

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PRODUTOS E
PROCESSOS

Laíza Alves Fonseca Barbosa

ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATO PIROLENHOSO PROVENIENTE
DA MADEIRA DE *Eucalyptus sp* MEDIANTE USO DO PROCESSO DE
NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA

BELO HORIZONTE

2024

Laíza Alves Fonseca Barbosa

**ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATO PIROLENHOSO PROVENIENTE
DA MADEIRA DE *Eucalyptus sp* MEDIANTE USO DO PROCESSO DE
NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Luzia Sergina de França Neta

Coorientadoras: Prof^ª. Dr^ª. Adriana Akemi Okuma e Prof^ª. Dr^ª. Patrícia Sueli de Rezende

BELO HORIZONTE

2024

Barbosa, Laíza Alves Fonseca.
B2378e Estudo da concentração do extrato pirolenhoso proveniente da madeira de *Eucalyptus sp* mediante uso do processo de nanofiltração e osmose inversa / Laíza Alves Fonseca Barbosa. – 2024.
129 f. : il.
Orientadora: Luzia Sergina de França Neta.
Coorientadora: Adriana Akemi Okuma.
Coorientadora: Patrícia Sueli de Rezende.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, Belo Horizonte, 2024.
Bibliografia.
1. Carvão vegetal. 2. Lignocelulósicos. 3. Filtração por membranas. 4. Siderurgia. I. França Neta, Luzia Sergina de. II. Okuma, Adriana Akemi. III. Rezende, Patrícia Sueli de. IV. Título.
CDD: 662.74

LAÍZA ALVES FONSECA BARBOSA

**ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATO PIROLENHOSO PROVENIENTE
DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS* sp MEDIANTE USO DO PROCESSO DE
NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Belo Horizonte, 12 de setembro de 2024.

Aprovada pela Banca Examinadora:

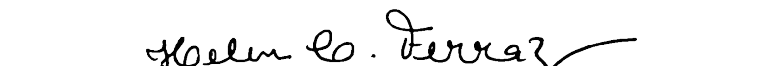

Prof.^a Dr.^a Luzia Sergina de França Neta (Orientadora)


Prof.^a Dr.^a Patrícia Sueli de Rezende (Coorientadora)


Prof.^a Dr.^a Adriana Akemi Okuma (Coorientadora)


Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia


Prof.^a Dr.^a Vânia Márcia Duarte Pasa


Prof.^a Dr.^a Helen Conceição Ferraz

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus pela oportunidade de realizar esse sonho. Em cada etapa dessa jornada Ele se mostrou presente, me sustentando, com Seu cuidado e providência. Deus é a razão dessa conquista!

Ao meu esposo, Higor, que foi o primeiro a me incentivar a entrar no mestrado. Pela paciência, carinho e palavras de ânimo, que nunca mediu esforços para me ajudar e sempre me deu força em todos os momentos dessa jornada. Amo-te!

Aos meus pais, João Luiz e Dislene, por serem sempre minha base, pela paciência, educação e carinho que sempre me deram. Por sempre acreditarem em meu potencial e estarem ao meu lado a cada dia. Obrigada por serem meus maiores exemplos! Amo vocês!

À minha avó, que na maior parte dessa jornada esteve conosco. Por suas orações e ensinamentos, por sentir orgulho da sua neta e principalmente por me deixar seu legado. Eu sempre te amarei, Vó! Agradeço também a toda minha família, meu irmão e sobrinhos, por sempre me apoiarem e torcerem por mim. Agradeço a Deus pelo nascimento do meu sobrinho, Henry Gabriel, que foi um presente divino e meu deu mais força para continuar a lutar por um futuro melhor por meio da pesquisa.

Aos meus amigos, agradeço o apoio durante a trajetória e a serem ombro amigo quando precisei. Em especial, agradeço à Brenda, Jéssica, Marcos, Raquel, Sávio, Viviane e Társsia, que me ajudaram a caminhar e a deixar a jornada mais leve. Vocês foram essenciais nessa conquista!

Em especial, agradeço às minhas orientadoras, Prof^ª. Dr^ª. Luzia Sergina de França Neta, Prof^ª. Dr^ª. Adriana Akemi Okuma e Prof^ª. Dr^ª. Patrícia Sueli de Rezende pela parceria, pelos ensinamentos, paciência e pela dedicação aplicada ao trabalho. Vocês foram essenciais nessa caminhada e sempre serão minha inspiração!

Aos membros da banca de defesa de dissertação, Prof. Dr^o Cleverson Fernando Garcia, Prof^ª. Dr^ª. Helen Conceição Ferraz e Prof^ª. Dr^ª. Vânia Márcia Duarte Pasa, agradeço por aceitarem o convite e pelas contribuições a esse trabalho.

À Biocarbo Indústria e Comércio LTDA, agradeço pela parceria e por valorizar a pesquisa e inovação em nosso estado e país. A todos que colaboraram para a execução desse projeto, Prof. Dr. Wagner, Lucilaine, ao aluno da graduação, Ashe, que contribuíram para a realização desse trabalho.

Ao Laboratório de Ensaios Combustíveis-UFMG e à Polícia Federal-MG, juntamente com a Ana Carolina, que me permitiram realizar diversas análises.

Ao CEFET-MG e docentes, pela disponibilização de laboratórios, materiais e reagentes para realização dos experimentos e aos funcionários por todo auxílio e convívio.

E, por fim, agradeço à FAPEMIG e CAPES pelo fomento financeiro e de infraestrutura, cruciais na realização deste trabalho.

RESUMO

Um dos problemas ambientais da atualidade decorre da elevada emissão de gases poluentes para a atmosfera. Isso resulta na má qualidade do ar, doenças respiratórias, além de alguns poluentes atmosféricos atuarem no agravamento do efeito estufa, o que provoca alterações climáticas. Diante desse cenário, é notória a necessidade de estratégias nos processos produtivos que priorizem mudanças sustentáveis. Alguns setores já aplicam estratégias sustentáveis, como exemplo a adoção do carvão vegetal, proveniente de fontes renováveis, substituindo o carvão mineral. O Brasil se tornou o principal produtor de carvão vegetal e o estado de Minas Gerais é responsável por cerca de 90% dessa produção. Na carbonização ocorre a decomposição da madeira, que dá origem ao carvão vegetal, gases condensáveis (compostos orgânicos voláteis), gases não condensáveis (CO , CO_2 , CH_4) e material particulado. O licor pirolenhoso pode ser gerado a partir da condensação dos gases e é separado por decantação dando origem ao alcatrão vegetal e ao extrato pirolenhoso. O extrato pirolenhoso possui diversas aplicações, principalmente em atividades agrícolas, como bioestimulante e/ou herbicida devido aos compostos orgânicos presentes em sua composição. O extrato é constituído por cerca de 90% de água e 10% de compostos orgânicos, como ácidos carboxílicos, compostos fenólicos, cetonas, entre outros. Visando a sustentabilidade do processo, o presente trabalho tem como objetivo estudar a concentração do extrato pirolenhoso a partir da aplicação dos processos de separação por membranas (PSM). O intuito é mitigar as emissões atmosféricas decorrentes do transporte durante a comercialização do extrato pirolenhoso, além de reduzir o consumo de embalagens plásticas. A sequência operacional investigada para o estudo da concentração do extrato foi o uso de membranas poliméricas de ultrafiltração (UF) obtendo duas frações; uma de concentrado e outra de permeado. O permeado obtido na UF foi dividido em duas frações, a primeira foi direcionada para a nanofiltração (NF) e a segunda para osmose inversa (OI). As frações obtidas nos processos de permeação foram analisadas por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), pH, turbidez, condutividade elétrica e série de sólidos para avaliar a eficiência da concentração do extrato a cada etapa de concentração utilizando a UF, NF e OI. Os resultados indicaram que houve remoção de materiais particulados pela membrana de UF. No entanto, o processo de concentração por NF e OI foi influenciado por processos adsorptivos e difusivos ao longo do processo de separação, não sendo possível identificar o grau de concentração de compostos específicos presentes no extrato. Isso foi observado devido à presença dos componentes orgânicos na fração permeada. Além disso, foram levantadas práticas sustentáveis na concentração do extrato pirolenhoso que indicam as práticas da Economia Circular pela Estrutura RESOLVE e suas respectivas abrangências. Foram identificadas cinco das seis ações sustentáveis da estrutura RESOLVE aplicáveis em todos os níveis de abrangência e três dos quatro indicadores de circularidades.

Palavras-chave: Carboquímica vegetal. Derivados Lignocelulósicos. Processos de Separação por Membranas. Siderurgia Sustentável.

STUDY OF THE CONCENTRATION OF PYROLIGNEOUS EXTRACT FROM *Eucalyptus* sp WOOD USING THE NANOFILTRATION AND REVERSE OSMOSIS PROCESS

ABSTRACT

One of today's environmental problems arises from the high emission of polluting gases into the atmosphere. This results in poor air quality, respiratory diseases, in addition to some atmospheric pollutants acting to worsen the greenhouse effect, which causes climate change. Given this scenario, the need for strategies in production processes that prioritize sustainable changes is clear. Some sectors already apply sustainable strategies, such as the adoption of charcoal, from renewable sources, replacing mineral coal. Brazil has become the main producer of charcoal and the state of Minas Gerais is responsible for around 90% of this production. In carbonization, wood decomposition occurs, which gives rise to charcoal, condensable gases (volatile organic compounds), non-condensable gases (CO, CO₂, CH₄) and particulate matter. Pyroligneous liquor can be generated from the condensation of gases and is separated by decantation, giving rise to vegetable tar and pyroligneous extract. The pyroligneous extract has several applications, mainly in agricultural activities, as a biostimulant and/or herbicide due to the organic compounds present in its composition. The extract consists of around 90% water and 10% organic compounds, such as carboxylic acids, phenolic compounds, ketones, among others. Aiming at the sustainability of the process, the present work aims to study the concentration of the pyroligneous extract through the application of membrane separation processes (MSP). The aim is to mitigate atmospheric emissions resulting from transport during the sale of the pyroligneous extract, in addition to reducing the consumption of plastic packaging. The operational sequence investigated to study the extract concentration was the use of polymeric ultrafiltration membranes (UF) obtaining two fractions; one of concentrate and the other of permeate. The permeate obtained at UF was divided into two fractions, the first was directed to nanofiltration (NF) and the second to reverse osmosis (OI). The fractions obtained in the permeation processes were analyzed by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS), pH, turbidity, electrical conductivity and solid series to evaluate the efficiency of extract concentration at each concentration step using UF, NF and OI. The results indicated that there was removal of particulate materials by the UF membrane. However, the concentration process by NF and OI was influenced by adsorptive and diffusive processes throughout the separation process, making it not possible to identify the degree of concentration of specific compounds present in the extract. This was observed due to the presence of organic components in the permeate fraction. In addition, sustainable practices were raised in the concentration of pyroligneous extract that indicate Circular Economy practices through the RESOLVE Structure and their respective scope. Five of the six sustainable actions of the RESOLVE framework applicable at all levels of coverage and three of the four circularity indicators were identified.

Keywords: Vegetable Carbochemistry. Lignocellulosic Derivatives. Membrane Separation Processes. Sustainable Steel Industry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Panorama geral do crescimento da produção de ferro-gusa no Brasil e em Minas Gerais.....	24
Figura 2. Forno retangular da carbonização da madeira da empresa Alterosa.....	26
Figura 3. Fórmulas estruturais dos principais constituintes da madeira.....	27
Figura 4. Estrutura Química dos monômeros da lignina.....	28
Figura 5. Composição química da lignina com destaque nas unidades guaiacila e siringila....	28
Figura 6. Processo de carbonização da madeira.....	30
Figura 7. Recuperador de gases do processo de carbonização da madeira.....	32
Figura 8. Principais constituintes do alcatrão vegetal.....	32
Figura 9. Estrutura química da lignina com destaque nos principais componentes do extrato pirolenhoso.....	34
Figura 10. Esquema de um processo de separação por membranas.....	40
Figura 11. Principais processos de separação por membranas	41
Figura 12. Módulos de membranas de fibra oca e espiral para membranas de ultrafiltração...	42
Figura 13. Módulos de membranas quadro-placa e espiral para nanofiltração.....	43
Figura 14. Esquema dos conceitos de economia linear e economia circular.....	48
Figura 15. Local de amostragem e coleta da amostra de extrato pirolenhoso.....	51
Figura 16. Esquema das coletas das amostras de extrato pirolenhoso.....	52
Figura 17. Membranas de ultrafiltração na conformação de fibra oca	52
Figura 18. Membrana plana de nanofiltração NF90.....	53
Figura 19. Membrana plana de Osmose Inversa TW30.....	53
Figura 20. Confecção dos módulos de membranas de ultrafiltração.....	55
Figura 21. Extremidades do cano após introdução das membranas.....	55
Figura 22. Esquema da montagem do sistema de ultrafiltração.....	56
Figura 23. Célula inox de NF/OI.....	57
Figura 24. Esquema da montagem do sistema de NF/OI.....	57
Figura 25. Montagem do sistema de destilação azeotrópica.....	60
Figura 26. Estrutura química do íon formiato (a) e ácido metanóico (b)	78
Figura 27. Cromatograma da fração orgânica do extrato pirolenhoso bruto.....	79
Figura 28. Fórmula estrutural dos principais componentes presentes no extrato pirolenhoso.	81
Figura 29. Cromatograma da fração orgânica de concentrado (UF) das amostras de extrato pirolenhoso.....	83

Figura 30. Cromatograma da fração orgânica de permeado (UF) das amostras de extrato pirolenhoso.....	83
Figura 31. Fotografia das frações geradas na membrana de NF.....	87
Figura 32. Fotografia das frações geradas na membrana de OI.....	87
Figura 33. Cromatograma da fração orgânica do concentrado da NF.....	88
Figura 34. Cromatograma da fração orgânica do permeado da NF.....	88
Figura 35. Cromatograma da fração orgânica do concentrado da OI.....	90
Figura 36. Cromatograma da fração orgânica do permeado da OI.....	90
Figura 37. Espectro FTIR-ATR da membrana de UF.....	97
Figura 38. Espectro de FTIR-ATR da membrana de NF.....	99
Figura 39. Espectro de FTIR-ATR da membrana de OI.....	100

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Permeabilidade Hidráulica da membrana de UF (MUF1)	65
Gráfico 2. Permeabilidade Hidráulica da membrana de UF (MUF2)	65
Gráfico 3. Permeabilidade Hidráulica para membrana de NF.....	67
Gráfico 4. Permeabilidade Hidráulica para membrana de OI.....	67
Gráfico 5. Fluxo crítico da membrana MUF1 baseado no método de degraus de pressão.....	69
Gráfico 6. Fluxo permeado em função da pressão para a água e para o extrato pirolenhoso...	70
Gráfico 7. Teste de pressão para o sistema de NF.....	71
Gráfico 8. Teste de pressão no sistema de OI.....	71
Gráfico 9. Fluxo permeado em função do tempo para amostra 2 do extrato pirolenhoso.....	72
Gráfico 10. Teste de permeação do extrato pirolenhoso na membrana de NF.....	74
Gráfico 11. Teste de permeação do extrato pirolenhoso na membrana de OI.....	75
Gráfico 12. Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de bloqueio completo.....	93
Gráfico 13. Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de bloqueio intermediário.....	93
Gráfico 14. Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de bloqueio padrão.....	94
Gráfico 15. Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de formação de torta.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Equações utilizadas para o modelo de Hermia.....	62
Tabela 2. Permeabilidade hidráulica inicial e final da permeação do extrato pirolenhoso.....	75
Tabela 3. Resultado da caracterização do Extrato Pirolenhoso Bruto.....	76
Tabela 4. Resultados da análise de cromatografia iônica do Extrato Pirolenhoso bruto.....	78
Tabela 5. Fragmentos característicos (EI-MS) dos principais componentes do extrato pirolenhoso.....	81
Tabela 6. Turbidez da alimentação e permeado (UF) das amostras de extrato pirolenhoso.....	84
Tabela 7. Valores de pH da alimentação e permeado (UF) das amostras de extrato pirolenhoso.....	85
Tabela 8. Sólidos totais e dissolvidos da alimentação e permeado (UF) das amostras de extrato pirolenhoso.....	85
Tabela 9. Resultados das análises físico-químicas das frações geradas nas membranas NF/OI.....	91
Tabela 10. Valores de R ² obtidos do ajuste aos dados experimentais para o modelo de Hermia.....	94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Características das membranas de UF, NF e OI.....	54
Quadro 2. Metodologia aplicada às análises físico-químicas seguindo “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”	61
Quadro 3. Principais componentes identificados por GC-MS.....	80
Quadro 4. Fotomicrografias das membranas submersas em extrato pirolenhoso.....	96
Quadro 5. Fotomicrografias das membranas submersas em ácido sulfúrico.....	96
Quadro 6. Resumo da aplicabilidade de práticas circulares no processo de concentração do extrato pirolenhoso.....	104

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ATR	Refletância Total Atenuada
CEFET	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CNI	Confederação Nacional das Indústrias
COP 21	Conferência das Partes/2021
COV's	Compostos orgânicos voláteis
DEQUI	Departamento de Química
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EC	Economia Circular
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EP	Extrato Pirolenhoso
ESG	<i>Environmental, Social and Governance</i> (Governança ambiental, Social e Corporativa)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
GEEs	Gases de Efeito Estufa
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IC	Cromatografia Iônica
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LD	Limite de detecção
LEC	Laboratório de Ensaio Combustíveis-UFMG
LTDA	Sociedade limitada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MP	Material particulado
NF	Nanofiltração
NPK	Nitrogênio, fósforo e potássio
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OI	Osmose Inversa
OMS	Organização Mundial da Saúde
PA	Poliamida
PIB	Produto Interno Bruto
PS	Poliestireno

PSM	Processo de Separação por Membranas
PVC	Policloreto de Vinila
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
SD	Sólidos Dissolvidos
Sindifer	Sindicato da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais
ST	Sólidos Totais
UF	Ultrafiltração
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
WWF	<i>World Wide Fund for Nature</i> (Fundo mundial para a natureza)

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

%	por cento
±	mais ou menos
°C	grau Celsius (temperatura)
°C/min	grau Celsius por minuto
μL	microlitro
μm	micrômetro
bar	bar (pressão)
cm	centímetro
cm ⁻¹	número de onda
Da	Dalton
g	gramas
g L ⁻¹	gramas por litro
g mL ⁻¹	gramas por mililitro
KDa	quiloDalton
kV	quilovolts (tensão)
kg	quilograma
kgf cm ⁻²	quilograma-força por centímetro quadrado (pressão)
L h ⁻¹	litro por hora (vazão)
L h ⁻¹ m ⁻²	litro por hora vezes metro quadrado (fluxo)
L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹	constante de permeabilidade
L min ⁻¹	litro por minuto
L	litro
min	minuto
mS cm ⁻¹	micro-Siemens por centímetro (condutividade)
m	metro
m ²	metro quadrado (área)
mg L ⁻¹	miligrama por litro
mL s ⁻¹	mililitro por segundo (vazão)
mL	mililitro
mm	milímetro
mol L ⁻¹	mol por litro
m/v	massa por volume
nº	número

nm	nanômetro (comprimento)
ppm	parte por milhão
psi	libra-força por polegada quadrada
R^2	Coefficiente de Determinação
US \$	dólar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	21
	2.1 Objetivo Geral	21
	2.2 Objetivos Específicos	21
3	REVISÃO DA LITERATURA	22
	3.1 Poluição Ambiental	22
	3.2 Panorama e contexto do carvão vegetal	24
	3.2.1 Carbonização da madeira	26
	3.2.2. Condensação dos gases	31
	3.3 Extrato pirolenhoso	33
	3.3.1 Panorama e contexto do uso de fertilizantes	36
	3.3.2 Concentração do extrato pirolenhoso	37
	3.4 Separação por membranas	39
	3.4.1 Ultrafiltração	41
	3.4.2 Nanofiltração	43
	3.4.3 Osmose Inversa	44
	3.5 Sustentabilidade	46
	3.6 Economia Circular	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS	51
	4.1 Amostras	51
	4.2 Membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa	52
	4.3 Módulos de permeação	54
	4.4 Caracterização das membranas de filtração	57
	4.5 Sistema de permeação	58
	4.6 Caracterizações das amostras	59
	4.7 Análise dos mecanismos de incrustação nas membranas de UF	62
	4.8 Resistência das membranas ao meio ácido	62

4.9	Avaliação da eficiência do processo	63
4.10	Avaliação da Economia Circular	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1	Caracterização das membranas de filtração	64
5.2	Levantamento dos parâmetros operacionais dos sistemas de permeação	68
5.3	Ensaio de permeação	72
5.4	Caracterizações das amostras	76
5.5	Análise dos mecanismos de incrustação nas membranas de UF	92
5.6	Resistência das membranas ao meio ácido	95
5.7	Avaliação da eficiência do processo	101
5.8	Avaliação da Economia Circular	101
6	CONCLUSÕES	105
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	107
8	REFERÊNCIAS	108
9	ANEXOS	119

1 INTRODUÇÃO

O mundo enfrenta vários desafios no que diz respeito à poluição ambiental. Isso porque nos últimos anos houve um crescimento intenso da população, que resultou também no crescimento e desenvolvimento industrial. São aproximadamente 8 bilhões de habitantes no mundo hoje, e de acordo com o relatório das Nações Unidas lançado em 2019, estima-se que até 2050 aumentará para 9,7 bilhões. A partir do ano de 1950, observou-se uma aceleração na taxa de crescimento populacional, levando também ao agravamento das consequências desse crescimento para o ecossistema terrestre nos dias atuais, como o aumento da poluição ambiental, que afeta tanto o ar, o solo e a água, intensificando a cada dia (Artaxo, 2014).

Com as atividades industriais e com a queima de combustíveis fósseis, há emissão de gases poluentes que resulta em diversos problemas ambientais, como as mudanças climáticas, que estão afetando consideravelmente não só a vida humana, mas também todo o ambiente (Jeffrey *et al.*, 2021). Os veículos rodoviários, que são motocicletas, automóveis, ônibus e caminhões, também são grandes contribuintes para as emissões de gases poluentes como monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), compostos orgânicos voláteis (COVs) e material particulado (MP) (Giácomo, 2022).

Outro contribuinte para aumentar a poluição ambiental são as embalagens plásticas, desde sua produção até o descarte (Evode *et al.*, 2021). O uso exacerbado de embalagens plásticas aumenta significativamente a quantidade de resíduos no ambiente, além de possuir longo tempo de vida, uma vez que as embalagens plásticas podem demorar cerca de 450 anos para se decompor (Menzel; Brom; Heidbreder, 2021; Ncube *et al.*, 2021). De acordo com estudos do Fundo Mundial para a Natureza – WWF, até 2030 mais de 104 milhões de toneladas de plástico irão poluir os ecossistemas, por isso há uma grande necessidade de mudar essa realidade. Ademais, os plásticos podem se fragmentar gerando microplásticos que possuem tamanhos entre 0,1 e 5.000 µm e nanoplásticos que possuem tamanhos entre 1 e 100 nm. Essas partículas são encontradas em ambientes aquáticos e terrestres e são forte ameaça ao ecossistema, uma vez que podem contaminar animais, alimentos e bebidas, podendo também acumular-se no corpo humano, causando problemas de saúde (Kadac-Czapska *et al.*, 2023).

A recuperação e a reutilização da água em um processo industrial também são importantes para preservar a qualidade do meio ambiente, uma vez que vão contribuir com a redução do consumo excessivo desse recurso natural. Isso porque, em razão do crescimento das

indústrias, já é esperado que até 2050 a demanda industrial por água aumente em 400%. Por esse motivo, as estratégias de reuso da água são de grande importância para que esses números decaiam, além de valorizar a economia circular e ser economicamente favorável para a indústria (Ferrucci; Vocciante, 2021).

Diante desse cenário, observa-se que vários setores têm tentado redesenhar seus processos visando modelos mais sustentáveis e que substituam o modelo linear do processo pelo modelo circular. Pode-se citar como exemplo a siderurgia sustentável, que tem o intuito de criar uma linha de produção siderúrgica que seja ecologicamente correta, com impacto reduzido no meio ambiente e nas emissões de gases poluentes, substituindo o uso de carvão mineral na siderurgia pelo carvão vegetal (MMA, 2016).

Segundo o IBGE, em 2022, o Brasil se destacou como o maior produtor de carvão vegetal do mundo, sendo o estado de Minas Gerais responsável por cerca de 90% dessa produção. O carvão vegetal é produzido por meio da pirólise da madeira, gerando também gases não condensáveis e gases condensáveis. O vapor gerado no processo pode ser capturado e condensado, dando origem ao licor pirolenhoso. No entanto, a recuperação da fumaça ainda é pouco realizada nos processos de carbonização (Campos, 2018).

Esse licor, oriundo da fumaça condensada, dá origem a duas fases por decantação, que são o extrato pirolenhoso e o alcatrão vegetal. O alcatrão vegetal é a fração oleosa do licor pirolenhoso e pode ser aplicado como combustível para o abastecimento de caldeiras e fornos, substituindo os combustíveis derivados de petróleo e do alcatrão mineral (Ninich *et al.*, 2022; Pimenta *et al.*, 2018). O extrato pirolenhoso é a fração aquosa do licor pirolenhoso. Em relação à sua composição, apresenta cerca de 90% de água e 10% de compostos orgânicos, como ácidos carboxílicos, sendo o ácido acético em maior predominância. Há também presença de compostos fenólicos, como guaiacóis, cresóis, siringóis, entre outros. Devido à presença desses compostos orgânicos, o extrato pirolenhoso possui diversas aplicações, como no setor de alimentos para dar o aroma de fumaça, no setor de medicamentos e principalmente no setor agrícola, como herbicida e bioestimulante das plantas (Campos, 2018; Grewal; Abbey; Gunupuri, 2018; Pimenta *et al.*, 2018).

O volume de extrato pirolenhoso gerado pode ser bastante expressivo. De acordo com a empresa Biocarbo, que comercializa o extrato pirolenhoso, estima-se uma produção de 250 kg de extrato pirolenhoso por tonelada de carvão (Rezende, 2004). Em 2022, a produção de carvão vegetal foi de 7.124.880 toneladas, segundo o IBGE. Assim, cerca de 1.000.000 de toneladas de extrato pirolenhoso poderiam ser produzidos no Brasil anualmente.

Atualmente, o extrato pirolenhoso é comercializado em sua forma bruta, ou seja, não passa por nenhum tipo de concentração, apenas a decantação para ser separado do alcatrão vegetal. Tendo em vista a proporção de água presente no extrato e a falta de trabalhos na literatura nessa vertente, observou-se o potencial de realizar a concentração desse líquido de pirólise, a fim de contribuir para a sustentabilidade e para a melhoria da qualidade do meio ambiente. A redução do volume de extrato minimizará os custos de transporte, reduzirá o uso de embalagens do produto e promoverá ainda a recuperação da água presente no extrato, que poderá ser utilizada como água de reuso na própria unidade produtiva. Em proporções reais, considerando 100% de eficiência no processo de concentração do extrato pirolenhoso, haveria redução de cerca de 900.000 toneladas de água da composição, sendo comercializado 100.000 toneladas do produto de interesse. Isso é importante para a redução do uso de caminhões de transporte em cerca de 10 vezes, o que, consequentemente, reduz a emissão de gases poluentes.

Para realizar a concentração do extrato pirolenhoso, optou-se pelo uso da tecnologia de separação utilizando membranas poliméricas. Atualmente os processos de separação por membranas (PSM) são considerados verdes devido à sua eficiência energética e por serem sustentáveis, uma vez que se trata de um processo físico de separação, sem alto consumo de solvente e energia (Drioli, 2011). A ultrafiltração (UF) se trata de um PSM que é capaz de separar macromoléculas e coloides da solução e tem sido eficiente na remoção de sólidos suspensos e turbidez. As membranas de nanofiltração (NF) são capazes de reter íons multivalentes, como sais inorgânicos e compostos orgânicos de baixa massa molecular. Já as membranas de osmose inversa (OI) são eficientes para separar água de outros componentes, como, por exemplo, sais monovalentes (Baker, 2004; Habert; Borges; Nobrega, 2006). As membranas de UF também têm sido utilizadas em combinação com membranas de NF e OI, como um pré-tratamento para evitar incrustações das membranas de NF e OI (Cai *et al.*, 2021).

A concentração do extrato pirolenhoso também engloba alguns dos princípios da Química Verde (princípios 1, 5 e 6) e da Engenharia Verde (princípios 1, 2, 3 e 12) além de abordar 7 dos 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS 3, 9, 11, 12, 13, 14 e 15). Ademais, o projeto possui uma contribuição significativa na implementação da Economia Circular no processo de transporte e redução das embalagens, além da utilização de uma tecnologia limpa.

Assim, o presente estudo busca contribuir significativamente para a preservação do meio ambiente. Com isso, o projeto traz a proposta de um processo simples, de fácil implementação industrial, sem uso de produtos químicos e que poderá agregar valor ao extrato

pirolenhoso. O projeto também apresenta viés sustentável e inovador, que irá ajudar na redução de emissões de poluentes atmosféricos, na mitigação de gases de efeito estufa, na redução de resíduos plásticos e ainda contribuir na recuperação e reuso da água na unidade produtiva. O projeto também pode preencher lacunas na literatura em relação ao uso de membranas no processo de concentração do extrato pirolenhoso, uma vez que não foram encontrados trabalhos que explorem essa tecnologia com o extrato pirolenhoso. Além de explorar a área de conhecimento dos processos de separação por membranas, agregando também no conhecimento científico atual de forma acessível e na sustentabilidade de forma geral.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Concentrar o extrato pirolenhoso utilizando os processos de separação por membranas, especificamente a ultrafiltração, nanofiltração e a osmose inversa.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o grau de concentração do extrato pirolenhoso;
- Avaliar o grau de recuperação da água com os processos propostos;
- Investigar o efeito dos processos sobre a composição do extrato pirolenhoso;
- Avaliar efeitos de incrustação nas membranas ao longo do processamento de extrato pirolenhoso;
- Avaliar a resistência das membranas ao meio ácido frente ao processamento do extrato pirolenhoso;
- Identificar ações e indicadores de práticas circulares a partir da comercialização de extrato pirolenhoso concentrado.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Poluição Ambiental

A poluição ambiental é intensificada com o aumento populacional e o desenvolvimento industrial. Isso porque as atividades humanas causam grande impacto ao meio ambiente e esse aumento constante da população é um dos maiores desafios globais do século XXI (Artaxo, 2014). Um dos principais impactos ambientais é causado pelo acúmulo de gases poluentes na atmosfera. De acordo com a OMS, Organização Mundial da Saúde, anualmente ocorrem cerca de 7 milhões de mortes prematuras devido ao impacto combinado da poluição do ar ambiente e doméstico. Segundo Manisalidis, *et al.* (2020), estudos relatam que a exposição ao ar poluído, mesmo a curto prazo, pode provocar doenças pulmonares, falta de ar, tosse, asma, entre outros sintomas. Já a longo prazo, pode causar doenças cardiovasculares e outras complicações, podendo levar à morte.

Segundo Artaxo (2020), atualmente as atividades humanas causam um aumento na concentração de CO₂ na atmosfera de 2,5 ppm (partes por milhão) ao ano, o que eleva a temperatura do planeta consideravelmente. A poluição atmosférica afeta tanto o meio ambiente quanto a saúde humana. Com o aumento dos gases de efeito estufa, há um aumento da temperatura média global, capaz de produzir efeitos como derretimento de geleiras, alterações nas correntes marinhas e no ciclo hidrológico, que contribuem para os processos desertificação do solo, mudanças em habitats, afetando plantas e animais, e, consequentemente, aumentando riscos de extinção para algumas espécies (Manisalidis *et al.*, 2020; Singh e Singh, 2022).

A poluição hídrica também é recorrente nos últimos anos, principalmente devido ao descarte incorreto de águas residuais, seja doméstica ou industrial. São despejadas cerca de 80% dessas águas residuais no meio ambiente sem passar por nenhum tipo de tratamento (Lin; Yang; Xu, 2022). De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), cerca de 100 milhões de brasileiros vivem sem coleta de esgoto, o equivalente a 47,6% da população, e convivem com os esgotos correndo a céu aberto. Isso provoca diversos problemas ambientais e para a saúde da população.

Além da poluição das águas, há também a escassez desse recurso pelo seu uso excessivo. Segundo a UNESCO, por meio do Relatório Mundial de Desenvolvimento da Água de 2021, nos últimos 100 anos houve um aumento de 1% por ano do consumo de água doce, desde 1980. A água é um recurso essencial para diversos setores industriais e também para a vida na Terra. Assim, a escassez desse recurso natural coloca em risco tanto as atividades industriais como

também diversas atividades básicas da vida humana. Por esse motivo, tecnologias e novos processos que visam o reuso da água têm sido de grande importância para a sociedade (Bijekar *et al.*, 2022; Zhang; Khan; Zafar, 2022)

Outro compartimento da biosfera que também é afetado pela poluição ambiental é o solo. Um solo poluído é aquele que possui resíduos em concentrações acima do normal e que causam efeitos prejudiciais. Esses resíduos são normalmente de origem antrópica, podendo conter metais, pesticidas sintéticos, resíduos plásticos, dentre outros. Além disso, causam efeitos adversos no ecossistema e também na saúde, como redução da fertilidade do solo e a introdução de metais tóxicos na cadeia alimentar por meio da absorção pelas plantas, podendo sofrer biomagnificação e alcançar os seres humanos. Quando o solo é saudável, ele traz diversos benefícios para a saúde humana, como a produção de alimentos seguros, e também traz benefícios para o meio ambiente, diminuindo as mudanças climáticas por meio da captura de carbono (Munzel *et al.*, 2022; Ukaogo; Ewuzie; Onwuka, 2020).

Diante desse cenário, é importante que haja o desenvolvimento de estratégias nos processos produtivos que priorizem mudanças sustentáveis. Uma produção mais limpa que vai além da mitigação dos gases de efeito estufa. Também é importante para que haja sustentabilidade do ponto de vista econômico, tecnológico e social. Isso engloba a redução das emissões de gases, redução e reaproveitamento de resíduos. Para isso, a inovação tecnológica tem sido importante para a produção verde, capaz de enfrentar os desafios ambientais e reduzir esses impactos e ameaças à vida humana e ao meio ambiente (Abid; Ceci; Ikram, 2022; Fan *et al.*, 2022).

Além disso, o Brasil ratificou suas metas de combate às mudanças climáticas na conferência climática de 2022. Esse acordo aconteceu na 27ª Conferência das Partes (COP 27), no Egito, e é um tratado que propõe várias medidas a serem adotadas pelos países a fim de reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Com isso, o Brasil assumiu o compromisso de reduzir em até 50% dos GEEs até 2030, baseado em seus níveis de 2005. Para alcançar êxito no cumprimento dessa promessa, é importante que o país promova a transição para uma matriz energética predominantemente de fontes renováveis. Essa mudança visa reduzir a dependência de combustíveis fósseis e outras fontes de energia altamente poluentes, bem como minimizar as emissões de GEEs. Uma matriz energética diversificada e renovável também contribui para a segurança energética do país, ao reduzir a dependência de fontes não renováveis. Esse cenário traz a importância de investimentos em tecnologias limpas, incentivos governamentais e

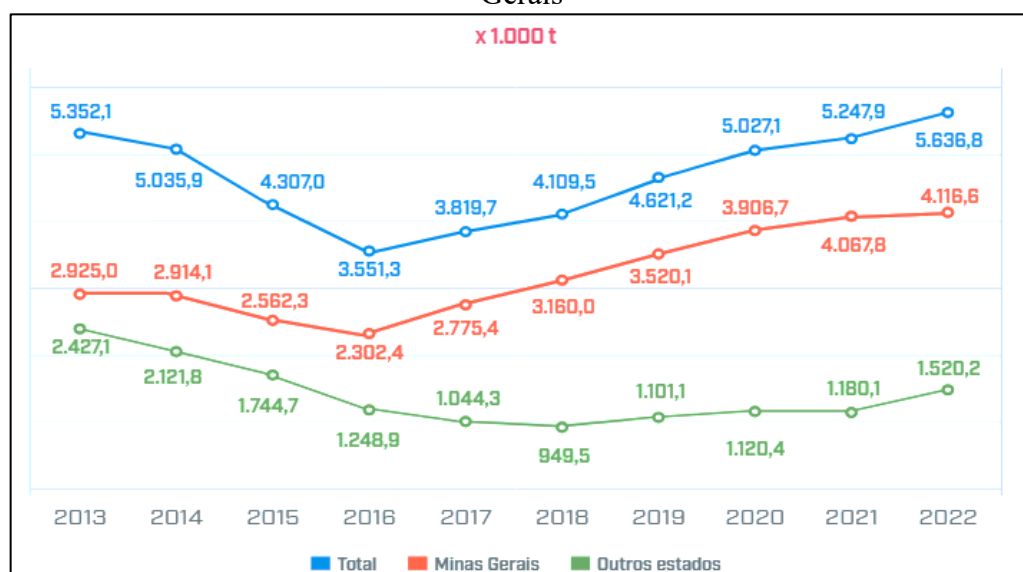
políticas adequadas para promover um futuro mais sustentável (Carvalho *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2020).

A relevância da governança ambiental, social e corporativa (ESG), aumentou de forma significativa nas empresas. A responsabilidade ambiental das indústrias é conceituada como o processo pelo qual as organizações integram questões ambientais em suas operações, visando à redução de resíduos e emissões, bem como a minimização dos efeitos negativos sobre os recursos naturais do país. Isso demonstra preocupação do setor industrial em adotar práticas sustentáveis (Cohen; Cohen, 2023). Um exemplo importante e que tem crescido significativamente é a utilização do carvão vegetal, que é de origem renovável, substituindo o carvão mineral, que é de origem fóssil.

3.2 Panorama e contexto do carvão vegetal

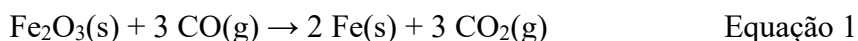
Com o advento da Revolução Industrial, houve um grande desenvolvimento tecnológico e consequentemente um crescimento das indústrias, que contribuiu significativamente para a evolução econômica. Além disso, o aumento da população também resultou no crescimento industrial, devido à alta demanda por bens de consumo (De Marco *et al.*, 2019). A indústria produtora de ferro-gusa se insere nesse contexto e apresenta um crescimento contínuo de sua produção conforme observado na Figura 1. De acordo com o Sindicato da Indústria do Ferro em Minas Gerais (SINDIFER), a produção de ferro-gusa no Brasil em 2022 foi de 5.636,8 toneladas, sendo o estado de Minas Gerais responsável por 73% dessa produção.

Figura 1. Panorama geral do crescimento da produção de ferro-gusa no Brasil e em Minas Gerais



Fonte: SINDIFER (2023)

A alta demanda por ferro-gusa e, conseqüentemente, o crescimento do setor se deu principalmente pela importância desse *commodity*, devido às suas aplicabilidades. Ele é utilizado como principal matéria-prima no processo de produção de peças fundidas, tendo como principais aplicações as indústrias automobilísticas, ferroviárias, navais, de construção, entre outros setores da atividade humana (SINDIFER, 2021; Hao; An, 2022). O ferro-gusa é produto oriundo da redução do minério de ferro após reagir com monóxido de carbono no alto-forno. O coque mineral ou o carvão vegetal podem ser utilizados como matéria-prima para geração do monóxido de carbono (CO), utilizado como elemento redutor, para obtenção do ferro-gusa. A Equação 1 apresenta a reação química referente à redução do minério de ferro a ferro-gusa utilizando o monóxido de carbono (CO) (Mourão, 2007).



O minério de ferro é introduzido no alto-forno em forma de sinter ou pelotas, com teor de ferro (Fe) de até 70%. Sua reação com coque ou carvão vegetal produz um ferro fundido com teor de ferro de até 95% (Mourão, 2007). Com isso, é possível verificar a importância do elemento redutor do ferro. O coque mineral era amplamente utilizado para esse fim, no entanto, devido à alta emissão de gases poluentes e a presença de enxofre gerava um ferro-gusa quebradiço e de baixa qualidade. Por meio do processo siderúrgico utilizando o coque e com o aumento da conscientização de processos mais sustentáveis, matérias-primas de fontes renováveis foram ganhando espaço. Isso porque se trata de uma alternativa com potencial, visando a redução de emissões de CO₂ e a produção de ferro com melhor qualidade (Diez; Borrego, 2013; Guerrero; Diez; Borrego, 2015).

