



Universidade de Brasília - UnB  
Instituto de Química

Isadora Pimenta de Araujo

**CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DERIVADO  
DA PIRÓLISE DE LODO RESIDUAL TÊXTIL E AVALIAÇÃO  
DAS POSSÍVEIS ROTAS DE APLICAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso

Os resultados deste trabalho de conclusão de curso estão sujeitos a cláusulas de sigilo e confidencialidade. Projeto Ecoremove – Departamento de Inovação Tecnológica - DTI/UFSC.

**Brasília – DF**

**2º/2015**



Universidade de Brasília - UnB  
Instituto de Química

Isadora Pimenta de Araujo

**CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DERIVADO  
DA PIRÓLISE DE LODO RESIDUAL TÊXTIL E AVALIAÇÃO  
DAS POSSÍVEIS ROTAS DE APLICAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Dra. Andressa Regina V. Mendonça  
Co-orientador: Dr. Guilherme Dotto Brand

**Brasília – DF  
2º/2015**

Isadora Pimenta de Araujo

**CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DERIVADO  
DA PIRÓLISE DE LODO RESIDUAL TÊXTIL E AVALIAÇÃO  
DAS POSSÍVEIS ROTAS DE APLICAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Dra. Andressa Regina V. Mendonça  
Co-orientador: Dr. Guilherme Dotto Brand

Aprovada em \_\_/\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Fábio Moreira da Silva

---

Prof. Marcelo Rodrigues dos Santos

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família e amigos, pelo apoio, auxílio e compreensão depositados em mim ao longo da minha jornada acadêmica.

À minha querida orientadora Andressa Regina Vasques Mendonça, por todo o apoio, ajuda, confiança, determinação e empenho em um projeto de continuação da sua tese de doutorado.

Ao meu co-orientador, Guilherme Dotto Brand, por ter se disposto a me orientar em um projeto totalmente novo para sua área de especialidade, colaborando para o meu crescimento acadêmico.

À toda a equipe do LMC, que me acolheram e se dispuseram a qualquer dúvida e necessidade de utilização de equipamentos, sempre demonstrando solidariedade, gentileza e atenção.

Ao doutorando Leandro Andrade e à equipe do LITMO, pela atenção nas análises feitas na área de química orgânica.

À equipe do LAMP do instituto de biologia pela fé, apoio e empenho depositados na pesquisa incumbida a este trabalho.

À indústria de tintas Duramar pelos dados fornecidos, que possibilitaram a realização de parte crucial deste estudo.

Aos professores Fábio Moreira da Silva e Marcelo Rodrigues dos Santos, por terem aceitado participar da banca avaliadora do presente trabalho e pelo apoio concedido a mim ao longo deste.

*"Os vários aspectos sob os quais as formas da matéria se manifestam têm uma origem comum, em outras palavras, são tão diretamente relacionadas e naturalmente dependentes, que são conversíveis como tais entre si, possuindo uma equivalência de potência em todas as suas ações. "*

*(Michael Faraday)*

## Resumo

O aquecimento global se tornou uma preocupação mundial, originando programas de sustentabilidade com incentivo à redução do volume de gases de efeito estufa emitidos no ar, diminuição do consumo de combustíveis de origem fósseis e uso de matérias-primas renováveis como fontes energéticas. Tais políticas são direcionadas principalmente à redução da poluição, melhora da qualidade de vida e preservação da biodiversidade. Este trabalho tem como objetivo principal, caracterizar e sugerir rotas de aplicação tecnológica economicamente viáveis para o bio-óleo obtido do processo de pirólise em leito fixo de lodo residual da indústria têxtil. O bio-óleo gera despesa para ser armazenado, tratado e posteriormente descartado, tornando-se um co-produto promissor na geração de lucros para a própria indústria têxtil, beneficiando também, o meio ambiente, uma vez que resultará na redução de resíduos a serem descartados. Os bio-óleos normalmente são uma mistura de centenas de compostos orgânicos cujas propriedades físicas e químicas dependem da natureza e da composição do material original a ser processado, do método e das condições de produção. O bio-óleo analisado possui diversas características de aplicação como aditivo e quando comparado a alguns aditivos já utilizados na produção de tintas, se mostra apto a competir no mercado financeiro, caracterizando-o como um material de possível interesse industrial já que este poderia ser comercializado, como aditivo para tintas, por aproximadamente R\$ 7,00 por litro de bio-óleo.

Palavras-chave: Lodo residual / Pirólise / Bio-óleo

## **Abstract**

Global warming has become a worldwide concern, which has originated self-sustaining programs that promote a decrease of the amount of greenhouse gases emitted, decrease of the use of fossil fuels and incentive of the use of renewable energy sources. Such policies are mostly directed to reduce pollution, improvement of life quality and biodiversity preservation. This publication's main objective is to characterize and suggest possible technologically and economically viable applications for the bio-oil obtained from the process of pyrolysis in fixed berth from residual remains from the textile industry. The bio-oil generates cost to be retained, treated and later discarded and as such, it became a promising co-product for the industry's profit and the environment, as it will reduce the amount of remains left to be treated and discarded later. Bio-oils are, usually, a mix of hundreds of organic compounds with physical and chemical properties are directly related to the method and conditions during its production. The bio-oil here analyzed possesses multiple uses as additive and it shows great qualification to compete with some that are already in use in paint production. The approximate cost is R\$7,00 per liter of bio-oil.

Keywords: Residual sludge / Pyrolysis / Bio-oil

## LISTA DE IMAGENS

<b>Fluxograma 1:</b> Componentes da UPCT .....	20
<b>Fluxograma 2:</b> Fluxograma metodológico .....	25
<b>Figura 1:</b> Planta piloto de laboratório do processo de pirólise .....	26
<b>Figura 2:</b> Diferentes frações do bio-óleo .....	26
<b>Figura 3:</b> Esquema geral de um espectrômetro de massas MALDI-TOF .....	28
<b>Gráfico 1:</b> Análise de Maldi-TOF/MS da amostra de fração aquosa .....	35
<b>Gráfico 2:</b> Análise Maldi-TOF/MS da amostra de alcatrão .....	35
<b>Figura 4:</b> Coluna cromatográfica de sílica em gel da amostra de alcatrão .....	36
<b>Figura 5:</b> Placa de TLC das principais frações recolhidas .....	37
<b>Gráfico 3:</b> Análise em FTIR da amostra de fração aquosa .....	38
<b>Gráfico 4:</b> Análise em FTIR da amostra de alcatrão .....	38
<b>Gráfico 5:</b> Análise de RMN 600 H <sup>1</sup> do alcatrão .....	40
<b>Gráfico 6:</b> Análise de RMN 600 C <sup>13</sup> do alcatrão .....	40
<b>Gráfico 7:</b> Cromatograma da amostra de fração aquosa do bio-óleo .....	41
<b>Gráfico 8:</b> Espectro do primeiro sinal do cromatograma (piperazina) .....	41
<b>Figura 6:</b> Reação de quebra da piperazina referente ao pico de massa 44 Da .....	41
<b>Gráfico 9:</b> Espectro de UV-VIS da amostra de bio-óleo .....	42
<b>Gráfico 10:</b> Resultados para dosagem de 1 mL de amostra .....	45
<b>Figura 7:</b> Processo reativo da atuação da amostra como agente antiespumante ....	45
<b>Figura 8:</b> Teste para biocida da amostra de alcatrão em <i>S. Aureus</i> e <i>E. Coli</i> . .....	46
<b>Figura 9:</b> Teste para biocida em <i>E. Coli</i> . .....	46

## LISTA DE TABELAS

<b>Quadro 1:</b> Resumo dos poluentes emitidos durante o processamento têxtil ....	18
<b>Tabela 1:</b> Caracterização de constituintes da fração aquosa e do alcatrão por FTIR .....	39
<b>Tabela 2:</b> Padronização da solução de KOH .....	43
<b>Tabela 3:</b> Resultados do cálculo do índice de acidez da amostra de fração aquosa .....	43

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1:</b> Cálculo do índice de acidez .....	32
<b>Equação 2:</b> Cálculo da eficiência .....	44
<b>Equação 3:</b> Cálculo da eficiência média .....	44
<b>Equação 4:</b> Cálculo do volume de aditivo utilizado em 1 L de tinta .....	48
<b>Equação 5:</b> Cálculo do custo do aditivo em 1 L de tinta .....	49
<b>Equação 6:</b> Cálculo do volume de bio-óleo em 1 kg de bio-óleo .....	49
<b>Equação 7:</b> Cálculo do rendimento por litro de bio-óleo .....	49

## SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L).
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg/L).
LabMassa	Laboratório de Transferência de Massa da UFSC.
UPCT	Unidade Piloto de Craqueamento Térmico.
MALDI-TOF/MS	Espectrometria de Massa por Ionização/Dessorção Assistida por Matriz com Tempo de Voo.
TLC	Cromatografia em camada delgada.
RMN	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear.
CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas.
m/z	Razão Massa/Carga.
ATR	Refletância Total Atenuada.
LMC	Laboratório de Materiais e Combustíveis.
IQ-UnB	Instituto de Química da Universidade de Brasília.
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto.
E	Eficiência (%).
P	Porcentagem de aditivo em tinta (%).
C	Custo da produção de 1 L de tinta (R\$).
V	Valor de custo de aditivos (R\$/kg).
d	Densidade relativa do bio-óleo (g/mL).
v	Volume de aditivo em 1 L de tinta (L).
k	Custo do aditivo em 1 L de tinta (R\$).
w	Volume de bio-óleo em 1 kg de bio-óleo (L).
R	Rendimento por litro de bio-óleo (R\$).

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1 Gerais</b> .....	16
<b>2.2 Específicos</b> .....	16
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	17
<b>3.1 Geração de resíduo têxtil</b> .....	17
<b>3.2 Pirólise</b> .....	19
<b>3.3 Bio-óleo</b> .....	21
<b>3.4 Caracterização do bio-óleo</b> .....	22
<b>3.5 Aplicações do bio-óleo em outras vertentes industriais</b> .....	23
3.5.1 <i>Antiespumantes</i> .....	24
3.5.2 <i>Agente biocida</i> .....	24
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	25
<b>4.1 Obtenção do bio-óleo</b> .....	25
<b>4.2 Caracterização do bio-óleo</b> .....	27
4.2.1 <i>MALDI– TOF/MS</i> .....	27
4.2.2 <i>Coluna cromatográfica</i> .....	28
4.2.3 <i>Infravermelho com transformada de Fourier</i> .....	29
4.2.4 <i>RMN 600 H<sup>1</sup> e C<sup>13</sup></i> .....	30
4.2.5 <i>Análise por cromatografia gasosa</i> .....	30
4.2.6 <i>UV-VIS</i> .....	31
4.2.7 <i>Índice de acidez</i> .....	31
4.2.8 <i>Teste para antiespumante</i> .....	32
4.2.9 <i>Teste de atividade biocida</i> .....	33
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	34
<b>5.1 Caracterização do bio-óleo</b> .....	34
5.1.1 <i>MALDI– TOF/MS</i> .....	34
5.1.2 <i>Coluna cromatográfica</i> .....	36
5.1.3 <i>Infravermelho com transformada de Fourier</i> .....	37
5.1.4 <i>RMN 600 H<sup>1</sup> e C<sup>13</sup></i> .....	39
5.1.5 <i>Análise por cromatografia gasosa</i> .....	41

5.1.6	<i>UV-VIS</i> .....	42
5.1.7	<i>Índice de acidez</i> .....	43
5.1.8	<i>Teste para antiespumante</i> .....	44
5.1.9	<i>Teste de atividade biocida</i> .....	46
5.2	<b>Aplicações e análise técnica e econômica</b> .....	47
5.2.1	<i>Proposta para aplicação</i> .....	47
5.2.2	<i>Estudo da viabilidade técnica e econômica</i> .....	48
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	50
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	51

## 1 INTRODUÇÃO

A manufatura dos tecidos é uma das mais antigas tecnologias utilizadas pelo homem, e os tecidos conhecidos mais antigos datam, aproximadamente, o ano de 5000 a.C. As primeiras fibras a serem transformadas em fios e tecidos foram o linho e o algodão. A automação da indústria têxtil coincidiu com a Revolução Industrial, quando as máquinas, até então acionadas por força humana ou animal, passaram a ser acionadas por vapor e, mais tarde, por motores elétricos.<sup>1</sup>

No Brasil, o processo de industrialização têxtil iniciou-se no final do século XIX.<sup>2</sup> Nos dias atuais, o país exerce papel importante no cenário mundial, com relação à produção de artigos têxteis, sendo o segundo maior produtor dos tecidos de malha, o quinto em confeccionados e o sexto na produção de fios, segundo informações fornecidas pelos países membros da *Internacional Textile Manufacturers Federation*.<sup>3</sup>

Tanto as indústrias como o comércio e a população em geral, têm aumentado sua procura por matérias-primas, produtos e energia, ocasionando um aumento na geração de resíduos. Esses resíduos, quando não tratados adequadamente, comprometem significativamente o ambiente que nos cerca. Sendo assim, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos alternativos e eficazes de tratamento, em substituição ao simples descarte desses resíduos em aterros industriais.<sup>4</sup>

A indústria têxtil é uma das indústrias que mais contaminam o meio ambiente, gerando grandes quantidades de resíduos, que nem sempre são tratados adequadamente antes de serem descartados na natureza. No processo de tratamento dos efluentes são gerados resíduos denominados por lodo têxtil, os quais devem ser tratados e dispostos de forma adequada. Quando não tratados, esses resíduos podem causar grandes impactos ambientais, pois são altamente tóxicos devido a presença de corantes, em que vários deles possuem metais pesados em sua composição.<sup>5</sup>

Dada elevada quantidade de lodo resultante dos tratamentos de efluentes empregados e do alto custo para a destinação final em aterros industriais, a prática de reutilização do lodo têxtil pode ter grande contribuição para a diminuição do impacto ambiental causado pela deposição deste resíduo no meio ambiente.<sup>6</sup> Afim de reutilizar este resíduo, a indústria têxtil Coteminas S.A. já realiza testes em uma planta industrial de pirólise de lodo residual para produzir material adsorvente carbonoso, tendo como objetivo principal, utilizar este novo material na própria estação de tratamento de efluentes da indústria têxtil como adsorvente de corantes reativos.

