

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VALDISLAINE MARIA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA
DETERMINAÇÃO DE GASES SINTETIZADOS A PARTIR DE COMBUSTÍVEL
DERIVADO DE RESÍDUO SÓLIDO URBANO GERADOS DURANTE O PROCESSO
DE PIRÓLISE**

UBERLÂNDIA

2021

VALDISLAINE MARIA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA
DETERMINAÇÃO DE GASES SINTETIZADOS A PARTIR DE COMBUSTÍVEL
DERIVADO DE RESÍDUO SÓLIDO URBANO GERADOS DURANTE O PROCESSO
DE PIRÓLISE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química Ambiental,
Sustentabilidade e Educação em Química

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Co-orientadores: Profa. Dra. Raquel Maria Ferreira de Sousa e Prof. Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho

UBERLÂNDIA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586d
2021

Silva, Valdislaine Maria da, 1987-
Desenvolvimento e validação de método cromatográfico para
determinação de gases sintetizados a partir de combustível derivado de
resíduo sólido urbano gerados durante o processo de pirólise [recurso
eletrônico] / Valdislaine Maria da Silva. - 2021.

Orientador: Alam Gustavo Trovó.
Coorientadores: Raquel Maria Ferreira de Sousa ; Solidônio
Rodrigues de Carvalho
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.5535>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Trovó, Alam Gustavo, 1980-, (Orient.). II. Sousa,
Raquel Maria Ferreira de, 1981- (Coorient.). III. Carvalho, Solidônio
Rodrigues de, 1978- (Coorient.). IV. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Química. V. Título.

CDU:54



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

| | | | | | |
|------------------------------------|--|-----------------|------|-----------------------|-------|
| Programa de Pós-Graduação em: | Química | | | | |
| Defesa de: | Tese de Doutorado Acadêmico, 120, PPGQUI | | | | |
| Data: | Dois de agosto de dois mil e vinte e um | Hora de início: | 8:00 | Hora de encerramento: | 12:20 |
| Matrícula do Discente: | 11713QMI010 | | | | |
| Nome do Discente: | Valdislaine Maria da Silva | | | | |
| Título do Trabalho: | Desenvolvimento e validação de método cromatográfico para determinação de gases sintetizados a partir de combustível derivado de resíduo sólido urbano gerados em processo de pirólise | | | | |
| Área de concentração: | Química | | | | |
| Linha de pesquisa: | Química Ambiental, Sustentabilidade e Educação em Química | | | | |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | Aproveitamento energético e geração de energia elétrica de resíduos sólidos urbanos a partir de reator termoquímico | | | | |

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Microsoft Teams, link https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ameeting_ZjM0NjBkZDUtNjBhMi00NTg2LTlhNjMtODI2ZTU2M2RmMDY2%40thread.v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%2226a848cc-6cac-4cde-852f-8f434fa7af37%22%2c%22Oid%22%3a%22e31efb1f-ee91-4338-b760-95116c1f9edb%22%7d, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta:

Professores Doutores: João Flávio da Silveira Petrucí e Anizio Marcio de Faria, da Universidade Federal de Uberlândia; Janaína Heberle Bortoluzzi, da Universidade Federal de Alagoas; Andréa Rodrigues Chaves, da Universidade Federal de Goiás e Alam Gustavo Trovó, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Alam Gustavo Trovó, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Alam Gustavo Trovo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/08/2021, às 12:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/08/2021, às 12:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Flávio da Silveira Petrucci, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/08/2021, às 12:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Janaína Heberle Bortoluzzi, Usuário Externo**, em 02/08/2021, às 12:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andrea Rodrigues Chaves, Usuário Externo**, em 02/08/2021, às 15:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2907456** e o código CRC **7D40EA06**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por estar sempre ao meu lado me concedendo coragem, força, sabedoria e perseverança para lutar.

A minha mãe Maria Waldir Elias Silva pelo incentivo e por acreditar em mim.

Ao meu orientador professor Dr. Alam Gustavo Trovó, pela paciência que teve nos momentos mais difíceis, pela disponibilidade mesmo em período de férias, e pelo incentivo que foram fundamentais para realizar e prosseguir este estudo. Obrigada também pelas críticas que contribuíram para o meu crescimento como pessoa. Não posso esquecer de mencionar a sua grande contribuição para o meu crescimento desde os tempos de iniciação científica.

Quero agradecer imensamente a professora Dra. Raquel Maria Ferreira de Sousa, pelo apoio incondicional prestado, a forma interessada, extraordinária e pertinente como acompanhou a realização deste trabalho. As suas críticas construtivas, as discussões e reflexões foram fundamentais ao longo de todo o percurso.

Ao professor Dr. Solidônio Rodrigues de Carvalho, por disponibilizar o espaço físico para a execução deste trabalho, pela disponibilidade, e por acompanhar a realização do mesmo.

A todos os integrantes do grupo: Oswaldo, Bárbara, Eduardo, Ivo, Cleisino, Vítor e José Pessoa por estarem presentes ao longo desta caminhada.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo suporte financeiro para a realização e concretização desse trabalho.

Ao Dr. Mário Machado Martins, pela execução das análises no CG-MS.

Agradeço também aos membros da banca da qualificação e de defesa (Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci, Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria, Dr. Mário Machado Martins, Profª. Dra. Janaina Heberle Bertoluzzi e Profª. Dra. Andrea Rodrigues Chaves), pelos comentários e sugestões de melhorias para este trabalho.

Agradeço a todos que de uma forma direta ou indireta estiveram no percurso desta conquista.

RESUMO

Os processos termoquímicos (pirólise e gaseificação) são alternativas que minimizam e convertem o combustível derivado de resíduos sólidos urbanos (CDRSU), em energia, visto que podem ser gerados gases combustíveis tais como: CO, H₂ e C1-C6 e, outros gases não combustíveis: CO₂, N₂, O₂, etc. Portanto, este trabalho relata pela primeira vez um método para determinação simultânea de H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propadieno e propino), C₃H₆, C₃H₈ e C₄H₁₀ (*n*-butano e *iso*-butano) por cromatografia gasosa (CG) usando detectores de condutividade térmica (DCT) e ionização de chama (DIC). As separações por CG/DCT/DIC foram obtidas em uma coluna capilar (0,32 mm de diâmetro interno, 30 m de comprimento e 15 µm de espessura de camada porosa do filme). O método foi otimizado e validado de acordo com os protocolos recomendados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) do Brasil. Sob as condições cromatográficas otimizadas, a determinação do número de mols dos analitos variaram de $1,4 \times 10^{-5}$ a $4,1 \times 10^{-4}$ mols com um valor de $r > 0,99$ em sua faixa linear e, os limites de quantificação variaram de $1,4 \times 10^{-5}$ a $2,7 \times 10^{-4}$ mols (dependendo do analito). Além disso, foi demonstrado que o método desenvolvido por CG/DCT/DIC pode ser aplicado para quantificação desses analitos durante o processo de pirólise do CDRSU, de garrafas PET e de copos de PS, uma vez que apresentou alta exatidão, com recuperações variando de 98-101%, e alta precisão, com desvio padrão relativo inferior a 2%.

Palavras-chave: gases combustíveis; detector de ionização de chama; pirólise; detector de condutividade térmica; gaseificação.

ABSTRACT

Thermochemical processes (pyrolysis and gasification) are alternatives that minimize and convert fuel derived from solid urban waste (CDRSU) into energy, as combustible gases such as CO, H₂ and C1-C6 and other non-combustible gases can be generated fuels: CO₂, N₂, O₂, etc. Therefore, this work reports for the first time a method for the simultaneous determination of H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propadiene and propyne), C₃H₆, C₃H₈ and C₄H₁₀ (*n*-butane and *iso*)-butane) by gas chromatography (GC) using thermal conductivity (DCT) and flame ionization (DIC) detectors. GC/DCT/DIC separations were obtained in a capillary column (0.32 mm internal diameter, 30 m long and 15 μm porous film layer thickness). The method was optimized and validated according to the protocols recommended by the National Institute of Metrology, Standardization and Industrial Quality (INMETRO) in Brazil. Under the optimized chromatographic conditions, the determination of the number of moles of the analytes ranged from 1.4×10⁻⁵ to 4.1×10⁻⁴ moles with a value of $r > 0.99$ in its linear range and the limits of quantitation ranged from 1.4×10⁻⁵ to 2.7×10⁻⁴ mols (depending on the analyte). Furthermore, it was demonstrated that the method developed by CG/DCT/DIC can be applied to quantify these analytes during the pyrolysis process of CDRSU, PET bottles and PS cups, as it showed high accuracy, with recoveries ranging from 98-101%, and high precision, with a relative standard deviation of less than 2%.

Keywords: combustible gases; flame ionization detector; pyrolysis; thermal conductivity detector; gasification.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Disposição final de RSU no Brasil..... | 27 |
| Figura 2. Gestão de resíduos sólidos urbanos em países da Europa..... | 28 |
| Figura 3. Esquema de um processo de pirólise aplicado a resíduos..... | 30 |
| Figura 4. Diagrama de blocos de um cromatógrafo a gás..... | 44 |
| Figura 5. Esquema das colunas tubulares abertas utilizadas em cromatografia gasosa..... | 46 |
| Figura 6. Esquema de um DCT..... | 48 |
| Figura 7. Circuito de Ponte de Wheatstone..... | 49 |
| Figura 8. Esquema de um DIC (a) sem analito, (b) com analito..... | 50 |
| Figura 9. Parâmetros de avaliação da resolução em cromatografia..... | 55 |
| Figura 10. Sacos de coleta tipo Tedlar de 1 L..... | 58 |
| Figura 11. Microseringas utilizadas para coleta e injeção de amostras gasosas (a) Hamilton Gastight 1001, (b) Hamilton Gastight 1701..... | 58 |
| Figura 12. Representação do estudo da variação da taxa de aquecimento da temperatura do forno..... | 59 |
| Figura 13. Representação da variação do estudo da taxa de pressão..... | 61 |
| Figura 14. Corrente × Temperatura do DCT..... | 63 |
| Figura 15. Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrometro de massas empregado neste trabalho..... | 64 |
| Figura 16. Vials utilizados no sistema CG-EM..... | 64 |
| Figura 17. Amostras de CDRSU (a) inicial; (b) após serem trituradas com um moedor tipo cilindro; (c) após trituração em um micro moinho de facas..... | 65 |
| Figura 18. Bancada experimental de pirólise..... | 66 |
| Figura 19. Analisador elementar CHN-S..... | 72 |
| Figura 20. Bomba calorimétrica..... | 73 |
| Figura 21. Analisador de análise termogravimétrica (TGA)..... | 74 |
| Figura 22. Cromatograma da mistura dos padrões de O ₂ e N ₂ . Condições cromatográficas: T _{inj} = 200 °C; T _{det DIC} = 250 °C; T _{det DCT} = 250 °C; T _{forno} = 35 °C (isoterma); injeção de 1000 µL, <i>split</i> 1:1, Pressão 50 kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min ⁻¹ | 76 |
| Figura 23. Influência da proporção do <i>split</i> e da pressão no perfil cromatográfico da mistura de O ₂ e N ₂ . Condições cromatográficas: T _{inj} = 200 °C; T _{det DIC} = 250 °C; T _{det DCT} = 250 °C; T _{forno} = 35 °C (isoterma), injeção de 1000 µL. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min ⁻¹ | 77 |

Figura 24. Cromatograma da mistura dos padrões de (a) CH₄ e (b) CO₂. Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT} = 250 °C; T_{forno}= 35°C (isoterma); injeção de 1000 µL, *split* 1:15 e P: 16 kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.....79

Figura 25. Influência da variação da taxa de aquecimento do forno (°C min⁻¹) a partir de 10 min no perfil cromatográfico CG/DCT para (a) CO₂ e (b) CH₄. Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT} = 250 °C; T_{forno}= 35 °C isoterma durante os 10 primeiros minutos, seguido de rampa de aquecimento de (12, 24, 48 e 60 °C min⁻¹) até 240°C; injeção de 1000 µL, *split* 1:15 e P:16 kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.....79

Figura 26. Cromatograma da mistura de padrões (C₃H₈ e C₃H₆). Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT} = 250 °C; T_{forno}= 35 °C isoterma durante os 10 primeiros minutos, seguido de rampa de aquecimento de 48 °C min⁻¹ até 240°C; injeção de 1000 µL, *split* 1:15 e P:16 kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.....80

Figura 27. Influência da faixa de pressão (kPa min⁻¹) a partir de 10 min: (a) 16-50; (b)16-60; (c)16-70; (d)16-80; (e)16-90; (f) 16-100; (g) 16-125; (h) 16-150 e (i) 16-175 kPa min⁻¹ a uma taxa de variação fixa de 12 kPa min⁻¹ no perfil cromatográfico de propano (C₃H₈) e propeno (C₃H₆). Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT} = 250 °C; T_{forno}= 35°C (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48 °C) até 240 °C; injeção de 1000 µL, *split* 1:15 e P_{inicial}: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.....81

Figura 28. Influência da pressão: (a) 16-90; (b) 16-100; (c) 16-125; (d)16-150 e (e)16-175 a uma taxa de 12 kPa min⁻¹ no perfil cromatográfico CG/DCT da mistura de etino, eteno, etano, propadieno, propino, propeno, propano, *iso*-butano e *n*-butano. Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT} = 250 °C; T_{forno}= 35°C (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48 °C) até 240 °C; injeção de 1000 µL, *split* 1:15 e P_{inicial}: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa.....84

Figura 29. Influência da taxa de pressão (kPa min⁻¹) empregando uma rampa de pressão de 16-90-175 kPa: (a) 12-12; (b) 12-24; (c)12-48; (d)12-60; (e) 24-12; (f)24-24; (g)24-48; (h)24-60; (i)48-12; (j) 48-24; (k)48-48; (l)48-60; (m)60-12; (n)60-24; (o)60-48; (p)60-60 no perfil cromatográfico da mistura de etino, eteno, etano, propadieno, propino, propeno, propano, *iso*-butano e *n*-butano. Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT} = 250 °C; T_{forno}= 35°C (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48 °C) até 240 °C; injeção de 1000 µL, *split* 1:15 e P_{inicial}: 16 kPa (isobárica durante os 10

primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90kPa e por fim outra rampa de 90-175kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.....86

Figura 30. (a) Cromatograma obtido pelo CG-EM para a mistura de etano, eteno, propino, propadieno, *iso*-butano e *n*-butano; espectros de massas do (b) eteno (13,9 min), (c) etano (14,4 min), (d) propadieno (16,9 min), (e) propino (17,3 min), (f) *iso*-butano (32,3 min) e (g) *n*-butano (37,1 min). Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT}= 250 °C; T_{forno}= 35°C (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48 °C) até 240 °C; injeção 100 µL, *split* 1:15 e P_{inicial}: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90kPa e por fim outra rampa de 90-175kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.....92

Figura 31. Cromatograma referente a mistura de padrões (O₂, N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propino), C₃H₄ (propadieno), C₃H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀ e *iso*-C₄H₁₀). (a) DIC, (b) DCT. Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT}= 250 °C; T_{forno}= 35°C (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48 °C) até 240 °C; injeção de 1000 µL, *split* 1:15 e P_{inicial}: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90kPa e por fim outra rampa de 90-175kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.....97

Figura 32. Tempo de retenção dos compostos em análise conforme a programação da temperatura e pressão.....100

Figura 33. Produtos gerados durante o processo de pirólise de CDRSU: (a) sólido; (b) líquido e (c) gasoso.....114

Figura 34. Cromatogramas referente ao gás de síntese gerado durante o processo de pirólise das amostras: CDRSU BE (a) detector DIC e (b) detector DCT; garrafas PET (c) detector DIC e (d) detector DCT e copos de PS (e) detector DIC e (f) detector DCT. Condições otimizadas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT}= 250 °C; T_{forno}= 35°C (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48 °C) até 240 °C; injeção 1000 µL, *split* 1:15 e P_{inicial}: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90kPa e por fim outra rampa de 90-175kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.....118

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Quantidade de RSU dia ⁻¹ em toneladas coletada por regiões do Brasil..... | 19 |
| Tabela 2. Classificação do CDR e sua descrição de acordo com a sua forma..... | 26 |
| Tabela 3. Condições da literatura de gases inorgânicos e hidrocarbonetos leves (C1-C4) por cromatografia gasosa..... | 37 |
| Tabela 4. Trabalhos que realizam a determinação e separação de gases inorgânicos e hidrocarbonetos disponíveis na literatura..... | 41 |
| Tabela 5. Tipos de colunas e suas aplicações..... | 47 |
| Tabela 6. Valores de condutividade térmica e viscosidade de gases utilizados como fase móvel em cromatografia gasosa a 100 C..... | 49 |
| Tabela 7. Temperatura de ebulição dos analitos em análise..... | 62 |
| Tabela 8. Volumes injetados para a construção da curva analítica na faixa alta..... | 67 |
| Tabela 9. Volumes injetados para a construção da curva analítica na faixa baixa..... | 68 |
| Tabela 10. Número de mols dos analitos a nível alto médio e baixo..... | 69 |
| Tabela 11. Número de mols dos analitos a nível alto médio e baixo..... | 71 |
| Tabela 12. Valores de Rs calculados para os diferentes valores de pressão e proporções do <i>split</i> | 78 |
| Tabela 13. Valores de Rs obtidos para as diferentes rampas de pressão considerando os compostos propano (C ₃ H ₈) e propeno (C ₃ H ₆)..... | 83 |
| Tabela 14. Dados da análise dos analitos por CG-EM..... | 90 |
| Tabela 15. Condições cromatográficas otimizadas para o método CG/DIC/DCT utilizando uma coluna Carboxen 1010 PLOT..... | 96 |
| Tabela 16. Valores de Rs calculados para a mistura de padrões (H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₄ (propino), C ₃ H ₄ (propadieno), C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ e <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀).... | 98 |
| Tabela 17. Tempos de retenção e coeficientes de variação para cada analito..... | 99 |
| Tabela 18. Equação da reta, linearidade e desvio padrão relativo (DPR, %), valores médios obtidos (mol L ⁻¹) para os analitos na faixa alta..... | 102 |
| Tabela 19. Faixa linear avaliada, intervalo avaliado, equação da reta, linearidade e desvio padrão relativo (DPR, %), valores médios obtidos (mol L ⁻¹) para os analitos na faixa baixa..... | 104 |
| Tabela 20. Valores de LD e LQ obtidos para cada padrão analisado pelo método visual e curva de calibração..... | 107 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 21. Precisão inter-dia (reprodutibilidade dentro do laboratório), dada pelo desvio padrão relativo (DPR,%) pela injeção de diferentes número de mols do analito no CG/DCT/DIC..... | 108 |
| Tabela 22. Precisão intra-dia (repetibilidade), dada pelo desvio padrão relativo (DPR,%) por injeção de diferentes número de mols dos analitos no CG/DCT/DIC..... | 110 |
| Tabela 23. Resultados de recuperação dos analitos estudados..... | 113 |
| Tabela 24. Caracterização (% m/m, exceto para PCS (kJ kg^{-1}) das amostras de CDRSU da cidade de Boa Esperança (BE), garrafas PET e copos de PS..... | 115 |
| Tabela 25. Composição volumétrica (%v/v) do gás de síntese produzido pelo processo de pirólise das amostras de CDRSU provenientes da cidade de Boa Esperança, garrafas PET e copos de PS..... | 119 |
| Tabela 26. Comparação do gas de síntese obtidos a partir de diferentes tipos de matrizes CDRSU da cidade de BE, garrafas PET e copos de PS, usando processo de pirólise (¹) ou gaseificação (²)..... | 122 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

CDRSU - combustível derivado de resíduos sólidos urbanos

CG – Cromatografia gasosa

CG-EM – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

CHNS – Analisador elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre)

Cl – cloro

COVID – Doença do coronavírus (do inglês *Corona virus disease*)

DCT – Detector de condutividade térmica

DIC – Detector de ionização de chama

DPR – Desvio padrão relativo

EPI – Equipamento de proteção individual

EM – Espectrometria de massas

GEE – Gases de efeito estufa

HCl – ácido clorídrico

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Instrumental.

LOD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

LE – Lodo de esgoto

m/z – Razão massa carga

PCI – Poder calorífico inferior

PCS – Poder calorífico superior

PET – Poli(tereftalato de etileno) (do inglês Poly(ethylene terephthalate))

PRSI – Processamento de resíduos sólidos industriais

PNRS – Política nacional de resíduos sólidos

PS – Poli(estireno) (do inglês Poly(styrene))

PTFE – Poli(tetrafluoretileno) (do inglês Poly(tetrafluoroethylene))

PVC – Poli(cloreto de vinila) (do inglês Poly(vinylchloride))

RCD – Resíduos de construção e demolição

RDP – Resíduos derivados de pneus

Rs – Resolução

RSU – Resíduos sólidos urbanos

RU – Resíduos urbanos

TGA– Análises termogravimétrica (do inglês *Thermogravimetric analysis*)

WTE – Waste-to-energy

WWF – World Wide Fund for Nature

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA..... | 19 |
| 2. OBJETIVOS..... | 22 |
| 2.1 Geral..... | 22 |
| 2.2 Específicos..... | 22 |
| 3. REFERENCIAL TEÓRICO..... | 23 |
| 3.1 Resíduos sólidos urbanos (RSU)..... | 23 |
| 3.2 Combustível derivado de resíduo (CDR) - (do inglês refused derived fuel)..... | 25 |
| 3.3 Gestão de Resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil e no mundo..... | 26 |
| 3.4 Tecnologias “waste-to-energy” (WTE)..... | 28 |
| 3.4.1 Pirólise..... | 29 |
| 3.4.2 Gaseificação..... | 31 |
| 3.5 Gás de síntese (Syngas)..... | 31 |
| 3.6 Metodologias utilizadas para identificação de gás de síntese..... | 35 |
| 3.7 Cromatografia gasosa..... | 43 |
| 3.7.1 <i>Constituintes básicos de um sistema cromatográfico.....</i> | <i>44</i> |
| 3.7.1.1 <i>Gás de arraste.....</i> | <i>44</i> |
| 3.7.1.2 <i>Sistema de introdução de amostra.....</i> | <i>44</i> |
| 3.7.1.3 <i>Coluna cromatográfica e controle de temperatura da coluna.....</i> | <i>45</i> |
| 3.8 Detectores..... | 48 |
| 3.8.1 Detector de Condutividade Térmica - DCT (do inglês Thermal Conductivity Detector)..... | 48 |
| 3.8.2 Detector de Ionização de Chama – DIC (do inglês Flame Ionization Detector)..... | 50 |
| 3.9 Parâmetros de validação..... | 51 |
| 3.9.1 Sensibilidade..... | 51 |
| 3.9.2 Limite de detecção (LD)..... | 51 |
| 3.9.3 Limite de quantificação (LQ)..... | 52 |
| 3.9.4 Linearidade..... | 53 |
| 3.9.5 Precisão..... | 53 |
| 3.9.6 Seletividade..... | 54 |

| | |
|--|-----------|
| 3.9.7 Exatidão..... | 55 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 57 |
| 4.1 Reagentes..... | 57 |
| 4.2 Coletores de gases..... | 57 |
| 4.2.1 Tedlar..... | 57 |
| 4.2.2 Microseringas..... | 58 |
| 4.3 Análises cromatográficas..... | 59 |
| 4.3.1 Programação da temperatura do forno..... | 59 |
| 4.3.2 Programação da pressão..... | 60 |
| 4.3.3 Temperatura do injetor e modo de injeção..... | 61 |
| 4.3.4 Temperatura do detector (DIC e DCT) e gás de arraste..... | 62 |
| 4.4 Espectrometria de Massas (EM)..... | 63 |
| 4.5 Amostragem..... | 65 |
| 4.6 Procedimentos empregados no cálculo de alguns parâmetros analíticos para validação do método..... | 66 |
| 4.6.1 Curva analítica e linearidade..... | 67 |
| 4.6.2 Seletividade..... | 68 |
| 4.6.3 Limite de detecção (LD)..... | 68 |
| 4.6.4 Limite de quantificação (LQ)..... | 69 |
| 4.6.5 Precisão..... | 69 |
| 4.6.6 Exatidão..... | 70 |
| 4.6.7 Análise elementar CHN-S..... | 71 |
| 4.6.8 Poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico superior (PCS)..... | 72 |
| 4.6.9 Análise termogravimétrica (TGA)..... | 73 |
| 4.6.10 Determinação de íons cloretos (Cl ⁻)..... | 74 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 76 |
| 5.1 Otimização dos parâmetros de cromatografia gasosa..... | 76 |
| 5.1.1 Modo de injeção e pressão..... | 76 |
| 5.1.2 Temperatura do forno e rampa de aquecimento..... | 78 |
| 5.1.3 Programação da pressão..... | 80 |

| | |
|---|------------|
| 5.2 Identificação dos compostos da mistura de etano, eteno, propadieno, propino, <i>iso</i>-butano e <i>n</i>-butano..... | 88 |
| 5.3 Condições cromatográficas otimizadas..... | 96 |
| 5.4 Parâmetros de validação..... | 99 |
| 5.4.1 Seletividade..... | 99 |
| 5.4.2 Definição das faixas lineares de resposta..... | 101 |
| 5.4.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)..... | 105 |
| 5.4.3.1 <i>Método visual</i> | 105 |
| 5.4.4 Precisão..... | 107 |
| 5.4.5 Exatidão..... | 112 |
| 5.5 Aplicação do método..... | 114 |
| 5.5.1 Análises de caracterização das amostras de CDRSU provenientes da cidade de Boa Esperança, garrafas PET e copos de (PS)..... | 115 |
| 5.5.2 Caracterização dos gases de síntese produzidos pelo processo de pirólise das amostras de CDRSU provenientes da cidade de Boa Esperança, garrafas PET e copos de PS..... | 117 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 125 |
| 7. REFERÊNCIAS..... | 126 |
| ANEXOS..... | 138 |

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O consumo de produtos na sociedade atual vem aumentando cada vez mais, trazendo consigo aspectos preocupantes como a utilização de materiais com menores ciclos de vida e embalagens não biodegradáveis ou de degradação extremamente lenta. Isso têm contribuído significativamente para o crescimento da produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) (BEHREND; KRISHNAMOORTHY, 2017; COUTO et al., 2017). É esperado que nos próximos anos, os países em desenvolvimento da Ásia e de outras partes do mundo atinjam a taxa de geração de RSU dos países desenvolvidos (FAZELI et al., 2016), afetando a qualidade de vida da sociedade em um processo contínuo de degradação ambiental.

Em paralelo, o surgimento da pandemia causada pela COVID 19 (Doença do coronavírus), iniciou uma corrida por equipamentos de proteção individual (EPI), como máscaras descartáveis, luvas, lenços e até mesmo frascos de desinfetantes que são elementos essenciais para a proteção da COVID 19. Diante da situação existe uma preocupação muito grande frente à saúde e higiene durante a pandemia. Porém, esses utensílios estão sendo descartados de forma inadequada acabando em ruas, mares, lagos, esgotos, lixões, aterros sanitários e até mesmo entre os animais, ocasionando problemas ambientais (APSTOLOU, 2020, MONELLA, 2020).

A necessidade de impedir a propagação do coronavírus significa que toneladas de resíduos estão sendo gerados. Segundo o relatório da World Wide Fund for Nature (WWF), se 1% das máscaras forem descartadas incorretamente, isso resultará em até 10 milhões de máscaras por mês poluindo o meio ambiente. De acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), será observado um aumento de 15-25% na produção de resíduos sólidos e um crescimento de 10 a 20 vezes na produção de resíduos hospitalares no Brasil em função da COVID 19 (APSTOLOU, 2020, ABRELPE, 2020, MONELLA, 2020).

Por outro lado, pouco tem sido feito para adequação de locais específicos de depósito e tratamento dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Tal planejamento é de fundamental importância, uma vez que os RSU causam problemas de saúde devido ao acesso a vetores, obstrução de rios, canais e redes de drenagem urbana, os quais provocam inundações e potencializam epidemias. Os RSU promovem também a poluição do ar e a liberação descontrolada de gases pelo efeito estufa (XU; JIN; CHENG 2017; MATSAKAS et al., 2017). Além disso, o contato desses resíduos com o solo provocam alterações de suas características físicas, químicas e biológicas.

No Brasil, entre os anos de 2017 e 2019, foi realizada uma pesquisa referente à quantidade de RSU gerada em diferentes regiões, a fim de verificar a quantidade produzida de resíduos por cada região (Tabela 1) (ABRELPE, 2019; ABRELPE, 2020).

Tabela 1. Quantidade de RSU dia⁻¹ em toneladas coletada por regiões do Brasil.

| Regiões | RSU (toneladas/dia) | |
|---------------|---------------------|-------------------|
| | 2017 | 2019 |
| Norte | 12.705 | 5.866.645 |
| Nordeste | 43.871 | 19.700.875 |
| Centro-Oeste | 14.406 | 5.815.180 |
| Sudeste | 103.741 | 39.442.995 |
| Sul | 21.327 | 8.243.390 |
| Brasil | 196.050 | 79.069.585 |

Fonte: Abrelpe, 2019; Abrelpe, 2020.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, vale ressaltar que a região sudeste foi responsável por aproximadamente 52,9% no ano de 2017 e 49,9% no ano de 2019 do total de RSU produzidos no Brasil. Diante disto, pode-se verificar um aumento da produção de resíduos em todas as regiões.

Diversos procedimentos são adotados mundialmente para o gerenciamento de RSU como os processos de incineração e gaseificação e, a destinação em aterros sanitários e lixões. O gerenciamento de RSU é um processo baseado principalmente na situação econômica de cada país (DAS et al., 2019). Dentre as diversas formas de gerenciamento de RSU, o aterro sanitário ainda é a técnica mais utilizada, apesar de não ser uma solução por ser um potencial poluidor de solos, águas, lençóis freáticos e do ar (MATSAKAS et al., 2017; XU; JIN; CHENG 2017; WU et al., 2018).

Por outro lado, o processo de pirólise e gaseificação vem sendo visto como uma das alternativas viáveis para a redução de RSU. Nele ocorre a formação de compostos gasosos que podem ser utilizados como combustível de baixa emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa. Os tipos de compostos gasosos gerados por esse processo, bem como as proporções entre os compostos, estão diretamente relacionados ao tipo de resíduo utilizado, tipo de reator e condições do processo, particularmente, temperatura e taxa de aquecimento (DHAR; KUMAR; KUMAR, 2017; ZHANG et al., 2018; ZHANG et al., 2019).

Essas técnicas ainda não são utilizadas de maneira efetiva e, a maior parte dos RSU acaba sendo depositada em aterro sanitário (MUTZS et al., 2017; YAO et al., 2019; FENG et al., 2020). Neste contexto, maior rigor no descarte de RSU tem sido estabelecido por órgãos de controle ambiental para minimizar os impactos ambientais.

Diante disso, o gerenciamento de RSU e o desenvolvimento de alternativas para o seu reaproveitamento é extremamente essencial uma vez que a necessidade energética da sociedade moderna é elevada para aplicações domésticas, indústrias, etc. Neste contexto, os processos de pirólise e gaseificação de RSU se tornam um investimento atrativo.

Sendo assim, uma vez que é possível gerar gases combustíveis a partir de RSU, o desenvolvimento de metodologias analíticas que permitam a caracterização da composição desses gases se torna extremamente importante, pois o tipo de composição da mistura gasosa gerada no processo resulta em aplicações diferenciadas, baseadas no poder calorífico resultante. Portanto, esse trabalho se torna importante por contribuir para essa primordial etapa do processo de reutilização de combustíveis derivados de RSU, denominados de CDRSU.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolver um método para identificação e quantificação dos gases gerados durante o processo de pirólise por CG/DCT/DIC.

2.2 Específicos

- ✓ Otimizar as condições cromatográficas de análise (temperatura do forno, temperatura do injetor, pressão e temperatura do detector);
- ✓ Validar o procedimento analítico de acordo com os parâmetros estabelecidos pelo INMETRO;
- ✓ Aplicar a metodologia desenvolvida para caracterização do gás de síntese (oriundos de CDRSU da cidade de Boa Esperança, garrafas de poli(tereftalato de etileno) (PET) e copos de poli(estireno) (PS) gerados durante o processo de pirólise.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Resíduos sólidos urbanos (RSU)

Os RSU são produtos provenientes das atividades humanas, os quais estão diretamente atrelados ao crescimento populacional, a urbanização, as mudanças de comportamento no estilo de vida e no desenvolvimento econômico (RUDRA; TEFAGABER, 2019; LI et al., 2019). Segundo Li et al. (2019), nos últimos anos houve um aumento de 8-9% da quantidade de RSU no mundo.

De acordo com a Lei 12.305 de 2 de Agosto de 2010, resíduos sólidos se define como:

[...] material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

A Lei Federal 12.305 de 2 de Agosto de 2010, também classifica os RSU quanto a sua origem e periculosidade.

i) Quanto a origem: *a)* resíduos domiciliares: os originários de atividades domésticas em residências urbanas; *b)* resíduos de limpeza urbana: os originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana; *c)* resíduos sólidos urbanos: os englobados nas alíneas “a” e “b”; *d)* resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços: os gerados nessas atividades, excetuados os referidos nas alíneas “b”, “e”, “g”, “h” e “j”; *e)* resíduos dos serviços públicos de saneamento básico: os gerados nessas atividades, excetuados os referidos na alínea “c”; *f)* resíduos industriais: os gerados nos processos produtivos e instalações industriais; *g)* resíduos de serviços de saúde: os gerados nos serviços de saúde, conforme definido em regulamento ou em normas estabelecidas pelos órgãos do Sisnama e do SNVS; *h)* resíduos da construção civil: os gerados nas construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, incluídos os resultantes da preparação e escavação de terrenos para obras civis; *i)* resíduos agrossilvopastoris: os gerados nas atividades agropecuárias e silviculturais, incluídos os relacionados a insumos utilizados nessas atividades; *j)* resíduos de serviços de transportes: os originários de portos, aeroportos, terminais alfandegários, rodoviários e ferroviários e passagens de fronteira; *k)*

resíduos de mineração: os gerados na atividade de pesquisa, extração ou beneficiamento de minérios;

ii) Quanto a periculosidade: a) resíduos perigosos: aqueles que, em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com lei, regulamento ou norma técnica; b) resíduos não perigosos: aqueles não enquadrados na alínea “a”.

Os RSU consistem de uma mistura heterogênea e muito complexa de diferentes estruturas químicas e físicas, uma vez que sua composição gravimétrica varia de acordo com fatores econômicos, sazonais, geográficos, culturais, temporais, dentre outros. Em geral, os principais constituintes dos RSU são plásticos, papéis, papelão, vidro, metais, madeira, matéria orgânica, borracha, dentre outros (PETER; NAGENDRA; NAMBI, 2018; KIM, 2019; DRUDI et al., 2019).

A alta variedade na matéria-prima dos RSU influencia negativamente no desempenho de diversas tecnologias e, pode resultar em baixa reprodutibilidade da tecnologia aplicada. Diante disto, pode-se dizer que os componentes físicos e químicos dos RSU são fatores extremamente importantes para o gerenciamento, tratamento e descarte adequados dos RSU. Assim, várias técnicas de pré-processamento como redução de tamanho e classificação, são necessárias para tornar os RSU uma matéria-prima adequada (MATSKAS et al., 2017; ALURI et al., 2018; INFIESTA et al., 2019; ALAM, QIAO, 2020).

Diante disto, o combustível derivado de resíduos (CDR) é uma forma processada dos RSU, a qual engloba redução significativa de tamanho, secagem, peneiramento, classificação, separação de metal e vidro (INFIESTA et al., 2019). Em alguns casos, peletização é realizada para melhorar as características de manipulação e composição do material. Embora não haja um método padronizado com um número necessário de etapas de pré-processamento, uma seleção desses processos altera a composição do resíduo, reduzindo o teor de metal, vidro e umidade e, aumentando o conteúdo volátil do CDR, tornando a matéria-prima mais homogênea (MATSKAS et al., 2017; ALURI et al., 2018; INFIESTA et al., 2019).

3.2 Combustível derivado de resíduo (CDR) - (do inglês *refused derived fuel*)

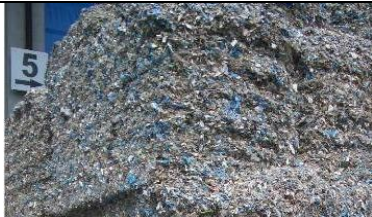


A terminologia combustível derivado de resíduo, engloba um vasto leque de diferentes combustíveis alternativos, uma vez que é possível produzir combustíveis por diferentes resíduos não obedecendo características específicas (COSTA, 2014).

A fim de minimizar essa generalização da produção de CDR, a Comissão Europeia publicou em 2004 a especificação CEN/TS 15357, que define o CDR como um combustível sólido que tem por base resíduos não-perigosos, produzidos com o intuito de recuperação de energia e, que obedeça a classificação e as especificações apresentadas na técnica CEN/TS 15359 (CARVALHO, 2011; COSTA, 2014). Os resíduos a serem utilizados para a produção de CDR podem ter origem de resíduos de construção e demolição (RCD), lamas produzidas em estações de tratamento de água e esgoto, dentre outros.

A CEN/TS 15359 toma como base algumas especificações relacionadas as características físicas e químicas do CDR, sendo elas: tamanho e forma das partículas, teor de umidade, porcentagem de cinzas, teor de metais e o poder calorífico inferior (PCI), também denominado como valor calorífico líquido.

O CDR é classificado (Tabela 2) em função da forma das partículas, origem, poder calorífico, propriedades químicas e teor de umidade (CEN/TS 15359: 2006).

Tabela 2. Classificação do CDR e sua descrição de acordo com a sua forma.

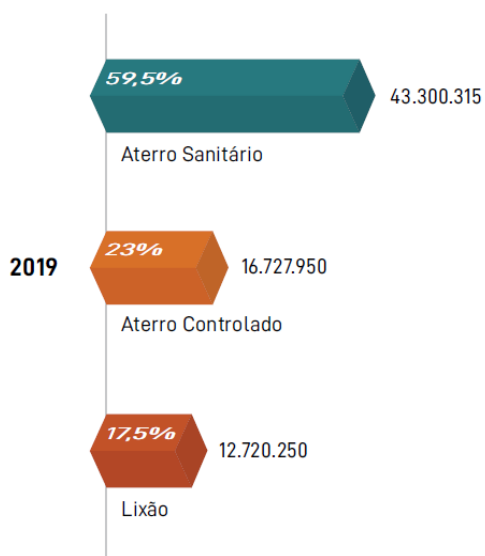
| Forma | Descrição | Exemplo |
|-----------|--|---|
| Fluff | Material solto de baixa densidade que pode ser transportado pelo ar (CEN/TS 15357: 2006) |  |
| Pellets | Produzido por aglomeração de material solto em forma de cubos, que possuem diâmetros inferior a 25 mm (CEN/TS 15357: 2006) |  |
| Briquette | Produzido por aglomeração de material solto em forma de blocos ou cilindros, de diâmetro superior a 25 mm (CEN/TS 15357: 2006) |  |

Fonte: Adaptado de Costa, 2006; Carvalho, 2011; Caracol, 2016.

3.3 Gestão de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil e no mundo

O gerenciamento de RSU, está sendo visto como um dos grandes desafios globais enfrentados atualmente, com o intuito de atingir as metas de sustentabilidade.

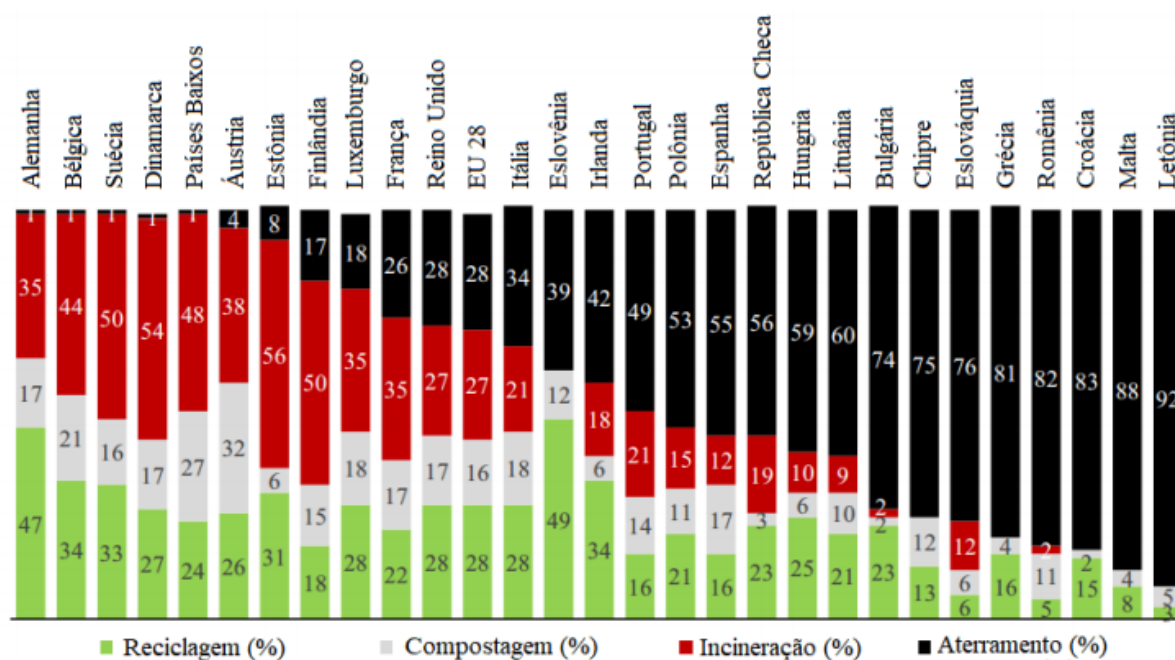
De acordo com o Panorama dos Resíduos Sólidos 2020, foram coletados 72,7 milhões de toneladas de lixo no Brasil (Figura 1). Desse total, 59,5% foram dipostos em aterros sanitários, enquanto os demais 40,5% em lixões e aterros controlados. Assim, 29,4 mil toneladas de resíduos foram depositadas de forma inadequada (lixões e aterros controlados), representando um elevado potencial de risco a saúde da população e ao meio ambiente.