O carvão vegetal possui vantagens sobre o coque mineral, uma vez que possui menores teores de elementos nocivos, como enxofre (S) e fósforo (P), o que aumenta a qualidade do ferro produzido, além de deixá-lo menos quebradiço e ser mais seguro ambientalmente. O carvão vegetal também pode ser utilizado como combustível para gerar o calor necessário à operação do alto-forno da siderúrgica, além disso pode ser produzido no Brasil a partir de florestas plantadas, evitando importações e gerando emprego e renda no país (Silva; Ataíde, 2019; Yuan *et al.*, 2021).

Com isso, nota-se a importância da presença do carvão vegetal no processo industrial e, conseqüentemente, o crescimento de sua produção no Brasil, devido à alta demanda. O Brasil se destaca como maior produtor de carvão vegetal. Segundo o IBGE, no ano de 2022 obteve uma produção de 7.124.880 toneladas. O estado de Minas Gerais representa cerca de 90% dessa

produção. Além disso, o processo produtivo do carvão vegetal gera subprodutos que também têm potencial comercial.

3.2.1 Carbonização da madeira

A carbonização da madeira consiste em sua decomposição por meio do calor fornecido no processo, produzindo carvão vegetal e alguns gases. Uma das formas de se produzir em larga escala envolvem os fornos retangulares de alvenaria, como demonstrado na Figura 2. O principal objetivo da pirólise é concentrar o carbono presente na madeira, para gerar mais calor. Essa biomassa inicialmente possui 27% de carbono fixo, e após a carbonização, apresentará um teor em cerca de 75% (Rezende *et al.*, 2004; Rodrigues; Braghini Junior, 2019).

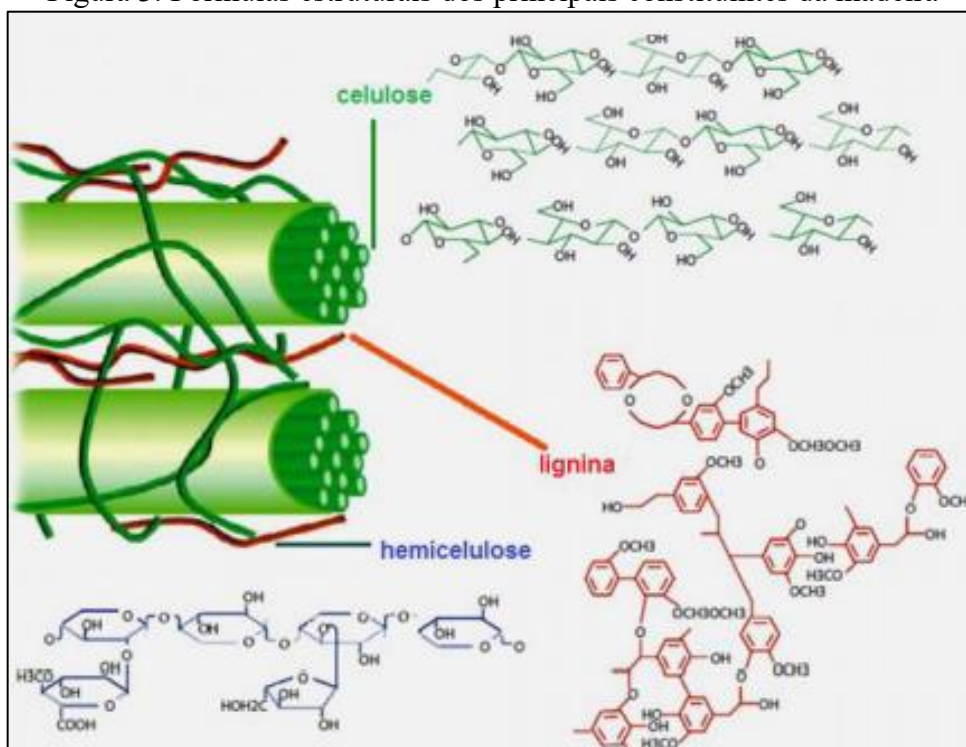
Figura 2. Forno retangular da carbonização da madeira da empresa Alterosa



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

No processo de carbonização da madeira, ocorre a degradação da celulose, hemicelulose e da lignina, que são macromoléculas presentes nas paredes celulares dos vegetais, cujas fórmulas estruturais estão representadas na Figura 3.

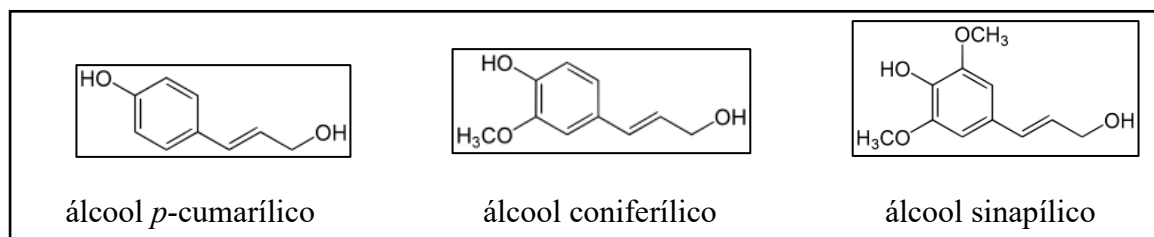
Figura 3. Fórmulas estruturais dos principais constituintes da madeira



Fonte: Bispo (2018)

A celulose é um polímero com moléculas de carboidrato (glicose / β -D-glicopirranose) e se decompõe a uma faixa de temperatura entre 280 e 400 °C. Já a hemicelulose é um polímero formado por hidrocarbonetos, hexoses, pentoses e ácidos urônicos, com decomposição a uma faixa de temperatura de 220 a 315 °C. A lignina, por sua vez, é um polímero amorfo, com inúmeras ramificações e não possui uma estrutura primária bem definida. No entanto, três monômeros de fenilpropano podem ser considerados básicos em sua estrutura: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 4). Sua temperatura de decomposição possui uma faixa mais ampla, devido à complexidade de sua estrutura, sendo de 150 a 900 °C (Li *et al.*, 2023; Norgren; Edlund, 2014). Essas macromoléculas são divididas em moléculas menores, formando carvão sólido, gases e vapores condensáveis, em proporções que irão depender dos parâmetros adotados no processo e das características da madeira (Rezende *et al.*, 2004; Rodrigues; Braghini Junior, 2019).

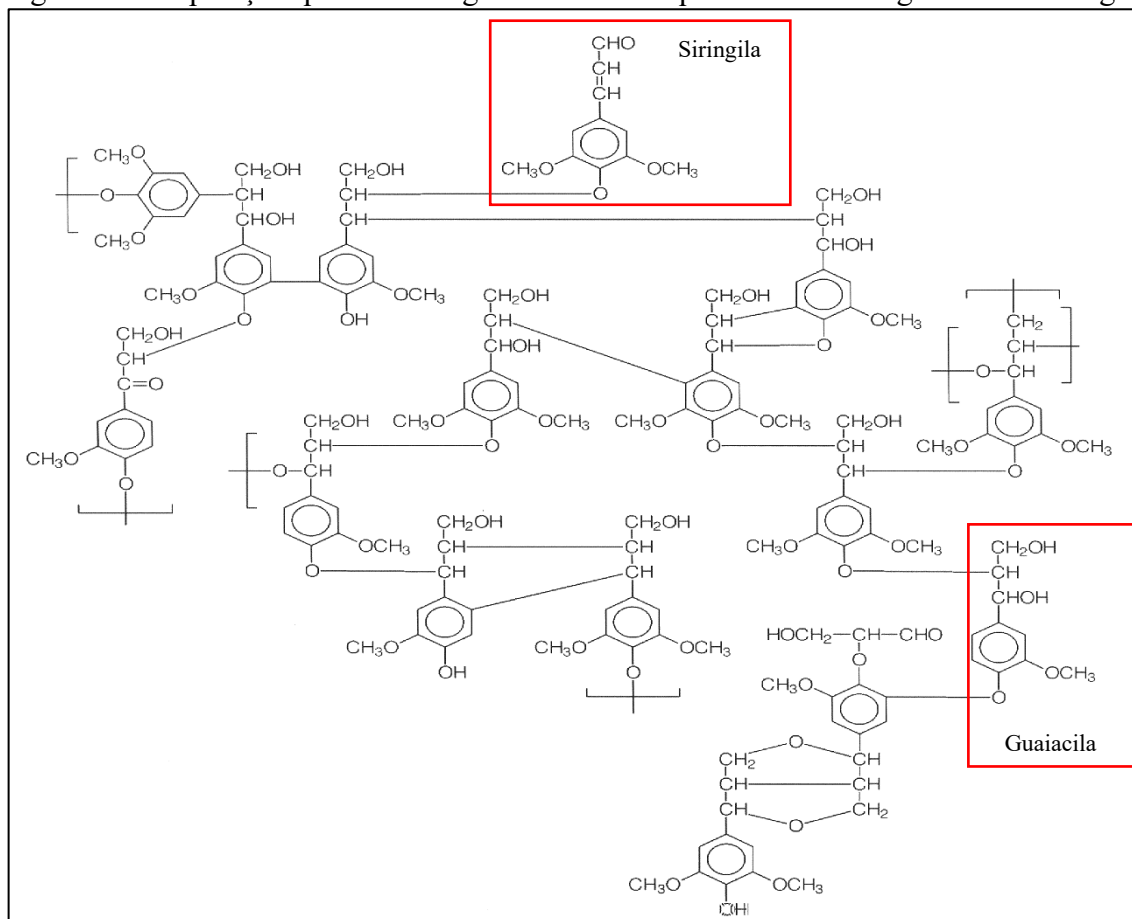
Figura 4. Estrutura Química dos monômeros da lignina



Fonte: Sigma Aldrich (n.d)

Vale destacar a composição química da lignina (Figura 5), que possui unidades de guaiacila e siringila, principais componentes presentes no licor pirolenhoso (coproduto da carbonização) (Rezende *et al.*, 2004; Rodrigues; Braghini Junior, 2019).

Figura 5. Composição química da lignina com destaque nas unidades guaiacila e siringila

Fonte: Saliba, *et al* (2001)

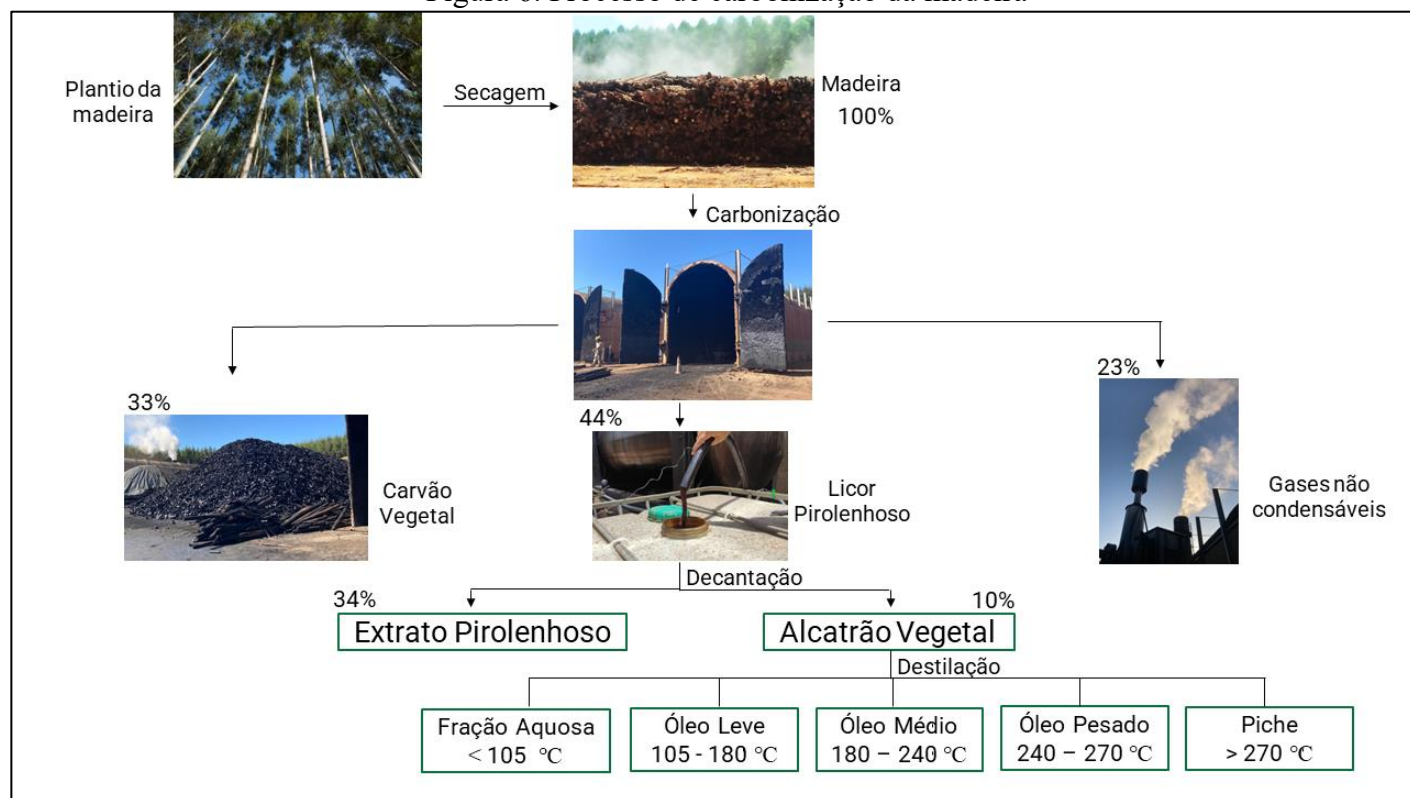
A atividade siderúrgica no estado de Minas Gerais é caracterizada por um processo complexo, envolvendo várias áreas do conhecimento, como Engenharia Florestal, Agronomia, Engenharia Genética, Biotecnologia, Engenharia de Produção, Engenharia Mecânica, Engenharia Química, Engenharia Metalúrgica, Química, entre outras. O início do processo envolve o estudo e desenvolvimento genético de espécies de plantas do gênero *Eucalyptus*

visando a maior produtividade em carvão e menor desgaste do solo. Após a produção das mudas, essas são plantadas gerando florestas energéticas renováveis. Quando as árvores atingem o tamanho ideal, geralmente após 6-7 anos de vida, são cortadas e secadas ao ar no próprio campo durante meses. Em seguida, são colocadas em fornos de carbonização, em ambiente com baixo teor de oxigênio, para a produção de carvão vegetal (Biocarbo, 2022; Rezende, 2004).

Embora o carvão vegetal (agente termorredutor na siderurgia) seja o produto de interesse na carbonização, o rendimento é muito baixo, cerca de 33%, resultando na liberação de grande quantidade de fumaças (67%). De modo a reduzir o impacto ambiental e agregar valor ao ciclo produtivo de carvão vegetal, algumas siderúrgicas implementaram em suas plantas o acoplamento de recuperadores de fumaça aos fornos de carbonização. Dessa forma, grande parte da fumaça produzida na carbonização (aproximadamente de 44%) é capturada por exaustores e condensadas em ciclones, resultando em uma mistura líquida denominada licor pirolenhoso. O licor pirolenhoso é então coletado em um tanque de decantação, promovendo a separação de duas fases: extrato pirolenhoso (fase aquosa) e alcatrão vegetal (fase orgânica). Tanto o extrato pirolenhoso quanto o alcatrão vegetal apresentam em sua composição substâncias de interesse e valor comercial.

O extrato pirolenhoso destaca-se como um produto que promove o crescimento de plantas, sendo, portanto, utilizado como bioestimulante na agricultura. Por outro lado, o alcatrão vegetal na forma bruta pode ser utilizado como biocombustível, mas o seu fracionamento pode gerar produtos com aplicações em diversos setores industriais. O processo descrito é um diferencial da indústria siderúrgica no Brasil, com várias vantagens em relação aos outros modelos mundiais, principalmente no que se refere à utilização de biomassa renovável como matéria-prima. Entretanto, muitas melhorias podem ser feitas em todo processo, de modo a torná-lo mais produtivo e sustentável e, por esse motivo, vem sendo continuamente estudado. Por exemplo, embora a redução de emissões atmosféricas seja reduzida com o recuperador de alcatrão, ainda há liberação de fumaças. Na Figura 6 pode-se ver um esquema representativo das etapas da produção de carvão vegetal.

Figura 6. Processo de carbonização da madeira



Fonte: Adaptado de Biocarbo (2022)

O carvão vegetal tem sido amplamente utilizado substituindo o carvão mineral, como estratégia mais sustentável. No passado, o carvão mineral era muito utilizado em diversas finalidades. Foi na Primeira Guerra Mundial que o seu consumo aumentou no Brasil, devido principalmente à Viação Férrea ser abastecida com carvão. No entanto, existem diversas desvantagens no uso do carvão mineral em processos industriais, por ser um combustível fóssil, responsável pela emissão de grandes quantidades de gases poluentes, o que contribui para a poluição atmosférica (Aneel, 2003; Padilla *et al.*, 2019). De acordo com Hendryx, *et al.* (2020), o carvão mineral foi responsável por cerca de 44% das emissões de CO₂ em 2016, o que favorece significativamente o aumento da temperatura média global e problemas que são desencadeados a partir das mudanças climáticas.

Diante desse cenário, a substituição do carvão mineral por fontes renováveis, como o carvão vegetal, tem se tornado objetivo de vários setores industriais, uma vez que além de contribuir para o meio ambiente, proporciona retorno financeiro. Isso porque há também a possibilidade de reutilizar os coprodutos gerados no processo de produção do carvão vegetal (Padilla *et al.*, 2019). Existem diversas vantagens na substituição do carvão mineral por carvão vegetal, por este ser renovável, menos poluente, praticamente isento de enxofre e fósforo, dentre outros pontos positivos (De Abreu *et al.*, 2018). De acordo com Yin *et al.* (2021), diversos

estudos comprovam a eficácia do carvão vegetal na mitigação de emissão de CO₂, contribuindo para a neutralidade do carbono. Ou seja, o uso do carvão vegetal é uma importante estratégia para minimizar a concentração de dióxido de carbono na atmosfera, assim como outros GEEs.

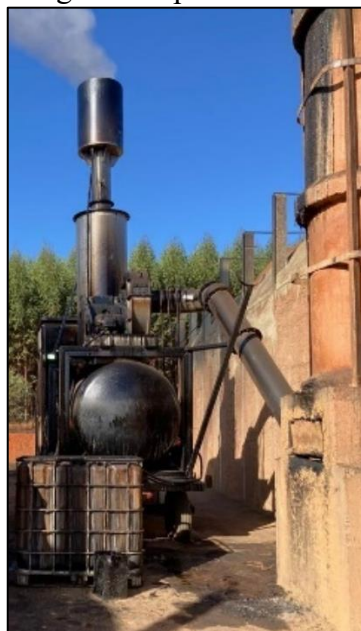
3.2.2. Condensação dos gases

A quantidade de gases que são gerados na carbonização da madeira é bastante expressiva. Da madeira carbonizada, cerca de 33% é transformada em carvão vegetal e os outros 67% representam a fração gasosa que geralmente são lançados na atmosfera. Uma fração considerável das emissões atmosféricas correspondem a gases condensáveis (~44%), os quais podem ser capturados e convertidos a coprodutos aplicáveis em outros setores industriais. A fração restante, cerca de 23%, são gases não condensáveis (CO, H₂, CH₄, C₂H₆), que continuam a ser emitidos na atmosfera, aumentando a concentração dos gases poluentes, o que reduz consequentemente a qualidade do ar (Pereira *et al.*, 2021; Silva; Ataíde, 2019; Biocarbo, 2022).

Considerando o aumento da produção de carvão vegetal no Brasil e a quantidade de gases emitidos no processo, os prejuízos ambientais e sociais causados por esse setor industrial são bastante expressivos. Sendo assim, há necessidade do uso de tecnologias que visem recuperar e aproveitar esses gases. As alternativas de produção mais verde têm sido meta nas carvoarias, buscando beneficiar tanto o meio ambiente como as indústrias, uma vez que reduz a poluição atmosférica e gera produtos que possam ter potencial de venda de forma geral (Pereira *et al.*, 2021).

Os gases condensáveis podem ser capturados durante o processo de produção do carvão vegetal, por meio de um recuperador de gases que fica conectado à chaminé do forno de carbonização. Esse recuperador lava e condensa a fumaça, dando origem ao licor pirolenhoso, que por decantação é separado em duas frações: o alcatrão vegetal e o extrato pirolenhoso (Campos, 2018). A Figura 7 apresenta uma imagem de um recuperador de gases conectado à chaminé do forno de carbonização.

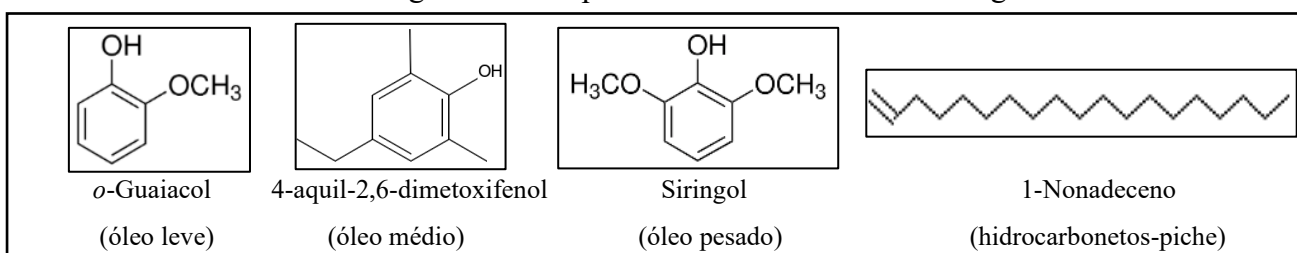
Figura 7. Recuperador de gases do processo de carbonização da madeira



Fonte: Biocarbo (2022)

O alcatrão vegetal corresponde à fração oleosa do líquido de pirólise. Ele é constituído por resinas que consistem em terpenóides, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) (pireno, fenantreno, antraceno, acenaftileno, criseno e fluoreno) assim como fenóis. Sua composição química é influenciada por variáveis associadas às técnicas de produção, bem como pelos parâmetros de temperatura e do tempo do processo de carbonização. A Figura 8 apresenta os principais constituintes do alcatrão vegetal, de cada fração da destilação.

Figura 8. Principais constituintes do alcatrão vegetal



Fonte: Sigma Aldrich (n.d)

O alcatrão vegetal é utilizado principalmente como combustível para o abastecimento de caldeiras e fornos, uma alternativa sustentável que substitui óleos combustíveis derivados do petróleo e do alcatrão mineral (Ninich *et al.*, 2022; Pimenta *et al.*, 2018). Já o extrato pirolenhoso possui diversas aplicações, sendo mais comum o uso na agricultura, como herbicida e bioestimulante (Korkalo *et al.*, 2022).

De acordo com Silva e Ataíde (2019), essas estratégias de recuperação dos gases são de grande valia para o meio ambiente, uma vez que a coleta da fumaça oriunda da carbonização

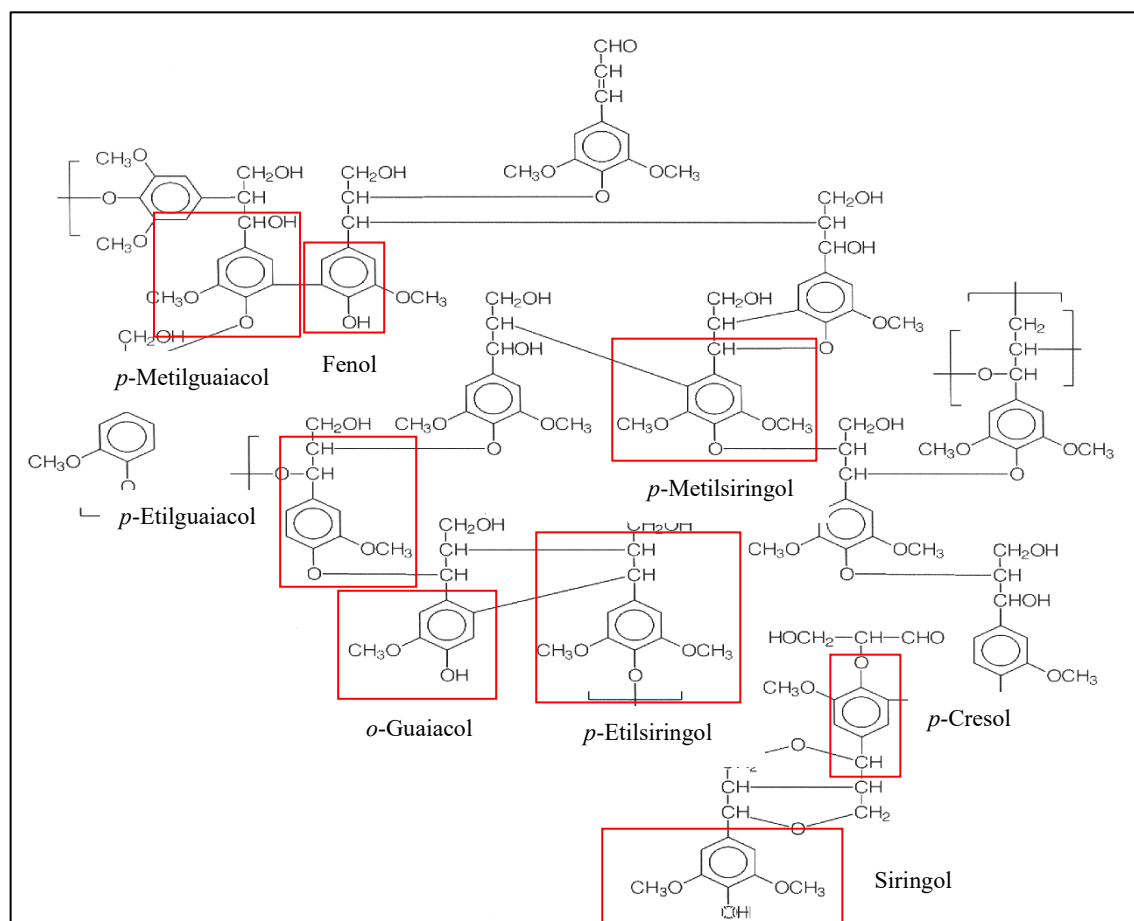
da madeira evita a emissão em cerca de 40% em massa para a atmosfera. Além disso, são produtos orgânicos provenientes de matéria-prima renovável, o que propicia a troca de compostos sintéticos e prejudiciais ao meio ambiente por esses produtos mais sustentáveis.

Geralmente o aproveitamento das emissões é aplicado aos gases condensáveis, contudo, Candido *et al.* (2020), utilizaram os gases não condensáveis como agente ativador para preparação de carvão ativado. Eles concluíram que a utilização desses gases era uma alternativa viável, visto que o carvão ativado com os gases da carbonização teve resultados semelhantes ao carvão por ativação com CO₂ puro. Assim, esse carvão ativado a partir dos gases da carbonização poderia ser utilizado em tratamentos de água.

3.3 Extrato pirolenhoso

O extrato pirolenhoso (EP) também é denominado na literatura como ácido pirolenhoso, fumaça líquida e vinagre de madeira (Fedeli *et al.*, 2022; Grewal; Abbey; Gunupuru, 2018). Esse líquido de pirólise possui odor amadeirado, cor marrom-avermelhada e pH próximo a 2,0. Em relação à sua composição química, trata-se de uma mistura complexa, contendo diversos compostos orgânicos que são derivados da decomposição da madeira - Figura 9 (Cheng *et al.*, 2021; Grewal; Abbey; Gunupuru, 2018; Rocha *et al.*, 2022). De acordo com Grewal, *et al.* (2018), existem mais de 200 componentes presentes no extrato pirolenhoso. Cerca de 90% de sua composição é água e os outros 10% são compostos orgânicos.

Figura 9. Estrutura química da lignina com destaque nos principais componentes do extrato pirolenhoso



Fonte: Adaptado de Saliba, *et al* (2001)

O extrato pode ser considerado um líquido muito importante da queima da madeira, devido às suas aplicações (Pimenta *et al.*, 2018). Ele é mais comumente utilizado como bioestimulante e herbicida. Isso porque os compostos orgânicos presentes no extrato pirolenhoso são moléculas pequenas e lipofílicas, o que facilita a passagem pela membrana das plantas. Com isso, os grupos funcionais presentes no extrato pirolenhoso (-COOH, -OH, -C=O) formam complexos com os nutrientes e funcionam como carregadores, facilitando a absorção desses nutrientes pelas plantas. Os fenóis fornecem ao extrato pirolenhoso ação antifúngica e propriedades no controle de pragas, uma vez que eles atuam na produção de substâncias que acionam diversos mecanismos de defesa. Assim, gradualmente a planta fica resistente a pragas e doenças. As propriedades antioxidantes e antimicrobianas são associadas à presença de fenóis, ésteres e ácidos acéticos na composição do extrato. Já a ação herbicida é dada não somente pela presença de fenóis, mas também ácidos orgânicos, compostos carbonílicos e álcoois. Por isso o

extrato pirolenhoso é muito utilizado na agricultura (Grewal; Abbey; Gunupuru, 2018; Biocarbo, 2022).

Há diversos estudos que o apresentam como alternativa mais viável em relação aos produtos químicos sintéticos. Um exemplo é dado por Korkalo, *et al.* (2022) que realizaram a avaliação do extrato derivado da casca de álamo híbrido (*Populus tremula* L. × *Populus tremuloides*) como pesticida. Por meio de seus resultados foi possível concluir que esse líquido é um eficiente herbicida e fungicida, uma vez que ele conseguiu reduzir o crescimento de ervas daninhas e fungos. Fedelli, *et al.* (2022) investigaram o efeito do extrato sobre o teor de clorofila e de açúcar presente na alface (*Lactuca sativa* L.). Eles observaram que, após quatro semanas, o extrato pirolenhoso atuou de forma benéfica, aumentando a biomassa da alface, e que pode ser uma alternativa para uso como bioestimulante.

Outra forma de utilização do extrato pirolenhoso é como antimicrobiano. Santos, *et al.* (2021) estudou esse tipo de atividade do extrato frente a *Candida albicans*, *Streptococcus mutans* e *Lactobacillus acidophilus* por meio de testes de contato direto e a capacidade de prevenir a desmineralização dentária. Os autores utilizaram filmes de quitosana contendo extrato pirolenhoso retirados de *Eucalyptus grandis* (DPEC). Eles puderam concluir que os filmes de quitosana com o extrato são eficazes na inibição dos microrganismos citados e podem possivelmente controlar a cárie dentária, prevenindo assim a formação de biofilme. Além desses, existem outros estudos relacionados a aplicabilidade do extrato pirolenhoso, como antioxidante por exemplo, o que demonstra sua importância comercial.

Em se tratando de mudanças sustentáveis que visam a conservação do meio ambiente, o extrato pirolenhoso possui grande potencial. Além de se tratar de um produto proveniente da fumaça que seria lançada para a atmosfera no processo de carbonização, ele também pode substituir produtos sintéticos com potencial tóxico, como os pesticidas sintéticos, por exemplo (Korkalo *et al.*, 2022). O uso de um produto natural e renovável, como o extrato pirolenhoso, reduz riscos que poderiam ser causados devido à aplicação de substâncias como poluentes orgânicos persistentes. Isso contribui para o bom uso do solo nas atividades agrícolas (Pereira *et al.*, 2021). Além disso, há também vantagens econômicas na produção do extrato pirolenhoso, pois, o que seria perdido ao ser emitido para a atmosfera, pode ser recuperado e comercializado como produto com diversas aplicações. Estima-se que a comercialização de aproximadamente 1,5 milhões de toneladas desse coproduto gira em torno de US \$3,5 milhões, podendo crescer mais 5% até o ano de 2050 (Rocha *et al.*, 2022). Isso é de grande relevância quando se considera a representatividade da agricultura para a economia do Brasil.

3.3.1 Panorama e contexto do uso de fertilizantes

O agronegócio refere-se a um conjunto de operações que envolvem tanto a produção quanto o armazenamento e distribuição de insumos agrícolas, de acordo com Davis e Goldberg (1957). No Brasil, o agronegócio abrange a produção agrícola de grande e pequena escala, além de serviços ligados à agroindústria. Ademais, esse setor é um dos responsáveis por grande parte do PIB (Produto Interno Bruto) do país. Isso ocorre devido ao crescimento da demanda por produtos agrícolas, em função do aumento da população e do aumento das exportações (Costa; Silva, 2012; Ioris, 2018). De acordo com a Embrapa, 2022, o Brasil foi o país que mais exportou soja e carne bovina no mundo e o terceiro maior produtor de milho e feijão em 2021. Além de outros alimentos produzidos que contribuem para o país ser reconhecido como um dos maiores produtores agrícolas.

A elevada busca por alimentos exige que a agricultura intensifique sua produção cada vez mais, a fim de suprir a demanda atual. Para isso, é comum a utilização de fertilizantes e defensivos como recursos para o aumento da produtividade agrícola (Costa; Silva, 2012). De acordo com o decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, fertilizante é “substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas”. Os principais nutrientes para as plantas são do grupo de macronutrientes, sendo nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), conhecidos como NPK.

Atualmente, o Brasil é um dos grandes consumidores de fertilizantes do mundo, perdendo somente para China, Índia e Estados Unidos (Anda, sd). No entanto, a produção desse insumo no país não é suficiente para suprir a demanda exigida. Por esse motivo, o Brasil importa grande parte dos fertilizantes consumidos. De acordo com o portal do agronegócio, 2022, aproximadamente 85% dos principais fertilizantes para a agricultura são importados, cerca de 14 milhões de toneladas no total, principalmente da Rússia. No entanto, o uso excessivo de fertilizantes sintéticos pode causar diversos problemas como deterioração de recursos hídricos, mudanças na ecologia do solo e pode também causar riscos à saúde dos consumidores. Por esse motivo, a substituição de fertilizantes sintéticos por biofertilizantes tem sido grande tendência dos agricultores que buscam a sustentabilidade e melhor qualidade de seu produto (Srivastav *et al.*, 2023; Chaudhary, *et al.* 2022).

Como alternativa sustentável, tem-se a inserção do extrato pirolenhoso no ramo dos bioestimulantes, que pode contribuir tanto para reduzir a demanda da importação quanto para a substituição dos produtos sintéticos. O extrato é eficiente na nutrição e desenvolvimento das plantas, conhecido como regulador do crescimento vegetal e já existem diversos trabalhos que

comprovam seus benefícios na agricultura. Como exemplo, Jindo *et al.* (2022), avaliaram a eficácia do extrato pirolenhoso nas plantas de couve-japonesa, resultando em aumento do crescimento dessas plantas ao aplicar o extrato diluído.

Ademais, o extrato pirolenhoso também pode trazer outros benefícios, atuando como pesticida, devido às propriedades conferidas a ele, ou seja, além de promover o crescimento saudável das plantas, ele também protege contra alguns tipos de pragas (Grewal; Abbey; Gunupuru, 2018). No Brasil, pode haver geração de grandes volumes do extrato pirolenhoso, visto que estima-se uma produção de 250 kg de extrato pirolenhoso para cada tonelada de carvão vegetal obtida. Isso significa que a importação de fertilizantes pode diminuir significativamente, valorizando a economia local. Ainda assim, é possível realizar mudanças no processo de obtenção do extrato, visando melhorias sustentáveis, tanto econômicas como sociais e ambientais.

3.3.2 Concentração do extrato pirolenhoso

O extrato pirolenhoso é gerado em grande proporção durante a produção do carvão vegetal. São aproximadamente 34% do licor pirolenhoso gerado e os outros 10% é o alcatrão vegetal, conforme a Figura 6 (p. 30). A comercialização do extrato pirolenhoso é normalmente em sua forma bruta, contendo os 90% de água (Biocarbo, 2022; Campos, 2018).

As aplicabilidades do extrato pirolenhoso se dão em sua maioria em função dos compostos orgânicos presentes, como ácidos carboxílicos, compostos fenólicos, ésteres, dentre outros (Grewal; Abbey; Gunupuru, 2018). A concentração desses componentes no extrato é baixa em relação à quantidade de água presente (cerca de 10-20% de compostos orgânicos). Como a comercialização desse produto acontece em sua forma bruta, observa-se a importância de desenvolver estratégias sustentáveis para reduzir o volume de produto transportado para comercialização, visando minimizar impactos ambientais. Isso porque, durante o processo de transporte do extrato para o mercado, há emissão de GEEs pelos veículos, além de elevado consumo de embalagens plásticas.

Essa estratégia contribui também para a redução da pegada de carbono. A pegada de carbono se trata da quantidade de gases de efeito estufa que são emitidos na atmosfera, principalmente o dióxido de carbono, por meio de atividades humanas. O setor de transportes é um dos principais responsáveis pelas emissões de gases poluentes na atmosfera. De 1998 a 2015 houve um aumento de 415% nas emissões de carbono. Além disso, o uso das embalagens plásticas também é um contribuinte para o aumento da pegada de carbono, uma vez que são

consideradas para o cálculo de pegada de carbono as principais fases do ciclo de vida das embalagens, como produção e eliminação (Alsabri; Al-Ghamdi, 2020; Chen *et al.*, 2020). Portanto, a partir da comercialização do extrato concentrado, haverá a redução da pegada de carbono tanto nos transportes quanto no consumo de embalagens plásticas.

Então, para tornar o processo mais sustentável, realizar a concentração do extrato pirolenhoso irá reduzir as emissões de gases poluentes provenientes do transporte, incluindo GEEs, reduzir o uso de embalagens, ou seja, de resíduos sólidos, e ainda promover o reuso da água no processo industrial, o que contribui para a economia circular na unidade produtiva e a sustentabilidade do processo produtivo do carvão vegetal. Além disso, a redução de volume de extrato que será transportado minimizará os custos de transporte e de embalagens do produto, o que é viável economicamente para as empresas (Sanches *et al.*, 2022).

A recuperação e reutilização da água em um processo industrial também é importante para preservar a qualidade do meio ambiente, uma vez que irá contribuir com a redução do consumo excessivo desse recurso natural. Isso porque, em razão do crescimento industrial, já é esperado que a demanda industrial por água aumente consideravelmente (Ferrucci; Vocciante, 2021). A concentração do extrato pirolenhoso pode contribuir para o reaproveitamento da água recuperada no próprio recuperador, como água de resfriamento no condensador, levando a um melhor desempenho do processo, uma vez que o controle da temperatura é importante, além de reduzir a captação de água na indústria em que a tecnologia estiver sendo aplicada. Sendo assim, é possível afirmar que realizar a concentração do extrato pirolenhoso é uma forma de contribuir significativamente para a sustentabilidade.

A concentração do extrato pirolenhoso se trata de um processo de separação de misturas, que é separar água dos compostos orgânicos. Existem várias técnicas clássicas de separação de misturas, como filtração, destilação, centrifugação, evaporação, dentre outras. No entanto, a aplicação desses métodos convencionais se torna inviável em processos industriais, visto que o volume da solução é elevado. Além disso, muitas vezes não são processos sustentáveis, uma vez que podem demandar maiores gastos de produtos químicos e energia. Assim, há a necessidade de um processo considerado sustentável e que seja de fácil utilização em escala industrial (Elhemmal *et al.*, 2021; Habert; Borges; Nobrega, 2006).