A pirólise é uma forma de converter materiais em energia e ocorre pela decomposição térmica direta dos componentes do material, na ausência parcial ou total de oxigênio, visando a produção de gases, sólidos e líquidos. O processo que gera o bio-óleo em estudo trata da junção de dois desses produtos, os gases recondensados, por meio de lavagem com água, e o alcatrão.<sup>7</sup>

O bio-óleo é um produto de interesse, visto que, normalmente, apresenta alto poder calorífico, é facilmente transportado e armazenado, além de ser fonte de produtos químicos. Trata-se de uma mistura de centenas de compostos orgânicos cujas propriedades físicas e químicas dependem da natureza e da composição do material original, do método e das condições de produção.<sup>6</sup>

Este trabalho foi realizado com o objetivo principal de caracterizar, conferir rotas de aplicação e avaliar a viabilidade técnica, econômica e ambiental do uso do bio-óleo oriundo da pirólise de lodo residual proveniente do tratamento de efluentes de uma indústria têxtil.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Gerais

Realizar um estudo da melhor aplicabilidade e viabilidade técnico-econômica e ambiental da reutilização de compostos obtidos do bio-óleo oriundo do processo de pirólise de lodo residual de efluentes da indústria têxtil.

### 2.2 Específicos

- Caracterizar o bio-óleo obtido por meio da pirólise a vácuo de lodo residual têxtil utilizando os métodos MALDI-TOF/MS, Coluna cromatográfica, FTIR, GC/MS, RMN 600 H<sup>1</sup> e C<sup>13</sup>, UV,VIS e Índice de acidez;
- Analisar a necessidade e o melhor método de teste para antiespumante e de atividade biocida para o bio-óleo;
- Estudar as possíveis rotas de aplicação do resíduo ou de produtos interessantes que poderão ser obtidos deste;
- Definir a melhor aplicação;
- Realizar um estudo da viabilidade técnica e econômica da rota de aplicação selecionada.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Geração de resíduo têxtil

As indústrias têxteis utilizam grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que haja geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração.<sup>8</sup>

A produção de águas residuais é a maior fonte de poluição das indústrias têxteis, sendo o beneficiamento o principal responsável pela geração dos efluentes. Os efluentes têxteis caracterizam-se por uma grande variação de cargas, em razão da própria variação do processo industrial, que envolve a sequência de produção e acabamento têxtil, em que são utilizados corantes, tensoativos, espessantes e produtos químicos diversos que tornam o efluente muito complexo, geralmente com altas concentrações de Demanda Bioquímica e Química de Oxigênio (DBO e DQO, respectivamente), e com diferentes características de biodegradação.<sup>7</sup> O Quadro 1 apresenta os poluentes típicos associados aos vários processos de fabricação têxtil.

Esses efluentes, normalmente, são tratados por processos físicos, químicos e biológicos inconvenientes à alta produção de lodo e à necessidade de disponibilização de grandes áreas para implantação do processo de tratamento e de aterros sanitários industriais para deposição deste.<sup>7</sup>

O lodo é um material não inerte e seu depósito não pode ocorrer em qualquer local. Assim, várias alternativas são testadas para o descarte final deste resíduo. Após estabilização, o lodo pode servir de matéria-prima alternativa no desenvolvimento de novos materiais ou enviados a aterros industriais.<sup>9</sup> Em relação às emissões atmosféricas, as caldeiras são a maior fonte de geração, devido às emissões de óxidos de nitrogênio e enxofre.<sup>10</sup>

**Quadro 1:** Resumo dos poluentes emitidos durante o processamento têxtil.

<b>Processo</b>	<b>Emissões atmosféricas</b>	<b>Águas residuárias</b>	<b>Resíduos sólidos</b>
<b>Preparação da fibra</b>	Pouca ou nenhuma geração	Pouca ou nenhuma geração	Fibras, embalagens e resíduos duros
<b>Fiação</b>	Pouca ou nenhuma geração	Pouca ou nenhuma geração	Embalagem, fios, fibras, resíduo de algodão e resíduos de limpeza
<b>Engomagem</b>	Compostos orgânicos voláteis (COVs)	DBO, DQO, metais, água de lavagem	Fibras, fios, embalagens, restos do banho de goma
<b>Tecelagem/malharia</b>	Pouca ou nenhuma geração	Pouca ou nenhuma geração	Embalagens, fios, tecidos, resíduo de algodão, óleo usado
<b>Desengomagem</b>	COVs	DBO, lubrificantes, biocidas, compostos antiestéticos, água de lavagem	Embalagens, fibras, fios, resíduo de limpeza e manutenção contendo solventes
<b>Alveamento</b>	COVs	Desinfetantes, inseticidas, NaOH, detergentes, graxas, óleos, pectina, cera, lubrificantes.	Pouca ou nenhuma geração
<b>Mercerização</b>	Pouca ou nenhuma geração	pH elevado, NaOH	Pouca ou nenhuma geração
<b>Tingimento</b>	COVs	Metais, sal, cor, surfactantes, compostos tóxicos, compostos orgânicos, materiais catiônicos, DBO, DQO, solventes, acidez/alcalinidade.	Pouca ou nenhuma geração
<b>Estamparia</b>	Vapores de solventes, ácido acético, gases de combustão, material particulado	Sólidos suspensos, ureia, solventes, cor, DBO, espuma	Pouca ou nenhuma geração
<b>Acabamento</b>	COVs, vapores de formaldeído, gases de combustão, material particulado, contaminantes em produtos químicos	DBO, DQO, sólidos suspensos, compostos tóxicos, solventes	Tecidos, embalagens
<b>Confecção</b>	Pouca ou nenhuma geração	Pouca ou nenhuma geração	Tecidos

Fonte: EPA (1997).<sup>10</sup>

### 3.2 Pirólise

A pirólise é um processo de oxi-redução cujo principal objetivo é a obtenção de produtos com maior potencial energético e propriedades de uso melhores que aquelas do material inicial. Para isso, uma parte do material é reduzido a carbono, enquanto a outra parte é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se entre si para formar moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos, entre outros.<sup>11, 12</sup>

A proporção de produtos gasosos, líquidos e sólidos formados depende do controle de alguns parâmetros da pirólise.<sup>13</sup> O processo de aquecimento lento em longos períodos de tempo leva a um máximo de sólidos com quantias moderadas de subprodutos de óleo (pirólise lenta), enquanto que em taxas de aquecimento elevadas e tempos de reação curtos podem ser obtidos grandes rendimentos do líquido (pirólise rápida).<sup>14, 15</sup> As reações que ocorrem no processo de pirólise são muito complexas e a composição química do produto e os rendimentos do processo não são totalmente conhecidos.<sup>16</sup>

O líquido resultante do processo de pirólise é tradicionalmente chamado de alcatrão pirolítico, e recentemente recebeu o nome de biocombustível, bio-óleo bruto ou bio-óleo.<sup>16</sup> O bio-óleo nada mais é que uma mistura complexa de ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres entre outros.<sup>17</sup>

A Unidade Piloto de Craqueamento Térmico (UPCT) da indústria Coteminas S.A., fornecedora do bio-óleo analisado, é composta pelos componentes ilustrados na Figura 1.

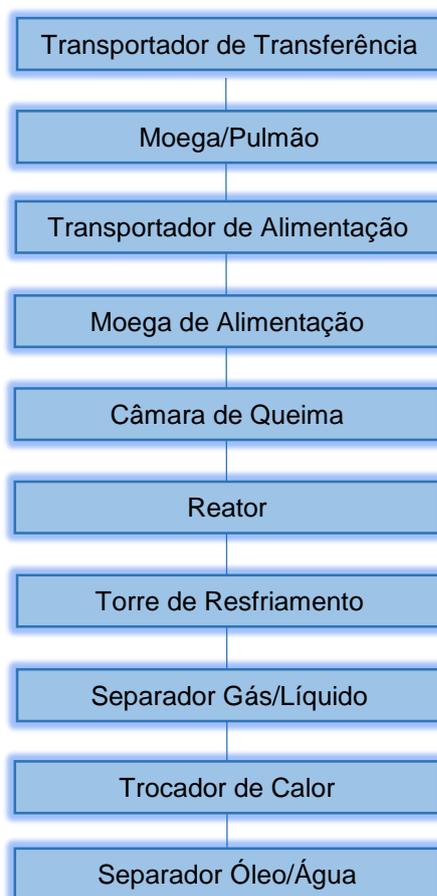
O processo inicia-se com alimentação de 30 kg/h de lodo residual têxtil com umidade de aproximadamente 20-30 % em base úmida. O ar aquecido a 900 °C entra em contato com o lodo alimentado e há uma diminuição da temperatura dos gases de queima na entrada do reator, isso é devido ao aquecimento do material e a evaporação da água presente nele.

O lodo residual é pirolisado a aproximadamente 500 °C, permanecendo dois segundos no interior do reator. Após a queima, o adsorvente é separado do gás de queima em dois ciclones (separador gás/sólido). O sólido é coletado ao final do processo e o gás passa por um lavador de gases e, a fração aquosa obtida (bio-óleo aquoso) é resfriada em um trocador de calor casca e tubo. Após isso, o bio-óleo é

direcionado para um separador óleo/água.<sup>18</sup> A rota de aplicação deste bio-óleo é o objetivo deste trabalho, apesar da amostra caracterizada ser proveniente da pirólise a vácuo obtido em escala laboratorial.

O rendimento do processo de pirólise é de 40 % em massa de adsorvente carbonoso e 60 % em massa de resíduo líquido (bio-óleo aquoso). Além disso, a vazão de bio-óleo oriundo do separador óleo/água, despejado no tanque de equalização da ETE, é de 144 L/h.<sup>18</sup>

**Fluxograma 1:** Componentes da UPCT



Fonte: próprio autor (2015).

### 3.3 Bio-Óleo

O bio-óleo é um líquido de característica polar, cor marrom avermelhada e odor característico sendo constituído por uma mistura complexa de moléculas de diferentes tamanhos derivadas da despolimerização e fragmentação de macromoléculas.<sup>19</sup>

Apresenta elevado teor de água que varia de 15 a 30 % em massa,<sup>20</sup> proveniente da umidade original do material pirolisado e do produto de desidratação dos constituintes do bio-óleo durante a reação de pirólise e estocagem.<sup>21</sup> O teor de oxigênio no bio-óleo varia de 35 a 40 % em massa, distribuídos em mais de 300 compostos não identificados no óleo. Há uma quantia significativa de ácidos carboxílicos, como ácido acético e fórmico, que resultam em valores de pH entre 2 e 3.<sup>22</sup> Estas e outras propriedades do bio-óleo podem variar em função do processo de obtenção e da biomassa utilizada.

O bio-óleo também apresenta baixa estabilidade térmica que é causada pela reatividade de muitos dos compostos presentes<sup>23</sup> e que, durante a estocagem podem reagir entre si formando moléculas maiores e, conseqüentemente, causar mudanças nas propriedades físico-químicas do óleo, como o aumento da viscosidade. Os problemas mais significativos do uso do bio-óleo como combustível é a baixa volatilidade, alta viscosidade, coqueificação e corrosividade. Essas características conferem aplicações limitadas ao óleo.<sup>24</sup>

Ainda assim o bio-óleo pode ser usado como um substituto do óleo combustível ou diesel em muitas aplicações estáticas incluindo caldeiras, fornos, máquinas e turbinas.<sup>25</sup> No entanto, este deve ser aperfeiçoado ou misturado para ser usado diretamente em máquinas à diesel. O desenvolvimento e uso de emulsões bio-óleo/diesel representam um modo de explorar os recursos de materiais potencialmente disponíveis através do processo de pirólise.<sup>26</sup> Além disso, existem variadas aplicações em que o bio-óleo se destaca, como, aditivos para tintas, potenciais biocidas, produção de cosméticos, entre outras.

### 3.4 Caracterização do Bio-Óleo

A caracterização dos bio-óleos é trabalhosa e difícil, dada a sua complexidade, que é resultante do grande número de classes químicas e componentes nele contidos. Existem alguns importantes métodos utilizados para caracterização de bio-óleos, dentre eles estão a cromatografia gasosa (GC), a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a calorimetria e diversos outros.

