	3,80	C6 benzeno	hc aromático	0,14
227	22,37	6,53	isoquinolina	nitrogenado	0,13
228	22,50	2,81	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
229	22,50	3,16	dodecadieno	hidrocarboneto	0,06
230	22,63	2,66	hc saturado	hidrocarboneto	0,06
231	22,63	3,99	C6 tiofeno	sulfurado	0,04
232	22,63	4,29	C4 piridina	nitrogenado	0,03
233	22,63	4,58	C2 indano	hc aromático	0,05
234	22,90	2,83	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
235	22,90	3,54	ácido nonanoico	ácido	0,09
236	22,90	4,88	C2 indeno	hc aromático	0,14
237	23,03	2,60	hc saturado	hidrocarboneto	0,05
238	23,17	4,92	C4 fenol	fenol	0,02
239	23,17	5,08	C3 fenol	fenol	0,09
240	23,30	4,28	nonanenitrila	nitrogenado	0,05
241	23,30	4,97	C2 indeno	hc aromático	0,03
242	23,30	7,00	C2 pirroldiona	nitrogenado	0,08
243	23,43	4,51	C2 indeno	hc aromático	0,02
244	23,43	4,73	C2 indano	hc aromático	0,04
245	23,70	5,93	heptanodinitrila	nitrogenado	0,02
246	23,83	2,85	hc insaturado	hidrocarboneto	0,56
247	23,83	3,68	decanona	cetona	0,09
248	23,83	4,96	C4 fenol	fenol	0,03
249	23,83	5,14	C2 indeno	hc aromático	0,21
250	23,83	6,62	fenil propanonitrila	nitrogenado	0,11
251	23,83	7,07	indol	nitrogenado	2,04
252	23,97	5,51	C1 naftaleno	hc aromático	0,67
253	23,97	5,76	C1 benzotiofeno	sulfurado	0,13
254	24,23	2,73	hc saturado	hidrocarboneto	0,51
255	24,23	5,20	C1 pirimidinona	nitrogenado	0,01
256	24,23	5,36	C3 fenol	fenol	0,09
257	24,23	5,93	C1 benzotiofeno	sulfurado	0,06
258	24,23	6,35	C1 indanona	cetona	0,15
259	24,37	2,89	hc insaturado	hidrocarboneto	0,10
260	24,50	6,08	C1 benzotiofeno	sulfurado	0,08
261	24,50	6,19	C1 quinolina	nitrogenado	0,08
262	24,63	4,84	C4 fenol	fenol	0,14
263	24,63	5,79	C1 naftaleno	hc aromático	0,39
264	24,77	2,93	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
265	24,77	5,54	vinil metóxfenol	fenol	0,05
266	24,77	6,49	C1 indanona	cetona	0,04
267	24,90	5,37	C3 fenol	fenol	0,02