Foram encontrados poucos estudos na literatura que abordem a concentração do extrato pirolenhoso, por se tratar de um projeto recente e inovador. No entanto, Teella, *et al.* (2011), estudaram a viabilidade de remoção de ácidos orgânicos da fração aquosa de bio-óleos de pirólise usando membranas de nanofiltração e osmose inversa. Eles simularam o processo de

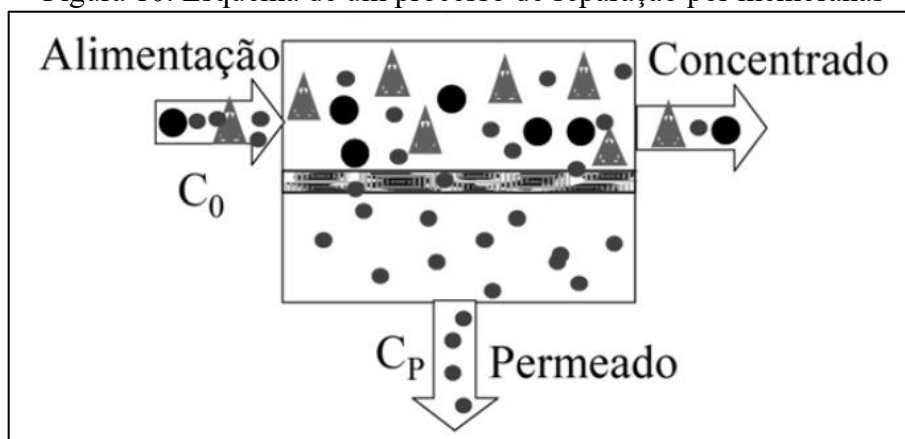
separação utilizando misturas preparadas contendo ácido acético, ácido fórmico, hidroxiacetona, furfural, guaiacol, catecol e glicose. Por esse motivo, pesquisas nessa vertente e com amostras reais são de extrema importância uma vez que a estratégia de concentração traz benefícios para o meio ambiente. Ademais, Piemonte *et al.*, (2016) descreveram as perspectivas do uso de membranas para o refino do bio-óleo. Eles afirmam que membranas de nanofiltração e osmose inversa podem ser usadas para recuperar subprodutos da fração aquosa do bio-óleo, devido ao mecanismo de separação.

Além disso, existem pesquisas recentes voltadas para a siderurgia sustentável, como o trabalho de Goecking (2023), que avaliou a eficiência do recuperador de fumaças, comprovando que a recuperação desses gases reduz a emissão de fumaça para a atmosfera. Assis (2024) realizou um estudo de identificação de diferentes substâncias ao variar o tipo de madeira. No entanto, ainda não existem trabalhos voltados para a concentração do extrato pirolenhoso, ressaltando a inovação deste projeto. Por se tratar de uma abordagem nova de pesquisa, é importante sugerir uma técnica de separação que seja eficiente, com bom custo-benefício e que seja sustentável. Para isso, o processo de separação por membranas é uma alternativa com grande potencial.

3.4 Separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) tem o intuito de se assemelhar ao comportamento das membranas naturais. As membranas funcionam como uma barreira seletiva, capaz de separar ou fracionar diversos tipos de misturas, por meio de uma força motriz, que pode ser um gradiente de concentração, temperatura, diferença de potencial elétrico ou diferença de pressão. A separação ocorre principalmente devido a exclusão por tamanho entre a substância e os poros da membrana seletiva. A substância de menor tamanho que os poros da membrana passará dando origem à fração de permeado, enquanto a substância retida pela membrana dará origem à fração concentrada. Também há a separação por sorção-difusão, bastante comum nas membranas de osmose inversa. Nesse caso, o soluto que possui interação com a membrana se dissolve na superfície dessa membrana, e, posteriormente, se difunde através dela em função de um gradiente de concentração (Habert; Borges; Nobrega, 2006; Mulder, 1991). Um esquema do processo de separação por membranas está representado na Figura 10.

Figura 10. Esquema de um processo de separação por membranas



Fonte: Habert; Borges; Nobrega (2006)

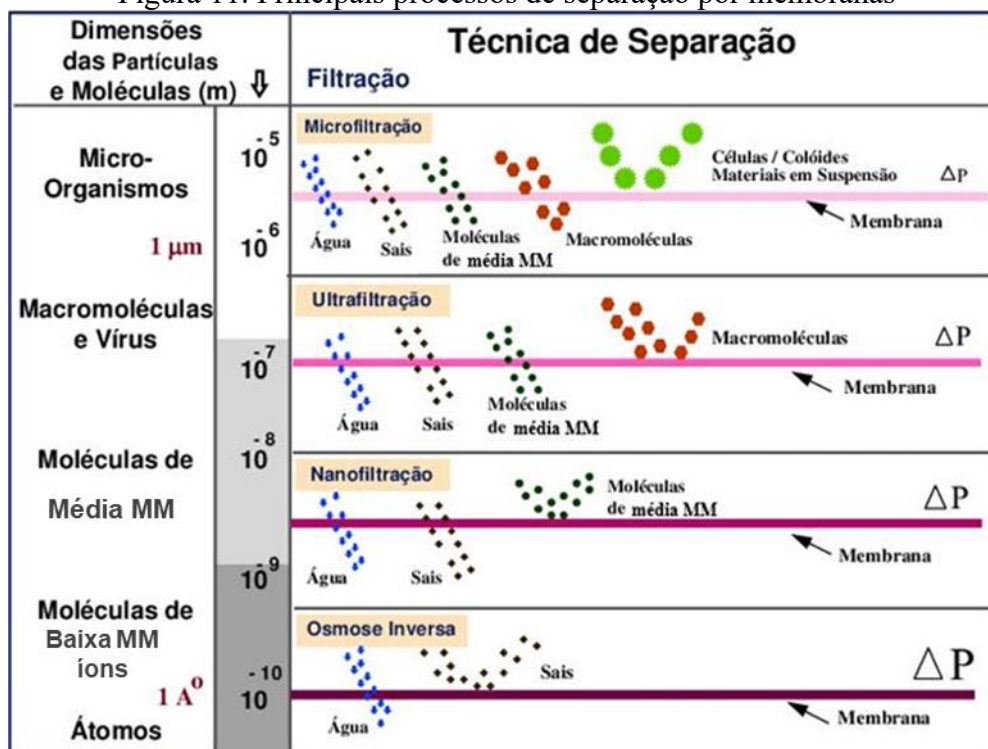
A tecnologia de membranas é recente na aplicação industrial. No entanto, os fenômenos envolvendo membranas têm sido estudados há séculos. Em 1748, surgiram os primeiros registros de trabalhos com membranas, por meio do francês Abbé Nolet (Habert; Borges; Nobrega, 2006, Anadão, 2010).

Entre os anos 1958 e 1960, Loeb e Sourirajan desenvolveram membranas anisotrópicas por meio da técnica de inversão de fases, melhorando a sua viabilidade de uso. Com isso, o interesse pela técnica cresceu de forma expressiva, principalmente devido ao aumento da seletividade da membrana e estabilidade mecânica, sendo utilizada até os dias de hoje (Habert; Borges; Nobrega, 2006, Anadão, 2010). O uso de membranas nos processos de separação cresceu cada vez mais desde a década de 70, com uma evolução em escala industrial, aperfeiçoando e criando novas formas de aplicação de acordo com a necessidade da indústria (Fane; Wang; Jia, 2011).

Existem diversas vantagens em usar os PSM, como sua eficiência energética, uma vez que não é necessária a mudança de estado físico da matriz que está sendo processada, eficiência de separação, quando bem operadas e facilidade de operação, visto que é um processo simples. Ademais, por se tratar de um processo físico de separação, sem gasto de solvente, pode-se considerar um tipo de processo sustentável (Drioli; Stankiewicz; Macedonio, 2011). No entanto, esse método de separação possui limitações devido ao processo físico de separação como a polarização de concentração e a formação de incrustações que comprometem a vida útil da membrana. Porém essas limitações poderão ser contornadas durante o processo de separação.

As membranas mais comumente empregadas são as de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (Baker, 2012; Mulder, 1997). As técnicas de separação mais comuns no ramo de membranas são ilustradas na Figura 11.

Figura 11. Principais processos de separação por membranas



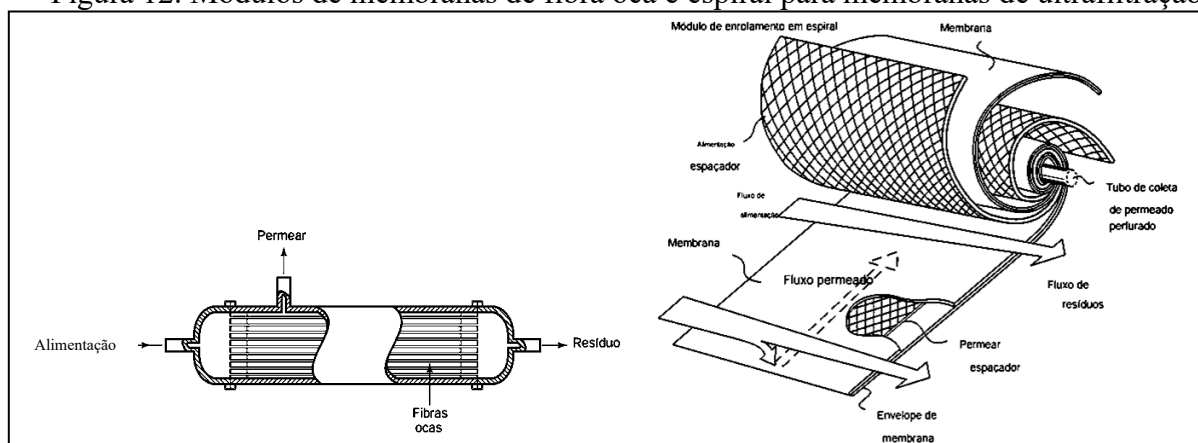
Fonte: Habert; Borges; Nobrega (2006)

Dispondo da demanda de concentrar o extrato pirolenhoso, a aplicação dos processos de separação por membranas é uma alternativa promissora, principalmente em se tratando da sustentabilidade no processo. Com isso, para obter resultados satisfatórios, têm-se as membranas de ultrafiltração para serem utilizadas como um pré-tratamento para as membranas de nanofiltração e osmose inversa. Assim, espera-se obter um concentrado com maior teor de compostos orgânicos, em relação à quantidade inicial.

3.4.1 Ultrafiltração

A ultrafiltração (UF) é um tipo de processo de separação por membranas capaz de reter macromoléculas e colóides das soluções. São membranas porosas, assimétricas, e seu mecanismo de separação se dá por meio da exclusão por tamanho, em que moléculas menores que o poro da membrana são permeadas e moléculas maiores que o poro são retidas pela membrana, ficando na fração denominada de concentrado (Baker, 2004; Habert; Borges; Nobrega, 2006). O tamanho dos poros das membranas de ultrafiltração varia entre 0,05 μm a 0,0213 (faixa da microfiltração) e 1 nm (faixa da nanofiltração). Para realizar a separação, é utilizada a diferença de pressão como força motriz, sendo operada entre 1 a 10 bar e a operação é em fluxo tangencial, em sua maioria. Além disso, os módulos de membrana mais utilizados na ultrafiltração são de fibra oca e espiral (Figura 12) (Fane; Wang; Jia, 2011; Mulder, 1991).

Figura 12. Módulos de membranas de fibra oca e espiral para membranas de ultrafiltração



Fonte: Baker (2012)

As membranas de ultrafiltração são amplamente utilizadas em diversos setores industriais. Há registros de que a primeira aplicação industrial foi com o objetivo de remover a pintura eletrostática da água de enxágue de uma oficina de pintura automotiva, em 1969. Já em 1970, o sistema de ultrafiltração foi aplicado para separação de soro de queijo. Além desses setores, há também outros campos de aplicação, como na indústria de alimentos de forma geral, principalmente na recuperação do soro do leite, clarificação de sucos e bebidas alcóolicas. É muito utilizado o processo de ultrafiltração em biotecnologia, indústria farmacêutica, produção de papel, tratamento de águas residuais, separação de óleos emulsionados, dentre outros setores da indústria (Mulder, 1997; Schuster, 2021). Conidi, *et al.* (2020), utilizaram dois módulos de membrana de fibra oca feitos em PS (poliestireno) e PVDF (fluoreto de polivinilideno) para clarificar o extrato aquoso de bagas de Goji. Eles obtiveram um permeado de ambos os processos com uma solução límpida enriquecida em polifenóis e açúcares com alta capacidade antioxidante.

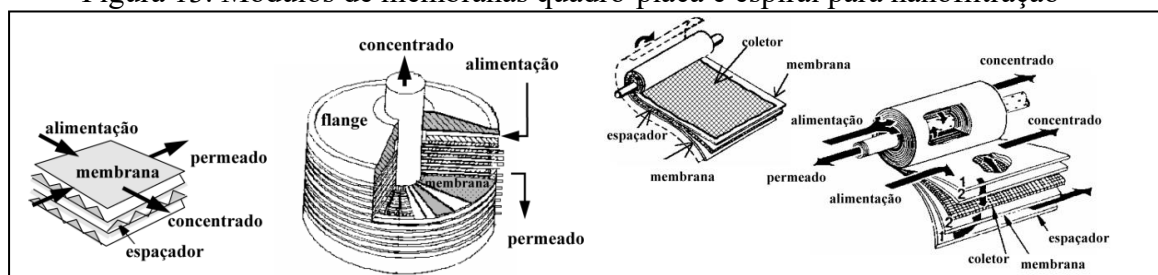
Outro método muito comum em se utilizar o sistema de ultrafiltração é no pré-tratamento para a nanofiltração ou osmose inversa. Isso porque as membranas de nanofiltração e osmose inversa possuem poros mais fechados, o que facilita a incrustação em casos de soluções com alta concentração de sólidos suspensos, partículas coloidais e orgânicos dissolvidos (Cai *et al.*, 2021). Cai e colaboradores (2021), realizaram um estudo para verificar a eficiência do pré-tratamento de águas residuais com ultrafiltração quanto ao efeito na redução de incrustação da membrana de osmose inversa. Eles concluíram que houve uma redução significativa de incrustação da membrana de osmose inversa quando realizou o pré-tratamento, indicando a eficiência da ultrafiltração.

Observa-se que o uso de sistema de ultrafiltração nas indústrias atualmente se mostra favorável. No entanto, a incrustação e a polarização de concentração são limitações que precisam ser contornadas para que tenha um fluxo permeado sustentável para atender a produção industrial (Baker, 2004; Xiarchos *et al.*, 2003).

3.4.2 Nanofiltração

As membranas de nanofiltração (NF) são semipermeáveis, capazes de reter íons multivalentes, como sais inorgânicos e compostos orgânicos de baixa massa molecular. Possuem poros em torno de 1 nm e por esse motivo estão entre as membranas de ultrafiltração (poros maiores) e osmose inversa (poros menores) (Baker, 2004; Habert; Borges; Nobrega, 2006). Seu mecanismo de separação se dá por exclusão por tamanho, sorção/difusão e interação eletrostática. Essas membranas utilizam como força motriz a diferença de pressão, sendo normalmente operada entre 5 e 25 bar (Habert; Borges; Nobrega, 2006; Wang; Lin, 2021). Os módulos de membranas mais utilizados na nanofiltração são as membranas planas (Figura 13), do tipo quadro-placa ou espiral (Habert; Borges; Nobrega, 2006; Jalaei Salmani *et al.*, 2022).

Figura 13. Módulos de membranas quadro-placa e espiral para nanofiltração



Fonte: Habert; Borges; Nobrega (2006)

O uso de membranas de nanofiltração na indústria tem sido desenvolvido desde o século XX. A partir de 1960, foram desenvolvidos, principalmente pela Dupont e Monsanto, membranas assimétricas de fibra oca de poliamidas aromáticas, para osmose inversa, mas que também poderiam ser desenvolvidas na faixa da nanofiltração. No início do ano de 1970, as membranas de nanofiltração feitas de acetato de celulose foram produzidas comercialmente. Já em 1980, existem relatos de que houve o desenvolvimento mais recente nas membranas de nanofiltração, que se trata da inserção dessas membranas de baixa pressão nas indústrias, sendo usadas até os dias atuais (Baker, 2004; Linder; Kedem, 2021; Wang; Lin, 2021).

As membranas de nanofiltração são amplamente utilizadas no tratamento de águas residuais, removendo cores, metais e até mesmo reduzindo a dureza da água. É também utilizada na indústria alimentícia, principalmente na concentração de bebidas. Além disso, essas membranas podem ser aplicadas em diversos outros ramos da indústria em que o objetivo seja

reter moléculas pequenas, por exemplo (Jonkers; Cornelissen; De Vos, 2023; Wang; Lin, 2021). Tapia-Quirós, *et al.* (2022), avaliaram a eficiência das membranas de nanofiltração para recuperação de polifenóis de resíduos de adegas e lagares. Eles observaram que a rejeição para polifenóis totais em membrana NF90 foi cerca de 91% e em membrana NF270 essa rejeição foi cerca de 99%. Assim, eles concluíram que essa técnica de separação é eficiente para separar compostos fenólicos, a fim de reutilizar a água permeada.

Para obter eficiência na operação utilizando membranas de nanofiltração, é importante observar alguns fatores que influenciam no resultado final, como vazão de permeado, concentração de soluto na alimentação, configuração do módulo a ser selecionado, pressão aplicada através da membrana e também das características físico-químicas da solução a ser separada (Pino *et al.*, 2018). Um fenômeno negativo é que as membranas estão sujeitas à incrustação, o que afeta o sistema e eleva o custo operacional, uma vez que geralmente há maior gasto de energia, por aumentar a pressão utilizada, além de contribuir na redução da vida útil da membrana. No entanto, a limpeza química e a limpeza hidráulica podem ser eficientes na redução dessas incrustações e consequentemente aumentar o fluxo permeado (Jonkers; Cornelissen; De Vos, 2023).

Não foram encontrados na literatura trabalhos utilizando membranas de nanofiltração em amostras de extrato pirolenhoso, uma vez que se trata de uma proposta inovadora. No entanto, existem alguns trabalhos com efluentes de composição semelhante, como por exemplo o vinhoto. De acordo com Vilar *et al.* (2018), o vinhoto possui a água como principal componente, além de compostos orgânicos como fenóis e ácidos carboxílicos. Lebron *et al.* (2020) realizaram o tratamento do vinhoto utilizando membranas de microfiltração e nanofiltração e obtiveram remoção de DQO, cor e íons acima de 90%. Eles sugeriram que o permeado gerado na nanofiltração fosse utilizado como água de lavagem ou água de resfriamento e o concentrado para fertirrigação.

3.4.3 Osmose Inversa

A osmose inversa (OI) é outro tipo de separação que utiliza membranas semipermeáveis para separar a água de substâncias dissolvidas, de baixa massa molar, como por exemplo sais monovalentes. São membranas densas, que possuem o modelo de sorção-difusão como mecanismo de separação. Nesse modelo, a espécie de interesse interage com a membrana, difundindo-se, dando origem à fração permeada, e a espécie que não interage com a membrana é retida, permanecendo na fração concentrada. Por se tratar de uma membrana hidrofílica, a

água se difunde com facilidade na estrutura do polímero dessa membrana. Assim, o resultado da fração permeada é apenas água, em sua maioria (Habert; Borges; Nobrega, 2006; Wenten & Khoiruddin, 2016).

Nos processos utilizando membranas de osmose inversa também se usa a diferença de pressão como força motriz. Nesse caso, a pressão utilizada depende da pressão osmótica da solução, uma vez que, para haver fluxo permeado, a pressão aplicada ao sistema deve ser maior que a pressão osmótica das soluções de alimentação. Por esse motivo, a pressão do sistema de osmose inversa depende da concentração da solução de interesse, além de requerer pressões mais elevadas que os outros tipos de membranas, na ordem das dezenas. Os módulos de membranas mais utilizados na osmose inversa, assim como a nanofiltração, são as membranas planas (Figura 13, p. 43). (Habert; Borges; Nobrega, 2006; Jalaei Salmani *et al.*, 2022).

As membranas de osmose inversa são amplamente utilizadas até os dias atuais, principalmente para dessalinização de águas, mas também é comum serem aplicadas em tratamento e produção de água ultrapura, na indústria alimentícia para concentração de bebidas, além de serem muito estudadas na separação de misturas orgânicas. Jbari; Abderafi (2023), utilizaram membranas de osmose inversa para purificação do vinho. Essas membranas foram escolhidas devido à eficiência de remoção de ácido acético e glicerol, que são componentes que reduzem a produção de etanol, por inibirem a fermentação. Eles obtiveram aproximadamente 99% de rejeição de ácido acético e 98% de rejeição do glicerol, gerando um permeado de qualidade elevada. Ademais, é comum fazer a combinação dessa membrana com a ultrafiltração, destilação e até mesmo outros processos convencionais de separação de misturas, conhecidos como processos híbridos de separação (Habert; Borges; Nobrega, 2006; Wenten; Khoiruddin, 2016).

Wenten, (2016) apresentou os principais campos de aplicação das membranas de osmose inversa, destacando as vantagens e limitações de cada área. Observa-se que as principais limitações estão relacionadas à incrustação da membrana e consequentemente a redução do fluxo permeado. No entanto, as vantagens destacadas são: a possibilidade de separar substâncias termossensíveis, visto que o sistema trabalha em baixa temperatura, baixo consumo de energia e alta qualidade do produto separado, por isso ganhou notoriedade nas indústrias.

Diante do exposto, observa-se que a utilização dos PSM para a concentração do extrato pirolenhoso é promissora, além de contribuir para a literatura técnica, uma vez que aborda áreas importantes do conhecimento científico, valorizando a preservação do meio ambiente e a aplicação de um processo sustentável em um vasto setor produtivo relevante para a economia

do estado de Minas Gerais. Também se trata de um projeto com potencial inovador, pois não foram encontrados trabalhos que já testaram métodos de concentração do extrato pirolenhoso até o momento. Além disso, a utilização dos PSM assim como todo o projeto visa a economia circular e a sustentabilidade.

3.5 Sustentabilidade

O conceito de sustentabilidade é definido como “o desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de atender às suas necessidades”, de acordo com a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (WCED) - (WCED, 1987, cap 2) (Hallin; Karrbom-Gustavsson; Dobers, 2021). A Química Verde surge desse conceito e tem como principal propósito promover práticas ecologicamente sustentáveis, tanto em atividades científicas quanto em processos industriais.

O Avanço da Química Verde iniciou na década de 1990, devido às preocupações ambientais. Nessa época, Paul Anastas e John Warner postularam os 12 princípios da Química Verde, que foram criados para minimizar a utilização de reagentes tóxicos e a geração de resíduos nos processos (De Marco *et al.*, 2019). São 12 princípios que propõem todo o *design* dos produtos, do início até sua disposição final, de forma a minimizar impactos ao meio ambiente, sendo eles: 1) Prevenção da geração de resíduos; 2) Eficiência Atômica; 3) Síntese Segura; 4) Desenvolvimento de Produtos Seguros; 5) Uso de Solventes e Auxiliares Seguros; 6) Busca pela Eficiência de Energia; 7) Uso de Fontes de Matéria-prima Renováveis; 8) Evitar a Formação de Derivados; 9) Catálise em substituição aos reagentes estequiométricos; 10) Produtos Degradáveis; 11) Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição; 12) Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes (Anastas; Eghbali, 2010; Anastas, 1999).

A concentração do extrato pirolenhoso também engloba princípios da Química Verde. São vários princípios que podem ser observados nesse trabalho, com ênfase no princípio 1, que se trata da prevenção, evitando a formação de resíduos tóxicos. Esse princípio pode ser destacado uma vez que os resíduos gerados na concentração do extrato são praticamente zero, visto que tanto o permeado quanto o concentrado serão utilizados. Os princípios 5 e 6, que são Uso de Solventes e Auxiliares Seguros e Busca pela Eficiência de Energia, respectivamente, estão relacionados à metodologia de separação por membranas.

É importante destacar também os princípios da Engenharia Verde, engenharia essa que desempenha papel fundamental no suporte de desenvolvimento de máquinas, sistemas e

processos que promovam o desenvolvimento sustentável. São 12 princípios que estruturam a participação de cientistas e engenheiros na criação de novos materiais, produtos, processos e sistemas que sejam seguros para a saúde humana e o meio ambiente, sendo eles: 1) Materiais devem ser inerentes em vez de circunstanciais; 2) Prevenção em vez de tratamento; 3) *Design* para separação a fim de minimizar o consumo de energia e materiais; 4) Maximizar massa, energia, espaço e tempo; 5) Remoção do produto à medida que ele é gerado, distanciando a reação química do seu equilíbrio; 6) Conservar a complexidade; 7) Durabilidade em vez de imortalidade; 8) Atender a necessidade, minimizar o excesso; 9) Minimizar a diversidade de materiais; 10) Integração e interconectividade com fluxos de energia e materiais; 11) Desempenho dos produtos e processos em uma "vida após a morte" comercial; 12) Renovável em vez de esgotável (Anastas, Zimmerman, 2003).

O presente projeto engloba os princípios 1 e 3, que tratam de utilizar entradas e saídas de energia menos perigosas e minimizar o consumo de energia, respectivamente. Em se tratando de PSM, pode-se dizer que é uma tecnologia menos perigosa e com menor consumo em termos de energia. O princípio 2 também é notável, visto que se trata de prevenir desperdícios e o processo proposto visa a não geração de resíduos, uma vez que todas as frações geradas na separação por membranas poderão ser utilizadas. Além disso, pode-se citar também o princípio 12 que visa a utilização de insumos renováveis, que é o caso do extrato pirolenhoso.

Quando se trata de Sustentabilidade, não se pode deixar de mencionar os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que são um conjunto de objetivos para suprir os desafios ambientais, políticos e econômicos mais urgentes que nosso mundo enfrenta (Saboori; Mehrjerdi, 2022). É importante ressaltar algumas ODS's que estão relacionadas a este trabalho, como: 3 - Boa saúde e bem-estar, 11 - Cidades e comunidades sustentáveis, 13 - Combate às alterações climáticas, todas essas relacionadas à recuperação dos gases que seriam emitidos para a atmosfera, redução de embalagens e reuso da água. A ODS 12, que assegura padrões de produção e de consumo sustentáveis, o que influencia nas ODS's 14 e 15, trazendo melhorias para a proteção da vida aquática e terrestre. E a ODS 9 – Indústria, inovação e infraestrutura, visto que promove a industrialização inclusiva e sustentável, fomentando a inovação dos processos.

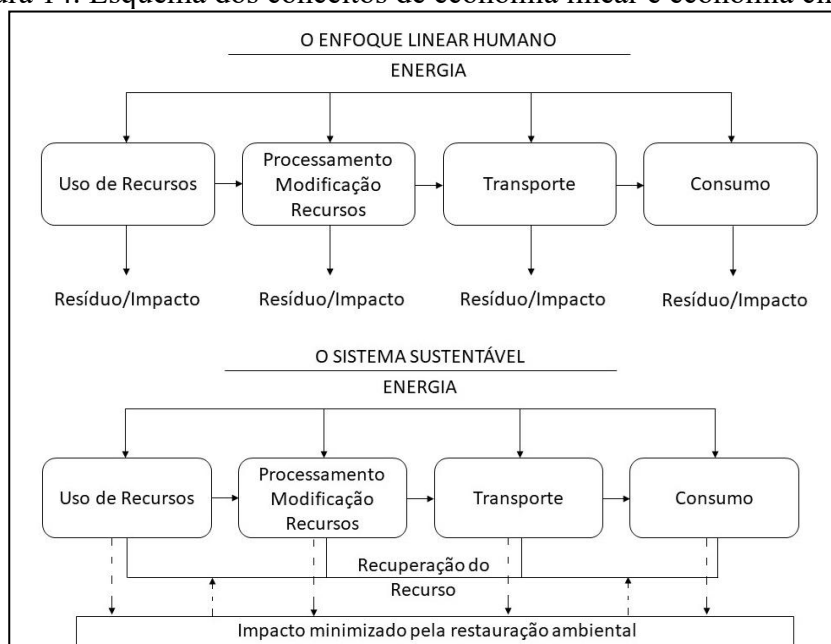
3.6 Economia Circular

A Revolução Industrial foi base para o surgimento do modelo econômico linear, o qual se resume em extrair, produzir, utilizar e descartar. Isso significa que os recursos são extraídos para fabricação de produtos que serão posteriormente descartados, sem qualquer tipo de reuso.

Assim, produtos e materiais são comumente utilizados aquém de seu potencial máximo, caracterizando-se, conforme a nomenclatura sugere, por um fluxo unidirecional, que é da matéria-prima à eliminação. Esse sistema contribui para a degradação dos sistemas naturais e aumenta os desafios globais, notadamente relacionados às mudanças climáticas e à perda de biodiversidade (De Souza Junior *et al.*, 2020).

Diante da inviabilidade desse modelo, surgiu nas décadas de 1960 e 1970 o conceito de economia circular (EC), tendo maior destaque a partir de 1989. Trata-se de um modelo econômico mais sustentável ambientalmente, visando o uso de recursos por meio da redução de resíduos e que tem como objetivo a implementação de um sistema em circuito fechado para materiais e energia. De maneira ampla, pode-se caracterizar a EC como uma economia em que recursos materiais e energia são empregados de forma recircular, reduzindo a produção de resíduos em vários aspectos. Isso acontece por meio da manutenção, reutilização, reciclagem e reprocessamento dos produtos e materiais (Lakatos *et al.*, 2021; Morseletto, 2020). Os conceitos de economia linear e circular são apresentados na Figura 14.

Figura 14. Esquema dos conceitos de economia linear e economia circular



Fonte: Adaptado de Braga (2005)

A EC se desenvolve de acordo com alguns princípios fundamentais, de acordo com Ellen MacArthur Foundation (2015), que são:

Princípio 1: Eliminar desperdícios e poluição;

Princípio 2: Circular produtos e materiais;

Princípio 3: Regenerar a natureza.

No relatório “Economia Circular – Caminho estratégico para a indústria brasileira” publicado em 2019 pela Confederação Nacional das Indústrias (CNI), existem alguns obstáculos para que esses princípios sejam aplicados de forma eficiente em sistemas industriais, como, por exemplo, a ausência de políticas públicas incentivando o reaproveitamento de resíduos. Outra barreira é a falta de profissionais qualificados para implementar a economia circular nas empresas de forma consciente e a necessidade de investimento em pesquisas e inovação voltados para essa área. Dessa forma, para tornar mais fácil a aplicação da economia circular em diversos setores industriais, foi proposta uma estrutura denominada de estrutura RESOLVE, que reúne seis ações a serem inseridas nas organizações: regenerar (*regenerative*), compartilhar (*share*), otimizar (*optimise*), ciclar (*loop*), virtualizar (*virtualize*) e trocar (*exchange*). Essa estrutura tem a perspectiva de fornecer às empresas e governos uma ferramenta que contribua para a formulação de estratégias circulares e a implementação de iniciativas direcionadas ao crescimento (EMF, 2015; Goecking, 2023; Manninen *et al.*, 2018).

Para que a circularidade do processo seja mensurada, é importante que estabeleça indicadores de circularidade para tornar mais evidentes as gestões ambientais, sociais e econômicas. No entanto, a Economia Circular carece de indicadores consolidados, dada sua variedade de aplicações. Com isso, sugere-se analisar as práticas sustentáveis por meio de indicadores quantitativos nos domínios econômico, ambiental e social, e indicadores de abrangência correspondente. Os indicadores quantitativos podem ser classificados em relação ao fluxo de materiais, eficiência dos materiais, ciclo de vida do produto e redução do impacto ambiental. As abrangências são divididas em macro, meso e micro para cada indicador quantitativo. A avaliação desses indicadores leva à identificação de áreas com necessidade de melhorias para um processo circular e sustentável (Geng; Doberstein, 2008).

Fluxo de materiais é o indicador que monitora a entrada e saída de matéria-prima, produtos e resíduos de um processo. Tem como objetivo reduzir o consumo de recursos naturais e utilizar com maior frequência os materiais já existentes. A eficiência de materiais está relacionada com o desempenho dos processos, visando diminuir resíduos e aumentar a reciclagem. O ciclo de vida do produto mede a vida útil do produto do início ao fim para enfatizar a importância de diminuir a quantidade de produção de novos produtos. Já a redução do impacto ambiental quantifica as ramificações de um sistema ou produto, abrangendo aspectos como consumo de energia, emissões de gases de efeito estufa e geração de resíduos em sua totalidade (Geng; Doberstein, 2008; Linder; Sarasini; Van Loon, 2017).

Em termos de abrangência, têm-se o nível micro que afeta a organização, seus produtos e seus consumidores com ênfase na melhoria ambiental e econômica. Esse nível engloba

práticas como a redução de resíduos, a implementação de práticas de produção mais limpa (como a utilização de fontes renováveis) e a adoção de sistemas de gestão ambiental. No nível meso estão os parques industriais e cadeias de suprimentos, envolvendo uma análise dos fluxos e ciclos de vida dos materiais. A redução de desperdício, aumento da reciclagem e a eficiência de materiais estão inclusos nesse nível. Já o nível macro de abrangência atende às preocupações de produção e consumo que englobam um impacto regional ou nacional, no qual avaliam impactos ao se utilizar recursos naturais, além de valorizar políticas públicas que envolvem discussão regional ou nacional (Geng; Doberstein, 2008; Linder; Sarasini; Van Loon, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

As amostras de extrato pirolenhoso foram fornecidas pela empresa Biocarbo Indústria e Comércio LTDA, situada no município de Morada Nova de Minas, Estado de Minas Gerais, Brasil. Inicialmente, foram coletados 20 L do extrato pirolenhoso, denominada pela empresa de extrato pirolenhoso decantado, que é o extrato obtido logo após a recuperação dos gases provenientes da carbonização da madeira de eucalipto e decantação (Figura 15). Para a carbonização, foi utilizado forno retangular de alvenaria com recuperador de gases e madeira de espécie *Eucalyptus urophylla*. A decantação do alcatrão acontece por aproximadamente uma semana após passar pelo recuperador de gases. As amostras foram acondicionadas em recipiente plástico e escuro, para evitar possível decomposição causada por influência da luz ou de contaminações. Posteriormente, foram coletados mais 40 L de extrato pirolenhoso, que foram centrifugados para retirar o excesso de alcatrão vegetal e resíduos sólidos que poderiam estar presentes no extrato.

Figura 15. Local de amostragem e coleta da amostra de extrato pirolenhoso

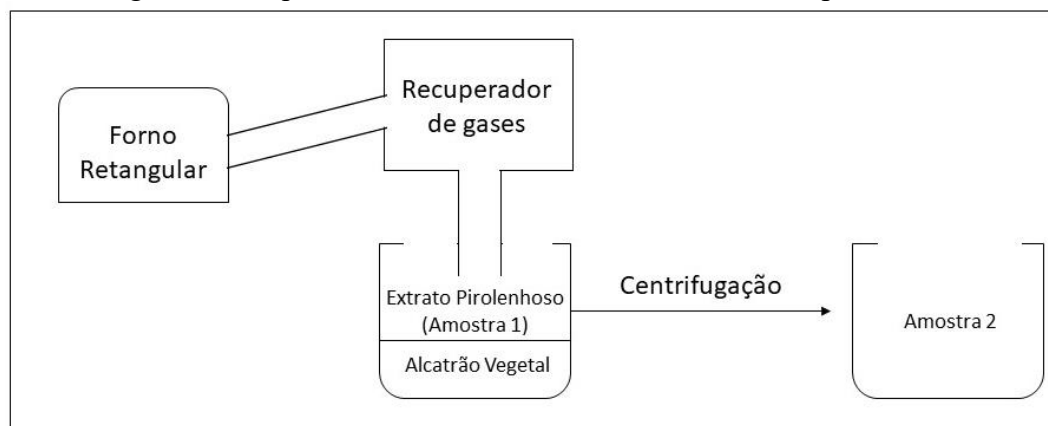


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

As amostras coletadas foram caracterizadas em termos de sua composição química para amostras brutas (alimentação), concentrado e permeado após passar pelos sistemas de permeação. As amostras coletadas inicialmente, sem o processo de centrifugação, foram

denominadas Amostra 1 e as amostras que foram submetidas à centrifugação foram denominadas Amostra 2. Na Figura 16 está demonstrado um esquema representativo da coleta das amostras.

Figura 16. Esquema das coletas das amostras de extrato pirolenhoso



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

4.2 Membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa

Para o presente estudo, foram utilizadas membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa a fim de realizar o estudo da concentração do extrato pirolenhoso. Foram confeccionados módulos de permeação utilizando membranas de ultrafiltração na conformação fibra oca. Já para as membranas de nanofiltração e osmose inversa foram utilizadas membranas planas acomodadas em uma célula de permeação.

As membranas de ultrafiltração (Figura 17) foram fornecidas pela Vitaltec Engenharia, localizada no Rio de Janeiro. São membranas de fibra oca compostas por fluoreto de polivinilideno (PVDF), diâmetro externo médio de 2 mm e diâmetro de corte de 66 KDa.

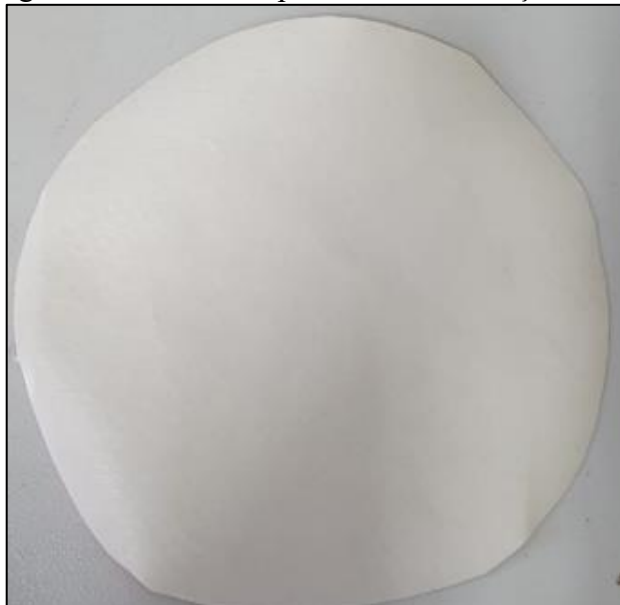
Figura 17. Membranas de ultrafiltração na conformação de fibra oca



Fonte: Souza (2023)

A membrana plana de nanofiltração (Figura 18) é constituída por um filme fino de poliamida (PA) e foi produzida pela Dupont FilmeTec Corporation, modelo NF90.

Figura 18. Membrana plana de nanofiltração NF90



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A membrana de osmose inversa utilizada (Figura 19) foi a TW30 da marca Dupont FilmeTec Corporation. Tanto a membrana de nanofiltração como a membrana de osmose inversa passaram pelo mesmo procedimento de análise (compactação, determinação da permeabilidade hidráulica e ensaios de permeação).

Figura 19. Membrana plana de Osmose Inversa TW30



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

No Quadro 1 são apresentadas as características das membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa.

Quadro 1. Características das membranas de UF, NF e OI

Especificações	Ultrafiltração	Nanofiltração (NF 90)	Osmose Inversa (TW 30)
Fabricante	Vitaltec Engenharia	DOW/Filmtec	DOW/Filmtec
Material	PVDF	Poliamida	Poliamida
Tipo	Fibra oca	Plana	Plana
MWCO	66 KDa ⁽¹⁾	-	-
% Rejeição	96% ⁽¹⁾ (molécula de BSA a 0,5 bar)	97% ⁽²⁾ (2,0 ppm MgSO ₄ a 4,8 bar)	98% ⁽²⁾ (250 ppm de solução salina a 3,4 bar)
pH	-	2-11	2-11
Área da membrana	0,107 m ² (MUF1/ MUF2) 0,085 m ² (MUF3)	0,015 m ²	0,015 m ²
Permeabilidade Hidráulica nominal	118,23 L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹	3,12 L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹	2,5 L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹ ⁽³⁾

¹ Resende, 2022

² Dupont, 2023

³ Mousavi, 2022

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

As membranas de ultrafiltração foram avaliadas após processo de permeação buscando investigar possíveis compostos responsáveis por incrustação. As membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa foram analisadas em termos de resistência das membranas ao meio ácido, devido às características da amostra de extrato pirolenhoso.

4.3 Módulos de permeação

Foram confeccionados dois módulos de membrana para ultrafiltração (MUF1 e MUF2), na conformação do tipo casco e tubo, seguindo a metodologia utilizada por Souza (2023). Um terceiro módulo de membrana utilizado em trabalhos anteriores também foi utilizado nas análises com a amostra, denominado no presente trabalho de MUF3. Inicialmente, foram selecionadas 68 membranas de aproximadamente 20 cm de comprimento (tamanho aproximado do comprimento do cano em que as membranas seriam acomodadas). Elas foram introduzidas longitudinalmente no interior do tubo de PVC, certificando que todas as fibras ficassem alinhadas (Figura 20).

Figura 20. Confeção dos módulos de membranas de ultrafiltração



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Posteriormente, as extremidades do cano foram seladas com uma resina epóxi (cola Araldite com duração de secagem de 24 horas). A resina também pode atuar como barreira, a fim de separar a alimentação do permeado. Após a secagem da resina, cortou-se o excedente de membrana, o mais próximo possível das extremidades do cano e fechou-se uma das extremidades com a mesma cola, conforme a foto apresentada na Figura 21.