A cromatografia gasosa unidimensional acoplada à detecção através de espectrometria de massas (GC/MS) é uma ferramenta importante para essa caracterização, no entanto, não consegue fazê-lo por completo devido a algumas limitações da técnica, podendo, assim, ser designada para verificar os compostos majoritários dos bio-óleos.<sup>27</sup> O crescimento do uso deste material como insumo para produtos químicos e combustíveis, aumenta as preocupações com relação aos possíveis danos ambientais que estes possam provocar pela presença de compostos tóxicos formados durante sua combustão.<sup>26</sup> Assim, outras técnicas espectrométricas capazes de prover uma descrição mais ampla dos analitos contidos na amostra, como MALDI-TOF, tornam-se úteis. A técnica de MALDI-TOF é muito utilizada para a análise de misturas complexas de alta massa (acima de 2000 Da), sendo muito utilizada para a avaliação de polímeros.<sup>27</sup>

A técnica de infravermelho consiste na medida dos sinais gerados, nesta mesma região ( $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), pela absorção de comprimentos de onda da amostra estudada. O resultado gerado é denominado interferograma. Para facilitar a interpretação e aumentar a velocidade da análise é utilizado um interferômetro responsável por aplicar a transformada de Fourier, os resultados, então, são obtidos por absorbância ou transmitância em função do número de onda.<sup>29</sup>

Já a calorimetria é uma técnica que estuda, essencialmente, o fenômeno de transferência de energia, na forma de calor, de um corpo a outro, de todas as maneiras possíveis. Essa energia está associada à vibração das partículas que constituem o corpo, sejam moléculas, átomos ou elétrons. A calorimetria é a base para o estudo da termodinâmica, que estuda as relações entre energia térmica, energia mecânica e transferência de calor.<sup>28</sup>

### 3.5 Aplicações do Bio-Óleo em outras vertentes industriais

Dentre as várias possibilidades de uso, a substituição dos combustíveis fósseis por bio-óleo tem sido a maior motivação para os estudos neste campo. Isto porque, os motores a combustão dificilmente conseguirão ser substituídos em curto prazo, e encontrar uma alternativa similar ao petróleo, porém, ambientalmente viável tornou-se uma necessidade.<sup>29</sup> No entanto, principalmente, devido à grande quantidade de água presente neste óleo, oriundo da lavagem de recondensação dos gases, seu poder calorífico é muito menor quando comparado ao dos combustíveis fósseis.<sup>30</sup>

Além da via como combustível, de maneira direta, o bio-óleo pode reagir com cal (CaO) para formar sais de cálcio capaz de reduzir as emissões de SO<sub>x</sub> de motores a combustão.<sup>31</sup> Outra forma de utilização direta é o bio-óleo combinado com compostos nitrogenados gerando um excelente fertilizante biodegradável que libera lentamente o nitrogênio ao solo.<sup>32</sup> A fase do bio-óleo que é solúvel em água pode ser utilizada para a fabricação de agentes descongelantes ambientalmente viáveis.<sup>33</sup> E ainda existem muitas outras aplicações, economicamente e ambientalmente viáveis, para conferir ao bio-óleo.

Cesar Pasquini (2015)<sup>34</sup>, realizou o estudo do uso potencial do bio-óleo derivado de pirólise de lodo industrial. Para isso, utilizou técnicas de caracterização como a termogravimetria e cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massas, e assim, defendeu o uso deste bio-óleo como potencialmente favorável na produção de resinas fenólicas.

Gama Vieira e Pereira Alexandre (2015)<sup>35</sup>, analisaram o bio-óleo derivado de pirólise de lodo de efluente, onde a caracterização foi baseada em resultados bibliográficos e a aplicação estudada foi o uso do bio-óleo como combustível de queima.

Já Cristina Adão (2006)<sup>36</sup>, analisou o bio-óleo derivado de pirólise rápida através dos métodos de caracterização como cromatografia gasosa e infravermelho (FTIR). E determinou o uso deste bio-óleo como potencial aditivo para combustíveis fósseis.

### 3.5.1 *Antiespumantes*

Antiespumantes são produtos especialmente desenvolvidos para o controle de espuma em determinadas faixas de pH. Apresentam ótimo desempenho, tanto para inibir a formação de espuma quanto para eliminar a espuma já formada. Podem ser compostos siliconados ou isentos de silicone.<sup>37</sup>

Os antiespumantes compostos por substâncias siliconadas são hoje, um dos produtos com menor tensão superficial do mundo. Com isso, ele consegue aliar a outros componentes um grande poder destrutivo de espumas e bolhas, além de possuírem um efeito duradouro na sua ação antiespumante.<sup>38</sup>

Existem alguns tipos especiais de antiespumantes para aplicações onde não pode haver a presença de silicone. Estes possuem componentes balanceados para possuírem a melhor performance em vários tipos de meios, sejam aquosos, solventes, oleosos.<sup>38</sup>

### 3.5.2 *Biocidas*

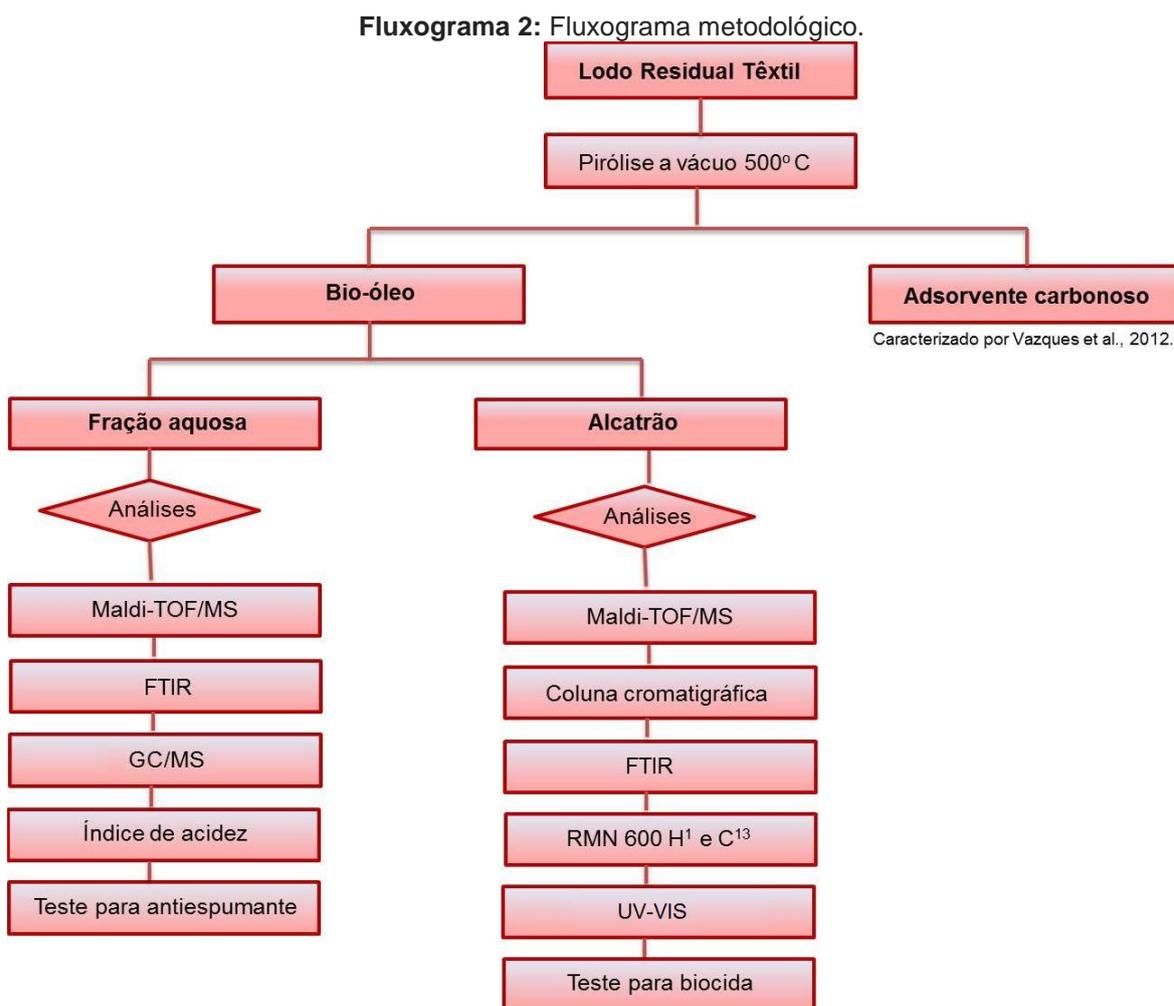
Agente biocida é uma substância que atua na inibição do crescimento de micro-organismos ou na destruição destes. São divididos basicamente em três categorias: os bactericidas, os fungicidas e os algicidas. Os biocidas podem ser utilizados para aumentar a vida útil de uma infinidade de produtos industriais.<sup>39</sup>

O Regulamento relativo aos produtos biocidas - Regulamento (UE) n.º 528/2012 (RPB) - diz respeito à colocação no mercado e à utilização de produtos biocidas, que são usados para proteger seres humanos, animais, materiais ou artigos contra organismos prejudiciais, como parasitas ou bactérias, através da ação de substâncias ativas contidas no produto.<sup>40</sup>

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Obtenção do bio-óleo

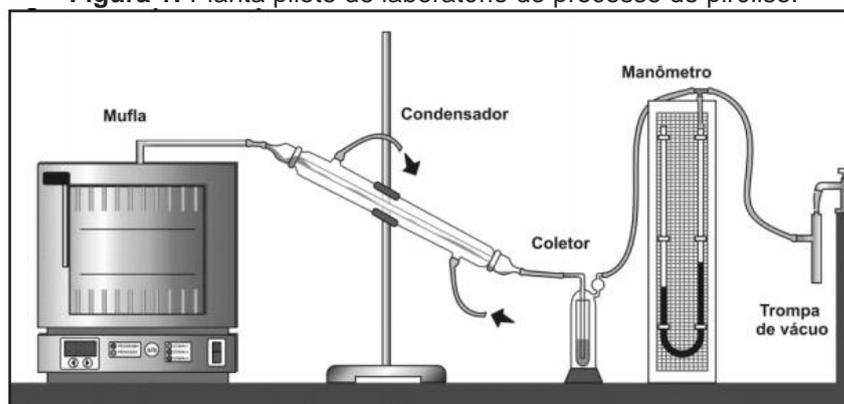
O Lodo residual oriundo da indústria têxtil passou por um processo de pirólise a vácuo (500 °C), a partir desse processo obteve-se o adsorvente carbonoso (caracterizado por Vasques et al, 2012)<sup>18</sup> e o bio-óleo. Este bio-óleo teve como co-produto a fração aquosa e o alcatrão, que foram caracterizados pelos seguintes métodos: Fração aquosa – MALDI –TOF/MS, FTIR, GC/MS, índice de acidez e teste para antiespumante; Alcatrão – MALDI-TOF/MS, coluna cromatográfica, FTIR, RMN 600 H<sup>1</sup> e C<sup>13</sup>, UV-VIS e teste de atividade biocida. As análises foram realizadas seguindo o fluxograma metodológico apresentado no Fluxograma 1 ilustrado a seguir:



Fonte: próprio autor (2015).

Segundo Gava Sonai (2012)<sup>41</sup>, o processo de obtenção do bio-óleo em estudo ocorreu através do aquecimento do lodo *in natura* em um sistema fechado, que consiste em um reator de inox acoplado a um forno mufla (EDG, modelo 3P-S 3000) conectado a um condensador, coletor do condensado, manômetro de mercúrio e trompa de vácuo, localizado no Laboratório de Transferência de Massa (LabMassa) da UFSC, como ilustrado na Figura 2. O reator de inox contendo o lodo situa-se dentro da mufla.

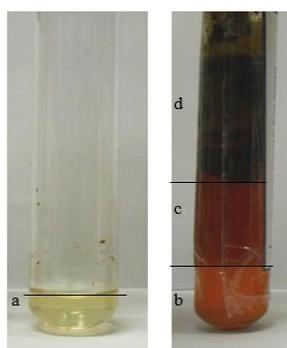
**Figura 1:** Planta piloto de laboratório do processo de pirólise.



Fonte: Sonai et. al. (2012).<sup>41</sup>

Após o sistema atingir uma determinada temperatura, inicia-se a liberação de gases que são condensados e coletados durante o procedimento, este é o bio-óleo estudado neste presente trabalho.

Diferentes frações do bio-óleo foram recolhidas em diferentes temperaturas de pirólise do lodo têxtil, e foram, então, analisadas. A Figura 3 ilustra as frações recolhidas, onde, neste estudo, a junção de todas as frações foi denominada fração aquosa do bio-óleo e a fração mais pesada que permaneceu na parede do reator foi chamada de alcatrão do bio-óleo.



**Figura 2:** Diferentes frações misturadas para compor o bio-óleo .

- (a) Primeira fração – recolhida em aproximadamente 120 °C;
- (b) Segunda fração – recolhida em aproximadamente 280 °C;
- (c) Terceira fração – recolhida em aproximadamente 380 °C;
- (d) Quarta fração – recolhida em aproximadamente 500 °C.

Fonte: Vasques et. al. (2012).<sup>18</sup>

## 4.2 Caracterização do bio-óleo

### 4.2.1 MALDI-TOF/MS

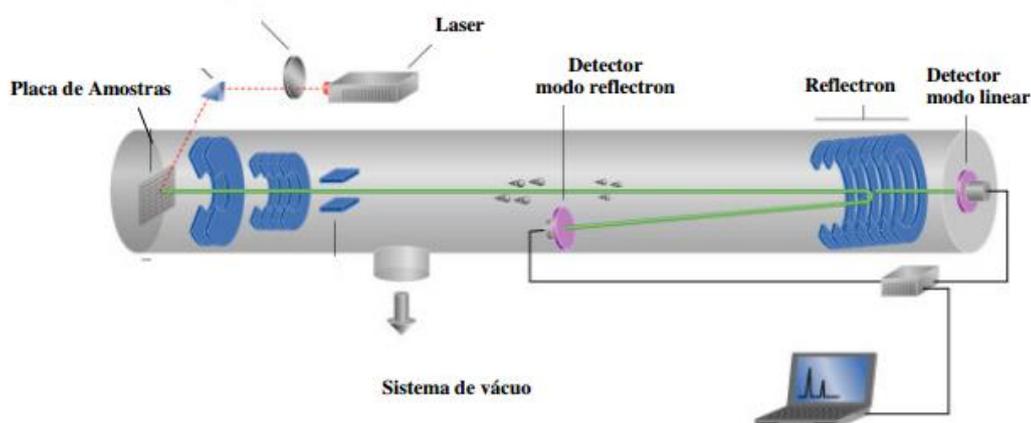
A técnica de ionização/dessorção a laser assistida por matriz, usualmente chamada de MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*) foi descrita por Karas e Hillenkamp em 1988. Nesta técnica, a amostra contendo a espécie de interesse e uma matriz são solubilizadas em solvente orgânico ou água, e uma pequena quantidade de cada solução é depositada sobre uma placa. Com a evaporação do solvente, a matriz cristaliza e a amostra permanece inclusa nestes cristais.<sup>42, 43</sup>

A matriz utilizada deve absorver no comprimento de onda emitido pelo *laser*. Deste modo, um pulso de *laser*, com comprimento de onda na região do ultravioleta, incide sobre essa mistura e a energia do *laser* é absorvida pela matriz, o que promove a sua sublimação.<sup>44</sup>

Em grande parte das aplicações, a técnica de MALDI está acoplada com analisadores de massas do tipo tubo de voo, denominados TOF (*time of flight*), conforme mostrado na Figura 4.