268	25,03	3,83	C7 benzeno	hidrocarboneto	0,01
269	25,03	4,75	C4 fenol	fenol	0,02
270	25,17	3,57	decanoato de metila	éster	0,01
271	25,30	3,10	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
272	25,43	4,93	C1 fenil butanona	cetona	0,10
273	25,57	3,16	C8 ciclopenteno	hidrocarboneto	0,01
274	25,83	6,45	C1 quinolina	nitrogenado	0,05
275	25,97	5,84	C2 benzaldeído	aldeído	0,09
276	26,10	3,12	C6 ciclohexano	hidrocarboneto	0,03
277	26,10	5,65	C2 indol	nitrogenado	0,02
278	26,10	7,22	C1 dihidro piridinona	nitrogenado	0,07
279	26,23	4,95	C3 indeno	hc aromático	0,09
280	26,23	6,56	C1 indanona	cetona	0,17
281	26,23	6,60	dimetóxfenol	fenol	0,18
282	26,37	3,86	C7 benzeno	hc aromático	0,03
283	26,37	6,45	C1 quinolina	nitrogenado	0,19
284	26,50	2,86	hc insaturado	hidrocarboneto	0,08
285	26,50	3,21	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
286	26,50	4,82	C3 indeno	hc aromático	0,05
287	26,63	5,41	C4 fenol	fenol	0,01
288	26,77	3,23	hc insaturado	hidrocarboneto	0,03
289	26,77	4,92	C3 indeno	hc aromático	0,08
290	26,90	3,84	C7 benzeno	hc aromático	0,14
291	26,90	6,25	C2 Indol	nitrogenado	0,52
292	26,90	7,14	C1 Indol	nitrogenado	0,14
293	27,03	3,64	ácido decanoico	ácido	0,06
294	27,03	3,95	C7 benzeno	hc aromático	0,07
295	27,03	4,07	C7 tiofeno	sulfurado	0,01
296	27,03	4,86	C3 indeno	hc aromático	0,07
297	27,17	2,77	hc saturado	hidrocarboneto	0,04
298	27,30	4,93	C3 indeno	hc aromático	0,13
299	27,43	2,70	hc saturado	hidrocarboneto	0,07
300	27,43	5,90	bifenila	hc aromático	0,10
301	27,57	5,00	C3 indeno	hc aromático	0,05
302	27,70	7,03	C1 indol	nitrogenado	1,71
303	27,83	2,95	hc insaturado	hidrocarboneto	0,08
304	27,83	5,75	C2 benzotiofeno	sulfurado	0,06
305	27,97	2,94	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
306	28,10	3,73	dodecanona	cetona	0,05
307	28,10	5,79	C2 benzotiofeno	sulfurado	0,05
308	28,23	5,15	C3 indeno	hc aromático	0,10
309	28,23	5,79	C2 naftaleno	hc aromático	0,04
310	28,37	2,81	hc saturado	hidrocarboneto	0,59
311	28,37	6,23	indenol	fenol	0,04
312	28,50	4,84	C3 indanona	cetona	0,04
313	28,50	6,98	C3 indanona	cetona	0,03
314	28,63	2,95	hc insaturado	hidrocarboneto	0,09
315	28,63	4,82	C3 terahidro naftaleno	hc aromático	0,03
316	28,63	5,77	C2 benzotiofeno	sulfurado	0,01
317	29,03	2,99	hc insaturado	hidrocarboneto	0,06
318	29,03	6,77	C2 indol	nitrogenado	0,21
319	29,17	5,74	C2 naftaleno	hc aromático	0,33
320	29,30	5,73	C2 naftaleno	hc aromático	0,31
321	29,43	3,18	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04