Figura 1. Disposição final de RSU no Brasil.

Fonte: Abrelpe, 2020.

Diante desta situação, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS - Lei Federal nº 12305), estabelece princípios e objetivos gerais para o Brasil, como a eliminação de lixões a céu aberto, aumento da coleta seletiva, inclusão de catadores com o intuito de incentivar e formalizar a atividade por meio de cooperativas. Um dos principais requisitos da PNRS é a elaboração, por todos os municípios, de planos integrados de gestão de RSU, ações futuras de gestão e metas de redução, reutilização e reciclagem de resíduos. Além disso, o Brasil em setembro de 2016 aderiu ao acordo de Paris que visa reduzir as emissões dos gases de efeito estufa (GEE) em 37% até 2025 e 43% até 2030 (LIMA et al., 2019).

Também existem dados disponíveis na base de dados da Eurostat que os RSU são tratados de forma diferente na União Europeia (EU-28) como por exemplo: 28,2% são reciclados, 16,1% sofrem o processo de compostagem por tratamentos biológicos, 27,3% são incinerados e 28,4% são depositados em aterros (Figura 2) (CUCHIELLA; ADAMO; GASTALDI, 2017).

Figura 2. Gestão de resíduos sólidos urbanos em países da Europa.

Fonte: Adapto de CUCHIELLA; ADAMO; GASTALDI, 2017.

Embora a incineração, compostagem e reciclagem contribuam cada vez mais para o gerenciamento de RSU, os aterros continuam sendo uma das principais vias para o descarte de RSU. Em muitos países em desenvolvimento, os aterros sanitários ainda são praticamente o principal método para o tratamento de RSU, incluindo lixões abertos. Na maioria dos países desenvolvidos, como União Europeia e EUA, os aterros ainda são parte integrante da gestão de resíduos (YAO et al., 2019).

Os aterros sanitários estão ligados a vários problemas de poluição, como acesso a vetores, emissão de gases que provocam o efeito estufa, odores, poluentes orgânicos e a liberação de metais através do lixiviado (YAO et al., 2019; FENG et al., 2020; DONA-GRIMALDI et al., 2019).

Diante disto, o gerenciamento de RSU se tornou um dos principais desafios do século XXI, sendo extremamente necessária a avaliação de tecnologias que possam ser utilizadas como alternativas para a gestão de RSU (IYAMU; HO, 2020).

3.4 Tecnologias “waste-to-energy” (WTE)

Em busca da modernização dos sistemas de gestão de resíduos, as tecnologias “waste-to-energy” (WTE) tem-se tornado uma alternativa atraente para resolver os problemas de destinação final de resíduos.

As tecnologias WTE consistem no tratamento de resíduos por processos que utilizam o calor como forma de recuperar, separar ou reutilizar substâncias presentes nos mesmos, reduzir massa e volume e, produzir energia térmica, elétrica ou mecânica. Elas podem ser aplicadas a vários tipos de resíduos como: lama de estações de tratamento de água e esgoto, resíduos sólidos urbanos, dentre outros (RE; PIAMONTI; TARHINI, 2013; MUTZ, et al., 2017).

As WTE englobam tecnologias de diversas escalas e complexidade como: incineração, pirólise, gaseificação, etc. Elas proporcionam produção de gás de cozinha, tratamentos térmicos de resíduos, co-processamento de CDR em usinas de cimento ou gaseificação (MUTZ et al., 2017; GARCIA-GUSANO; ISTRATE; IRIBARREN, 2018; ISTRATE et al., 2019).

3.4.1 Pirólise

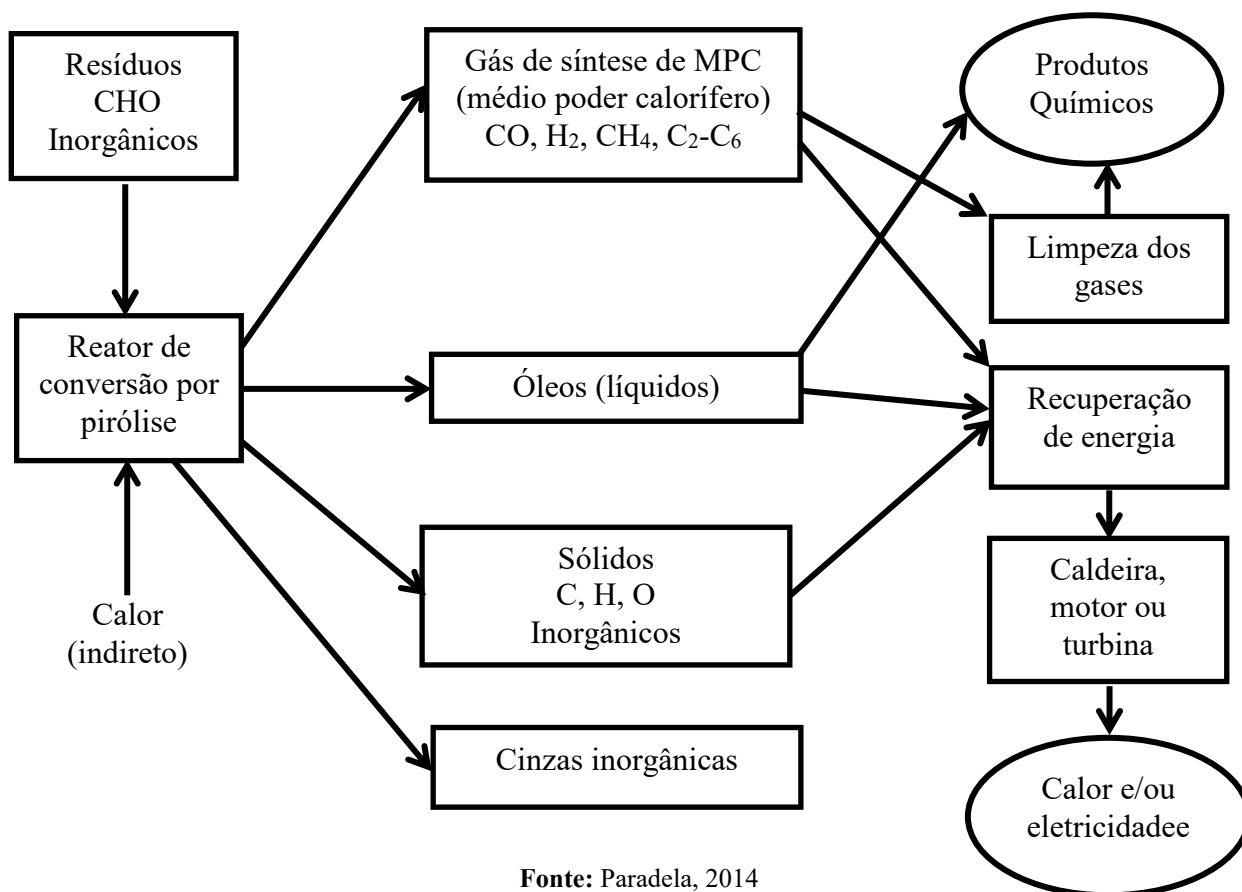
A pirólise é um processo de decomposição termoquímica de resíduos sólidos, que ocorre na ausência total de um agente oxidante, onde é necessário fornecer calor externo para manter a temperatura entre 300 e 800 °C. Os produtos obtidos durante este processo podem ser encontrados no estado sólido, líquido e gasoso. A fração sólida consiste basicamente em cinzas e carbono; a fração gasosa composta basicamente por CO, CO₂, H₂ e CH₄ e, a fração líquida é chamada de bio-óleo (LOMBARDI, CARNEVALE, CORTI, 2014; YANG et al., 2018a; YANG et al., 2018b).

Tanto o rendimento como a composição química dos produtos obtidos no processo de pirólise dependem das propriedades da matéria-prima, da temperatura do processo e da taxa de aquecimento; quanto maior a temperatura, maior a fração gasosa. A pirólise pode ser classificada como pirólise lenta ou rápida, de acordo com a taxa de aquecimento (LOMBARDI, CARNEVALE, CORTI, 2014).

Durante o processo de pirólise rápida são utilizadas elevadas velocidades de aquecimento (10 a 200 °C s⁻¹); tempo de permanência para os vapores de poucos segundos (0,5-2 s) e, os produtos primários são bio-óleo e gás. Na pirólise lenta, utilizam-se baixas velocidades de aquecimento (menores que 2 °C s⁻¹), baixas temperaturas (menores que 500 °C) e tempos de residência maiores (minutos), obtendo-se como produto primário sólidos também denominado de char (LOMBARDI, CARNEVALE, CORTI, 2014).

A Figura 3 apresenta um resumo esquemático de um processo de pirólise aplicado à resíduos de uma forma geral.

Figura 3. Esquema de um processo de pirólise aplicado a resíduos.



3.4.2 Gaseificação

O processo de gaseificação consiste na oxidação parcial de sólidos, que ocorre através do fornecimento de calor e na presença de um agente oxidante. A temperatura operacional está geralmente dentro da faixa de 800–1200 °C, dependendo do tipo de reator e da composição da matéria-prima (ARENA, 2012; LOMBARDI; CARNEVALE; CORTI, 2014; YANG et al., 2018a).

A oxidação parcial pode ser realizada usando ar, oxigênio, vapor de água, dióxido de carbono ou uma mistura destes como agentes gaseificadores. O produto gasoso (comumente referido como *syngas* na literatura) é uma mistura de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e outros hidrocarbonetos. Ele também contém um número de componentes indesejáveis, como material particulado, alcatrão, metais

alcalinos, cloro e sulfeto (HUJURI, GHOSHAL, GUMMA, 2011; ARENA, 2012; LOMBARDI; CARNEVALE; CORTI; 2014; YANG et al., 2018b).

Os produtos de gaseificação podem ser utilizados para diversos fins: (i) os produtos gasosos para produção de energia; (ii) os produtos líquidos para utilização direta como combustível ou, posterior conversão em combustíveis secundários mais valiosos ou ainda, em produtos químicos para a indústria; (iii) o resíduo carbonoso para uso na indústria de aço, produção de carvão ativado, etc (HUJURI, GHOSHAL, GUMMA, 2011; ARENA, 2012; LOMBARDI; CARNEVALE; CORTI; 2014).

O processo de gaseificação possui alta eficiência, formação limitada de óxidos de nitrogênio e enxofre, alto rendimento de produtos gasosos e líquidos (BRIDGWATER, 2012; SHAHBAZ, 2017).

Além disso, é importante salientar que o processo de gaseificação dos RSU pode prevenir a formação de dioxinas e furanos e, reduzir a emissão de gases ácidos que são liberados devido as condições mais elevadas de temperatura (XU; JIN; CHENG, 2017).

3.5 Gás de síntese (Syngas)

Apesar do significativo desenvolvimento sócio-econômico e tecnológico, ainda aproximadamente um quarto da população mundial depende dos combustíveis tradicionais como petróleo, gás natural, carvão, esterco animal, querosene, resíduos de biomassa, etc (RAJASEKHAR et al., 2015; KUMAR; SAMADDER, 2017).

Diante disso, a produção de gás de síntese através do processo de gaseificação aparece como uma alternativa renovável as formas tradicionais de obtenção de energia, uma vez que a necessidade energética da sociedade moderna é elevada e crescente, seja para aplicações domésticas ou industriais (ARENA, 2012; RAJASEKHAR et al., 2015; MATSAKAS et al., 2017).

O gás de síntese é uma mistura constituída de hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e outros hidrocarbonetos. Esse gás pode ser utilizado na geração de eletricidade, para a operação de células de combustíveis ou para produção de biocombustíveis e produtos químicos como metanol e gasolina (ARENA, 2012; LOMBARDI; CARNEVALE; CORTI, 2014; MATSAKAS et al., 2017).

Tanto a composição como a razão estequiométrica entre os componentes de um gás de síntese é variável devido a inúmeros fatores como: modelo do reator, forma de energia

fornecida ao processo, tamanho das partículas, umidade do material de alimentação, tipo de matéria prima utilizada, temperatura e a relação entre o vapor e a matéria-prima (KOKALJ et al., 2017; MATSAKAS, 2017).

A escolha da matéria-prima depende do custo, da disponibilidade e do tipo de síntese requerida (KOKALJ et al., 2017; BURRA; GUPTA, 2018). A possibilidade de combinar diferentes condições de operação com um reator específico permite o ajuste da composição do gás de síntese para diferentes aplicações (MATSAKAS, 2017). Por exemplo, quando o vapor de água é usado como o único meio de gaseificação, é produzido um gás de síntese de alto teor de H₂ (ARENA, 2012; LOMBARDI, CARNEVALE, CORTI, 2014).

A relação entre o hidrogênio e o monóxido de carbono (H₂/CO) varia devido a diferentes composições das matérias-primas utilizadas e dos agentes de gaseificação utilizados. A relação de H₂/CO < 1 raramente é utilizada devido a sua toxicidade relativamente alta e baixo valor de aquecimento. A baixa relação entre H₂ e CO indica que esse biogás gerado deve ser processado antes de ser classificado como gás de síntese. É desejado a obtenção de teor de CO inferior a 20% e valor de aquecimento superior a 10 MJ Nm⁻³ (DONG et al., 2018a; DONG et al., 2018b).

Por outro lado, alto teor de hidrogênio H₂ e baixo teor de alcatrão são importantes parâmetros do gás de síntese para sua aplicação tanto na produção de energia quanto na síntese química (SUHAJ et al., 2019).

Vários trabalhos estudaram a produção de energia elétrica e térmica através do gás de síntese produzido durante o processo de gaseificação.

Hlina et al. (2014) avaliaram a produção de gás de síntese de alta qualidade a partir do processo de gaseificação por plasma utilizando biomassa de madeira, resíduos plásticos e óleo de pirólise. Foi utilizada uma tocha de plasma com arco elétrico com potência de (100-110 kW) como fonte de energia de gaseificação. O plasma produzido apresentou temperaturas próximas a 17.727 °C e baixa taxa de fluxo de massa (0,3 g s⁻¹ H₂O + 0,2 g s⁻¹ Ar). A relação entre a potência do arco líquido e a vazão mássica do plasma foi de até 200 MJ kg⁻¹ em um regime padrão que é de, aproximadamente, uma ordem de grandeza maior do que no caso de outras tochas térmicas usadas para gaseificação. A temperatura da reação foi monitorada por 8 termopares e variou entre 1200-1400 °C durante os experimentos. Este processo levou a produção de um gás sintético de alta qualidade, com alto teor de CO e H₂ (aproximadamente 90%), devido aos parâmetros extremos de composição de plasma utilizado: temperatura alta e baixa taxa de fluxo de massa.

Agon et al. (2016) avaliaram o desempenho do processo de gaseificação de plasma de estágio único para o tratamento de combustível derivado de resíduos sólidos. Uma análise comparativa das características do gás de síntese e dos rendimentos do processo foi feita em sete casos com diferentes tipos de agentes gaseificadores ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$, H_2O , $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$). A faixa de temperatura do experimento variou de 1127 a 1327 °C e, para todos os casos, foi produzido um gás de síntese com valores de aquecimento menores que 10,9 MJ Nm^{-3} , com baixos teores de alcatrão (variando de 132 a 543 mg Nm^{-3}) e altos teores de CO e H_2 (com valores de 80-86%). A eficiência de conversão de carbono variou de 80 a 100% e, a eficiência máxima de gás frio e de gaseificação mecânica foi de 56% e 95%, respectivamente.

A eficiência do processo de gaseificação por plasma utilizando resíduos de madeira para a produção de gás de síntese foi avaliada visando à produção de calor e energia (RUTBERG et al., 2011). Foi observado que para 1 kg de madeira com 20% de umidade foi possível gerar aproximadamente 13,5 MJ de energia química com um consumo de energia de 2,16 MJ kg^{-1} . Além disso, essa quantidade de energia permitiu gerar 8,58 MJ kg^{-1} de energia elétrica e 7,47 MJ kg^{-1} de energia térmica.

Burra e Gupta (2018), avaliaram o processo de gaseificação de pellets de madeira na presença de policarbonato preto, polietileno e polipropileno em diferentes proporções (0, 60, 80 e 100%) a 900 °C. A diferença na composição química do gás de síntese revelou efeitos sinérgicos durante o processo de gaseificação. Os resultados mostraram que o H_2 , CO e CO_2 aumentaram para todos os plásticos estudados. Também foi observado que os hidrocarbonetos gerados durante o processo de gaseificação foram reduzidos na ordem de polipropileno > policarbonato > polietileno. Desta forma, os autores confirmaram que o aumento de H_2 e CO sugere uma melhor qualidade do gás de síntese.

A gaseificação por plasma de RSU e resíduos perigosos da indústria de petróleo e gás também foi avaliada (MAZZONI et al., 2017). Os resultados mostraram que foi possível obter 81 MW de energia elétrica com uma eficiência de 34%, processando 1.338 ton dia^{-1} de resíduos mistos, consistindo de 90% de RSU e 10% de resíduos de petróleo. Esses resultados mostram uma superioridade de eficiência quando comparada a dos resíduos comuns de incineração visando à produção de energia.

Zheng et al. (2018), estudaram a produção de hidrogênio e gases de síntese a partir da gaseificação de vapor de RSU com a reutilização de CO_2 . Foi observado que o aumento da relação CO_2/vapor na faixa de 0,5 a 2,5 aumenta o rendimento molar de H_2 e CO e, simultaneamente, a eficiência de conversão de CO_2 . Com as condições de razão CO_2/vapor 2,5 e 1000 °C, a eficiência de conversão de CO_2 aumentou para 50% e, o rendimento máximo

de H_2 foi de $18,8 \text{ mol kg}^{-1}$. Nesta condição foram obtidos 63% para a eficiência de gás, $0,95 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1}$ para rendimento de gás e, $12,4 \text{ MJ Nm}^{-3}$ para baixos valores de aquecimento.

Foi obtida energia elétrica e térmica a partir da gaseificação de combustíveis derivados de pneus (CDP) (MACHIM et al., 2017). O processo de gaseificação do CDP foi considerado um caminho promissor para a valorização energética de resíduos de pneus. A combustão de gás de produção derivada da gaseificação de CDP, no motor de combustão interna movido por um gerador elétrico do tipo (ICE-G) foi a rota mais eficiente para a geração de eletricidade (21%), quando comparada ao uso de turbina a gás movido por um gerador elétrico do tipo (GT-G) (17%). Os resultados obtidos para a eficiência de energia térmica no GT-G foi de 60%, enquanto no ICE-G foi de 54%. A energia térmica nos dois casos estudados foi essencial para a elevada eficiência representando 67% e 74% da energia total disponível quando o gás produtor de CDP foi usado em ICE-G ou GT-G, respectivamente. A gaseificação CDP para a produção de energia com ICE-G produziu $7,67 \text{ MJ}$ de energia elétrica e $10,62 \text{ MJ}$ de energia térmica por quilo de CDP gaseificado. A implementação do GT-G favoreceu a energia térmica em vez da energia elétrica, produzindo até 13 MJ de energia térmica e $6,1 \text{ MJ}$ de energia elétrica por quilo de CDP gaseificado.

O processo de gaseificação catalítica foi avaliado para produção do gás de síntese utilizando RSU como matéria prima (ZHANG et al., 2018). Durante este processo foram estudados os efeitos dos parâmetros operacionais, como a adição de oxigênio, adição de vapor e componentes dos catalisadores nas características de geração de gás de síntese. A uma temperatura de $850 \text{ }^\circ\text{C}$, o gás de síntese foi produzido com concentração de hidrogênio de 37% e concentração de monóxido de carbono de 15%. Além disso, foi alcançada uma redução de $17,8 \text{ g Nm}^{-3}$ do teor de alcatrão após a purificação do gás de síntese. Sendo assim, os teores de SO_2 , NO_x e a remoção de metais pesados atenderam aos padrões de emissões de poluentes.

Diante disto, foi observado que o fator econômico do gás de síntese está fortemente relacionado com a disposição da matéria-prima e interesses políticos dos países produtores. A análise do consumo de energia e dos impactos ambientais mostra que estes variam de acordo com o processo escolhido.

3.6 Metodologias utilizadas para identificação de gás de síntese

Os processos termoquímicos (pirólise e gaseificação) são alternativas para minimizar e converter os combustíveis derivado de RSU também conhecido como CDRSU em energia. Compostos gasosos inorgânicos (CO , CO_2 , H_2 , N_2 , O_2 , etc.) e hidrocarbonetos leves (C_1 - C_6) são gerados como produtos desses processos que agregam valor à aplicação de processos termoquímicos (MATSAKAS et al., 2017).

Como alguns desses gases podem ser usados como fontes alternativas de energia, é fundamental desenvolver metodologias que permitem a caracterização e quantificação dos gases formados durante o tratamentos termoquímicos (SUHAJ et al., 2019).

A Tabela 3 resume as condições cromatográficas utilizadas em métodos padrão (ASTM D3612-02, métodos A e C) e pela Sigma-Aldrich, relacionadas à quantificação de gases inorgânicos (H_2 , O_2 , N_2 , CO e CO_2) e hidrocarbonetos leves (C_1 - C_4) usando detectores de condutividade térmica (DCT) e de ionização de chama (DIC), respectivamente. O método da ASTM D3612-02 (método A) exige o uso de duas colunas conectadas em série (uma peneira molecular e uma coluna Poparak N), para separar e identificar gases inorgânicos e hidrocarbonetos leves. Além disso, é necessário um conversor catalítico (metanizador) para converter CO e CO_2 em CH_4 para detecção por DIC visando uma maior sensibilidade. Argônio foi utilizado como gás de arraste. Somando ao que já foi comentado, hidrocarbonetos leves como o propano e propileno não são separados nas condições fornecidas e, os compostos C_3H_4 (propadieno e propino) não foram inseridos no método. Apenas o butano (sendo que este não está definido no método se é *n*- ou *iso*-butano) foi avaliado. Um segundo método de teste padrão também é apresentado pela ASTM D3612-02 (método C) para a análise dos hidrocarbonetos leves e gases inorgânicos. Neste método foi empregado duas colunas conectadas em série (uma peneira molecular e uma coluna Carboxen-1006 PLOT), um conversor catalítico e argônio como gás de arraste. No entanto, os hidrocarbonetos leves (C_3H_4 (propino e propadieno), C_3H_6 e C_4H_{10} (*n* e *iso*-butano)) não foram avaliados.

Por outro lado, métodos usando uma única coluna (Carboxen-1010 PLOT ou Carboxen-1006 PLOT) e argônio ou hélio como gases de arraste foram propostos pela sigma-Aldrich. O método proposto usando uma coluna Carboxen-1010 PLOT usou argônio como gás de arraste e um metanizador, mas nenhum hidrocarboneto contendo 3 e 4 átomos de carbono foi avaliado. Embora tenha sido possível analisar (C_3H_4 (propino), C_3H_6 , C_3H_8 e C_4H_{10} (*n*-butano)) usando uma coluna Carboxen-1006 PLOT, um detector de DCT e hélio

como gás de arraste, os hidrocarbonetos leves C_3H_4 (propadieno) e C_4H_{10} (*iso*-butano) e, os gases inorgânicos H_2 e O_2 não foram avaliados. Além disso, não foi possível separar N_2 e CO .

Outros estudos envolvendo o uso da coluna Carboxen-1010 PLOT (coluna mais eficiente para a separação de gases inorgânicos e para hidrocarbonetos leves contendo até 3 átomos de carbono) e hélio (o melhor gás de arraste para DCT devido sua alta condutividade térmica e fator de resposta em relação ao argônio) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Condições da literatura para monitoramento de gases inorgânicos e hidrocarbonetos leves (C1-C4) por cromatografia gasosa.

| Condições cromatográficas | | | | | | |
|--|---|-------------------------|---|---|---|------------|
| Analitos | Coluna | Detector | Temperatura | | Gás de arraste Fluxo (mL min ⁻¹) | Referência |
| | | | Detector (°C) | Forno (°C) | | |
| H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , C ₁ -C ₂ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ e C ₄ H ₁₀ | Molecular Sieve 5A (80- 100 mesh) (alumino- silicatos) Porapak N (80-100 mesh) (vinil pirolidinona) | DCT/metanizador /DIC | 150 DCT e 300°C DIC | 35°C (8 min), taxa 20 min ⁻¹ a 132°C (15,5 min), taxa de 25°C min ⁻¹ a 150°C | Ar (30) | 1 |
| H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , C ₁ -C ₂ , C ₃ H ₈ | Molecular Sieve 5A (80- 100 mesh) (alumino- silicatos) Carboxen-1006 PLOT (sílica fundida) | DCT/metanizador /DIC | 250 DCT e DIC a 350 conversor catalítico | 40°C (3 min), taxa de 24°C min ⁻¹ a 170°C (2 min), taxa de 24°C min ⁻¹ a 250°C (5 min) | Ar (12) | 1 |
| H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ e C ₁ -C ₂ | Carboxen-1010 PLOT (sílica fundida) | DCT/metanizador /DIC | 230 | 35°C (7,5 min), taxa de 24°C min ⁻¹ a 250°C | Ar (3,0) | 2 |
| N ₂ , CO, CO ₂ , C ₁ -C ₂ , C ₃ H ₈ (propino), C ₃ H ₆ e <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | Carboxen-1006 PLOT (sílica fundida) | DCT | 230 | 35°C (1,0 min), taxa de 24°C min ⁻¹ a 250°C | He (10) | 2 |

^{1,2}Temperatura do injetor (200° C); ¹ASTM,2017; ²Sigma-Aldrich, 2020.

Além disso, a literatura também apresenta o uso de cromatografia gasosa em alguns trabalhos como uma ferramenta analítica para a determinação dos gases gerados durante alguns processos.

Kusz et al. (1982), propuseram um método para separação e identificação de uma mistura de compostos (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 e C_1-C_3), com o auxílio de uma coluna do tipo carbo sieve S. A coluna foi submetida a uma temperatura de $35\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até uma temperatura final de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Os analitos foram determinados com o auxílio de um detector do tipo DCT e gás hélio como gás de arraste.

Reed (1987), também apresentou um método de separação e identificação da mistura de H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 e C_1-C_4 , com o auxílio de um cromatógrafo a gás (Hewlett-Packard 5730A) equipado com detectores do tipo DCT e DIC. Duas válvulas de amostragem foram conectadas em série de modo que amostras em duplicatas fossem injetadas simultaneamente. Foram utilizadas diversas colunas cromatográficas (porapak N, porapak PS, molecular sieve 13X e chrom PAW), onde a temperatura foi isotermicamente controlada a $70\text{ }^\circ\text{C}$, e hélio como gás de arraste.

Bhoi et al. (2015), avaliaram o desempenho de óleo vegetal como solvente em um sistema de lavagem para remoção de compostos de alcatrão no gás de síntese. As amostras de gás foram analisadas por CG-EM com o auxílio de uma coluna capilar HP-5EM $30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$ utilizando He como gás de arraste. A temperatura do forno começou a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 min, subiu $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $100\text{ }^\circ\text{C}$ e, foi mantida a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Para a calibração e análises das amostras reais foram injetados $200\text{ }\mu\text{L}$.

Luo et al. (2018), estudaram a condição mesofílica mais adequada para conversão do gás de síntese em acetato por meio de culturas anaeróbicas. A composição do gás foi analisada por cromatografia gasosa (CG-2014, Shimadzu) com um detector do tipo DCT e coluna capilar (SUPELCO 13821). Para a identificação de H_2 , o gás de arraste foi N_2 e as temperaturas do injetor, detector e forno foram 190 , 190 e $110\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Para CH_4 e CO o gás de arraste foi o hélio e as seguintes temperaturas foram utilizadas: $120\text{ }^\circ\text{C}$ (injetor), $120\text{ }^\circ\text{C}$ (detector) e $110\text{ }^\circ\text{C}$ (forno).

Monir et al. (2018), analisaram o processo de gaseificação da casca de coco com carvão utilizando um reator de 50 kW . A temperatura e a pressão foram os parâmetros utilizados para verificar a variação da produção de gás de síntese durante o processo de gaseificação na presença de ar. O gás produzido foi analisado por cromatografia gasosa com um detector de condutividade térmica (CG-2014, Shimadzu). Os gases analisados foram

principalmente H₂, CO₂, CO e CH₄. Hélio foi utilizado como gás de arraste e, foi possível determinar 8,4% de H₂, 15,4% de CO, 5,4% de CO₂ e 1,6% de CH₄.

Segundo Raheem et al. (2019), existe uma influência na distribuição de produtos na produção de gás de síntese a partir da gaseificação convencional. Para a identificação dos compostos foi utilizado um cromatógrafo a gás (CG) (modelo: 6890 Agilent) e duas colunas conectadas em série: capilar Varian (HP-PLOT/Q) e peneira molecular (HP-MOLSIV). A detecção foi feita por condutividade térmica. Foram injetados 250 µL da amostra na coluna a 60 °C. Inicialmente, o CO₂ foi removido no HP-PLOT/Q seguido pelo fracionamento de H₂, CO e CH₄ através de um sistema de injeção de válvula dupla sincronizada.

Akubo et al. (2019) avaliaram a pirólise e a pirólise catalítica de seis diferentes amostras de biomassa: casca de arroz, casca de coco, cana-de-açúcar, casca de palmito, algodão e palha de trigo. Além disso, estudaram os três principais componentes de biomassa, celulose, xilano e lignina. Avaliaram a influência dos diferentes tipos de biomassa no rendimento do produto e composição do gás de síntese. Os produtos gasosos foram analisados utilizando cromatografia gasosa (CG). Os gases CO, H₂, N₂ e CO₂ foram analisados por um CG Varian CP 3330 equipado com um detector DCT, coluna empacotada CG de 2 m de comprimento, 2 mm de diâmetro, com peneira molecular de malha de 60-80 e argônio como gás de arraste. Os hidrocarbonetos de cadeia carbônica C1-C4 foram determinados utilizando um CG Varian CP 3380 com detector de ionização de chama (DIC), e nitrogênio como gás de arraste.

Li et al. (2019), utilizaram um CG-EM para analisar os compostos orgânicos recalcitrantes no sistema de fermentação de resíduo ativado de lodo e, He foi utilizado como gás de arraste. Os parâmetros de funcionamento do CG foram os seguintes: temperatura do injetor (250 °C), temperatura inicial da coluna (60 °C), a qual foi mantida por 1 minuto e, aquecida até 280 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ durante 3 min. Temperatura da fonte de íons EM 250 °C e energia do elétron 70 eV.

Jeong et al. (2020), analisaram palha de milho, casca de palmito, lamas depurativas secas e pallets de madeira como materiais de alimentação do processo de gaseificação realizados em escala de bancada e em planta piloto. O gás produzido durante o processo foi analisado com o auxílio de um CG/DCT e um detector CG/DIC; 7890A, Agilent Instruments). Durante as análises, argônio foi utilizado como gás de arraste. Foram utilizados dois tipos de colunas: carboxen 1000 (DCT) e HP-PLOT Al₂O₃/KCl (DIC).

Ducom et al. (2020), utilizaram um cromatografo a gás (CG 7890A da Agilent) acoplado a um espectrometro de massas (5977B da Agilente) para a análise das amostras gasosas geradas durante o processo de gaseificação de resíduos de moinhos de oliveira. Os parâmetros de funcionamento do forno CG foram: 50 °C por 5 min a uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ até 280 °C por 5 min.

Diante disto, a Tabela 4 apresenta um resumo de algumas informações cromatográficas essenciais para a reprodução de tais metodologias.

Tabela 4. Trabalhos que realizam a determinação e separação de gases inorgânicos e hidrocarbonetos disponíveis na literatura.

| Condições cromatográficas | | | | | | | |
|--|--|-------------|--------------------|---------------|------------------------------|---|------------|
| Amostra | Coluna | Detector | Temperatura | | | Gás de arraste | Referência |
| | | | Injetor (°C) | Detector (°C) | Forno (°C) | | |
| Mistura de H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ e C ₁ -C ₃ | Carbosieve S (carbono) | DCT | n.i. | n.i. | 35°C, taxa de 25°C até 300°C | He | 1 |
| Mistura H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ and C ₁ -C ₄ | Porapak N (vinil pirolidinona) Porapak T (copolímeros polidivinilbenzeno) Porapak PS(copolímeros polidivinilbenzeno) Molecular Sieve 13X (alumino-silicato) | DCT/ DIC | n.i. | n.i. | 70°C | He | 2 |
| Óleo vegetal | Coluna capilar HP-SMS (sílica fundida) | CG-EM | n.i. | n.i. | 50°C por 1min taxa até 100°C | He | 3 |
| Casca de coco | n.i. | DCT | n.i. | n.i. | n.i. | He | 4 |
| Conversão do gás de síntese em acetato | Coluna capilar supelco 13821 (sílica fundida) | DCT | 190 DCT 120 DIC | 110 DCT e DIC | 190°C 120°C DIC | N ₂ para H ₂ He CH ₄ e CO | 5 |
| Bagaço de cana de açúcar | Capilar Varian HP-PLOT/Q (sílica fundida) Peneira molecular HP-Molsiv (zeólita e argila de caulim) | DCT | n.i. | n.i. | 60°C | n.i. | 6 |

¹⁻⁶ Modo de injeção não foi informado; ¹ Kusz P, Andrysiak A, Bobinski J., 1982; ² Reed LE, 1987; ³ Bhoi et al., 2015; ⁴ Monir et al., 2018; ⁵ Luo et al., 2018; ⁶ Rahem et al., 2019; ⁷ Li et al., 2019; ⁸ Akubo et al., 2019; ⁹ Ducom et al., 2020; ¹⁰ Jeong et al., 2020

Continuação da Tabela 4. Trabalhos que realizam a determinação e separação de gases inorgânicos e hidrocarbonetos disponíveis na literatura.

| Condições cromatográficas | | | | | | | | |
|---|--|----------|--------------|--|--|---|------------|--|
| Amostra | Coluna | Detector | Temperatura | | | Gás de arraste | Referência | |
| | | | Injetor (°C) | Detector (°C) | Forno (°C) | | | |
| Resíduo ativado de lodo | n.i. | CG-EM | 250 | 60°C por 1min taxa de 10°C min até 280°C | n.i. | He | 7 | |
| Casca de arroz, casca de coco, cana-de-açúcar, casca de palmito, algodão e palha de trigo | Peneira molecular de 60-80 mesh (argila microporosa) | DCT | n.i. | n.i. | n.i. | Ar para CO H ₂ N ₂ e CO ₂ N ₂ para C ₁ - C ₄ | 8 | |
| Resíduos de moinhos de oliveira | n.i. | CG-EM | n.i. | n.i. | 50°C por 5min taxa 15°C até 280°C | n.i. | 9 | |
| Pellets de madeira, palha de milho, casca de palmito e torta de palmito | Carboxen 1000 HP-PLOT Al ₂ O ₃ /KCl (sílica fundida) | DCT/ DIC | n.i. | n.i. | n.i. | Ar | 10 | |

⁷⁻¹⁰ Modo de injeção não foi informado; ¹ Kusz P, Andrysiak A, Bobinski J., 1982; ² Reed LE, 1987; ³ Bhoi et al., 2015; ⁴ Monir et al., 2018; ⁵ Luo et al., 2018; ⁶ Rahem et al., 2019; ⁷ Li et al., 2019; ⁸ Akubo et al., 2019; ⁹ Ducom et al., 2020; ¹⁰ Jeong et al., 2020

Baseado na revisão bibliográfica, é possível observar que na maioria das vezes são utilizadas duas colunas cromatográficas, a primeira normalmente uma peneira molecular a base de zeólita para separação de moléculas de gases inorgânicos e, a segunda, normalmente uma coluna orgânica particulada (PLOT) para separação dos hidrocarbonetos gasosos. A detecção normalmente é realizada pela combinação do DCT e do DIC. Apesar do DCT detectar e quantificar todos os gases, o DIC é empregado para aumentar a detectabilidade dos hidrocarbonetos.

A Tabela 4 apresenta alguns métodos utilizando diferentes colunas cromatográficas sob diferentes programações de temperatura para a determinação dos gases de síntese por cromatografia gasosa. Contudo, tais metodologias não fornecem informações como: temperatura do injetor, modo de injeção, pressão, gás de arraste, tipo de coluna, tipo de detector, temperatura do detector, temperatura do forno e modelo do equipamento; não permitindo assim a sua reprodução exata.

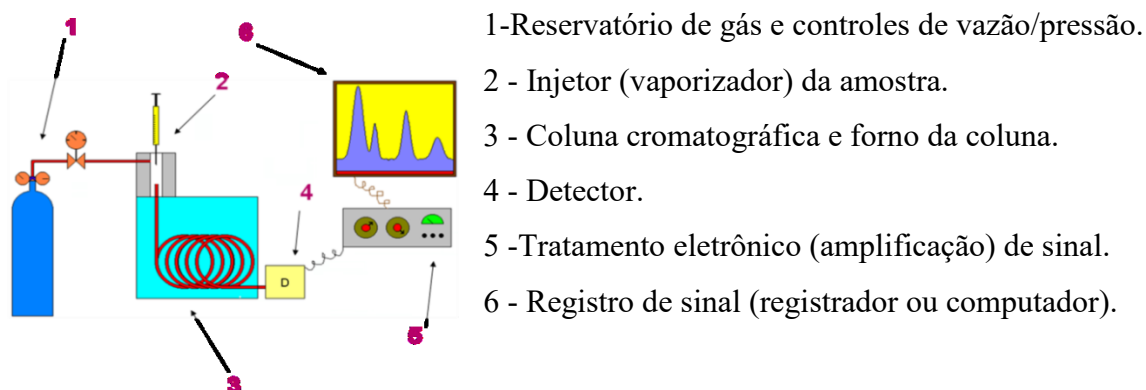
Além disso, é possível observar que diante dos trabalhos apresentados na literatura, assim como os estudos apresentados pela ASTM D3612-02 (métodos A e C) e Sigma-Aldrich, há necessidade de estudos que demonstrem detalhes da metodologia utilizada para a separação, identificação e quantificação dos gases gerados durante processos termoquímicos (gaseificação e pirólise) pelo uso de uma única coluna, hélio como gás de arraste e detecção por DCT e DIC, sem a necessidade de um metanizador.

3.7 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa (CG) do inglês *Gas Chromatography*, é uma técnica na qual os componentes de uma amostra vaporizada são separados em consequência de sua partição entre o gás de arraste (fase móvel) e uma fase estacionária líquida ou sólida contida dentro da coluna. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre a fase móvel e a fase estacionária (COLLINS, 2007; SKOOG, 2008).

As substâncias eluídas da coluna passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma. A área do pico presente no cromatograma (Figura 4) pode ser relacionada com a concentração do analito por meio de uma constante de proporcionalidade dada pela curva analítica, o que possibilita a análise quantitativa (SKOOG, 2002; COLLINS et al., 2007).

Figura 4. Diagrama de blocos de um cromatógrafo a gás.



Fonte: Point, 2018.

A cromatografia gasosa é aplicável para compostos voláteis e termicamente estáveis e, volatilizáveis até 350 °C ou que possam ser derivatizados de forma conhecida, completa e estequiométrica.

3.7.1 Constituintes básicos de um sistema cromatográfico:

3.7.1.1 Gás de arraste

O gás de arraste também chamado de fase móvel deve ser compatível com o detector. Os gases mais empregados são H₂, He e N₂ e, a vazão deve ser controlada e constante durante a análise.

3.7.1.2 Sistema de introdução de amostra

A introdução da amostra é feita através de um injetor (ou vaporizador), o qual consiste de um bloco metálico conectado a uma coluna cromatográfica e, a uma alimentação do gás de arraste. Este bloco contém um orifício com um septo, geralmente de borracha de silicone, pelo qual amostras líquidas ou gasosas podem ser injetadas com micro-seringas. Existem duas classes de injetores, os de vaporização e os de injeção direta na coluna, também denominados como *on-column*. Os injetores baseados na vaporização podem ser do tipo *split* e *splitless*. A temperatura dos injetores *split* e *splitless* deve ser suficientemente elevada para garantir a vaporização da amostra, mas sem ocasionar a decomposição da mesma. De forma geral, é utilizada uma temperatura no injetor 50 °C acima da temperatura de ebulição

do composto menos volátil. Os modos de injeção *split* e *splitless* determinam a quantidade de amostra que entra na coluna. O modo *split* (com divisão da amostra, ou seja, uma parte da amostra é injetada e a outra parte é descartada como pré-determinado através do *split-vent*; este tipo de injeção é ideal para amostras concentradas); modo “*splitless*” (sem divisão da amostra, ou seja, toda a amostra injetada é direcionada para a coluna; este tipo de injeção é ideal para análise de traços). A injeção em cromatografia gasosa no interior da coluna capilar a frio (*on-column*) é ideal para a introdução de amostras que contêm analitos termicamente instáveis ou misturas com componentes que mostram propriedades de volatilização muito diferentes, dando origem a discriminação na evaporação para substâncias de elevado ponto de ebulição.