Os íons formados e dessorvidos durante o pulso de laser são continuamente extraídos e acelerados em direção ao analisador de massas, por um campo elétrico aplicado entre a placa de amostragem e a grade de aceleração. Quando deixam esta região de aceleração, os íons de diferentes  $m/z$  são separados de acordo com o seu tempo de voo em um tubo, cujo caminho percorrido tem comprimento conhecido. Sob a condição que todos os íons iniciaram a sua jornada ao mesmo tempo, ou dentro de um intervalo de tempo suficientemente curto, os íons mais leves chegarão mais rapidamente ao detector do que os mais pesados, uma vez que a energia cinética das espécies ionizadas é teoricamente a mesma.<sup>45</sup>

**Figura 3:** Esquema geral de um espectrômetro de massas MALDI-TOF.<sup>45</sup>



Fonte: Saraiva et. al. (2008)

As amostras do bio-óleo (fração aquosa e alcatrão) foram preparadas da seguinte forma: em 7,8 mg de alcatrão foram adicionados 750  $\mu\text{L}$  de água destilada e 750  $\mu\text{L}$  de acetato de etila; e em 100  $\mu\text{L}$  de fração aquosa adicionou-se 750  $\mu\text{L}$  de água destilada e 750  $\mu\text{L}$  de acetato de etila. De ambas soluções foram coletadas alíquotas de 300  $\mu\text{L}$ . Destes, 2  $\mu\text{L}$  de amostra foram adicionados a 6  $\mu\text{L}$  de matriz DHB (ácido 2,5 Di-hidroxi-benzóico acrescido de 5mM de LiCl) e aplicados na superfície de uma placa de MALDI, para secagem a temperatura ambiente. Os espectros foram adquiridos em um Ultraflex III Ultima (Bruker Daltonics) em polaridade positiva, utilizando modo refletor, na faixa de 100 a 2000 Da, localizado na Embrapa.

Na tentativa de tentar facilitar a identificação de substâncias, foi efetuada uma coluna cromatográfica e as frações principais, foram coletadas e analisadas individualmente utilizando a metodologia previamente descrita.

#### 4.2.2 Coluna cromatográfica

O bio-óleo derivado de pirólise é composto por centenas de diferentes constituintes. Neste caso, é necessário purificar a amostra, ou seja, separar seus componentes para que se possa obter cada elemento, ou conjunto de elementos semelhantes, isoladamente e analisá-los. O método de coluna cromatográfica é utilizado para analisar, identificar ou separar componentes de uma mistura e foi selecionado para este trabalho devido ao seu baixo custo e simplicidade de execução.<sup>46</sup>

Neste método foi analisado apenas o alcatrão devido sua melhor solubilidade no solvente escolhido. A fase móvel da coluna cromatográfica foi escolhida de acordo com a polaridade do material analisado, e como o alcatrão possui caráter apolar, escolheu-se correr os solventes nas proporções de 1:0; 4:1; 1:1; e 0:1 hexano:acetato de etila. A proporção do acetato de etila foi aumentada gradativamente, com o objetivo de se aumentar a polaridade da mistura.

O solvente foi despejado, em fluxo contínuo e em quantidade suficiente para que ocorresse a separação entre os componentes na coluna. Já as amostras foram coletadas em tubos de ensaio com quantidades similares em cada coleta. Os constituintes a serem separados foram recolhidos separadamente de acordo com o seu grau de interação com as fases móvel e estacionária.<sup>46</sup>

Após este procedimento, realizou-se uma análise de cromatografia em camada delgada (TLC) com o conteúdo contido nos tubos de ensaio, devido à alta quantidade de coleta, foi decidido realizar a análise excluindo as amostras de forma alternada. A TLC é realizada para que se possa aferir a separação dos componentes, desejada através do método de coluna cromatográfica líquida.

Para a realização da TLC, foi utilizada uma superfície de alumínio coberta com sílica gel (placa comercial) como fase estacionária e, na fase móvel foi utilizado acetato de etila, seguindo o princípio de melhor interação da amostra para com este solvente.

#### **4.2.3 *Infravermelho com transformada de Fourier***

Os espectros de FTIR do bio-óleo foram registrados na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  em um espectrômetro de infravermelho Shimadzu modelo IR-Prestige 21, utilizando um acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) com um cristal de seleneto de zinco (ZnSe), localizado no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ-UnB). Os espectros foram analisados com a finalidade de comparar os sinais característicos com produtos já caracterizados.

#### 4.2.4 RMN 600 H<sup>1</sup> e C<sup>13</sup>

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear pode ser empregada no estudo da estrutura de moléculas, da interação entre várias delas, da cinética ou dinâmica e da composição de misturas de soluções ou compostos. O tamanho das moléculas analisadas pode variar de uma pequena molécula orgânica até proteínas de várias dezenas de kDa de peso molecular.<sup>47</sup>

A espectroscopia de RMN complementa outras técnicas estruturais e analíticas, como raio X, cristalografia e espectrometria de massa. A vantagem desta técnica é sua capacidade única de espectrometria nuclear, que permite estudos não destrutivos e quantitativos de moléculas em solução.<sup>47</sup> O espectrômetro utilizado neste trabalho foi um RMN Bruker de modelo Avance III HD, localizado na Central Analítica do IQ-UnB. Apenas o alcatrão pôde ser analisado por este método, isso é devido ao fato de a fração aquosa não ser totalmente solúvel em clorofórmio deuterado podendo danificar o equipamento.

#### 4.2.5 *Análises por cromatografia gasosa - GC/MS*

O método de Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa (GC/MS) combina as características da cromatografia gasosa e da espectrometria de massa para identificar diferentes substâncias em uma amostra. O GC/MS é utilizado na identificação química de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis em misturas, detecção de drogas, análise ambiental, investigação de explosivos e identificação de amostras desconhecidas.<sup>48</sup>

Apenas a amostra de fração aquosa foi analisada por este método, porém, considerando que o alcatrão está contido na fração aquosa, mesmo que em menor concentração, não foram consideradas consequências maiores. Diluiu-se 1,0 mL de amostra em 1,5 mL de solvente (metanol), em seguida, coletou-se 2,0 mL de solução e filtrou-a, com filtro para seringas millipore, para aplicar no Vial (frasco específico para análise GC/MS). Utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu, modelo GCMS-QP5050A, localizado no LMC do IQ-UnB.

Tendo em vista que a amostra é composta por muitos produtos desconhecidos, porém característicos, foi selecionado um método utilizado em análises de substâncias craqueadas, tendo em vista que se tratava de uma amostra derivada de pirólise.

#### 4.2.6 UV-VIS

A espectrofotometria visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas. É aplicada para identificação dos grupos funcionais na molécula. Mais importante, entretanto, são as aplicações da espectroscopia de absorção visível/ultravioleta para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes.<sup>49</sup> Esta técnica foi utilizada como método de caracterização do bio-óleo em estudo pois a amostra mostrou algumas características que foram justificadas por uma possível tendência em absorver energia na região do ultravioleta.

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de comprimento de onda de 200 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , e a região do visível entre 400 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72  $\text{kcal mol}^{-1}$  na região ultravioleta, e 72 a 36  $\text{kcal mol}^{-1}$  para a região visível. Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas.<sup>49</sup> Para este estudo foi utilizado um espectrofotômetro UV-Visível HP 8453, localizado no Laboratório de ensino de Análise Instrumental do IQ-UnB.

#### 4.2.7 Índice de acidez

Este método fundamenta-se na neutralização com solução alcalina padrão dos ácidos graxos livres, extraídos por solvente. Esta determinação permite avaliar o estado de conservação de substâncias gordurosas, pois com o passar do tempo pode ocorrer hidrólise, resultando o aparecimento de ácidos graxos livres. Um óleo ou gordura bem conservados devem apresentar baixa acidez, além disso, é baseado na quantidade, em mg, de álcali necessária para neutralizar os ácidos graxos livres, presentes em 1g de amostra.<sup>50</sup>

Para este presente trabalho o índice de acidez foi determinado por titulação ácido-base, utilizando como titulante solução de hidróxido de potássio, conforme o método AOCS Cd3d-63. Cada amostra foi analisada em triplicata utilizando 0,1 g do bio-óleo diluído em 10 g de solvente constituído de uma mistura 1:1 de tolueno e isopropanol. Com o auxílio de 3 gotas de solução de indicador fenolftaleína 1% em propanol efetuou-se as titulações até observar-se o ponto de viragem. O volume gasto de titulante para cada procedimento foi anotado e aplicado à Equação 1, que determina o índice de acidez (IA).

$$IA = \frac{V \cdot C \cdot 56,1(g/mol)}{m} \quad (1)$$

Onde  $V$  é o volume do titulante gasto (L),  $C$  é a concentração do titulante (mol L<sup>-1</sup>) e  $m$  é a massa de bio-óleo titulada (g).

#### **4.2.8 Teste para antiespumante**

Na busca de aplicação para o bio-óleo analisado e no descarte da atuação do mesmo como combustível, surgiram algumas ideias para a utilização da amostra como potencial agente antiespumante. Para comprovação de tal aplicação foi realizado o Teste de Ross-Miles. Trata de uma técnica que utiliza um cilindro de vidro graduado, onde a solução formadora de espuma é colocada. A altura da espuma inicial é anotada e depois verifica-se a redução desta no decorrer do tempo. O tempo de degradação da altura da espuma é cronometrado e quando a amostra cessa sua atuação, o tempo e a altura final de espuma são anotados.<sup>51</sup>

Para este experimento foram utilizados uma proveta de vidro de 50 mL, detergente concentrado, água e nitrogênio líquido. A formação da espuma ocorreu adicionando 13 mL de água em 5 mL de detergente concentrado e 2 mL de nitrogênio líquido. O nitrogênio líquido atua na formação de espuma mais densa. Anotou-se o volume de espuma formado, a altura equivalente e o tempo que decorreu ao longo do extermínio da espuma. Foi utilizado apenas 1 mL da amostra de fração aquosa para esta análise.

#### 4.2.9 Teste de atividade biocida

Com o mesmo objetivo do teste para antiespumante, o bio-óleo foi analisado segundo o teste de disco-difusão em ágar, que foi descrito em 1966, por Bauer e Kirby. O teste fornece resultados qualitativos. É um dos métodos de suscetibilidade mais simples, confiável e mais utilizado hoje em dia. O seu princípio básico é a difusão do antimicrobiano na superfície do ágar, a partir de um disco impregnado com o mesmo agente biocida.<sup>52</sup>

O teste é realizado dispersando os discos de papel-filtro (pré-autoclavados), impregnados com antimicrobianos em concentrações conhecidas, sobre a placa de ágar, após a semeadura do inóculo bacteriano. Neste trabalho foi feito um estudo afim de identificar a eficiência, do bio-óleo como agente biocida, de acordo com a variação das concentrações utilizadas nos discos dispersados pelo inóculo. Foram analisadas a atuação do bio-óleo em concentrações de 0,250 g mL<sup>-1</sup> a 0,0039 g mL<sup>-1</sup>. Além disso, a análise foi feita em 2 tipos de bactérias: *E. Coli* (gram-negativa) e *S. Aureus* (gram-positiva), para fim de observar a atuação do biocida em cada uma delas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do bio-óleo

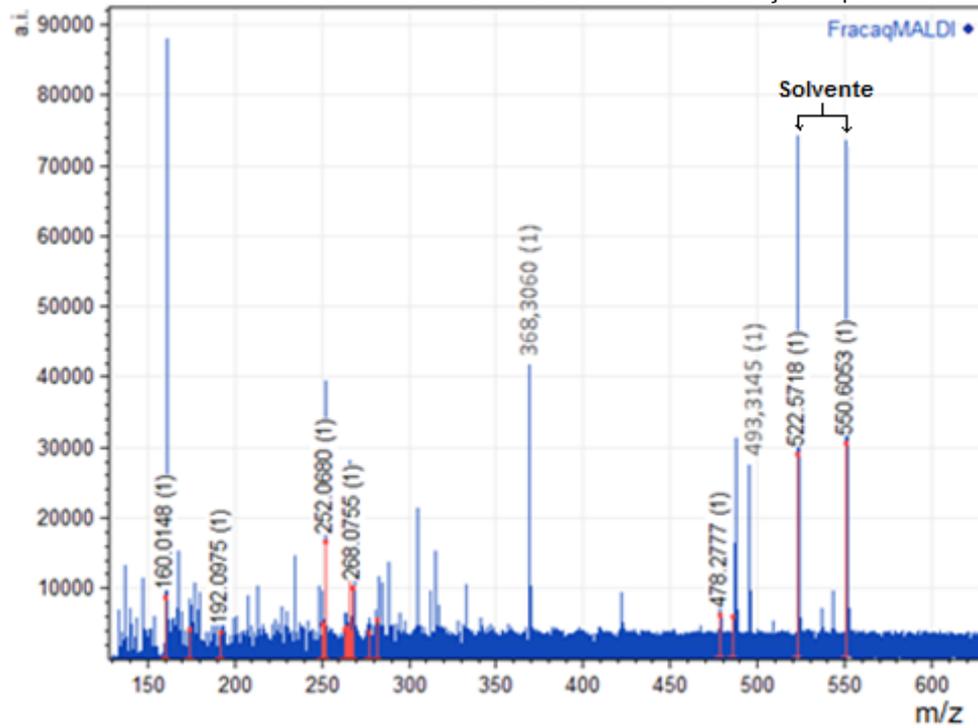
#### 5.1.1 *Maldi-TOF/MS*

Os Gráficos 1 e 2 são referentes às análises feitas para a fração aquosa e a amostra de alcatrão, respectivamente. Destes gráficos a principal informação observada é que ambos são muito semelhantes, apresentando moléculas em todo o alcance de massa avaliado, o que é previsível para produtos de pirólise. A ionização de misturas complexas é um desafio devido a possibilidade de supressão de sinal e, além disso, misturas de hidrocarbonetos são de difícil ionização, e por esse motivo utiliza-se o sal de Lítio.