322	29,70	6,84	C4 metóxi pirazina	nitrogenado	0,02
323	29,83	3,24	C9 ciclopenteno	hidrocarboneto	0,01
324	30,37	3,21	C7 ciclohexano	hidrocarboneto	0,05
325	30,37	6,85	bifenileno	hc aromático	0,04
326	30,63	3,30	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
327	30,63	6,06	C2 naftaleno	hc aromático	0,06
328	30,77	2,83	hc saturado	hidrocarboneto	0,04
329	30,77	6,16	fenil piridina	nitrogenado	0,03
330	30,77	6,39	C3 indanona	cetona	0,11
331	30,90	3,29	teradecadieno	hidrocarboneto	0,04
332	30,90	6,81	fenil piridina	nitrogenado	0,07
333	31,03	2,73	pentadecano	hidrocarboneto	0,09
334	31,03	3,70	ácido undecanoico	ácido	0,01
335	31,03	6,08	C3 indol	nitrogenado	0,20
336	31,17	3,44	C8 ciclohexeno	hidrocarboneto	0,04
337	31,17	3,89	C8 benzeno	hc aromático	0,13
338	31,30	2,83	pentadecano	hidrocarboneto	0,01
339	31,30	3,99	C8 benzeno	hc aromático	0,04
340	31,43	6,92	C3 benzonitrila	nitrogenado	0,02
341	31,70	6,90	C2 indol	nitrogenado	0,27
342	31,70	6,94	C3 benzonitrila	nitrogenado	0,35
343	31,83	3,07	C8 ciclohexano	hidrocarboneto	0,09
344	31,83	4,30	decanonitrila	nitrogenado	0,04
345	31,83	5,79	C1 bifenila	hc aromático	0,08
346	31,83	6,64	acenafteno	hc aromático	0,06
347	31,83	7,03	C2 indol	nitrogenado	0,10
348	31,97	5,47	C3 naftaleno	hc aromático	0,02
349	32,10	2,98	n pentadeceno	hidrocarboneto	0,78
350	32,23	3,75	decanona	cetona	0,09
351	32,50	2,85	pentadecano	hidrocarboneto	0,87
352	32,63	3,01	pentadeceno	hidrocarboneto	0,10
353	32,63	5,45	C3 naftaleno	hc aromático	0,03
354	32,63	5,75	C3 benzotiofeno	sulfurado	0,01
355	32,77	5,63	C3 naftaleno	hc aromático	0,03
356	32,90	7,14	naftol	fenol	0,04
357	33,03	6,53	dibenzofurano	éter	0,01
358	33,30	3,66	dodecanoato de metila	éster	0,04
359	33,30	5,05	C4 indanona	cetona	0,03
360	33,43	5,64	C3 naftaleno	hc aromático	0,05
361	33,57	6,64	C3 Indol	nitrogenado	0,46
362	33,70	3,86	C9 benzeno	hc aromático	0,03
363	33,70	5,60	C3 naftaleno	hc aromático	0,06
364	33,97	3,29	hc insaturado	hidrocarboneto	0,02
365	34,23	5,80	C3 naftaleno	hc aromático	0,08
366	34,37	2,84	hc saturado	hidrocarboneto	0,01
367	34,50	3,27	hc saturado	hidrocarboneto	0,07
368	34,63	2,97	hc insaturado	hidrocarboneto	0,05
369	34,63	3,94	C6 benzeno	hc aromático	0,01
370	34,63	5,98	C3 indol	nitrogenado	0,19
371	34,77	3,35	hc insaturado	hidrocarboneto	0,07
372	34,90	3,77	ácido dodecanoico	ácido	0,13
373	34,90	5,87	C3 naftaleno	hc aromático	0,07
374	34,90	6,74	fenaleno	hc aromático	0,02
375	35,17	3,94	C9 benzeno	hc aromático	0,09