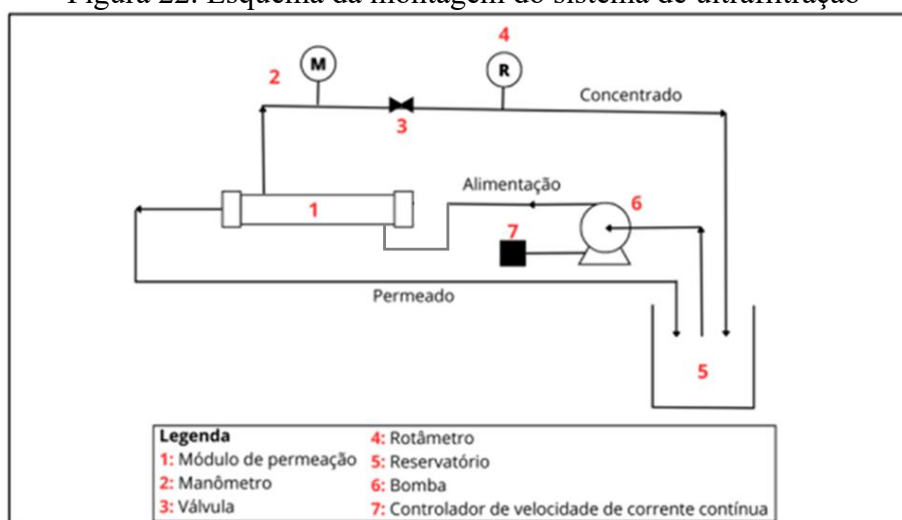
Figura 21. Extremidades do cano após introdução das membranas



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

O sistema de permeação foi montado com manômetro para medição da pressão, de capacidade para 4 kgf cm^{-2} – Cofermeta, uma válvula globo 1/2" (Deca), que serve para controlar a vazão e a pressão, um rotâmetro para medir a vazão de escoamento do concentrado no sistema, da marca Shunhuan SHLLJ e bomba de deslocamento positivo (SEAFLO) para deslocamento da alimentação no sistema. O tanque de alimentação foi utilizado com capacidade de 10 L e o módulo de ultrafiltração com escoamento tangencial, com a entrada da solução de alimentação pela lateral do módulo. Na Figura 22 pode ser visto um esquema da montagem do sistema.

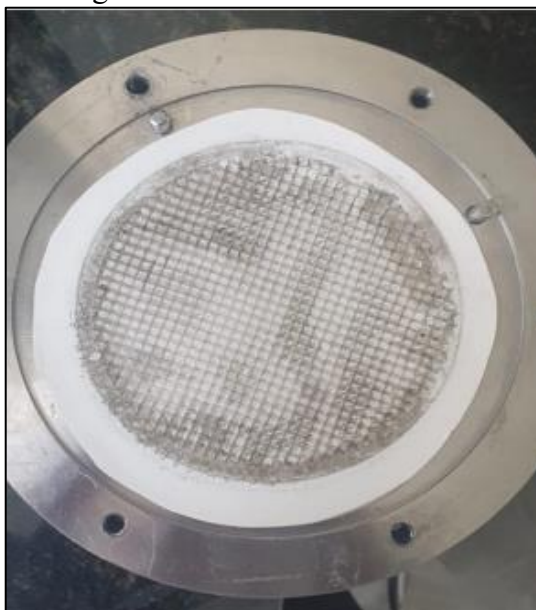
Figura 22. Esquema da montagem do sistema de ultrafiltração



Fonte: Souza (2023)

As membranas de nanofiltração e osmose inversa inicialmente foram imersas em água destilada por 24 horas para hidratação. Em seguida foram adicionadas ao módulo da célula inox (primeiro o teste com a nanofiltração e posteriormente com a osmose inversa) para determinação da permeabilidade hidráulica e posterior concentração do extrato pirolenhoso, de acordo com a Figura 23.

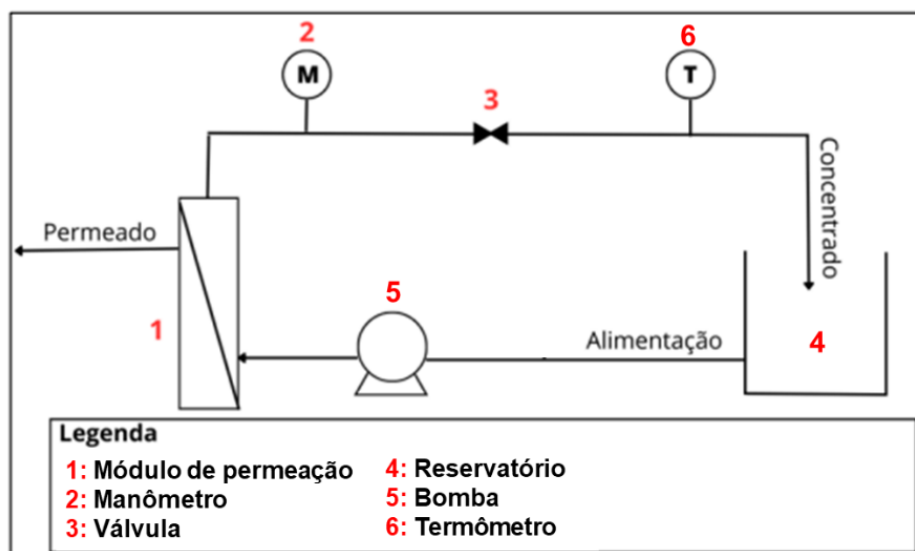
Figura 23. Célula inox de NF/OI



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

O sistema de nanofiltração e osmose inversa utilizado é composto por um tanque de alimentação, bomba, válvula para ajuste da pressão, manômetro e medidor de temperatura. Na Figura 24 pode ser visto um esquema da montagem do sistema NF/OI.

Figura 24. Esquema da montagem do sistema de NF/OI



Fonte: Adaptado de Souza (2023)

4.4 Caracterização das membranas de filtração

As membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa foram caracterizadas mediante determinação da permeabilidade hidráulica, de acordo com Mulder (1992). Antes dos ensaios de permeabilidade hidráulica, foi realizada a compactação das membranas para reduzir os efeitos da deformação mecânica no fluxo permeado. As membranas de ultrafiltração foram

compactadas com água destilada, sob pressão de 2,0 bar, pressão máxima que o sistema suporta, até fluxo constante de permeado. Essa estabilização durou 140 min para MUF1 e 100 min para MUF2. A compactação das membranas de nanofiltração e osmose inversa também foi realizada com água destilada, utilizando a pressão de 8,0 bar, que é a pressão máxima suportada pelo sistema, até fluxo constante de permeado. Essa estabilização durou cerca de 80 min para a membrana de nanofiltração e de 90 min para a membrana de osmose inversa. O fluxo constante de permeado indica que a compactação atingiu seu grau máximo.

A permeabilidade hidráulica da membrana é determinada graficamente por meio do coeficiente angular da reta obtida da relação entre o fluxo permeado e a pressão aplicada no sistema, expresso em $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}$. Para esse ensaio nas membranas de ultrafiltração, mediu-se o fluxo permeado nas pressões de 2,0; 1,5; 1,0 e 0,5 bar, após estabilização em cada pressão, com vazão de $2,0 \text{ L min}^{-1}$. Para a determinação da permeabilidade hidráulica nas membranas de nanofiltração e osmose inversa, mediu-se o fluxo permeado nas pressões de 8,0 e 6,0; 4,0 e 2,0 bar, após estabilização em cada pressão. Os sistemas foram alimentados com água destilada para esse ensaio e operados com reciclo total. O fluxo permeado para cada pressão foi determinado em triplicata. Os ensaios de permeabilidade hidráulica foram realizados após a limpeza das membranas virgens e após cada ensaio realizado com as amostras, para avaliar o comportamento da membrana em relação ao fluxo permeado.

4.5 Sistema de permeação

Após a permeabilidade hidráulica nas membranas de ultrafiltração, realizou-se o ensaio de fluxo crítico com a amostra 1 de extrato pirolenhoso, com o módulo MUF1. Para isso, foi aplicado o método de degraus de pressão, de acordo com Drioli e Giorno (2016), no qual aumentou-se a pressão gradativamente, a cada 0,2 bar, até atingir a pressão máxima permitida pelo sistema alimentado com a amostra, que é de 1,0 bar. Em seguida a pressão foi diminuída até a pressão inicial de 0,2 bar. O fluxo permeado foi medido em cada pressão de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 bar, no tempo zero, que é no início da permeação com o ajuste de cada valor de pressão, e depois nos tempos 5, 10, 15 e 20 min, para verificar se houve estabilidade do fluxo ao decorrer do tempo. O rotâmetro do sistema operou com vazão de alimentação de 2 L min^{-1} , com sistema operando em reciclo total.

Para avaliar o comportamento das membranas em relação às amostras do extrato pirolenhoso, foram realizados ensaios com 25%, 50% e 75% de recuperação da alimentação em cada amostra, no sistema de ultrafiltração, ou seja, do volume total de amostra que alimentou o

sistema, foram coletadas as porcentagens citadas acima na forma de permeado (Cheryan, *et al.* 1998). O sistema foi operado sob pressão de 0,3 bar e o rotâmetro na vazão de alimentação de 2 L min⁻¹. O fluxo permeado foi aferido a cada 10 min. Utilizou-se a Equação 2 para o cálculo do fluxo permeado, em que J é o fluxo do permeado; V_p é o volume total permeado; t é o tempo total e A é a área útil filtrante.

$$J = \frac{V_p}{t.A} \quad \text{Equação 2}$$

Cada fração de permeado e concentrado gerado foi armazenada em frasco plástico escuro, identificada e caracterizada. Após cada teste de recuperação foi realizada a limpeza da membrana e posteriormente avaliada a permeabilidade hidráulica. Todas as limpezas foram realizadas com hipoclorito de sódio na concentração 15 g L⁻¹ por 30 min e água destilada por 20 min. Em seguida, nos sistemas de NF e OI foram realizados os testes de pressão de operação do sistema. Para isso, mediu-se o fluxo permeado após 5 min de estabilidade do sistema, nas pressões 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0 bar (Baker, 2012).

Após avaliar a melhor pressão de operação do sistema por meio dos resultados do teste de pressão, foram realizados os ensaios de permeação com amostras reais. Os ensaios de permeação com amostras oriundas do processo de ultrafiltração alimentaram o sistema de nanofiltração e osmose inversa. O sistema de nanofiltração foi operado a uma pressão de 6,0 bar, com 1200 mL de amostra na alimentação. Já o sistema de osmose inversa, foi operado a uma pressão de 8,0 bar, com 1200 mL de amostra na alimentação. Cada fração de permeado e concentrado gerado foi armazenada em frasco plástico escuro, identificada e caracterizada. Após cada teste de recuperação do permeado foi realizada a limpeza da membrana e, posteriormente, avaliada a permeabilidade hidráulica.

Também foi investigado se a composição química das frações obtidas em cada ensaio de concentração permanecia a mesma ou seria modificada em função do diâmetro de corte da membrana que poderia reter algum composto presente na alimentação. Com isso, todas as frações obtidas foram caracterizadas conforme metodologia apresentada no item 4.6, com o objetivo de observar as características dos permeados e concentrados gerados nos dois sistemas.

4.6 Caracterizações das amostras

A amostra do extrato pirolenhoso foi caracterizada em termos de condutividade, densidade, índice de refração, teor de água, teor de ácidos, pH, turbidez, série de sólidos e caracterização de constituintes empregando Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria

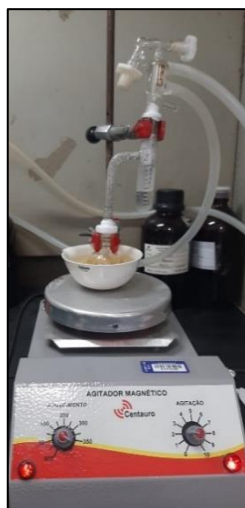
de Massas (GC-MS). Além disso, essa amostra foi analisada na Cromatografia Iônica (IC) a fim de avaliar íons presentes na amostra. As frações geradas no sistema de UF (permeados e concentrados) foram analisadas em termos de pH, turbidez, série de sólidos e caracterização de constituintes empregando GC-MS. Já para as frações geradas no sistema de NF e OI (permeados e concentrados) realizaram-se análises de pH, condutividade, turbidez e GC-MS.

Os equipamentos utilizados no experimento foram: condutivímetro SCHOTT- handylab LF1, picnômetro de vidro Gay-Lussac com capilar de 50 mL de capacidade, refratômetro (ATAGO – N-1E), pHmetro (mPA-210 - MS Tecnocon Instrumentação), Turbidímetro (AP-2000 – PoliControl), Estufa (CE - 205 - Cienlab), Balança analítica (ATY224 - Shimadzu), Mufla (2000-F – Zezimaq), GC-MS (GC 7890 com Detector de Massas Agilent GC-MSD 5975). As análises na Cromatografia iônica foram realizadas em parceria com o Laboratório de Ensaios Combustíveis (LEC – UFMG), utilizando o método ASTM D7319, versão 22.

A densidade foi determinada utilizando um picnômetro com capilar de 25 mL de capacidade. Inicialmente foi aferido o volume do picnômetro medindo a massa com água destilada e realizando o cálculo por meio da densidade da água destilada. Em seguida, pesou-se o picnômetro com a amostra e realizou-se o cálculo da densidade com o volume encontrado anteriormente. O índice de refração (medido em grau BRIX) do EP foi determinado utilizando o refratômetro da marca ATAGO – N-1E (Cândido *et al.*, 2023).

O teor de água presente na amostra foi analisado mediante destilação azeotrópica, baseado em Engel, *et al.*, (2011). Foi adicionado 10,00 mL de amostra e 10,00 mL de tolueno para formar azeótropo com a água. Na Figura 25 está apresentada a montagem do sistema de destilação.

Figura 25. Montagem do sistema de destilação azeotrópica



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O teor de ácidos orgânicos foi determinado em termos de ácidos carboxílicos, de acordo com Maa *et al.*, (2011) adaptado, em que foi realizada a extração dos compostos orgânicos presentes em 25 mL do extrato pirolenhoso. A extração foi realizada com 30 mL de acetato de etila ($C_4H_8O_2$), sendo 3 vezes de 10 mL. Foi necessário adicionar cloreto de sódio para melhorar a separação das fases. À fase orgânica foram adicionados 10,0 mL de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) 5% m/v, por 3 vezes para extração dos carboxilatos. Essa fração foi acidificada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) até atingir o pH original do extrato pirolenhoso e submetida a uma nova extração com acetato de etila, obtendo uma fração aquosa e uma fração orgânica que contém os ácidos carboxílicos. O acetato de etila foi removido por meio de destilação sob pressão reduzida. Em seguida, o teor de ácido orgânico foi medido pelo método de titulação alcalimétrica com $NaOH$ 0,1000 mol L^{-1} , utilizando a fenolftaleína como indicador ácido-base.

Os parâmetros condutividade, pH, turbidez e série de sólidos foram medidos segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Apha, 2017), descritos no Quadro 2. O passo a passo desses parâmetros estão descritos no Anexo 5.

Quadro 2. Metodologia aplicada às análises físico-químicas seguindo “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”

Parâmetro	Metodologia
Condutividade	2510 B
pH	2310B e 2320 B
Turbidez	2130B
Série de sólidos (totais e dissolvidos)	2540 B, 2540C

Fonte: Elaborado pela autora (2023)

As análises de GC-MS foram baseadas em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa do CEFET-MG. Foram realizadas em Cromatógrafo a Gás Agilent GC 7890 acoplado com Espectrômetro de Massas Agilent MSD 5975 equipado com analisador quadrupolo (DEQUI/CEFET-MG). Inicialmente foi realizada a extração dos compostos orgânicos presentes na amostra, de acordo com Pimenta (2018). Foi adicionado 1,5 mL de solução concentrada de hidróxido de amônio em 5,0 mL de amostra do extrato para aumentar o pH da solução (em torno de 7). Em seguida, a solução foi submetida à extração líquido-líquido adicionando 1,0 mL de acetato de etila, por 3 vezes. Foi adicionado cerca de 1,0 mL de solução de cloreto de sódio saturado antes da extração, contribuindo para melhor separação das fases (*salting out*). A fase orgânica gerada na extração foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrada, diluída no *vial*, adicionando 30 μL de amostra e 1 mL de solvente acetato de etila, grau HPLC e então analisada no GC-MS. Utilizou-se o modo *splitless*, coluna cromatográfica HP-5MS,

(5%-Fenil)-metilpolisiloxano (30 m x 250 μm x 0.25 μm), hélio como gás de arraste (1,4 mL min⁻¹), e injeção de 1,0 μL de solução, com as seguintes condições de análise: pressão inicial = 20,226 psi; temperatura do injetor = 225 °C; temperatura do detector = 250 °C. Programa de temperatura do forno: temperatura inicial de 80 °C, isotérmica durante 5 min, aquecendo a 3 °C min⁻¹ até 165 °C, isotérmica durante 3 min, aquecendo a 20 °C min⁻¹ até 250 °C, isotérmica durante 1 min. A duração de cada corrida cromatográfica foi de 47,083 min. Os dados foram processados utilizando o *software* “Data Analysis – MSD ChemStation – G1701FA F.01.03.2357”. A identificação dos componentes foi feita por comparação com dados da biblioteca NIST MS Search 2.0 e da literatura. Os componentes caracterizados possuem similaridade acima de 800 *match* (Voigt, 2019).

4.7 Análise dos mecanismos de incrustação nas membranas de UF

Foram investigados os mecanismos de incrustação que estão envolvidos na ultrafiltração desse projeto, utilizando os modelos de Hermia. São modelos empíricos, criados por Hermia (1982), relacionados aos tipos mais comuns de incrustação das membranas, bastante utilizados em membranas de ultrafiltração, denominados como bloqueio completo dos poros, bloqueio intermediário dos poros, bloqueio padrão dos poros e formação de torta (Vela *et al.*, 2008).

Para esse procedimento, inicialmente foi realizada a permeabilidade hidráulica inicial da membrana. Experimentos foram realizados sob pressões de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 bar e em cada pressão mediu-se a vazão e o volume a cada 10 min de operação, até completar 180 min. Foi realizada a limpeza do módulo com solução de hipoclorito de sódio 15 g L⁻¹ e verificada a permeabilidade hidráulica entre cada pressão (Vela *et al.*, 2008).

Os resultados obtidos de fluxo permeado foram ajustados ao modelo de Hermia conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Equações utilizadas para o modelo de Hermia	
Tipo de mecanismo	Equação
Bloqueio completo	$\ln(J^{-1}) = \ln(J_o^{-1}) + kt$
Bloqueio padrão	$J^{-1/2} = J_o^{-1/2} + kt$
Bloqueio intermediário	$J^{-1} = J_o^{-1} + kt$
Formação de torta	$J^{-2} = J_o^{-2} + kt$

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

4.8 Resistência das membranas ao meio ácido

Os ensaios para o teste de resistência das membranas ao meio ácido foram baseados nos trabalhos de Jun *et al.* (2022) e Shin *et al.* (2020). Inicialmente pedaços de aproximadamente 3 cm de membrana UF, NF e OI virgens foram cortados, lavados com água destilada e

submersos em um béquer contendo amostra de extrato pirolenhoso e em outro béquer contendo solução de H_2SO_4 15% m v^{-1} , por 15 dias e por 30 dias. As membranas foram caracterizadas quanto à sua estrutura física e química antes e após a exposição ao ácido, por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR).

As análises do MEV foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais, utilizando o microscópio eletrônico SSX-550 (SHIMADZU), com voltagem de aceleração de 15 kV. As análises de FTIR-ATR foram realizadas no Campus Gameleira do CEFET-MG. Elas foram realizadas diretamente, sem necessidade de preparo prévio, em um espectrofotômetro IR Prestige-21 da Shimadzu, com varredura na faixa de trabalho de 4000 a 240 cm^{-1} , resolução 2.0 e número de *scans* = 53.

4.9 Avaliação da eficiência do processo

A eficiência do processo de concentração do extrato pirolenhoso foi avaliada em função dos resultados das análises obtidas no item 4.6, em cada etapa de separação. As análises físico-químicas das frações obtidas na UF são importantes para avaliar a eficiência de retenção de sólidos suspensos no pré-tratamento das membranas de NF e OI. Já as análises de GC-MS são importantes para avaliar se a ultrafiltração foi capaz de reter algum componente orgânico presente no extrato. As análises físico-químicas e de GC-MS das frações obtidas nas membranas de NF e OI são importantes para avaliar a eficiência no processo de concentração, por meio da análise de componentes retidos e da qualidade do permeado gerado.

4.10 Avaliação da Economia Circular

A avaliação de Economia Circular foi realizada por meio de avaliação das ações de sustentabilidade para o processo de concentração do extrato pirolenhoso. Para isso, estimou-se as práticas sustentáveis que seriam aplicadas na concentração do extrato pirolenhoso. Foi gerado um formulário baseado nos conceitos da Fundação Ellen MacArthur (2015) e nos indicadores quantitativos abordados por Geng e Doberstein (2008). Foi realizado o levantamento das práticas circulares, de acordo com a estrutura RESOLVE, e a classificação das abrangências de complexidade de cada prática sustentável levantada. Essa etapa tem como intuito indicar quais práticas estão associadas ao desenvolvimento sustentável do processo de concentração do extrato pirolenhoso.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos quanto à caracterização das membranas, frações de extrato pirolenhoso obtidas após permeação nos processos de ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) e de suas análises físico-químicas.

5.1 Caracterização das membranas de filtração

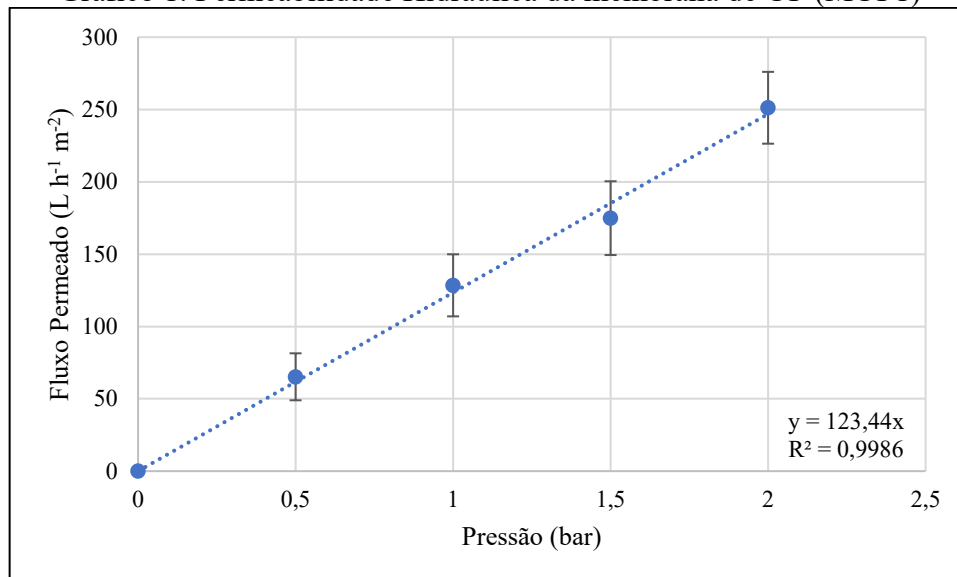
As membranas de UF foram primeiramente submetidas à compactação sob pressão constante de 2,0 bar. O fluxo permeado foi monitorado até a obtenção de valores constantes em função do tempo para esse parâmetro. A compactação é necessária para reduzir os efeitos da deformação mecânica sobre o fluxo permeado. A redução do fluxo permeado com o decorrer do tempo operacional pode estar relacionada ao rearranjo dos poros das membranas e à fluência do polímero (Ng *et al.*, 2019). Durante a compactação, foi possível observar que o fluxo permeado se tornou constante ao longo do tempo. Esse comportamento é observado ao se utilizar na alimentação um solvente puro, que no caso foi utilizada água destilada. Assim, foi possível certificar que aconteceu a acomodação dos poros das membranas, o que resultou na sua densificação devido à acomodação dos poros e consequentemente aumento da resistência à filtração.

A compactação do módulo de membrana de UF (MUF1) foi encerrada com 80 min após o início do experimento, quando o fluxo permeado atingiu constância. Nesse ensaio, o fluxo permeado apresentou valores iniciais de $227 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}$ e ao término da compactação, o fluxo permeado foi de $198 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}$, resultando em uma redução de cerca de 13% no fluxo permeado inicial. Já a compactação do segundo módulo de membrana (MUF2) foi encerrada em 25 min, quando o fluxo permeado se tornou constante. Nesse ensaio, o fluxo permeado iniciou em $221 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}$ e ao término da compactação o fluxo permeado foi de $211 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}$, resultando em uma redução de cerca de 5% no fluxo permeado inicial. A diferença de compactação entre MUF1 e MUF2 se dá devido à diferença na origem das membranas, por serem de bateladas de obtenção diferentes, e de pequenas assimetrias que possam existir ao longo do comprimento da fibra.

Após a compactação das membranas de UF, a permeabilidade hidráulica foi determinada para cada uma delas, em que se cronometrou o tempo gasto para coletar 10,0 mL de permeado para cada valor de pressão estabelecido. Com os resultados obtidos e o valor da área superficial da membrana calculou-se o fluxo permeado, dado em $\text{L h}^{-1}\text{m}^{-2}$. A

permeabilidade hidráulica foi determinada em triplicata e com os valores médios obtidos foi gerado o Gráfico 1 para MUF1 e o Gráfico 2 para MUF2.

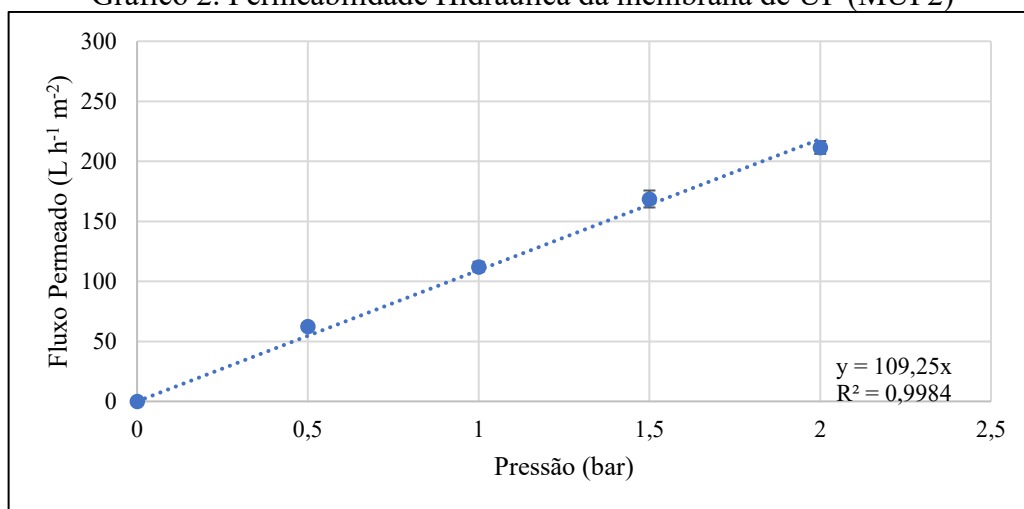
Gráfico 1. Permeabilidade Hidráulica da membrana de UF (MUF1)



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A permeabilidade hidráulica para a MUF1 resultou em $123 \pm 14 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. É possível observar que a relação fluxo de permeado e pressão aplicada estão bem ajustadas à equação de fluxo permeado, uma vez que o coeficiente de determinação, dado por R^2 , foi próximo de 1.

Gráfico 2. Permeabilidade Hidráulica da membrana de UF (MUF2)



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A permeabilidade hidráulica para a MUF2 resultou em $109 \pm 3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. É possível observar que a relação fluxo de permeado e pressão aplicada estão bem ajustadas a equação de fluxo permeado, uma vez que o coeficiente de determinação, dado por R^2 , foi próximo de 1.

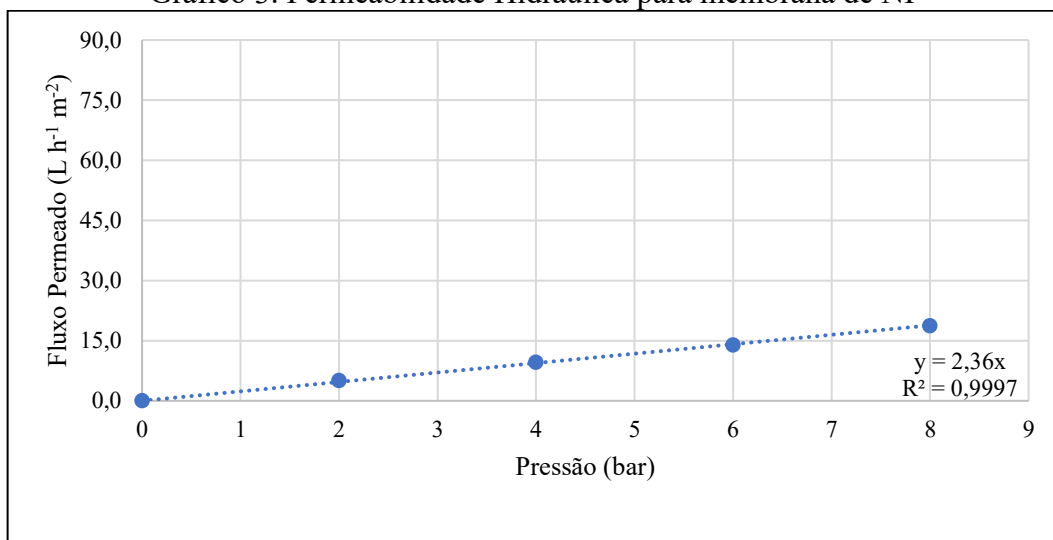
De acordo com Mulder (1997), membranas de UF possuem valores de permeabilidade hidráulica entre 50 e 500 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹. Essa ampla faixa se dá devido aos valores de permeabilidade hidráulica serem característicos de cada membrana, mesmo sendo de mesmo fabricante. Por exemplo, a diferença na acomodação das fibras no interior do módulo e de pequenas assimetrias que possam existir ao longo do comprimento da fibra, são fatores que podem influenciar na diferença das permeabilidades. Assim, pode-se afirmar que os valores encontrados nesse trabalho estão de acordo com o valor dado como referência. Resende (2022), realizou análises complementares para caracterização dessas membranas, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teste de rejeição a soluto, concluindo que se trata de membrana de UF com diâmetro médio de corte de 66 KDa.

As membranas de NF e OI foram imersas em água destilada por um período de 24 horas, para hidratação, antes de iniciar os ensaios de compactação. Durante a compactação da membrana, o fluxo permeado foi monitorado ao longo do experimento em intervalos de tempo de 10 min, a uma pressão de operação de 8,0 bar para as duas membranas. Durante a compactação, é possível observar que o fluxo permeado apresenta o mesmo comportamento observado para as membranas de UF, em que se torna constante ao longo do tempo do ensaio. Assim, é possível certificar que aconteceu a acomodação da estrutura polimérica da membrana, o que resultou na densificação e no aumento da resistência à filtração.

A compactação da membrana de NF foi encerrada após 80 min, quando o fluxo permeado apresentou valores constantes. Nesse ensaio, o fluxo permeado apresentou valores iniciais de 32 L h⁻¹ m⁻² e ao término da compactação, o fluxo permeado foi de 17 L h⁻¹ m⁻², resultando em uma redução de cerca de 47% no fluxo permeado inicial da membrana. Já para a membrana de OI, o fluxo permeado apresentou valores iniciais de 127 L h⁻¹ m⁻² e ao término da compactação, cerca de 90 min, o fluxo permeado foi de 83 L h⁻¹ m⁻², ou seja, uma redução em cerca de 35% no fluxo permeado da membrana.

Após a compactação das membranas, foi determinada a permeabilidade hidráulica de cada uma delas, em que se cronometrou o tempo gasto para coletar 10,0 mL de permeado para cada valor de pressão de operação. Com os resultados obtidos e o valor da área superficial das membranas, calculou-se o fluxo permeado, dado em L h⁻¹ m⁻². O Gráfico 3 e o Gráfico 4 apresentam os valores da permeabilidade hidráulica para as membranas de NF e OI respectivamente.

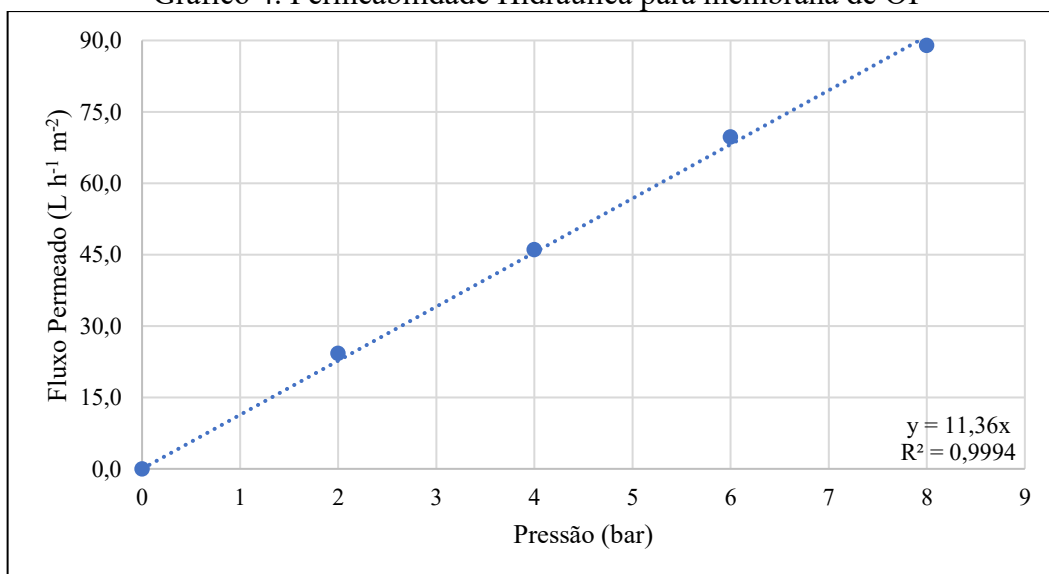
Gráfico 3. Permeabilidade Hidráulica para membrana de NF



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A permeabilidade hidráulica para a NF resultou em $2,36 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. É possível observar que a relação fluxo permeado e pressão de operação estão bem ajustadas a equação de fluxo permeado, uma vez que o coeficiente de determinação, dado por R^2 , foi próximo de 1. A permeabilidade hidráulica obtida foi menor que as permeabilidades relatadas por Krieg *et al.* (2005); Nicolini; Borges; Ferraz (2016), que obtiveram $3,60$ e $4,69 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ para membranas NF90, respectivamente. Essas diferenças de permeabilidade hidráulica podem ser atribuídas à diferença de configuração do módulo, diferença de pressão aplicada nos ensaios ou na uniformidade do filme polimérico que dá origem a membrana de NF utilizada (Bargeman *et al.*, 2005).

Gráfico 4. Permeabilidade Hidráulica para membrana de OI



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

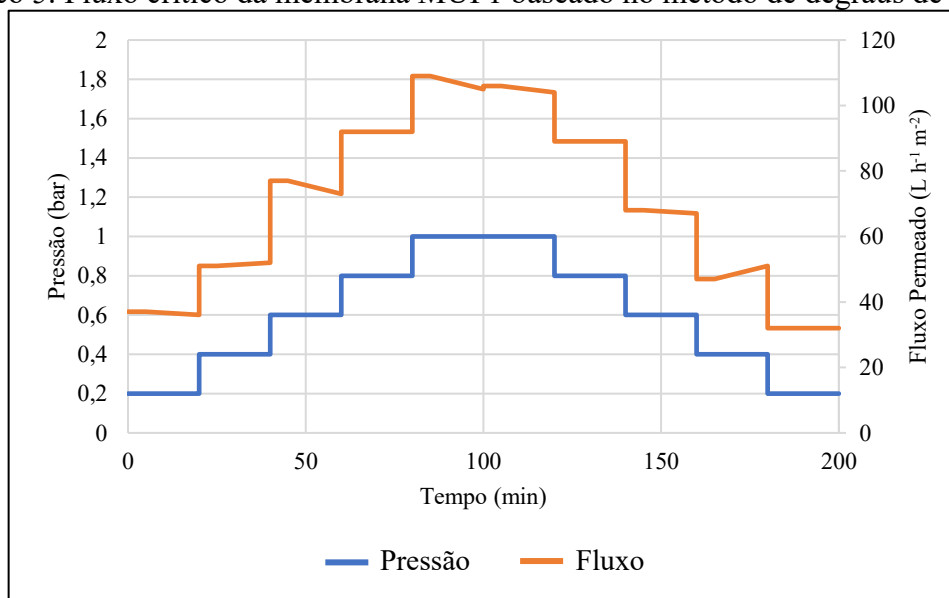
A permeabilidade hidráulica para a OI resultou em $11,36 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. É possível observar que a relação fluxo e pressão estão bem ajustadas a equação de fluxo permeado, uma vez que o coeficiente de determinação, dado por R^2 , foi próximo de 1. A permeabilidade hidráulica da membrana TW30 de OI relatada por Mousavi; Kargari (2022) foi de $4,42 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, valor inferior ao obtido no presente trabalho. Essa diferença também pode estar relacionada aos mesmos motivos da NF.

5.2 Levantamento dos parâmetros operacionais dos sistemas de permeação

Para as membranas de UF foram determinados o fluxo crítico do módulo em relação à amostra de extrato pirolenhoso e o fluxo em função da pressão para a água e para a amostra de extrato. Já com a NF e a OI, foi realizado o teste de pressão para determinar a melhor pressão de operação de cada membrana. Todos os ensaios na NF e OI foram realizados com a fração permeada da membrana de UF.

Inicialmente foi determinado o fluxo crítico para o módulo de membrana MUF1, com o intuito de determinar a pressão de operação mais adequada aos componentes da alimentação, de modo que não danifique a superfície da membrana devido à formação de incrustação. O fluxo crítico é definido como o fluxo abaixo do qual ocorre uma baixa propensão a formação de incrustação, no entanto, acima desse fluxo, a taxa de incrustação aumenta significativamente (Drioli, Giorno, 2016). Em outras palavras, o fluxo crítico é uma condição branda em que o sistema de permeação com amostras reais se aproxima da condição de permeação com solvente puro e é comumente utilizado o método de degraus de pressão para essa análise. O Gráfico 5 exibe o resultado do teste de degraus, no qual observa-se a variação da pressão e do fluxo permeado em função do tempo.

Gráfico 5. Fluxo crítico da membrana MUF1 baseado no método de degraus de pressão



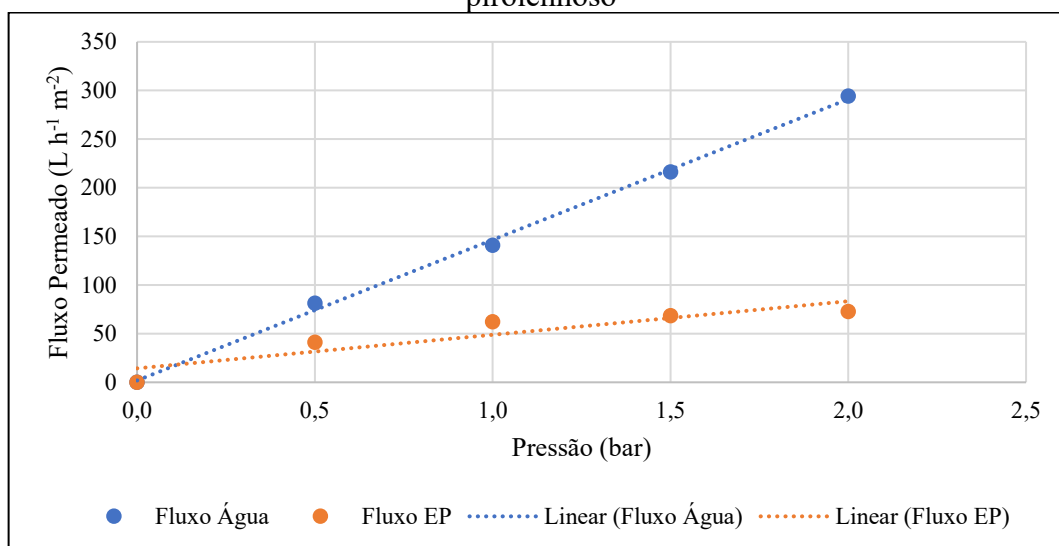
Fonte: Elaborado pela autora (2023)

O teste de degraus foi realizado utilizando uma amostra de extrato pirolenhoso destilado, assim denominada pela empresa parceira. A fração destilada é caracterizada por ser uma fração aquosa da destilação do alcatrão. Essa fração possui composição química semelhante à do extrato pirolenhoso decantado, porém possui menor chance de conter resíduos de alcatrão vegetal em sua composição, por esse motivo essa amostra foi selecionada para o teste de fluxo crítico, visando prevenir incrustações no módulo da membrana. Ao realizar esse teste com a Amostra 1 do extrato decantado, ou seja, sem centrifugação, houve incrustação da membrana, sendo necessário interromper o teste. A severa incrustação presente na primeira amostra testada foi atribuída à presença do alcatrão residual, inviabilizando a permeação através da membrana.