É importante sobressaltar que o bio-óleo é composto por moléculas com peso até 2000 Da, ou seja, ambas as amostras são semelhantes em composição, possuindo compostos de massas variadas. Isso se dá pelo processo de pirólise realizado para obtenção deste bio-óleo.

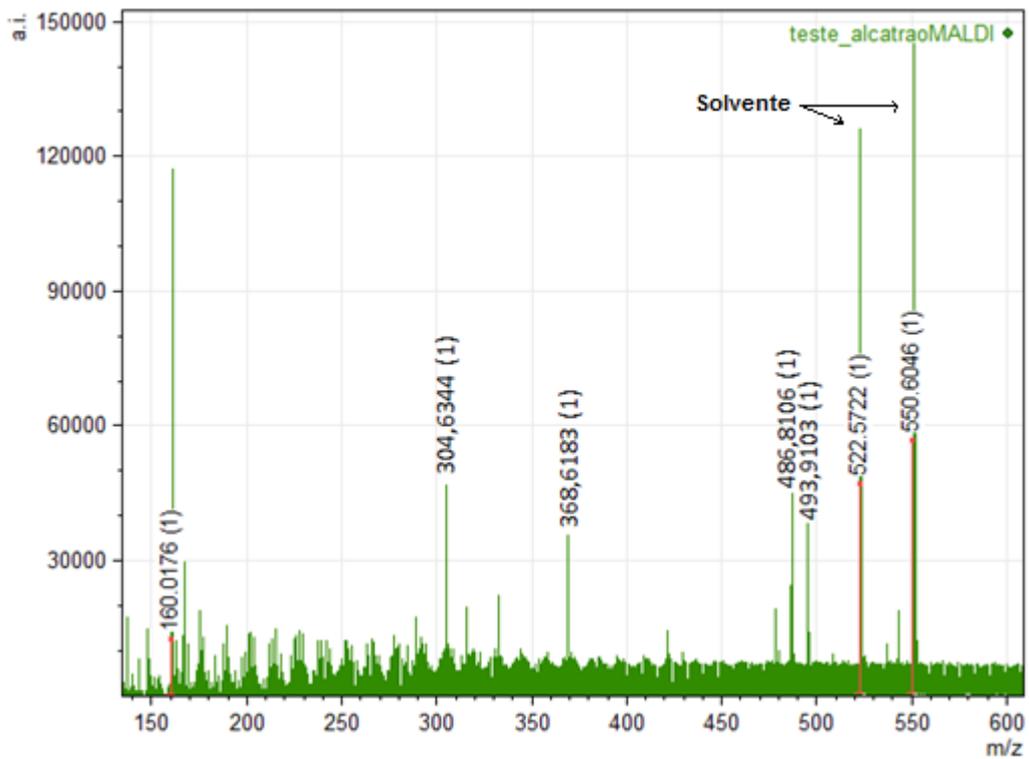
Devido à complexidade da amostra foi difícil identificar quais são os componentes principais das frações. Os espectros demonstraram que não existem moléculas que predominam no produto de pirólise, o que faz sentido devido a não-seletividade do processo. Experimentos de espectrometria de massa tornam-se difíceis devido à dificuldade de isolamento das moléculas precursoras. Além disso, picos de matriz e outros picos derivados de solvente costumam complicar a interpretação de espectros na faixa inferior de massa.

**Gráfico 1:** Análise de MALDI-TOF/MS da amostra de fração aquosa.



Fonte: próprio autor (2015).

**Gráfico 2:** Análise MALDI-TOF/MS da amostra de alcatrão.



Fonte: próprio autor (2015).

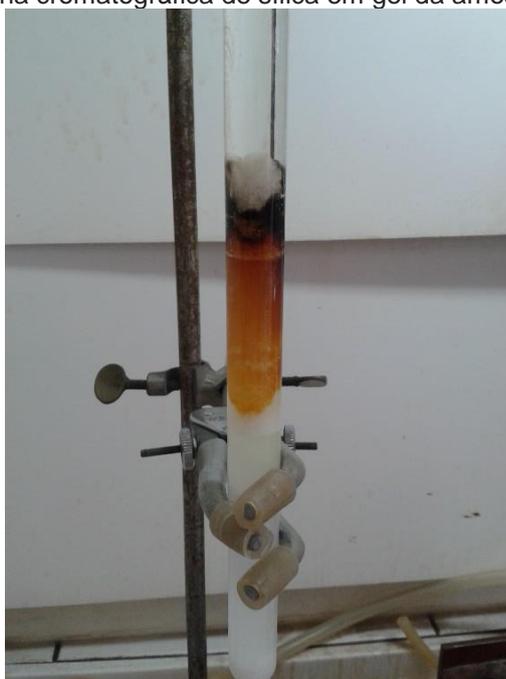
### 5.1.2 Coluna cromatográfica

Primeiramente, foi feita uma placa de cromatografia de camada delgada cujo objetivo era verificar quantas manchas características seriam formadas para decidir quantas frações deveriam ser coletadas afim de separar as classes de compostos. Foram determinadas três principais manchas específicas.

No decorrer da coluna cromatográfica (Figura 5) observou-se que as primeiras frações eram extremamente escuras e ao decorrer das coletas estas foram clareando. Neste ponto da análise aumentava-se a proporção de acetato de etila no solvente observando-se o escurecimento das frações novamente. Este processo foi feito até a coleta de 31 frações.

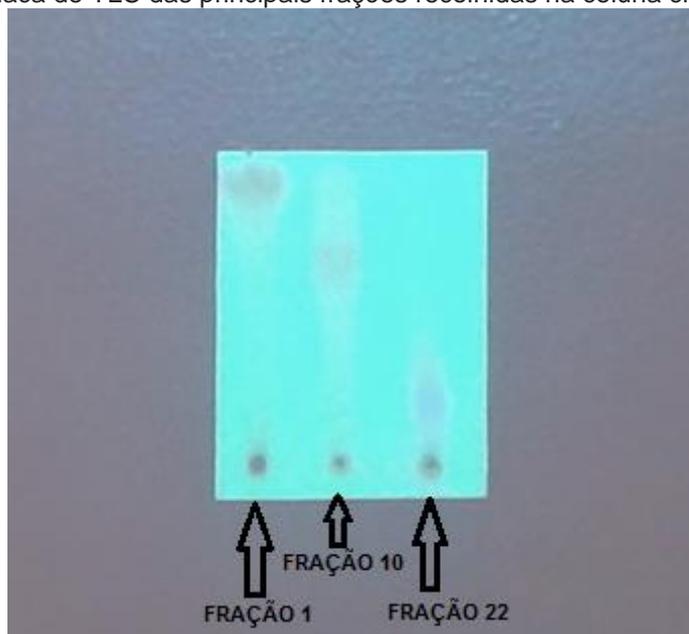
Das 31 frações recolhidas 16 foram corridas em placa de sílica em gel (TLC) para aferir a separação das três classes de compostos observados na placa de teste realizada anteriormente à coluna cromatográfica. Das 16 frações corridas foram escolhidas 3 que melhor representaram suas manchas específicas (Figura 6). Pode-se inferir que os compostos mais pesados e menos polares foram separados nas primeiras frações e, de acordo com a relação da redução de massa dos compostos, nas últimas frações estão os compostos mais leves e mais polares.

**Figura 4:** Coluna cromatográfica de sílica em gel da amostra de alcatrão.



Fonte: próprio autor (2015).

**Figura 5:** Placa de TLC das principais frações recolhidas na coluna cromatográfica.

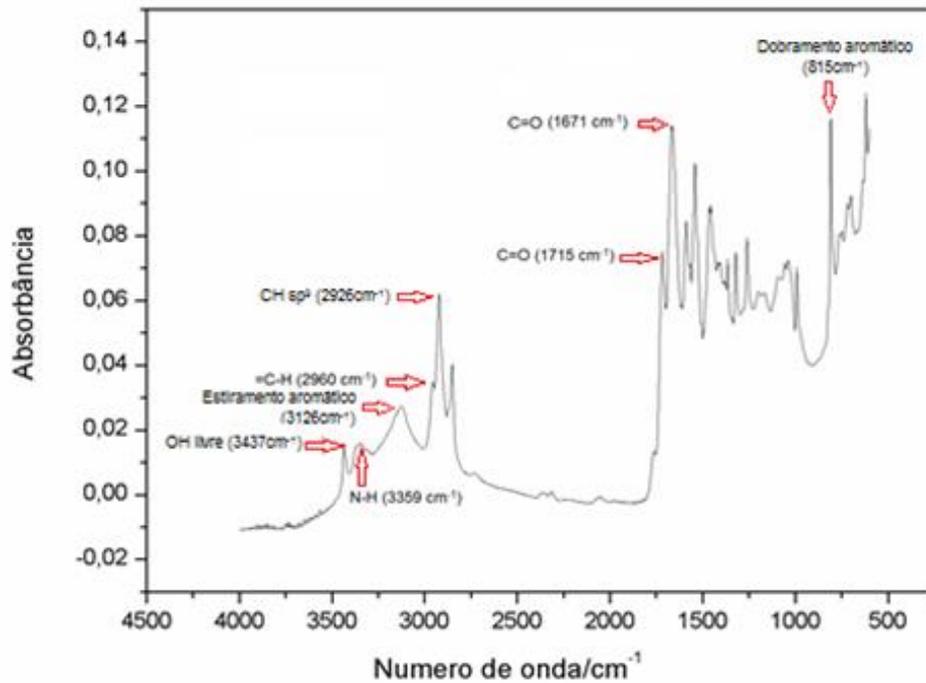


Fonte: próprio autor (2015).

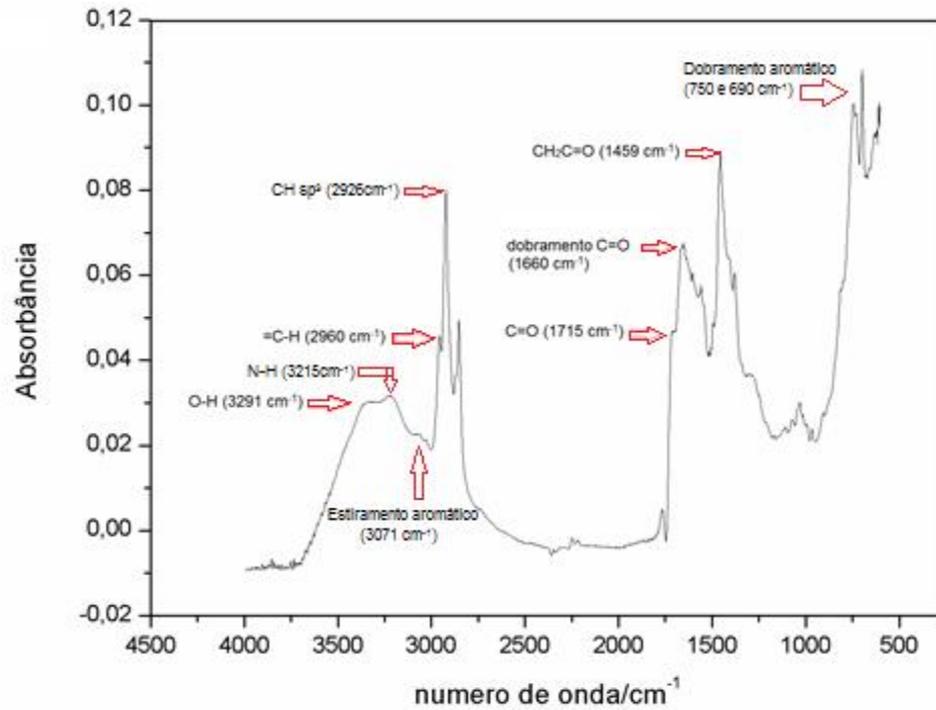
### 5.1.3 Infravermelho com transformada de Fourier

A análise por FTIR foi usada para identificar os principais grupos funcionais presentes nas estruturas dos materiais derivados do bio-óleo produzidos pelo processo de pirólise a 500 °C. As principais bandas de absorção estão destacadas nos Gráficos 3 e 4.

Os espectrogramas, tanto para a fração aquosa quanto para o alcatrão, apresentaram bandas similares entre si. Em ambos os casos foi possível observar uma banda característica de carbonila (C=O) por volta de 1715  $\text{cm}^{-1}$ , sinais característicos de ligação amina (N-H) em 3359  $\text{cm}^{-1}$  e 1660  $\text{cm}^{-1}$  e sinais em 2960  $\text{cm}^{-1}$  e 1926  $\text{cm}^{-1}$  representando carbonos  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$  respectivamente. Além disso, apesar da região entre 1800 e 900  $\text{cm}^{-1}$  estar poluída com ruídos, é possível inferir a presença de compostos fenólicos nas amostras.<sup>53</sup>

**Gráfico 3:** Análise em FTIR da amostra de fração aquosa.

Fonte: próprio autor (2015).

**Gráfico 4:** Análise em FTIR da amostra de alcatrão.

Fonte: próprio autor (2015).

Na Tabela 1 estão representados os principais grupos funcionais ou ligações, identificados no espectro de absorção das amostras do bio-óleo.