376	35,30	3,48	hc insaturado	hidrocarboneto	0,05
377	35,30	4,03	C9 benzeno	hc aromático	0,06
378	35,43	4,12	C9 tiofeno	sulfurado	0,01
379	35,57	6,84	fenaleno	hc aromático	0,21
380	35,83	6,18	C3 naftaleno	hc aromático	0,06
381	35,83	6,76	C3 indol	nitrogenado	0,12
382	35,97	3,04	hc insaturado	hidrocarboneto	0,58
383	36,10	3,79	dodecanona	cetona	0,03
384	36,37	2,90	hc saturado	hidrocarboneto	0,47
385	36,50	3,06	hc insaturado	hidrocarboneto	0,11
386	36,63	3,88	C11 benzeno	hc aromático	0,02
387	36,63	4,44	C5 piridina	nitrogenado	0,01
388	36,63	6,38	dihidro C3 quinolina	nitrogenado	0,01
389	36,90	3,10	hc insaturado	hidrocarboneto	0,05
390	36,90	7,09	C1 naftol	fenol	0,07
391	37,17	3,68	ácido tridecanoico	ácido	0,03
392	37,30	3,27	Hexadecadieno	álcool	0,07
393	37,43	6,37	C4 indol	nitrogenado	0,22
394	37,43	7,40	C3 indol	nitrogenado	0,02
395	37,97	2,91	hc saturado	hidrocarboneto	0,04
396	38,10	4,29	C5 piridina	nitrogenado	0,03
397	38,37	3,02	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
398	38,37	3,36	hc insaturado	hidrocarboneto	0,07
399	38,50	3,97	C6 benzeno	hc aromático	0,01
400	38,63	3,81	ácido teradecanoico	ácido	0,06
401	39,03	3,98	C9 benzeno	hc aromático	0,11
402	39,17	4,06	C10 benzeno	hc aromático	0,04
403	39,43	3,11	hc insaturado	hidrocarboneto	0,11
404	39,43	3,66	tridecanoato de metila	éster	0,01
405	39,43	6,62	C4 indol	nitrogenado	0,02
406	39,57	3,26	hc insaturado	hidrocarboneto	0,13
407	39,57	4,33	undecanonitrila	nitrogenado	0,06
408	39,70	3,08	hc insaturado	hidrocarboneto	0,44
409	39,83	3,82	dodecanona	cetona	0,13
410	39,97	2,96	hc saturado	hidrocarboneto	0,49
411	40,10	3,11	hc insaturado	hidrocarboneto	0,08
412	40,10	6,85	C1 fluoreno	hc aromático	0,05
413	40,37	4,14	C10 tiofeno	hc aromático	0,01
414	40,50	7,05	C1 fluoreno	hc aromático	0,06
415	40,63	3,14	hexadecadieno	álcool	0,05
416	40,77	3,81	ácido teradecanoico	ácido	0,04
417	40,90	3,35	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
418	41,03	2,98	hc insaturado	hidrocarboneto	0,64
419	41,43	3,01	hc insaturado	hidrocarboneto	0,12
420	41,43	3,70	hexadecanol	álcool	0,03
421	41,43	3,92	C11 benzeno	hidrocarboneto	0,03
422	41,97	3,40	hc insaturado	hidrocarboneto	0,03
423	42,10	3,78	decanona	cetona	0,06
424	42,10	3,89	ácido teradecanoico	ácido	0,27
425	42,37	3,83	dodecanona	cetona	0,03
426	42,77	4,00	C11 benzeno	hc aromático	0,06
427	42,77	7,96	fenantreno	hc aromático	0,06
428	42,90	3,16	Octadeceno	hidrocarboneto	0,11
429	42,90	4,08	C11 benzeno	hc aromático	0,02