De acordo com os resultados do fluxo crítico obtido, observou-se que houve uma certa instabilidade da determinação do fluxo permeado frente a variação da pressão de operação aplicada, refletindo na redução do fluxo permeado em algumas pressões (0,2; 0,6 e 1,0 bar) e no aumento do fluxo permeado em outras pressões (0,4 bar), após o ajuste da pressão aplicada. Com isso, os dados obtidos não foram conclusivos devido à limitação do próprio sistema de filtração. Sendo assim, para evitar uma incrustação severa sobre a superfície da membrana, optou-se por trabalhar com uma pressão branda de 0,3 bar, na qual há boa vazão de permeado e o menor risco a formação de incrustação.

O Gráfico 6 apresenta os resultados do fluxo permeado em função da pressão de operação para água (reta azul) e para o extrato pirolenhoso – Amostra 2 (reta laranja), em um sistema de escoamento tangencial.

Gráfico 6. Fluxo permeado em função da pressão para a água e para o extrato pirolenhoso

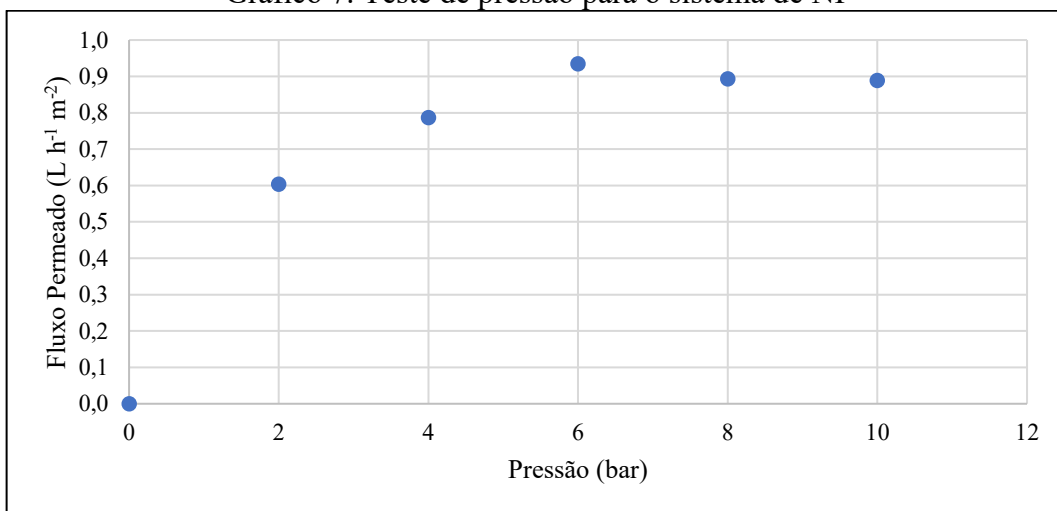


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O sistema de UF operado com fluxo tangencial favorece que o fluxo permeado apresente um valor constante à medida que se aumenta a pressão de operação. De acordo com Atrá *et al.* (2005), o aumento do fluxo é limitado pelo aumento da camada polarizada e em sistema com escoamento tangencial dará origem ao fluxo limite. Observa-se no Gráfico 6 que após a pressão de 0,5 bar o fluxo permeado de extrato pirolenhoso começa a ficar constante mesmo com o aumento da pressão de operação. Comparando o comportamento do fluxo permeado da água com o do extrato pirolenhoso, observa-se que há um deslocamento da reta do fluxo permeado do extrato antes mesmo de chegar na pressão de 0,5 bar, indicando que o fluxo crítico ocorre para baixos valores de pressão de operação. Considerando esses resultados e os resultados do fluxo crítico, optou-se por trabalhar com a pressão de 0,3 bar, que é uma pressão de operação branda localizada entre o fluxo crítico e o fluxo limite, para certificar de que a pressão de operação não iria comprometer o módulo da membrana devido a propensão à incrustação.

As pressões de operação para os sistemas de permeação utilizando as membranas de NF e de OI foram determinadas a partir do teste de fluxo permeado em função da pressão aplicada, utilizando a amostra 2 do extrato pirolenhoso. Os Gráficos 7 e 8 apresentam os resultados obtidos para os dois ensaios.

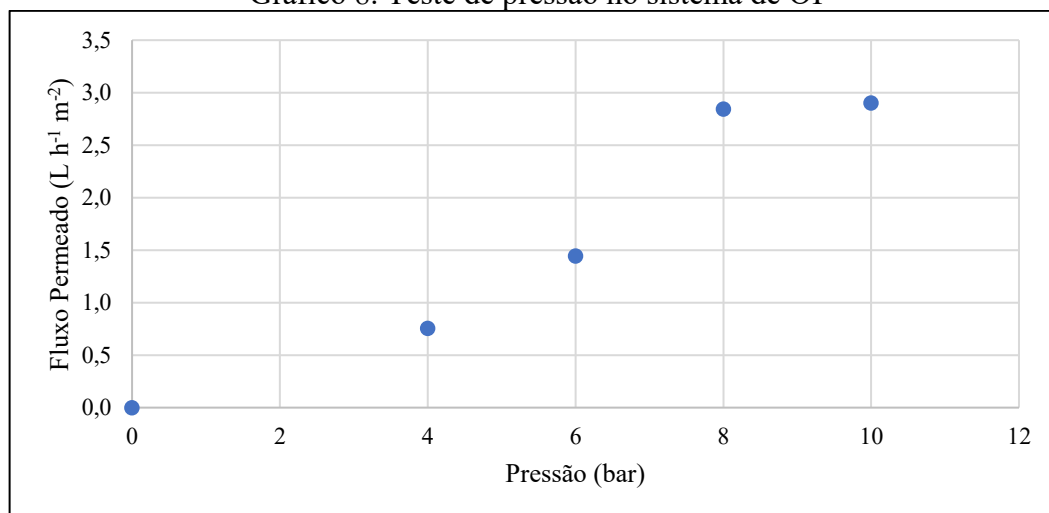
Gráfico 7. Teste de pressão para o sistema de NF



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

É possível observar a partir do Gráfico 7 que o fluxo permeado aumentou até atingir a pressão de 6,0 bar. Após essa pressão houve um leve decaimento do fluxo, provavelmente devido à instabilidade do sistema de filtração, e em seguida o fluxo permeado permaneceu constante, em torno de $0,9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, indicando a região de fluxo limite. Sendo assim, a pressão de 6,0 bar foi selecionada para o teste de permeação na NF.

Gráfico 8. Teste de pressão no sistema de OI



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

De acordo com o Gráfico 8, observa-se que o fluxo permeado aumentou até atingir a pressão de 8,0 bar. A partir dessa pressão, o fluxo permeado permaneceu constante, em torno de $3,0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, indicando a região de fluxo limite. Nesse caso, não foi possível observar se esse comportamento seria mantido em pressões acima de 10,0 bar, uma vez que o sistema não se apresenta estável para pressões acima desse valor. Portanto, foi determinada a pressão de 8,0 bar para realizar a permeação no sistema de OI.

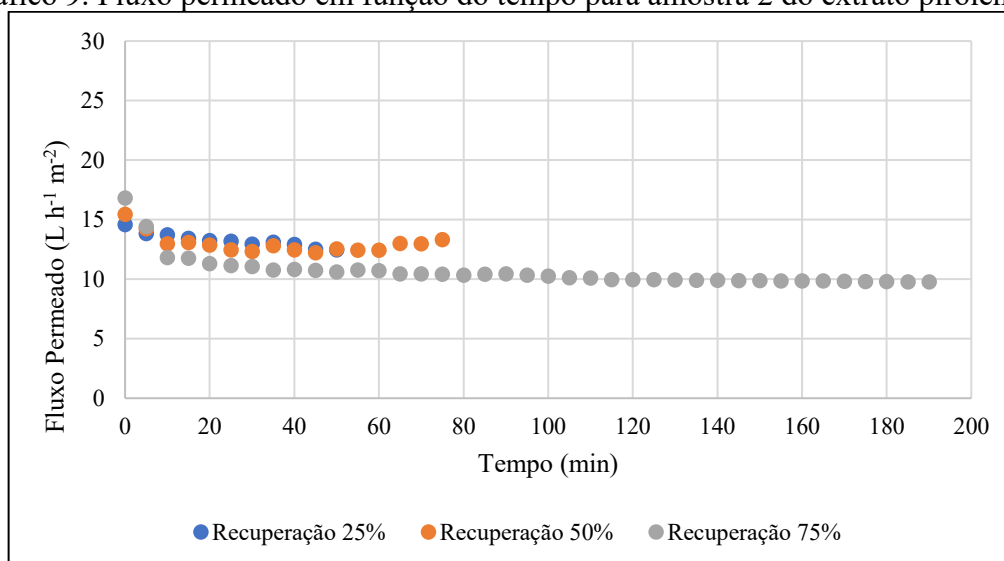
Com isso, as pressões de operação foram determinadas e utilizadas nos demais ensaios, sendo de 0,3 bar para a UF, 6,0 bar para NF e 8,0 bar para OI.

5.3 Ensaios de permeação

Com a pressão de operação definida nos ensaios anteriores, foram realizados os testes de permeação com taxas de recuperação do permeado em 25%, 50% e 75% frente ao volume alimentado no sistema de permeação contendo as membranas de UF. Isso significa que do volume total de amostra alimentada no sistema, 25%, 50% e 75% foi recuperado sob a forma de permeado. Esse ensaio teve por finalidade avaliar o comportamento da membrana frente a formação de incrustação ao ser submetida às amostras reais do extrato, e com o aumento da concentração de soluto no meio, tendo em vista a redução do volume alimentado no início do ensaio de permeação. A produtividade do sistema foi observada em função do comportamento do fluxo permeado frente ao aumento da concentração de soluto sobre a superfície da membrana.

Durante os ensaios de permeação, foi aferido o fluxo permeado a cada 10 minutos de operação até que fosse atingida a taxa de recuperação desejada, na pressão de 0,3 bar. O Gráfico 9 apresenta os resultados do fluxo permeado em função do tempo para a amostra do extrato pirolenhoso após centrifugação (Amostra 2). Devido à incrustação dos módulos MUF1 e MUF2 com testes anteriores, essa análise foi realizada utilizando um terceiro módulo de membrana utilizada em outros trabalhos (MUF3), que possui permeabilidade hidráulica inicial de $89 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$.

Gráfico 9. Fluxo permeado em função do tempo para amostra 2 do extrato pirolenhoso



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

De acordo com os resultados dos ensaios de permeação, expressos no Gráfico 9, é possível perceber que houve um leve decaimento do fluxo permeado à medida que a solução atravessou a membrana, em todos os graus de recuperação. Pode-se observar que para recuperação de 25% e 50% do permeado o fluxo iniciou em $15 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e após 20 min estava em $13 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, apresentando uma redução de 13%. Já para a recuperação de 75% do permeado o fluxo iniciou em $17 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e após 20 min estava em $11 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, apresentando uma redução de 35%. Essa redução do fluxo permeado nos primeiros minutos de filtração pode ser atribuída à polarização de concentração e ao longo do tempo de operação pode ser atribuída à formação de incrustações. Além disso, em todos os graus de recuperação testados, após 20 min de operação do sistema, o fluxo permeado se manteve praticamente constante, variando cerca de $1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ no decorrer do tempo. Isso se deve à espessura constante da camada de torta formada na superfície da membrana, devido ao escoamento tangencial do processo. Pode-se concluir que é possível a utilização do sistema com uma recuperação de 75% do permeado, uma vez que o fluxo permeado se apresentou constante ($10 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) por 2 horas.

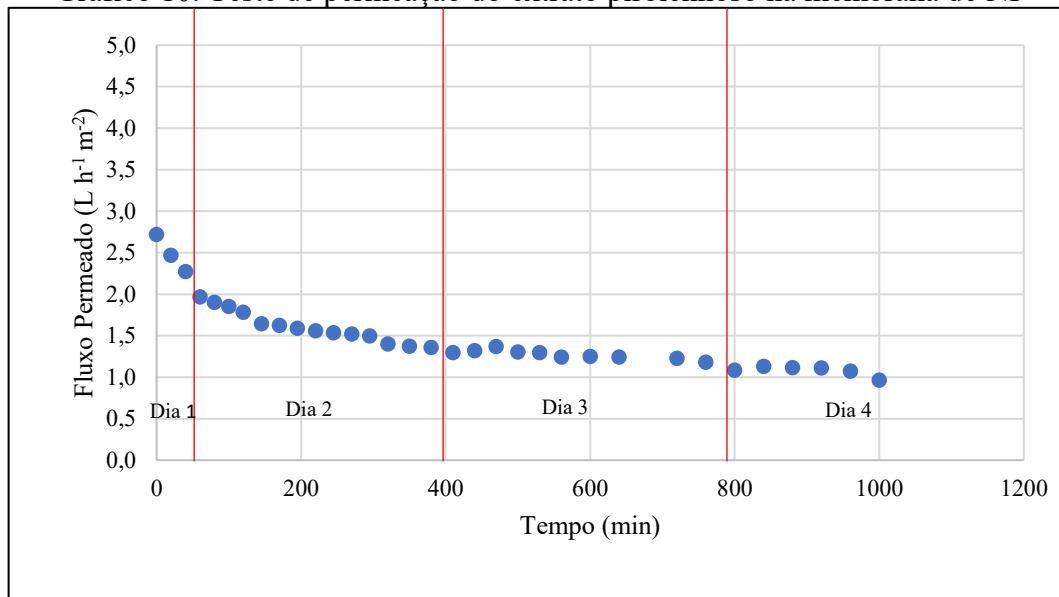
Não foram realizados ensaios de permeação com a Amostra 1 do extrato pirolenhoso, uma vez que houve incrustação da membrana já no ensaio de fluxo crítico. Isso pode ter acontecido devido ao aspecto oleoso e viscoso do extrato, provavelmente pela presença significativa de alcatrão vegetal, não sendo possível realizar a permeação do extrato pirolenhoso. Esse resultado obtido para a amostra decantada do extrato pirolenhoso contribuiu para a inserção da etapa de centrifugação das amostras de extrato visando a remoção do alcatrão residual.

Em seguida, foram realizados os ensaios de permeação nas membranas de NF e OI, com recuperação de 35% da alimentação, também utilizando a Amostra 2 do extrato pirolenhoso. O fator de recuperação foi determinado em função das limitações operacionais do sistema e ao tempo hábil para as etapas finais da pesquisa. Esses ensaios foram realizados a fim de estudar a concentração das frações e conhecer a composição química de cada fração recuperada após passarem pelos processos de UF seguido da NF e do processo de UF seguido da OI.

O sistema foi operado a uma pressão de 6,0 bar para a membrana de NF e de 8,0 bar para a membrana de OI. O ensaio de permeação com a membrana de NF durou cerca de 16 horas e 40 min e foi realizada ao longo de 4 dias, uma vez que não foi possível realizar os testes de forma ininterrupta. Ao final de cada dia de operação foi realizada a limpeza química com hipoclorito de sódio 15 g L^{-1} e em seguida com água destilada, para preservar as características

da membrana e evitar incrustações severas sobre sua superfície. A variação do fluxo permeado ao longo do tempo é apresentada no Gráfico 10.

Gráfico 10. Teste de permeação do extrato pirolenhoso na membrana de NF

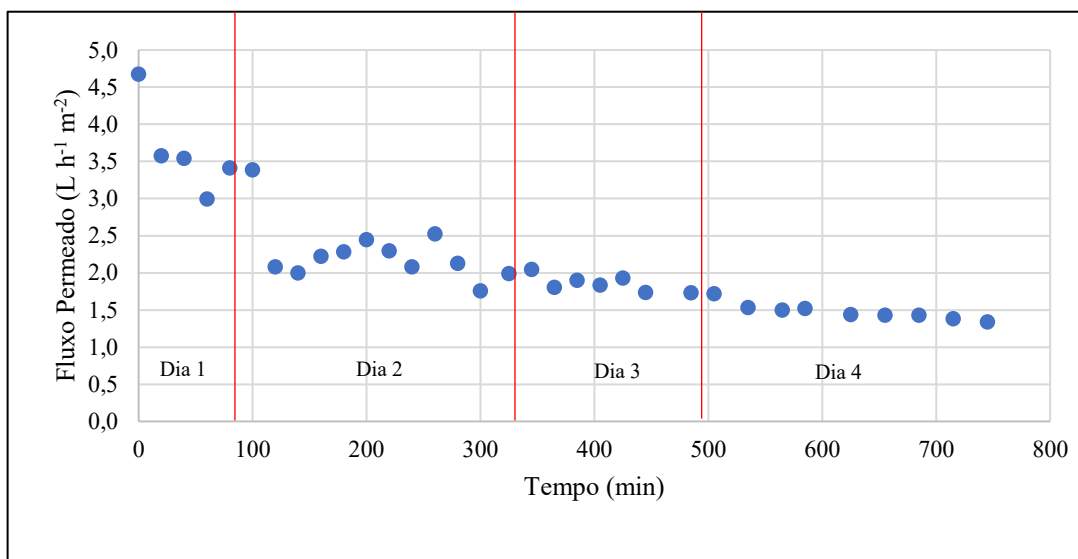


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O fluxo permeado iniciou com valores em torno de $2,7 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e finalizou com um fluxo de $1,0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, tendo uma redução de 63% quando comparado ao fluxo permeado inicial. É possível observar o decaimento do fluxo permeado em função do tempo, uma vez que há a formação de uma torta de soluto sobre a superfície da membrana, dificultando a passagem do permeado e consequentemente diminuindo o fluxo permeado. Esse fenômeno é inerente do sistema de membranas, por se tratar de sistema de exclusão por tamanho dos compostos presentes na alimentação.

A permeação com a membrana de OI durou cerca de 11 horas e 55 min e foi realizada em 4 dias, uma vez que não foi possível realizar os ensaios de forma ininterrupta. Ao final de cada dia foi realizado o mesmo procedimento de limpeza aplicado à membrana de NF. A variação do fluxo permeado ao longo do tempo é apresentada no Gráfico 11.

Gráfico 11. Teste de permeação do extrato pirolenhoso na membrana de OI



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O fluxo permeado iniciou com valores em torno $4,7 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e finalizou com um fluxo de $1,3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, tendo uma redução de 72% do fluxo permeado. Assim como na membrana de NF, houve o decaimento do fluxo permeado em função do tempo devido à formação da torta de soluto na superfície da membrana. Além disso, o sistema ficou instável nas primeiras 7 horas, o que justifica os picos no fluxo permeado nos dois primeiros dias. Após esse tempo, houve a estabilização do sistema refletindo na observação de fluxo permeado constante.

Ao final de cada ensaio de permeação, foram coletadas alíquotas tanto do permeado quanto do concentrado para cada sequência operacional, com o objetivo de determinar quais compostos presentes no extrato pirolenhoso seriam retidos em cada uma dessas frações. A permeabilidade hidráulica das membranas de NF e OI foi determinada após o término de cada ensaio de permeação visando observar se houve ou não incrustação sobre a superfície das membranas. Os resultados de permeabilidade hidráulica estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Permeabilidade hidráulica inicial e final da permeação do extrato pirolenhoso

Membrana	Permeabilidade Hidráulica	Permeabilidade Hidráulica
	Inicial ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)	Final ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)
Nanofiltração	2,36	0,64
Osmose Inversa	11,36	8,68

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A permeabilidade hidráulica da membrana de NF foi reduzida em cerca de 73% após a permeação com a amostra de extrato pirolenhoso. A partir desse resultado, inferiu-se que houve incrustação na membrana por processos adsorptivos, o que provoca a redução excessiva do fluxo permeado, tendo em vista que foi realizado o processo de limpeza química da membrana após

a permeação. Já a permeabilidade hidráulica da membrana de OI reduziu cerca de 24%. Como a permeabilidade hidráulica inicial da OI foi maior que a da NF, supõe-se que os espaçamentos do filme polimérico que dá origem à membrana de NF são menores, portanto, há maior probabilidade de incrustação. Isso justifica a maior redução da permeabilidade hidráulica da NF em relação à OI após realizar os ensaios com a amostra de extrato.

5.4 Caracterizações das amostras

A Amostra 2 de extrato pirolenhoso foi caracterizada em termos de análises físico-químicas e os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultado da caracterização do Extrato Pirolenhoso Bruto

Parâmetro	Resultado
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	2,43 ± 0,12
Densidade (g mL ⁻¹)	1,03 ± 0,01
Índice de refração (Brix)	11,0 ± 0,5
pH	2,49 ± 0,06
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	80 ± 4
Teor de ácidos orgânicos	0,04 ± 0,01 g NaOH/g amostra
Teor de água (v/v)	90% ± 0,5
Turbidez (NTU)	16,60 ± 3,03

n= 3, exceto para teor de ácidos orgânicos e teor de água que tiveram n=2

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Os resultados de condutividade, densidade, índice de refração, medido em grau Brix, pH, teor de água e teor de ácidos orgânicos estão de acordo com dados encontrados na literatura para amostras de extrato pirolenhoso proveniente de madeira de eucalipto (Cândido *et al.*, 2023; Pimenta *et al.*, 2018). De acordo com Campos (2018), o extrato pirolenhoso de boa qualidade deve ter densidade superior a 1,005 g cm⁻¹ e pH entre 2,0 e 3,7. O pH do extrato é devido à existência de ácidos carboxílicos, uma vez que dentre os componentes orgânicos presentes, o ácido acético é o que está em maior proporção (Cândido *et al.*, 2023).

O Brix se trata de uma escala numérica de índice de refração, equivalente a quantidade de sacarose em gramas presente na amostra, ou seja, se o teor de Brix é 1, significa que existe 1 grama de sacarose em 100 g de solução, ou 1% de sacarose. Com essa análise, é possível determinar a quantidade de açúcares, em termos de aldoses e cetoses no extrato pirolenhoso, uma vez que esses carboidratos não são detectados nas análises de GC-MS por não serem eluídos nas análises (Cândido *et al.*, 2023). No entanto, poucos foram os trabalhos que realizaram essa análise de grau Brix no extrato pirolenhoso.

Não foram encontrados na literatura trabalhos que relatam análises de turbidez e série de sólidos nesse tipo de amostra. Entretanto, a presença de material particulado na amostra em estudo pode ser justificada pela forma de recuperação do líquido condensado da pirólise. O sistema de recuperação possui a presença de um ciclone que pode permitir a passagem de material particulado oriundos da carbonização da madeira. Pode haver também a presença de gotículas de fração oleosa (alcatrão vegetal) resultando nesses valores de turbidez e sólidos totais.

Na análise de determinação do teor de água na amostra foram coletados 8 mL de água e 1 mL de compostos orgânicos. No entanto, durante a destilação azeotrópica, foi observado que houve perda de água, assim, estimou-se o volume de água por meio do volume de compostos orgânicos que ficaram no balão de análise. Como foram adicionados 10 mL de amostra e coletados 1 mL de orgânicos, sugere-se que cerca de 10% são compostos orgânicos e o restante, cerca de 90% é constituído por água.

Para determinação do teor de ácidos orgânicos, foi realizada a extração dos ácidos carboxílicos, uma vez que houve dificuldade na detecção desses compostos na cromatografia gasosa. Portanto, o teor de ácidos avaliado está relacionado à quantidade de ácidos carboxílicos presentes na amostra, obtendo consumo de 0,04 g NaOH/g amostra para neutralização da amostra. Pimenta *et al*, (2018) realizou a análise da determinação de acidez titulável do extrato pirolenhoso proveniente da madeira de eucalipto, obtendo 0,03 g NaOH/g amostra. Os resultados encontrados nesse projeto são condizentes com os resultados presentes na literatura.

Os valores de desvio padrão encontrados nos ensaios da Tabela 3 são considerados baixos para os parâmetros medidos. Exceto para o teor de ácidos orgânicos, que é considerado alto o desvio padrão. Esse valor pode ser atribuído ao erro associado a cada etapa da metodologia de extração, causando um erro acumulado alto.

A amostra de extrato pirolenhoso foi caracterizada quanto à análise de íons por meio da cromatografia iônica. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da análise de cromatografia iônica do Extrato Pirolenhoso bruto

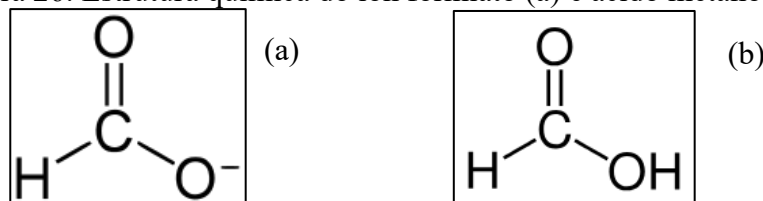
Análise	Resultado (mg kg ⁻¹)
Cloreto	18,2
Sulfato	49,0
Formiato	779,0
Nitrato	5,0
Nitrito	2,6
Fosfato	<LD

LD = limite de detecção

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A análise de cromatografia iônica detectou alguns íons, que podem ser os principais responsáveis pela condutividade elétrica da amostra, sendo o íon formiato de maior concentração, cerca de 40 vezes maior que os demais. Esses valores estão coerentes, uma vez que o íon formiato é derivado do ácido metanóico (Figura 26), que também é característico do extrato pirolenhoso.

Figura 26. Estrutura química do íon formiato (a) e ácido metanóico (b)

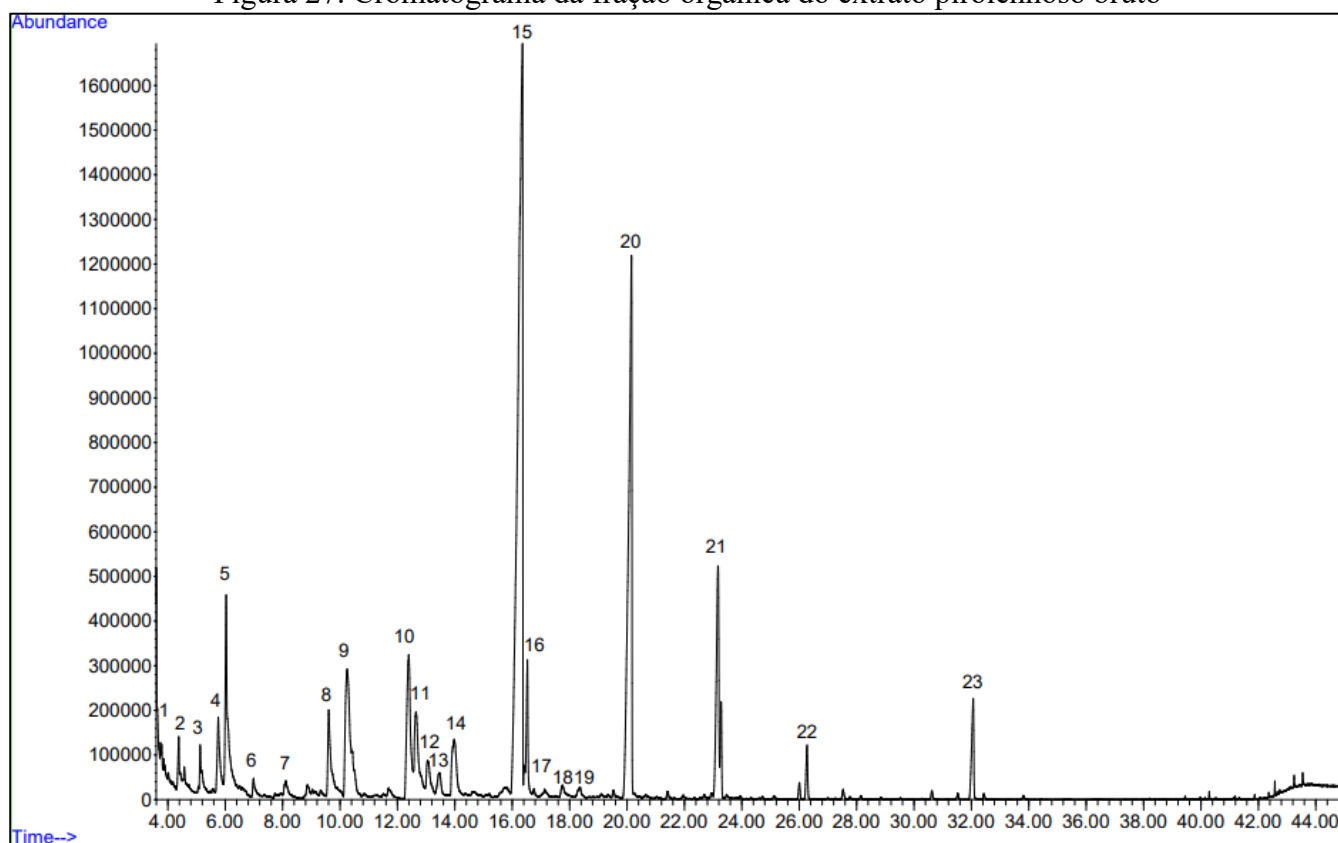


Fonte: Sigma Aldrich (n.d)

Vale ressaltar que as análises foram realizadas somente para os íons descritos na Tabela, uma vez que eram os padrões disponíveis no laboratório, portanto não se sabe se há outros íons presentes. No entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que realizaram análises de íons em amostras de extrato pirolenhoso para fins de comparação.

A amostra de extrato pirolenhoso bruto também foi caracterizada em termos de compostos orgânicos por GC-MS, conforme Figura 27. Os Espectros de Massas dos componentes identificados estão apresentados no Anexo 1.

Figura 27. Cromatograma da fração orgânica do extrato pirolenhoso bruto



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

No Quadro 3 estão apresentados os principais componentes identificados na análise por GC-MS.

Quadro 3. Principais componentes identificados por GC-MS

Pico identificado	Substância	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g mol ⁻¹)	Tempo de retenção (min)
1	Fenol	C ₆ H ₆ O	94	3,634
2	2-Hidroxi-3-metil-ciclopent-2-en-1-ona (Cicloteno)	C ₆ H ₈ O ₂	112	4,368
3	2-Metilfenol (<i>o</i> -Cresol)	C ₇ H ₈ O	108	5,138
4	3-Metilfenol (<i>m</i> -Cresol)	C ₇ H ₈ O	108	5,761
5	2-Metoxifenol (<i>o</i> -Guaiacol)	C ₇ H ₈ O ₂	124	6,070
6	3-Etil-2-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona	C ₇ H ₁₀ O ₂	126	6,997
7	2,3-Dimetilfenol (<i>o</i> -Xilenol)	C ₈ H ₁₀ O	122	8,122
8	2-Metoxi-4-metilfenol (<i>p</i> -Metilguaiacol)	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	9,632
9	Benzeno-1,2-diol	C ₆ H ₆ O ₂	110	10,249
10	3-Metoxi-benzeno-1,2-diol	C ₇ H ₈ O ₃	140	12,377
11	3-Metil-benzeno-1,2-diol	C ₇ H ₈ O ₂	124	12,651
12	4-Etil-2-metoxifenol (<i>p</i> -Etilguaiacol)	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	13,076
13	Benzeno-1,4-diol (Hidroquinona)	C ₆ H ₆ O ₂	110	13,461
14	4-Metil-1,2-benzenodiol	C ₇ H ₈ O ₂	124	13,968
15	2,6-Dimetoxifenol (Siringol)	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	16,288
16	3,4-Dimetoxifenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	16,521
17	Álcool 2,5-Dimetoxibenzílico	C ₉ H ₁₂ O ₃	168	17,139
18	4-Etilcatecol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	17,757
19	1,2,3-Trimetoxi-5-metil-benzeno	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182	18,375
20	4-Metil-2,6-dimetoxifenol (<i>p</i> -Metilsiringol)	C ₉ H ₁₂ O ₃	168	20,117
21	4-Etil-2,6-dimetoxifenol (<i>p</i> -Etilsiringol)	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182	23,178
22	2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)fenol (Metoxieugenol)	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	26,004
23	Ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilacético	C ₁₀ H ₁₂ O ₅	212	32,037

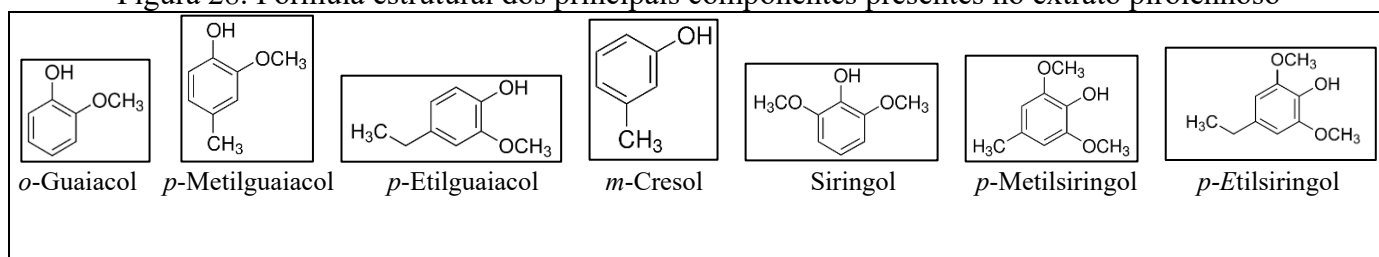
Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A partir das análises cromatográficas, foi possível identificar componentes fenólicos como derivados de Guaiacol (números 5, 8 e 12 nos cromatogramas) e Cresol (números 3 e 4 dos cromatogramas), que são os principais componentes responsáveis pela ação antibacteriana e antifúngica do extrato pirolenhoso. Além disso, identificou-se o próprio fenol (número 1 do

cromatograma) e outros derivados fenólicos que podem ser responsáveis pela ação bioestimulante por serem moléculas pequenas, que facilitam a absorção de nutrientes pelas plantas. Também foi detectada a presença de Siringol (número 15) e seus derivados (números 20 e 21) como os componentes mais abundantes em todas as amostras. O Siringol é o maior responsável pelo odor característico do extrato, semelhante ao *flavour* de bacon (Pimenta *et al.*, 2018; Biocarbo, 2022) .

Na Figura 28 estão apresentadas as fórmulas estruturais das principais substâncias do extrato pirolenhoso e a Tabela 5 reúne os principais padrões de fragmentação desses componentes, sugeridos pelo espectro de massas.

Figura 28. Fórmula estrutural dos principais componentes presentes no extrato pirolenhoso



Fonte: Sigma Aldrich (n.d)

Tabela 5. Fragmentos característicos (EI-MS) dos principais componentes do extrato pirolenhoso

Componente	Fragmentos característicos <i>m/z</i> , (%), atribuição		
<i>o</i> -Guaiacol	124 (100) M ⁺⁺	109 (100) [M-CH ₃] ⁺	81 (100) [M-CH ₃ -CO] ⁺
<i>p</i> -Metilguaiacol	138 (100) M ⁺⁺	123 (100) [M-CH ₃] ⁺	95 (44,5) [M-CH ₃ -CO] ⁺
<i>p</i> -Etilguaiacol	152 (53,2) M ⁺⁺	137 (100) [M-CH ₃] ⁺	122 (11,4) [M-CH ₃ -CH ₃] ⁺ •
<i>m</i> -Cresol	108 (100) M ⁺⁺	107 (86,7) [M-H] ⁺	
Siringol	154 (100) M ⁺⁺	139 (100) [M-CH ₃] ⁺	111 (100) [M-CH ₃ -CO] ⁺
<i>p</i> -Metilsiringol	168 (100) M ⁺⁺	153 (100) [M-CH ₃] ⁺	125 (94,4) [M-CH ₃ -CO] ⁺
<i>p</i> -Etilsiringol	182 (100) M ⁺⁺	167 (100) [M-CH ₃] ⁺	151 (16,8) [M-OCH ₃] ⁺

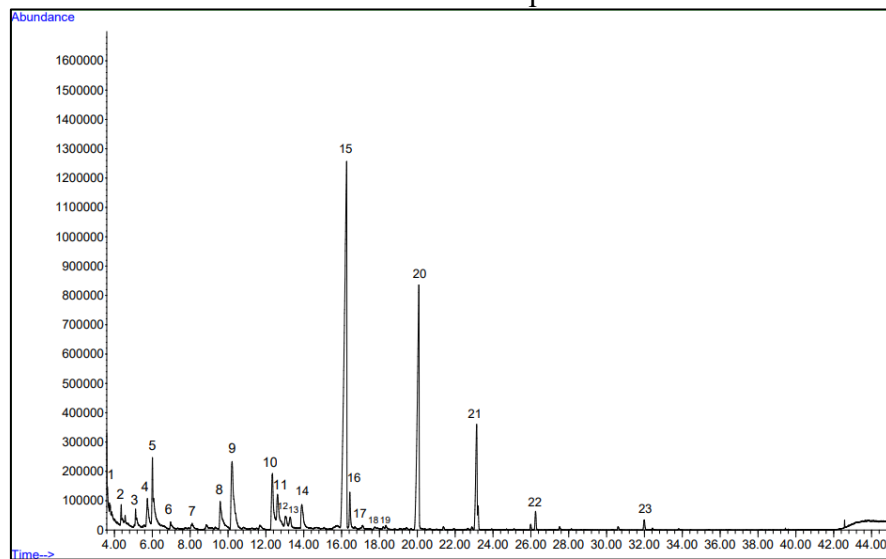
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Nos espectros de massas dos guaiacóis e siringóis foram observados padrões de fragmentações característicos. Em todos os espectros de massas foram observados como picos base o íon molecular e o fragmento resultante da perda de radical metila [M-CH₃]⁺. Além disso, foram observados outros fragmentos característicos, tais como [M-CH₃-CO]⁺ e [M-CH₃-CH₃]⁺. No caso do *m*-Cresol observou-se o íon molecular como pico base e o fragmento característico resultante da perda de radical hidrogênio [M-H]⁺.

Não foram identificados alguns compostos carboxílicos, que são característicos do extrato pirolenhoso, como o ácido acético, ácido propanóico e butanóico. Esses compostos foram detectados em alguns trabalhos como o de Cândido, *et al*, (2023), que também utilizou o extrato pirolenhoso proveniente da madeira de eucalipto. Possivelmente a metodologia de análise é um importante fator que influencia na detecção de alguns componentes. Deve-se ressaltar também que procedimentos de operação na carbonização influenciam na presença ou não de alguns compostos, como tipo de madeira, temperatura de coleta dos gases da carbonização, tempo de armazenamento. Também foram testadas outras formas de preparo da amostra para detectar os compostos carboxílicos, como extração dos componentes e derivatização da amostra. Apesar das mudanças no preparo das amostras, não foi possível identificar compostos carboxílicos. Diante disso, optou-se por realizar a análise de teor de ácidos orgânicos descrita no tópico 4.6.