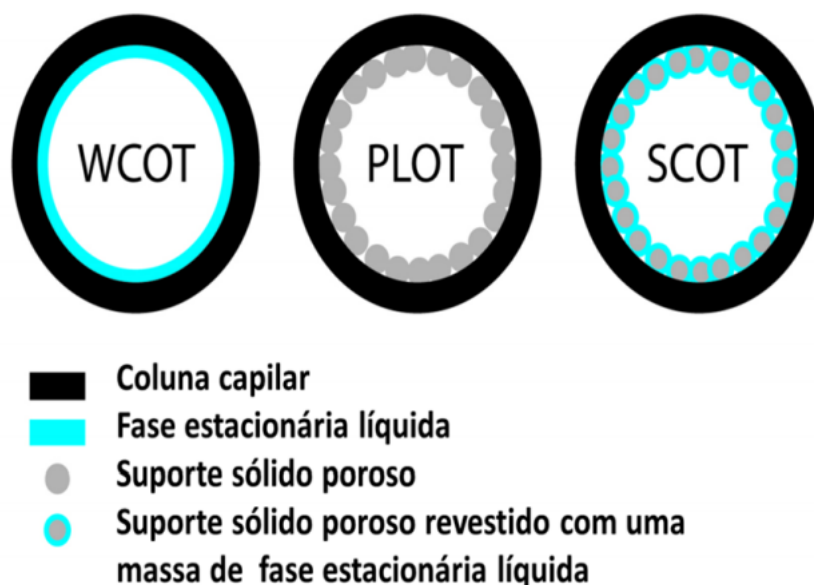
3.7.1.3 Coluna cromatográfica e controle de temperatura da coluna

A separação dos analitos na CG baseia-se nas diferentes distribuições dos analitos da amostra entre a fase móvel (gasosa) e a fase estacionária (líquida ou sólida). A separação dos analitos é fortemente influenciada pela volatilidade do soluto, sua pressão de vapor e temperatura. A alteração da temperatura altera a pressão de vapor e, conseqüentemente, a separação de uma determinada substância.

A coluna cromatográfica é um tubo longo, contendo a fase estacionária. Essas colunas estão disponíveis em diversos materiais sendo eles: sílica fundida, aço inoxidável, alumínio, vidro, etc.

As colunas cromatográficas são classificadas em recheadas e capilares. Em geral, as recheadas são de vidro ou aço inox, possuem diâmetro interno de cerca de 1 a 4 mm e comprimento de 1 a 3 m. Por outro lado, as colunas do tipo capilar são de vidro, aço inox e níquel, possuem diâmetro interno de 0,15 a 0,75 mm e comprimento de 10 a 100 m. Estas colunas podem ser de três tipos: WCOT (*Wall Coated Open Tubular*) (parede interna recoberta com um filme); PLOT (*Porous Layer Open tubular column*) (parede interna recoberta com uma camada adsorvente o que proporciona uma porosidade) e do tipo SCOT (*Porous Layer Open Tubular Column*) (parede interna recoberta com uma camada adsorvente recoberta com a fase estacionária líquida (Figura 5) (COLLINS et al., 2007).

Figura 5. Esquema das colunas tubulares abertas utilizadas em cromatografia gasosa.



Fonte: Pedrosa, 2018.

Durante a seleção de uma coluna devem ser levadas em consideração a seletividade e a capacidade da coluna em separar os componentes da amostra em aplicações específicas (Tabela 5). Essa escolha deve ser baseada em cinco fatores: tipo de coluna, fase estacionária, diâmetro interno, espessura do filme e comprimento da coluna.

As colunas capilares foram introduzidas em 1958 e, atualmente, elas são empregadas na grande maioria das aplicações. Existem algumas vantagens na utilização deste tipo de coluna como: aumento significativo no número de pratos, pressões reduzidas, elevados comprimentos de coluna e análises mais rápidas quando comparado as colunas recheadas (SKOOG; 2009).

As colunas do tipo PLOT, possui uma camada porosa de fase estacionária, formada por diversos tipos de materiais adsorventes; esse revestimento é imobilizado na parede do tubo capilar através de ligações químicas. A coluna Carboxen 1010 PLOT (coluna capilar) possui dimensões reduzidas, com um comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura de 15 μm do filme. Esta coluna é ideal para a separação simultânea de todos os principais componentes presentes em um gás (He , H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 e CO_2) e hidrocarbonetos leves ($\text{C}_2\text{-C}_3$), (Tabela 5). Além disso, as colunas do tipo PLOT são ideais para a separação de compostos que são gases em temperatura ambiente (SUPELCO, 2019).

Tabela 5. Tipos de colunas e suas aplicações.

| | Petrocol DH Octyl | Petrocol DH 20.2 | Petrocol DH | Petrocol DH 150 | Petrocol 2887 | SPB-1 SULFUR | EQUITY -I | MET-Biodiesel | HT-5 | Omegawax | SP-2380 | TCEP | Sulfato de alumina PLOT | Cloreto de alumina PLOT | Carboxen 1010 PLOT | Mol Sieve 5" PLOT | Supel-Q PLOT | Bentone 34/DNDP SCOT | BMEA SCOT | Squalane SPLOT | TCEP SCOT | Fluorocol e krytox | Packed Columns | GPA Packed Columns | Micropacked Columns |
|---|-------------------|------------------|-------------|-----------------|---------------|--------------|-----------|---------------|------|----------|---------|------|-------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|--------------|----------------------|-----------|----------------|-----------|--------------------|----------------|--------------------|---------------------|
| Hidrocarbonetos detalhados análise (DHA) | ● | ● | ● | ● | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Destilação simulada | | | | | ● | ● | | | | ● | | | | | | | | | | | | | | | |
| Aromáticos | | | | | | | | | | | | ● | ● | | | | | | ● | ● | | | | | |
| H ₂ /O ₂ /N ₂ /CO/CH ₄ /CO ₂ | | | | | | | | | | | | | | | ● | | | | | | | | | | |
| H ₂ /N ₂ /CO/CH ₄ /CO ₂ | | | | | | | | | | | | | | | ● | ● | | | | | | | | | |
| H ₂ /O ₂ /N ₂ /CO/CH ₄ | | | | | | | | | | | | | | | ● | | ● | | | | | | | | |
| O ₂ /Argônio | | | | | | | | | | | | | | | | | ● | | | | | | | | |
| C1-C3 hidrocarbonetos | | | | | | | | | | | | | ● | ● | ● | ● | ● | ● | | | | | | | |
| C1-C5 alcanos alcenos e alcinos | | | | | | | | | | | | | ● | ● | ● | ● | ● | ● | | | | | | | |
| C1-C5 hidrocarbonetos | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ● | | | | | | |
| Fluorocarbonos | | | | | | | ● | | | | | | | ● | | | | | ● | | | | ● | | |
| Compostos de enxofre | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ● | | | | | | |
| Analisadores de processo | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ● | ● | ● | ● | | ● |
| Líquido de gás natural/ gás natural | | ● | ● | ● | | | | | | | | | | | | | | | | | ● | | | ● | |
| Impurezas de biodiesel-glicerina | | | | | | | | | ● | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Impurezas biodiesel-metanol | | | | | | | | ● | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Perfil do biodiesel FAME | | | | | | | | | | | ● | | | | | | | | | | | | | | |
| E85 teor de etanol | | | | ● | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Fonte: Supelco, 2019.

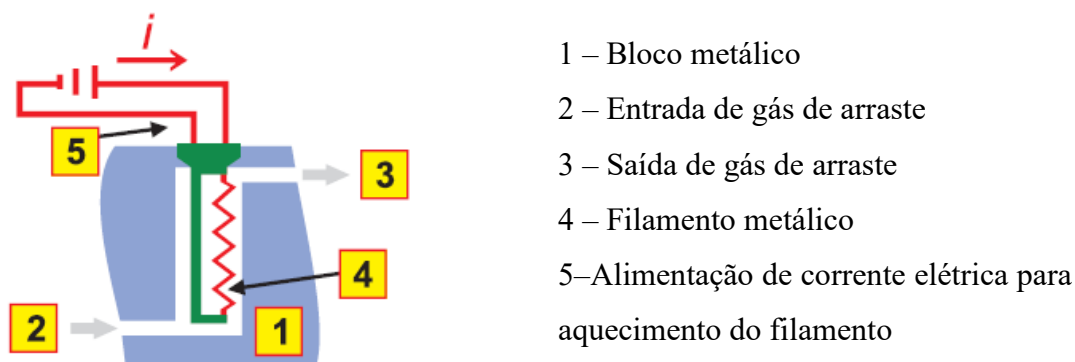
3.8 Detectores

3.8.1 Detector de Condutividade Térmica - DCT

O funcionamento do DCT é baseado na diferença da condutividade térmica do gás de arraste, onde os filamentos perdem calor de maneira constante. Quando moléculas diferentes do gás de arraste estão presentes, a condutividade térmica do meio é modificada e a temperatura do filamento se altera, causando uma diferença na condutividade térmica (COLLINS et al, 2007; HAGE; CARR, 2012).

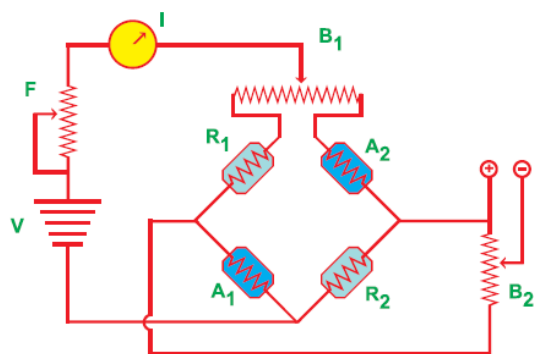
Um filamento metálico (W, Au ou liga W-Re) é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica constante. Este filamento fica dentro de um orifício em um bloco metálico, aquecido a uma temperatura mais baixa que a do filamento, por onde passa continuamente o gás de arraste proveniente da coluna (Figura 6). A passagem constante do gás de arraste puro pela cela não ocasiona variação da taxa de perda de calor do filamento. Contudo, quando um componente é eluído da coluna, ele sai misturado com o gás de arraste e passa pelo detector. Caso a concentração desta mistura seja diferente daquela do gás de arraste puro, o filamento passa a perder calor para o bloco numa taxa diferente daquela do equilíbrio (COLLINS et al, 2007; HARRIS, 2008; HAGE; CARR, 2012).

Figura 6. Esquema de um DCT.



Fonte: Medeiros, 2018.

O aquecimento do filamento causa uma variação na sua resistência elétrica e a reatividade de um metal aumenta com a temperatura. Este filamento é montado em um circuito de Ponte de Wheatstone (Figura 7), que converte a variação na resistência elétrica do filamento numa variação de voltagem, coletada em um registrador, gerando o cromatograma (COLLINS et al, 2007; HARRIS, 2008; HAGE; CARR, 2012).

Figura 7. Circuito de Ponte de Wheatstone.

V – Fonte de CC/Bateria (18 V a 36 V)

F – Ajuste da corrente nos filamentos

I – Medida da corrente nos filamentos (100 mA – 200 mA)

B₁ B₂ – Balanceamento/ajuste de zero

R₁ R₂ – Filamentos das celas de referência

A₁ A₂ – Filamentos das celas de amostra

Fonte: Medeiros, 2018.

O DCT é um detector universal, sensível à concentração do soluto no gás de arraste. É comum para o DCT utilizar como gás de arraste He ou H₂. Isso é justificado pelo fato deles possuírem maiores valores de condutividades térmicas (entre 162 e 205 MJ s⁻¹ K⁻¹) quando comparados ao Ar, N₂ e CO₂ (20,5 e 30,5 MJ s⁻¹ K⁻¹) (Tabela 6). Como consequência, uma grande variação na condutividade térmica ocorre na presença de soluto e, gera uma melhor resposta (COLLINS et al, 2007; HAGE; CARR, 2012).

A sensibilidade de um detector de condutividade térmica é inversamente proporcional à vazão, sendo mais sensível em uma vazão menor. Ela também aumenta com o aumento das diferenças de temperatura entre o filamento e o bloco vizinho (HARRIS, 2008).

Tabela 6. Valores de condutividade térmica e viscosidade de gases utilizados como fase móvel em cromatografia gasosa a 100 °C.

| Gás | Condutividade térmica (MJ s ⁻¹ K ⁻¹) | Viscosidade (μPa.S) |
|---------------------------------------|--|------------------------|
| Argônio (Ar) | 20,9 | 27 |
| Dióxido de carbono (CO ₂) | 20,5 | 18,9 |
| Hélio (He) | 162 | 22,8 |
| Hidrogênio (H ₂) | 205 | 10,3 |
| Nitrogênio (N ₂) | 30,5 | 20,8 |

Fonte: Collins et al., 2007

A vantagem deste tipo de detector, está no fato dele ser universal, barato e de operação simples. Ele responde a espécies orgânicas e inorgânicas e, é não destrutivo. Além

disso, o DCT é bastante utilizado em amostras de concentração relativamente elevada e para analitos que não produzem uma boa resposta com outros detectores, como H_2 , N_2 , CO , H_2O , SO_2 , NO_2 e CO_2 (COLLINS et al, 2007; HAGE; CARR, 2012).

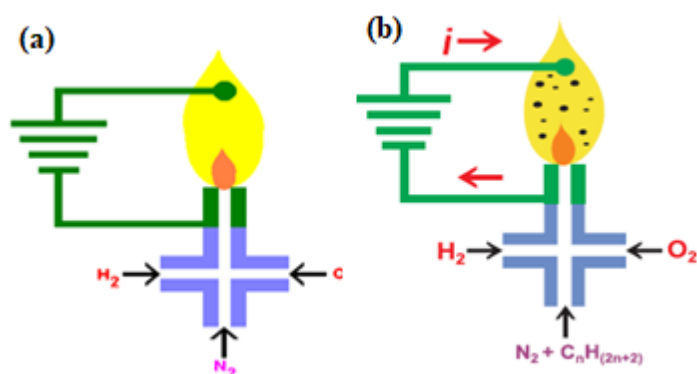
Contudo, é necessário um gás de arraste com baixo nível de impurezas de água e oxigênio, pois a água e o oxigênio podem interagir com a fase estacionária e causar problemas significativos, como elevado ruído de base e sangramento da coluna. Isso reduz tanto a sensibilidade do analisador quanto a vida útil da coluna. Além disso, a presença de oxigênio e água no gás de arraste afeta o detector DCT, devido a oxidação dos seus fios (COLLINS et al, 2007; HAGE; CARR, 2012).

3.8.2 Detector de Ionização de Chama – DIC

O funcionamento do DIC é baseado na condução de eletricidade resultante da formação de íons durante a queima de compostos orgânicos por uma chama. Essa chama é formada por H_2 e ar sintético (aproximadamente, 20% de O_2 e 80% de N_2) e, o gás de arraste (pode ser, N_2 ou He) que sai da coluna, contém o analito que é queimado (Figura 8). A chama resultante fica contida entre dois eletrodos, polarizados por uma voltagem constante. Como a chama de H_2 forma poucos íons, ela é considerada como um mal condutor elétrico e quase nenhuma corrente passa entre os eletrodos (COLLINS et al, 2007; HAGE; CARR, 2012; AUGUSTO, 2020).

Ao eluir um composto orgânico, ele é queimado e são formados íons na chama que conduzem corrente elétrica da ordem de pico ampéres, a qual é amplificada e constitui o sinal cromatográfico (COLLINS et al, 2007).

Figura 8. Esquema de um DIC (a) sem analito, (b) com analito.



Fonte: Medeiros, 2018.

O detector de ionização de chama possui uma elevada detectabilidade, porém sua principal desvantagem está relacionada com a destruição da amostra. Os detectores por ionização de chama são usados para detectar hidrocarbonetos (HC_n) como o metano (CH_4), etano (C_2H_6), entre outros. Esse detector é aplicável à maioria dos hidrocarbonetos e não apresenta detectabilidade a substâncias que não sejam hidrocarbonetos, como por exemplo, H_2 , N_2 , He, O_2 , CO, CO_2 , H_2O , NH_3 , NO, H_2S e SiF_4 (COLLINS et al, 2007; HARRIS, 2008; HAGE; CARR, 2012).

A eficiência do detector depende das vazões dos gases que alimentam a chama. Em geral, boa detecção e estabilidade são obtidas usando a proporção de 1:1:10 para o gás de arraste, hidrogênio e ar sintético, respectivamente (COLLINS et al, 2007).

3.9 Parâmetros de validação

A validação de métodos analíticos em laboratório é fundamental, pois visa garantir a obtenção de resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida. Os parâmetros de validação devem ser bem definidos de acordo com a legislação vigente para o analito em estudo. O Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade industrial (INMETRO) ao se referir aos requisitos de Química Analítica, recomenda que seja feita a validação dos métodos e, enumera as características essenciais, sendo elas: sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, seletividade, precisão e exatidão (HARRIS, 2008; ANVISA, 2017; INMETRO, 2020).

3.9.1 Sensibilidade

A definição para sensibilidade mais frequentemente utilizada é: sensibilidade da calibração, ou a variação no sinal de resposta pela variação da unidade de concentração do analito. Assim, a sensibilidade é a inclinação da curva analítica (SKOOG, 2002; 2009).

3.9.2 Limite de detecção (LD)

Limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (SKOOG, 2009).

A determinação do limite de detecção pode ser feita pelo: (i) método visual; (ii) baseado nos parâmetros da curva de calibração:

- (i) Método visual – o limite de detecção é determinado pela análise de amostras de concentrações conhecidas, estabelecendo a menor concentração que o analito pode ser detectado com confiança, ou seja, é a concentração de um elemento que dá um sinal igual a três vezes (3:1), o nível sinal-ruído da linha base (RIBANI, 2004; INMETRO, 2020).
- (ii) Parâmetros da curva de calibração – pode ser expresso através do desvio padrão do branco e da sensibilidade obtidas pela curva de calibração, Equação 1 (RIBANI, 2004; INMETRO, 2020).

$$LD = \frac{3+s}{s} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde: s é o desvio padrão do branco e S a sensibilidade (inclinação, coeficiente angular) da curva de calibração.

3.9.3 Limite de quantificação (LQ)

O limite de quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2016; 2017).

O limite de quantificação pode ser determinado pelo: (i) método visual e (ii) baseado nos parâmetros da curva de calibração:

- (i) Método visual – o limite de quantificação é determinado pela análise de amostras de concentrações conhecidas, estabelecendo a menor concentração que o analito pode ser quantificado com confiabilidade entre o sinal do analito e o ruído. A relação sinal-ruído pode ser adotada utilizando a estimativa de quantificação de 10:1 (BOTTOLI, 2003; INMETRO, 2020).
- (ii) Parâmetros de curva de calibração – o LQ é calculado através da Equação 2, utilizando os parâmetros da curva analítica (BOTTOLI, 2003; INMETRO, 2020).

$$LQ = 3,3 \times LD \quad (\text{Eq. 2})$$

3.9.4 Linearidade

A linearidade de um método corresponde a capacidade do método de obter respostas analíticas diretamente proporcionais a concentração da substância em análise, dentro de uma determinada faixa de aplicação. Para estabelecer a linearidade é necessário utilizar no mínimo cinco concentrações diferentes. Todos os cálculos para avaliar a linearidade devem ser feitos a partir dos dados das concentrações reais e respostas analíticas individuais (SKOOG, 2009; BRITO, 2003; ANVISA, 2017). A linearidade é obtida através de padronizações interna e externa.

A quantificação requer que se conheça a dependência entre o sinal do equipamento e a concentração do analito. A relação matemática entre o sinal e a concentração deve ser determinada empiricamente através de sinais medidos para concentrações conhecidas dessa espécie. Essa relação é expressa através de uma curva analítica acompanhada de sua avaliação estatística, onde essa equação é expressa por: $Y = aX + b$, onde Y = resposta (área do pico); X = concentração; a = inclinação da curva de calibração que representa a sensibilidade (coeficiente angular); b = intersecção com eixo y , quando $X = 0$ (ANALÍTICOS, 2016; ANVISA, 2017).

A linearidade pode ser avaliada utilizando os cálculos estatísticos de regressão linear, teste t -Student, análise de variância entre outros. Nos testes estatísticos deve ser utilizado um nível de significância de 5%, sendo que o coeficiente de correlação deve estar acima de 0,990 (SKOOG, 2002; ANALÍTICOS, 2016; ANVISA, 2016; 2017).

3.9.5 Precisão

Precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em relação aos demais, obtidos exatamente da mesma forma.

A precisão pode ser expressa como: desvio-padrão, variância e o desvio padrão relativo. Estes dados nos fornece o quanto um resultado individual difere da média, o que é denominado como desvio em relação a média (SKOOG, 2002; ANVISA, 2016).

As amostras para avaliação da precisão devem ser preparadas de maneira independente desde o início do procedimento descrito no método.

A determinação da repetitividade deve obedecer aos seguintes critérios: (i) as amostras devem ser avaliadas sob as mesmas condições de operação, mesmo analista e mesma instrumentação dentro de um curto intervalo de tempo, em uma única corrida analítica; e (ii) utilizar, no mínimo, nove determinações, contemplando o intervalo linear do método, sendo recomendado a avaliação de três concentrações (baixa, média e alta), com três réplicas individualmente preparadas (SKOOG, 2002; ANVISA, 2016).

3.9.6 Seletividade

A seletividade mede a capacidade do método em quantificar o analito na presença de outros analitos ou de outros materiais potencialmente interferentes (INMETRO, 2020). Além disso, a resolução pode ser utilizada como uma forma de avaliar a seletividade, porém ela é exclusiva para técnicas de separação.

A separação completa e efetiva de dois picos cromatográficos depende simultaneamente dos tempos de retenção e suas larguras.

A resolução expressa a separação efetiva de dois picos adjacentes (Equação 3). No caso das larguras dos picos serem próximas (Figura 9), a resolução deve ser calculada pela Equação 4 (SKOOG, 2008).

$$R_s = \frac{2 \cdot (t_{rB} - t_{rA})}{W_A + W_B} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$R_s = \frac{t_{rB} - t_{rA}}{W_B} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

R_s - separação real dos picos

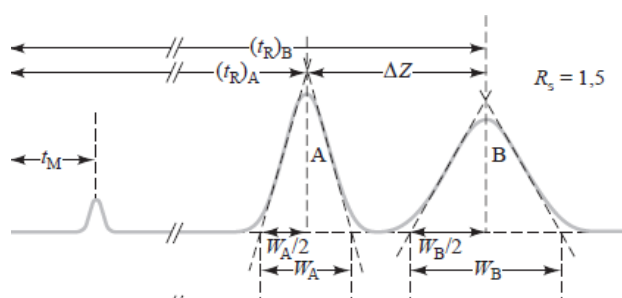
t_{rA} - tempo de retenção do composto A

t_{rB} - tempo de retenção do composto B

W_A - largura da base do composto A

W_B - largura da base do composto B

Figura 9. Parâmetros de avaliação da resolução em cromatografia.



Fonte: Skoog, 2008.

3.9.7 Exatidão

A exatidão de um método é a concordância entre o valor verdadeiro do analito na amostra e o estimado pelo procedimento analítico. Existem três principais métodos para a determinação da exatidão, sendo eles:

- (i) material de referência certificado (MRC): está diretamente relacionado em comparar os resultados obtidos com o valor certificado de padrões internacionais (BRITO et al., 2003; INMETRO, 2020);
- (ii) comparação com método de referência (ou método validado): estabelecido mediante a comparação dos valores obtidos pelo método proposto com os valores de outro método validado que possui precisão e exatidão avaliados, para as mesmas amostras (BRITO et al., 2003; INMETRO, 2020);
- (iii) ensaios de recuperação: consiste na recuperação de determinado analito no processo em relação a quantidade adicionada inicialmente na amostra em branco ou já contendo o analito (BRITO et al., 2003; INMETRO, 2020).

A recuperação consiste na quantidade do analito que é passível de ser quantificada. O método de recuperação consiste na fortificação da amostra com os analitos de interesse, através de soluções com níveis diferentes de concentrações (alto, médio e baixo), com três réplicas em cada nível, as quais devem contemplar todo o intervalo linear. A quantidade percentual do analito recuperado é calculado através da seguinte Equação 5, (BRITO et al., 2003; INMETRO, 2020).

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{c_1 - c_2}{c_3} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

C1 – concentração do analito na amostra fortificada

C2 – concentração do analito na amostra não fortificada

C3 – concentração do analito adicionado a amostra fortificada

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

- ✓ Gás hélio (He), 99,999% v/v (White Martins);
- ✓ Gás hidrogênio (H₂), 99,999% v/v (White Martins);
- ✓ Gás oxigênio (O₂), 99,999% v/v (White Martins);
- ✓ Gás nitrogênio (N₂), 99,999% v/v (White Martins);
- ✓ Gás metano (CH₄), 99,999% v/v (White Martins);
- ✓ Gás monóxido de carbono (CO), (mistura 10% v/v monóxido de carbono em 90% v/v hélio), (White Martins);
- ✓ Gás dióxido de carbono (CO₂), 99,999% v/v (White Martins);
- ✓ Gás propeno (C₃H₆), 99,555% v/v (White Martins);
- ✓ Gás etino (C₂H₂), 99,888% v/v (White Martins);
- ✓ Gás propano (C₃H₈), 99,999% v/v (White Martins);
- ✓ Mistura dos padrões de etano (C₂H₆) (19,960% v/v); eteno (C₂H₄) (20,090% v/v); propadieno (C₃H₆) (20,190% v/v); propino (C₃H₄) (19,880% v/v); *n*-butano (C₄H₁₀) (9,929% v/v) e *iso*-butano (C₄H₁₀) (9,958% v/v) (White Martins);
- ✓ Cromato de potássio 99,9% (K₂CrO₄) (Reagen);
- ✓ Nitrato de prata 99,8 % (AgNO₃) (Dinâmica).

4.2 Coletores de gases

4.2.1 Tedlar

Os Tedlars são sacos para coleta de gases. Eles são resistentes à permeação de gás para dentro ou fora e, assim, garantem a integridade da amostra. Além disso, é considerado flexível numa vasta faixa de temperatura, quimicamente inerte, não altera a composição de sua amostra e apresenta baixa permeabilidade (DIAS, 2020).

Eles são disponíveis em material de polipropileno, aço inoxidável, e politetrafluoretileno (PTFE). Neste trabalho foram utilizados Tedlars de polipropileno de 1,0 L, por se tratar de *bags* quimicamente inertes e por apresentarem o melhor custo benefício dentre os apresentados no mercado (Figura 10).

Figura 10. Sacos de coleta tipo Tedlar de 1 L.



Fonte: Autor, 2019.

4.2.2 Microseringas

Microseringas, como o próprio nome sugere, são seringas de tamanho reduzido. O corpo delas é de vidro e a agulha pode ser fixa ou removível (Figura 11). São muito empregadas nos processos cromatográficos. Podem ser utilizadas para a coleta de amostras quando estas se encontram próximas ao local de análise. No entanto, não devem ser usadas para coletar e armazenar amostras por longos períodos de tempo, pois não possuem um sistema de vedamento.

As coletas feitas nos *bags* e as injeções das amostras no CG foram feitas utilizando duas microseringas apropriadas para a coleta de amostras gasosas: Hamilton Gastight 1001 com agulha fixa com ponta de Teflon de capacidade de 1000 μL e Hamilton Gastight 1701 com agulha fixa de capacidade de 10 μL (Figura 11).

Figura 11. Microseringas utilizadas para coleta e injeção de amostras gasosas (a) Hamilton Gastight 1001, (b) Hamilton Gastight 1701.



Fonte: Autor, 2020.

4.3 Análises cromatográficas

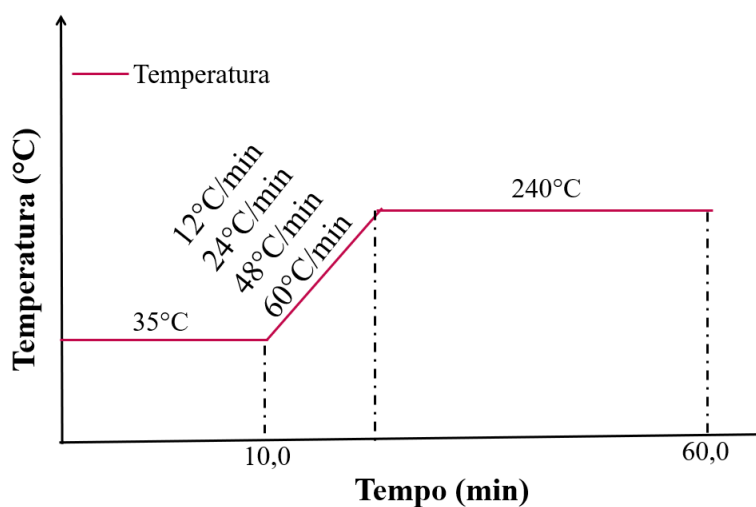
As análises foram feitas em um cromatografo a gás modelo Shimadzu CG-2014 e uma coluna Carboxen 1010 PLOT (0,32 mm de diâmetro interno \times 30 m de comprimento \times 15 μ m de espessura de filme). Os compostos foram detectados por detectores DIC e DCT e, o software CG-Solution foi utilizado para a análise dos dados. Este equipamento está disponível no laboratório de Fenômenos de Transporte da Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia.

O ar sintético e o gás hidrogênio foram associados para a geração da chama do DIC. A vazão do gás de arraste (He) foi de 12,9 mL min⁻¹.

4.3.1 Programação da temperatura do forno

Foram testadas diferentes programações de temperatura a fim de obter uma melhor separação, diminuir o tempo de análise e obter uma maior simetria nos picos. A temperatura do forno iniciou a uma isoterma de 35 °C durante 10 min, seguida da variação da taxa de aquecimento de 12, 24, 48 e 60°C min⁻¹ até 240 °C (Figura 12), permanecendo durante 120 min nessa temperatura final. Para escolher a melhor programação foi avaliada a resposta para o CO₂ e CH₄.

Figura 12. Representação do estudo da variação da taxa de aquecimento da temperatura do forno.



Fonte: Autor, 2020.

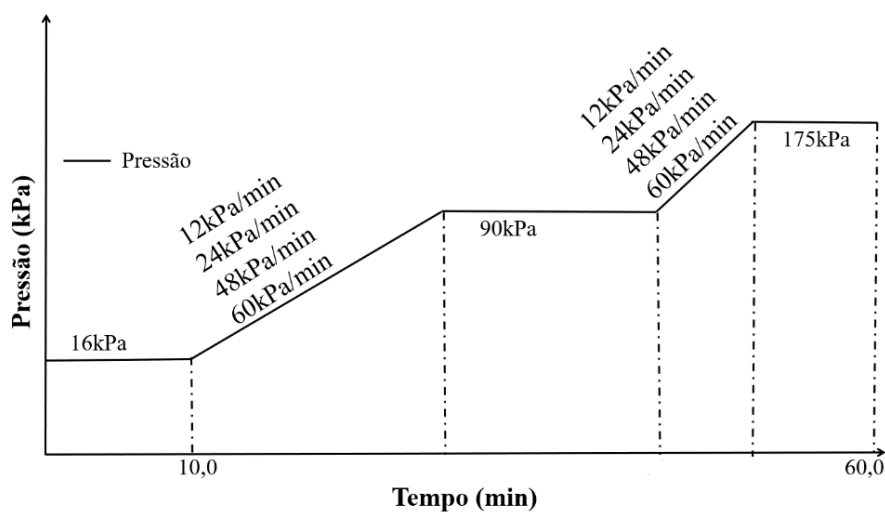
4.3.2 Programação da pressão

A programação de pressão foi avaliada inicialmente para os analitos O_2 e N_2 , pelo fato de terem tempos de retenção muito próximos, sendo a separação deles mais crítica. Primeiramente, foram avaliadas as pressões de 12, 14, 16, 18, 20, 25, 32 e 50 kPa para os compostos O_2 e N_2 em análise.

Posteriormente, foi avaliada a separação dos hidrocarbonetos C_3H_6 e C_3H_8 , na melhor pressão estimada para os analitos O_2 e N_2 . Conseqüentemente, a fim de obter melhor separação e diminuir o tempo de análise para os hidrocarbonetos C_3H_6 e C_3H_8 , foram testadas diferentes programações de pressão (16-50, 16-60, 16-70, 16-80, 16-90, 16-100, 16-125, 16-150 e 16-175 kPa) a uma taxa de 12 kPa min^{-1} , permanecendo 120 min nessa pressão final. Para escolher a melhor programação foi avaliada a separação cromatográfica dos hidrocarbonetos, assim como o tempo de retenção de cada composto.

Em seguida, foi feita uma mistura dos demais hidrocarbonetos (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), C_3H_6 , C_3H_8 *n*- C_4H_{10} e *iso*- C_4H_{10}) e, avaliada a influência de diferentes rampas de pressão (16-90, 16-100, 16-125, 16-150, 16-175 kPa), a uma taxa de 12 kPa min^{-1} .

Sucessivamente, foi estabelecida a melhor pressão para a separação dos compostos (O_2 , N_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), C_3H_6 , C_3H_8 *n*- C_4H_{10} e *iso*- C_4H_{10}). Na seqüência, foram testadas diferentes taxas de pressão 12, 24, 48 e 60 kPa min^{-1} (Figura 13), permanecendo durante 120 min nessa pressão final. Para escolher a melhor programação foi avaliada a separação cromatográfica dos compostos C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), C_3H_6 , C_3H_8 , *n*- C_4H_{10} e *iso*- C_4H_{10} , assim como o tempo de retenção de cada analito.

Figura 13. Representação da variação do estudo da taxa de pressão.

Fonte: Autor, 2020.

4.3.3 Temperatura do injetor e modo de injeção

A temperatura do injetor deve ser suficientemente elevada para permitir rápida vaporização da amostra, mas evitar a decomposição dos analitos. Normalmente, é utilizada uma temperatura no injetor 50 °C acima da temperatura de ebulição do composto menos volátil. A Tabela 7 apresenta as temperaturas de ebulição de cada composto em análise. Diante disto, foi utilizada uma temperatura fixa de 200 °C durante toda a análise, temperatura esta capaz de vaporizar os analitos em estudo.

Tabela 7. Temperatura de ebulição dos analitos em análise.

| Analito | Temperatura de ebulição (°C) |
|--|------------------------------|
| H ₂ | -253 |
| N ₂ | -196 |
| CO | -192 |
| O ₂ | -183 |
| CO ₂ | -78,5 |
| CH ₄ | -162 |
| C ₂ H ₂ | -84,0 |
| C ₂ H ₄ | -104 |
| C ₂ H ₆ | -89,0 |
| C ₃ H ₄ (propino) | -23,2 |
| C ₃ H ₄ (propadieno) | -34,4 |
| C ₃ H ₆ | -47,6 |
| C ₃ H ₈ | -42,0 |
| <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | -11,7 |
| <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | -1,00 |

O modo *split* foi escolhido para análise por se tratar de amostras concentradas e por ter apresentado uma melhor resolução entre os picos para os analitos em estudo. No modo *split*, apenas uma parte da amostra é direcionada para a coluna cromatográfica. Por exemplo, a injeção de 1000 µL de uma amostra com um *split* de 1:20, a amostra será dividida em 20 partes e apenas uma parte dessa amostra será direcionada a coluna, o restante é descartado.

A otimização da razão do *split* (1:1; 1:2; 1:5; 1:10; 1:15 e 1:20) foi determinada pela injeção de 1000 µL da mistura de O₂ e N₂. Esses analitos foram selecionados para o estudo do *split* devido ao fato já mencionado anteriormente.

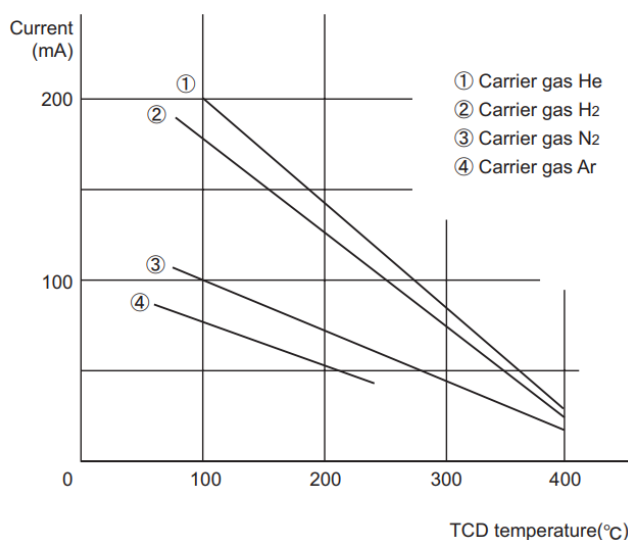
4.3.4 Temperatura do detector (DIC e DCT)

Os gases H₂ e He são os gases mais utilizados com o detector DCT devido possuir uma condutividade térmica elevada (COLLINS, 2007). Porém, o gás He é visto como o melhor por possibilitar o uso de maiores velocidade de fluxo sem perda apreciável da

eficiência. Isso permite maior flexibilidade na escolha da vazão do gás de arraste e, minimiza o tempo de análise.

A sensibilidade do detector DCT é maior em elevadas correntes, pois a sensibilidade é proporcional ao cubo da corrente. Sendo assim, a temperatura máxima é determinada pela corrente máxima de operação e pelo tipo de gás de arraste utilizado (Figura 14). Com base na Figura 14, foram testadas duas temperaturas: 200 e 250° C.

Figura 14. Corrente × Temperatura do DCT.



Fonte: Shimadzu, 2011.

4.4 Espectrometria de Massas (EM)

Foi adquirido um cilindro com uma mistura de vários gases (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), $n-C_4H_{10}$ e $iso-C_4H_{10}$). Nesta situação, não é possível identificá-los apenas com a sua injeção no CG- DCT/DIC, como feito com os demais gases em análise (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_3H_6 e C_3H_8). Diante disto, para a identificação desses gases foi utilizada a técnica de CG-EM em condições previamente estabelecidas.

Desta forma, as amostra contendo a mistura de C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), $n-C_4H_{10}$ e $iso-C_4H_{10}$, foram injetadas em um cromatografo a gás 7890B (Agilent) acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolo 5977 (Agilent series MSD) com fonte de por impacto de elétrons (70 eV) (Figura 15), equipamento disponível no Laboratório de Nanobiotecnologia do Instituto de Biotecnologia da Universidade Federal de Uberlândia. Foi utilizado em modo *scan* (20-500 m/z), a temperatura da fonte de íons foi de 280 °C, enquanto que a temperatura do quadrupolo foi de 150 °C. Foram injetados 1000 μ L

em um injetor do tipo headspace com injeção automática em modo *split* 1:15, utilizando hélio como gás de arraste e impacto de elétrons para ocorrer a ionização. A coluna cromatográfica e as condições cromatográficas de separação utilizadas foram as mesmas especificadas na seção 5.2.

Figura 15. Cromatografo a gás acoplado a um espectrometro de massas empregado neste trabalho.



Fonte: Autor, 2020.

Foram coletadas amostras do cilindro da mistura de (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), $n-C_4H_{10}$ e $iso-C_4H_{10}$), com o auxílio de um *bag*. Posteriormente, a amostra do *bag* foi transferida para os vials que são específicos para gases (Figura 16), e por fim, a amostra foi injetada no CG-EM.

Figura 16. Vials utilizados no sistema CG-EM.



Fonte: Autor, 2020.

Através do software Agilent Mass Workstation Quantitative Analysis Unknowns Analysis (versão 10.0-2016-2018) os espectros de cada composto foram analisados.

4.5 Amostragem

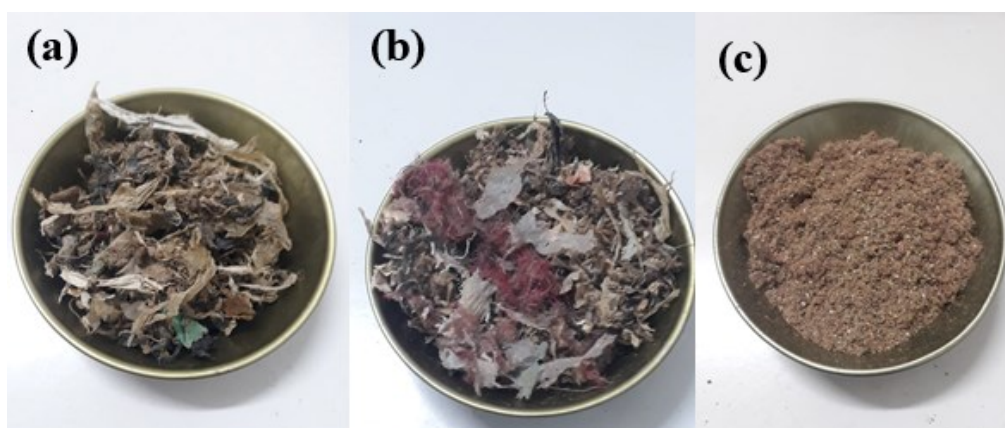
As amostras de CDRSU utilizadas para análise foram gentilmente cedidas por Furnas Centrais Elétricas que pretende produzir energia elétrica a partir do lixo gerado na cidade de Boa Esperança (MG).

O CDRSU possui 15% em peso do teor de umidade de RSU da cidade de Boa Esperança, Minas Gerais, Brasil. O CDRSU foi produzido usando uma linha de processamento de resíduos sólidos industriais (PRSI) conforme detalhado anteriormente por Infiesta et al. (2019). Nesta PRSI, o RSU é pré-tratado por processos mecânicos como seleção, trituração e secagem.

Apesar das amostras de PRSI (Figura 17a) passarem por pré-tratamentos, as amostras ainda apresentam uma heterogeneidade e uma granulometria muito elevada. Sendo assim, ainda é necessário um tratamento para tornar as amostras de CDRSU mais homogêneas e com menor granulometria. Para isso as amostras foram submetidas a duas etapas de trituração sequenciais: primeiro em um moedor tipo cilindro, o qual proporcionou uma redução da granulometria das amostras (Figura 17b), e, posteriormente, em um micro moinho de facas tipo Willye (Tecnal). As amostras ficaram com uma granulometria de 0,2 mm (Figura 17c), adequada para os ensaios de umidade, cinzas, voláteis, cloreto, poder calorífico superior (PCS) e análise elementar (CHN-S).