430	43,03	3,67	teradecanoato de metila	éster	0,11
431	43,17	3,14	hc insaturado	hidrocarboneto	0,43
432	43,17	4,34	dodecanonitrila	nitrogenado	0,06
433	43,17	7,89	antraceno	hc aromático	0,03
434	43,30	3,72	teradecanoato de metila	éster	0,06
435	43,43	3,02	heptadecano	hidrocarboneto	0,42
436	43,43	3,83	dodecanona	cetona	0,06
437	43,57	3,16	hc insaturado	hidrocarboneto	0,08
438	43,97	6,60	C1 fluoreno	hc aromático	0,01
439	44,10	3,19	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
440	44,23	0,32	C1 carbazol	nitrogenado	0,39
441	44,23	3,75	teradecanoato de metila	éster	0,09
442	44,23	3,86	ácido pentadecanoico	ácido	0,25
443	44,37	3,37	octadecadieno	hidrocarboneto	0,06
444	44,37	7,77	C5 quinolina	nitrogenado	0,05
445	44,50	3,91	ácido pentadecanoico	ácido	0,12
446	44,77	1,17	indeno piridina	nitrogenado	0,05
447	45,03	3,09	hc insaturado	hidrocarboneto	0,02
448	45,30	3,44	hc insaturado	hidrocarboneto	0,09
449	45,43	3,95	ácido pentadecanoico	ácido	0,21
450	45,57	3,80	dodecanona	cetona	0,09
451	46,10	3,83	heptadecanol	álcool	0,31
452	46,37	3,71	pentadecanoato de metila	éster	0,04
453	46,50	3,18	hc insaturado	hidrocarboneto	0,34
454	46,50	4,23	C12 tiofeno	sulfurado	0,01
455	46,63	4,35	tridecanonitrila	nitrogenado	0,75
456	46,63	7,66	C1 fenantreno	hc aromático	0,02
457	46,77	3,06	hc saturado	hidrocarboneto	0,42
458	46,77	3,87	nonadecanona	cetona	0,19
459	46,77	7,80	C1 fenantreno	hc aromático	0,01
460	46,90	3,21	hc insaturado	hidrocarboneto	0,06
461	46,90	3,77	C8 furano	éter	0,09
462	47,03	4,01	hexadecenoato de metila -	éster	0,29
463	47,43	3,23	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
464	47,57	3,79	hexadecanoato de metila	éster	1,41
465	47,57	3,89	ácido hexadecanoico	ácido	0,20
466	47,97	7,98	C2 carbazol	nitrogenado	0,23
467	48,23	4,22	ácido hexadecenoico	ácido	0,29
468	48,77	4,02	ácido hexadecanoico	ácido	3,20
469	48,90	5,36	decanamida	nitrogenado	0,04
470	49,57	3,75	hexadecanoato de metila	éster	0,12
471	49,57	4,09	C13 benzeno	hc aromático	0,04
472	49,70	3,23	hc insaturado	hidrocarboneto	0,36
473	49,70	4,16	C12 benzeno	hc aromático	0,02
474	49,83	3,87	heptadecanona	cetona	0,02
475	49,83	4,38	tetradecanonitrila	nitrogenado	0,13
476	49,97	3,11	hc saturado	hidrocarboneto	0,44
477	50,10	3,25	hc insaturado	hidrocarboneto	0,09
478	50,50	3,29	hc insaturado	hidrocarboneto	0,03
479	50,63	3,83	hexadecanoato de metila	éster	0,08
480	50,77	4,52	C6 piridina	nitrogenado	0,01
481	50,90	5,28	decanamida	nitrogenado	0,04
482	51,03	7,70	C2 dihidro acridina	nitrogenado	0,15
483	51,43	4,25	ácido heptadecenoico	ácido	0,18

484	51,43	7,74	C3 carbazol	nitrogenado	0,04
485	51,83	4,01	ácido heptadecanoico	ácido	0,10
486	51,97	4,75	C1 pirimidina	nitrogenado	0,01
487	52,77	3,27	hc insaturado	hidrocarboneto	0,37
488	52,77	4,12	C14 benzeno	hc aromático	0,02
489	52,90	4,19	C6 benzeno	hc aromático	0,01
490	52,90	5,44	C7 hidro furanona	cetona	0,04
491	53,03	3,15	hc saturado	hidrocarboneto	0,43
492	53,03	3,31	hc insaturado	hidrocarboneto	0,10
493	53,03	3,95	tetradecanona	cetona	0,04
494	53,17	4,07	heptadecanoato de metila	éster	0,26
495	53,57	3,33	hc insaturado	hidrocarboneto	0,03
496	53,70	3,86	heptadecanoato de metila	éster	0,21
497	53,83	7,56	C2 dihidro acridina	nitrogenado	0,01
498	54,37	7,51	C3 dihidro acridina	nitrogenado	0,05
499	54,77	4,07	ácido octadecanoico	ácido	0,21
500	55,17	5,36	dodecanamida	nitrogenado	0,34
501	55,83	3,21	hc saturado	hidrocarboneto	0,73
502	55,97	3,34	hc insaturado	hidrocarboneto	0,06
503	55,97	4,41	hexadecanonitrila	nitrogenado	0,05
504	57,03	5,27	dodecanamida	nitrogenado	0,02
505	58,10	5,35	dodecanamida	nitrogenado	0,01
506	58,37	3,39	hc insaturado	hidrocarboneto	0,05
507	58,63	3,25	hc saturado	hidrocarboneto	0,35
508	58,77	3,38	hc insaturado	hidrocarboneto	0,04
509	58,77	4,02	nonadecanona	cetona	0,07
510	58,77	4,44	heptadecanonitrila	nitrogenado	0,05
511	59,30	3,94	heptadecanoato de metila	éster	0,05
512	61,30	3,30	hc saturado	hidrocarboneto	0,34
513	61,43	3,43	hc insaturado	hidrocarboneto	0,03
514	61,43	4,07	nonadecanona	cetona	0,03
515	61,43	4,27	C11 benzeno	hc aromático	0,03
516	61,57	4,46	octadecanonitrila	nitrogenado	0,06
517	63,83	3,35	hc saturado	hidrocarboneto	0,25
518	64,10	4,09	nonadecanona	cetona	0,04
519	64,10	4,31	C11 benzeno	hc aromático	0,02
520	64,10	4,52	nonadecanonitrila	nitrogenado	0,08
521	64,50	4,04	octadecanoato de metila	éster	0,12
522	66,23	3,41	hc saturado	hidrocarboneto	0,06
523	66,50	4,16	nonadecanona	cetona	0,02
524	66,63	4,37	C11 benzeno	hidrocarboneto	0,01
525	66,63	4,55	eicosanonitrila	nitrogenado	0,06
526	67,03	4,06	octadecanoato de metila	éster	0,10
527	68,63	3,46	hc saturado	hidrocarboneto	0,05
528	68,90	4,20	nonadecanona	cetona	0,03
529	69,03	4,60	eneicosanonitrila	nitrogenado	0,16
530	70,90	3,52	hc saturado	hidrocarboneto	0,02
531	71,57	4,18	nonadecanoato de metila	éster	0,05
532	73,70	4,67	docosanonitrila	nitrogenado	0,10
533	73,83	4,21	nonadecanoato de metila	éster	0,22
534	76,10	5,37	bi-dioxolano	éter	0,01
535	77,97	4,33	eicosanoato de metila	éster	0,04
536	77,97	4,77	tricosanonitrila	nitrogenado	0,03