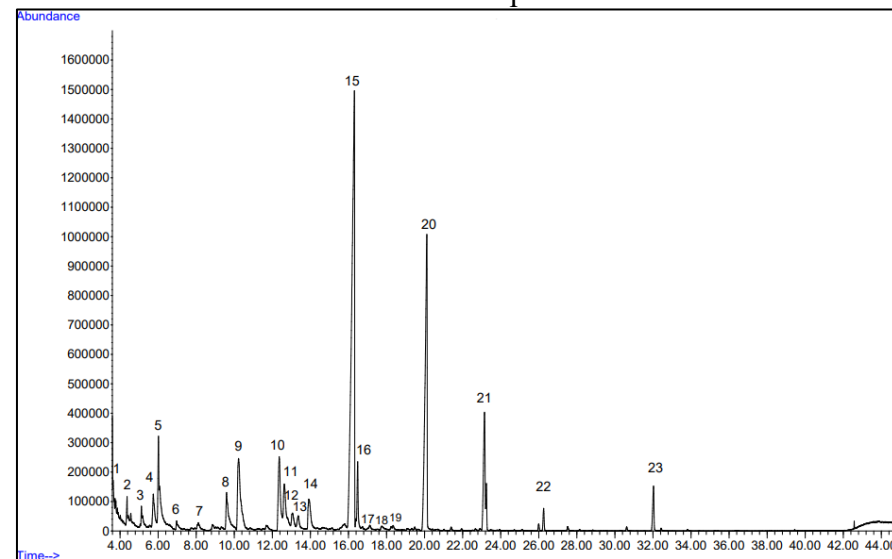
Após os ensaios de permeação, unificou-se as frações obtidas a partir da membrana de UF e essas foram submetidas à análise de GC-MS, a fim de observar se a membrana iria reter algum componente do extrato pirolenhoso. Os cromatogramas das frações do concentrado e do permeado estão indicados na Figura 29 e na Figura 30, respectivamente. Os cromatogramas da alimentação (extrato pirolenhoso bruto), concentrado e permeado da UF foram sobrepostos e estão apresentados no Anexo 2.

Figura 29. Cromatograma da fração orgânica de concentrado (UF) das amostras de extrato pirolenhoso



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 30. Cromatograma da fração orgânica de permeado (UF) das amostras de extrato pirolenhoso



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Visualmente observa-se semelhança no perfil químico da alimentação (extrato pirolenhoso bruto - Figura 27), permeado e concentrado. Isso significa que nenhum pico foi suprimido, ou seja, todas as substâncias identificadas no cromatograma do extrato pirolenhoso bruto estão presentes na fração permeada. Observou-se que a abundância dos picos no extrato bruto foi maior em relação às frações, indicando maior concentração das substâncias. Isso já era esperado de acontecer, uma vez que houve a distribuição das substâncias entre as frações coletadas.

Os resultados das análises de turbidez das frações obtidas por meio da UF estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6. Turbidez da alimentação e permeado (UF) das amostras de extrato pirolenhoso

Turbidez (NTU)	Extrato Pirolenhoso (Amostra 2)	% Redução
Bruto/Alimentação	16,60 ± 3,03 (n=3)	
Permeado 25%	8,50 ± 0,10	53,30
Permeado 50%	7,91 ± 0,09	56,50
Permeado 75%	7,48 ± 0,01	58,90

Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A turbidez está relacionada com a presença de materiais em suspensão no fluido, interferindo na passagem de luz. Os resultados indicaram que houve uma redução acima de 50% em todos os permeados. Os valores de desvio padrão encontrados são considerados baixos para os valores de turbidez medidos. Como essa etapa se trata de um pré-tratamento da amostra, quanto maior for a redução na turbidez, melhor será o desempenho das próximas etapas (NF/OI), isso porque menor será o impacto de material particulado sobre a superfície da membrana de NF/OI que poderá resultar na incrustação. Além disso, já era esperada uma redução na turbidez, uma vez que as membranas de UF são capazes de reduzir a quantidade de sólidos em suspensão. Foi realizado o teste estatístico ANOVA para avaliar a igualdade dos resultados dos permeados. Considerando 95% de confiança, o teste indicou que os resultados de turbidez dos permeados são iguais estatisticamente.

Os resultados das análises de pH das frações obtidas por meio da UF estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de pH da alimentação e permeado (UF) das amostras de extrato pirolenhoso

pH	Extrato Pirolenhoso (Amostra 2)
Bruto/Alimentação	2,49 ± 0,06
Permeado 25%	2,63 ± 0,01
Permeado 50%	2,57 ± 0,02
Permeado 75%	3,02 ± 0,02

Fonte: Elaborado pela autora (2023)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, pode-se observar que todas as frações apresentaram valores de pH próximos ao pH da alimentação. Isso significa que não houve rejeição significativa de espécies doadoras de prótons (H^+) ao submeter as amostras ao processo de separação com as membranas de UF, o que já era esperado, uma vez que nesse processo não acontece remoção de íons divalentes ou monovalentes. Os valores de desvio padrão encontrados são considerados baixos para os valores de pH medidos. Ainda assim, é importante a realização da análise desse parâmetro para monitorar se algum composto maior que esteja presente na amostra pode ter ficado retido na membrana e influenciar diretamente no pH da amostra, como por exemplo a retenção de substâncias ácidas acima de 66 kDa. Embora seja uma variação pequena, observa-se que houve elevação do valor do pH nos permeados, o que sugere que pode ter acontecido rejeição de alguns compostos ácidos presentes na alimentação. Foi realizado o teste estatístico ANOVA para avaliar a igualdade dos resultados dos permeados. Considerando 95% de confiança, o teste indicou que os resultados são diferentes estatisticamente. Analisando os resultados do teste Tukey, observou-se que somente o permeado 25% e 50% são iguais estatisticamente.

Por fim, na Tabela 8 são sumarizados os resultados obtidos nas análises de sólidos totais (ST) e sólidos dissolvidos (SD) das frações obtidas por meio da UF.

Tabela 8. Sólidos totais e dissolvidos da alimentação e permeado (UF) das amostras de extrato pirolenhoso

Sólidos (mg L⁻¹)	Extrato Pirolenhoso (Amostra 2)	% Redução
Bruto/Alimentação (ST)	80±4	
Bruto/Alimentação (SD)	69±7	
Permeado 25%	75±4	6,2
Permeado 50%	76±5	5,4
Permeado 75%	76±4	4,2

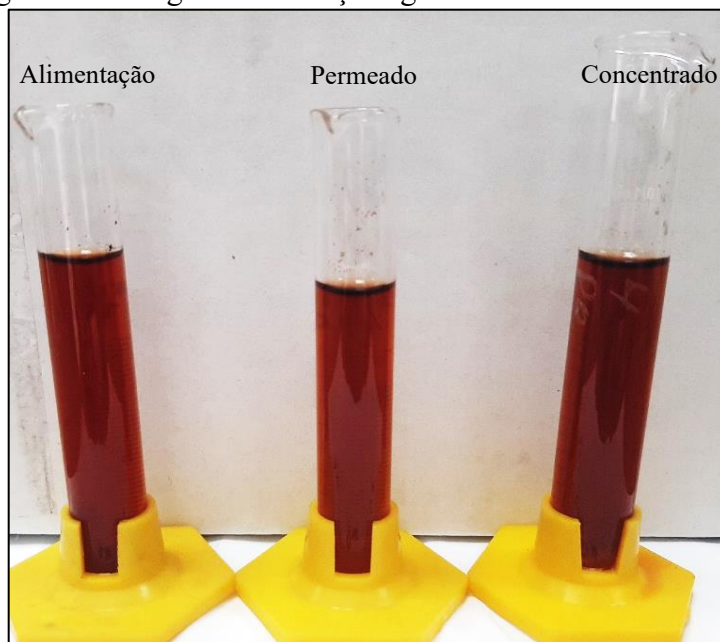
Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Para as análises de sólidos dissolvidos totais, foi utilizado o método gravimétrico de análise, no qual as amostras foram passadas por um filtro de seringa com retenção de partículas de 13 mm a 0,45 μm . As membranas de UF possuem capacidade de retenção maior que a retenção do filtro de seringa (0,05 μm a 1 nm), por esse motivo considerou os resultados de sólidos dissolvidos e sólidos totais o mesmo para as amostras de permeado. Os resultados apresentados na Tabela 8 demonstraram que os ensaios de permeação da UF removeram parte dos sólidos suspensos, quando comparado a quantidade de ST do extrato bruto e das frações de permeado. Os valores de desvio padrão encontrados são considerados baixos para os valores de sólidos medidos. As membranas de UF são eficientes na remoção de macromoléculas, Bani-Melhem, *et al.* (2015), utilizaram um módulo de membrana de ultrafiltração de fibra oca para tratamento de água cinza e alcançaram 100% de remoção de sólidos suspensos totais. Nesse caso, a baixa remoção de sólidos (entre 4 a 6% de remoção) pode-se dar pela quantidade de sólidos dissolvidos na amostra de permeado, que não são retidos pela membrana de UF, ou seja, constituídos por moléculas de tamanho inferior ao diâmetro do poro da membrana. Foi realizado o teste estatístico ANOVA para avaliar a igualdade dos resultados dos permeados. Considerando 95% de confiança os resultados de sólidos dos permeados são iguais estatisticamente.

Considerando os resultados de turbidez e sólidos das frações obtidas na ultrafiltração, observou-se que a turbidez presente nos permeados não está relacionada à presença de sólidos em suspensão. Isso porque a análise de sólidos indicou apenas a presença de sólidos dissolvidos no permeado. Sugere-se com isso que a cor da amostra pode ter influenciado nos resultados da turbidez, ou até mesmo a formação de gotículas de alcatrão presente no permeado.

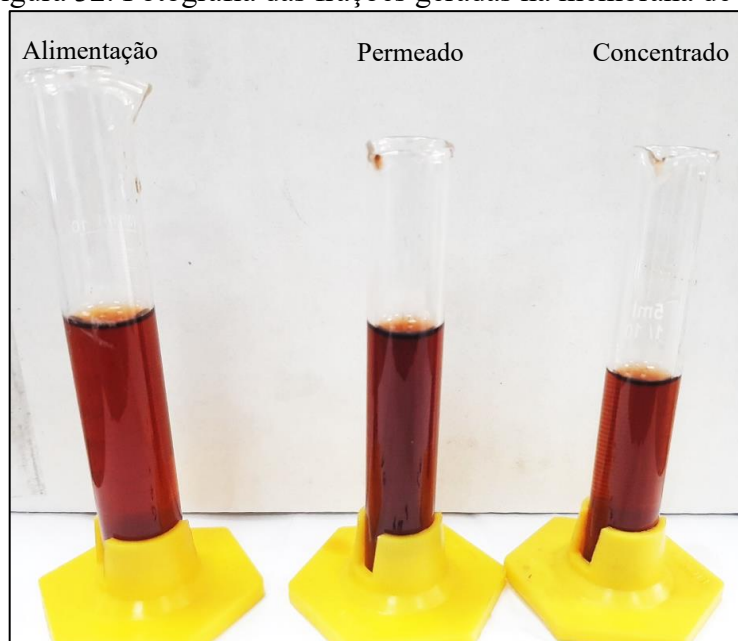
Após os ensaios de permeação na NF e OI, as frações geradas foram caracterizadas a fim de observar a eficiência da concentração do extrato pirolenhoso. A Figura 31 apresenta as frações do concentrado e permeado obtidas na NF e a Figura 32 apresenta as frações do concentrado e permeado obtidas na OI.

Figura 31. Fotografia das frações geradas na membrana de NF



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

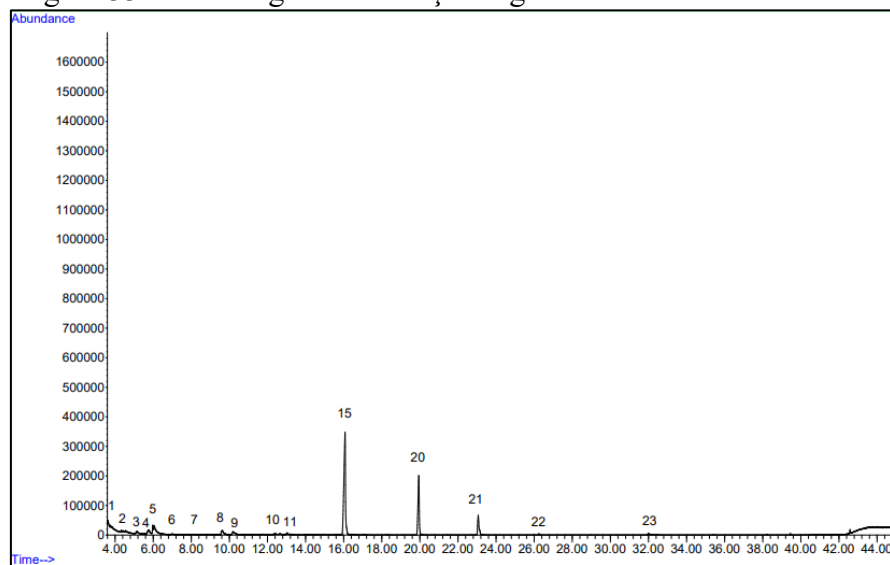
Figura 32. Fotografia das frações geradas na membrana de OI



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

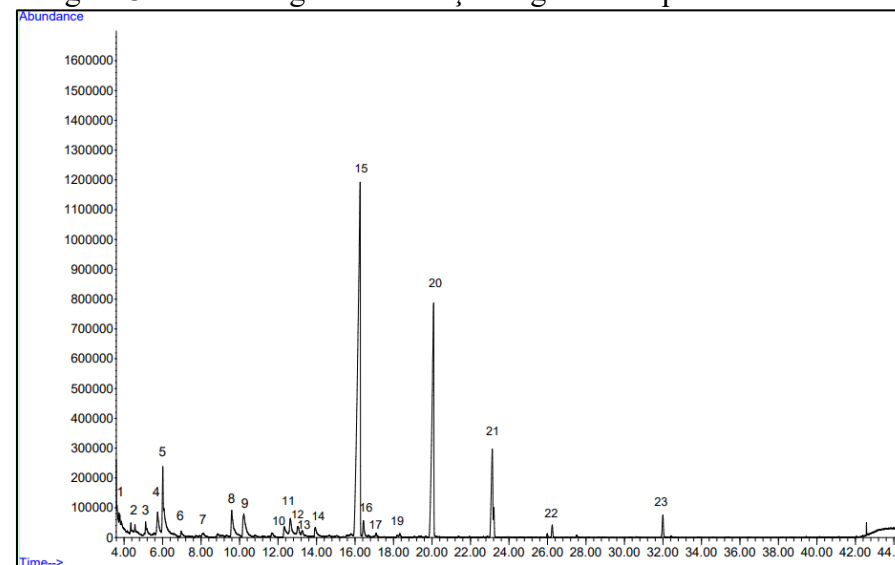
O cromatograma da fração do concentrado da NF está representado na Figura 33 e o da fração do permeado da NF está representado na Figura 34. O cromatograma da fração do concentrado da OI está representado na Figura 35 e o da fração do permeado na Figura 36. Os cromatogramas das frações obtidas na NF e OI foram sobrepostos e estão nos Anexos 3 e 4, respectivamente.

Figura 33. Cromatograma da fração orgânica do concentrado da NF



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 34. Cromatograma da fração orgânica do permeado da NF



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

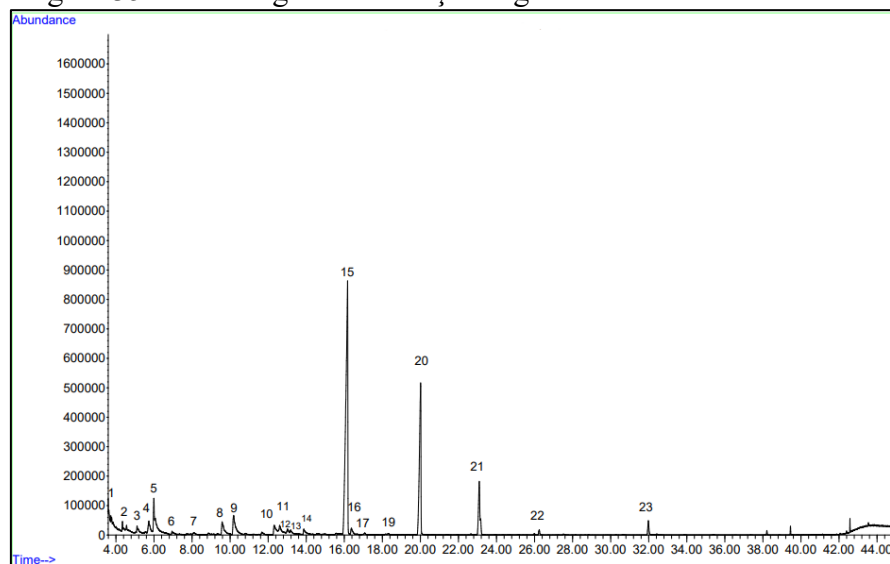
De acordo com os cromatogramas das frações obtidas na NF, observa-se que a fração do permeado apresentou perfil químico semelhante ao extrato bruto, com exceção do componente número 18 (4-Etilcatecol) que não apareceu nos cromatogramas da fração permeada e da fração concentrada. Isso indica que não houve retenção dos compostos orgânicos conforme o esperado. Observando o cromatograma da fração do concentrado, observa-se a ausência de alguns picos (12, 13, 14, 16, 17, 18 e 19), que podem ter ficado abaixo da linha de base do cromatograma, devido à baixa concentração.

Arsuaga, *et al.*, (2010) avaliaram os efeitos de adsorção na remoção de compostos fenólicos em soluções aquosas usando membrana de NF. Eles observaram que pode acontecer a formação de ligações de hidrogênio entre o polímero da membrana e os compostos orgânicos, além de interações hidrofóbicas. Isso facilita a adsorção desses compostos orgânicos na membrana, acarretando na presença deles na fração do permeado. De acordo com os autores, o aumento da adsorção dos compostos orgânicos sobre a superfície da membrana facilita o transporte de difusão de solutos pela membrana, diminuindo o grau de retenção. Essa justificativa se enquadra nos resultados obtidos neste projeto, visto que a fração permeada possui picos mais abundantes em relação à fração concentrada, sugerindo que houve a difusão dos compostos orgânicos pela membrana.

Além disso, a redução da permeabilidade hidráulica da membrana em 73% após a permeação da amostra indica que houve adsorção de algumas moléculas, e essas permaneceram nos poros da membrana. Arsuaga *et al.*, (2011) observaram que substâncias que apresentam grupos funcionais, como carboxilas e hidroxilas, na posição *para* possuem menor tendência a serem retidas em membranas de NF. De acordo com seus resultados, a retenção aumentou na sequência *para* → *meta* → *orto*, devido à mudança do tamanho molecular e interação estereoquímica dependendo da estrutura do isômero.

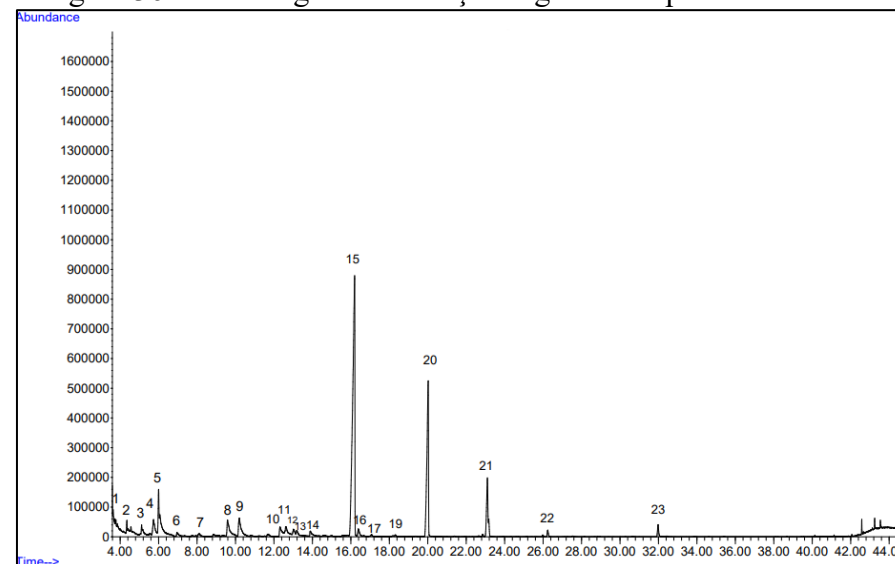
Com isso, observa-se que existem vários efeitos atuando em cada composto. Isso dificulta a retenção desses compostos de forma mais eficiente. Por esse motivo, é necessário um estudo específico da interação de cada componente com a membrana de forma isolada.

Figura 35. Cromatograma da fração orgânica do concentrado da OI



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 36. Cromatograma da fração orgânica do permeado da OI



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Os cromatogramas das frações obtidas na OI também indicaram uma baixa retenção dos compostos orgânicos, uma vez que o perfil químico da fração permeada, da fração concentrada e da alimentação foram semelhantes. É possível observar, por meio da comparação dos cromatogramas dessas frações (permeado e concentrado), a semelhança na abundância dos picos. Isso indica que a membrana de OI atingiu um equilíbrio químico entre as frações de concentrado e permeado. O aumento da concentração de soluto na superfície da membrana por processo convectivo busca o equilíbrio da concentração nas duas frações. Com isso, o processo difusivo se sobressai em relação à separação por diferença de tamanho. Portanto, a baixa retenção pode ser explicada pela sorção dos compostos orgânicos na superfície da membrana.

Ivic *et al.*, (2021) realizaram a permeação de vinho tinto em membranas de OI em diferentes temperaturas. Eles concluíram que para haver maior retenção de compostos fenólicos, é necessário temperaturas menores (máximo de 35 °C). De acordo com os autores, altas temperaturas contribuem para uma maior permeabilidade da membrana ou degradação térmica. Por esse motivo, temperaturas menores são mais eficientes na retenção. No presente trabalho, a operação do sistema chegava a 40 °C ao longo dos ensaios. Isso pode ter contribuído para o processo difusivo e consequentemente para a baixa retenção dos compostos orgânicos, devido à maior fluidez das moléculas do soluto em temperaturas mais altas. Além disso, não foi possível realizar o resfriamento da amostra durante todo o período de ensaio, devido às limitações do sistema.

Os resultados das análises físico-químicas estão sumarizados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados das análises físico-químicas das frações geradas nas membranas NF/OI

Frações	Condutividade elétrica (mS cm⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)
Extrato Pirolenhoso Bruto	2,43	2,49	16,60
Alimentação NF/OI (Permeado da UF)	2,39	2,68	7,48
Concentrado NF	1,87	2,88	0,07
Permeado NF	2,15	2,79	0,04
Concentrado OI	1,81	2,90	0,34
Permeado OI	2,00	2,80	0,04

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

De acordo com os resultados de condutividade elétrica, nota-se tanto na NF quanto na OI que a condutividade elétrica do permeado está maior que a do concentrado, indicando que os componentes responsáveis pela condutividade passaram pelas membranas. Os resultados de

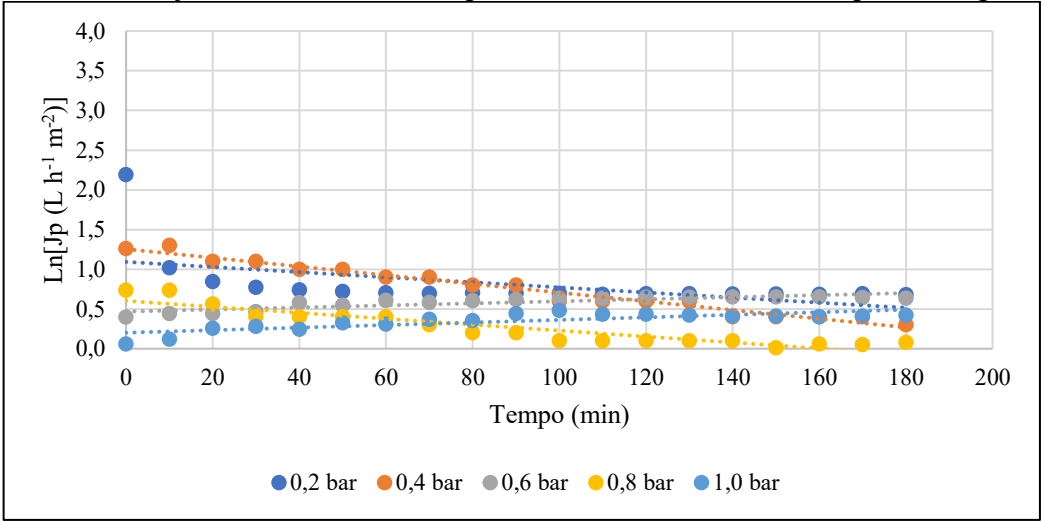
pH corroboram com os obtidos na cromatografia gasosa, visto que o pH do permeado está menor que o pH do concentrado. Isso indica que não houve rejeição de espécies doadoras de prótons (H^+), o que não era esperado, uma vez que na NF deveria ocorrer a retenção de íons divalentes e na OI deveria acontecer a retenção de íons divalentes ou monovalentes. Em relação aos resultados de turbidez, observa-se que houve uma redução de cerca de 99% para a fração permeada de cada um dos processos investigados. Esses resultados indicam alta eficiência das membranas na remoção de sólidos em suspensão. Os baixos valores de turbidez dos concentrados indicam a possibilidade de os sólidos terem ficado depositados na superfície das membranas, o que reduz o fluxo permeado e aumenta a possibilidade de incrustação das membranas.

Todas as análises de caracterização das frações obtidas na NF e OI indicaram a baixa separação dos compostos orgânicos presentes no extrato pirolenhoso. Isso evidencia a necessidade de estudos posteriores para identificar o comportamento da separação frente à mistura complexa desses compostos orgânicos.

5.5 Análise dos mecanismos de incrustação nas membranas de UF

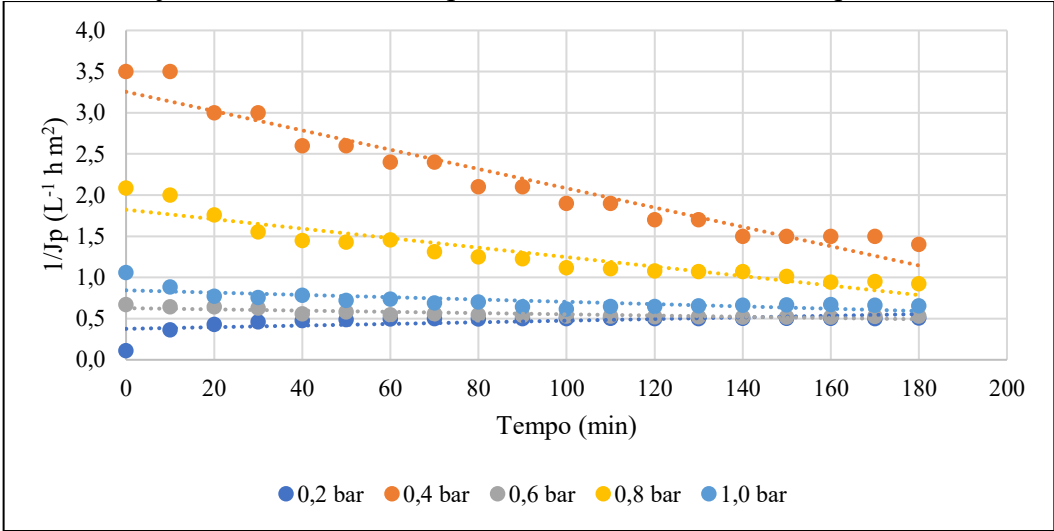
Os modelos de Hermia são geralmente utilizados para análise do fenômeno de incrustação que ocorre sobre a superfície das membranas em processos de permeação utilizando membranas de UF. Com o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Hermia é possível discernir se a redução do fluxo permeado é causada pelo bloqueio de poros, sendo esse bloqueio caracterizado como completo, intermediário ou padrão, ou na formação de torta. Os resultados dos ensaios para determinado padrão de incrustação presente na matriz em estudo estão apresentados nos gráficos a seguir. O Gráfico 12 apresenta o ajuste dos resultados experimentais ao modelo de bloqueio completo. O Gráfico 13 apresenta o ajuste dos resultados experimentais ao modelo de bloqueio intermediário. O Gráfico 14 apresenta o ajuste dos resultados experimentais ao modelo de bloqueio padrão e o Gráfico 15 apresenta o ajuste dos resultados experimentais ao modelo de formação de torta.

Gráfico 12. Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de bloqueio completo



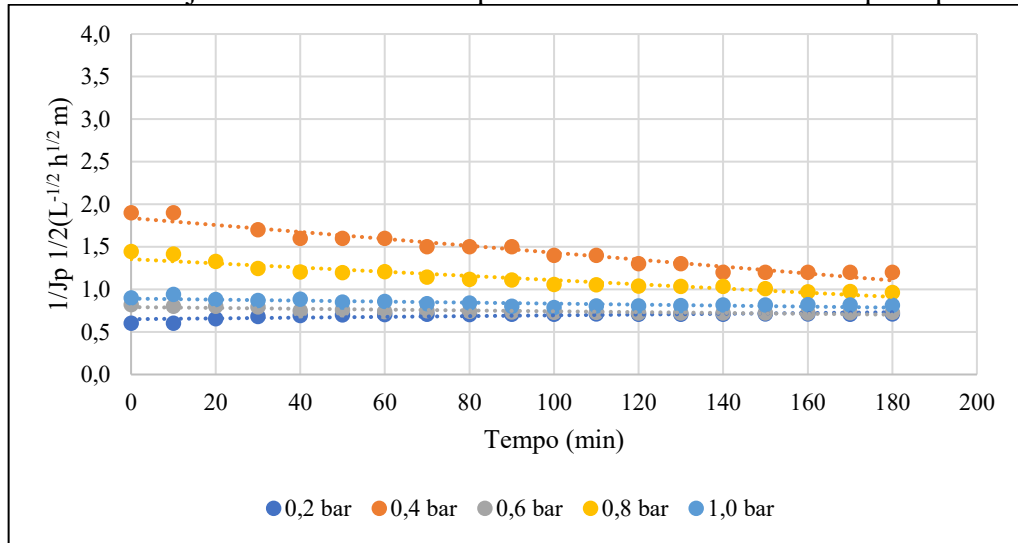
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Gráfico 13. Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de bloqueio intermediário



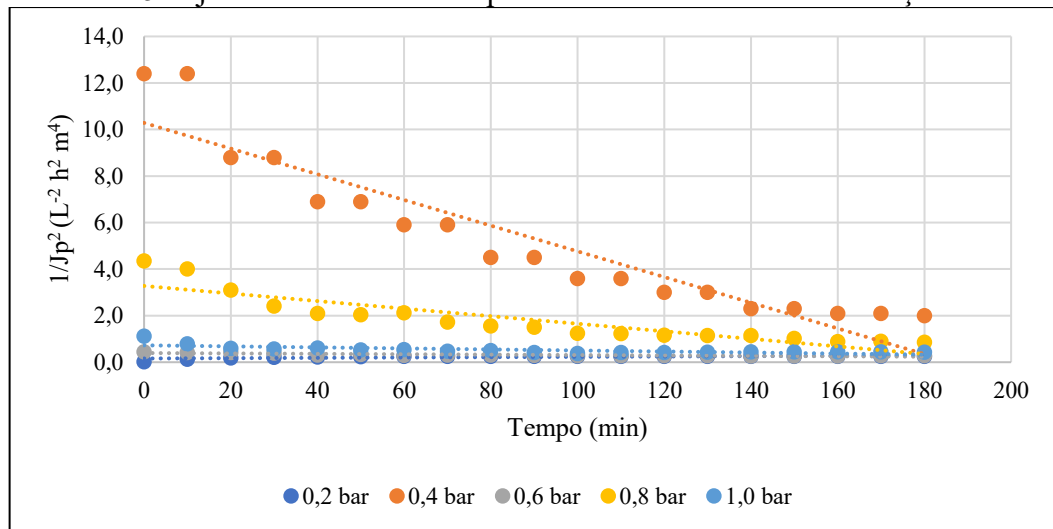
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Gráfico 14. Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de bloqueio padrão



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Gráfico 15. Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de formação de torta



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A Tabela 10 apresenta os valores do coeficiente de determinação, dado pelo R^2 obtidos a partir dos ajustes aos modelos previamente apresentados no tópico 4.7.

Tabela 10. Valores de R^2 obtidos do ajuste aos dados experimentais para o modelo de Hermia

Modelo	R^2				
	0,2 bar	0,4 bar	0,6 bar	0,8 bar	1,0 bar
Bloqueio Completo	0,27	0,97	0,75	0,85	0,65
Bloqueio Intermediário	0,36	0,93	0,74	0,88	0,56
Bloqueio Padrão	0,54	0,95	0,75	0,91	0,58
Formação de torta	0,45	0,88	0,72	0,79	0,51

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

De acordo com os gráficos apresentados, entende-se que o mecanismo que apresentou melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático foi o bloqueio padrão. Esses resultados se apresentaram de forma coerente tendo em vista que o bloqueio padrão acontece

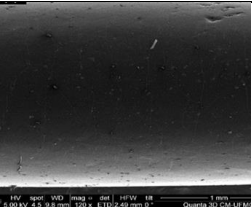
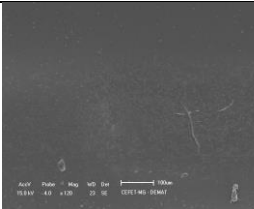
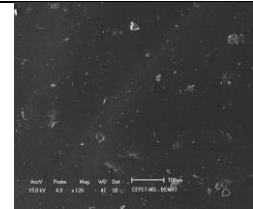
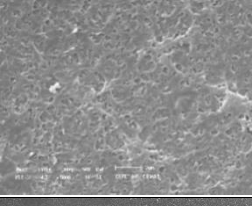
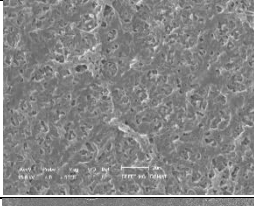
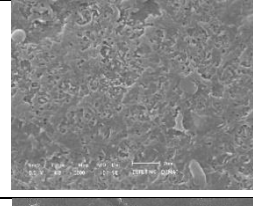
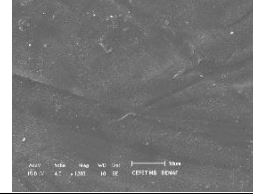
quando há presença de moléculas menores que os poros da membrana no soluto. Como se trata de uma amostra com diversas moléculas derivadas de fenóis, de tamanho pequeno, pode-se inferir que houve a incrustação por bloqueio padrão.

De acordo com Vela *et al.* (2008), é inadequado comparar valores do coeficiente de determinação (R^2) do mesmo modelo em condições experimentais diferentes. O mais coerente é a comparação de modelos diferentes com as mesmas condições experimentais. Sendo assim, foram comparados os diferentes modelos a partir dos seus valores de R^2 . Com isso, observou-se que o modelo de bloqueio completo e o bloqueio padrão possuem R^2 maiores nas pressões 0,4; 0,6 e 1,0 bar, em relação aos outros modelos investigados. Pode-se inferir que isso acontece devido à complexidade da amostra do extrato pirolenhoso, podendo ter moléculas menores que os poros da membrana e moléculas grandes, que são maiores que os poros das membranas, provocando o bloqueio completo de poros. Conclui-se portanto que os dois mecanismos de incrustação estiveram presentes nesse caso, no entanto, o bloqueio padrão foi o mecanismo que mais se ajustou ao modelo de Hermia, uma vez que o R^2 ficou entre os dois maiores em todas as pressões testadas.

5.6 Resistência das membranas ao meio ácido

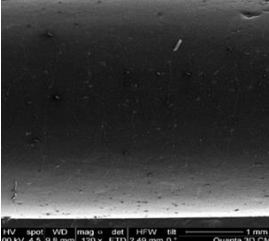
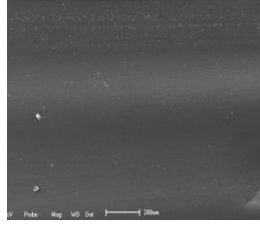
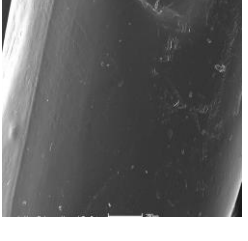
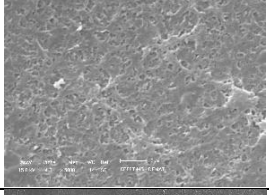
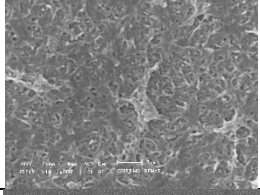
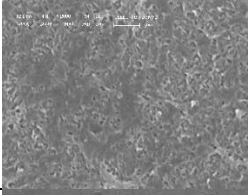
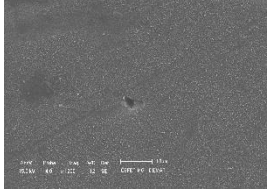
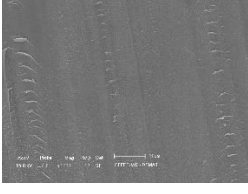
O ensaio de resistência das membranas ao meio ácido foi realizado para avaliar o comportamento das membranas em contato com a amostra de extrato pirolenhoso, que possui baixo valor de pH. Para isso, foram observadas a integridade física das membranas de UF, NF e OI, quando submetidas ao contato direto com solução de ácido sulfúrico 15% e do extrato pirolenhoso por longos períodos de tempo. Após o período de contato, a superfície externa das membranas virgens foram comparadas à superfície externa das membranas que ficaram em contato com o meio ácido, a partir das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O Quadro 4 apresenta os resultados para as membranas submersas em extrato pirolenhoso e o Quadro 5 para as membranas submersas em ácido sulfúrico.

Quadro 4. Fotomicrografias das membranas submersas em extrato pirolenhoso

Membranas submersas em extrato pirolenhoso	Virgem	15 dias	30 dias
Ultrafiltração			
Nanofiltração			
Osmose Inversa			

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Quadro 5. Fotomicrografias das membranas submersas em ácido sulfúrico

Membranas submersas em ácido sulfúrico	Virgem	15 dias	30 dias
Ultrafiltração			
Nanofiltração			
Osmose Inversa			

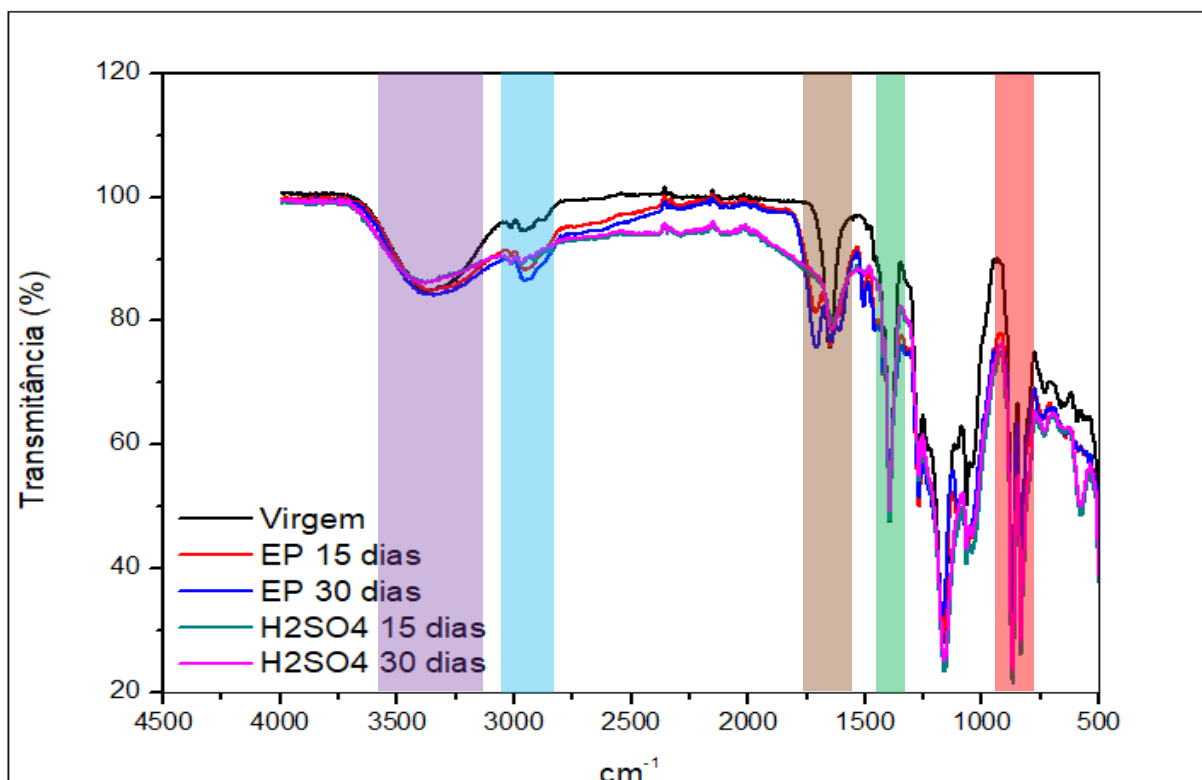
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Em todas as análises de MEV, foi realizado um panorama das membranas inseridas no equipamento de varredura e selecionado uma parte das fotomicrografias para adicionar nos Quadros 4 e 5. Observou-se semelhança em toda a superfície de todas as membranas. Os resultados obtidos a partir das análises de MEV indicaram que as membranas não apresentaram

diferenças significativas que comprometam a estrutura física da membrana, tanto para as membranas submersas no extrato pirolenhoso quanto para as membranas submersas no ácido sulfúrico. Marshall *et al.*, (2021) relataram em seu trabalho de revisão que o meio ácido tem pouco efeito sobre o PVDF, que é a composição química da membrana de UF. Estudos na literatura testaram ácido clorídrico (HCl), ácido húmico (HA) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) em concentrações variadas, no entanto não apresentaram reação com PVDF e as membranas não apresentaram desgaste significativo. Jun *et al.*, (2022) investigaram o efeito da solução ácida na morfologia das membranas de poliamida e após 14 dias de exposição das membranas ao ácido sulfúrico (a 25 °C), as membranas não apresentaram irregularidades. No entanto, com o aumento da temperatura da solução em 45 °C e 65 °C houve degradação das membranas, apresentando furos em sua estrutura. No caso do presente trabalho, foi mantida a temperatura em torno de 27 °C e não foi observada a presença de furos na estrutura das membranas.