Além do CDRSU concedido por Boa Esperança, também foram analisadas amostras de garrafas PET e copos de PS.

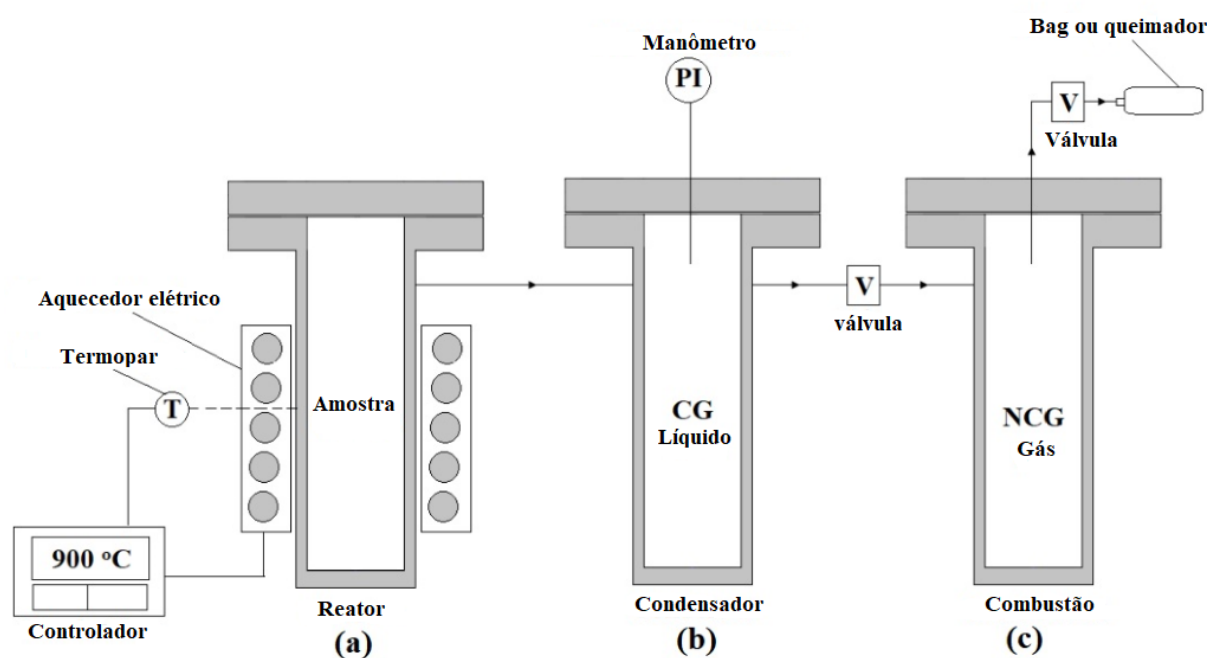
Figura 17. Amostras de CDRSU (a) inicial; (b) após serem trituradas com um moedor tipo cilindro; (c) após trituração em um micro moinho de facas.



Fonte: Autor, 2020.

As amostras de gases gerados a partir do CDRSU, garrafas PET e copos de PS, foram geradas no laboratório de Fenômenos de Transporte em escala de bancada (Figura 18), denominado como reator de pirólise. O reator contendo uma determinada massa dos materiais descritos acima foi aquecido externamente até a uma temperatura de 900 °C por uma resistência elétrica acoplada a um controlador de temperatura (HONUS et al., 2016; 2018). Os gases condensáveis gerados durante o processo de pirólise são retidos no condensador e os gases não condensáveis adentram no cilindro denominado de combustão para serem analisados. Os gases gerados são coletados no condensador com o auxílio de bags e por fim injetados no GC-DCT/DIC.

Figura 18. Bancada experimental de pirólise.



Fonte. Autor, 2020.

4.6 Procedimentos empregados no cálculo de alguns parâmetros analíticos para validação do método

Os parâmetros utilizados para a validação do método analítico foram: linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão e seletividade.

Para a validação do método foram utilizados padrões analíticos de cada composto (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), C_3H_6 , C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$ e $iso-C_4H_{10}$) em análise.

4.6.1 Curva analítica e linearidade

Para a determinação da linearidade de cada analito (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), C_3H_6 , C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$ e $iso-C_4H_{10}$) foram construídas duas curvas de calibração (faixa alta e faixa baixa), pois a composição e concentração do gás de síntese gerado depende das fontes das amostras e biomassas. A curva na faixa alta foi realizada com o auxílio de uma seringa de 10 μL a 1000 μL , e na faixa baixa com uma seringa de 0,1 μL a 10 μL .

As curvas analíticas foram construídas a partir da injeção de volumes diferentes dos padrões desses gases.

Foram utilizados os seguintes volumes para a construção da curva na faixa alta (Tabela 8), cada volume foi injetado três vezes no sistema cromatográfico.

Tabela 8. Volumes injetados para a construção da curva analítica na faixa alta.

| Analito | Volume (μL) |
|--------------------------------|---|
| CO | 10, 30, 50, 70 e 90 |
| N_2 e O_2 | 10, 30, 50, 70, 90 e 110 |
| H_2 | 10, 30, 50, 70, 90, 110, 150, 170, 190 e 210 |
| CO_2 | 10, 30, 50, 70, 90, 110, 150, 170 e 190 |
| CH_4 | 10, 30, 50, 70, 90, 110, 150, 170, 190, 210, 230, e 250 |
| C_2H_2 , C_3H_6 e C_3H_8 | 10, 30, 50, 70, 90, 110, 150, 170, 190, 210 e 230 |
| $C_3H_4^*$ e $C_3H_4^{**}$ | 10, 30, 50, 70, 90, 110, 150, 170, 190 e 210 |
| C_2H_4 e C_2H_6 | 10, 30, 50, 70, 90, 110, 150, 170, 190, 210, 230 e 250 |
| $iso-C_4H_{10}$ | 50, 70, 90, 110, 150, 170, 190 e 210 |
| $n-C_4H_{10}$ | 30, 50, 70, 90, 110, 150, 170, 190, 210, 230 e 250 |

*propino e **propadieno

Enquanto que para a construção da curva analítica na faixa baixa foram utilizados os seguintes volumes (Tabela 9). Cada volume foi injetado três vezes no sistema cromatográfico.

Tabela 9. Volumes injetados para a construção da curva analítica na faixa baixa.

| Analito | Volume (μL) |
|---|---|
| H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₄ * e C ₃ H ₄ ** | 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 |
| C ₂ H ₂ | 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 |
| C ₃ H ₆ e C ₃ H ₈ | 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 |
| CO | 0,8, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 |
| CO ₂ | 0,8, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 |
| <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 |
| <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 |

*propino e **propadieno

O número de mols dos compostos gasosos foram calculados com base na lei dos gases ideais considerando a temperatura e pressão ambiente e, o volume de cada gás ($PV = nRT$) (SORIA, et al., 2019).

Com os valores de área obtidos para cada volume injetado dos diferentes analitos, foram construídas as respectivas curvas analíticas (área \times número de mols). Com base nas curvas analíticas foi avaliada a linearidade do método para cada composto através do coeficiente de correlação linear (r).

4.6.2 Seletividade

A seletividade do método foi avaliada através dos tempos de retenção para cada composto, assim como através de sua separação com a injeção dos compostos (H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propino), C₃H₄ (propadieno), C₃H₆, C₃H₈, *iso*-C₄H₁₀ e *n*-C₄H₁₀) no sistema cromatográfico conforme descrito na seção 3.9.6.

4.6.3 Limite de detecção (LD)

O LD foi calculado através da Equação 1, conforme descrito na seção 3.9.2 através do método da curva de calibração e pelo método visual conforme especificado na seção 3.9.2.

O LD pelo método visual foi feito injetando diferentes volumes dos analitos, volumes estes que foram convertidos em número de mols de modo que se possa distinguir entre o sinal e o ruído analítico pela visualização do menor número de mols visível (detectável).

4.6.4 Limite de quantificação (LQ)

O LQ foi calculado através da Equação 2, utilizando a curva analítica e pelo método visual, conforme especificados na *seção 3.9.3*.

4.6.5 Precisão

A precisão intra-dia (repetitividade), foi avaliada após o preparo de uma mistura dos analitos (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), C_3H_6 , C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$ e $iso-C_4H_{10}$) com o auxílio de um *bag*. Posteriormente, a mistura foi injetada no CG após 1, 3, 5 e 7 horas, todas as amostras foram realizadas em triplicata.

A precisão inter-dia (precisão intermediária), foi analisada ao comparar os resultados em dias diferentes da mistura dos analitos (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$ e $iso-C_4H_{10}$). A injeção das amostras (3 replicatas) foi feita após 1, 3, 7, 15 e 30 dias.

Foram analisados três números de mols diferentes para cada analito a nível alto, médio e baixo (Tabela 10), dentro da faixa linear de cada analito.

Tabela 10. Número de mols dos analitos a nível alto médio e baixo.

| Analito | n° mols | | |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Baixo | Médio | Alto |
| H_2 | $5,0 \times 10^{-7}$ | $4,5 \times 10^{-6}$ | $8,5 \times 10^{-6}$ |
| N_2 e O_2 | $2,5 \times 10^{-8}$ | $2,0 \times 10^{-7}$ | $3,5 \times 10^{-6}$ |
| CO | $2,5 \times 10^{-7}$ | $1,4 \times 10^{-6}$ | $2,5 \times 10^{-6}$ |
| CO_2 | $2,5 \times 10^{-7}$ | $4,5 \times 10^{-6}$ | $8,5 \times 10^{-6}$ |
| CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 | $2,5 \times 10^{-8}$ | $4,5 \times 10^{-7}$ | $9,0 \times 10^{-6}$ |
| C_2H_2 , C_3H_6 e C_3H_8 | $2,5 \times 10^{-8}$ | $4,5 \times 10^{-7}$ | $8,5 \times 10^{-6}$ |
| $C_3H_4^*$ e $C_3H_4^{**}$ | $2,5 \times 10^{-8}$ | $4,0 \times 10^{-7}$ | $7,5 \times 10^{-6}$ |
| $iso-C_4H_{10}$ | $4,0 \times 10^{-7}$ | $2,5 \times 10^{-6}$ | $7,5 \times 10^{-6}$ |
| $n-C_4H_{10}$ | $6,5 \times 10^{-7}$ | $4,5 \times 10^{-6}$ | $9,0 \times 10^{-6}$ |

*propino e **propadieno

Os resultados foram expressos com base no desvio padrão relativo (DPR, %), conforme expresso pela Equação 6.

$$DPR (\%) = 100 * \frac{s}{M} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde: S é o desvio padrão e M a média.

O desvio padrão relativo fornece a variação dos dados obtidos em relação a média. Quanto menor o DPR (%) menor a variabilidade entre as medidas replicadas, ou seja, quanto menor for o seu valor menos dispersos são os resultados.

De acordo com Horwitz, o DPR para um sistema ter precisão adequada devem ser considerados valores menores ou iguais a 10% para a reprodutibilidade, enquanto que para a repetibilidade é recomendada uma variação inferior a 5% (HORWITZ, 1990; 1994; INMETRO, 2020).

4.6.6 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada através do processo de recuperação do analito. As amostras foram fortificadas com três níveis diferentes de número de mols (alto, médio e baixo), com três réplicas em cada nível.

Foram geradas amostras de gás de síntese através do processo de pirólise de CDRSU da cidade de Boa Esperança. O gás gerado durante o processo foi transferido para um *bag*, e analisado no CG-DCT/DIC, sendo este o cromatograma padrão.

Foram analisadas três níveis diferentes de número de mols a nível baixo, médio e alto para cada analito (Tabela 11), dentro da faixa linear de cada analito. O percentual do analito recuperado foi calculado através da Equação 5, apresentado na *seção 3.9.7*.

Tabela 11. Número de mols dos analitos a nível alto, médio e baixo.

| Analito | n° mols | | |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Baixo | Médio | Alto |
| H ₂ | $5,0 \times 10^{-7}$ | $4,5 \times 10^{-6}$ | $8,5 \times 10^{-6}$ |
| N ₂ e O ₂ | $2,5 \times 10^{-8}$ | $2,0 \times 10^{-7}$ | $3,5 \times 10^{-6}$ |
| CO | $2,5 \times 10^{-7}$ | $1,4 \times 10^{-6}$ | $2,5 \times 10^{-6}$ |
| CO ₂ | $2,5 \times 10^{-7}$ | $4,5 \times 10^{-6}$ | $8,5 \times 10^{-6}$ |
| CH ₄ , C ₂ H ₄ e C ₂ H ₆ | $2,5 \times 10^{-8}$ | $4,5 \times 10^{-7}$ | $9,0 \times 10^{-6}$ |
| C ₂ H ₂ , C ₃ H ₆ e C ₃ H ₈ | $2,5 \times 10^{-8}$ | $4,5 \times 10^{-7}$ | $8,5 \times 10^{-6}$ |
| C ₃ H ₄ * C ₃ H ₄ ** | $2,5 \times 10^{-8}$ | $4,0 \times 10^{-7}$ | $7,5 \times 10^{-6}$ |
| <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | $4,0 \times 10^{-7}$ | $2,5 \times 10^{-6}$ | $7,5 \times 10^{-6}$ |
| <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | $6,5 \times 10^{-7}$ | $4,5 \times 10^{-6}$ | $9,0 \times 10^{-6}$ |

*propino e **propadieno

4.6.7 Análise elementar CHN-S

Para a realização da análise de CHN-S, foi seguida a metodologia padronizada segundo a norma ASTM D 5373/2008.

As porcentagens de C, H, N e S presente nas amostras de (CDRSU, garrafas PET e copos de PS), foram obtidas com o auxílio de um analisador CHN-S 2400 disponível no Laboratório Multiusuário da Universidade Federal de Uberlândia (Figura 19). A porcentagem de oxigênio foi determinada através da diferença encontrada entre C, H, N e S nas amostras avaliadas $[100 - (C + H + N + S)]$. Todas as amostras foram analisadas em triplicata utilizando um padrão de Cistina de composição conhecida

Figura 19. Analisador elementar CHN-S.



Fonte: Autor, 2020.

4.6.8 Poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico foi obtido com o auxílio de uma bomba calorimétrica capaz de determinar o calor de combustão de combustíveis sólidos e líquidos a volume constante.

A bomba calorimétrica é constituída por uma câmara de combustão, onde é colocado o cadinho de cádmio com a amostra e a injeção de oxigênio com 99,999% de pureza a uma pressão de 30 bar. A queima da amostra é feita através de uma corrente elétrica que incandesce um filamento provocando a ignição de um fio de algodão. A bomba calorimétrica é inserida no calorímetro com aproximadamente 2 L de água a uma temperatura de 18-25 °C. No calorímetro mede-se constantemente a variação de temperatura da água provocada pela queima completa da amostra do combustível. Após algum tempo, estabelece-se um equilíbrio térmico e registra-se a variação de temperatura que é utilizada para o cálculo da energia liberada pela amostra (PCS). Essa técnica é capaz de determinar o PCS a volume constante.

O PCS foi determinado utilizando uma bomba calorimétrica IKA 200 (Figura 20), com o auxílio de um padrão de ácido ascórbico. A bomba calorimétrica foi utilizada para determinar o calor de combustão das seguintes amostras: CDRSU, garrafas PET e copos de PS.

Figura 20. Bomba calorimétrica.



Fonte: Autor, 2020.

O poder calorífico inferior (PCI) dos gases de síntese gerados durante o processo de pirólise, foi calculado de acordo com a norma ASTM 5865/13 (ASTM, 2013).

4.6.9 Análise termogravimétrica (TGA)

As determinações de umidade, material volátil e cinzas foram feitas em um termo analisador TGA-2000 (Navas) (Figura 21)..

Amostras com massa entre 1,0 e 1,5 g foram pesadas em um cadinho de porcelana, com o auxílio de uma termobalança. O teor de umidade foi obtido a uma temperatura de 105 °C, cinzas a 700 °C e materiais voláteis a uma temperatura de 950 °C, conforme especificado na NBR 8112.

Figura 21. Analisador de análise termogravimétrica (TGA).



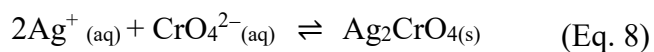
Fonte: Autor, 2020.

4.6.10 Determinação de íons cloretos (Cl^-)

A quantidade de cloro presente nas amostras de garrafas PET, copos de PS e amostras de CDRSU provenientes da cidade de Boa Esperança, foram determinados através da combinação do método empregado para determinar o PCS descrito na *seção* 4.6.9.

Na bomba calorimétrica contendo 0,8 g de cada amostra, foram adicionados 25 mL de água destilada (no copo da bomba calorimétrica) para absorver o gás cloro produzido durante o processo de combustão. Após o processo de combustão, a solução resultante na bomba foi transferida para um béquer. Em seguida, utilizando água destilada, foram feitas três lavagens do copo da bomba calorimétrica e da tampa. A solução coletada foi filtrada através de um papel de filtro e, posteriormente transferida para um balão volumétrico de 50 mL com auxílio de um funil, sendo o menisco ajustado com água destilada. Posteriormente, a concentração de íons cloretos (Cl^-) foi determinada pelo Método de Mohr.

Esse método consiste na titulação dos íons Cl^- com uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3 0,0141 mol L^{-1}), com o indicador cromato de potássio (K_2CrO_4 5% m/v) que na presença de íons Cl^- forma um precipitado insolúvel AgCl (Equação 7). O ponto final da titulação é determinado quando ocorre a precipitação completa dos íons cloreto. O primeiro excesso de íons prata (Ag^+) adicionado irá se combinar com os íons cromato formando um precipitado de cromato de prata (Ag_2CrO_4) de cor avermelhada, o qual indica o ponto final da titulação (Equação 8) (CLESCERI et al., 2005).



O erro cometido durante o processo de titulação foi estimado através da titulação em branco (água destilada). Este valor foi subtraído do valor da titulação para eliminar os erros cometidos durante o processo de titulação.

A concentração de íons cloretos foram calculadas através da seguinte Equação 9:

$$\text{Cl}^- \text{ (g /L)} = \frac{(\text{V}_A - \text{V}_B) \cdot \text{M} \cdot 35,450}{\text{A}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde: V_A = Volume gasto da solução titulante para a amostra;

V_B = Volume gasto da solução titulante para o branco;

M = Molaridade da solução titulante (AgNO_3);

A = Volume da amostra titulada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

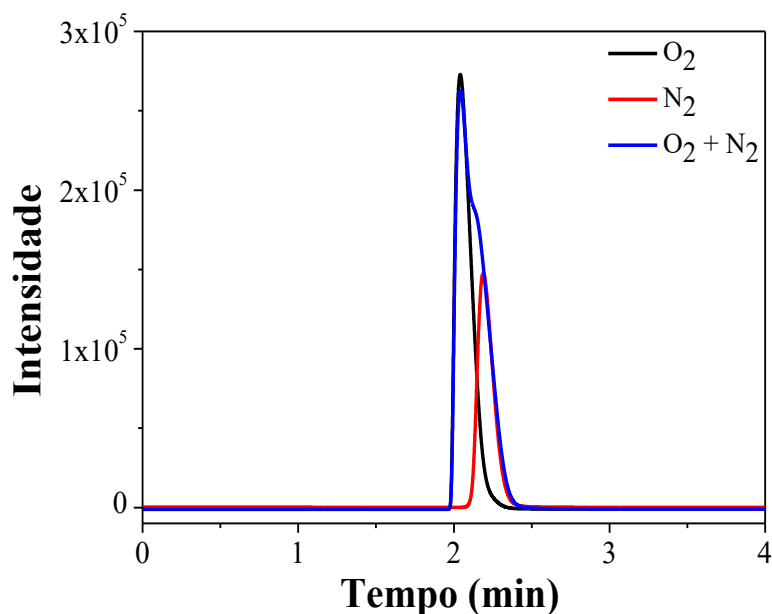
5.1 Otimização dos parâmetros de cromatografia gasosa

No desenvolvimento de um método analítico empregando CG é necessária a otimização de alguns parâmetros visando a melhor separação e análise, tais como: pressão, modo de injeção, razão *split*, temperatura da coluna e temperatura do injetor.

5.1.1 Modo de injeção e pressão

Utilizando as condições cromatográficas (Figura 22), foi observado que não é possível obter uma boa separação para os analitos O₂ e N₂, visto que há uma sobreposição entre os picos e uma baixa resolução. O estudo foi iniciado com a mistura de O₂ e N₂ pelo fato de possuírem tempos de retenção muito próximos e, possivelmente, ser um ponto crítico (Figura 22).

Figura 22. Cromatograma da mistura dos padrões de O₂ e N₂. Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT}= 250 °C; T_{forno}= 35 °C (isoterma); injeção de 1000 µL, *split* 1:1, Pressão 50 kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.

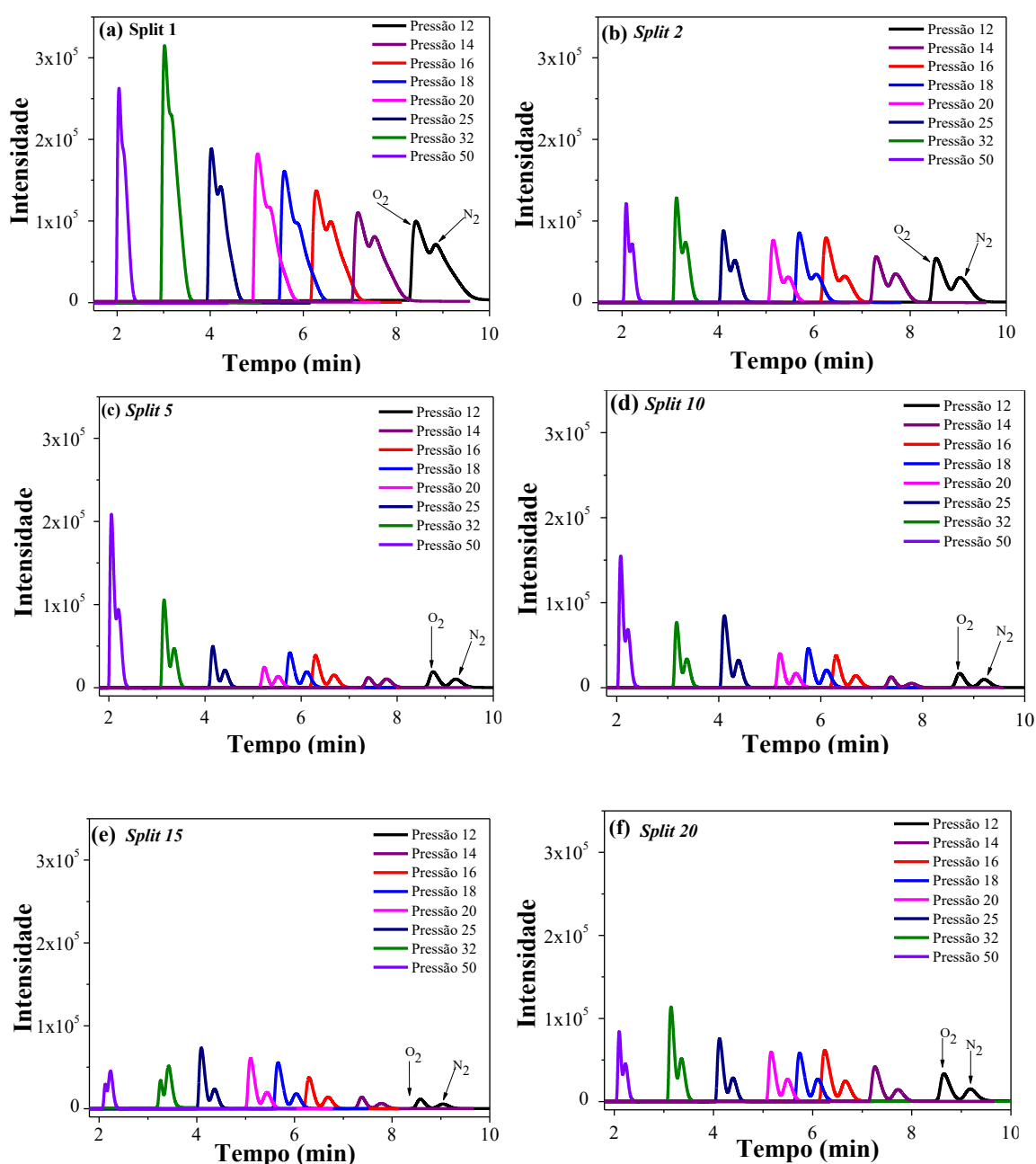


Diante disto, optou-se por testar diferentes valores de *split* em diferentes valores de pressão, visando melhorar a separação do O₂ e N₂. As seguintes pressões foram testadas: 12,

14, 16, 18, 20, 25, 32 e 50 kPa e, as seguintes razões para o *split* também foram testadas: 1:1; 1:2; 1:5; 1:10; 1:15 e 1:20 (Figura 23).

Para os *splits* 1:1 e 1:2 (Figuras 23a-b, respectivamente), houve uma sobreposição dos picos e uma baixa resolução entre eles, independente da pressão aplicada. Contudo, o aumento do *split* entre 1:5 e 1:20, proporcionou a separação deles quando pressões entre 12 e 20 kPa foram utilizadas (Figuras 23c-f, respectivamente).

Figura 23. Influência da proporção do *split* e da pressão no perfil cromatográfico da mistura de O₂ e N₂. Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT} = 250 °C; T_{forno}= 35 °C (isoterma), injeção de 1000 µL. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.



Para uma melhor análise comparativa, a separação real (R_s) dos picos para as diferentes proporções de *split* e pressão foi calculada a partir das Equações 1 e 2 (*seção 4.6.2*) e, os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de R_s calculados para os diferentes valores de pressão e proporções do *split*.

| Proporção do <i>split</i> | Pressão (kPa) | | | | | | | |
|------------------------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 25 | 32 | 50 |
| | R_s | | | | | | | |
| 1:1 | 0,65 | 0,63 | 0,62 | 0,60 | 0,56 | 0,57 | 0,46 | 0,42 |
| 1:2 | 0,91 | 0,82 | 0,88 | 0,86 | 0,87 | 0,79 | 0,69 | 0,67 |
| 1:5 | 1,06 | 0,97 | 1,07 | 1,03 | 0,97 | 0,91 | 0,89 | 0,75 |
| 1:10 | 1,05 | 1,07 | 1,05 | 1,03 | 1,01 | 0,98 | 0,83 | 0,74 |
| 1:15 | 1,12 | 1,12 | 1,18 | 1,07 | 1,07 | 0,98 | 0,76 | 0,71 |
| 1:20 | 1,10 | 1,09 | 1,04 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,89 | 0,77 |

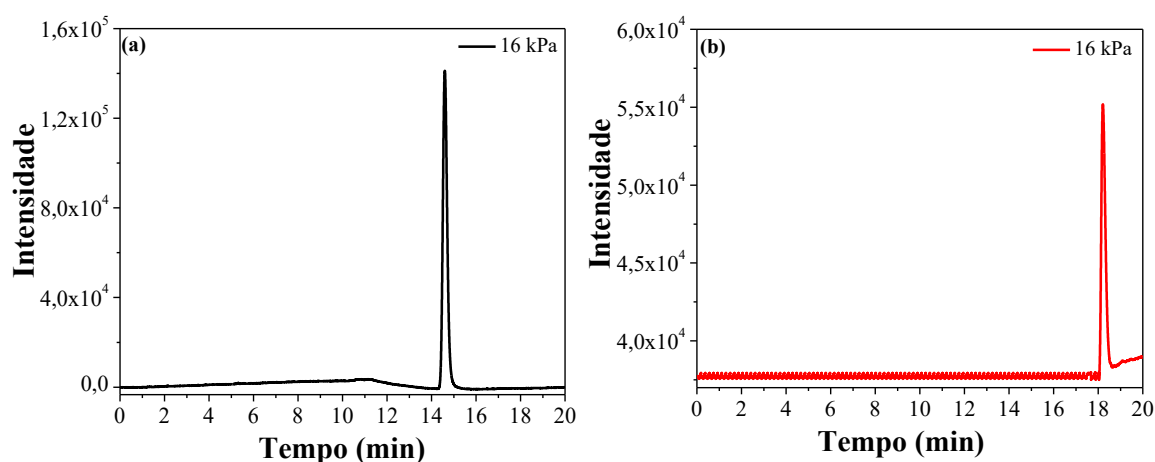
O maior valor de R_s (1,18) foi obtido para o *split* de 1:15 a uma pressão de 16 kPa. Quanto maior o valor de R_s , melhor é a resolução entre os picos, visto que para valores de R_s igual a 1, dois picos são considerados como razoavelmente separados, com apenas 2% de superposição (COLLINS, 2007).

Com base nesses resultados (Figura 23e), a razão do *split* de 1:15 e a pressão 16 kPa foi escolhida como a melhor condição cromatográfica. Além disso, é possível observar que nessa condição cromatográfica houve uma melhora significativa na detectabilidade, observada pela diferença das intensidades do sinal e área obtida para cada composto.

5.1.2 Temperatura do forno e rampa de aquecimento

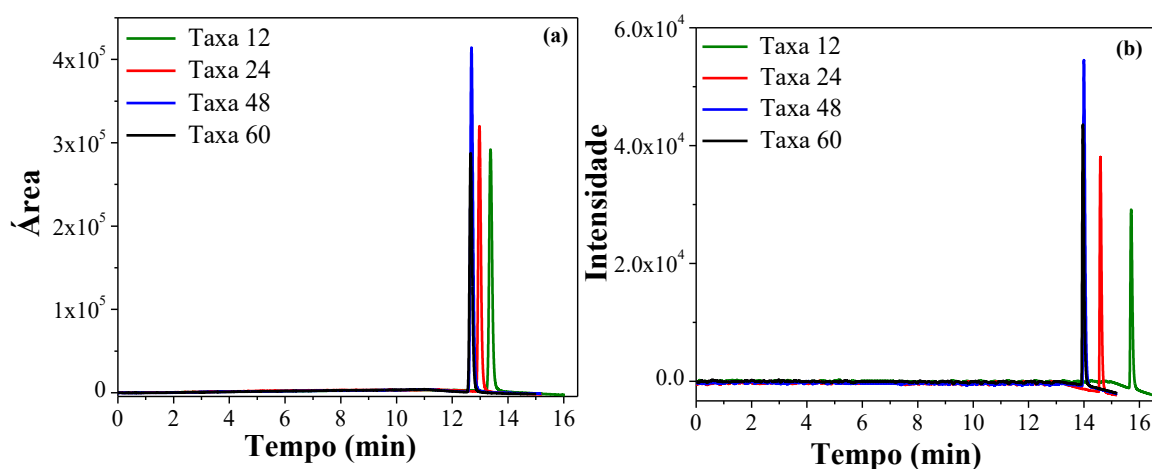
Com base nos resultados previamente estabelecidos na (*seção 5.1.1*) apresentados para os compostos O_2 e N_2 , foi feita a injeção de CO_2 e CH_4 na melhor condição cromatográfica. Foi observado que dentre eles, CH_4 e CO_2 demandaram elevado tempo de retenção 14,6 e 18,2 min, respectivamente, e picos alargados (Figura 24).

Figura 24. Cromatograma da mistura dos padrões de (a) CH₄ e (b) CO₂. Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT} = 250 °C; T_{forno}= 35°C (isoterma); injeção de 1000 µL, *split* 1:15 e P: 16 kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.



Visando reduzir os tempos de retenção obtidos para o CH₄ e CO₂ (Figura 24), assim como melhorar a resolução, separação e seletividade dos picos dos analitos, foram avaliadas quatro rampas de aquecimento: 12, 24, 48 e 60 °C min⁻¹, de 35 a 240 °C (Figura 25), todas elas aplicadas a partir de 10 min para não influenciar a separação do O₂ e N₂, conforme previamente estabelecida na seção 5.1.1.

Figura 25. Influência da variação da taxa de aquecimento do forno (°C min⁻¹) a partir de 10 min no perfil cromatográfico CG/DCT para (a) CO₂ e (b) CH₄. Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT} = 250 °C; T_{forno}= 35 °C isoterma durante os 10 primeiros minutos, seguido de rampa de aquecimento de (12, 24, 48 e 60 °C min⁻¹) até 240°C; injeção de 1000 µL, *split* 1:15 e P:16 kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.

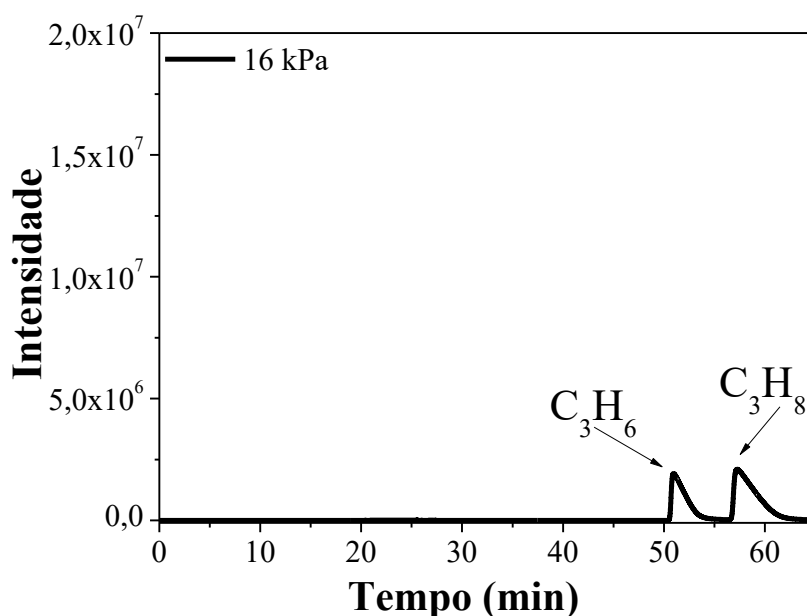


O aumento da taxa de aquecimento (12, 24, 48 e 60 °C min⁻¹) aplicada a partir de 10 min, reduziu o tempo de corrida para ambos os analitos CH₄ e CO₂ (Figura 25). Porém, observa-se que ao aplicar a taxa de 48 °C min⁻¹, ocasionou uma melhora na resolução dada pela obtenção de picos mais estreitos. Nessa condição, o tempo de retenção foi reduzido de 14,6 min para 12,7 min para CH₄ e de 18,2 min para 14,1 min para o CO₂ (Figura 25). Porém, ao aplicar a taxa de 60 °C min⁻¹, o tempo de retenção foi mantido constante. Além disso, pode ser observado que houve uma redução do sinal do analito, ou seja, houve uma redução na sensibilidade dos analitos (CO₂ e CH₄) em análise. Diante disto, o valor escolhido como a melhor taxa de aquecimento foi de 48 °C min⁻¹.

5.1.3 Programação da pressão

Uma vez estabelecida a melhor condição cromatográfica para os compostos O₂, N₂, CO₂ e CH₄ (seções 5.1.1 e 5.1.2), os hidrocarbonetos C₃H₈ e C₃H₆ foram submetidos as mesmas condições cromatográficas (Figura 26). Foi observado que para os hidrocarbonetos C₃H₈ e C₃H₆, o tempo de retenção foi elevado (51,0 min e 57,3 min, respectivamente), e, que seus respectivos picos ficaram alargados (Figura 26).

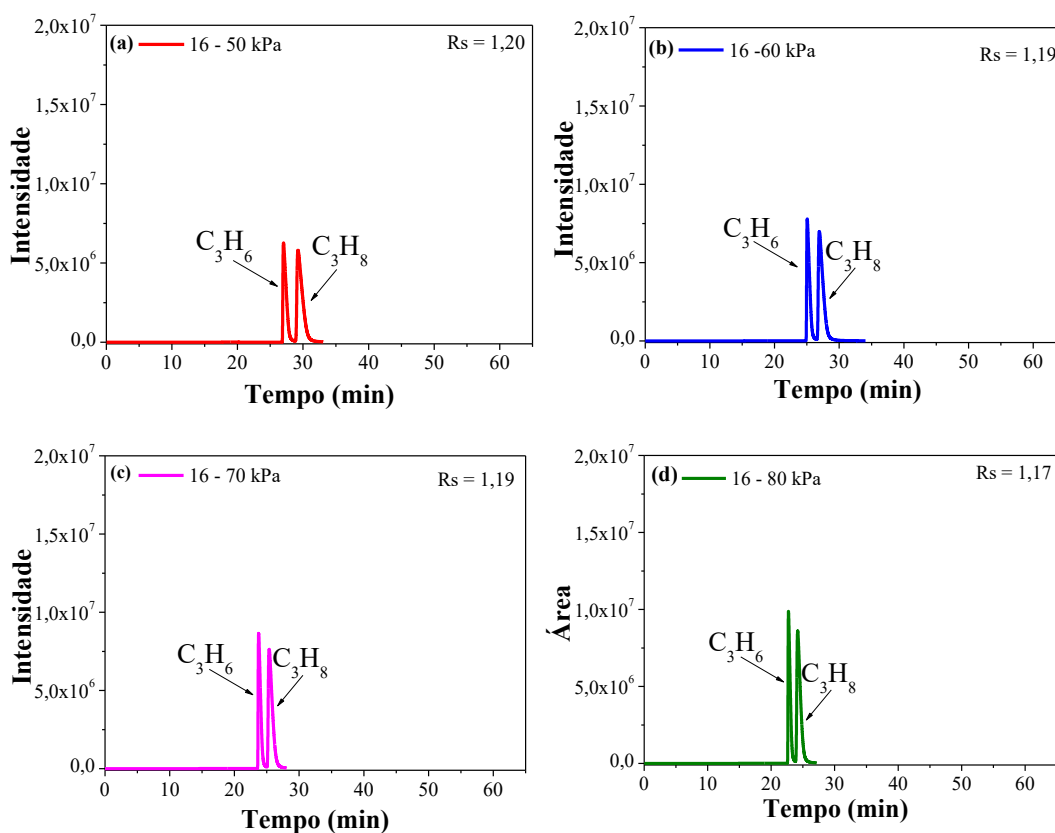
Figura 26. Cromatograma da mistura de padrões (C₃H₈ e C₃H₆). Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT} = 250 °C; T_{forno}= 35 °C isoterma durante os 10 primeiros minutos, seguido de rampa de aquecimento de 48 °C min⁻¹ até 240°C; injeção de 1000 µL, *split* 1:15 e P:16 kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.

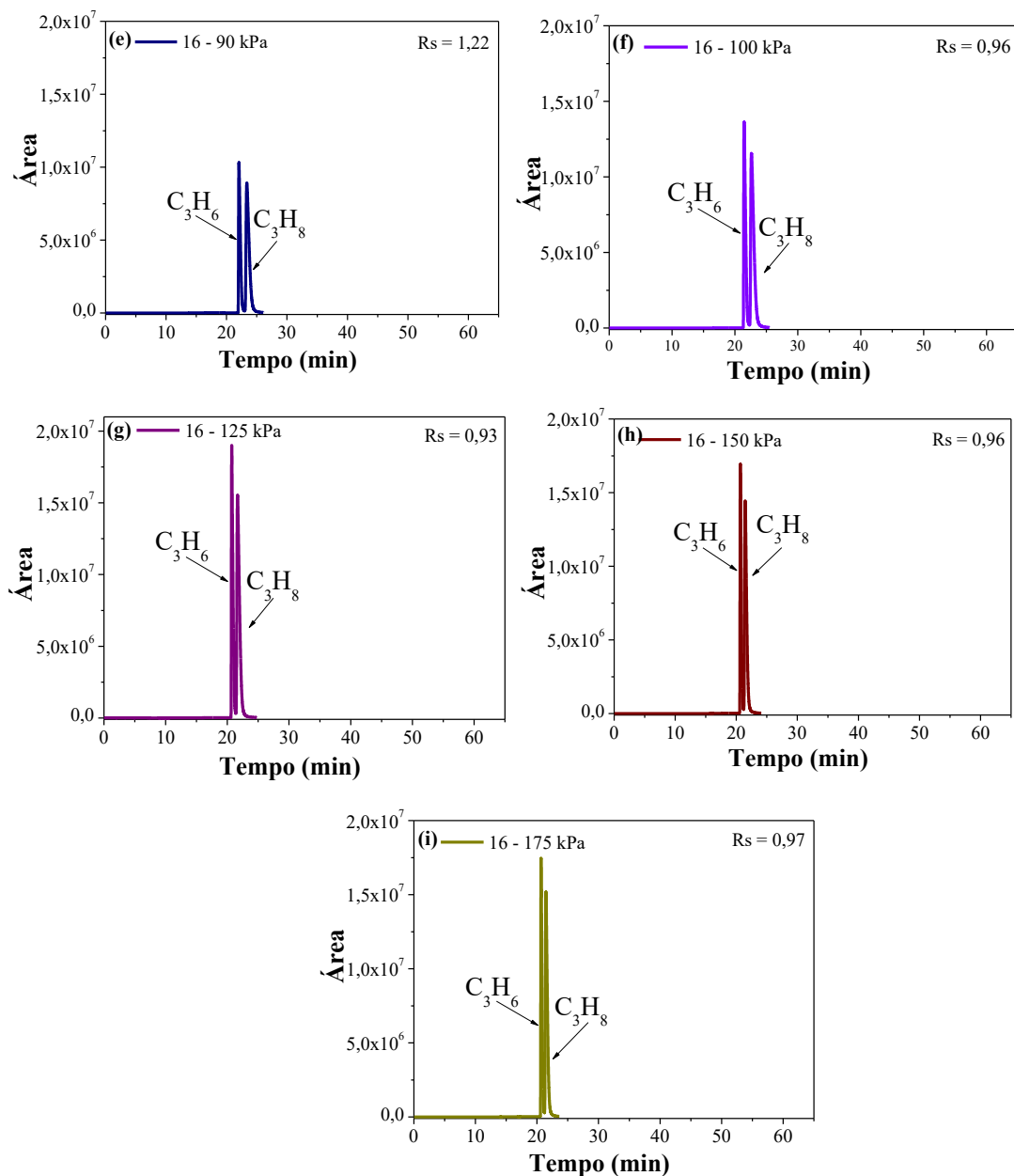


Neste contexto, os hidrocarbonetos C_3H_8 e C_3H_6 foram submetidos a diferentes faixas de pressões (entre 16-175 kPa). Primeiramente, a pressão foi mantida a 16 kPa por 10 min (condição previamente estabelecida na *seção 5.1.1*), conseqüentemente foi aplicada uma taxa de 12 kPa min^{-1} até as pressões finais (50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150 e 175 kPa min^{-1}), respectivamente.