^a Cx = número de átomos de carbono na cadeia alquílica; hc: hidrocarboneto

^b Área % = $(A_i/\sum A_i) \times 100$, considerando somente os picos tentativamente identificados

Tabela XIV: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna OV-5 60 m) no bio-óleo da serragem.

Nº pico	t _R	Área %	Nome	Classe
1	7,16	0,55	dimetóxi tetrahydro furano	álcool
2	7,52	0,59	dimetóxi tetrahydro furano	álcool
3	7,90	1,12	furanil etanona	cetona
4	8,02	3,66	furanona	cetona
5	8,18	4,35	hidróxi ciclopentenona	cetona
6	8,34	0,60	hexanodiona	cetona
7	8,71	0,32	C1 furanona	cetona
8	9,19	2,03	C2 butanona	cetona
9	9,29	4,73	C1 furancarboxaldeído	aldeído
10	9,51	0,75	C1 ciclopentenona	cetona
11	9,69	1,93	fenol	fenol
12	9,80	1,73	C1 furanona	cetona
13	10,37	2,22	C5 oxazolidine	nitrogenado
14	10,52	0,32	C2 dihydro furanona	cetona
15	11,33	3,74	C1 hidróxi ciclopentenona	cetona
16	11,95	1,41	dioxolano	éter
17	12,25	1,06	C1 fenol	fenol
18	13,07	2,04	C1 fenol	fenol
19	13,58	0,26	C2 hidróxi furanona	cetona
20	13,67	8,82	metóxi fenol	fenol
21	14,92	0,26	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona
22	16,07	0,85	C2 fenol	fenol
23	17,43	0,69	C1 metóxi fenol	fenol
24	18,05	8,21	C1 metóxi fenol	fenol
25	21,09	0,47	metóxi benzenodiol	álcool
26	21,89	3,04	C2 metóxi fenol	fenol
27	23,44	2,13	vinil metóxi fenol	fenol
28	25,10	14,35	dimetóxi fenol (siringol)	fenol
29	25,39	2,53	alil metóxi fenol	fenol
30	25,82	0,30	C3 metóxi fenol	fenol
31	29,28	10,18	trimetóxi benzeno	éter
32	29,38	5,05	alil metóxi fenol	fenol
33	32,64	3,91	hidróxi metóxi fenil etanona	cetona
34	34,21	1,53	C1 dimetóxi benzaldeído	aldeído
35	35,75	1,03	alil dimetóxi fenol	fenol
36	37,66	0,34	alil dimetóxi fenol	fenol
37	39,54	2,89	alil dimetóxi fenol	fenol