Para complementação das análises das superfícies utilizando o MEV, amostras de membranas foram encaminhadas para análises de FTIR-ATR para observar se ocorreram alterações nos grupos funcionais das membranas e seus resultados estão apresentados na Figura 37 para membranas de UF na Figura 38 para membranas de NF e na Figura 39 para membranas de OI.

Figura 37. Espectro FTIR-ATR da membrana de UF



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

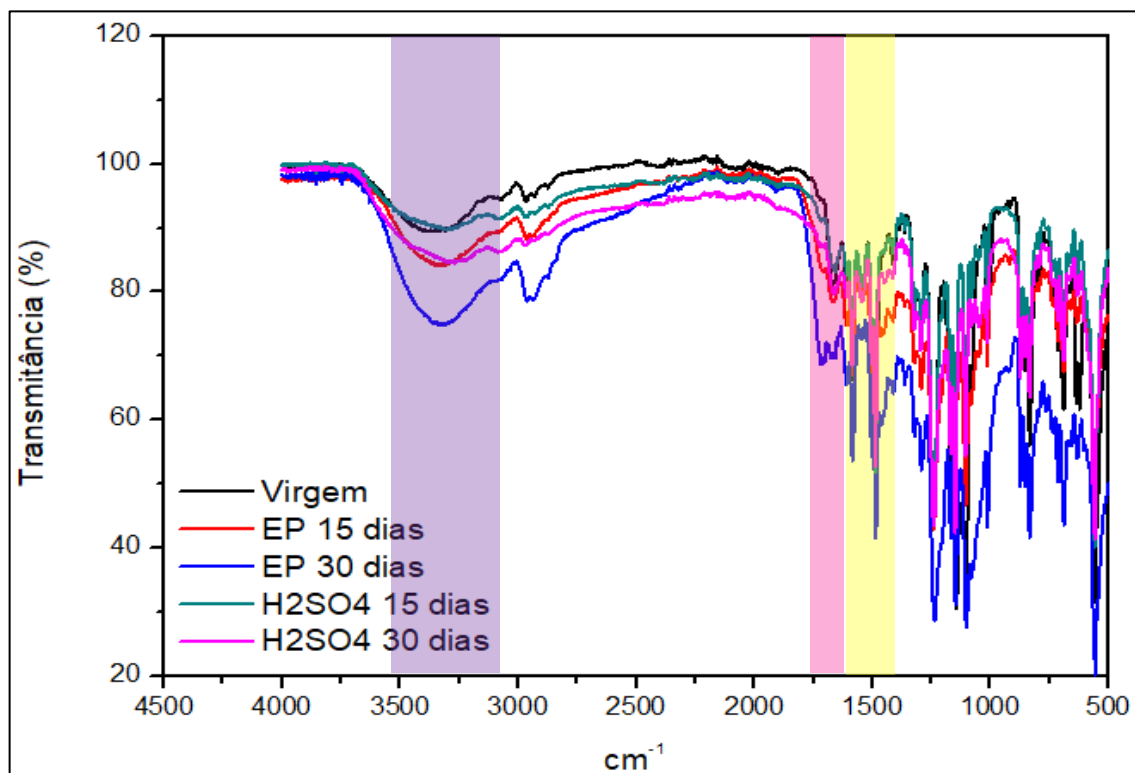
De acordo com a literatura, membranas de PVDF apresentam bandas características em 845 e 1380 cm^{-1} que são atribuídas à vibração de alongamento de C–F e C–H. Além disso, bandas localizadas em torno de 3.000 cm^{-1} correspondem ao estiramento de vibração assimétrica e simétrica do grupo $-\text{CH}_3$ presentes no PVDF, respectivamente (Bai *et al.*, 2012; Rafiei; Abbasian; Yegani, 2021). A partir da análise da Figura 37, observa-se que os grupos anteriormente citados foram identificados na membrana virgem de PVDF utilizada nesse projeto, conforme faixa vermelha para vibração de alongamento de C–F, verde para vibração de alongamento de C–H e azul para o estiramento do grupo $-\text{CH}_3$.

Bandas em torno de 3500 cm^{-1} (faixa lilás) correspondem às vibrações das ligações do grupo hidroxila ($-\text{OH}$), e bandas em torno de 2000 a 1500 cm^{-1} (faixa marrom) são características entre ligações C–O, que não estão presentes no PVDF. No entanto, membranas de UF são acondicionadas em banho de glicerol a fim de preservar a sua estrutura após os procedimentos de secagem. Com isso, essas bandas podem se referir à presença desse constituinte presente no interior dos poros das membranas.

Comparando os espectros apresentados na Figura 37 observou-se o alargamento da banda de absorção atribuída ao estiramento axial de grupos hidroxila. Essa banda larga na região de 3500 a 2500 cm^{-1} é típica de grupos ácidos carboxílicos com ligações de hidrogênio. Além disso, os espectros dessas amostras apresentam deslocamento das bandas na região típica de grupos carbonila. Essas modificações sugerem a incrustação dos ácidos carboxílicos do EP na membrana.

No caso das amostras da membrana submersa em soluções de ácido sulfúrico, também pode-se observar o alargamento da banda atribuída ao grupo hidroxila, embora em menor intensidade. Isso é um indício de que houve oxidação da membrana resultando na presença de grupos ácido carboxílicos. Como não foram observadas mudanças na região de impressão digital nos espectros de FTIR, podemos inferir que não houve degradação da membrana nas condições analisadas.

Figura 38. Espectro de FTIR-ATR da membrana de NF



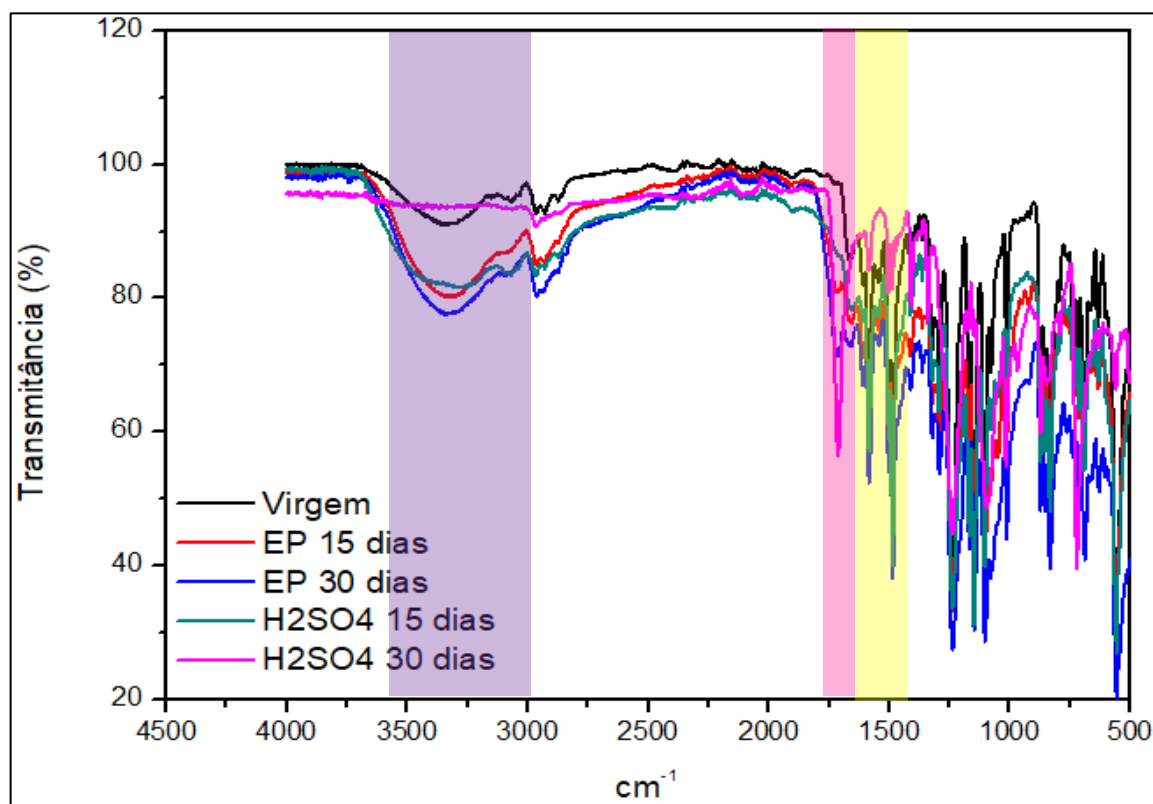
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

As bandas características relacionadas à poliamida referem-se as vibrações de alongamento O-H/N-H em 3330 cm^{-1} , a vibração de alongamento C=O em $2000\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$ e a flexão no plano N-H em 1541 cm^{-1} (Elhady *et al.*, 2020), que também foram encontrados nos espectros da Figura 38. A faixa lilás representa a faixa para vibrações de alongamento O-H/N-H, a faixa rosa para vibração de alongamento C=O e a faixa amarela para flexão no plano N-H.

Observa-se que houve um alargamento da banda referente a vibrações de alongamento O-H/N-H em 3330 cm^{-1} da membrana submersa no extrato pirolenhoso e no ácido sulfúrico por 30 dias. Deve-se considerar que o EP é uma solução contendo cerca de 90% de água, que pode ter resultado em inúmeras ligações de hidrogênio e alargado essa banda de OH. Outra possibilidade é que essas modificações sugerem a incrustação dos ácidos carboxílicos do EP na membrana, uma vez que a banda larga na região de $3500\text{ a }2500\text{ cm}^{-1}$ é típica de grupos ácidos carboxílicos com ligações de hidrogênio.

Como não foram observadas mudanças na região de impressão digital nos espectros de FTIR, podemos inferir que não houve degradação da membrana nas condições analisadas. Esses resultados também corroboram com os resultados da análise de MEV, que não apresentaram mudanças na estrutura física da membrana.

Figura 39. Espectro de FTIR-ATR da membrana de OI



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Os espectros apresentados na Figura 39 apresentam as mesmas bandas observadas no espectro da Figura 38, por se tratar de uma membrana composta por poliamida. Também foi observado um alargamento da banda que é referente a vibrações de alongamento O-H/N-H em 3330 cm^{-1} , exceto para a membrana submersa ao ácido sulfúrico por 30 dias. Esse alargamento pode ser justificado pelo mesmo motivo da NF. A membrana de OI que foi submersa em ácido sulfúrico por 30 dias apresentou uma supressão na banda referente a vibrações de alongamento O-H/N-H em 3330 cm^{-1} . Não foram encontrados na literatura resultados semelhantes, portanto não foi possível concluir o que aconteceu nesse caso. De forma geral, também não foram observadas mudanças na região de impressão digital, portanto podemos inferir que não houve degradação da membrana nas condições analisadas. Esses resultados também corroboram com os resultados da análise de MEV, que não apresentaram mudanças na estrutura física da membrana.

Com as análises de MEV e FTIR foi possível concluir que o meio ácido do extrato pirolenhoso não altera a estrutura física da membrana de forma significativa. Assim, as membranas podem ser submetidas às análises com o extrato pirolenhoso até 30 dias de uso contínuo, que foi o tempo máximo de exposição testado neste estudo.

5.7 Avaliação da eficiência do processo

O processo de pré-tratamento da amostra de extrato pirolenhoso realizado com as membranas de UF foi eficiente de acordo com os resultados obtidos na caracterização das frações. O uso da UF tem o objetivo de reter partículas dispersas que estejam suspensas na amostra de extrato pirolenhoso e essa retenção foi evidenciada a partir da análise de turbidez, cujos resultados indicaram uma redução acima de 50% da quantidade de partículas suspensas.

Em se tratando das análises das frações de concentrado e permeado para as membranas de NF e OI, observou-se semelhança no perfil químico do cromatograma da alimentação e dos permeados. De acordo com dados da literatura, isso pode ter acontecido porque o processo difusivo se sobressaiu devido a alguns fatores como aumento da concentração de soluto na superfície da membrana, estrutura química dos compostos e aumento da temperatura do sistema. Com isso, o processo de concentração e fracionamento das substâncias foi dificultado. Além disso, a identidade da amostra bruta foi mantida na fração do permeado. Na membrana de OI, observou-se um equilíbrio das frações, também devido ao processo difusivo. Por isso, os mesmos componentes presentes na fração concentrada foram identificados na fração permeada.

Diante do exposto, sugere-se como perspectivas futuras uma investigação mais aprofundada dos componentes e da interação deles com as membranas.

5.8 Avaliação da Economia Circular

Com o objetivo de avaliar a circularidade do processo com foco na sustentabilidade foi realizado o levantamento das práticas sustentáveis do processo de concentração do extrato pirolenhoso. As práticas representam o diagnóstico circular da concentração do extrato pirolenhoso e a comercialização do extrato concentrado. As ações identificadas empregando a metodologia RESOLVE, indicadores quantitativos e abrangência são discutidas neste tópico.

As práticas circulares levantadas nesse projeto foram a aplicação do extrato em outras indústrias, a redução no transporte do extrato concentrado, a redução de embalagens plásticas e a utilização de uma tecnologia sustentável no processo de concentração.

5.8.1 Aplicação do extrato pirolenhoso em outras indústrias

O potencial de aplicação industrial do extrato pirolenhoso traz motivação econômica para o processo. A aplicação do extrato principalmente como bioestimulante e herbicida está associada ao segundo princípio da Economia Circular (Circular produtos e materiais). O indicador circular presente nessa prática é o “Ciclo de Vida”, uma vez que é possível promover a extensão do ciclo de vida desse coproduto a partir de sua ampla funcionalidade por rotas sustentáveis. Identificaram-se as ações regenerar, compartilhar e ciclar da estrutura RESOLVE. De acordo com EMF (2015), a ação regenerar está diretamente ligada à utilização de materiais de fonte renovável e possibilita a restauração da saúde dos ecossistemas, o que está de acordo com a prática de aplicação do extrato em outras áreas. Compartilhar está relacionada à reutilização de materiais de segunda mão, ou seja, reutilizar os coprodutos e também em compartilhar soluções sustentáveis com a cadeia de fornecedores. Já a ação ciclar está presente por promover a reutilização de um coproduto que seria considerado somente resíduo. A abrangência é meso porque envolve a necessidade e aceitação da cadeia de fornecedores no uso do extrato pirolenhoso, além de envolver também toda a cadeia de suprimentos.

5.8.2 Redução no transporte do extrato concentrado

A concentração do extrato pirolenhoso promove a redução de produto a ser transportado, uma vez que será retirada grande parte da água presente em sua composição. Isso contribui para a mitigação de gases poluentes, incluindo gases de efeito estufa, que são emitidos pelos automóveis que irão transportar o produto. Por consequência, essa prática está associada ao primeiro princípio da Economia Circular (Eliminar desperdícios e poluição), no sentido de contribuir para a redução da poluição. Assim, essa prática irá reduzir a pegada de carbono proveniente do setor de transportes e gerar créditos de carbono para o país. Os indicadores circulares ressaltados nesse tópico são: Eficiência dos materiais e redução do impacto ambiental, ambos visam diminuir resíduos provenientes dos gases poluentes liberados no transporte.

A estrutura RESOLVE está ressaltada por meio das ações regenerar e otimizar. Regenerar porque irá recuperar, reter e restaurar a saúde dos ecossistemas e otimizar porque irá remover resíduos na produção e na cadeia de suprimentos. Como se trata de uma prática que visa atender às preocupações de produção e consumo que englobam um impacto regional ou nacional, o nível de abrangência é macro.

5.8.3 Redução no consumo de embalagens plásticas

A partir da redução do volume de produto que será comercializado, devido à concentração do extrato pirolenhoso, há a redução no consumo de embalagens plásticas para armazenamento desse líquido de pirólise. Isso se resume em minimizar resíduos sólidos, englobando os princípios 1 (Eliminar desperdícios e poluição) e 3 (Regenerar a natureza) da Economia Circular. Essa prática também contribui para a redução da pegada de carbono proveniente das embalagens plásticas. Um indicador circular identificado foi a Eficiência dos materiais, visando diminuir os resíduos provenientes das embalagens plásticas. Outro indicador circular identificado foi a redução do impacto ambiental, uma vez que abrange aspectos como a geração de resíduos em sua totalidade. As ações da estrutura RESOLVE identificadas foram Regenerar e Otimizar, seguindo o mesmo objetivo do tópico 5.6.2. Essa prática também se trata de um nível macro de abrangência, uma vez que a redução da poluição é de interesse global.

5.8.4 Utilização de tecnologia sustentável (PSM) para concentrar o extrato

Para realizar a concentração do extrato pirolenhoso, foi proposta a utilização dos processos de separação por membranas, por serem eficientes energeticamente e de fácil operação. Essa tecnologia propicia a eliminação de resíduos, uma vez que todas as frações poderão ser utilizadas em alguma etapa do processo. Por isso, o uso de membranas para a concentração do EP se encaixa no princípio 1 e 2 da Economia Circular. Os Indicadores Circulares observados foram Eficiência dos materiais, uma vez que está relacionada com a eficiência do processo, e redução do impacto ambiental porque abrange aspectos como consumo de energia e geração de resíduos.

As ações da estrutura RESOLVE identificadas foram Regenerar, Otimizar e Trocar. Regenerar porque, juntamente com as outras práticas, o uso de membranas nesse processo contribui para recuperar, reter e restaurar a saúde dos ecossistemas. A ação otimizar está relacionada com o alavancar a automação do processo e a ação trocar está presente porque se trata de aplicar novas tecnologias. Sobre a abrangência desta prática, considera-se micro, por se tratar de uma iniciativa privada e local.

De forma geral, foram identificados na composição da Economia Circular na concentração do extrato pirolenhoso cinco das seis ações sustentáveis da estrutura RESOLVE, aplicáveis em todos os níveis de abrangência e três dos quatro indicadores circulares sugeridos por Geng & Doberstein (2008). Esses dados estão sumarizados no Quadro 6. Cada prática possui pelo menos duas ações RESOLVE e pelo menos um indicador circular, sendo duas abrangências macro, uma micro e uma meso.

Quadro 6. Resumo da aplicabilidade de práticas circulares no processo de concentração do extrato pirolenhoso

Práticas Circulares	Indicador Circular	Ação Estrutura RESOLVE	Abrangência
<i>Aplicação do extrato pirolenhoso em outras indústrias</i>	Ciclo de vida	Regenerar, Compartilhar e Ciclar	Meso
<i>Redução no transporte do extrato concentrado</i>	Eficiência dos materiais e redução do impacto ambiental	Regenerar, Otimizar	Macro
<i>Redução no consumo de embalagens plásticas</i>	Eficiência dos materiais e redução do impacto ambiental	Regenerar, Otimizar	Macro
<i>Utilização de tecnologia sustentável (PSM) para concentrar o extrato</i>	Eficiência dos materiais e redução do impacto ambiental	Regenerar, Otimizar, Trocar	Micro

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

De acordo com a análise apresentada, é possível observar a contribuição do projeto em questão para a transição da economia linear para uma economia circular, abordando temas importantes para a sustentabilidade e qualidade ambiental, além de trazer benefícios no âmbito econômico. Ressalta-se que as práticas circulares identificadas estão diretamente correlacionadas aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, principalmente ODS 11 (Cidades e Comunidades Sustentáveis), ODS 12 (Consumo Responsável) e ODS 13 (Combate às Mudanças Climáticas).

6 CONCLUSÕES

Durante esse estudo, o grau de concentração do extrato pirolenhoso foi avaliado, afim de ser comercializado em sua forma concentrada. Para isso, inicialmente foi realizada a caracterização, em termos de análises físico-químicas, do extrato pirolenhoso bruto. Os resultados foram compatíveis aos dados encontrados na literatura e indicaram que o extrato é de boa qualidade. Além disso, foram encontrados 23 componentes característicos do extrato pirolenhoso nas análises de GC-MS, contribuindo para a veracidade da análise. A análise de cromatografia iônica detectou o íon formiato em maior concentração, sendo esse o principal contribuinte para a condutividade elétrica da amostra.

Para o processo de concentração do extrato, foram utilizadas membranas de ultrafiltração que serviram como pré-tratamento da amostra. Com os resultados obtidos, observou-se que essa etapa foi importante para não sobrecarregar as membranas de nanofiltração e osmose inversa com a deposição de material particulado na superfície das membranas. Além disso, os resultados da cromatografia gasosa das frações da ultrafiltração indicaram que essa membrana não retém de forma significativa os compostos orgânicos da amostra, podendo ser utilizada sem alterar as propriedades do extrato para as etapas seguintes.

Ao utilizar as membranas de nanofiltração e osmose inversa, observou-se que os processos difusivos se sobressaíram em relação à separação por diferença de tamanho das moléculas, devido a vários efeitos atuando no processo. Por isso, as moléculas que deveriam ficar retidas nessas membranas foram identificadas também nos cromatogramas da fração do permeado. Com esse resultado, não foi possível estimar o grau de concentração do extrato pirolenhoso e o grau de recuperação da água, sendo necessário dar continuidade aos estudos.

A avaliação dos efeitos de incrustação das membranas de ultrafiltração indicaram que há maior tendência de ocorrerem incrustações por bloqueio completo dos poros, devido às moléculas maiores que os poros, e por bloqueio padrão devido às moléculas menores que os poros das membranas.

As membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa foram resistentes ao meio ácido, de acordo com os resultados obtidos nesse teste. Isso indica que o contato das membranas com o extrato pirolenhoso por longo período de tempo não provoca danos à morfologia, o que poderia interferir no processo de filtração. O mais indicado é realizar limpezas periódicas das membranas para conservá-las.

A circularidade do processo foi avaliada por meio das práticas sustentáveis presentes no processo de concentração do extrato pirolenhoso, considerando tanto a eficiência na utilização de recursos quanto a minimização de resíduos e impactos ambientais. Conclui-se que

o trabalho contribui para a aplicação da Economia Circular nas indústrias, abordando temas importantes para a sustentabilidade e qualidade ambiental, além de trazer benefícios no âmbito econômico, por isso é importante a continuidade no trabalho para obter resultados satisfatórios.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Sugere-se para trabalhos futuros a realização de estudos pormenorizados do comportamento do extrato pirolenhoso em relação à separação por membranas, usando as técnicas clássicas como nanofiltração e osmose inversa. Além disso, é importante avaliar outros processos de separação por membranas, como a pervaporação ou a destilação assistida por membranas, visando o fracionamento dos compostos de interesse.

É importante também aprimorar a metodologia do GC-MS, visando a identificação de ácidos carboxílicos que não foram caracterizados nesta pesquisa. E também a quantificação dos compostos por GC-MS utilizando padrões dos principais componentes do extrato pirolenhoso, para comparar de forma quantitativa as frações geradas no trabalho, ou até mesmo o uso de outras técnicas como LC-MS/MS para compostos pouco voláteis.

8 REFERÊNCIAS

- ABID, N.; CECI, F.; IKRAM, M. Green growth and sustainable development: dynamic linkage between technological innovation, ISO 14001, and environmental challenges. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 17, p. 25428–25447, 1 abr. 2022. DOI: 10.1007/s11356-021-17518-y.
- ALSABRI, A.; AL-GHAMDI, S. G. Carbon footprint and embodied energy of PVC, PE, and PP piping: Perspective on environmental performance. **Energy Reports**, v. 6, p. 364–370, 1 dez. 2020. DOI: 10.1016/j.egyr.2020.11.173.
- ANADÃO, P. (2010). Ciência e Tecnologia de Membranas. **Artliber Editora**. São Paulo – SP. 2010. ISBN: 978-85-88098-50-3.
- ANASTAS P. T, ZIMMERMAN J. B. Design through the 12 principles of green engineering. **Environmental Science e Technology**. 1 mar. 2003. DOI:10.1021/es032373g. PMID: 12666905.
- ANASTAS, P. T. Green Chemistry and the role of analytical methodology development. **Critical Reviews in Analytical Chemistry CRC Press Inc**, v. 29, p. 167-175, 1999. DOI: 10.1080/10408349891199356.
- ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 14 dez. 2010. DOI: 10.1039/b918763b.
- ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes**. São Paulo, s.d.
- ANEEL, Informações Gerais sobre o carvão mineral. 2003. Disponível em: livroaberto.ibict.br/bitstream/1/582/9/08%20-%20Carvão%20-%20Carvão%282%29.pdf. Acesso em: 15 mar. 2023.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd ed.; American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation: Washington, DC, USA, 2017
- ARSUAGA, J. M. *et al.* Influence of type and position of functional groups of phenolic compounds on NF/RO performance. **Journal of Membrane Science**, v. 372, n. 1–2, p. 380–386, 15 abr. 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.02.020.
- ARSUAGA, J. M.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; SOTTO, A. Correlation between retention and adsorption of phenolic compounds in nanofiltration membranes. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 829–832, 15 jan. 2010. DOI: 10.1016/j.desal.2008.11.051.
- ARTAXO, P. As três emergências que nossa sociedade enfrenta: saúde, biodiversidade e mudanças climáticas. **Estudos Avançados**, v. 34, n. 100, p. 53–66, 1 jan. 2020. DOI: 10.1590/s0103-4014.2020.34100.005.
- ARTAXO, P. Uma nova era geológica em nosso planeta: o Antropoceno? **Revista USP - São Paulo** - n. 103. p. 13-24, 2014.

ASSIS, J. M. G. Avaliação de extrativos e prospecção de substâncias de interesse em coprodutos da produção de carvão vegetal provenientes de diferentes biomassas amazônicas. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos e Processos) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2024.

ATRA, R., *et al.* Investigation of ultra and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. **Journal of food engineering**, v.67, p.325- 332. 2005. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.04.035.

BAI, H. *et al.* Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 3, p. 250–257, 1 jun. 2012. DOI: 10.1016/j.pnsc.2012.04.011.

BAKER, R. W. Membrane Technology and Applications. (tsui3^aed.). **John Wiley & Sons Ltd.** Newark, California, 2012. ISBN 978-0-470-74372-0.

BAKER, R. W. Membrane Technology and Applications. Second Edition. **John Wiley & Sons Ltd.** Newark, California. 2004. ISBN: 0 07 135440 9.

BANI-MELHEM, K. *et al.* On the performance of real grey water treatment using a submerged membrane bioreactor system. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 40–49, 5 fev. 2015. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.11.010.

BARGEMAN, G. *et al.* Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention. **Journal of Membrane Science**, v. 247, n. 1–2, p. 11–20, 1 fev. 2005. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.05.022.

BIJEKAR, S. *et al.* The State of the Art and Emerging Trends in the Wastewater Treatment in Developing Nations. **Water (Switzerland) MDPI**, 1 ago. 2022. DOI: 10.3390/w14162537.

BIOCARBO. Gestão Consciente. 2022. Disponível em: https://biocarbo.com/?gclid=CjwKCAjw5P2aBhAIEiwAAAdY7dIXTLzP2rtDG_p2sgexXB1Tex5Qeb4t3ei cJJEBOFIcJzyC4vmsDJxoCU9IQAvD_BwE. Acesso em: 8 fev. 2023.

BISPO, D. F. Efeito do pré-tratamento Ultrassônico com K₃PO₄ para a Produção de Bio-Óleo de Vagem de Feijão. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.

BRAGA, B. Introdução à Engenharia Ambiental. 2. ed. **Pearson Prentice Hall**, São Paulo. 2005. 332 p. ISBN: 978-85-7605-041-4.

CAI, Y. H. *et al.* Evaluating the impact of pretreatment processes on fouling of reverse osmosis membrane by secondary wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 623, 1 abr. 2021. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119054.

CAMPOS, A. D. Informação Técnica sobre Extrato Pirolenhoso. **Circular Técnica-Embrapa**. Pelotas, RS Abril, 2018. ISSN 1516-8832.

CÂNDIDO, N. R. *et al.* Pyrolygneous Acids of Coconut Shell, Black Wattle and Eucalyptus: Physical-Chemical Characterization and in Vitro Evaluation as Potential Urease Inhibitors. **Química Nova**, v. 46, n. 10, p. 961–971, 2023a. DOI: 10.21577/0100-4042.20230079.

CANDIDO, N. R. *et al.* The use of gases generated from eucalyptus carbonization as activating agent to produce activated carbon: An integrated process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 1 ago. 2020.
DOI: 10.1016/j.jece.2020.103925.

CÂNDIDO, N. R. *et al.* Understanding the multifunctionality of pyroligneous acid from waste biomass and the potential applications in agriculture. **Science of the Total Environment**, v. 881. 10 jul. 2023b. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.163519.

CARVALHO, N. B. *et al.* How likely is Brazil to achieve its NDC commitments in the energy sector? A review on Brazilian low-carbon energy perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier Ltd**, v. 133. 1 nov. 2020.
DOI: 10.1016/j.rser.2020.110343.

CHAUDHARY, P. *et al.* Overview of biofertilizers in crop production and stress management for sustainable agriculture. **Frontiers in Plant Science**, 2022.
DOI: 10.3389/fpls.2022.930340.

CHEN, X. *et al.* Analysis on the carbon emission peaks of China's industrial, building, transport, and agricultural sectors. **Science of the Total Environment**, v. 709, 20 mar. 2020.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135768.

CHENG, J. *et al.* The effects of pyrolysis temperature and storage time on the compositions and properties of the pyroligneous acids generated from cotton stalk based on a polygeneration process. **Industrial Crops and Products**, v. 161, 1 mar. 2021.
DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113226.

CHERYAN, M. Ultrafiltration and Microfiltration handbook. Second Edition

CNI. Economia circular: Caminho estratégico para a indústria brasileira 2019. p. 68. **Confederação Nacional da Indústria**, Brasília, 2019.

COHEN, G.; COHEN, E. Breaking water carbon nexus by the natural biological system: ultimate solution for ESG challenges. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 23, p. 64736–64746, 1 maio 2023. DOI: 10.1007/s11356-023-26916-3.

CONIDI, C.; DRIOLI, E.; CASSANO, A. Coupling ultrafiltration-based processes to concentrate phenolic compounds from aqueous goji berry extracts. **Molecules**, v. 25, n. 16, 1 ago. 2020. DOI: 10.3390/molecules25163761.

COSTA, L. M.; SILVA, F. O. A indústria química e o setor de fertilizantes. Biblioteca Digital BNDES. 2012. Disponível em: < <http://www.bndes.gov.br/bibliotecadigital>>.
Acesso em: ago. 2023. **CRC Press**, London – New York. 1998. ISBN: 1-56676-598-6.

DE ABREU, R. N. *et al.* Dynamic Hardness of Charcoal Varies According to the Final Temperature of Carbonization. **Energy Fuels**, v. 32, p. 9659–9665. 2018.
DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02394.

DE MARCO, B. A. *et al.* Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, n. 1, p. 1–8, 1 jan. 2019.
DOI: 10.1016/J.JSPS.2018.07.011.

- DE SOUZA JUNIOR, H. R. A. *et al.* Measuring the environmental performance of a circular system: Emergy and LCA approach on a recycle polystyrene system. **Science of the Total Environment**, v. 726, 15 jul. 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138111.
- DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. **Fuel**, v. 113, p. 59–68, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.056.
- DRIOLI, E.; STANKIEWICZ, A. I.; MACEDONIO, F. Membrane engineering in process intensification-An overview. **Journal of Membrane Science**, v. 380, p. 1-8, 15 set. 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.06.043.
- DRIOLI, E.; GIORNO, L. Encyclopedia of Membranes. **Institute on Membrane Technology** National Research Council of Italy. 2016. ISBN 978-3-662-44324-8.
- DUPONT, FilmTec™ Membranes FilmTec™ NF90 Nanofiltration Elements for Commercial Systems [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.dupont.com/water/contact-us>. Acesso em: set. 2023.
- DUPONT, FilmTec™ TW30-1812-100HR Element Typical Properties [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.dupont.com/water/contact-us>. Acesso em: set. 2023.
- ELHADY, S. *et al.* Oily wastewater treatment using polyamide thin film composite membrane technology. **Membranes**, v. 10, n. 5, 1 maio 2020. DOI: 10.3390/membranes10050084.
- ELHEMMALI, A. *et al.* A comparison of oil-water separation by gravity and electrolysis separation process. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 56, n. 2, p. 359–373, 2021. DOI: 10.1080/01496395.2020.1713812.
- ELLEN MACARTHUR FOUNDATION - EMF. Uma economia circular no Brasil: Uma abordagem exploratória inicial. São Paulo, 2017.
- EMBRAPA. Brasil é o quarto maior produtor de grãos e o maior exportador de carne bovina do mundo, diz estudo. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/62619259/brasil-e-o-quarto-maior-produtor-de-graos-e-o-maior-exportador-de-carne-bovina-do-mundo-diz-estudo>>. Acesso em: 8 jun. 2023.
- EVODE, N. *et al.* Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 4, 1 dez. 2021. DOI: 10.1016/j.cscee.2021.100142.
- FAN, Y. V. *et al.* Sustainable cleaner production through process integration, modelling and optimisation. **Journal of Cleaner Production Elsevier Ltd**, v. 380, 20 dez. 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134849.
- FANE, A. G.; WANG, R.; JIA, Y. Membrane Technology: Past, Present and Future. Em: **Membrane and Desalination Technologies**, p. 1–45, 2011. DOI: 10.1007/978-1-59745-278-6_1.

FEDELI, R. *et al.* Bio-Based Solutions for Agriculture: Foliar Application of Wood Distillate Alone and in Combination with Other Plant-Derived Corroborants Results in Different Effects on Lettuce (*Lactuca Sativa* L.). **Biology**, v. 11, p. 404. 2022. DOI: 10.3390/biology11030404.

FERRUCCI, A.; VOCCIANTE, M. Improved management of water resources in process industry by accounting for fluctuations of water content in feed streams and products. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, 1 fev. 2021. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101870.

GENG, Y.; DOBERSTEIN, B. Developing the circular economy in China: Challenges and opportunities for achieving “leapfrog development”. **International Journal of Sustainable Development and World Ecology**, v. 15, p. 231-239, jun. 2008. DOI: 10.3843/SusDev.15.3:6.

GIÁCOMO, H. P. M. Trapeamento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Provenientes de Emissões de Veículos de Carga Utilizando Dispositivo de Extração In-Tube e Análise por Cromatografia Gasosa. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos e Processos) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

GOECKING, I. S. F. Uso de Recuperador de Fumaça na Produção de Carvão Vegetal para a Redução das Emissões Atmosféricas como uma Prática Circular. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos e Processos) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.

GREWAL, A.; ABBEY, LORD; GUNUPURU, L. R. Production, prospects and potential application of pyrolygneous acid in agriculture. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 135, p. 152-159, 1 out. 2018. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.09.008.

GUERRERO, A.; DIEZ, M. A.; BORREGO, A. G. Influence of charcoal fines on the thermoplastic properties of coking coals and the optical properties of the semicoke. **International Journal of Coal Geology**, v. 147–148, p. 105–114, 1 ago. 2015. DOI: 10.1016/j.coal.2015.06.013.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de separação com membranas. **E-papers Serviços Editoriais Ltda**. Escola Piloto de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2006. ISBN: 85-7650-085-X.

HALLIN, A.; KARRBOM-GUSTAVSSON, T.; DOBERS, P. Transition towards and of sustainability—Understanding sustainability as performative. **Business Strategy and the Environment**, v. 30, n. 4, p. 1948–1957, 1 maio 2021. DOI: 10.1002/bse.272.

HAO, X.; AN, H. Comparative study on transmission mechanism of supply shortage risk in the international trade of iron ore, pig iron and crude steel. **Resources Policy**, v. 79, 1 dez. 2022. DOI: 10.1016/j.resourpol.2022.103022.

HENDRYX, M.; ZULLIG, K. J.; LUO, J. Impacts of Coal Use on Health. **Annual Review of Public Health** v. 41, p. 397–415, 2020. DOI: 10.1146/annurev-publhealth.

IBGE. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2020. **Informativo IBGE**, v. 35, p. 1-8, 2021. Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura> > Acesso em fev. 2023.

IORIS, A. A. R. The politics of agribusiness and the business of sustainability. **Sustainability (Switzerland) MDPI**, v. 10, 11 maio 2018. DOI: 10.3390/su10051648.

IVIĆ, I. *et al.* Influence of processing parameters on phenolic compounds and color of cabernet sauvignon red wine concentrates obtained by reverse osmosis and nanofiltration. **Processes**, v. 9, n. 1, p. 1–16, 2021. DOI: 10.3390/pr9010089.

JALAEI SALMANI, H. *et al.* Calculating osmotic pressure of liquid mixtures by association theory for sustainable separating of solvents by membrane processes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 109, p. 137–146, 25 maio 2022. DOI: 10.1016/j.jiec.2022.01.035.

JBARI, Y.; ABDERAFFI, S. Design and optimization of reverse osmosis unit for vinasse purification of Moroccan distillery. **Computers and Chemical Engineering**, v. 175, 1 jul. 2023. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2023.108280.

JEFFRY, L. *et al.* Greenhouse gases utilization: A review. **Fuel**, v. 301, 1 out. 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121017.

JINDO, K. *et al.* Sustainable Plant Growth Promotion and Chemical Composition of Pyroligneous Acid When Applied with Biochar as a Soil Amendment. **Molecules**, v. 27, n. 11, 1 jun. 2022. DOI: 10.3390/molecules27113397.

JONKERS, W. A.; CORNELISSEN, E. R.; DE VOS, W. M. Hollow fiber nanofiltration: From lab-scale research to full-scale applications. **Journal of Membrane Science**, v. 669, 5 mar. 2023. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.121234.

JUN, B. M. *et al.* Acid stability of polyamide membranes. **Polymer**, v. 241, 15 fev. 2022. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124516.

KADAC-CZAPSKA, K. *et al.* Microplastics Derived from Food Packaging Waste—Their Origin and Health Risks. **Materials MDPI**, v. 16, 1 jan. 2023. DOI: 10.3390/ma16020674.

KORKALO, P. *et al.* Pyroligneous Acids of Differently Pretreated Hybrid Aspen Biomass: Herbicide and Fungicide Performance. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 8 fev. 2022. DOI: 10.3389/fchem.2021.821806.

KRIEG, H. M. *et al.* Salt rejection in nanofiltration for single and binary salt mixtures in view of sulphate removal. **Desalination**, v. 171, n. 2, p. 205–215, 10 jan. 2005. DOI: 10.1016/j.desal.2004.05.005.

LAKATOS, E. S. *et al.* Conceptualizing core aspects on circular economy in cities. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 14, 2 jul. 2021. DOI: 10.3390/su13147549.

LEBRON, Y. A. R. *et al.* Vinasse treatment using hybrid tannin-based Coagulation-Microfiltration-Nanofiltration processes: Potential energy recovery, technical and economic feasibility assessment. **Separation and Purification Technology**, v. 248, 1 out. 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117152.

LI, L. *et al.* Effects of pyrolysis temperature and feedstock type on biochar characteristics pertinent to soil carbon and soil health: A meta-analysis. **Soil Use and Management**, v. 39, p. 43–52, 1 jan. 2023. DOI: 10.1111/sum.12848.