Foi feito o estudo de diferentes rampas de pressão a fim de reduzir o tempo de retenção, melhorar a resolução, separação e a seletividade dos picos (Figura 27).

Figura 27. Influência da faixa de pressão (kPa min^{-1}) a partir de 10 min: (a) 16-50; (b) 16-60; (c) 16-70; (d) 16-80; (e) 16-90; (f) 16-100; (g) 16-125; (h) 16-150 e (i) 16-175 kPa min^{-1} a uma taxa de variação fixa de 12 kPa min^{-1} no perfil cromatográfico de propano (C_3H_8) e propeno (C_3H_6). Condições cromatográficas: $T_{inj} = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{det\ DIC} = 250\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{det\ DCT} = 250\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{forno} = 35\text{ }^\circ\text{C}$ (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a $48\text{ }^\circ\text{C}$) até $240\text{ }^\circ\text{C}$; injeção de $1000\text{ }\mu\text{L}$, *split* 1:15 e $P_{inicial}$: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa. Gás de arraste: Hélio $12,9\text{ mL }min^{-1}$.





A variação da pressão nas rampas entre 16-50 e 16-90 kPa reduziu significativamente o tempo de retenção, e proporcionou um ganho na resolução, separação (Figuras 27a,e) e seletividade dos picos (Tabela 13). Contudo, para as faixas de pressão entre 16-90 a 16-175 kPa (Figuras 27f,i), não houve um ganho significativo no tempo de retenção do C₃H₈ e C₃H₆, assim como na resolução dos picos. Além disso, a rampa de pressão de 16-90 kPa foi a que resultou em maior valor de Rs (1,22) (Tabela 13), sendo escolhida como a melhor. Nessa condição, o tempo de retenção foi reduzido de 51,0 min para 21,8 min para C₃H₆ e de 57,3 min para 23,1 min para o C₃H₈ (Tabela 12).

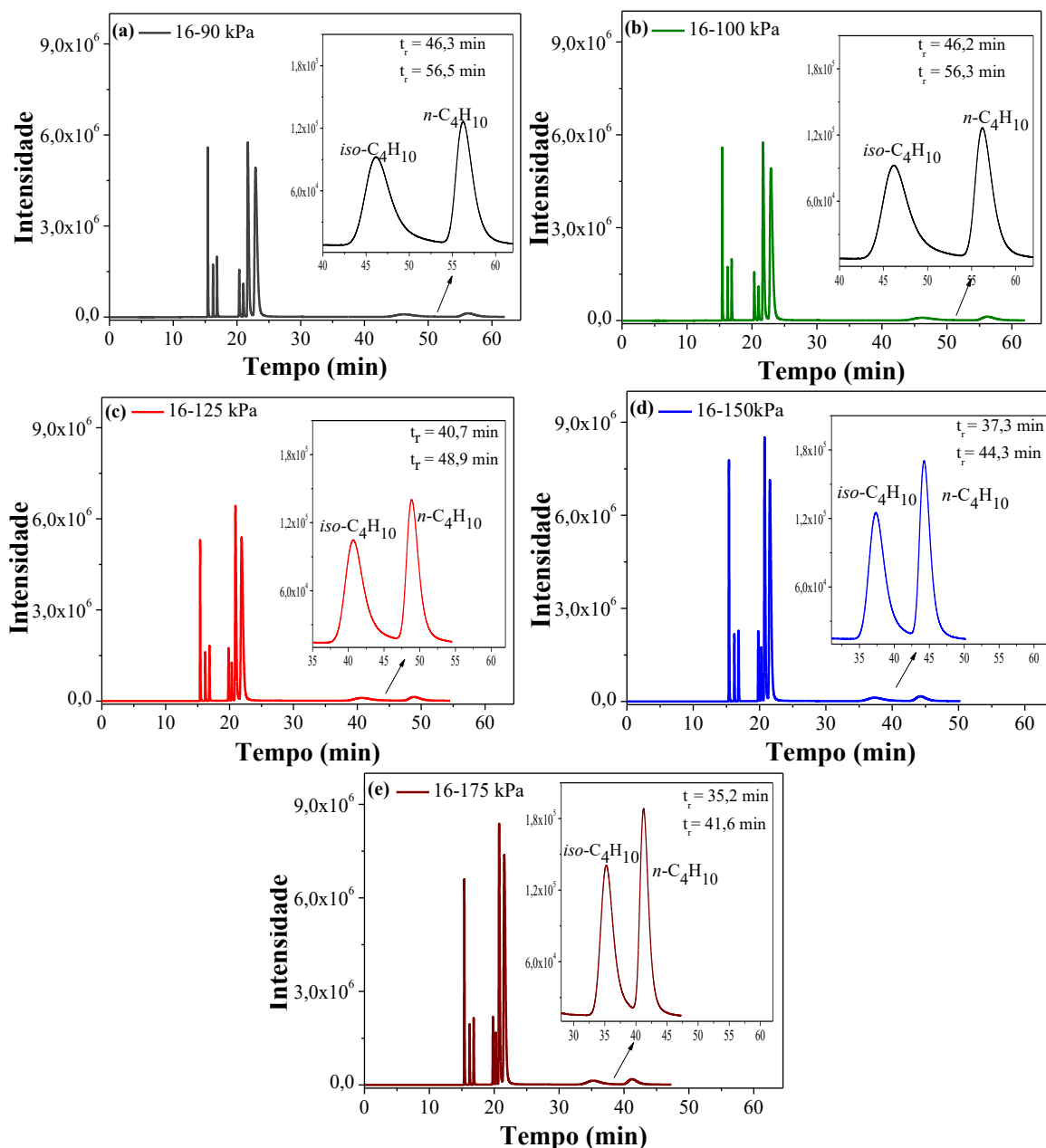
Tabela 13. Valores de Rs obtidos para as diferentes rampas de pressão considerando os compostos propano (C₃H₈) e propeno (C₃H₆).

| Rampa de pressão (kPa) | Rs | Tempo de retenção (min) | |
|------------------------|------|--|--|
| | | Propeno (C ₃ H ₆) | Propano (C ₃ H ₈) |
| 16 cte | 1,53 | 51,0 | 57,2 |
| 16-50 | 1,20 | 27,0 | 29,2 |
| 16-60 | 1,19 | 25,0 | 26,9 |
| 16-70 | 1,19 | 23,8 | 25,4 |
| 16-80 | 1,17 | 22,7 | 24,2 |
| 16-90 | 1,22 | 22,1 | 23,3 |
| 16-100 | 0,96 | 21,5 | 22,5 |
| 16-125 | 0,93 | 20,7 | 21,7 |
| 16-150 | 0,96 | 20,6 | 21,4 |
| 16-175 | 0,97 | 20,6 | 21,4 |

Uma vez estabelecida a melhor rampa de pressão (16-90 kPa) para a separação do C₃H₈ e C₃H₆ (Figura 27e), a metodologia foi aplicada para uma amostra contendo uma mistura com outros hidrocarbonetos (etino, eteno, etano, propadieno, propino, propeno, propano, *iso*-butano e *n*-butano) (Figura 28).

Para os compostos *n*-butano e *iso*-butano houve um alargamento dos picos (Figura 28a). Esses resultados mostram que a rampa de pressão previamente estabelecida (16-90 kPa), não é ideal para a separação e quantificação destes compostos. Portanto, foi feito um novo estudo comparando a rampa de pressão entre 16-90 com outras rampas de pressão entre 16-175 kPa (Figuras 28 b-d).

Figura 28. Influência da pressão: (a) 16-90; (b) 16-100; (c) 16-125; (d) 16-150 e (e) 16-175 a uma taxa de 12 kPa min^{-1} no perfil cromatográfico CG/DCT da mistura de etino, eteno, etano, propadieno, propino, propeno, propano, *iso*-butano e *n*-butano. Condições cromatográficas: $T_{inj} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{det \text{ DIC}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{det \text{ DCT}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{forno} = 35^\circ\text{C}$ (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a $48 \text{ }^\circ\text{C}$) até $240 \text{ }^\circ\text{C}$; injeção de $1000 \text{ } \mu\text{L}$, *split* 1:15 e $P_{inicial}$: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa.



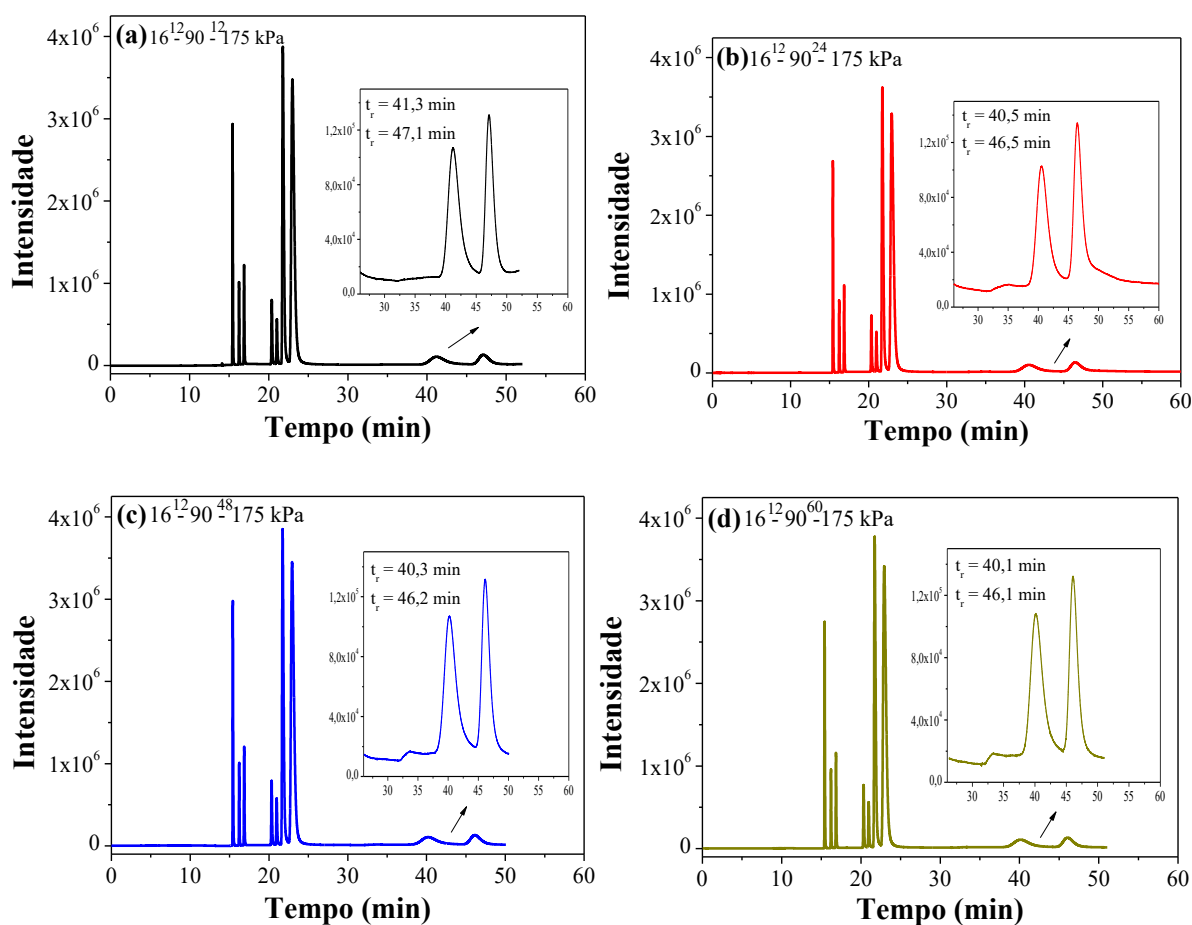
O aumento da rampa de pressão (Figura 28), proporcionou uma redução nos tempos de retenção do *iso*-butano e *n*-butano e, no estreitamento dos picos. Como consequência,

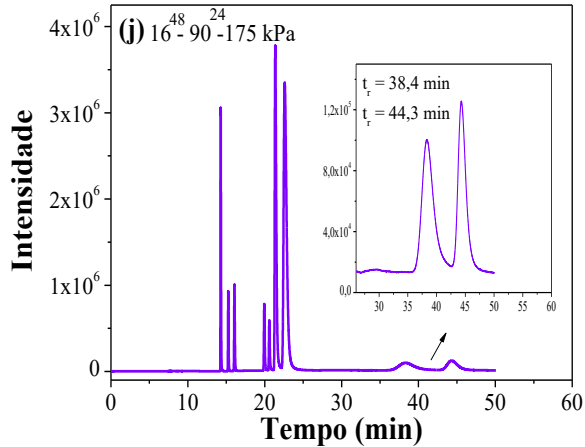
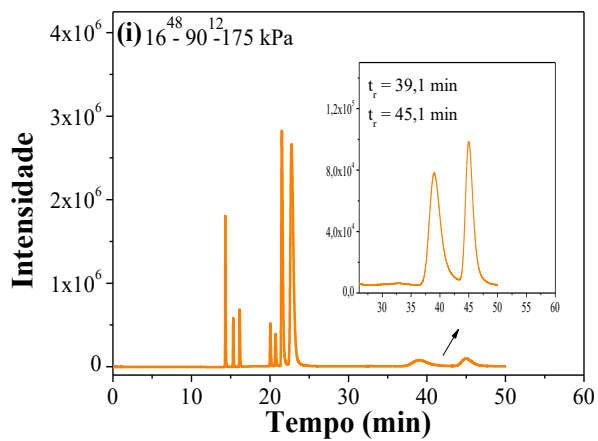
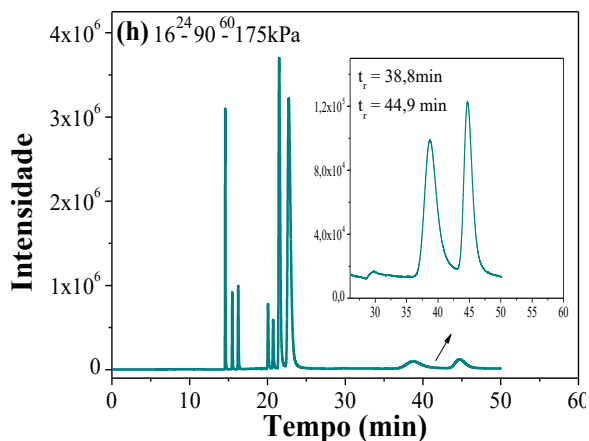
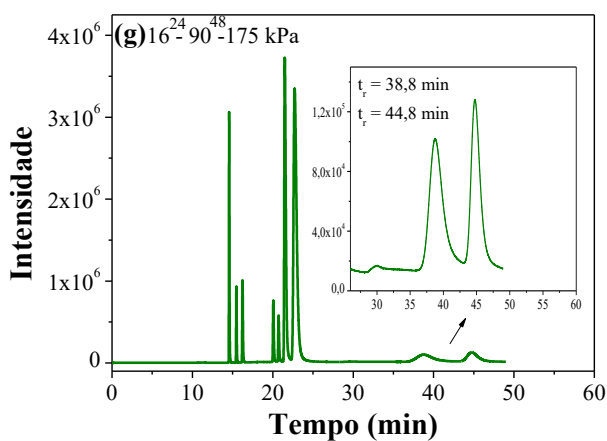
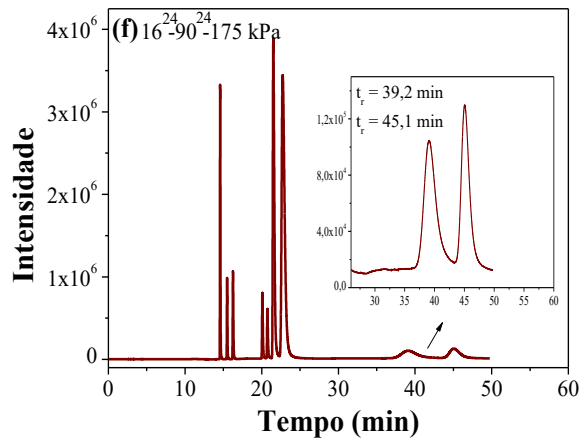
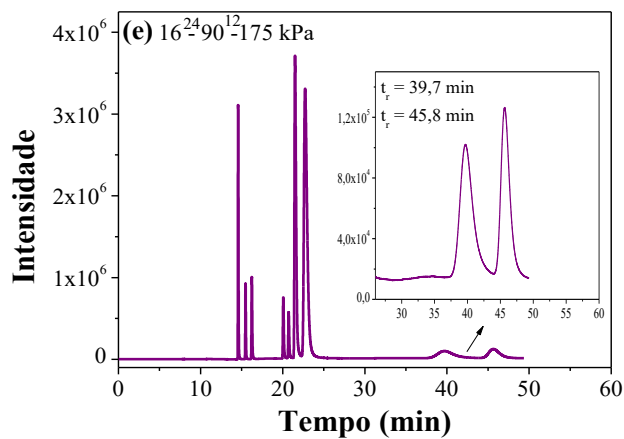
melhorou a resolução dos picos. Contudo, os analitos *iso*-butano e *n*-butano apresentaram os picos mais largos, onde foi preciso realizar uma aproximação através do zoom para uma melhor visualização dos analitos nos cromatogramas (Figura 28). Contudo, o aumento da faixa de pressão piorou a resolução dos picos dos hidrocarbonetos (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 e C_3H_8).

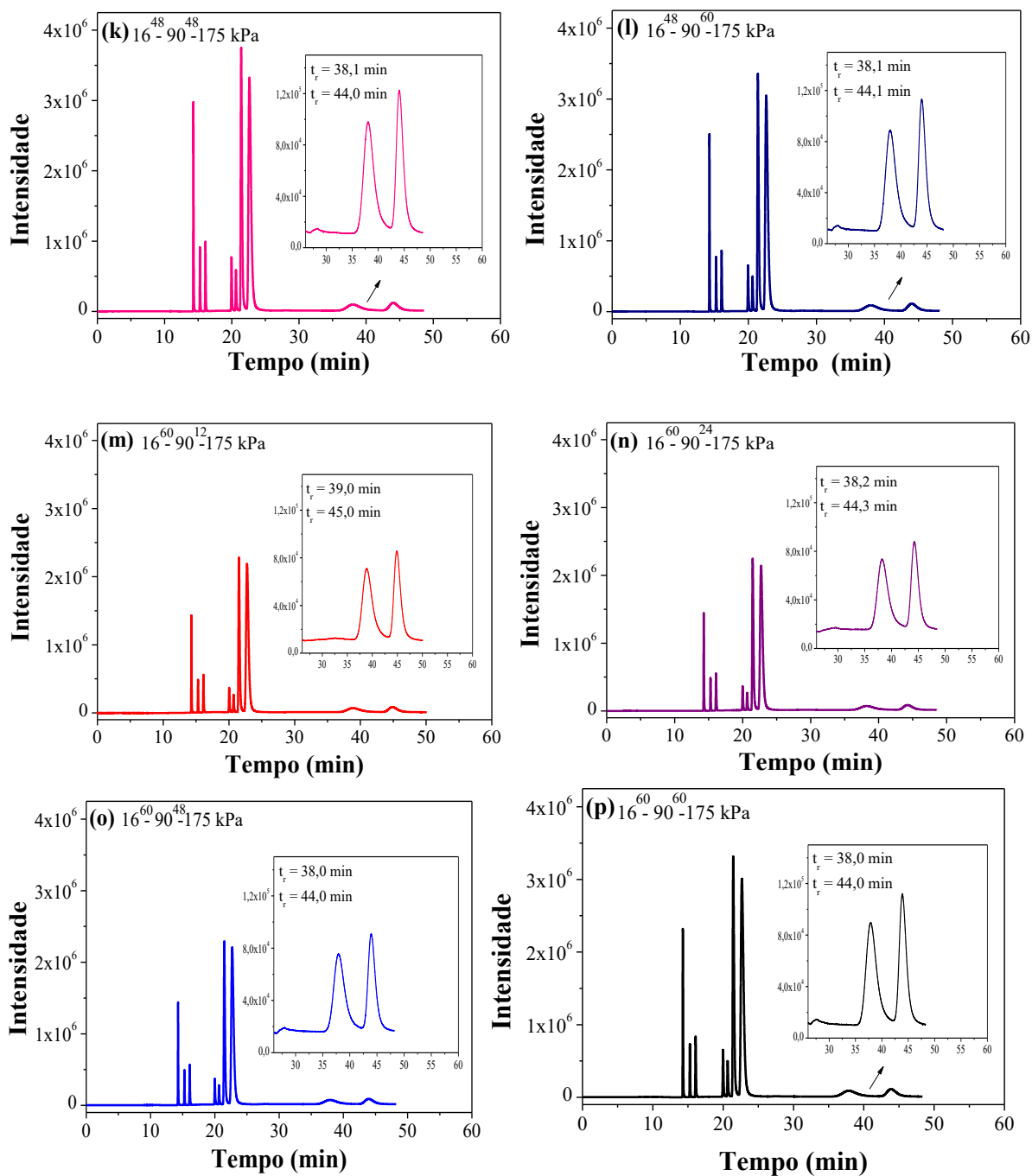
Neste contexto, foi estabelecido uma pressão inicial de 16 kPa durante os 10 primeiros minutos, seguida de uma taxa de 12 kPa min⁻¹ até 90 kPa, permanecendo a esta pressão por 10 min, a fim de separar os hidrocarbonetos (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), C_3H_6 e C_3H_8). Na sequência, foi aplicada uma nova rampa de 90-175 kPa a uma taxa também de 12 kPa min⁻¹ para os analitos *n*- C_4H_{10} e *iso*- C_4H_{10} , com o intuito de obter uma melhor separação e quantificação dos mesmos.

Visando uma melhora na resolução dos picos ou no tempo de retenção (Figura 28), foram testadas diferentes taxas de pressão (12, 24, 48 e 60 kPa min⁻¹), com o intuito de obter dentro do menor tempo possível, a melhor separação dos compostos (Figuras 29a-p). O aumento da rampa de pressão não proporcionou uma redução no tempo de retenção dos compostos analisados (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 , *n*- C_4H_{10} e *iso*- C_4H_{10}), (Figuras 29a-p) e, nem mesmo melhorou a resolução dos picos, pois esta se manteve constante. Portanto, a taxa de pressão foi mantida em 12 kPa min⁻¹.

Figura 29. Influência da taxa de pressão (kPa min^{-1}) empregando uma rampa de pressão de 16-90-175 kPa: (a) 12-12; (b) 12-24; (c) 12-48; (d) 12-60; (e) 24-12; (f) 24-24; (g) 24-48; (h) 24-60; (i) 48-12; (j) 48-24; (k) 48-48; (l) 48-60; (m) 60-12; (n) 60-24; (o) 60-48; (p) 60-60 no perfil cromatográfico da mistura de etino, eteno, etano, propadieno, propino, propeno, propano, *iso*-butano e *n*-butano. Condições cromatográficas: $T_{\text{inj}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{det DIC}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{det DCT}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{formo}} = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a $48\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $240\text{ }^{\circ}\text{C}$; injeção de $1000\text{ }\mu\text{L}$, *split* 1:15 e $P_{\text{inicial}} = 16\text{ kPa}$ (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90kPa e por fim outra rampa de 90-175kPa. Gás de arraste: Hélio $12,9\text{ mL min}^{-1}$.







5.2 Identificação dos compostos da mistura de etano, eteno, propadieno, propino, *iso*-butano e *n*-butano

Inicialmente foram injetados no CG/DIC/DCT alguns gases padrões de forma isolada (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_3H_6 e C_3H_8), nas condições estabelecidas na seção 5.3. Diante disto, foi possível obter um cromatograma para cada composto em análise.

Sucessivamente, foi obtido um cilindro com uma mistura de gases sendo eles: C_2H_4 (eteno), C_2H_6 (etano), C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), $n-C_4H_{10}$ (*n*-butano) e *iso*- C_4H_{10}

(*iso*-butano). Neste contexto, não foi possível identifica-lós de uma forma direta utilizando o CG/DCT/DIC, como feito com os demais gases (H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₃H₆ e C₃H₈), uma vez que não se tinha os padrões isolados de cada componente da mistura.

Diante disto, foram injetados 1000 µL da mistura de eteno, etano, propino, propadieno, *iso*-butano e *n*-butano em um cromatografo a gás acoplado a um espectrômetro de massas.

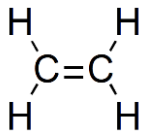
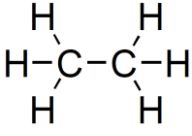
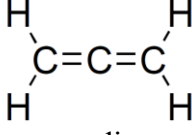
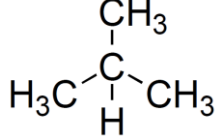
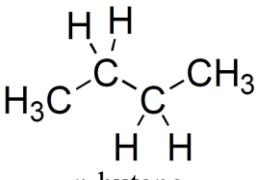
Através do software Agilent Mass Workstation Qualitative Analysis Unknowns Analysis (versão 10.0-2016-2018), o cromatograma, bem como os espectros de massas de cada composto da mistura foram analisados.

A identificação dos compostos foi realizada através:

- ✓ avaliação da intensidade relativa dos isótopos dos íons moleculares;
- ✓ padrão de fragmentação;
- ✓ comparação com a literatura.

Os compostos observados no cromatograma da Figura 29a com tempo de retenção de 13,9; 14,4; 16,9; 17,3; 32,3 e 37,1 min, foram identificados como sendo eteno, etano, propadieno, propino, *iso*-butano e *n*-butano, respectivamente. A Tabela 14 resume os dados obtidos na análise dos compostos por CG-EM.

Tabela 14. Dados da análise dos analitos por CG-EM.

| T_R (min) | Composto | Fórmula Molecular | Íon molecular [M+•] (<i>m/z</i>) | Fragmentações (<i>m/z</i>) |
|--------------------------------------|---|--------------------------------|---|---|
| 13,9 |  eteno | C ₂ H ₄ | 28 | 28 (100), 27, 26, 25, 24 |
| 14,4 |  etano | C ₂ H ₆ | 30 | 30, 29, 28 (100), 27, 26, 25, 24 |
| 16,9 |  propadieno | C ₃ H ₄ | 40 | 40 (100), 39, 38, 37, 36, 33, 32, 31, 29, 27, 28, 25, 24 |
| 17,3 | H-C≡C-CH ₃ propino | C ₃ H ₄ | 40 | 40 (100), 39, 38, 37, 36, 34, 33, 32, 31, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24 |
| 32,3 |  <i>iso</i> -butano | C ₄ H ₁₀ | 58 | 58, 57, 45, 44, 43 (100), 42, 41, 40, 39, 38, 37, 36, 29, 28, 27, 26 |
| 37,1 |  <i>n</i> -butano | C ₄ H ₁₀ | 58 | 58, 57, 45, 44, 43 (100), 42, 41, 40, 39, 38, 37, 36, 29, 28, 27, 26 |

T_R: tempo de retenção

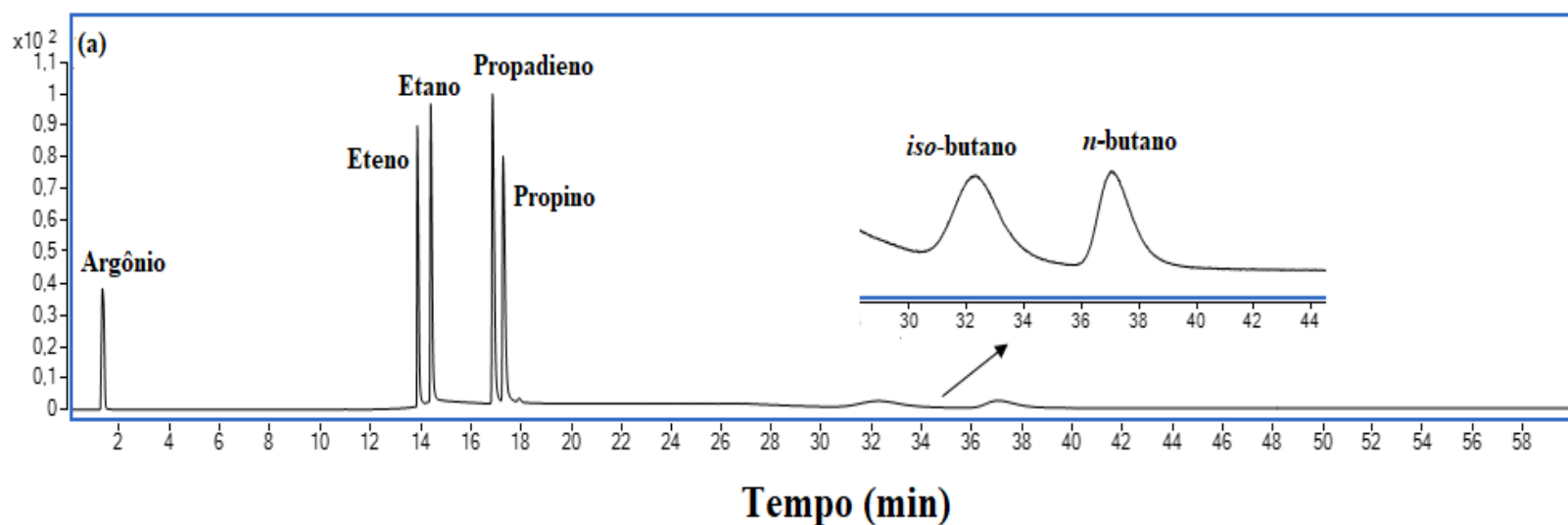
Os espectros de massas (Figuras 30b e c) correspondem ao eteno e etano, respectivamente. Ambos espectros apresentam *m/z* 28 como pico base (100% de intensidade relativa). Observando os fragmentos de ambos espectros, verifica-se similaridade entre eles, dificultando a identificação. Somado a isso, uma análise da intensidade relativa do pico de íon molecular M e M+1 (isótopo de M) para ambos os compostos foi feita. No caso do eteno, a abundância relativa teórica para o isótopo M+1 seria de 2,23%, e a obtida pelo espectro em 13,9 min foi de 2,34% (Figura 30b), as quais se aproximam, considerando a baixa resolução

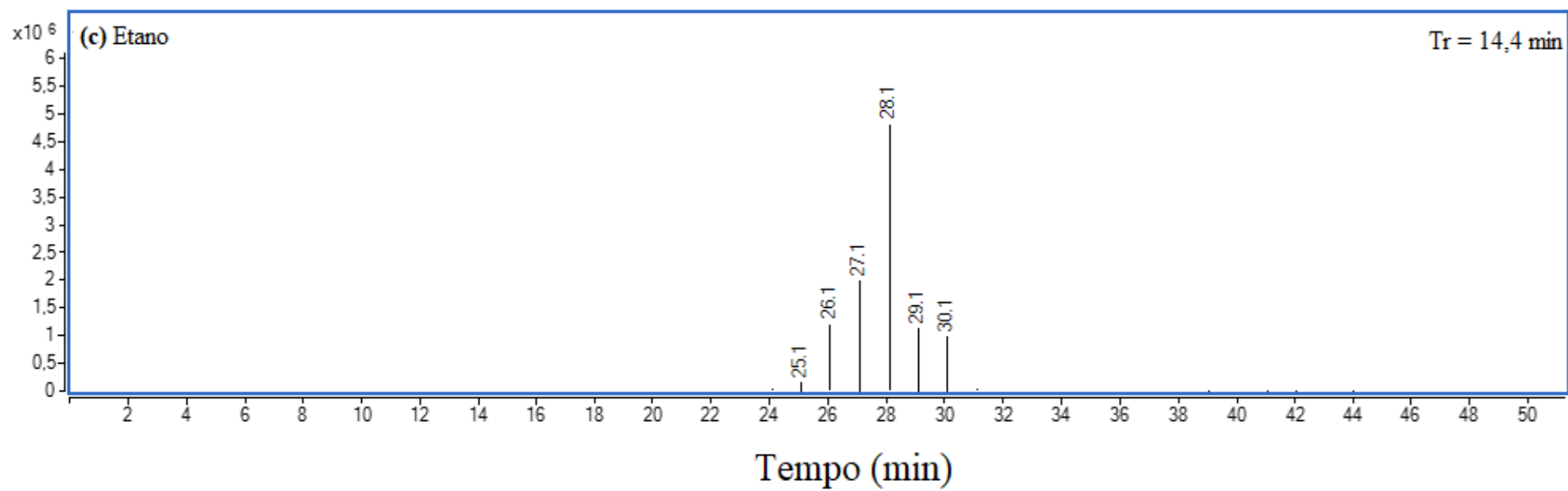
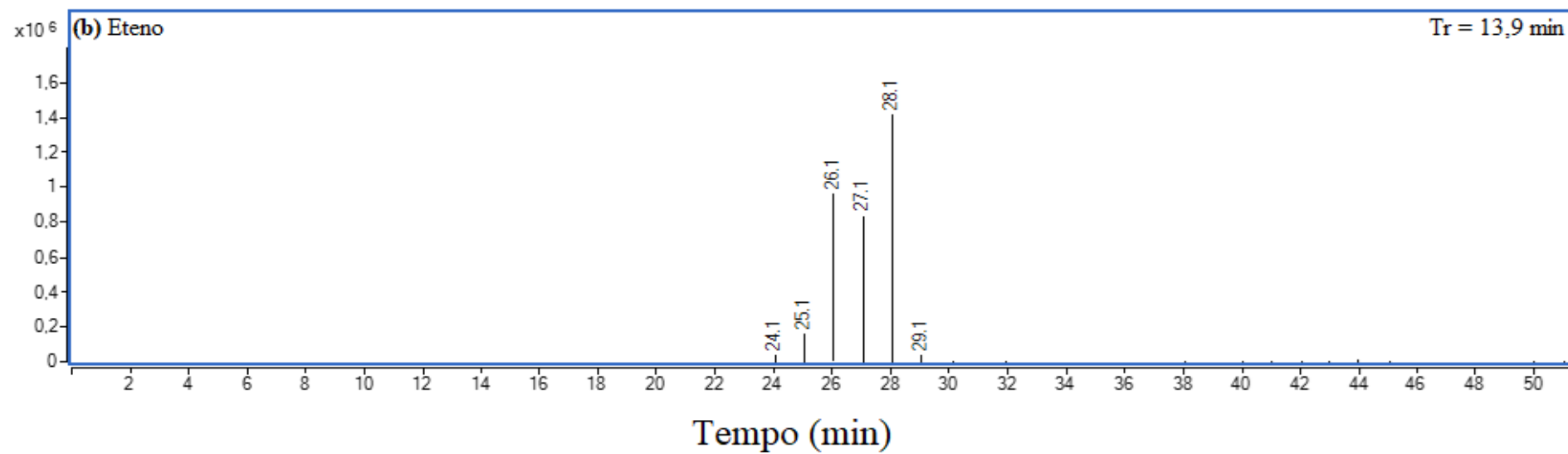
do equipamento. Já para o etano, a abundância relativa teórica para M+1 foi de 2,26% enquanto que a obtida pelo espectro em 14,4 min foi de 2,41% (Figura 30c). Uma outra simulação também foi feita para confirmação: se por acaso o espectro do eteno fosse em 14,4 min e do etano em 13,9 min, qual seria a abundância relativa para M+1. Neste caso o resultado seria 23,3% para o eteno e 37,1% para o etano, ou seja, muito além do valor teórico (Figura 29 b-c). Além de todas essas análises, o eteno por ser um composto insaturado, é para apresentar um sinal do íon molecular mais intenso. Isso corrobora com o pico do íon molecular $[M+\bullet]$ como pico base. Por outro lado, isso não é observado para o etano, onde $M+\bullet$ é pouco intenso, o que é característico de alcanos. Além disso, pode ser observado a presença do sinal de m/z 30 (Figura 30 c), referente ao íon molecular do etano, o qual não no espectro da Figura 30 b.

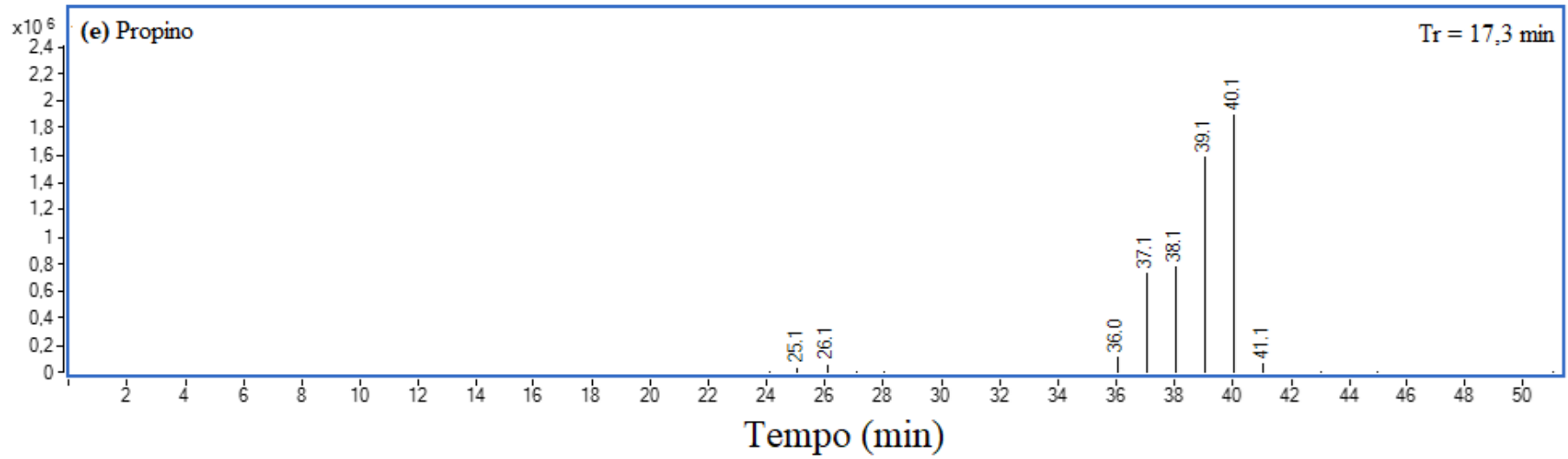
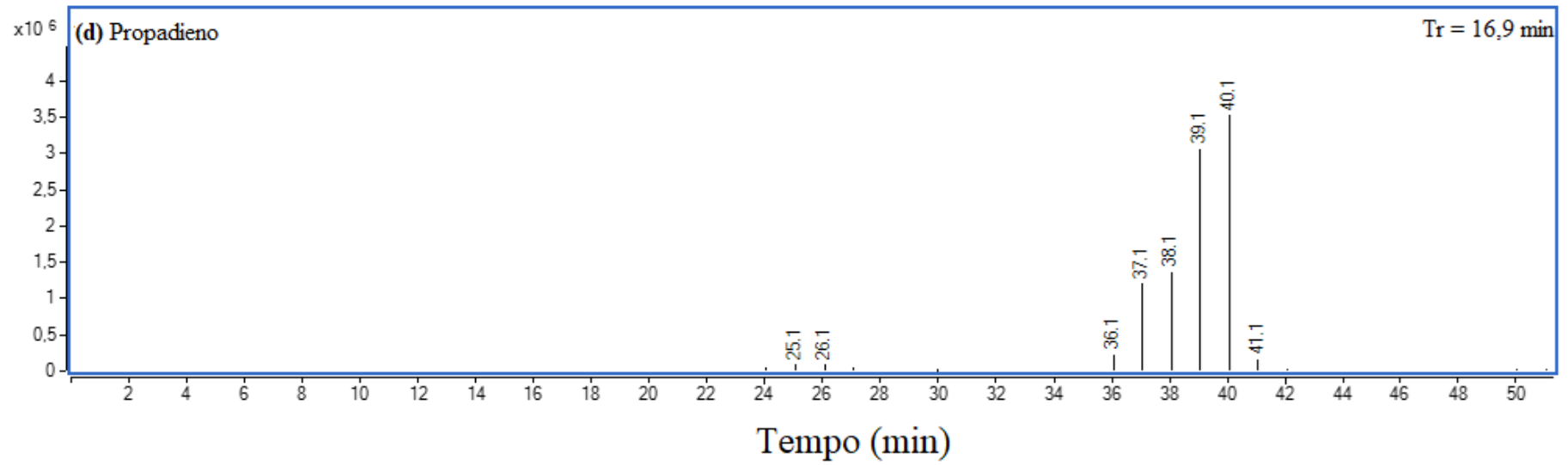
Os espectros do propadieno (Figura 30d) e propino (Figuras 30e) são iguais pelo fato de serem compostos isoméricos. Em ambos espectros, pode ser observado que o pico de m/z 40 é o pico base (100% de intensidade relativa) e, refere-se ao pico do íon molecular $[M+\bullet]$. Considerando a análise da abundância relativa, não foi possível fazer a identificação dos compostos. O mesmo ocorre em termos da fragmentação, a qual é igual e impede a identificação. Assim, a identificação dos compostos foi feita com base no trabalho de HOPKINS et al. (2011), os quais observaram que o propadieno apresentou menor tempo de retenção quando comparado ao propino utilizando uma coluna similar ao do nosso trabalho. Assim, a mesma sequência de eluição dos compostos ocorrerá no presente trabalho, propadieno seguido do propino.