t_R: tempo de retenção; hc: hidrocarboneto; Cx: número de átomos de carbono na cadeia alquílica;

Tabela XV: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna OV-5 60 m) no bio-óleo do resíduo do digestor.

Nº pico	t _R	Área %	Nome	Classe
1	7,81	3,12	C1 ciclopentenona	cetona
2	7,91	0,47	furanil etanona	cetona
3	8,00	2,43	dihydro furanona	cetona
4	9,48	2,38	C1 ciclopentenona	cetona

5	9,69	2,79	fenol	fenol
6	9,81	0,47	C1 furanona	cetona
7	10,29	0,86	C2 ciclopentenona	cetona
8	10,39	1,06	C2 ciclopentenona	cetona
9	10,53	0,40	C2 dihidro furanona	cetona
10	10,64	0,64	tetrahidro furanometanol	álcool
11	11,33	3,25	C1 ciclopentanodiona	cetona
12	11,52	0,33	C2 ciclopentenona	cetona
13	11,84	2,60	C2 ciclopentenona	cetona
14	12,25	3,74	fenol	fenol
15	12,36	1,59	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona
16	12,70	0,98	metóxifenol	fenol
17	13,07	5,08	C1 fenol	fenol
18	13,25	0,29	C2 isopropil ciclohexanona	cetona
19	13,34	0,22	C2 ciclopentenona	cetona
20	13,67	12,80	metóxifenol	fenol
21	13,79	0,77	metóxifenol	fenol
22	13,85	0,46	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona
23	14,33	1,09	C2 fenol	fenol
24	14,92	1,34	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona
25	15,53	0,55	C3 ciclopentenona	cetona
26	15,64	0,59	C2 fenol	fenol
27	15,91	0,50	C4 ciclopentanotriona	cetona
28	16,06	2,65	C2 fenol	fenol
29	16,12	2,76	C2 fenol	fenol
30	16,87	0,34	C2 fenol	fenol
31	16,97	1,95	C2 fenol	fenol
32	17,36	0,67	C2 fenol	fenol
33	17,42	1,02	C1 metóxifenol	fenol
34	17,76	0,41	C1 metóxifenol	fenol
35	18,05	2,46	C1 metóxifenol	fenol
36	19,73	0,61	C3 fenol	fenol
37	20,04	0,67	C3 fenol	fenol
38	21,01	0,41	C3 fenol	fenol
39	21,33	0,41	C3 fenol	fenol
40	21,41	0,23	C2 indeno	hc aromático
41	21,54	0,64	C3 fenol	fenol
42	21,89	2,85	C2 metóxifenol	fenol
43	23,44	3,26	vinil metóxifenol	fenol
44	25,10	13,38	dimetóxifenol (siringol)	fenol
45	25,81	0,45	C1 propil fenol	fenol
46	29,28	1,68	trimetóxibenzeno	éter
47	29,38	1,06	alil metóxifenol	fenol
48	32,64	4,01	hidróxi metóxi fenil etanona	cetona
49	34,21	2,23	dimetóxi acetofenona	cetona
50	35,75	0,95	alil dimetóxifenol	fenol
51	36,02	0,79	ácido C5 hexadienoico	ácido
52	37,66	0,36	alil dimetóxifenol	fenol
53	39,54	2,94	alil dimetóxifenol	fenol

t_R: tempo de retenção; hc: hidrocarboneto; Cx: número de átomos de carbono na cadeia alquílica;

Tabela XVI: Compostos tentativamente identificados por GC/qMS (coluna OV-5 60 m) no bio-óleo do lodo.