**Tabela 1:** Caracterização de constituintes da fração aquosa e do alcatrão por FTIR.

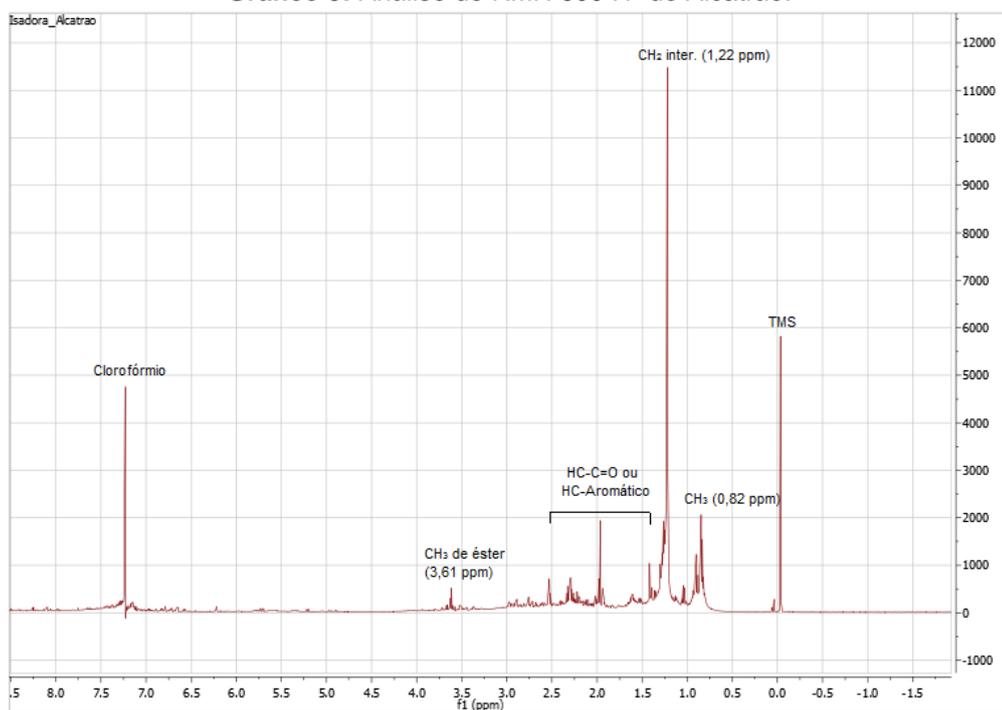
Nº de onda/cm <sup>-1</sup> *	Nº de onda/cm <sup>-1</sup> Frac. Aq.	Nº de onda/cm <sup>-1</sup> Alcatrão	Grupo característico	Classe dos compostos
3500-3200	3437	-	O-H livre	Aromáticos
3500-3100	3359	3215	N-H	Aminas e amidas
3400-2400	-	3291	O-H	Ácidos carboxílicos
3150-3050	3126	3071	C-H	Aromáticos
2962-2872	2960	2960	CH <sub>3</sub> -	Metila
2926-2853	2926	2926	-CH <sub>2</sub> -	Metileno
1725-1700	1715	1715	C=O	Cetona, ácidos carboxílicos
1680-1630	1671	1660	C=O	Amidas
900-690	815	750 e 690	C-H	Aromáticos

\*Fonte: PAVIA.53

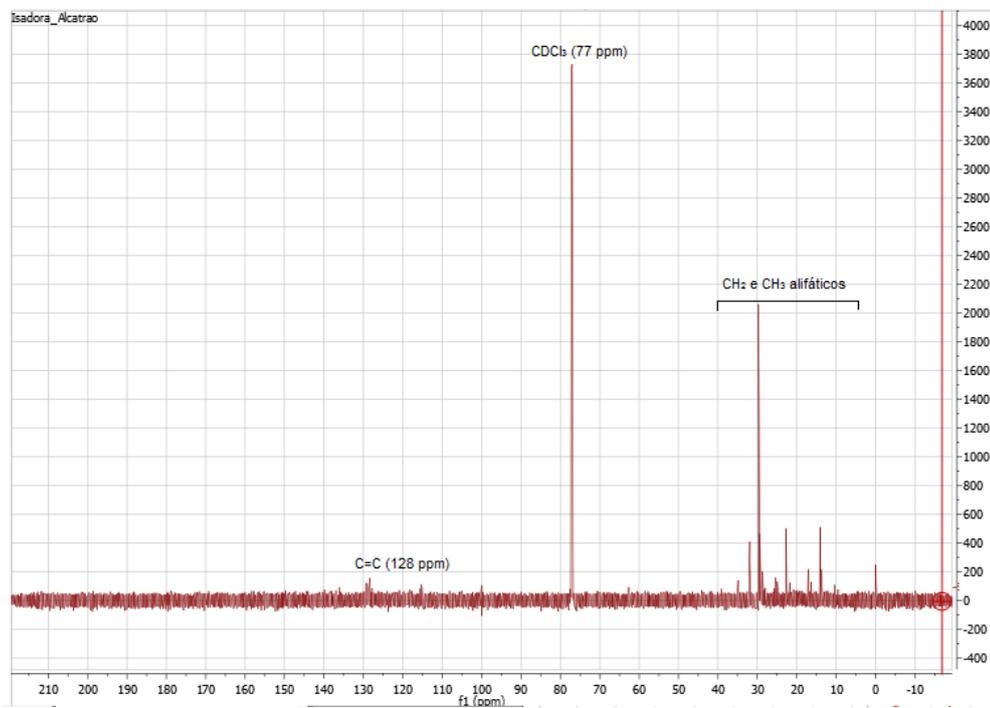
#### 5.1.4 RMN 600 H<sup>1</sup> e C<sup>13</sup>

O método de análise de espectrometria por ressonância magnética fornece sinais característicos que, segundo a literatura, podem ser determinados com certa precisão, ainda que seja um método comparativo. O gráfico 5 trata de um espectro de RMN de hidrogênio e através dele inferem-se algumas suposições, por exemplo, há uma grande quantidade de metilenos na amostra analisada e, aplicando a integral dos sinais sugere-se que há moléculas com cadeias entre 10 e 12 carbonos. Além disso, infere-se a existência de grupos carbonílicos, podendo ser de amidas, cetonas, aldeídos ou ácidos carboxílicos.

Já o gráfico 6, nos mostra o espectro de RMN de carbono da amostra. Este nos dá informações como presença de carbonos aromáticos (~130 ppm) e de carbonos alifáticos (região de ~10 a 35 ppm). Não foi possível realizar a análise quantitativa de nenhum composto com precisão.

**Gráfico 5: Análise de RMN 600 H<sup>1</sup> do Alcatrão.**

Fonte: próprio autor (2015).

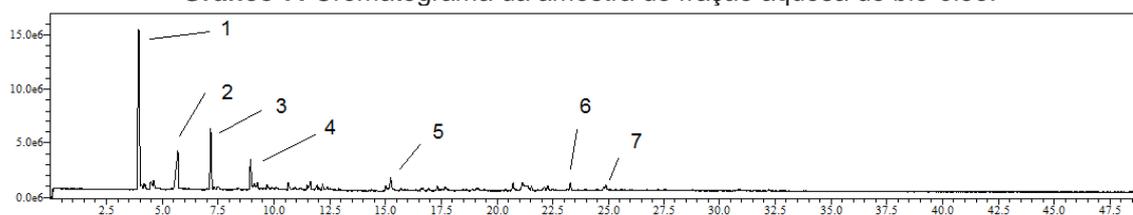
**Gráfico 6: Análise de RMN 600 C<sup>13</sup> do Alcatrão.**

Fonte: próprio autor (2015).

### 5.1.5 Análises por cromatografia gasosa

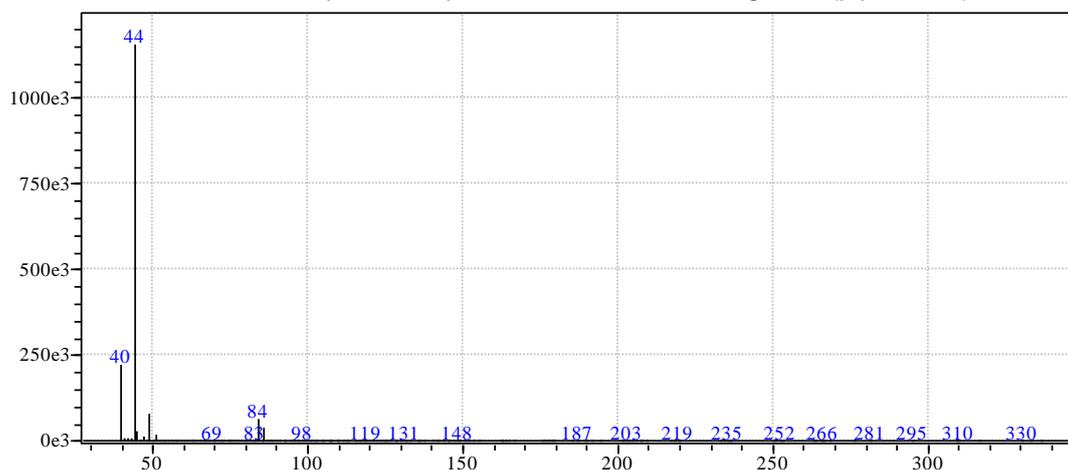
Por meio da análise por cromatografia gasosa é possível caracterizar uma molécula existente na amostra de fração aquosa do bio-óleo em estudo. A piperazina (composto cíclico  $C_4H_{10}N_2$ ), uma molécula nitrogenada e utilizada na fabricação de fármacos, foi identificada na biblioteca do cromatógrafo, sendo esta encontrada em concentração relativamente relevante na amostra, está representada pelo sinal 1 do cromatograma ilustrado no Gráfico 7. O espectro do primeiro sinal do cromatograma encontra-se ilustrado no Gráfico 8, que nos traz a informação das massas de fragmentação da molécula, por exemplo, o sinal em 44 forma um composto estável com dois carbonos e um nitrogênio cuja reação encontra-se ilustrada na Figura 7.

**Gráfico 7:** Cromatograma da amostra de fração aquosa do bio-óleo.



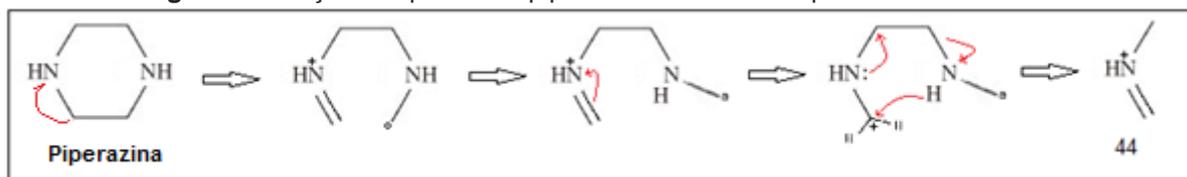
Fonte: próprio autor (2015).

**Gráfico 8:** Espectro do primeiro sinal do cromatograma (piperazina).



Fonte: próprio autor (2015).

**Figura 6:** Reação de quebra da piperazina referente ao pico de massa 44Da.



Fonte: próprio autor (2015).

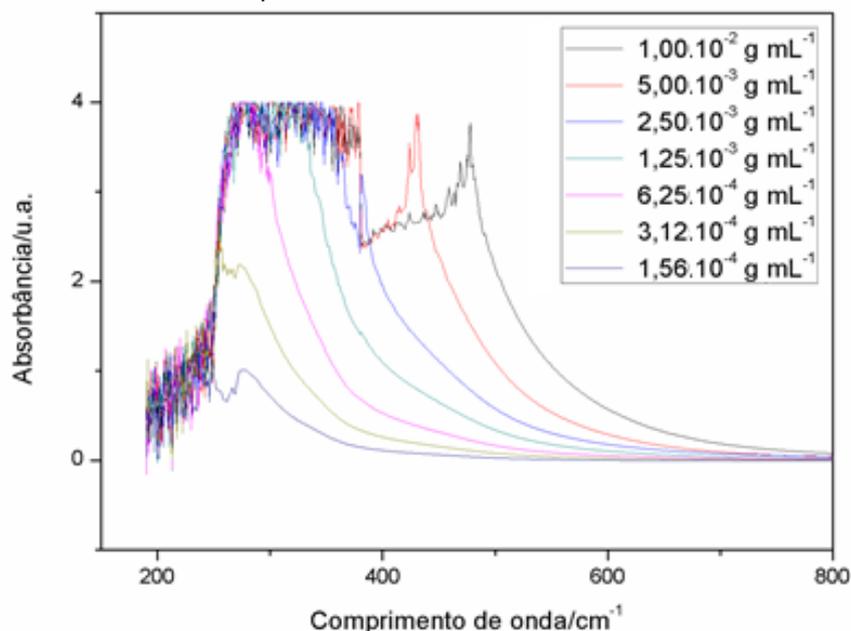
### 5.1.6 UV-VIS

A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.<sup>49</sup>

Nos compostos orgânicos, os que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta remoto. Os compostos que possuem ligações simples e duplas alternadamente, chamadas de ligações conjugadas, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda absorvidos, podendo chegar à região do visível.<sup>49</sup>

O gráfico 9 adquirido pela análise indica que a amostra de bio-óleo absorve, fortemente, a energia na faixa de comprimento de onda na região do ultravioleta (200 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Isso ocorre até mesmo em baixas concentrações. Já em concentrações maiores, absorve, de forma moderada, a energia na região do visível (400 a 800  $\text{cm}^{-1}$ ). A análise foi realizada variando as concentrações das soluções de bio-óleo e acetato de etila de  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$  até  $1,56 \cdot 10^{-4} \text{ g mL}^{-1}$ , ou seja, a amostra apresentou boa eficiência quando tratado de absorção na região do ultravioleta.

**Gráfico 9:** Espectro de UV-VIS da amostra de bio-óleo.



Fonte: próprio autor (2015).