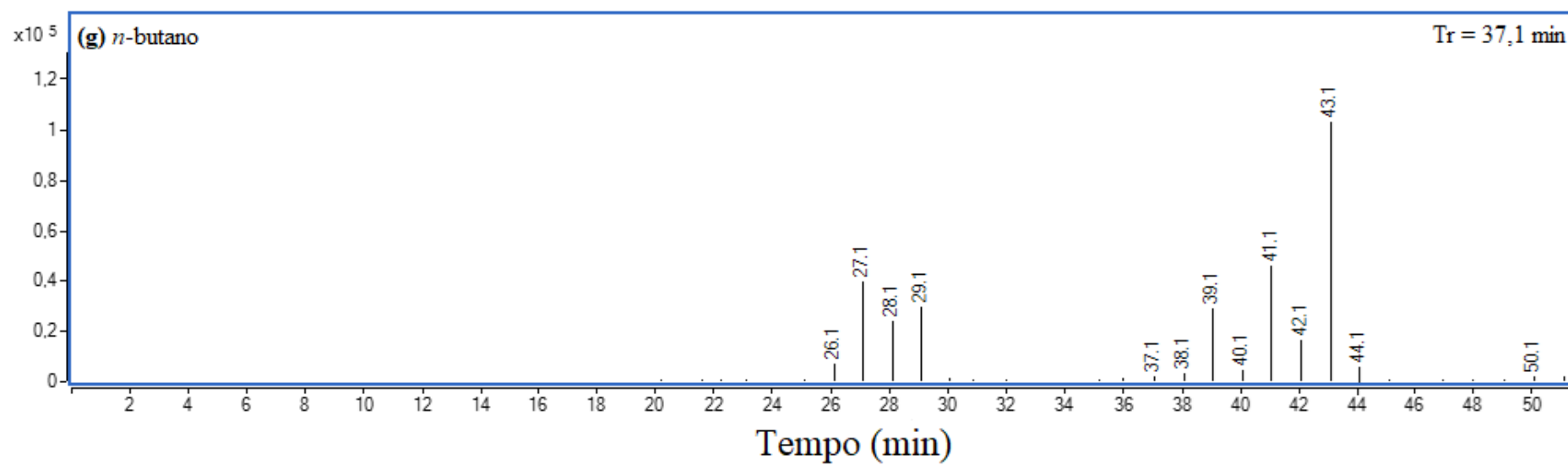
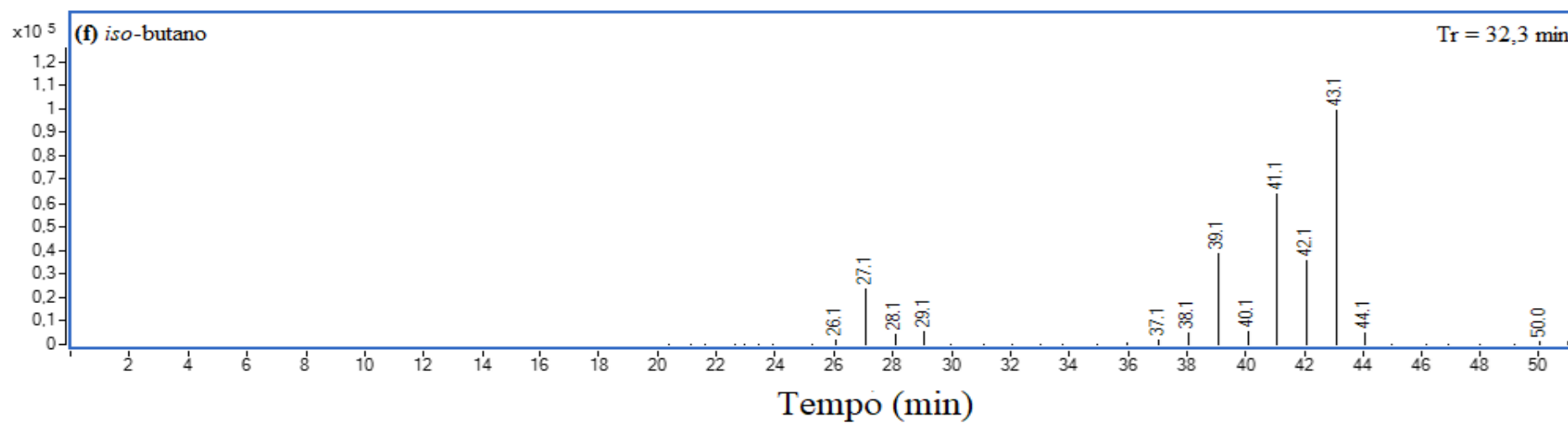
As Figuras 30f e g correspondem respectivamente aos espectros do *iso*-butano e *n*-butano, compostos isoméricos. Assim, o perfil obtido foi semelhante ao descrito para o propadieno e propino. Em ambos os espectros foi obtido um pico base de m/z 43 (100% de intensidade relativa). Contudo, pelo fato de serem compostos com ligações saturadas, o pico do íon molecular $[M+\bullet]$, para ambos os compostos aparece pouco intenso (m/z 58), limitando a identificação por essa análise. Observando os fragmentos de ambos espectros, verifica-se também imensa similaridade entre eles, impossibilitando a identificação pela fragmentação. Com base no trabalho de BAI et al., (2015), o *iso*-butano apresentou um menor tempo de retenção em relação ao *n*-butano, utilizando uma coluna similar à do nosso trabalho. Assim, foi sugerida a mesma ordem de eluição neste trabalho.

Figura 30. (a) Cromatograma obtido pelo CG-EM para a mistura de etano, eteno, propino, propadieno, *iso*-butano e *n*-butano; espectros de massas do (b) eteno (13,9 min), (c) etano (14,4 min), (d) propadieno (16,9 min), (e) propino (17,3 min), (f) *iso*-butano (32,3 min) e (g) *n*-butano (37,1 min). Condições cromatográficas: $T_{inj}= 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{det\ DIC}= 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{det\ DCT}= 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{forno}= 35^{\circ}\text{C}$ (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a $48\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $240\text{ }^{\circ}\text{C}$; injeção $100\text{ }\mu\text{L}$, *split* 1:15 e $P_{inicial}$: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90kPa e por fim outra rampa de 90-175kPa. Gás de arraste: Hélio $12,9\text{ mL min}^{-1}$.







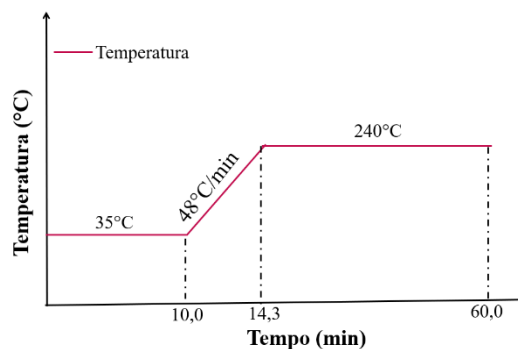


5.3 Condições cromatográficas otimizadas

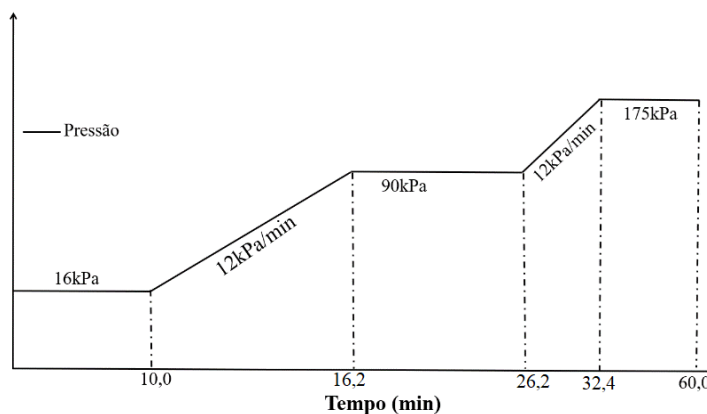
A Tabela 15, assim como a Figura 31 apresentam as melhores condições cromatográficas estabelecidas para o método CG/DIC/DCT, com o auxílio de uma coluna carboxen 1010 PLOT.

Tabela 15. Condições cromatográficas otimizadas para o método CG/DIC/DCT utilizando uma coluna Carboxen 1010 PLOT.

| Parâmetros | Condições otimizadas |
|------------------------------|----------------------|
| Temperatura do detector (°C) | 250 |
| Temperatura do injetor (°C) | 200 |
| Modo de injeção | <i>split</i> |
| Razão do <i>split</i> | 1:15 |
| Gás de arraste | He |
| Modo do controle do fluxo | Velocidade linear |
| Tempo de análise (min) | 50 |
| Temperatura do forno (°C) | |

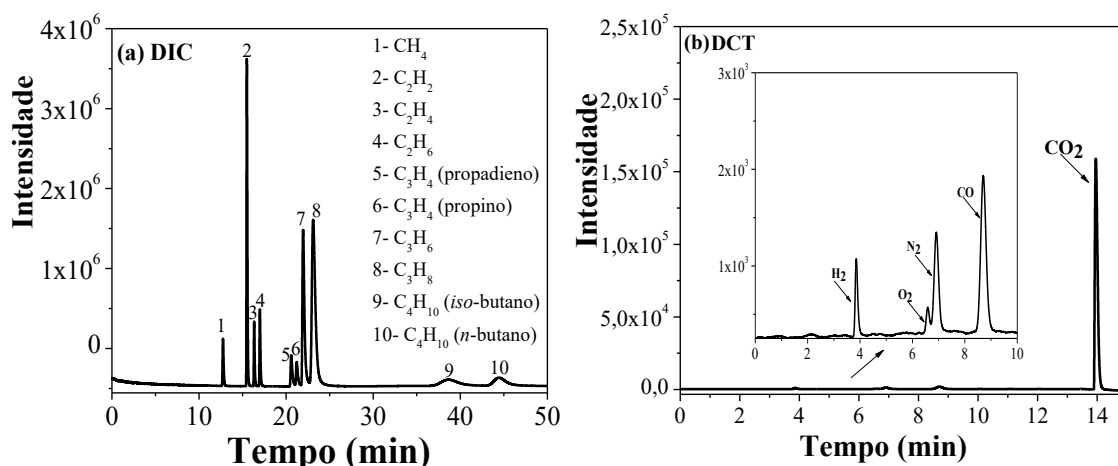


Pressão (kPa)



Uma vez estabelecidas as melhores condições cromatográficas, foi preparada uma mistura com todos os analitos em questão (O_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), *iso*- C_4H_{10} e *n*- C_4H_{10} e, injetado no CG/DCT/DIC.

Figura 31. Cromatograma referente a mistura de padrões (O_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propadieno), C_3H_6 , C_3H_8 , *n*- C_4H_{10} e *iso*- C_4H_{10}). (a) DIC, (b) DCT. Condições cromatográficas: T_{inj} = 200 °C; $T_{det DIC}$ = 250 °C; $T_{det DCT}$ = 250 °C; T_{forno} = 35°C (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48 °C) até 240 °C; injeção de 1000 μ L, *split* 1:15 e $P_{inicial}$: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90kPa e por fim outra rampa de 90-175kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min^{-1} .



Através da Figura 31, foram calculados os valores de R_s de acordo com a Equação 3 apresentada na seção 3.9.6. Valores de R_s superiores a 1,5 foram obtidos para os analitos: H_2/O_2 , N_2/CO , CO/CO_2 , CH_4/C_2H_2 , C_2H_2/C_2H_4 , C_2H_4/C_2H_6 , $C_2H_6/C_3H_4^{**}$, $C_3H_8/iso-C_4H_{10}$ e *iso*- $C_4H_{10}/n-C_4H_{10}$, indicando uma separação de 100% entre os picos dos analitos (Tabela 15) (COLLINS et al., 2007). Valores de R_s entre 1,18-1,38 foram obtidos para os analitos O_2/N_2 , C_3H_4 (propadieno)/ C_3H_4 (propino), C_3H_4 (propino)/ C_3H_6 e C_3H_6/C_3H_8 , indicando uma sobreposição entre os picos de apenas 2% (Tabela 14), (COLLINS et al., 2007). Estes resultados demonstram a boa seletividade do método CG/DCT/DIC proposto.

O método otimizado neste trabalho possibilita a quantificação de 15 gases diferentes de forma simultânea, possibilitando a análise de produtos gerados durante o processo de pirólise em uma única corrida de 50 min e utilizando apenas uma coluna cromatográfica (Carboxen 1010 PLOT), sem a necessidade de um conversor catalítico para a quantificação

de CO e CO₂, além de apresentar níveis de detectabilidade adequados para tais compostos em estudo.

Tabela 16. Valores de Rs calculados para a mistura de padrões (H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propino), C₃H₄ (propadieno), C₃H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀ e *iso*-C₄H₁₀).

| Analitos | Rs |
|---|-----------|
| H ₂ e O ₂ | 10,1 |
| O ₂ e N ₂ | 1,18 |
| N ₂ e CO | 3,36 |
| CO e CO ₂ | 10,5 |
| CH ₄ e C ₂ H ₂ | 8,42 |
| C ₂ H ₂ e C ₂ H ₄ | 2,97 |
| C ₂ H ₄ e C ₂ H ₆ | 1,90 |
| C ₂ H ₆ e C ₃ H ₄ * | 8,66 |
| C ₃ H ₄ * e C ₃ H ₄ ** | 1,38 |
| C ₃ H ₄ ** e C ₃ H ₆ | 1,26 |
| C ₃ H ₆ e C ₃ H ₈ | 1,37 |
| C ₃ H ₈ e <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | 7,24 |
| <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ e <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | 1,92 |

*propadieno e **propino

Com base no perfil cromatográfico (Figura 31), e nos valores calculados de Rs (Tabela 16), é possível observar qualitativamente e quantitativamente que o método foi seletivo para os analitos em estudo.

5.4 Parâmetros de validação

5.4.1 Seletividade

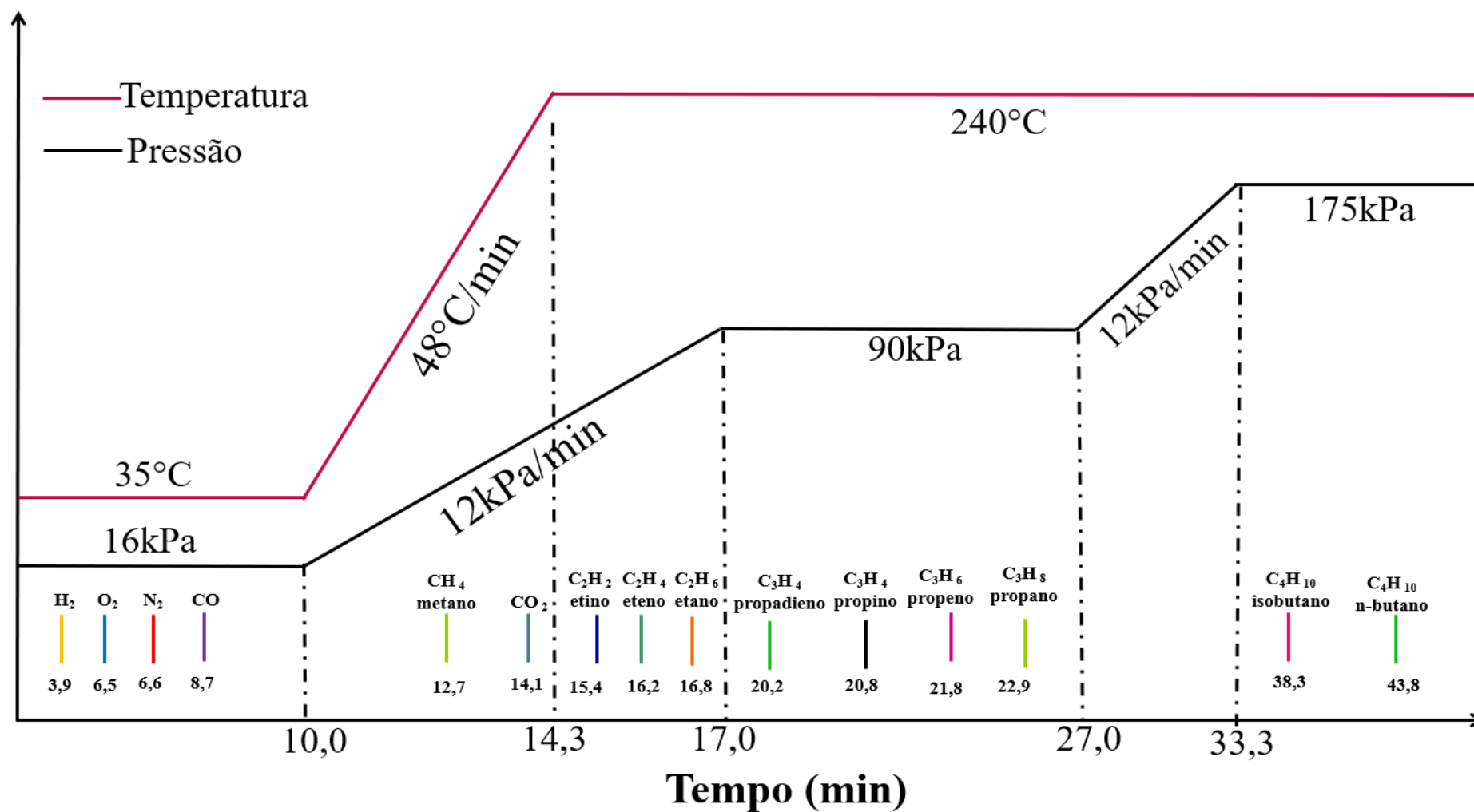
Com base no perfil cromatográfico (Figura 31) e valores de R_s (Tabela 16), é possível observar qualitativamente que o método foi seletivo para os compostos em estudo, sendo possível identificá-los através da comparação com os tempos de retenção dos padrões (Tabela 17). Foram obtidos valores de desvio padrão relativo (DPR %) inferiores a 1,8% (Tabela 17), os quais mostram baixa variação do tempo de retenção dos compostos, podendo ser considerados de boa precisão, uma vez que os dados dos analitos geraram valores em conformidade com a recomendação de Horwitz.

Tabela 17. Tempos de retenção e coeficientes de variação para cada analito.

| Analito | Tempo de retenção (min) | RSD% |
|--|--------------------------------|-------------|
| H ₂ (hidrogênio) | 3,9 | 1,8 |
| O ₂ (oxigênio) | 6,5 | 0,90 |
| N ₂ (nitrogênio) | 6,6 | 0,36 |
| CO (monóxido de carbono) | 8,7 | 0,52 |
| CH ₄ (metano) | 12,7 | 0,79 |
| CO ₂ (dióxido de carbono) | 14,1 | 1,2 |
| C ₂ H ₂ (etino) | 15,4 | 1,0 |
| C ₂ H ₄ (eteno) | 16,2 | 0,25 |
| C ₂ H ₆ (etano) | 16,8 | 0,48 |
| C ₃ H ₄ (propadieno) | 20,2 | 0,99 |
| C ₃ H ₄ (propino) | 20,8 | 0,56 |
| C ₃ H ₆ (propeno) | 21,8 | 0,25 |
| C ₃ H ₈ (propano) | 22,9 | 0,48 |
| C ₄ H ₁₀ (<i>iso</i> -butano) | 38,3 | 0,89 |
| C ₄ H ₁₀ (<i>n</i> -butano) | 43,8 | 0,92 |

A Figura 32 sumariza o tempo de retenção de cada composto em análise de acordo com a variação da temperatura e pressão ao longo do tempo.

Figura 32. Tempo de retenção dos compostos em análise conforme a programação da temperatura e pressão.



Fonte: Autor, 2020.

5.4.2 Definição das faixas lineares de resposta

Sob as melhores condições cromatográficas (*seção 5.3*), foram estabelecidas as faixas lineares para cada composto analisado (CO, CO₂, N₂, O₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propino), C₃H₄ (propadieno), C₃H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀ e *iso*-C₄H₁₀).

A fim de avaliar a linearidade, foram construídas curvas analíticas de calibração (faixa alta e baixa) para cada analito (Anexos I-II) a partir da injeção de volumes diferentes dos padrões dos analitos (*seção 4.6.1*).

De acordo com os principais guias de validação de métodos analíticos, o coeficiente de correlação (*r*) deve ser superior a 0,99. Este critério foi obtido para todos os compostos analisados. Os coeficientes de correlação foram: O₂ (0,9968), H₂ (0,9964), N₂ (0,9979), CO (0,9993), CO₂ (0,9972), CH₄ (0,9946), C₂H₂ (0,9989), C₃H₆ (0,9975), C₃H₈ (0,9986), C₂H₆ (0,9988), C₂H₄ (0,9985), C₃H₄ (propino) (0,9977), C₃H₄ (propadieno) (0,9975), C₄H₁₀ (*iso*-butano) (0,9980) e C₄H₁₀ (*n*-butano) (0,9989). Esses valores indicam que existe forte correlação linear entre o sinal analítico gerado pelo equipamento e o número de mols de cada composto em análise.

Diante disto, observou-se que o intervalo escolhido possui uma excelente relação linear com o sinal analítico, visto que foram obtidos coeficientes angulares na ordem 10⁶ a 10¹⁴ uma vez que, quanto maior o coeficiente angular, maior é a sensibilidade. Sendo assim, pode-se dizer que o método apresentou alta sensibilidade para os compostos (Anexo I), já que pequenas variações no número de mols dos analitos ocasionam incrementos significativos nos sinais medidos, garantindo a diferenciação entre valores muito próximos de número de mols dos analitos nas amostras.

A Tabela 18 apresenta os intervalos de número de mols dos gases, equação da regressão linear e coeficiente de correlação (*r*) das curvas analíticas (altas) obtidas para os analitos CO, CO₂, N₂, O₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propino), C₃H₄ (propadieno), C₃H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀ e *iso*-C₄H₁₀.

Tabela 18. Faixa linear avaliada, equação da reta, linearidade e desvio padrão relativo (DPR, %), valores médios obtidos para os analitos na faixa alta.

| Analito | Faixa linear (mol) | Equação da reta | Linearidade (r) | Sensibilidade | DPR % |
|--|---|--|-----------------|----------------------|-------|
| H ₂ | 4,1×10 ⁻⁷ a 9,4×10 ⁻⁶ | Y = 1,4×10 ¹⁰ X + 2,9×10 ³ | 0,9964 | 1,4×10 ¹⁰ | 0,48 |
| N ₂ | 4,1×10 ⁻⁷ a 4,5×10 ⁻⁶ | Y = 6,8×10 ¹¹ X + 8,9×10 ⁴ | 0,9979 | 6,8×10 ¹¹ | 1,1 |
| O ₂ | 4,1×10 ⁻⁷ a 4,5×10 ⁻⁶ | Y = 9,2×10 ¹¹ X – 2,9×10 ⁵ | 0,9968 | 9,2×10 ¹¹ | 0,68 |
| CO | 4,1×10 ⁻⁷ a 3,7×10 ⁻⁶ | Y = 8,6×10 ¹¹ X – 6,5×10 ⁴ | 0,9993 | 8,6×10 ¹¹ | 0,44 |
| CO ₂ | 4,1×10 ⁻⁷ a 7,8×10 ⁻⁶ | Y = 6,2×10 ¹¹ X + 2,3×10 ⁵ | 0,9972 | 6,2×10 ¹¹ | 2,5 |
| CH ₄ | 4,1×10 ⁻⁷ a 1,0×10 ⁻⁵ | Y = 8,7×10 ¹² X + 9,7×10 ⁶ | 0,9946 | 8,7×10 ¹² | 1,7 |
| C ₂ H ₂ | 4,5×10 ⁻⁶ a 9,4×10 ⁻⁶ | Y = 5,8×10 ¹³ X – 7,1×10 ⁶ | 0,9989 | 5,8×10 ¹³ | 2,5 |
| C ₂ H ₄ | 4,1×10 ⁻⁷ a 1,0×10 ⁻⁵ | Y = 1,2×10 ¹⁴ X – 3,6×10 ⁵ | 0,9985 | 1,2×10 ¹⁴ | 2,4 |
| C ₂ H ₆ | 4,1×10 ⁻⁷ a 1,0×10 ⁻⁵ | Y = 1,3×10 ¹⁴ X – 1,6×10 ⁶ | 0,9988 | 1,3×10 ¹⁴ | 2,6 |
| *C ₃ H ₄ | 4,1×10 ⁻⁷ a 8,6×10 ⁻⁶ | Y = 4,8×10 ⁶ X – 5,3×10 ⁶ | 0,9975 | 4,8×10 ⁶ | 3,8 |
| **C ₃ H ₄ | 4,1×10 ⁻⁷ a 8,6×10 ⁻⁶ | Y = 9,3×10 ¹³ X – 8,4×10 ⁶ | 0,9977 | 9,3×10 ¹³ | 3,4 |
| C ₃ H ₆ | 4,1×10 ⁻⁷ a 9,4×10 ⁻⁶ | Y = 3,3×10 ¹³ X – 7,6×10 ⁶ | 0,9984 | 3,3×10 ¹³ | 2,3 |
| C ₃ H ₈ | 4,1×10 ⁻⁷ a 9,4×10 ⁻⁶ | Y = 3,8×10 ¹³ X – 7,3×10 ⁶ | 0,9986 | 3,8×10 ¹³ | 2,5 |
| <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | 2,0×10 ⁻⁶ a 8,6×10 ⁻⁶ | Y = 2,2×10 ¹⁴ X – 2,0×10 ⁸ | 0,9980 | 2,2×10 ¹⁴ | 4,3 |
| <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | 1,2×10 ⁻⁶ a 1,0×10 ⁻⁵ | Y = 2,1×10 ¹⁴ X – 1,0×10 ⁸ | 0,9989 | 2,1×10 ¹⁴ | 4,0 |

*propadieno e **propino

Levando em consideração os analitos da curva baixa, pode-se observar que os coeficientes de correlação obtidos para cada analito foram: O₂ (0,9997), H₂ (0,9930), N₂ (0,9999), CO (0,9972), C₂H₄ (0,9996), C₂H₆ (0,9996), C₃H₄ (propadieno) (0,9997), C₂H₂ (0,9996), C₃H₆ (0,9994), C₃H₈ (0,9991), CH₄ (0,9981), CO₂ (0,9969), C₃H₄ (propino) (0,9969), *iso*-C₄H₁₀ (0,9951) e *n*-C₄H₁₀ (0,9959). Esses valores mostram que existe uma correlação entre o sinal analítico gerado pelo equipamento e o número de mols de cada composto em análise (Anexo II).

A Tabela 19 apresenta os intervalos avaliados, faixa linear, linearidade, sensibilidade, equação da reta e desvio padrão relativo (DPR, %) dos gases das curvas analíticas (na faixa baixa) obtidas para os compostos CO, CO₂, N₂, O₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propino), C₃H₄ (propadieno), C₃H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀ e *iso*-C₄H₁₀.

Tabela 19. Faixa linear avaliada, equação da reta, linearidade e desvio padrão relativo (DPR, %), valores médios obtidos para os analitos na faixa baixa.

| Analito | Faixa linear (mol) | Equação da reta | Linearidade (r) | Sensibilidade | DPR % |
|--|---|--|------------------------|----------------------|--------------|
| H ₂ | 4,1×10 ⁻⁵ a 9,4×10 ⁻⁴ | Y = 2,0×10 ⁷ X – 3,6×10 ² | 0,9930 | 2,0×10 ⁷ | 0,50 |
| N ₂ | 1,4×10 ⁻⁵ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 1,1×10 ¹² X + 3,7×10 ³ | 0,9999 | 1,1×10 ¹² | 0,98 |
| O ₂ | 1,4×10 ⁻⁵ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 8,3×10 ⁸ X – 3,0×10 ³ | 0,9997 | 8,3×10 ⁸ | 0,75 |
| CO | 1,1×10 ⁻⁴ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 1,5×10 ¹² X – 1,9×10 ⁴ | 0,9972 | 1,5×10 ¹² | 0,87 |
| CO ₂ | 1,1×10 ⁻⁴ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 8,2×10 ¹⁴ X – 3,1×10 ⁴ | 0,9969 | 8,2×10 ¹⁴ | 1,5 |
| CH ₄ | 1,4×10 ⁻⁵ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 3,5×10 ¹³ X + 2,4×10 ⁵ | 0,9981 | 3,5×10 ¹³ | 0,88 |
| C ₂ H ₂ | 1,4×10 ⁻⁵ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 7,3×10 ¹³ X – 1,1×10 ⁵ | 0,9996 | 7,3×10 ¹³ | 0,98 |
| C ₂ H ₄ | 1,4×10 ⁻⁵ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 1,2×10 ¹⁴ X – 1,9×10 ⁵ | 0,9996 | 1,2×10 ¹⁴ | 0,31 |
| C ₂ H ₆ | 1,4×10 ⁻⁵ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 1,3×10 ¹⁴ X – 3,8×10 ³ | 0,9996 | 1,3×10 ¹⁴ | 0,95 |
| *C ₃ H ₄ | 1,4×10 ⁻⁵ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 8,3×10 ¹³ X – 2,5×10 ⁵ | 0,9997 | 8,3×10 ¹³ | 0,25 |
| **C ₃ H ₄ | 1,4×10 ⁻⁵ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 6,1×10 ¹³ X – 6,9×10 ³ | 0,9969 | 6,1×10 ¹³ | 1,1 |
| C ₃ H ₆ | 1,4×10 ⁻⁵ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 3,4×10 ¹⁰ X – 6,5×10 ⁴ | 0,9994 | 3,4×10 ¹⁰ | 0,26 |
| C ₃ H ₈ | 1,4×10 ⁻⁵ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 4,1×10 ¹⁰ X – 1,6×10 ⁵ | 0,9991 | 4,1×10 ¹⁰ | 0,59 |
| <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | 2,7×10 ⁻⁴ a 4,1×10 ⁻⁴ | Y = 1,2×10 ¹¹ X – 8,0×10 ⁶ | 0,9951 | 1,2×10 ¹¹ | 2,0 |
| <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | 1,6×10 ⁻⁷ a 4,1×10 ⁻⁷ | Y = 1,5×10 ¹⁴ X + 1,4×10 ⁶ | 0,9959 | 1,5×10 ¹⁴ | 2,4 |

*propadieno e **propino

Com esses resultados, é possível verificar que o método possui alta sensibilidade para detectar e quantificar os compostos em análise CO, CO₂, N₂, O₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propino), C₃H₄ (propadieno), C₃H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀ e *iso*-C₄H₁₀, sem sofrer alteração de fatores intrínsecos do equipamento.

5.4.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram calculados pelo método visual e pelos parâmetros da curva analítica.

5.4.3.1 Método visual

Pequenos volumes dos padrões, que correspondem a um determinado número de mols de cada analito, foram injetados até visualizar distinção entre a linha base e o sinal analítico.

Uma vez estabelecida o menor número de mols injetado com confiabilidade de distinção entre o sinal analítico e o sinal-ruído, foram injetados 7 réplicas do menor número de mols determinado dos padrões utilizados (CO, CO₂, N₂, O₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propino), C₃H₄ (propadieno), C₃H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀ e *iso*-C₄H₁₀), conforme estabelecido pelo INMETRO. Diante disto, foi possível determinar o LD, a partir da média e o desvio padrão do menor número de mols dos compostos em análise. A partir do LD foi possível determinar o valor de LQ para cada analito, no qual corresponde a 3,3 vezes o valor de LD encontrado pelo método visual (Tabela 20) (INMETRO, 2020).

Os valores de LD e LQ também foram baseados em parâmetros das curvas analíticas (curva faixa baixa) obtidas para os diferentes analitos (Tabela 20), conforme descrito na *seção 4.6.3 e 4.6.4*, e calculados de acordo com as Equações 1 e 2.

Os valores de LQ para N₂ ($6,3 \times 10^{-9}$ mol), H₂ ($8,8 \times 10^{-8}$ mol), CO₂ ($7,4 \times 10^{-8}$ mol), *iso*-C₄H₁₀ ($1,1 \times 10^{-7}$ mol) e *n*-C₄H₁₀ ($1,1 \times 10^{-7}$ mol), pelo método da curva de calibração foram inferiores aos obtidos pelo método visual (N₂ = $1,4 \times 10^{-8}$ mol; H₂ = $4,0 \times 10^{-7}$, CO₂ = $1,1 \times 10^{-7}$ mol, *iso*-C₄H₁₀ = $2,7 \times 10^{-7}$ mol e *n*-C₄H₁₀ = $5,4 \times 10^{-7}$ mol) (Tabela 20).

Para os compostos CO ($4,5 \times 10^{-8}$ mol), CH₄ ($3,3 \times 10^{-8}$ mol), C₃H₄ (propino) ($4,4 \times 10^{-8}$ mol) e C₃H₈ ($2,1 \times 10^{-8}$ mol), os valores de LQ foram maiores pelo método da

curva de calibração quando comparado ao método visual CO ($1,1 \times 10^{-8}$ mol), CH₄ ($1,4 \times 10^{-8}$), C₃H₄ (propino) ($1,4 \times 10^{-8}$ mol) e C₃H₈ ($1,4 \times 10^{-8}$ mol) (Tabela 20).

No entanto, os valores de LQ para os compostos O₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propadieno) e C₃H₆ ficaram muito próximo aos valores obtidos pelo método da curva de calibração. Todos os analitos O₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propadieno) e C₃H₆ obtiveram um valor de LQ de $1,4 \times 10^{-8}$ mol pelo método visual. Para o método da curva de calibração foram obtidos: O₂ ($1,3 \times 10^{-8}$ mol), C₂H₂ ($1,5 \times 10^{-8}$ mol), C₂H₄ ($1,5 \times 10^{-8}$ mol), C₂H₆ ($1,8 \times 10^{-8}$ mol), C₃H₄ (propadieno) ($1,3 \times 10^{-8}$ mol) e C₃H₆ ($1,8 \times 10^{-8}$ mol), Tabela 20.

Dentre os dois métodos aplicados (visual e curva de calibração), o método visual reflete melhor a realidade, uma vez que foram injetados pequenos volumes até conseguir verificar o quanto era possível distinguir entre o sinal do analito da linha base 3:1 (LD) e 10:1 (LQ). Com base nos resultados obtidos pela curva de calibração, os resultados podem ser subestimados ou superestimados (INMETRO, 2020), conforme observado para os menores valores de LQ e LD obtidos para N₂, H₂, CO₂, *iso*-C₄H₁₀ e *n*-C₄H₁₀ o que mostra uma superestimação.

Tabela 20. Valores de LD e LQ obtidos para cada padrão analisado pelo método visual e curva de calibração.

| Analito | ¹ LD (mol) | ¹ LQ (mol) | ² LD (mol) | ² LQ (mol) |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| N ₂ | 4,1×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ | 2,1×10 ⁻⁹ | 6,3×10 ⁻⁹ |
| O ₂ | 4,1×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ | 4,3×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ |
| H ₂ | 1,2×10 ⁻⁷ | 4,0×10 ⁻⁷ | 2,9×10 ⁻⁸ | 8,8×10 ⁻⁸ |
| CO | 3,3×10 ⁻⁸ | 1,1×10 ⁻⁸ | 1,5×10 ⁻⁸ | 4,5×10 ⁻⁸ |
| CH ₄ | 4,1×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ | 1,1×10 ⁻⁸ | 3,3×10 ⁻⁸ |
| CO ₂ | 3,3×10 ⁻⁸ | 1,1×10 ⁻⁸ | 2,2×10 ⁻⁸ | 7,4×10 ⁻⁸ |
| C ₂ H ₂ | 4,1×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ | 5,1×10 ⁻⁹ | 1,5×10 ⁻⁸ |
| C ₂ H ₄ | 4,1×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ | 5,0×10 ⁻⁹ | 1,5×10 ⁻⁸ |
| C ₂ H ₆ | 4,1×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ | 5,6×10 ⁻⁹ | 1,7×10 ⁻⁸ |
| *C ₃ H ₄ | 4,1×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ | 4,3×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ |
| **C ₃ H ₄ | 4,1×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ | 1,3×10 ⁻⁸ | 4,4×10 ⁻⁸ |
| C ₃ H ₆ | 4,1×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ | 6,1×10 ⁻⁹ | 1,8×10 ⁻⁸ |
| C ₃ H ₈ | 4,1×10 ⁻⁹ | 1,3×10 ⁻⁸ | 7,0×10 ⁻⁹ | 2,1×10 ⁻⁸ |
| <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | 8,2×10 ⁻⁸ | 2,7×10 ⁻⁷ | 3,3×10 ⁻⁸ | 1,1×10 ⁻⁷ |
| <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | 1,6×10 ⁻⁷ | 5,4×10 ⁻⁷ | 3,8×10 ⁻⁸ | 1,1×10 ⁻⁷ |

*propadieno, **propino, ¹método visual e ²método curva analítica

5.4.4 Precisão

A precisão foi avaliada de duas formas, precisão intra-dia e inter-dia a partir da mistura de diferentes número de mols dos analitos (CO, CO₂, N₂, O₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propino), C₃H₄ (propadieno), C₃H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀ e *iso*-C₄H₁₀) em três níveis. Os números de mols avaliados estão dentro da faixa de estudo previamente estabelecidos na secção 5.4.2.

Os valores de DPR para inter-dia ficaram (entre 0,31% e 1,3%) e intra-dia (entre 0,76% e 2,0%) para os analitos em estudo (Tabelas 21 e 22) todos os valores foram inferiores a 2%. Tais resultados mostram a baixa variabilidade entre as medidas das repetições feitas no mesmo ou em dias diferentes. Isso garante a confiabilidade dos resultados obtidos pelo método desenvolvido.