Nº pico	t _R	Área %	Nome	Classe
1	7,19	0,50	C1 piridina	nitrogenado
2	7,81	3,01	C1 ciclopentenona	cetona
3	8,02	0,99	dihidro furanona	cetona
4	8,30	1,69	hc saturado	hidrocarboneto
5	8,57	0,30	C2 ciclohexanol	álcool
6	8,62	0,20	C2 piridina	nitrogenado
7	9,00	0,34	C2 piridina	nitrogenado
8	9,10	0,44	C2 tetrahydro furano	álcool
9	9,46	3,30	C1 ciclopentanona	cetona
10	9,70	10,08	fenol	fenol
11	9,95	1,33	benzonitrila	nitrogenado
12	10,07	1,07	undecanona	cetona
13	10,30	0,85	C2 ciclopentanona	cetona
14	10,38	0,94	C2 ciclopentanona	cetona
15	10,51	1,03	C2 dihidro furanona	cetona
16	11,33	2,38	C1hidróxi ciclopentenona	cetona
17	11,71	0,20	C1 ciclopentenil etanona	cetona
18	11,84	1,51	C2 ciclopentenona	cetona
19	11,95	0,69	indeno	hc aromático
20	12,26	3,66	C1 fenol	fenol
21	12,36	1,12	C2 hidróxi ciclopentenona	cetona
22	12,80	0,85	fenil etanona	cetona
23	13,06	11,27	C1 fenol	fenol
24	13,31	1,11	etil ciclopentenona	cetona
25	13,78	3,50	C1 pirrolidinediona	nitrogenado
26	14,03	0,85	hc saturado	hidrocarboneto
27	15,77	1,08	benzil nitrila	nitrogenado
28	16,12	4,22	C1 propenil benzeno	hc aromático
29	16,88	1,08	C2 fenol	fenol
30	17,36	0,49	C2 fenol	fenol
31	17,61	1,55	naftaleno	hc aromático
32	17,95	1,59	hc insaturado	hidrocarboneto
33	18,04	1,79	C2 fenol	fenol
34	18,32	1,15	hc saturado	hidrocarboneto
35	20,05	0,20	C3 fenol	fenol
36	20,70	0,54	C2 indeno	hc aromático
37	21,15	0,76	hc saturado	hidrocarboneto
38	21,43	0,81	C1 indol	nitrogenado
39	22,42	1,63	hc insaturado	hidrocarboneto
40	22,52	5,34	indol	nitrogenado
41	22,79	2,15	hc saturado	hidrocarboneto
42	26,61	1,87	C1 indol	nitrogenado
43	26,86	2,69	hc insaturado	hidrocarboneto
44	27,21	1,60	hc saturado	hidrocarboneto
45	31,15	1,49	heptadecenal	aldeído
46	31,48	1,98	hc saturado	hidrocarboneto
47	32,69	0,63	C3 indol	nitrogenado
48	35,25	1,24	hc insaturado	hidrocarboneto
49	35,55	1,05	hc saturado	hidrocarboneto

50	39,15	0,54	hc insaturado	hidrocarboneto
51	39,42	0,99	hc saturado	hidrocarboneto
52	40,58	0,89	hc saturado	hidrocarboneto
53	42,86	0,58	hc saturado	hidrocarboneto
54	43,11	1,10	hc saturado	hidrocarboneto
55	46,62	1,98	nonadecanonitrila	nitrogenado
56	47,52	1,78	C1 ácido hexadecanoico	ácido
57	48,65	0,86	ácido hexadecanoico	ácido
58	49,96	0,41	hc saturado	hidrocarboneto
59	53,16	0,49	hc saturado	hidrocarboneto
60	59,14	0,23	hc saturado	hidrocarboneto

t_R : tempo de retenção; hc: hidrocarboneto; Cx: número de átomos de carbono na cadeia alquílica;