### 5.1.7 Índice de acidez

A ABNT publicou, em 05 de setembro de 2014, a norma ABNT NBR 11115:2014 - *Insumos - Substâncias graxas - Determinação do índice de acidez*. Esta norma prescreve o método de determinação do índice de acidez em óleos e graxas, utilizando uma mistura de éter etílico e etanol 1:1 como solvente. O método com etanol é aplicável aos óleos e graxas vegetais e animais, brutos ou refinados, não sendo aplicável para fosfolipídios e ceras.<sup>54</sup>

Neste estudo, a análise foi feita utilizando uma mistura de isopropanol e tolueno 1:1 como solvente e KOH como solução titulante. Os dados coletados encontram-se nas tabelas 2 e 3. O índice de acidez foi calculado através da equação (1). O valor encontrado é considerado muito acima do limite estipulado pela ABNR NBR 11115:2014 que é de 0,5 para diesel, biodiesel e aditivos combustíveis. Um elevado índice de acidez indica que o bio-óleo está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais.

Devido ao alto índice de acidez do bio-óleo, descarta-se a utilização deste para produção de biodiesel, no entanto, não foi descartado o possível uso como combustível de queima.

Dado: massa molar do biftalato de potássio ( $204,22 \text{ g mol}^{-1}$ ).

**Tabela 2:** Padronização da solução de KOH.

Massa de biftalato de potássio/mg	Volume de KOH/mL	Concentração de KOH/mg L <sup>-1</sup> (*10 <sup>3</sup> )	Concentração média de KOH/mg L <sup>-1</sup>
13,9	7,65	1,82	1,75x10 <sup>3</sup> mg L <sup>-1</sup>
13,0	7,55	1,72	
12,4	7,20	1,72	

Fonte: próprio autor (2015).

**Tabela 3:** Resultados do cálculo do índice de acidez da amostra de fração aquosa.

Massa da amostra/g	Volume de KOH/mL	IA/mg g <sup>-1</sup>	IA médio/mg g <sup>-1</sup>
0,2109	3,24	7,32	7,51
0,2070	3,50	8,06	
0,2096	3,10	7,14	

Fonte: próprio autor (2015).

### 5.1.8 Teste para antiespumante

O teste foi realizado com 1 mL da amostra de fração aquosa. Para análise dos resultados foi construído um gráfico demonstrando o comportamento da amostra como agente antiespumante ao longo do tempo (Gráfico 10).

A eficiência do agente antiespumante, neste trabalho, é definida como a porcentagem de quebra da espuma em um determinado ponto da análise, expressa pelas equações 2 e 3:

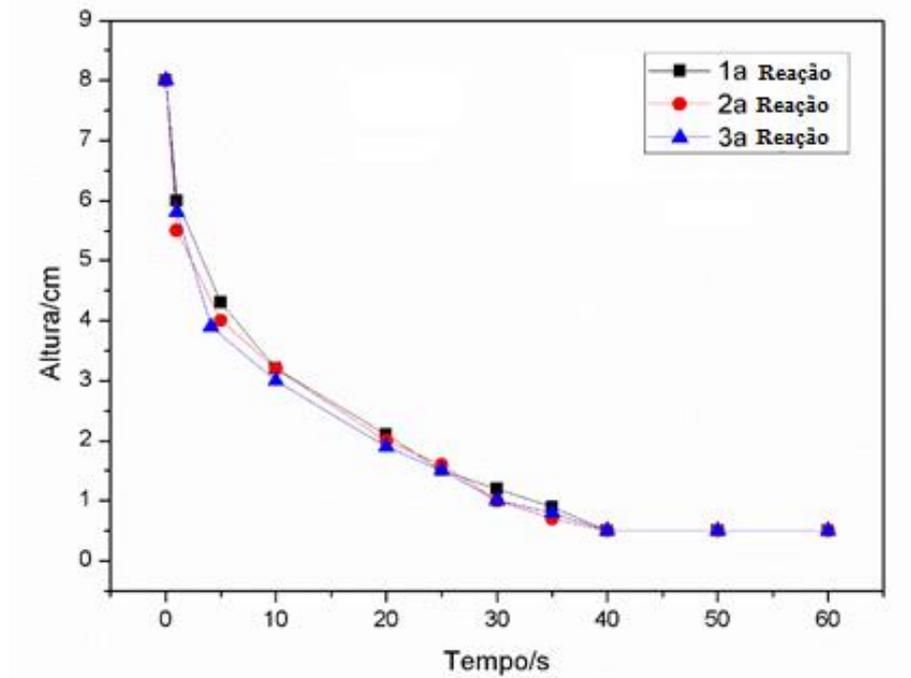
$$E = \frac{\text{altura}_{t=0} - \text{altura}_{t=t^*}}{\text{altura}_{t=0}} \times 100 \quad (2)$$

$$\bar{E} = \sum_{i=0}^n \frac{E_i}{n} \cong 75,5\% \quad (3)$$

Onde,  $E$  representa a eficiência (%),  $\bar{E}$  a eficiência média (%),  $t$  o tempo (s) e  $t^*$  os diferentes tempos de análise (s).

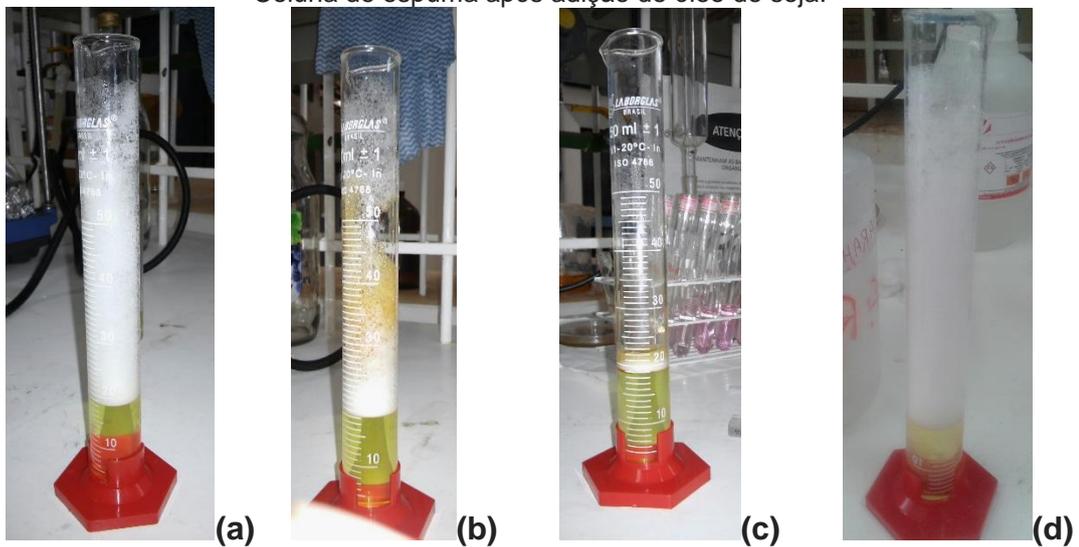
Foi considerada, neste trabalho, a eficiência no tempo de 1 segundo como “eficiência inicial”, e a eficiência no tempo de 60 segundos como “eficiência final”, dessa forma, pode-se verificar a estabilidade da ação do bio-óleo como agente antiespumante. Quando se tem uma eficiência final alta tem-se boa estabilidade. Além disso, é possível verificar a eficiência da reação na Figura 8, em que há a ilustração da reação ocorrendo, (a) representa a fase inicial, onde só há espuma, (b) representa o momento em que foi adicionado o bio-óleo e (c) indica o momento após os 60 segundos de atuação da amostra. Foi realizado, também, uma comparação da espuma com amostra de bio-óleo estudada com a espuma cujo óleo de soja comercial foi adicionado (d).

**Gráfico 10:** Resultados para dosagem de 1 mL de amostra.



Fonte: próprio autor (2015).

**Figura 7:** Processo reativo da atuação da amostra como agente antiespumante. (a), (b) e (c) Coluna de espuma antes, durante e depois, respectivamente, da atuação da amostra de fração aquosa; (d) Coluna de espuma após adição de óleo de soja.



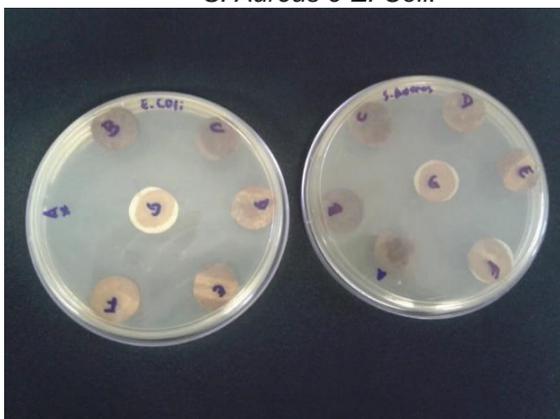
Fonte: próprio autor (2015).

### 5.1.9 Teste de atividade biocida

As Figuras 9 e 10 ilustram a inibição do crescimento das bactérias utilizadas para o estudo (*S. Aureus* e *E. Coli*). O teste foi feito com dois tipos de bactérias, uma gram-positiva e outra gram-negativa, com o intuito de comprovar a eficiência do bio-óleo como agente biocida. Além de observar que não houve crescimento algum de bactérias ao redor dos discos que continham o bio-óleo, foi possível inferir que existem compostos voláteis que estavam dificultando o crescimento das bactérias ao longo do meio ágar.

Variadas concentrações de bio-óleo foram utilizadas nos discos de papel, com a finalidade de observar se havia diferença de eficiência dependente da concentração. A partir da Figura 9 pôde-se determinar que até em concentrações de  $7,8 \text{ g L}^{-1}$  de bio-óleo, houve uma grande eficiência quando tratado como agente biocida. Além disso, observou-se confluência de alos entre os discos A e B da *S. Aureus*, os alos possuíam grandes espessuras (1 cm), o que é mais um indicativo de eficiência como agente biocida.

**Figura 8:** Teste para biocida da amostra *S. Aureus* e *E. Coli*.



Fonte: próprio autor (2015).

**Figura 9:** Teste para biocida em de alcatrão em *E. Coli*.



Fonte: próprio autor (2015).

## 5.2. Aplicações e análise técnica e econômica

### 5.2.1 Proposta para aplicação

Ao longo do trabalho observou-se algumas características específicas deste bio-óleo adquirido por processo de pirólise de lodo residual têxtil. O fato desta amostra ter boa atuação como agente antiespumante, ter se destacado como agente biocida, por apresentar boa absorvidade na região dos raios ultravioleta, entre outras características, algumas aplicações foram abordadas para este bio-óleo.

O bio-óleo apresentou facilidade em sofrer polimerização, e, devido a isso, exibiu propriedades de colas siliconadas, podendo ser direcionado como aditivo desta área. Outra aplicação que se mostrou bastante promissora seria em fabricação de tintas.

A tinta é um aglomerado líquido, geralmente viscoso, constituído de pigmentos dispersos. Os componentes básicos da tinta são: resina – parte não volátil cuja função é aglomerar as partículas de pigmento; pigmento – sólido fino e insolúvel, utilizado para conferir cor, opacidade e certa resistência; aditivo – proporciona características específicas ou melhorias necessárias nas propriedades; e solvente – líquido volátil utilizado para dissolver a resina.<sup>55</sup>

Os aditivos são usualmente classificados por função e não por composição química ou forma física. Quanto ao mecanismo de atuação, estes podem ser divididos em quatro grupos: de cinética – secantes, catalisadores e antipeles; de reologia – espessantes e antiescorrimento; de processo – surfactantes, umectantes e dispersantes, antiespumantes e nivelantes; e de preservação – biocidas e absorvedores de ultravioleta.<sup>55</sup> O bio-óleo atuaria como aditivo proporcionando melhorias como agente biocida, antiespumante e absorvedor de energia na região do ultravioleta.

### 5.2.2 Estudo da viabilidade técnica e econômica

Considerando que o bio-óleo de estudo teve características específicas aplicáveis à produção de tintas, neste presente trabalho realizou-se o estudo da viabilidade técnica e econômica para a aplicação na área de aditivos para tintas.

Segundo Fonseca A. S. (2010)<sup>55</sup>, aditivos para tintas são ingredientes que proporcionam características especiais às mesmas ou melhorias nas suas propriedades. São utilizados para auxiliar nas diversas fases da fabricação e conferir características necessárias à aplicação. Apesar de compreenderem uma fração ínfima, geralmente de 0,1% a 2%, influenciam significativamente na manufatura, estabilidade, aplicabilidade, qualidade e aspecto do filme.

A indústria de tintas Duramar, localizada na cidade Riacho Fundo (DF), forneceu dados como o custo por quilograma de aditivo pago pela empresa (3,00 a 10,00 reais/kg) e o custo da fabricação de um litro de tinta (0,80 a 4,00 reais/L). A partir destas informações adquiridas é possível estimar o lucro da indústria têxtil na venda do bio-óleo como aditivo para tintas (Obs. os cálculos foram feitos considerando 100% de aproveitamento do bio-óleo).