Tabela 21. Precisão inter-dia (reprodutibilidade dentro do laboratório), dada pelo desvio padrão relativo (DPR,%) pela injeção de diferentes número de mols dos analitos no CG/DCT/DIC.

| Analito | n° mols | Desvio padrão relativo (DPR, %) | | | | |
|-------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | | Inicial | Após 1 h | Após 3 h | Após 5 h | Após 7 h |
| O ₂ | 2,5×10 ⁻⁸ | 0,51 | 0,85 | 0,47 | 0,25 | 0,93 |
| | 2,0×10 ⁻⁷ | 0,66 | 1,2 | 0,99 | 0,38 | 1,1 |
| | 3,5×10 ⁻⁶ | 1,1 | 1,0 | 0,95 | 0,84 | 0,91 |
| H ₂ | 5,0×10 ⁻⁷ | 0,87 | 0,96 | 0,86 | 0,91 | 0,97 |
| | 4,5×10 ⁻⁶ | 0,96 | 0,98 | 0,82 | 0,99 | 0,98 |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 1,1 | 0,95 | 0,96 | 0,89 | 0,97 |
| N ₂ | 2,5×10 ⁻⁸ | 0,61 | 0,92 | 0,91 | 0,26 | 0,97 |
| | 2,0×10 ⁻⁷ | 0,72 | 0,68 | 0,51 | 0,94 | 1,0 |
| | 3,5×10 ⁻⁶ | 0,92 | 0,95 | 0,95 | 0,83 | 0,98 |
| CO | 2,5×10 ⁻⁷ | 0,82 | 0,94 | 0,73 | 0,82 | 0,63 |
| | 1,4×10 ⁻⁶ | 1,1 | 0,96 | 0,35 | 1,0 | 1,2 |
| | 2,5×10 ⁻⁶ | 0,49 | 0,51 | 0,62 | 0,73 | 1,3 |
| CO ₂ | 2,5×10 ⁻⁷ | 0,44 | 0,31 | 0,36 | 0,54 | 0,96 |
| | 4,5×10 ⁻⁶ | 1,2 | 0,99 | 0,68 | 1,2 | 0,83 |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 0,92 | 0,94 | 0,83 | 0,33 | 0,92 |
| CH ₄ | 2,5×10 ⁻⁸ | 1,0 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,0 |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 0,98 | 1,0 | 1,1 | 0,99 | 0,98 |
| | 9,0×10 ⁻⁶ | 1,2 | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 1,1 |
| C ₂ H ₂ | 2,5×10 ⁻⁸ | 0,45 | 0,92 | 0,85 | 0,91 | 0,97 |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 1,2 | 0,62 | 0,48 | 0,77 | 0,62 |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 1,05 | 1,1 | 1,3 | 1,0 | 0,99 |
| C ₂ H ₄ | 2,5×10 ⁻⁸ | 0,83 | 0,95 | 0,96 | 0,42 | 0,98 |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 0,93 | 0,44 | 0,68 | 0,95 | 0,91 |
| | 9,0×10 ⁻⁶ | 0,43 | 0,81 | 0,81 | 0,73 | 0,84 |

Continuação da Tabela 21. Precisão inter-dia (reprodutibilidade dentro do laboratório), dada pelo desvio padrão relativo (DPR,%) pela injeção de diferentes número de mols dos analitos no CG/DCT/DIC.

| Analito | n° mols | Desvio padrão relativo (DPR, %) | | | | |
|--|----------------------|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | | Inicial | Após 1 h | Após 3 h | Após 5 h | Após 7 h |
| C ₂ H ₆ | 2,5×10 ⁻⁸ | 1,2 | 1,3 | 1,1 | 0,93 | 1,0 |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 0,93 | 0,67 | 1,0 | 0,98 | 1,1 |
| | 9,0×10 ⁻⁶ | 0,91 | 0,96 | 0,94 | 0,45 | 0,95 |
| C ₃ H ₄ * | 2,5×10 ⁻⁸ | 0,91 | 0,94 | 0,97 | 0,95 | 0,94 |
| | 4,0×10 ⁻⁷ | 0,76 | 0,95 | 0,62 | 0,73 | 0,91 |
| | 7,5×10 ⁻⁶ | 1,2 | 1,1 | 1,2 | 1,3 | 0,98 |
| C ₃ H ₄ ** | 2,5×10 ⁻⁸ | 0,95 | 0,96 | 0,84 | 0,44 | 0,97 |
| | 4,0×10 ⁻⁷ | 0,83 | 0,99 | 0,72 | 1,1 | 0,56 |
| | 7,5×10 ⁻⁶ | 1,3 | 1,3 | 1,1 | 1,0 | 0,94 |
| C ₃ H ₆ | 2,5×10 ⁻⁸ | 0,91 | 1,2 | 0,41 | 0,92 | 1,2 |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 0,96 | 0,88 | 0,91 | 1,0 | 0,66 |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 0,73 | 0,62 | 0,42 | 0,41 | 0,92 |
| C ₃ H ₈ | 2,5×10 ⁻⁸ | 0,71 | 1,1 | 0,90 | 1,2 | 1,1 |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 1,0 | 0,99 | 1,1 | 0,98 | 1,1 |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 1,2 | 0,95 | 0,98 | 0,93 | 0,95 |
| <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | 4,0×10 ⁻⁷ | 1,0 | 0,99 | 0,93 | 0,91 | 0,92 |
| | 2,5×10 ⁻⁶ | 0,96 | 0,99 | 1,1 | 1,2 | 0,98 |
| | 7,5×10 ⁻⁶ | 1,2 | 0,92 | 1,1 | 1,0 | 1,1 |
| <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | 6,5×10 ⁻⁷ | 0,92 | 0,98 | 0,82 | 1,3 | 1,1 |
| | 4,5×10 ⁻⁶ | 0,98 | 1,0 | 0,99 | 0,99 | 0,98 |
| | 9,0×10 ⁻⁶ | 1,3 | 0,93 | 0,97 | 0,95 | 1,1 |

*propadieno e **propino

Tabela 22. Precisão intra-dia (repetibilidade), dada pelo desvio padrão relativo (DPR,%) por injeção de diferentes número de mols dos analitos noCG/DCT/DIC.

| Analito | n° mols | Desvio padrão relativo (DPR, %) | | | | |
|-------------------------------|----------------------|---------------------------------|------------|------------|-------------|-------------|
| | | Após 1 dia | Após 3 dia | Após 7 dia | Após 15 dia | Após 30 dia |
| O ₂ | 2,5×10 ⁻⁸ | 0,92 | 0,76 | 1,7 | 0,99 | 1,5 |
| | 2,0×10 ⁻⁷ | 1,1 | 1,0 | 0,92 | 0,99 | 0,99 |
| | 3,5×10 ⁻⁶ | 1,3 | 1,1 | 0,99 | 0,98 | 1,2 |
| H ₂ | 5,0×10 ⁻⁷ | 1,3 | 1,4 | 1,3 | 1,5 | 1,4 |
| | 4,5×10 ⁻⁶ | 1,1 | 1,0 | 1,2 | 1,2 | 1,1 |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 1,3 | 1,4 | 1,3 | 1,4 | 1,4 |
| N ₂ | 2,5×10 ⁻⁸ | 0,95 | 0,95 | 0,92 | 0,97 | 0,93 |
| | 2,0×10 ⁻⁷ | 0,98 | 1,0 | 0,76 | 0,95 | 0,42 |
| | 3,5×10 ⁻⁶ | 1,1 | 1,5 | 0,92 | 1,3 | 1,4 |
| CO | 2,5×10 ⁻⁷ | 1,2 | 0,98 | 0,97 | 1,3 | 0,84 |
| | 1,4×10 ⁻⁶ | 0,99 | 0,99 | 1,1 | 1,2 | 0,96 |
| | 2,5×10 ⁻⁶ | 0,91 | 0,98 | 0,93 | 0,98 | 0,95 |
| CO ₂ | 2,5×10 ⁻⁷ | 1,3 | 1,1 | 1,1 | 0,99 | 0,97 |
| | 4,5×10 ⁻⁶ | 1,3 | 0,87 | 1,4 | 1,3 | 1,1 |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 0,99 | 0,96 | 0,94 | 0,96 | 1,2 |
| CH ₄ | 2,5×10 ⁻⁸ | 1,1 | 1,5 | 1,9 | 1,5 | 1,8 |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 1,2 | 1,3 | 0,98 | 1,1 | 1,2 |
| | 9,0×10 ⁻⁶ | 1,9 | 1,3 | 1,6 | 1,7 | 1,5 |
| C ₂ H ₂ | 2,5×10 ⁻⁸ | 1,2 | 1,4 | 1,5 | 1,7 | 1,3 |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 0,99 | 1,7 | 1,2 | 1,1 | 1,1 |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 1,2 | 1,1 | 1,2 | 1,5 | 1,9 |
| C ₂ H ₄ | 2,5×10 ⁻⁸ | 1,3 | 1,3 | 1,7 | 1,7 | 1,3 |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 1,0 | 0,99 | 1,1 | 1,2 | 0,94 |
| | 9,0×10 ⁻⁶ | 1,6 | 1,7 | 1,3 | 1,5 | 1,4 |

Continuação da Tabela 22. Precisão intra-dia (repetibilidade), dada pelo desvio padrão relativo (DPR,%) por injeção de diferentes número de mols dos analitos no CG/DCT/DIC.

| Analito | n° mols | Desvio padrão relativo (DPR , %) | | | | | |
|--|----------------------|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | | Após dia | 1 Após dia | 3 Após dia | 7 Após dia | 15 Após dia | 30 Após dia |
| C ₂ H ₆ | 2,5×10 ⁻⁸ | 1,8 | 1,9 | 1,4 | 1,9 | 1,3 | |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 1,1 | 0,97 | 1,0 | 1,5 | 1,1 | |
| | 9,0×10 ⁻⁶ | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 | |
| C ₃ H ₄ * | 2,5×10 ⁻⁸ | 1,6 | 1,6 | 1,2 | 1,6 | 1,5 | |
| | 4,0×10 ⁻⁷ | 1,2 | 1,1 | 1,4 | 1,3 | 1,1 | |
| | 7,5×10 ⁻⁶ | 1,3 | 1,7 | 1,3 | 1,4 | 1,6 | |
| C ₃ H ₄ ** | 2,5×10 ⁻⁸ | 1,9 | 1,8 | 1,8 | 1,7 | 1,6 | |
| | 4,0×10 ⁻⁷ | 0,98 | 0,98 | 1,2 | 1,1 | 1,7 | |
| | 7,5×10 ⁻⁶ | 1,5 | 1,5 | 1,4 | 1,0 | 1,2 | |
| C ₃ H ₆ | 2,5×10 ⁻⁸ | 1,6 | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 1,9 | |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 1,0 | 1,5 | 1,3 | 1,1 | 1,2 | |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 1,8 | 1,4 | 1,2 | 1,3 | 1,1 | |
| C ₃ H ₈ | 2,5×10 ⁻⁸ | 1,2 | 1,4 | 1,2 | 1,5 | 1,0 | |
| | 4,5×10 ⁻⁷ | 1,1 | 1,0 | 0,99 | 1,0 | 1,2 | |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 1,7 | 1,4 | 1,3 | 1,6 | 1,1 | |
| <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | 4,0×10 ⁻⁷ | 1,9 | 1,6 | 1,2 | 1,3 | 1,9 | |
| | 2,5×10 ⁻⁶ | 1,5 | 1,7 | 1,4 | 1,5 | 1,2 | |
| | 7,5×10 ⁻⁶ | 1,1 | 1,2 | 1,5 | 1,4 | 1,7 | |
| <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | 6,5×10 ⁻⁷ | 1,2 | 1,2 | 2,0 | 1,5 | 2,0 | |
| | 4,5×10 ⁻⁶ | 1,6 | 1,7 | 1,3 | 1,3 | 1,7 | |
| | 9,0×10 ⁻⁶ | 1,5 | 1,3 | 1,9 | 1,7 | 1,6 | |

*propadieno e **propino

5.4.5 Exatidão

A exatidão do método CG/DCT/DIC foi avaliada por testes de recuperação realizados pelas análises de amostras antes e depois da adição de números de mols conhecidos dos analitos (CO, CO₂, N₂, O₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ (propino), C₃H₄ (propadieno), C₃H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀ e *iso*-C₄H₁₀). As amostras do gás de síntese do CDRSU foram geradas em triplicata e fortificadas com cada analito. Os números de mols foram analisados a três diferentes níveis (baixo, médio e alto). Foram selecionados números de mols próximos aos limites inferior, superior e intermediário a faixa de estudo previamente estabelecida pela secção 5.4.2.

A Tabela 23 apresenta as porcentagens de recuperação para os diferentes números de mols dos analitos em estudo.

Foram obtidos valores de recuperação de 98% a 101% (Tabela 23) e, estão de acordo com as recomendações do INMETRO (entre 98% e 102%). Além disso, esses resultados indicaram que o efeito da matriz não foi significativo, sendo considerado um método adequado capaz de mensurar com exatidão cada analito em estudo.

Tabela 23. Ensaio de recuperação dos analitos fortificados nas amostras de CDRSU em três níveis de números de mols diferentes.

| Analitos | n° mols | Recuperação (%) | Analitos | n° mols | Recuperação (%) | Analitos | n° mols | Recuperação (%) |
|-----------------|----------------------|-----------------|---------------------------------|----------------------|-----------------|--|----------------------|-----------------|
| O ₂ | 2,5×10 ⁻⁸ | 98,5 ± 0,3 | CH ₄ | 2,5×10 ⁻⁸ | 99,7 ± 1,3 | C ₃ H ₄ ** | 2,5×10 ⁻⁸ | 98,4 ± 1,7 |
| | 2,0×10 ⁻⁷ | 98,3 ± 0,6 | | 4,5×10 ⁻⁷ | 98,2 ± 0,7 | | 4,0×10 ⁻⁷ | 99,6 ± 0,8 |
| | 3,5×10 ⁻⁶ | 99,7 ± 0,3 | | 9,0×10 ⁻⁶ | 99,0 ± 1,2 | | 7,5×10 ⁻⁶ | 99,6 ± 0,4 |
| H ₂ | 5,0×10 ⁻⁷ | 98,4 ± 0,5 | C ₂ H ₂ | 2,5×10 ⁻⁸ | 98,6 ± 0,8 | C ₃ H ₆ | 2,5×10 ⁻⁸ | 98,4 ± 1,3 |
| | 4,5×10 ⁻⁶ | 99,3 ± 0,8 | | 4,5×10 ⁻⁷ | 99,4 ± 0,4 | | 4,5×10 ⁻⁷ | 99,6 ± 1,3 |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 99,7 ± 0,6 | | 8,5×10 ⁻⁶ | 100 ± 0,8 | | 8,5×10 ⁻⁶ | 100 ± 1,7 |
| N ₂ | 2,5×10 ⁻⁸ | 98,0 ± 0,2 | C ₂ H ₄ | 2,5×10 ⁻⁸ | 98,6 ± 0,8 | C ₃ H ₈ | 2,5×10 ⁻⁸ | 98,4 ± 1,3 |
| | 2,0×10 ⁻⁷ | 98,6 ± 1,6 | | 4,5×10 ⁻⁷ | 99,1 ± 0,5 | | 4,5×10 ⁻⁷ | 99,4 ± 1,5 |
| | 3,5×10 ⁻⁶ | 99,2 ± 0,6 | | 9,0×10 ⁻⁶ | 99,6 ± 1,0 | | 8,5×10 ⁻⁶ | 98,4 ± 1,1 |
| CO | 2,5×10 ⁻⁷ | 98,5 ± 0,6 | C ₂ H ₆ | 2,5×10 ⁻⁸ | 98,2 ± 0,5 | <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | 4,0×10 ⁻⁷ | 99,6 ± 0,7 |
| | 1,4×10 ⁻⁶ | 101 ± 0,8 | | 4,5×10 ⁻⁷ | 100 ± 1,0 | | 2,5×10 ⁻⁶ | 98,4 ± 1,3 |
| | 2,5×10 ⁻⁶ | 99,8 ± 0,3 | | 9,0×10 ⁻⁶ | 99,3 ± 0,5 | | 7,5×10 ⁻⁶ | 99,8 ± 0,5 |
| CO ₂ | 2,5×10 ⁻⁷ | 98,1 ± 0,3 | C ₃ H ₄ * | 2,5×10 ⁻⁸ | 98,6 ± 1,2 | <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | 6,5×10 ⁻⁷ | 98,3 ± 0,7 |
| | 4,5×10 ⁻⁶ | 98,7 ± 1,2 | | 4,0×10 ⁻⁷ | 99,6 ± 0,8 | | 4,5×10 ⁻⁶ | 99,3 ± 0,3 |
| | 8,5×10 ⁻⁶ | 100 ± 0,7 | | 7,5×10 ⁻⁶ | 100 ± 1,2 | | 9,0×10 ⁻⁶ | 98,5 ± 0,8 |

*popadieno e **propino

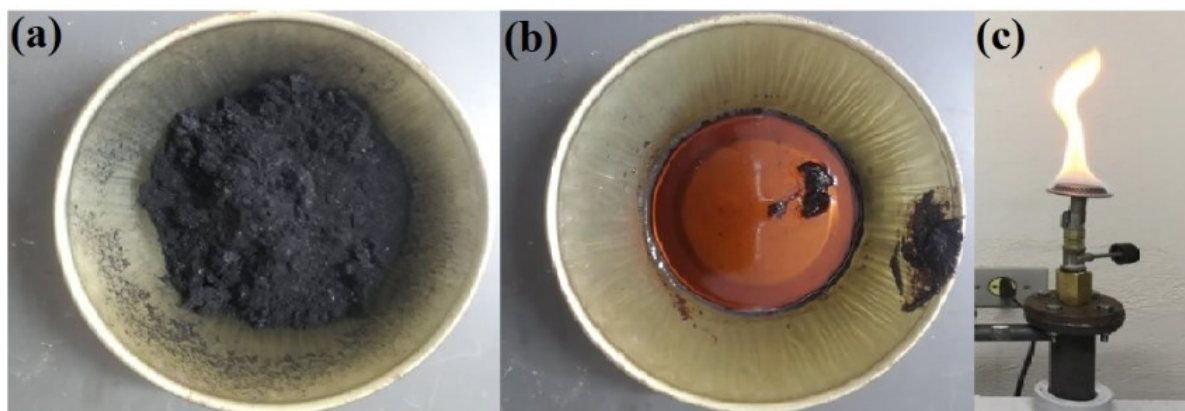
5.5 Aplicação do método

Após o processo de validação do método, a metodologia foi aplicada para caracterização dos gases de síntese obtidos durante o processo de pirólise oriundos de diferentes matrizes (CDRSU proveniente da cidade de Boa Esperança, garrafas PET e copos de PS), em escala de laboratório. As diferentes matrizes podem produzir produtos nos três estados físicos (sólidos, líquidos e gasosos) quando submetidos ao processo de pirólise.

Os produtos formados através do processo de pirólise das amostras de CDRSU foram convertidos em resíduos sólidos (Figura 33a), líquidos (Figura 33b) e gasosos (Figura 33c). Neste trabalho, foram analisados apenas os produtos gasosos (Figura 33c).

Na Figura 33c, é possível observar os gases gerados a partir de 20,1 g de CDRSU, os quais produzem uma chama elevada.

Figura 33. Produtos gerados durante o processo de pirólise de CDRSU: (a) sólido; (b) líquido e (c) gasoso.



Fonte: Autor, 2020.

5.5.1 Análises de caracterização das amostras de CDRSU provenientes da cidade de Boa Esperança, garrafas PET e copos de (PS)

Foi feita a caracterização das amostras de CDRSU proveniente da cidade de Boa Esperança, garrafas PET e copos de PS (Tabela 24). A caracterização das amostras é extremamente necessária, uma vez que esta pode influenciar diretamente na qualidade do gás de síntese gerado durante o processo de pirólise. Além disso, o processo de caracterização nos fornece uma ideia da qualidade do gás produzido a partir da composição elementar do combustível, do teor de umidade, cinzas, voláteis e dentre outros.

Tabela 24. Caracterização (% m/m, exceto para PCS (kJ kg^{-1})) das amostras de CDRSU da cidade de Boa Esperança (BE), garrafas PET e copos de PS

| Parâmetros | CDRSU (BE) | Garrafas PET | Copos de PS |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Nitrogênio (%) | $0,8 \pm 0,2$ | $0,04 \pm 0,01$ | $0,1 \pm 0,01$ |
| Hidrogênio (%) | $8,4 \pm 0,1$ | $4,6 \pm 0,2$ | $8,0 \pm 0,4$ |
| Carbono (%) | $54,4 \pm 0,07$ | $62,3 \pm 0,04$ | $91,2 \pm 1,3$ |
| Enxofre (%) | $1,5 \pm 0,02$ | $0,9 \pm 0,02$ | $1,5 \pm 0,01$ |
| Oxigênio (%) | $34,9 \pm 0,3$ | $32,2 \pm 0,6$ | $0,0 \pm 0,0$ |
| Umidade (%) | $4,1 \pm 0,5$ | $0,5 \pm 0,04$ | $0,06 \pm 0,02$ |
| Cinzas (%) | $10,5 \pm 0,05$ | $0,07 \pm 0,02$ | $0,07 \pm 0,01$ |
| Voláteis (%) | $81,0 \pm 1,1$ | $87,6 \pm 1,3$ | $99,9 \pm 1,9$ |
| Cl ⁻ (%) | $1,6 \pm 0,5$ | $0,0 \pm 0,0$ | $0,0 \pm 0,0$ |
| PCS (kJ/kg) | 22000 ± 2 | 23254 ± 2 | 41388 ± 1 |

É importante salientar que a composição do material de CDRSU proveniente da cidade de Boa Esperança MG pode variar, uma vez que os hábitos da população da cidade podem ser alterados durante o desenvolvimento deste projeto.

Com base nos resultados da Tabela 24, é possível observar que a amostra de copos de PS apresentou o maior valor de PCS. Isso pode ser justificado pelo fato dela apresentar a maior porcentagem de carbono. Quanto maior as porcentagens de carbono e hidrogênio, maior será o valor de PCS e, dá uma ideia do potencial energético gerado pela biomassa (PROTASSIO, et al., 2011; REIS et al., 2012; MAGNAGO, 2014;

SOARES et al., 2014). Por outro lado, pelo fato da composição de C ser próxima para o CDRSU e garrafas PET, os valores de PCS ficaram próximos.

Baixos valores de umidade (<0,5% m/m) foram obtidos para as amostras de garrafas PET e copos de PS (Tabela 24), contra (4,1% m/m) para as amostras de CDRSU da cidade de Boa Esperança. Assim, é esperado maiores valores de PCS para as matrizes com menores valores de umidade, visto que são inversamente proporcionais (LIMA, 2010; FURTADO, 2012; SANTIAGO, 2014).

De acordo com Basu (2010), o valor de 10.000 kJ/kg é considerado como o valor mínimo de PCS para uma amostra ser considerada como ideal para o reaproveitamento energético. Diante do exposto, pode ser observado que as amostras de CDRSU, garrafas PET e copos de PS analisadas possuem um valor de PCS acima do estimado, sendo consideradas como ideais para o reaproveitamento energético.

Em paralelo, é possível observar que a porcentagem de nitrogênio nas amostras (Tabela 24), de garrafas PET e copos de PS possuem valores baixos (0,04 e 0,10 % m/m respectivamente). A amostra de CDRSU possui uma porcentagem de nitrogênio maior (0,8% m/m) quando comparada com as demais amostras em análise. Porém, ainda é um valor considerado dentro dos padrões encontrados para outras matrizes. Diante disto, é possível dizer que são esperadas baixas emissões de NO_x ao utilizar essas matrizes como combustíveis (EDO et al., 2016).

Por outro lado, maiores porcentagens de enxofre (S) foram obtidas para as diferentes amostras CDRSU da cidade de Boa Esperança e copos de PS (1,5% m/m para ambos), enquanto que a amostra de garrafa PET obteve um valor de 0,9 % (Tabela 24). Estes valores são considerados baixos, sendo esperado baixas emissões de SO_x ao utilizar essa matriz. Contudo, a minimização da emissão desse composto na forma de óxidos durante o processo de pirólise ou de gaseificação pode ser facilmente alcançada pela adição de óxido de cálcio (SZYDELKO, A; FERENS, W; RYBAK, W., 2020).

O teor médio de cloro contido no combustível CDRSU foi de (1,6 % m/m) (Tabela 24) e para as amostras de garrafas PET e copos de os não houve geração . Estes valores estão próximos aos encontrados em trabalhos da literatura com outras biomassas (EDO et al., 2016; SZYDEKO; FERENS; RYBAK, 2020). Além disso, baixas concentrações de cloro são extremamente vantajosas, visto que elevados teores de cloro nas biomassas podem ocasionar severas corrosões nas instalações (ZHAO et al., 2016; LI et al., 2020; MA et al., 2020). Contudo, a emissão de cloro pode ser minimizada com

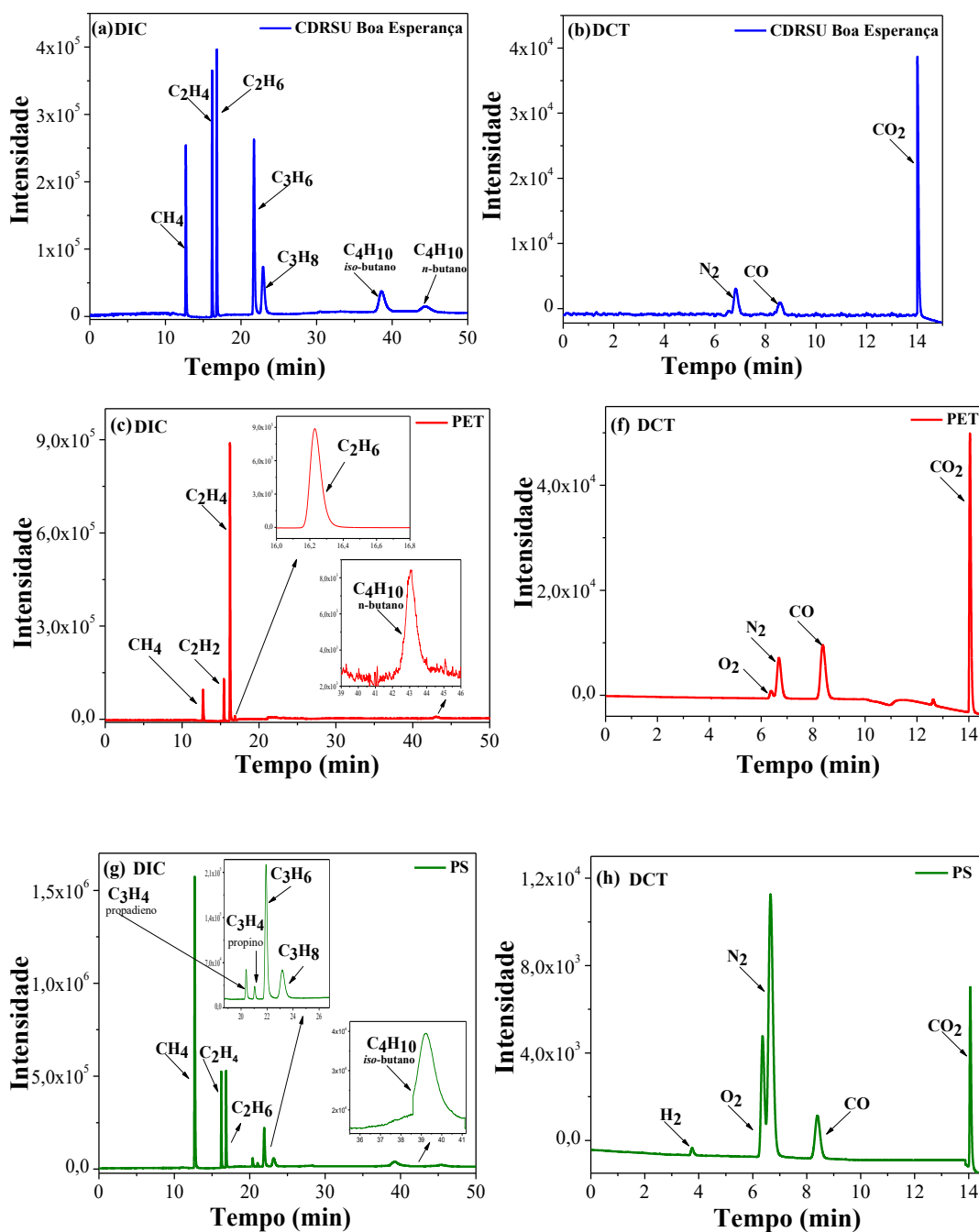
a adição de calcário durante o processo de pirólise ou gaseificação (SZYDELKO, A; FERENS, W; RYBAK, W., 2020).

Os altos valores de PCS para as amostras de CDRSU, garrafas PET e copos de PS (22000; 23254 e 41388 kJ/kg respectivamente), podem estar associados ao alto teor de carbono (54,4; 62,3 e 91,2 % m/m respectivamente), parâmetro norteador do potencial energético (MAGNAGO, 2014; SOARES et al., 2014) e, ao baixo teor de umidade (4,1; 0,5 e 0,06 % m/m); esse último sendo inversamente proporcional ao PCS (SANTIAGO, 2014).

5.5.2 Caracterização dos gases de síntese produzidos pelo processo de pirólise das amostras de CDRSU provenientes da cidade de Boa Esperança, garrafas PET e copos de PS

Baseado no perfil cromatográfico (Figura 34 a-f), pode ser observada uma grande variação na composição dos gases gerados a partir das diferentes fontes de amostras, o que pode afetar diretamente o valor do PCI (KOKALJ et al., 2017; MATSAKAS, 2017). Além disso, a Figura (34 a-f), mostra os cromatogramas obtidos pelo gás de síntese gerado durante o processo de pirólise das amostras (CDRSU da cidade de Boa Esperança, garrafas PET e copos de PS em escala laboratorial.

Figura 34. Cromatogramas referente ao gás de síntese gerado durante o processo de pirólise das amostras: CDRSU BE (a) detector DIC e (b) detector DCT; garrafas PET (c) detector DIC e (d) detector DCT e copos de PS (e) detector DIC e (f) detector DCT. Condições otimizadas: $T_{inj}= 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{det\text{ DIC}}= 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{det\text{ DCT}}= 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{forno}= 35^{\circ}\text{C}$ (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a $48\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $240\text{ }^{\circ}\text{C}$; injeção $1000\text{ }\mu\text{L}$, *split* 1:15 e $P_{inicial}$: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90kPa e por fim outra rampa de 90-175kPa. Gás de arraste: Hélio $12,9\text{ mL min}^{-1}$.



A Tabela 25 apresenta a caracterização do gás de síntese gerado durante o processo de pirólise para as diferentes amostras avaliadas. A composição volumétrica (% v/v) do gás de síntese foi obtida pela conversão da área do pico em número de mols, seguida do cálculo do volume do gás (utilizando o número de mols do gás) através da fórmula $PV = nRT$ (SORIA et al., 2019). O volume do gás dividido pelo volume da amostra injetada e, multiplicado por 100, representa a % v/v. Uma vez estabelecida a composição volumétrica (% v/v) para cada amostra analisada foi calculado o valor de PCI para cada matriz em análise.

Tabela 25. Composição volumétrica (%v/v) do gás de síntese produzido pelo processo de pirólise das amostras de CDRSU provenientes da cidade de Boa Esperança, garrafas PET e copos de PS.

| Compostos | % v/v | | |
|--|------------|--------------|-------------|
| | CDRSU (BE) | Garrafas PET | Copos de PS |
| N ₂ | 5,8 ± 0,2 | 5,1 ± 0,5 | 8,6 ± 0,7 |
| O ₂ | 1,0 ± 0,3 | 0,5 ± 0,04 | 1,5 ± 0,2 |
| H ₂ | 0,0 ± 0,0 | 0,0 ± 0,0 | 8,1 ± 0,0 |
| CO | 17,2 ± 1,6 | 68,2 ± 6,8 | 12,9 ± 0,5 |
| CH ₄ | 24,9 ± 1,7 | 1,0 ± 0,2 | 50,4 ± 1,7 |
| CO ₂ | 24,0 ± 1,0 | 12,3 ± 1,1 | 2,0 ± 0,4 |
| C ₂ H ₂ | 0,0 ± 0,0 | 0,1 ± 0,0 | 0,0 ± 0,0 |
| C ₂ H ₄ | 5,9 ± 0,2 | 5,9 ± 0,9 | 3,5 ± 0,4 |
| C ₂ H ₆ | 8,0 ± 0,5 | 0,02 ± 0,0 | 3,4 ± 0,5 |
| *C ₃ H ₄ | 0,0 ± 0,0 | 0,0 ± 0,0 | 0,2 ± 0,02 |
| **C ₃ H ₄ | 0,0 ± 0,0 | 0,0 ± 0,0 | 0,3 ± 0,01 |
| C ₃ H ₆ | 6,2 ± 0,1 | 0,0 ± 0,0 | 1,7 ± 0,2 |
| C ₃ H ₈ | 2,8 ± 0,3 | 0,0 ± 0,0 | 0,6 ± 0,03 |
| <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | 2,7 ± 0,3 | 0,0 ± 0,0 | 0,0 ± 0,0 |
| <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ | 1,6 ± 0,8 | 1,3 ± 0,1 | 1,9 ± 0,2 |
| PCI (MJ Nm ⁻³) | 25,5 ± 1,7 | 12,7 ± 1,1 | 24,9 ± 1,4 |

*propadieno e **propino

A ordem decrescente obtida para o CDRSU (% v/v) foi: CH₄ (24,9 ± 1,7) > CO₂ (24,0 ± 1,0) > CO (17,2 ± 1,6) > C₂H₆ (8,0 ± 0,5) > C₃H₆ (6,2 ± 0,1) > C₂H₄ (5,9 ± 0,2) > N₂ (5,8 ± 0,2) > C₃H₈ (2,8 ± 0,3) > *n*-C₄H₁₀ (2,7 ± 0,3) > *iso*-C₄H₁₀ (1,6 ± 0,8) > O₂ (1,0 ± 0,3).

Para as amostras de garrafas PET a ordem decrescente (% v/v) foi: CO (68,2 ± 6,8) > CO₂ (12,3 ± 1,1) > C₂H₄ (5,9 ± 0,9) > N₂ (5,1 ± 0,5) > *iso*-C₄H₁₀ (1,3 ± 0,1) > CH₄ (1,0 ± 0,2) > O₂ (0,5 ± 0,04) > C₂H₂ (0,1 ± 0,0) > C₂H₆ (0,02 ± 0,00).

Enquanto que para as amostras de copo de PS foram (% v/v): CH₄ (50,4 ± 1,7) > CO (12,9 ± 0,5) > N₂ (8,6 ± 0,7) > H₂ (8,1 ± 0,0) > C₂H₄ (3,5 ± 0,4) > C₂H₆ (3,4 ± 0,5) > CO₂ (2,0 ± 0,4) > *iso*-C₄H₁₀ (1,9 ± 0,2) > C₃H₆ (1,7 ± 0,2) > O₂ (1,5 ± 0,2) > C₃H₈ (0,62 ± 0,03) > C₃H₄** (0,3 ± 0,01) > C₃H₄* (0,2 ± 0,02).

Usando esses resultados de (% v/v), para as amostras em análise de CDRSU, garrafas PET e copos de PS, foram calculados os valores de aquecimento (PCI) de acordo com ASTM 5865/13 (ASTM, 2013), Tabela 25.

A Tabela 26 apresenta um compilado de resultados de caracterização de gases de síntese oriundos de diferentes matrizes envolvendo os processos de pirólise e gaseificação da literatura assim como os resultados obtidos do processo de pirólise das amostras de CDRSU, garrafas PET e copos de PS.

O valor de PCI do gás de síntese para a amostra de CDRSU foi de 25,5 ± 1,7 MJ Nm⁻³ e, para amostra de copos de PS foi de 24,9 ± 1,4 MJ Nm⁻³, valores próximo ao valor obtido para a matriz de borra oleosa (23,5 ± 4,3 MJ Nm⁻³), Tabela 25. Por outro lado, utilizando o mesmo processo (pirólise), o valor de PCI para as amostras de CDRSU e copos de PS é maior em comparação com as matrizes de lodo de esgoto (9,5 ± 0,3 MJ Nm⁻³) (WANG et al., 2020), palha de arroz (11,6 ± 0,2 MJ Nm⁻³) (CEN et al., 2019), resíduos de curtume (6,0 ± 6,0 MJ Nm⁻³) (KLUSKA et al., 2019) e resíduos biológicos de esterco de cavalo (13,9 ± 1,8 MJ Nm⁻³).

O mesmo comportamento foi observado comparando o resultado atual de PCI (25,5 ± 1,7 e 24,9 ± 1,4 MJ Nm⁻³) para as amostras de CDRSU e copos de PS com outras matrizes envolvendo o processo de gaseificação (entre 5,5 e 17,0 ± 4,7 MJ Nm⁻³), Tabela 24. O alto valor de PCI obtido para as amostras de CDRSU e copos de PS do presente trabalho é justificado pela alta concentração de hidrocarbonetos gerados na amostra de CDRSU ($\sum C1-C4 = 52,1\%$ v/v), e na amostra de copos de PS ($\sum C1-C4 = 61,9\%$ v/v). Além disso, existe uma contribuição significativa do H₂ (8,1 % v/v) presente na amostra de PS (Tabela 25).

Para as amostras de garrafas PET o valor encontrado de PCI do gás de síntese gerado durante o processo de pirólise foi de $12,7 \pm 1,1 \text{ MJ Nm}^{-3}$. Este resultado assemelha ao encontrado por Mong (2020), que avaliou os resíduos biológicos de esterco de cavalo ($13,9 \pm 1,8 \text{ MJ Nm}^{-3}$), Tabela 25. Além disso, observa-se que utilizando o mesmo processo (pirólise), o valor de PCI para as amostras de garrafas PET é maior em comparação com as matrizes de lodo de esgoto ($9,5 \pm 0,3 \text{ MJ Nm}^{-3}$) (WANG et al., 2020a), palha de arroz ($11,6 \pm 0,2 \text{ MJ Nm}^{-3}$) e resíduos de curtume ($6,0 \pm 6,0 \text{ MJ Nm}^{-3}$) (KLUSKA et al., 2019), assim como para as amostras de CDRSU e copos de PS. Comportamento semelhante foi observado quando comparado o valor de PCI encontrado pela amostra ($12,7 \pm 1,1 \text{ MJ Nm}^{-3}$), com o processo de gaseificação para as amostras de CDR ($9,9 \pm 1,0$) e resíduos sólidos municipais (5,5) avaliados por (AGON et al., 2016; CHAN et al., 2019), respectivamente. O valor de PCI da amostra de garrafas PET é semelhante ao encontrado por Veses et al. (2020) ao analisar amostras de resíduos sólidos municipais ($17,0 \pm 4,7 \text{ MJ N m}^{-3}$).

Tabela 26. Comparação do gas de síntese obtidos a partir de diferentes tipos de matrizes CDRSU da cidade de BE, garrafas PET e copos de PS, usando processo de pirólise ⁽¹⁾ ou gaseificação ⁽²⁾.

| Matriz | PCI (MJ Nm ⁻³) | Temperatura (°C) | Composição (% v/v) | Referências |
|--|-------------------------------|---------------------|---|------------------------------------|
| CDRSU | 25,5 | 900 | CH ₄ (24,9 ± 1,7) > CO ₂ (24,0 ± 1,0) > CO (17,2 ± 1,6) > C ₂ H ₆ (8,0 ± 0,5) > C ₃ H ₆ (6,2 ± 0,1) > C ₂ H ₄ (5,9 ± 0,2) > N ₂ (5,8 ± 0,2) > C ₃ H ₈ (2,8 ± 0,3) > <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ (2,7 ± 0,3) > <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ (1,6 ± 0,8) e O ₂ (1,0 ± 0,3) | ¹ Presente trabalho |
| Garrafas PET | 12,7 | 900 | CO (68,2 ± 6,8) > CO ₂ (12,3 ± 1,1) > C ₂ H ₄ (5,9 ± 0,9) > N ₂ (5,1 ± 0,5) > <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ (1,3 ± 0,1) > CH ₄ (1,0 ± 0,2) > O ₂ (0,5 ± 0,04) > C ₂ H ₂ (0,1 ± 0,0) > C ₂ H ₆ (0,02 ± 0,00) | ¹ Presente trabalho |
| Copos de PS | 24,9 | 900 | CH ₄ (50,4 ± 1,7) > CO (12,9 ± 0,5) > N ₂ (8,6 ± 0,7) > H ₂ (8,1 ± 0,0) > C ₂ H ₄ (3,5 ± 0,4) > C ₂ H ₆ (3,4 ± 0,5) > CO ₂ (2,0 ± 0,4) > <i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ (1,9 ± 0,2) > C ₃ H ₆ (1,7 ± 0,2) > O ₂ (1,5 ± 0,2) > C ₃ H ₈ (0,62 ± 0,03) > C ₃ H ₄ ** (0,3 ± 0,01) > C ₃ H ₄ * (0,2 ± 0,02) | ¹ Presente trabalho |
| Lodo de esgoto | 9,5 ± 0,3 | 450 | H ₂ (13,3 ± 1,3), CO (18,7 ± 2,1), CO ₂ (30,1 ± 7,6), CH ₄ (2,3 ± 0,2), C ₂ H ₂ (0,03 ± 0,04), C ₂ H ₄ (0,7 ± 1,0), C ₂ H ₆ (0,3 ± 0,2), C ₃ H ₆ (1,0 ± 0,1) e C ₃ H ₈ (2,6 ± 0,7) | ¹ Wang et al., (2020) |
| Palha de arroz | 11,6 ± 0,2 | 550 | H ₂ (5,0 ± 0,0), CO (23,5 ± 1,6), CO ₂ (52,0 ± 0,4) e CH ₄ (13,3 ± 1,2) | ¹ Cen et al., (2019) |
| Resíduos de curtumes | 6,0 ± 6,0 | 300–500 | H ₂ (17,5 ± 16), CO (15,1 ± 3,3), CO ₂ (34,4 ± 5,7) e CH ₄ (5,5 ± 4,6) | ¹ Kluska et al., (2019) |
| Resíduos biológicos de esterco de cavalo | 13,9 ± 1,8 | 450–650 | H ₂ (1,0 ± 0,8), CO (70,0 ± 8,3), CO ₂ (22,0 ± 4,8) e CH ₄ (23,0 ± 4,5) | ¹ Mong et al., (2020) |

Continuação da Tabela 26. Comparação do gas de síntese obtidos a partir de diferentes tipos de matrizes CDRSU da cidade de BE, garrafas PET e copos de PS, usando processo de pirólise ⁽¹⁾ ou gaseificação ⁽²⁾.

| Matriz | PCI (MJ Nm⁻³) | Temperatura (°C) | Composição (% v/v) | Referências |
|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------------|
| Borra oleosa | 23,5 ± 4,3 | 500 | H ₂ (43,3), CO (4,0), CO ₂ (3,0) e C1–C3 (44,2) | ¹ Gao et al., (2020) |
| Combustível derivado de lixo (CDR) | 9,9 ± 1,0 | 1127–1327 | H ₂ (36,0 ± 10,1), CO (42,0 ± 6,8), CO ₂ (8,0 ± 7,5) e CH ₄ (3,6 ± 1,1) | ² Agon et al., (2016) |
| Resíduos sólidos municipais | 5,5 | 850 | H ₂ (27,8), CO (20,1), CO ₂ (7,4), N ₂ (44,7) | ² Chan et al., (2019) |
| Resíduos sólidos municipais | 17,0 ± 4,7 | 900 | H ₂ (37,0 ± 11,4), CO (22,0 ± 6,2), CO ₂ (14,0 ± 13,3), CH ₄ (11,5 ± 3,2) e C3–C4 (11,0 ± 6,3) | ² Veses et al., (2020) |

Para as amostras de resíduos sólidos municipais avaliada por Chan et al. (2019), o valor encontrado de PCI do gás de síntese gerado durante o processo de gaseificação foi de $5,5 \text{ MJ Nm}^{-3}$, enquanto que Veses et al. (2020) encontraram um valor de $17,0 \pm 4,7 \text{ MJ Nm}^{-3}$, valores estes bem diferentes ao encontrado neste estudo ($25,5 \text{ MJ Nm}^{-3}$), Tabela 26. Esta discrepância pode estar associada ao tipo de processo utilizado (pirólise), temperatura, pressão, tipo de reator, composição da matéria prima e até mesmo ao processo de pré-tratamento realizado nas amostras. Este pré-tratamento é de suma importância uma vez que proporciona uma maior homogeneidade entre as amostras analisadas. Além disso, o mesmo proporcionou a produção de um gás de síntese de boa qualidade, assim como uma redução significativa da umidade, visto que o valor de PCI do presente trabalho foi superior ao encontrado pelos demais trabalhos da literatura (Tabela 26).

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu desenvolver um método capaz de detectar 15 diferentes gases de forma simultânea por cromatografia gasosa, utilizando uma única coluna cromatográfica e sem o uso de um conversor catalítico para a quantificação de CO e CO₂. Foi observado uma grande variação na composição dos gases gerados durante o processo de pirólise a partir das diferentes amostras analisadas (CDRSU proveniente da cidade de Boa Esperança, garrafas PET e copos de PS) em escala laboratorial. Além disso, é importante ressaltar que o pré-tratamento aplicado as amostras de CDRSU proporcionou a produção de um gás de síntese de boa qualidade, visto que o valor de PCI foi superior a outros trabalhos da literatura.

O método desenvolvido foi validado conforme as recomendações do INMETRO, e aplicado para a caracterização dos gases de síntese obtidos durante o processo de pirólise oriundos de diferentes matrizes (CDRSU, garrafas PET e copos de PS), em escala de laboratório.