Considerando uma média da porcentagem de aditivo utilizada na fabricação de 1 L de tinta como 1,05% ( $P$ ), a média do custo da produção de 1 L de tinta como R\$ 2,40 ( $C$ ), o valor gasto pela indústria na compra de 1 kg de aditivo como R\$ 6,50 ( $V$ ) e a densidade relativa do bio-óleo como  $1,0715 \text{ kg L}^{-1}(d)$ ,<sup>56</sup> estima-se o valor de venda do litro de bio-óleo da seguinte forma, o volume de aditivo contido em 1 L de tinta é calculado através do dado da porcentagem de aditivo utilizada na fabricação de 1 L de tinta, por sua vez, calcula-se o custo do aditivo em 1 L de tinta a partir da média do custo da produção de 1 L de tinta. O volume de bio-óleo contido em 1 kg do mesmo é calculado a partir da densidade relativa do bio-óleo e, por fim, o rendimento é calculado pela razão entre o valor gasto pela indústria na compra de 1 kg de aditivo e a densidade relativa do bio-óleo.

$$v = \frac{P(\%) \times 1(L)}{100(\%)} \quad (4)$$

$$v = \frac{1,05\% \times 1L}{100\%} = 1,05 \times 10^{-2}L$$

$$k = \frac{C(R\$) \times v(L)}{1(L)} \quad (5)$$

$$k = \frac{R\$ 2,40 \times 1,05 \times 10^{-2} L}{1L} = 2,52 \times 10^{-2} \text{ Reais}$$

$\rightarrow 2,52 \text{ centavos de real.}$

$$w = \frac{1(kg)}{d(kg/L)} \quad (6)$$

$$w = \frac{1kg}{1,0715 kg/L} = 0,933L/kg$$

$$R = \frac{V(R\$/Kg) \times 1(L)}{w(L/kg)} \quad (7)$$

$$R = \frac{6,50R\$/kg \times 1L}{0,933L/kg} = 6,96 \text{ reais por litro de bio-óleo.}$$

Onde,  $v$  (L) é correspondente ao volume de aditivo contido em 1 L de tinta,  $k$  (R\$) é o custo do aditivo em 1 L de tinta,  $w$  (L) é o volume de bio-óleo contido em 1 kg de bio-óleo e  $R$  (%) é o rendimento, em reais, por litro de bio-óleo.

O estudo do rendimento mostra que a comercialização do bio-óleo como aditivo para tintas é bastante rentável, o que implica diretamente na área econômica da indústria têxtil em questão.

## 6 CONCLUSÃO

Este estudo forneceu informações sobre a possibilidade do uso do bio-óleo oriundo de um processo de pirólise de lodo residual têxtil como subsídio para produção de aditivos em diferentes áreas, transformando o que, antes, era considerado um resíduo em fonte de material para a obtenção de diversos produtos. A grande quantidade de bio-óleo produzido torna viável a sua aplicação para os fins propostos no trabalho como aditivo de tinta, principalmente, visto que, torna-se solução aquilo que é considerado um grande problema, não só financeiro como também ambiental, para a indústria.

A caracterização se mostrou possível através de métodos bastante utilizados e conhecidos, que, podem possuir custos de aplicação e mão de obra relativamente baixos, são, em maioria, simples em execução e de fácil acesso. No entanto, exigem bastante conhecimento em relação à interpretação dos dados adquiridos.

As aplicações foram determinadas através de comparações feitas com auxílio da literatura. Estas se mostraram condizentes com o que foi observado experimentalmente, ainda que a solução de bio-óleo possua uma caracterização extremamente complexa, foi possível inferir suas principais características específicas.

Ao contrário do esperado, este bio-óleo derivado de pirólise não possui propriedades para ser utilizado como combustível ou aditivo. Apesar de ter apresentado longas cadeias carbônicas com poucas insaturações e poucos grupos oxigenados, seu poder de polimerização é muito alto fazendo com que sua viscosidade aumente consideravelmente com o tempo, além disso, o índice de acidez calculado foi considerado elevado e fora das normas de especificação do índice de acidez para óleo diesel, biodiesel e aditivos combustíveis, segundo a ABNT NBR 11115:2014.<sup>54</sup>

Pela análise financeira realizada, pode-se concluir que o prejuízo que a indústria têxtil vem tendo, em relação a produção de resíduo, seu armazenamento ou descarte, não só seria extinto como se tornaria um processo lucrativo para a mesma. Dessa forma, o trabalho constatou que as variadas opções de aplicação do material residual (bio-óleo) têm propriedades possivelmente eficientes, em suma como aditivo polimérico, biocida, entre outras podendo atuar em diversas indústrias como de tinta, cola, pneus, asfalto.

## REFERÊNCIAS

1. HUBER, G.W., IBORRA, S., CORMA, A. *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering*. Rev., v. 106, p. 4044–4098, 2006.
2. BRIDGWATER, A.V. *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. *Biomass and bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.
3. APAYDIN-VAROL, E., ERSAN, P., AYŞE E.P. *Slow pyrolysis of pistachio shell*. *Fuel*, v. 86, p. 1892-1899, 2007.
4. GOYAL, H.B., DIPTENDU, S., SAXENA, R.C. *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review*. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 12, p. 504-517, 2008.
5. Vilela, N. A. Potencial dos resíduos sólidos da indústria têxtil para fins energéticos. Dissertação de mestrado da UFV-MG – 20012. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/3787/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>, acessado em 24/11/2015.
6. COSTA, A.F.S. Aplicação de tratamentos biológicos e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco. 2008. 87 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) – Universidade Católica do Pernambuco, Recife, 2008.
7. HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 7, n. 1 p. 30-36, 2002.
8. Cláudio Roberto Lima de Souza e Patrício Peralta-Zamora\*. DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS PELO SISTEMA FERRO METÁLICO/PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n2/23642.pdf>>, acessado em 25/11/2015.
9. BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. Guia técnica ambiental da indústria têxtil – Série P + L. São Paulo: CETESB, Sinditêxtil, 2009. 81 p.
10. EPA 1997. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/scram001/guidance/guide/policymem33d.pdf>>, acessado em 24/11/2015.
11. DIEBOLD, J. P.; CZERNIK, S. *Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage*. *Energy and Fuels*, 1997, 11, p.1081-1091.
12. ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B. O processo de pirólise rápida de resíduos agro-industriais para produção de bio-óleo combustível. In:

Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2, 2005a, Varginha. CD - Anais.

13. TSAI, W. T.; LEE, M. K. CHANG, Y. M. *Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 2006, 76, p.230-237.
14. ONAY, O.; KOÇKAR, O. M. *Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. Renewable Energy*, 2003, 28, p.2417-2433.
15. CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy & Fuels*, 2004, 18, p. 590-598.
16. FAAIJ, A.; WALTER, A.; BAUEN, A.; BEZZON, G.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, J. R. CRAIG, K. R.; OVEREND, R. P.; BAIN, R. L. *Novas Tecnologias para os Vetores Modernos de Energia de Biomassa. In: ROSILLE-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira. Campinas: Editora da UNICAMP, 2005. p.339-411.*
17. DIEBOLD, J. P. *A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. National Renewable Energy Laboratory. 2000. 51p.*
18. Andressa Regina Vasques. *Caracterização de Adsorventes Obtidos por Combustão e Pirólise de Lodo Residual e Aplicação no Tratamento de Efluentes Têxteis. Tese de Mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – 2012.*
19. OASMAA, A.; CZERNIK, S. *Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils – state of the art for the end users. Energy & Fuel*, 1999, 13, p.914-921.
20. QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. *Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. Energy conversion and Management*, 2007, 48, p. 87-92.
21. GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; RODRIGUEZ, D.; ROY, C. *Evaluation of the influence of stainless steel and cooper on the aging process of biooil. Energy and Fuels*, 2006, 20, p.786-795.
22. BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. *Fast pyrolysis process for biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4, p.1-7.
23. CHIARAMONTI, D.; BONINI, M.; FRATINI, E.; TONDI, G.; GARTNER, K.; BRIDGWATER, A. V.; GRIMM, H. P.; SOLDAINI, I.; WEBSTER, A.; BAGLIONI, P. *Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines – Part 1: emulsion production. Biomass and Bioenergy*, 2003, 25, p.85-99.
24. Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q.; Kneale, B. J. *Chromatogr. A*. 2011, 1218, 3317-25.

25. Bridgwater, A. V. *Biomass Bioenergy*. 2012, 38, 68-94.
26. Fábio Herbst Florenzano; Outras técnicas de caracterização de polímeros; < sistemas.eel.usp.br/.../Tecnicasvariadasdecaracterizaçãodepolimeros.pptx>, acessado em 08/12/2015.
27. Juliana P. Rodrigues, a, b Marcos J. Jacinto, c, d Henrique L. Oliveira, a Yuri H. O. Falcão, a Paulo A. Z. Suarez\*, a, e and Liane M. Rossi\*, c, e. *Comparing Thermal-Cracking and Catalytic Hydrocracking in the Presence of Rh and Ru Catalysts to Produce Liquid Hydrocarbons from Vegetable Oils*. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v25n12/0103-5053-jbchs-25-12-2364.pdf>, acessado em 26/11/2015.
28. DR. CARLSON P. DE SOUZA; Determinação do Poder Calorífico; Natal – RN, Abril de 2008. Disponível em: <http://br.geocities.com/resumodefisica/calorimetria/cal01.htm>, acessado em 26/11/2015.
29. Venderbosch, R. H.; Prins, W. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2010, 4, 178-208.
30. Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. *Energy Fuels* 2006, 20, 848-889.
31. Oehr, K. Acid emission reduction. PATENTE nº 08/130, 123, 1995.
32. Radlein, D. D. A. G.; Piskorz, J. K; Majerski, P. A. *Method of producing slow-release nitrogenous organic fertilizer from biomass*. PATENTE nº 08/568, 549, 1997.
33. Oehr, K.; Scott, D. S.; Czernik, S. *Method of producing calcium salts from biomass*. PATENTE nº 08/000, 115, 1993.
34. Nilton Cesar Pasquini. Uso Potencial como Fonte de Energia de Lodo Proveniente de Esgoto Doméstico e Industrial. Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, São Carlos, SP., disponível em <http://www.revistaea.org/pf.php?idartigo=1659>, acessado em 09/12/2015.
35. Gláucia Eliza Gama Vieira, Gerso Pereira Alexandre; Tratamento, Caracterização e Obtenção de Bio-óleo Combustível a partir da Pirólise Termocatalítica de Lodo de Esgoto Doméstico – Revisão, disponível em : <http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista\_SIER/v.%2015,%20n.%2023%20(2014)/06.%20Bio-%F3leo.pdf>, acessado em 09/12/2015.
36. Daniele Cristina Adão; Avaliação Físico-Química de Bio-óleo e Biocombustível como Aditivo para Coombustíveis Fósseis. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina (2006).
37. *Sustainable Chemical Specialites – Antiespumante/ Inibidor de bolhas*, disponível em: <http://www.clarus.ind.br/divisao-industrial/tratamento-de-aguas-e-ar/antiespumante>, acessado em 24/01/2016.

38. Silaex; Antiespumantes, disponível em <<http://www.silaex.com.br/antiespumantes.htm>>, acessado em 24/01/2016.
39. Grupo DND; BIOCIDAS PARA MOENDA\*, disponível em: <<http://dndquimica.com.br/produtos/etanol/>>, acessado em 24/01/2016.
40. ECHA – European Chemicals Agency – Regulamento relativo aos produtos biocidas, disponível em: <<http://echa.europa.eu/pt/regulations/biocidal-products-regulation>>, acessado em 24/01/2016.
41. Gabriela Gava Sonai. Ativação de Adsorventes Carbonosos para a Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – 2012.
42. KARAS, M.I.; HILLENKAMP, F. *Analytical Chemistry*, v. 60, p. 2299-2301, 1988.
43. KINTER, M.; SCHERMAN, N.E. *Protein Sequence and Identification using TANDEM Mass Spectrometry*. New York: John Wiley & Sons, 2000.
44. GROSS, J.H. *Mass Spectrometry – A Textbook*. Berlin: Springer, 2004.
45. SARAIVA, S. A. Caracterização de Matérias-Primas e Produtos Derivados de Origem Graxa por Espectrometria de Massas; Dissertação de Mestrado; Campinas, 2008.
46. Ana Luiza G. Degani, Quesia B. Cass, Paulo C. Vieira; Revista: Cromatografia, um belo ensaio, 1998.
47. Bruker - *Nuclear Magnetic Resonance (NMR); Analytical nuclear magnetic resonance (NMR) solutions and instruments for life science and material research applications*. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products/mr/nmr.html>>, acessado em 28/11/2015.
48. Dr. Marcelo Del Grande; Cromatografia gasosa Princípios Básicos; Seminário Embrapa. Disponível em: <<http://www.cpatc.embrapa.br/eventos/seminariodequimica/1%B0%20Minicurso%20Produ%E7%E3o%20e%20Qualidade%20de%20Biodiesel/cromatografiagasosa.pdf>>, acessado em 30/11/2015.
49. Flávia Caroline Bedin; Obtenção e Caracterização Espectrofotométrica de Quelatos de Mn e de Co com 8-quilonilol. Pato Branco (PR); 2011. Disponível em: <[w3.ufsm.br/piquini/biomol09/espectroscopia\\_UV\\_Visivel.doc](w3.ufsm.br/piquini/biomol09/espectroscopia_UV_Visivel.doc)>, acessado em 30/11/2015.
50. GONÇALVES, L.G.; OSAWA, C.C.; RAGAZZI, S.; Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. Química Nova. 2006; vol.29; nº3.
51. DELICATO, T. Drenagem de espumas gás-líquido e influência da presença de partículas e anti-espumantes. 2007. 67 f. Dissertação (Mestrado apresentado à

área de concentração Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

52. Interpretação de dados biológicos- Vol. 2 – métodos para o TSA. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/servicos/controle/rede\\_rm/cursos/atm\\_racional/modulo2/metodos5.htm](http://www.anvisa.gov.br/servicos/controle/rede_rm/cursos/atm_racional/modulo2/metodos5.htm)>, acessado em 30/11/2015.
53. Kriz, George S.; Pavia, Donald L.; Lampman, Gary M. Introdução À Espectroscopia - Tradução da 4ª Edição Norte-americana.
54. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT – Normalização. Disponível em: <<http://www.abnt.org.br/normalizacao/lista-de-publicacoes/abnt/category/14-2014>>, acessado em 02/12/2015.
55. Jorge M. R. Fazenda. TINTAS – CIÊNCIA E TECNOLOGIA; 4ª edição – 2009, 1ª reimpressão – 2013, Editora Edgar Blücher Ltda; São Paulo.
56. Andréia da Silva da Fonseca. Tintas e Correlatos. Universidade Federal de Santa Maria - 2010.