Foram superadas as limitações das informações cromatográficas (temperaturas do injetor, detector e forno e gás de arraste), essenciais para a reprodutibilidade da metodologia, bem como detalhes sobre faixa linear, linearidade, precisão, exatidão, limites de detecção e quantificação. Portanto, o presente trabalho ajudou a promover o uso de CG/DCT/DIC como solução direta para análises rotineiras de caracterização de gases inorgânicos e hidrocarbonetos leves gerados em processos termoquímicos utilizando diferentes tipos de matrizes.

7. REFERÊNCIAS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**, 2018/2019. Disponível em: < https://www.migalhas.com.br/arquivos/2020/1/492DD855EA0272_PanoramaAbrelpe_-2018_2019.pdf>. Acessado em: 28 Março, 2020.

ABRELPE– Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Recomendações para a gestão de resíduos sólidos durante a pandemia de coronavírus (COVID-19)**. Disponível em: < <https://abrelpe.org.br/abrelpe-no-combate-a-covid-19/>>. Acessado em: 15 Agosto, 2020.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada** – RDC nº 129, de 12 Fevereiro de 2016.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada** – RDC nº 166, de 24 Julho de 2017. Disponível em: < http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401>. Acessado em: 15 fevereiro, 2020.

AGON, N.; HRABOVSKY, M.; CHUMAK, O.; HLÍNA, M.; KOPECKY, V.; MASLÁNI, A.; BOSMANS, A.; HELSEN, L.; SKOBLJA, S.; VAN OOST, G.; VIERENDEELS, J. Plasma gasification of refuse derived fuel in a single-stage system using different gasifying agents. **Waste Management**. v. 47, p. 246-255, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.014>

AKUBO, K.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Pyrolysis-catalytic steam reforming of agricultural biomass wastes and biomass components for production of hydrogen/syngas. **Journal of the Energy Institute**. v. 92, p. 1987-1996, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.013>

ALAM, O.; QIAO, X. Na in-depth review on municipal solid waste management, treatment and disposal in Bangladesh. **Sustainable Cities and Society**, v. 52, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.101775>

ALURI, S.; SYED, A.; FLICK, D, W.; MUZZY, J, D.; SIEVERS, C.; AGRAWAL, P. K. Pyrolysis and gasification studies of model refuse derived fuel (RDF) using thermogravimetric analysis. **Fuel Processing Technology**. v. 179, p. 154-166, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.06.010>

APSTOLOU, N. **Coronavirus plastic waste polluting the environment**. Disponível em: < <https://www.dw.com/en/coronavirus-plastic-waste-polluting-the-environment/a-53216807>>. Acessado em: 10 Agosto, 2020.

ARENA. U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. **Waste Management**. v. 32, p. 625-639, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025>

ASTM. **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke**, 2013. Disponível em: < <https://webstore.ansi.org/Standards/ASTM/ASTMD586513>>. Acessado em: 14, agosto, 2020.

AST, J.; LI, R.; FLAMANT, G.; MAZZA, G. D. Influence of pellet size on product yields and syngas composition during solar-driven high temperature fast pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 140, p. 299-311, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.007>

AUGUSTO, F. **Cromatografia a Gás: Curso em Diapositivos**, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, São Paulo. Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA), 2000. Disponível em: <<https://webstore.ansi.org/Standards>>. Acessado em: 20 março, 2020.

BAI, L.; SMUTS, J.; WALSH, P.; FAN, H.; HILDENBRAND, Z.; WONG, D.; WETZ, D.; SCHUG, K. A. Permanent gas analysis using gas chromatography with vacuum ultraviolet detection. **Journal of Chromatography A**. v. 1388, p. 244-250, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.007>

BASU, PRABIR. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. British Library Cataloguing-in-Publication Data, 2010.

BEHREND, P.; KRISHNAMOORTHY, B. Considerations for waste gasification as an alternative to landfilling in Washington state using decision analysis and optimization. **Sustainable Production and Consumption**. v. 12, p. 170-179, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2017.07.004>

BHOI, P. R.; HUHNKE, R.; KUMAR, A.; PAYTON, M. E.; PATIL, K.N.; WHITELEY, J. R. Vegetable oil as a solvent for removing producer gas tar compounds. **Fuel Processing Technology**. v. 133, p. 97-104, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.046>

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**. v. 38, p. 68-94, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. **Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão**. Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, p. 129-146, 2003. Disponível em: < <https://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/viewFile/3173/2546>>. Acessado em: 15 abril, 2020.

BURRA, K. G.; GUPTA, A. K. Synergistic effects in steam gasification of combined biomass and plastic waste mixtures. **Applied Energy**, v. 211, p. 230-236, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.130>

CARACOL, P. M. O. **Avaliação da viabilidade dos combustíveis derivados de resíduos, caso de estudo da indústria cimenteira**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Civil. Técnico Lisboa, Lisboa, 2016. Disponível em: < <file:///C:/Users/J/Downloads/DissertacaoCDRF.pdf>>. Acessado em: 2 março, 2020.

CARVALHO, I. R. G. **CDR, um resíduo ou um produto, e sua viabilidade técnico-económica: análise do estudo de caso**. 124 p. Dissertação de Mestrado - Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2011. Disponível em: < file:///C:/Users/J/Downloads/Carvalho_2011.pdf >. Acessado em: 15 março, 2020.

CEN, K.; ZHANG, J.; Ma, Z.; CHEN, D.; ZHOU, J.; Ma, H. Investigation of the relevance between biomass pyrolysis polygeneration and washing pretreatment under different severities: water, dilute acid solution and aqueous phase bio-oil. **Bioresour Technol.** v. 278, p. 26-33, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.048>

CUCCHIELLA, F.; D-ADAMO, I.; GASTALDI, M. Sustainable waste management: waste to energy plant as an alternative to landfill. **Energy Conversion and Management.** v. 131, p. 18-31, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.012>

CHAN, W. P.; VEKSHA A. ; LEI J.; Oh W-D.; DOU. X.; GIANNIS A.; LISAK. G.; LIM T-T. A hot syngas purification system integrated with downdraft gasification of municipal solid waste. **Applied Energy.** v. 237, p. 227-240, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.031>

CLESCERI, L.S.; RICE, E.W.; BAIRD, R.B.; EATON, A.D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21th Edition. American Public Health Association. Washington, DC, USA, 2005.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Ed. Unicamp. p. 17-18; 204-105. Campinas, 2007.

COSTA, J. M. B. **Coprocessamento de CDR no processo de produção de cimento. Faculdade de Ciências e Tecnologia**. Dissertação de Mestrado – Engenharia Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014. Disponível em: < https://run.unl.pt/bitstream/10362/15783/1/Costa_2014.pdf >. Acessado em: 12 janeiro, 2020.

COUTO, N.; SILVA, V.; CARDOSO, J.; ROUBOA, A. 2nd law analysis of portuguese municipal solid waste gasification using CO₂/air mixtures. **Journal of CO₂ Utilization.** v. 20, p. 347-356, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.06.001>

CUCCHIELLA, F.; D ADAMO, I.; GASTALDI, M. Sustainable waste management Waste to energy plant as an alternative to landfill. **Energy Conversion and Management.** v.131 p. 18-31, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.012>

DAS, S.; LEE, S-H; KUMAR, P.; KIM, K-H.; LEE, S. S. Solid waste management: scope and the challenge of sustainability. **Journal of Cleaner Production.** v. 228, p. 658-678, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.323>

DIAS, S. M.; SILVA, R, B.; BARREIRO, F.; COSTA, M. **Avaliação do potencial de produção e utilização de CDR em Portugal**. Instituto Superior Tecnico. CEBQ-Centro de Engenharia Biologica e Quimica. Portugal, 2006. Disponível em: <http://groups.ist.utl.pt/enverg/PDF/Potencial%20CDR%20v1%2006_06.pdf>. Acessado em 2 fevereiro, 2020.

DHAR, H.; KUMAR, S.; KUMAR, R. A review on organic waste to energy systems in India. **Bioresource Technology**. v . 245, p. 1229-1237, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.159>

DIAS, J. W. C. Bolsas de amostragem de tedlar com válvula de polipropileno. **Manual de operação**. Energética Qualidade do Ar. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <http://www.energetica.ind.br/wp-content/uploads/2016/01/env1_manual-bolsas-tedlar_rev-00.pdf />. Acessado em: 06 Maio, 2020.

DONA-GRIMALDI, V. M.; PALMA, A; RUIZ-MONTOYA, M.; MORALES, E.; DIAZ, M. J. Energetic valorization of MSW compost valorization by selecting the maturity conditions. **Journal of Environmental Management**. v. 238, p. 153-158, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.125>

DONG, X.; JIN, B.; SUN, Y.; SHI, K.; YU, L. Re-promoted Ni-Mn bifunctional catalysts prepared by microwave heating for partial methanation coupling with water gas shift under low H₂/CO conditions. **Applied Catalysis A, General**. v. 552, p. 105-116, 2018a.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.026>

DONG, X.; JIN, B.; SUN, Y.; YU, L. Urban gas production from low H₂/CO biogas using Re-promoted Ni catalysts supported on modified manganese sand. **Fuel**. v. 220, p. 60-71, 2018b.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.128>

DRUDI, K.C.R.; DRUDI, R.; MARTINS, G.; ANTONIO, G.C.; LEITE, J. T. Statistical model for heating value of municipal solid waste in Brazil based on gravimetric composition. **Waste Management**. v. 87, p. 782-790, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.012>

DUCOM, G.; GAUTIER, M.; PIETRACCINI, M.; TAGUTCHOU, J-P.; LEBOUIL, D.; GOURDON, R. Comparative analyses of three olive mill solid residues from different countries and processes for energy recovery by gasification. **Renewable Energy**. v.145, p. 180-189, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.116>

EDO, M.; BUDARIN, V.; ARACIL, I.; PERSSON, P. E.; JANSSON, S. The combined effect of plastics and food waste accelerates the thermal decomposition of refuse-derived fuels and fuel blends. **Fuel** . v. 180, p. 424-432, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.062>

FAZELI, A.; BAKHTVAR, F.; JAHANSHALOO, L.; SIDIK, N. A.C.; BAYAT, A. E. Malasias stand on municipal solid waste conversion to energy: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 58, p. 1007-1016, 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.270>

FELIZZOLA, J. F.; COSTA, C. F. G.; VASCONCELOS, S. S. **Passo a passo para o uso do cromatógrafo gasoso modelo GC-CP 3800 Varian para análises de gases de efeito estufa (GEEs)**. Embrapa Amazônia Oriental, Belem, PA, 2014. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/102593/1/DOC-403.pdf>>.

Acessado em: 15 setembro, 2020.

FENG, S.J.; ZHAO, Y.; ZHANG, X. L.; BAI, Z.B. Leachate leakage investigation, assessment and engineering countermeasures for tunneling underneath a MSW landfill. **Engineering Geology**. v. 265, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2019.105447>

FURTADO, T, S.; FERREIRA, J, C.; BRAND, M, A.; NEVES, M, D. Correlation between moisture content and energy efficiency of pinus taeda residues at different ages. **Revista Arvore**. v. 36, 2012.

[10.1590/S0100-67622012000300020](https://doi.org/10.1590/S0100-67622012000300020)

GAO, N.; Li J.; QUAN C.; WANG X.; YANG Y. Oily sludge catalytic pyrolysis combine with fine particle removal using a Ni-ceramic membrane. **Fuel**. v. 277, P. 118134, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118134>

GARCÍA-GUSANO, D.; ISTRATE, R.; IRIBARREN, D. Life-cycle consequences of internalising socio-environmental externalities of power generation. **Science of the Total Environment**. v. 612, p. 386-391, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.231>

GOULART, D. S., **Aplicações das técnicas de cromatografia no diagnóstico toxicológico**. Seminário de Doutorado. Universidade Federal de Goiás. 2012. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/7732928-Aplicacoes-das-tecnicas-de-cromatografia-no-diagnostico-toxicologico.html>>. Acessado em: 20 março, 2020.

HAGE, D. S., CARR, J.D. **Química Analítica e Análise Quantitativa**. Tradução: Midori Yamamoto; revisão técnica: Edilson Wendler. 1ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HLINA, M.; HRABOVSKY, M.; KAVKA, T.; KONRAD. Production of high quality syngas from argon/water plasma gasification of biomass and waste. **Waste Management**, v. 34, p. 63-66, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.018>

HOPKINS, J. R.; JONES, C. E.; LEWIS, A. C. A dual channel gas chromatograph for atmospheric analysis of volatile organic compounds including oxygenated and monoterpene compounds. **Journal of Environmental Monitoring**. v. 13, p. 2268, 2011.

<https://doi.org/10.1039/C1EM10050E>

HONUS, S.; KUMAGAI, S.; FEDORKO, G.; MOLNAR, V.; YOSHIOKA, T. Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET-Part I Production and physical properties. **Fuel**. v. 221, p. 346-360, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.074>

HONUS, S.; KUMAGAI, S.; NEMCEK, O.; YOSHIOKA, T. Replacing conventional fuels in USA, Europe, and UK with plastic pyrolysis gases-Part I Experiments and graphical interchangeability methods. **Energy Conversion and Management**. v. 126, p. 1118-1127, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.055>

HORWITZ, W. (1988) Protocol for the design, conduct, and interpretation of method-performance studies. *Pure & Appl. Chem.* 60, 855-864, 1990. Disponível em: < <http://publications.iupac.org/pac/pdf/1990/pdf/6206x1193.pdf>>. Acessado em: 15 outubro, 2020.

HORWITZ, W. (1988) Protocol for the design, conduct, and interpretation of method-performance studies. *Pure & Appl. Chem.* 60, 855-864, 1994. Disponível em: < <http://publications.iupac.org/pac/pdf/1994/pdf/6609x1903.pdf>>. Acessado em: 15 outubro, 2020.

HUJURI, U.; GHOSHAL, A. K.; GUMMA, S. Temperature-dependent pyrolytic product evolution profile for polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 119, p. 2318-2325, 2011.

<https://doi.org/10.1002/app.32904>

INFIESTA, L.R.; FERREIRA, C.R.N.; TROVO, A. G.; BORGES, V.L.; CARVALHO, S.R. Design of an industrial solid waste processing line to produce refuse-derived fuel. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 715-719, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.017>

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro. DOQ-CGCRE-008: **Orientação sobre validação de métodos analíticos**: Documento de caráter Orientativo. Disponível em: < <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/>>. Acessado em: 20 julho, 2020.

ISTRATE, I.-R.; GAERCÍA-GUSANO, D.; IRIBARREN, D.; DUFOUR, J. Long-term opportunities for electricity production through municipal solid waste incineration when internalising external costs. **Journal of Cleaner Production**. v. 215, p. 870-877, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.137>

IYAMU, H.O; ANDA, M; HO, G. A review of municipal solid waste management in the BRIC and high-income countries A thematic framework for low-income countries. **Habitat International**. v. 95, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.habitatint.2019.102097>

JEONG, Y-S.; CHOI, Y-K.; KANG, B-S.; RYU, J-H.; KIM, H-S.; KANG, M-S.; RYU, L-H.; KIM, J-S. Lab-scale and pilot-scale two-stage gasification of biomass using active carbon for production of hydrogen-rich and low-tar producer gas. **Fuel Processing Technology**. v. 198, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106240>

KIM, V. J. H. **Análise da composição gravimétrica dos resíduos domiciliares de São Carlos (SP)**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. São Paulo, 2019. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-17062019-104821/publico/DISS_KIM_corrigida.pdf>. Acessado em: 20 maio, 2020.

KLUSKA, J.; OCHNIO, M.; KARDAS, D.; HEDA, L. The influence of temperature on the physicochemical properties of products of pyrolysis of leather-tannery waste. **Waste Manage**. v. 88, p. 248-256, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.046>

KOKALJ, F.; ARBITER, B.; SAMEC, N. Sewage sludge gasification as an alternative energy storage model. **Energy Conversion and Management**, v. 149, p. 738-747, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.076>

KUMAR, A.; SAMADDER, S. R. An empirical model for prediction of household solid waste generation rate- A case study of Dhandad, India. **Waste Management**, v. 68, p. 3-15, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.034>

KUSZ P, Andrysiak A, Bobinski J. Separation of mixtures of permanent gases and light hydrocarbons on spherical carbon molecular sieves by gas-solid chromatography. **Chromatographia**. v. 15, p. 297-300, 1982.

<https://doi.org/10.1007/BF02265680>

LIMA, E. A. L. **Alternativa para estimar o preço da madeira para energia**. Comunicado técnico 260. Colombo: Embrapa Florestas, 2010. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/880875/1/CT260.pdf>>. Acessado em: 20 janeiro, 2020.

LIMA, P. D. M.; OLIVO, F.; PAULO, P, L.; SCHALCH, V.; CIMPAN, C. Life cycle assessment of prospective MSW management based on integrated management planning in Campo Grande, Brazil. **Waste Management**. v. 90, p. 59-71, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.035>

LI, W.; LIU, D.; SHEN, D.; HU, L.; YAO, J.; LONG, Y. Migration of inorganic chlorine during thermal treatment of mineralized waste. **Waste Management**. v. 104, p. 207-212, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.012>

LOMBARDI, L.; CARNEVALE, E.; CORTI, A. A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste. **Waste Management**. v.37, p.26-44, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.010>

LUO, G.; JING, Y.; LIN, Y.; ZHANG, S.; AN, D. A novel concept for syngas biomethanation by two-stage process: focusing on the selective conversion of syngas to acetate. **Science of the Total Environment**. v. 645, p. 1194-1200, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.263>

MA, W.; WENGA, T.; FRANDBSEN, F.J.; YAN, B.; CHEN, G. The fate of chlorine during MSW incineration: vaporization, transformation, deposition, corrosion and remedies. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 76, p.100789, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.peccs.2019.100789>

MACHIN, E. B.; PEDROSO, D.T.; JUNIOR, J.A.C. Technical assessment of discarded tires gasification as alternative technology for electricity generation. **Waste Management**. v. 68, p. 412-420, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.peccs.2019.100789>

MAGNAGO, L. M. **Estimativa energética e estoque de carbono em povoamentos de eucalipto de cura duração**. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias. Departamento de Ciências Florestais e da Madeira. Jeronimo Monteiro, Espírito Santo. 2014.

MATSAKAS, L.; GAO, Q.; JANSSON, S.; ROVA, U.; CHRISTAKOPOULOS, P. Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals. **Electronic Journal of Biotechnology**. v.26, p. 69-83, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2017.01.004>

MAZZONI, L.; AHMED, R.; JANAJREH, I. Plasma gasification of two waste streams: municipal solid waste and hazardous waste from the oil and gas industry. **Energy Procedia**, v. 105, p. 4159-4166, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.882>

MEDEIROS, P. T. **Cromatografia Gasosa**. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/1782138/>>. Acessado em: 15 Março, 2018.

MONG, G. M.; CHONG, C.T.; Ng J-H.; CHONG, W. W. F.; LAM, S. S.; ONG, H, C.; ANI, F.N. Microwave pyrolysis for valorization of horse manure biowaste. **Energy Convers Manage**. v. 220, p. 113074, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113074>

MONELLA, L. M. **Will plastic pollution get worse after the COVID-19 pandemic?**. Disponível em: <<https://www.euronews.com/2020/05/12/will-plastic-pollution-get-worse-after-the-covid-19-pandemic>>. Acessado em: 10 Agosto, 2020.

MONIR, M. U.; AZIZ, A. A.; KRISTANTI, R. A.; YOUSUF, A. Gasification of lignocellulosic biomass to produce syngas in a 50 kW downdraft reactor. **Biomass and Bioenergy**. v. 119, p. 335-345, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.10.006>

MUTZ, D.; HENGEVOSS, D.; HUGI, C.; GROSS, T. **Alternativas em waste-to-energy na gestão de resíduos sólidos urbanos**. Eschborn, maio, 2017. Disponível em: <<http://protegeer.gov.br/images/documents/393/WasteToEnergy%20Guidelines%20GIZ%202017%20-web%20PT.pdf>>. Acessado em: 15 julho, 2020.

PARADELA, F, M, R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa**. Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, 2014. Disponível em: <<http://repositorio.lneg.pt/bitstream/10400.9/450/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O%20FP.pdf>>. Acessado em: 15 setembro, 2020.

PETER, A. E.; NAGENDRA, S. M .S.; NAMBI, I.M. Comprehensive analysis of inhalable toxic particulate emissions from an old municipal solid waste dumpsite and neighborhood health risks. **Atmospheric Pollution Research**. v. 9, p. 1021-1031, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.03.006>

POINT, G. D. **Um breve histórico e descrição do uso da cromatografia gasosa como ferramenta analítica para a determinação de hidrocarbonetos de petróleo**. Disponível em: < <https://gia.org.br/portal/um-breve-historico-e-descricao-do-uso-da-cromatografia-gasosa-como-ferramenta-analitica-para-a-determinacao-de-hidrocarbonetos-de-petroleo/>>. Acessado em: 06 Maio, 2018.

PROTASSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F. JUNIOR, M. G. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Brazilian Journal of Foresty Research**. v. 31, p. 113-122, 2011.
[10.4336/2011.pfb.31.66.113](https://doi.org/10.4336/2011.pfb.31.66.113)

RAHEEM, A.; ZHAO, M.; DASTYAR, W.; CHANNA, A. Q.; JI, G; ZHANG, Y. Parametric gasification process of sugarcane bagasse for syngas production. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 44, p. 16234-6247, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.127>

RAJASEKHAR, M.; RAO, N. V.; RAO, G. C.; PRIYADARSHINI, G.; KUMAR, N. J. Energy generation from municipal solid waste by innovative Technologies- plasma gasification. **Procedia Materials Science**, v. 10, p.513-518, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.094>

RE, L.; PIAMONTI, G; TARHINI, M. World energy resources: **Waste to Energy**, 2013. Disponível em: <<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.405.8291&rep=rep1&type=pdf>>. Acessado em: 3 maio, 2020.

REED, L. E . A rapid method for the analysis of mixtures of hydrocarbons and inorganic gases. **Journal Chromatogr Sci.** v. 25, p. 485-488, 1987.
<https://doi.org/10.1093/chromsci/25.11.485>

RENDEIRO, G., NOGUEIRA, M. **Combustão e Gaseificação de Biomassa Sólida.** (soluções energéticas para a Amazônia). 1ed. Brasília Ministério de Minas e Energia, 2008. Disponível em: <https://www.mme.gov.br/luzparatodos/downloads/Solucoes_Energeticas_para_a_Amazonia_Biomassa.pdf>. Acessado em: 8 fevereiro, 2020.

REIS, A. A.; PROTASIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. O. Composição da madeira e do carvão vegetal de eucalyptus urophylla em diferentes locais de plantio. **Brazilian Journal of Forestry Research** . v.32, p. 277-290, 2012.
<https://doi.org/10.4336/2012.pfb.32.71.277>

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. S. Validação em métodos cromatográficos e eletroforeticos. **Química Nova.** v. 5, p. 771-780, 2004.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>

RIGONATTO, M. **Coefficiente de variação.** 2014. Disponível em: <<https://mundoeducacao.uol.com.br/matematica/coeficiente-variacao.htm>>. Acessado em: 23 Maio, 2020 . Especialista em estatística e modelagem matemática

RUDRA, S.; TESFAGABER, Y. K. Future district heating plant integrated with municipal solid waste (MSW) gasification for hydrogen production. **Energy.** v. 180, p. 881-892, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.125>

RUTBERG, Ph, G.; BRATSEV, A. N.; KUZNETSOV, V. A.; POPOV, V. E; Ufimtsev, A. A; Shtengel, S. V. On efficiency of plasma gasification of wood residues. **Biomass & Energy**, v. 35, p. 495-504, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.09.010>

SANTIAGO, F, L, S.; REZENDE, M, A. Aproveitamento de resíduos florestais de eucalyptus spp na indústria de fabricação de celulose para geração de energia térmica e elétrica. **Energia na Agricultura.** v. 29, 2014.
<https://doi.org/10.17224/EnergAgric.2014v29n4p241-253>

SOARES, C. S.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J .; HOFLE, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore.** V. 38, p. , 2014.
<https://doi.org/10.1590/S0100-67622014000300017>

SHAHBAZ, MC YUSUP, S.; INAYAT, A.; PATRICK, D. O.; PRATAMA, A.; AMMAR, M. Optimization of hydrogen and syngas production from PKS gasification by using coal bottom ash. **Bioresource Technology**. v. 241, p. 284-295, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.119>

SKOOG, D. A.; HOLLER, J; NIEMAN, T. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamento de Química Analítica**. 8ª ed. norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2008.

SZYDELKO, A.; FERENS, W.; RYBAK, W. The effect of mineral additives on the process of chlorine bonding during combustion and co-combustion of solid recovered fuels. **Waste Management**. v. 102, p. 624-634, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.032>

SUHAJ, P.; HAYDARY, J.; HUSÁR, J.; STELTENPOHL, P.; SUPA, I. Catalytic gasification of refuse-derived fuel in a two-stage laboratory scale pyrolysis/gasification unit catalyst based on clay minerals. **Waste Management**. v. 85, p. 1-10, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.047>

SUPELCO. GC Column Selection Guide. **Achieve optimal Method Performance**. Disponível em: < <https://market.mikro-polo.si/files/mikropolo/dodatno/brosure/SU-24079.pdf>>. Acessado em: 12 Agosto, 2019.

VESES, A.; SANAHUJA-PAREJO O.; CALLÉ, M.S.; MURILLO, R.; GARCIA, T. A combined two-stage process of pyrolysis and catalytic cracking of municipal solid waste for the production of syngas and solid refuse-derived fuels. **Waste Manage**. V. 101, p. 171-179, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.009>

WANG, N.; QIAN, K.; CHEN, D.; ZHAO, H.; YIN, L. Upgrading gas and oil products of the municipal solid waste pyrolysis process by exploiting in-situ interactions between the volatile compounds and the char. **Waste Management**. v.102, p. 380-390, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.056>

XU, P.; JIN, Y.; CHENG, Y. Thermodynamic Analysis of the Gasification of Municipal Solid Waste . **Engineering**. v. 3,p. 416-422, 2017.

<https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.004>

YANG, Y.; WANG, J.; CHONG, K.; BRIDGWATER, A.V. A techno-economic analysis of energy recovery from organic fraction of municipal solid waste (MSW) by an integrated intermediate pyrolysis and combined heat and power (CHD) plant. **Energy Conversion and Management**. v. 174, p. 406-416, 2018a.

<https://doi.org/10.17036/researchdata.aston.ac.uk.00000374>

YANG, Y.; ZHANG, Y.; OMAIREY, E.; CAI, J.; GU, F.; BRIDGWATER, A. V. Intermediate pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste and rheological study of the pyrolysis oil for potential use as bio-bitumen. **Journal of Cleaner Production**. v.187, p. 390-399, 2018b.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.205>

YAO, J.; KONG, Q.; QIU, Z.; CHEN, L.; SHEN, D. Patterns of heavy metal immobilization by MSW during the landfill process. **Chemical Engineering Journal**. v. 375, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122060>

ZHANG, L.; WU, W.; ZHANG, Y.; ZHOU, X. Clean synthesis gas production from municipal solid waste via catalytic gasification and reforming technology. **Catalysis Today**. v. 318, p. 39-45, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.050>

ZHANG, LU.; WU, W.; SIQU, N.; DEKYI, T.; ZHANG, Y. Thermochemical catalytic-reforming conversion of municipal solid waste to hydrogen-rich synthesis gas via carbon supported catalysts. **Chemical Engineering Journal**. v.361, p. 1617-1629, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.115>

ZHENG, X.; YING, Z.; WANG, B.; CHEN, C. Hydrogen and syngas production from municipal solid waste (MSW) gasification via reusing CO₂. **Applied Thermal Engineering**, v. 144, p. 242-247, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.08.058>

ZHAO, L.; GIANNIS, A.; LAM, W-Y.; LIN, S-X.; YIN, K.; YUAN, G-A.; WANG, J-Y. Characterization of Singapore RDF resources and analysis of their heating value. **Sustainable Environment Research**. v.26, p. 51-54, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.serj.2015.09.003>

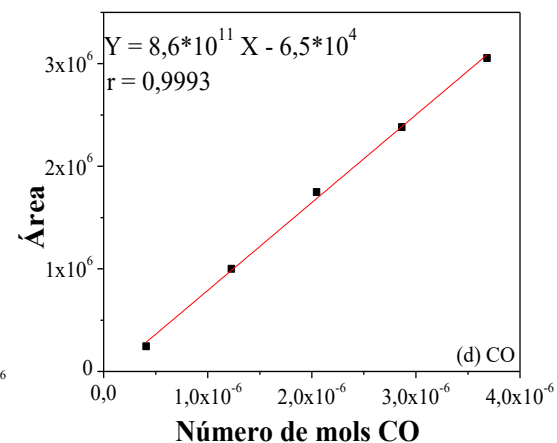
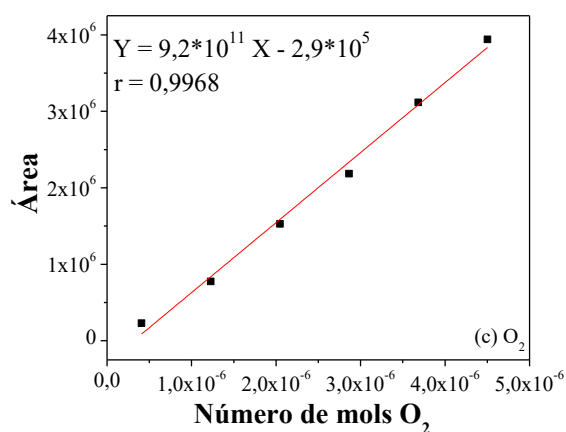
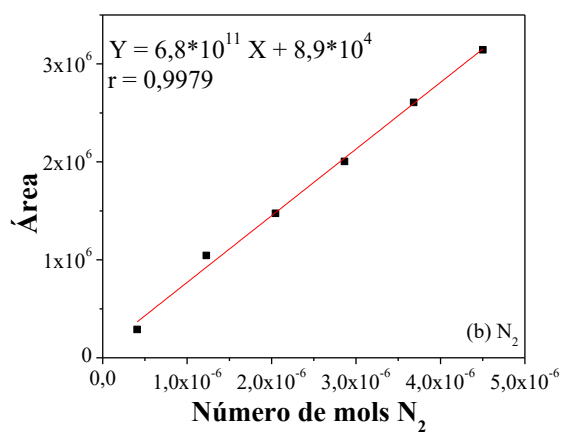
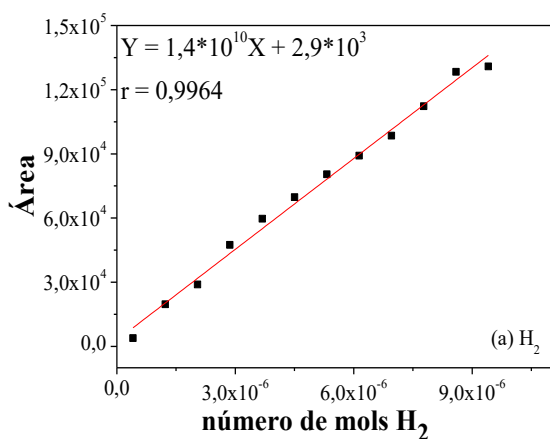
WU, Y; XU, C; LI, L; WANG, Y; CHEN, K; XU, R. A risk assessment framework of PPP waste –to-enegey incineration projects in china under 2-dimension linguistic environment. **Journal of Cleaner Production**. v. 183, p. 602-617, 2018.

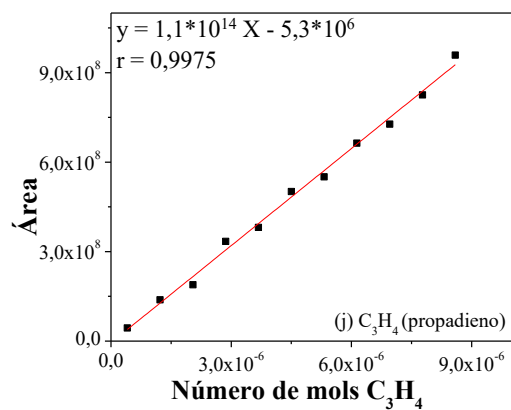
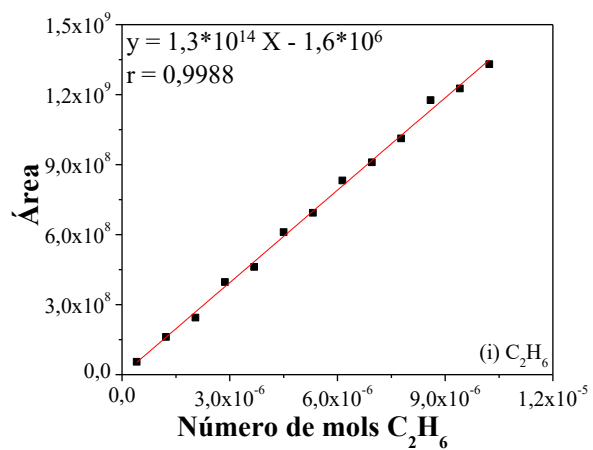
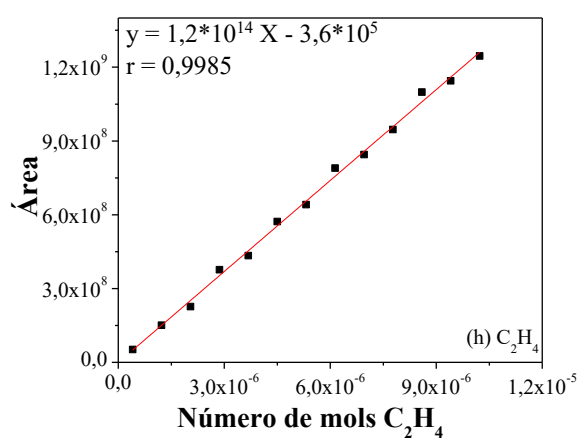
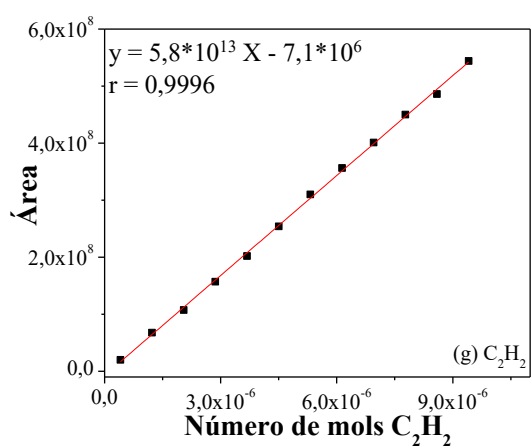
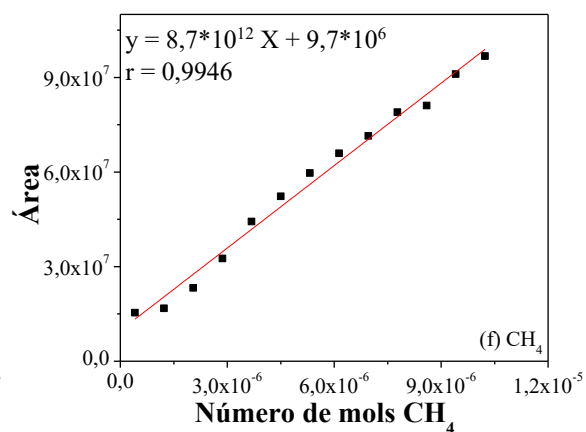
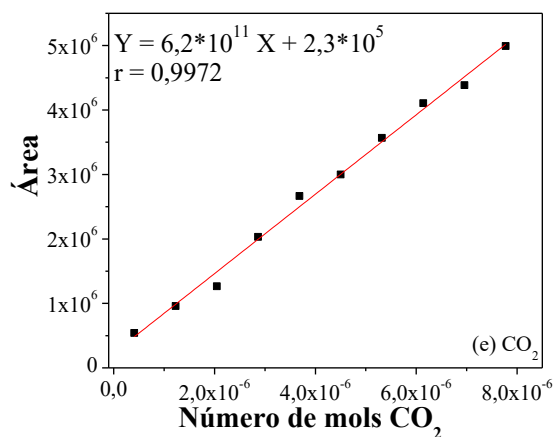
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.077>

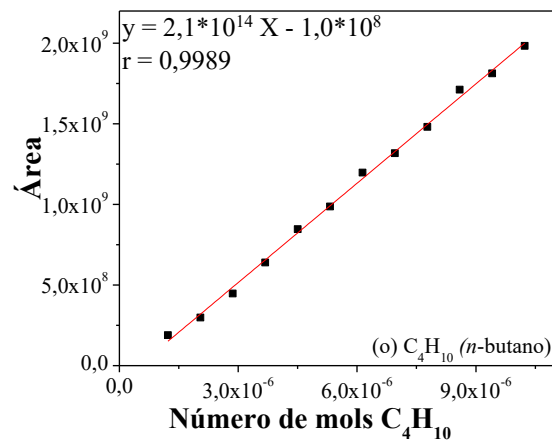
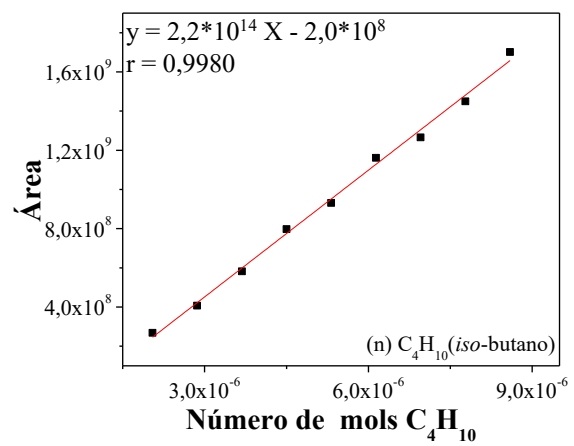
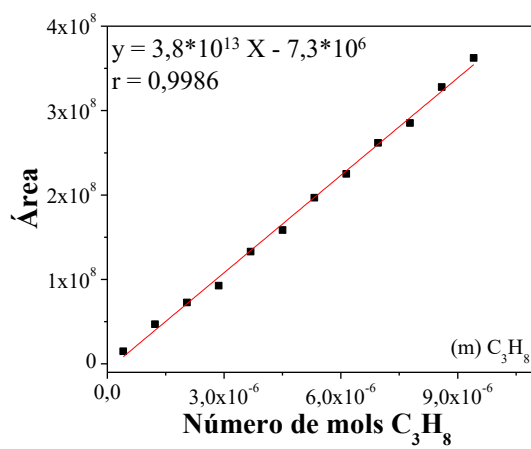
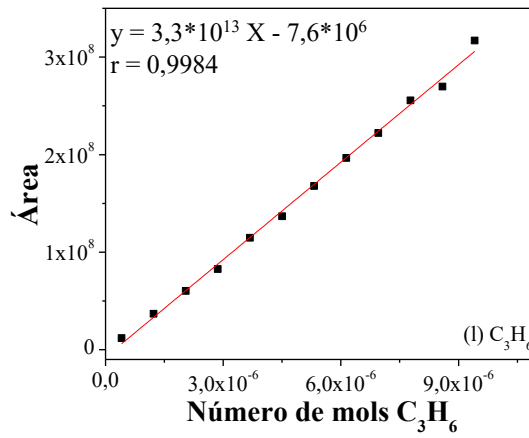
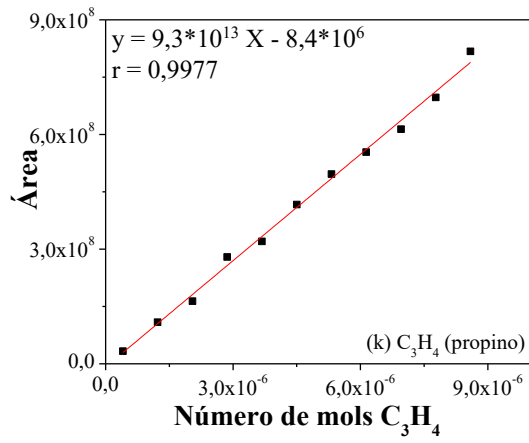
ANEXOS

ANEXO I

Curvas analíticas na faixa alta, expressas em função do número de mols (a) H₂, (b) N₂, (c) O₂, (d) CO, (e) CO₂, (f) CH₄, (g) C₂H₂, (h) C₂H₄, (i) C₂H₆, (j) C₃H₄* (propadieno), (k) C₃H₄** (propino), (l) C₃H₆, (m) C₃H₈, (n) *iso*-C₄H₁₀ e (o) *n*-C₄H₁₀. Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DCT} = 250 °C; T_{forno}= 35°C (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48 °C) até 240 °C; injeção 1000 µL, *split* 1:15 e P_{inicial}: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90kPa e por fim outra rampa de 90-175kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.







ANEXO II

Curvas analíticas na faixa baixa para (a) H₂, (b) N₂, (c) O₂, (d) CO, (e) CO₂, (f) CH₄, (g) C₂H₂, (h) C₂H₄, (i) C₂H₆, (j) C₃H₄* (propadieno), (k) C₃H₄** (propino), (l) C₃H₆, (m) C₃H₈, (n) *iso*-C₄H₁₀ e (o) *n*-C₄H₁₀. Condições cromatográficas: T_{inj}= 200 °C; T_{det DIC}= 250 °C; T_{det DTC} = 250 °C; T_{formo}= 35°C (isoterma durante os 10 primeiros min, seguida de rampa de aquecimento a 48 °C) até 240 °C; injeção 1000 µL, *split* 1:15 e P_{inicial}: 16 kPa (isobárica durante os 10 primeiros min), seguida de uma rampa de 16-90 kPa e por fim outra rampa de 90-175 kPa. Gás de arraste: Hélio 12,9 mL min⁻¹.