- LIMA, M. A. *et al.* Renewable energy in reducing greenhouse gas emissions: Reaching the goals of the Paris agreement in Brazil. **Environmental Development Elsevier B.V.**, v. 33. 1 mar. 2020. DOI: 10.1016/j.envdev.2020.100504.
- LIN, L.; YANG, H.; XU, X. Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. **Frontiers in Environmental Science Frontiers**, v. 10. 30 jun. 2022. DOI: 10.3389/fenvs.2022.880246.
- LINDER, C.; KEDEM, O. Nanofiltration: Principles, Applications, and New Materials, Second Edition. **Andrea Iris Schäfer and Anthony G. Fane**, 2021.
- LINDER, M.; SARASINI, S.; VAN LOON, P. A Metric for Quantifying Product-Level Circularity. **Journal of Industrial Ecology**, v. 21, n. 3, p. 545–558, 1 jun. 2017. DOI: 10.1111/jiec.12552.
- MA, X. *et al.* Isolation and bioactivities of organic acids and phenols from walnut shell pyrolygneous acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 2, p. 338–343, 2011. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.03.009.
- MANISALIDIS, I. *et al.* Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. **Frontiers in Public Health**, v. 8. 20 fev. 2020. DOI: 10.3389/fpubh.2020.00014.
- MANNINEN, K. *et al.* Do circular economy business models capture intended environmental value propositions? **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 413–422, 10 jan. 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.003.
- MARSHALL, J. E. *et al.* On the solubility and stability of polyvinylidene fluoride. **Polymers MDPI**, v. 13. 1 maio 2021. DOI: 10.3390/polym13091354.
- MENZEL, C.; BROM, J.; HEIDBREDER, L. M. Explicitly and implicitly measured valence and risk attitudes towards plastic packaging, plastic waste, and microplastic in a German sample. **Sustainable Production and Consumption**, v. 28, p. 1422–1432, 1 out. 2021. DOI: 10.1016/j.spc.2021.08.016.
- MMA. Poluentes atmosféricos - **Ministério do Meio Ambiente** [s.d]. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/>>. Acesso em: 18 abril. 2024
- MMA. Siderurgia Sustentável – **Ministério do Meio Ambiente**, 2016. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/>>. Acesso em: 18 abril. 2024
- MORSELETTTO, P. Targets for a circular economy. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 153, 1 fev. 2020. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.104553.
- MOURÃO, M. B. Introdução à siderurgia. **Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, 2007. 428 p, 2007. ISBN 85-7737-01 5-1.
- MOUSAVI, S. S.; KARGARI, A. Water recovery from reverse osmosis concentrate by commercial nanofiltration membranes: A comparative study. **Desalination**, v. 528, 15 abr. 2022. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115619.
- MULDER M. Basic Principles of Membrane Technology. 2. ed. **Dordrecht: Kluwer Academic Publishers**. 1997. ISBN: 0-7923-4248-8.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. **Dordrecht: Springer Netherlands**, 1991. ISBN 978-94-017-0835-7 (eBook).

MÜNZEL, T. *et al.* Soil and water pollution and human health: what should cardiologists worry about? **Cardiovascular Research**, 31 mar. 2022. DOI: 10.1093/cvr/cvac082.

NCUBE, L. K. *et al.* An overview of plasticwaste generation and management in food packaging industries. **Recycling**, v. 6, n. 1, p. 1–25, 1 mar. 2021. DOI: 10.3390/recycling6010012.

NG, D. Y. F. *et al.* Membrane compaction in forward osmosis process. **Desalination**, v. 468, 15 out. 2019. DOI: 10.1016/j.desal.2019.07.007.

NICOLINI, J. V.; BORGES, C. P.; FERRAZ, H. C. Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 171, p. 238–247, 17 out. 2016. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.07.042.

NINICH, O. *et al.* Plant sources, techniques of production and uses of tar: A review. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 285, 1 mar. 2022. DOI: 10.1016/j.jep.2021.114889.

NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 19, p. 409-416, 1 out. 2014. DOI: 10.1016/j.cocis.2014.08.004.

ONU. População mundial deve chegar a 9,7 bilhões de pessoas em 2050, diz relatório da ONU, 2019. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/83427-popula%C3%A7%C3%A3o-mundial-deve-chegar-97-bilh%C3%B5es-de-pessoas-em-2050-diz-relat%C3%B3rio-da-onu>> Acesso em: 14 mar. 2024.

PADILLA, E. R. D. *et al.* Eucalyptus bark charcoal: The influence of carbonization temperature in thermal behavior. **Materials Research**, v. 22, 2019. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0371.

PEREIRA, E. G. *et al.* Potential use of wood pyrolysis coproducts: A review. **Environmental Progress Sustainable Energy**. 2021. DOI: 10.1002/ep.13705.

PIEMONTE, V. *et al.* Bio-oil production and upgrading: New challenges for membrane applications. **Membrane Technologies for Biorefining**, p. 263-287, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-08-100451-7.00011-6.

PIMENTA, A. S. *et al.* Molecules Chemical Composition of Pyroligneous Acid Obtained from Eucalyptus GG100 Clone. **Molecules MDPI**, v. 23, 2018. DOI: 10.3390/molecules23020426.

PINO, L. *et al.* Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 114–125, 1 ago. 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.03.070.

PORTAL DO AGRONEGÓCIO. Estatísticas de Comércio Exterior, 2022. Disponível em: <<https://www.portaldoagronegocio.com.br/>> Acesso em: 14 mar. 2023.

RAFIEI, H.; ABBASIAN, M.; YEGANI, R. Polyvinylidene fluoride as a neat and the synthesized novel membranes based on PVDF/polyvinyl pyrrolidone polymer grafted with TiO₂ nanoparticles through RAFT method for water purification. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 30, n. 8, p. 769–780, 1 ago. 2021. DOI: 10.1007/s13726-021-00928-7.

RESENDE, I. D. Avaliação do desempenho do processo de ultrafiltração aplicado a efluentes de lavanderia visando o reúso e sua viabilidade ambiental. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos e Processos) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

REZENDE, M. E. *et al.* Evolução do mercado de subprodutos da carbonização. In: Seminário Latino-Americano de Carvão Vegetal, Trabalho de Congresso. **Sociedade de Investigações Florestais**, p. 1-13. Belo Horizonte. 2004.

ROCHA, F. T. *et al.* Extrato pirolenhoso na germinação de sementes forrageiras. **Conjecturas**, v. 22, n. 2, p. 485–499, 7 mar. 2022. DOI: 10.53660/CONJ-680-811.

RODRIGUES, T.; BRAGHINI JUNIOR, A. Charcoal: A discussion on carbonization kilns. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 143, p. 104670, 1 out. 2019. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104670.

SABOORI, H.; MEHRJERDI, H. Tri-objective optimization of a synergistic windphotovoltaic plant for water desalination addressing sustainable development goals. **Sustainable Development**, v. 30, n. 6, p. 1811–1822, 1 dez. 2022. DOI: 10.1002/sd.2349.

SALIBA, E. O. S. *et al.* Lignins-Isolation Methods and Chemical Characterization. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001. ISSN: 0103-8478.

SANCHES, J. R. *et al.* Sustainable Circular Economy Strategies: An Analysis of Brazilian Corporate Sustainability Reporting. **Sustainability (Switzerland)**, v. 14, n. 10, 1 maio 2022. DOI: 10.3390/su14105808.

SANTOS, J. L., *et al.* Antimicrobial and cytotoxic capacity of pyrolygneous extracts films of Eucalyptus grandis and chitosan for oral applications. **Scientific Reports**, vol. 11. 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-00529-7.

SCHUSTER, B.; SLEYTR, U. B. S-layer ultrafiltration membranes. **Membranes MDPI**, v. 11. 1 abr. 2021. DOI: 10.3390/membranes11040275.

SHIN, M. G. *et al.* High-performance and acid-resistant nanofiltration membranes prepared by solvent activation on polyamide reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 595, 1 fev. 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117590.

SILVA, F. T. M.; ATAÍDE, C. H. Valorization of eucalyptus urograndis wood via carbonization: Product yields and characterization. **Energy**, v. 172, p. 509–516, 1 abr. 2019. DOI: 10.1016/j.energy.2019.01.159.

SINDIFER – SINDICATO DA INDÚSTRIA DO FERRO NO ESTADO DE MINAS GERAIS. O Produto Ferro Gusa, 2021. Disponível em: <<http://sindifer.com.br/>>. Acesso em: 18 mai. 2023.

SINGH, A.; SINGH, K. K. An Overview of the Environmental and Health Consequences of Air Pollution. **Iranian Journal of Energy and Environment**, v. 13, n. 3, p. 231–237, 2022. DOI: 10.5829/ijee.2022.13.03.03.

SOUZA, R. I. L. Uso de processos de separação por membrana aplicado a efluente de lavanderia de jeans para fins de reúso. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos e Processos) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.

SRIVASTAV, A. L. *et al.* Sustainable options for fertilizer management in agriculture to prevent water contamination: a review. **Environment, Development and Sustainability Springer Science and Business**, 2023. DOI: 10.1007/s10668-023-03117-z.

TAPIA-QUIRÓS, P. *et al.* Integration of Nanofiltration and Reverse Osmosis Technologies in Polyphenols Recovery Schemes from Winery and Olive Mill Wastes by Aqueous-Based Processing. **Membranes**, v. 12, n. 3, 1 mar. 2022. DOI: 10.3390/membranes12030339.

TEELLA, A.; HUBER, G. W.; FORD, D. M. Separation of acetic acid from the aqueous fraction of fast pyrolysis bio-oils using nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 378, n. 1–2, p. 495–502, 15 ago. 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.05.036.

UKAOGO, P. O.; EWUZIE, U.; ONWUKA, C. V. Environmental pollution: Causes, effects, and the remedies. Em: **Microorganisms for Sustainable Environment and Health**, p. 419–429. DOI: 10.1016/B978-0-12-819001-2.00021-8.

UNESCO. The United Nations world water development report 2021: valuing water; facts and figures. 2021. Disponível em: <<https://unesdoc.unesco.org/>> Acesso em: 15 fev. 2023.

VELA, M. C. V. *et al.* Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 3, p. 489–498, 22 set. 2008. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.02.028.

VILAR, D. S. *et al.* Vinasse degradation using *Pleurotus sajor-caju* in a combined biological – Electrochemical oxidation treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 287–296, 9 fev. 2018. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.10.017.

VOIGT, C. L. O ensino de química. vol. 3 [recurso eletrônico], **Atena Editora**, Ponta Grossa (PR), 2019. ISBN 978-85-7247-291-3.

WANG, R.; LIN, S. Pore model for nanofiltration: History, theoretical framework, key predictions, limitations, and prospects. **Journal of Membrane Science**, v. 620, 15 fev. 2021. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118809.

WENTEN, I. G.; KHOIRUDDIN. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges. **Desalination**, v. 391, p. 112–125, 1 ago. 2016. DOI: 10.1016/j.desal.2015.12.011.

WWF. Fundo Mundial para a Natureza. Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico. 04 março 2019. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>>. Acesso em: 8 mai. 2023.

XIARCHOS, I. *et al.* Polymeric ultrafiltration membranes and surfactants. **Separation and Purification Reviews**, v. 32, n. 2, p. 215–278, 2003. DOI: 10.1081/SPM-120026628.

YIN, Y. *et al.* Research progress and prospects for using biochar to mitigate greenhouse gas emissions during composting: A review. **Science of the Total Environment**, v. 798. 1 dez. 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149294.

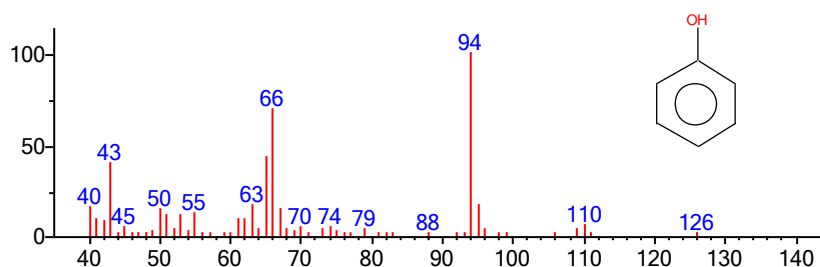
YUAN, X. *et al.* Comparative study on the kinetics of the isothermal reduction of iron ore composite pellets using coke, charcoal, and biomass as reducing agents. **Metals**, v. 11, n. 2, p. 1–11, 1 fev. 2021. DOI: 10.3390/met11020340.

ZHANG, Y.; KHAN, I.; ZAFAR, M. W. Assessing environmental quality through natural resources, energy resources, and tax revenues. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 59, p. 89029–89044, 1 dez. 2022. DOI: 10.1007/s11356-022-22005-z.

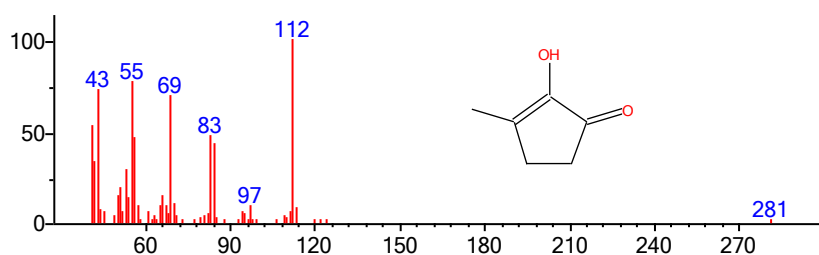
9 ANEXOS

Anexo 1. Espectros de Massas dos principais componentes encontrados no extrato pirolenhoso

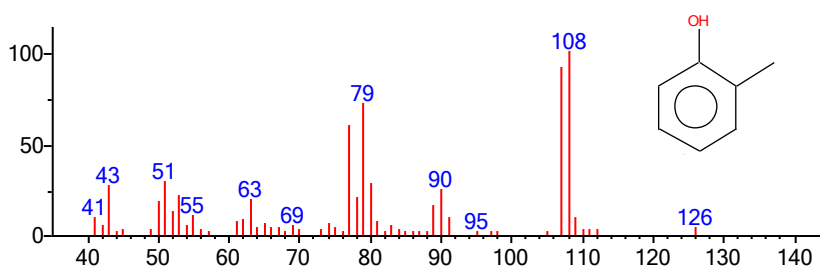
1. Fenol



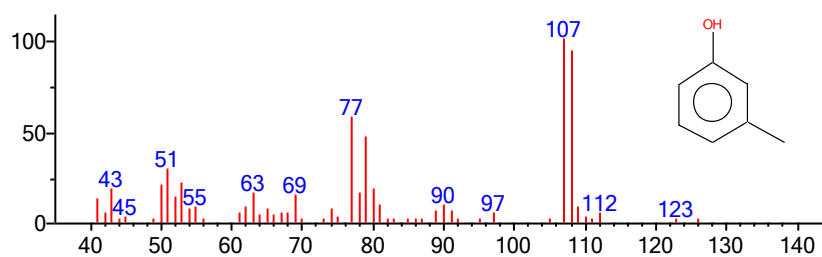
2. 2-Hidroxi-3-metil-ciclopent-2-en-1-ona (cicloteno)

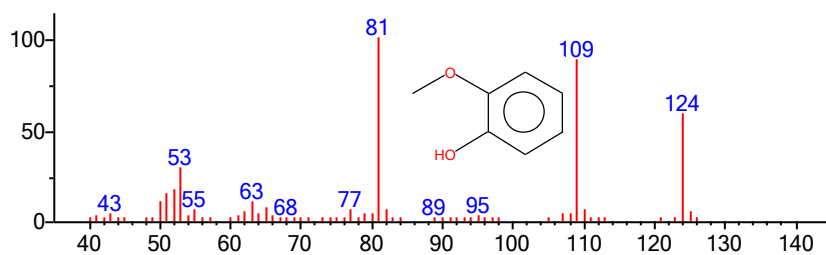


3. 2-Metilfenol (*o*-Cresol)

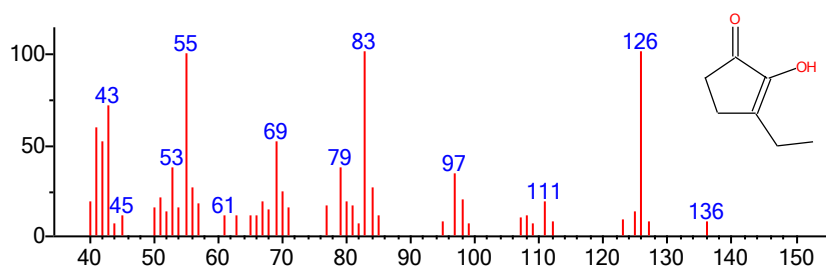
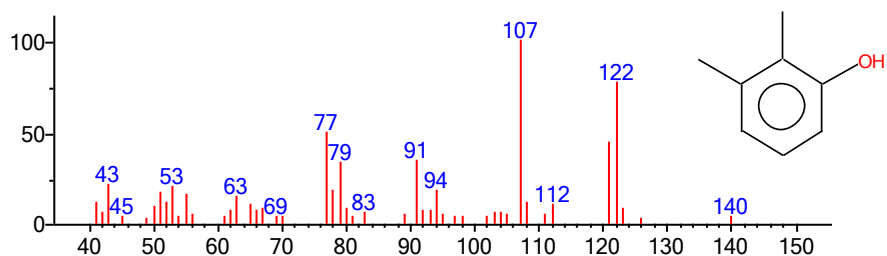
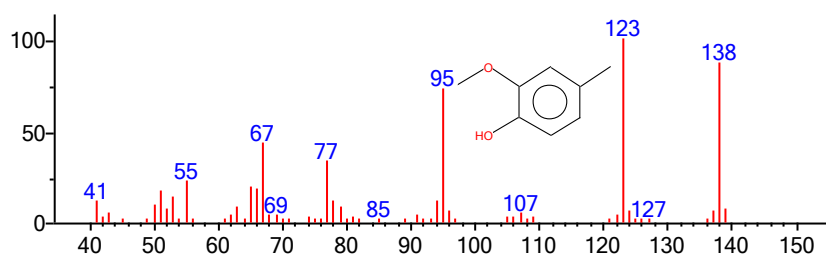


4. 3-Metilfenol (*m*-Cresol)

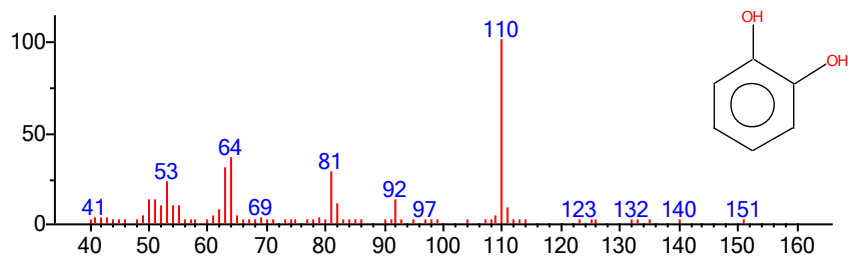


5. 2-Metoxifenol (*o*-Guaiacol)

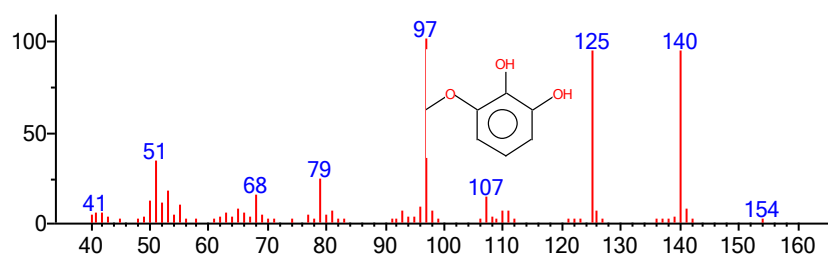
6. 3-Etil-2-hidroxi-ciclopent-2-en-1-ona

7. 2,3-Dimetilfenol (*o*-Xilenol)8. 2-Metoxi-4-Metilfenol (*p*-Metilguaiacol)

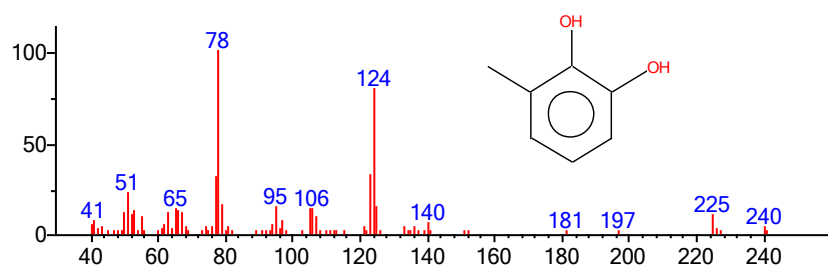
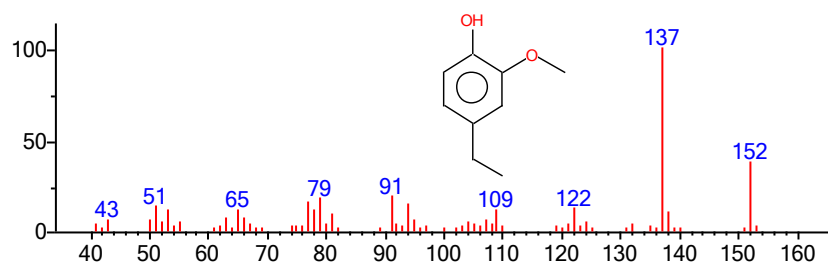
9. Benzeno-1,2-diol



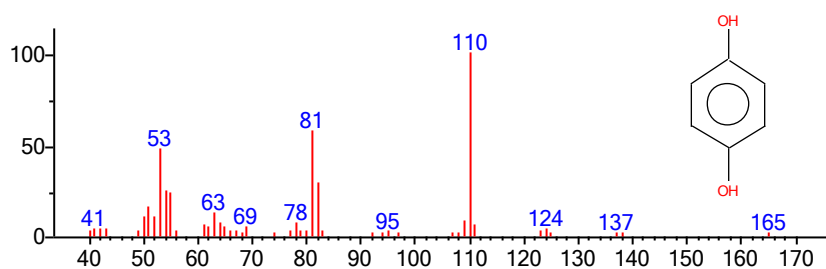
10. 3-Metoxi-1,2-Benzenodiol



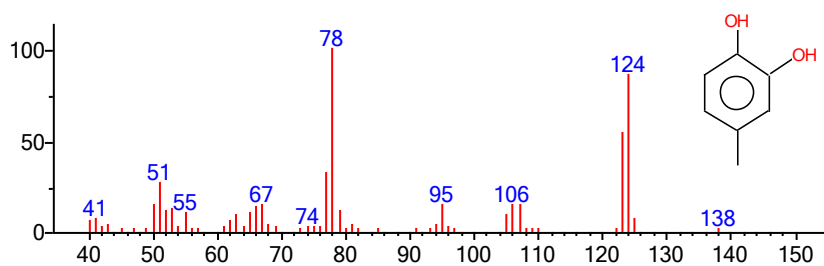
11. 3-Metil-1,2-Benzenodiol

12. 4-Etil-2-metoxifenol (*p*-etilguaiacol)

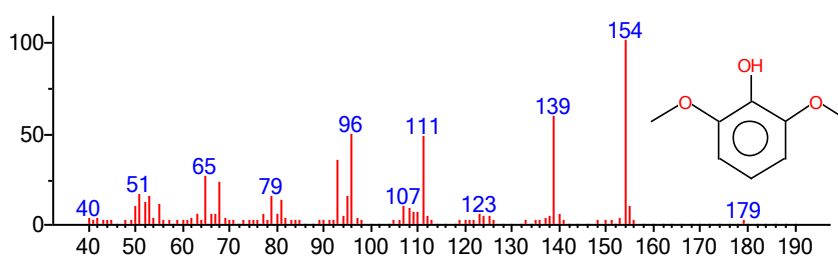
13. Benzeno-1,4-diol (Hidroquinona)



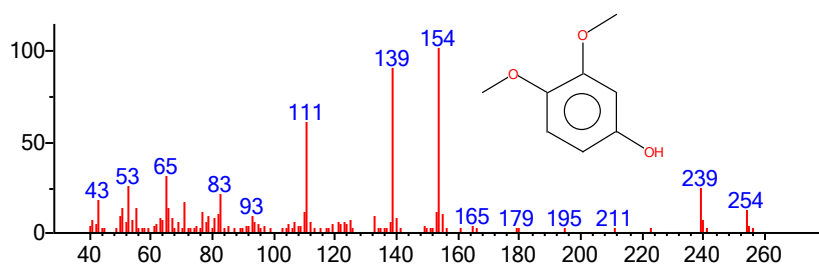
14. 4-Metil-1,2-Benzenodiol



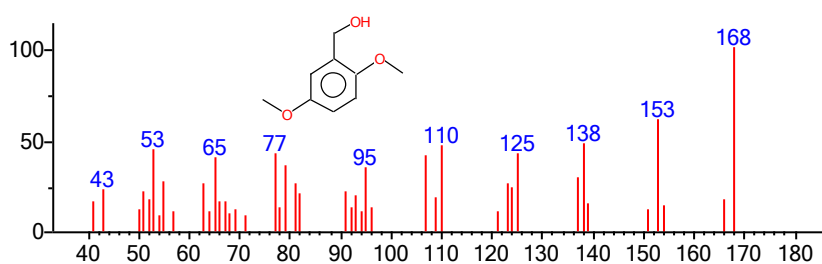
15. 2,6-Dimetoxifenol (Siringol)



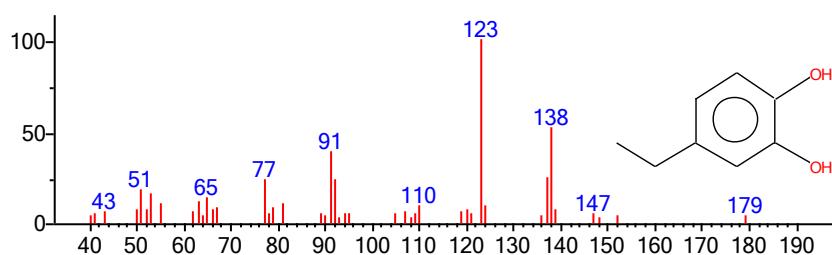
16. 3,4-Dimetoxifenol



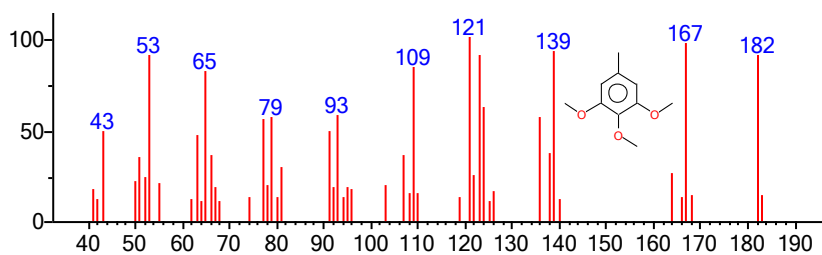
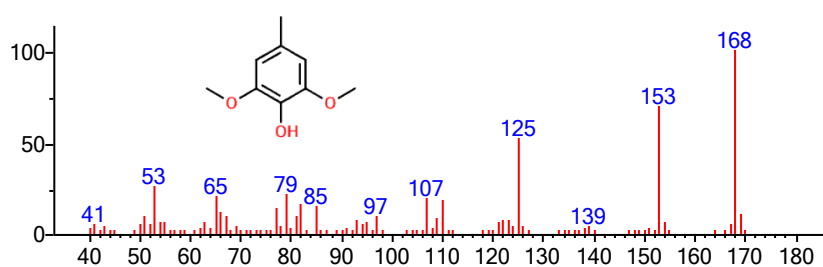
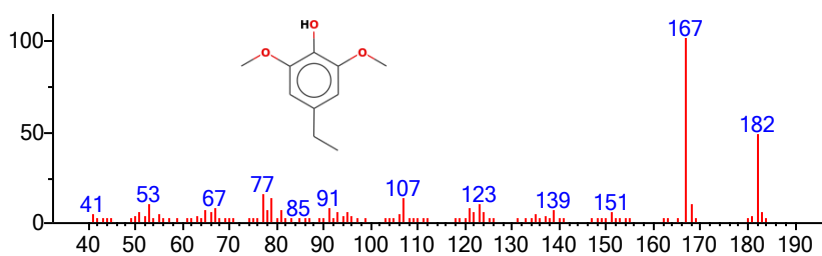
17. Álcool 2,5-Dimetoxibenzílico



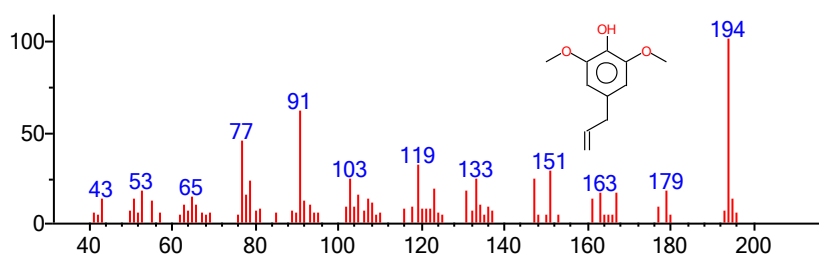
18. 4-Etilcatecol



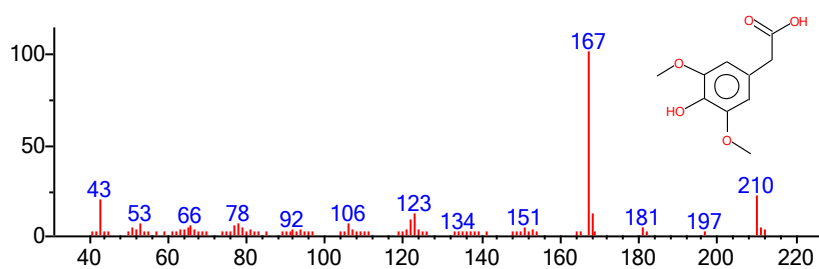
19. 1,2,3-Trimetoxi-5-metil-Benzeno

20. 4-Metil-2,6-dimetoxifenol (*p*-Metilsiringol)21. 4-Etil-2,6-dimetoxifenol (*p*-Etilsiringol)

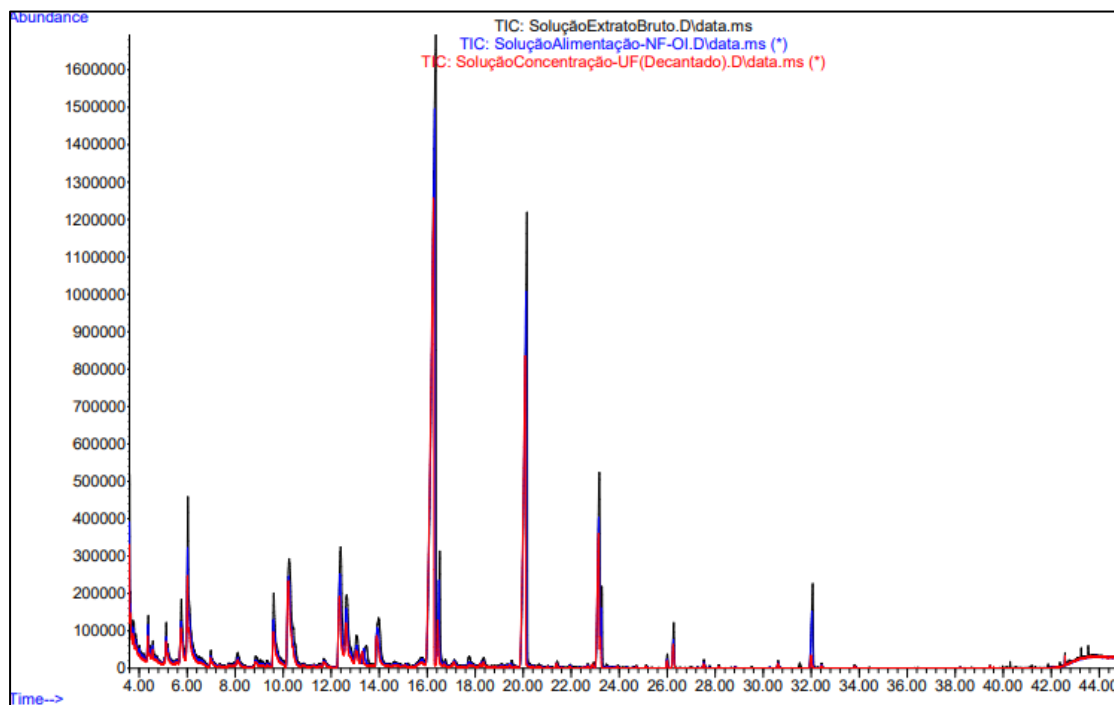
22. 2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)fenol (Metoxieugenol)



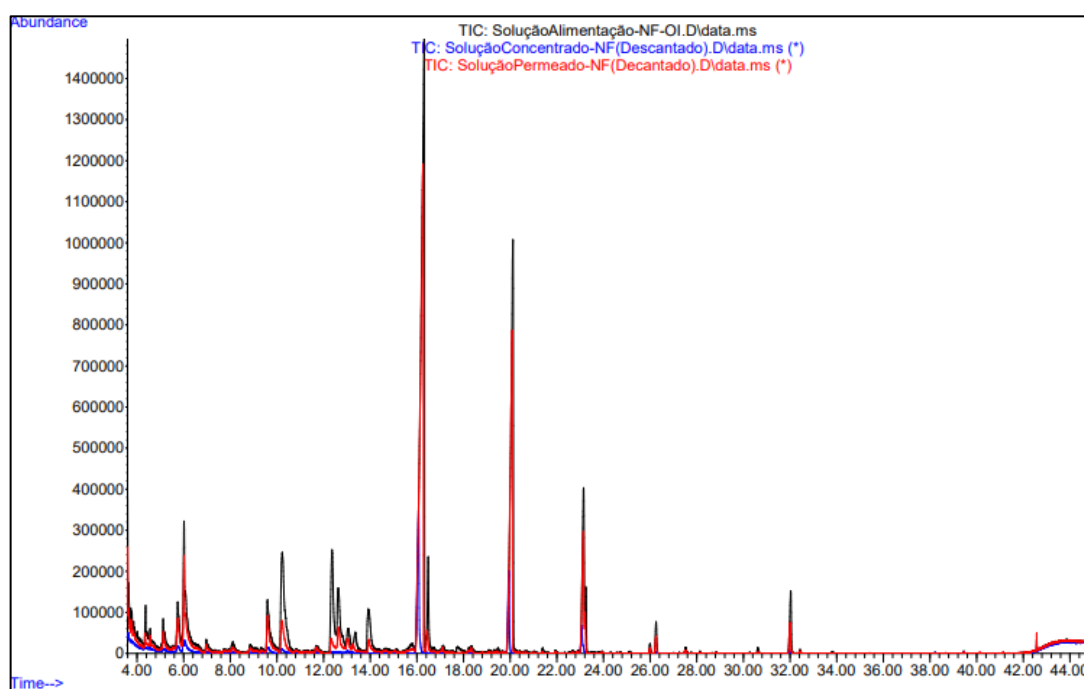
23. Ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilacético



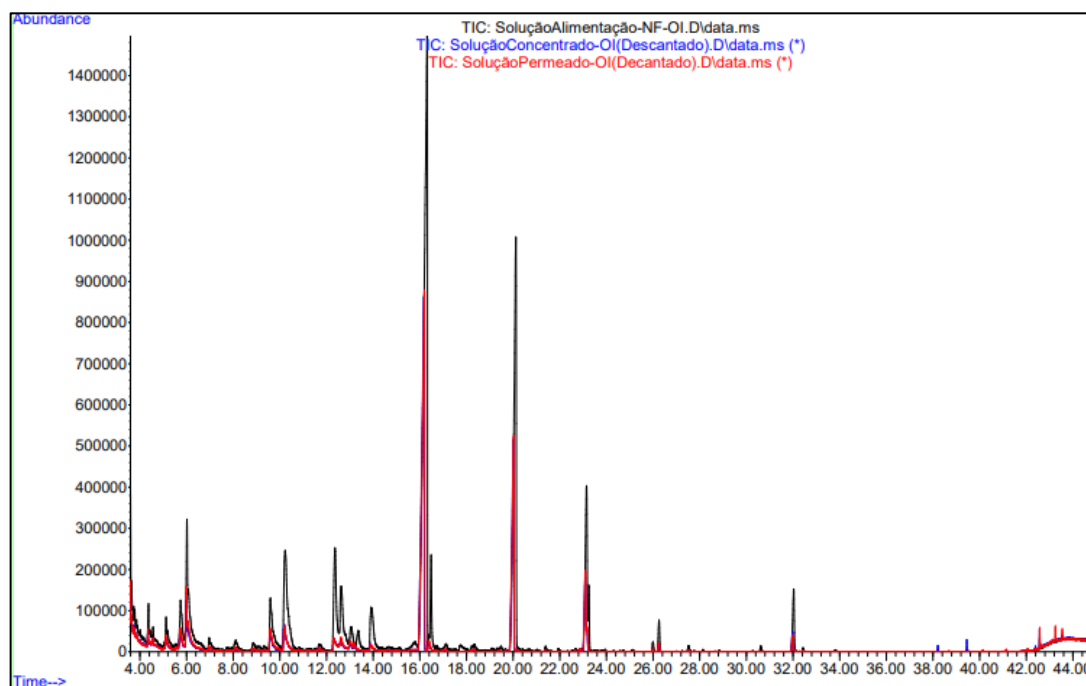
Anexo 2. Sobreposição dos cromatogramas da alimentação, concentrado e permeado da UF



Anexo 3. Sobreposição dos cromatogramas da alimentação, concentrado e permeado da NF



Anexo 4. Sobreposição dos cromatogramas da alimentação, concentrado e permeado da
OI



Anexo 5. Metodologias das análises físico-químicas

A) pH

Para essa análise, foi utilizado pHmetro mPA-210 - MS TecnoPON Instrumentação. Em primeiro lugar, deve-se realizar a calibração do pHmetro, com os seguintes passos:

1. Ligue o aparelho.
2. Deixe o equipamento ligado durante aproximadamente 30 minutos.
3. Lave os eletrodos com água destilada (retire o excesso com papel absorvente).
4. Coloque os eletrodos na primeira solução tampão (pH=7), e corrija o desvio lateral.
5. Selecione uma segunda solução tampão, cujo pH fique próximo (aproximadamente duas unidades) do pH da amostra.
6. Traga as temperaturas do tampão e da amostra para o mesmo valor da temperatura ambiente.
7. Remova os eletrodos do primeiro tampão e enxágue-os com água destilada e enxugue com papel absorvente.
8. Introduza os eletrodos na segunda solução tampão.
9. Retire os eletrodos do segundo tampão, enxágue-os com água destilada e enxugue com papel absorvente.
10. Coloque os eletrodos na amostra proceda a leitura de pH conforme estabelecido pelo fabricante (consultar o manual).

B) Turbidez

Para essa análise, foi utilizado o turbidímetro AP-2000 – PoliControl. Inicialmente foi realizado a calibração do instrumento, com os seguintes passos:

1. Ligar o aparelho.
2. Deixar o equipamento ligado durante aproximadamente 30 minutos.
3. Selecionar a faixa de leitura do padrão e das amostras no equipamento e selecionar calibrar.
4. Limpar a cubeta contendo a solução padrão com papel absorvente macio.
5. Posicionar corretamente e introduzir a cubeta do padrão na câmara e fechá-la com a tampa.
6. Ajustar o valor do padrão e gravar a calibração.
7. Após a calibração, proceder a leitura de turbidez da amostra conforme estabelecido pelo fabricante (consultar o manual).

C) Série de Sólidos

C.1) Determinação do teor de sólidos totais:

1. Aferir os cadinhos deixando-os em mufla a 900 ± 50 °C por 1 hora, seguida por esfriamento em dessecador.
2. Identificar os cadinhos e pesá-los em balança de precisão.
3. Transferir 10 mL de cada amostra nos cadinhos (realizar em triplicata)
4. Secar em estufa a 150 °C por 2 horas, seguida por esfriamento em dessecador.
5. Pesar novamente os cadinhos
6. Realizar o cálculo para sólidos totais

$$ST = \frac{\text{Peso cadinho com amostra} - \text{Peso cadinho sem amostra}}{\text{volume da amostra no cadinho}} \times 1000$$

C.2) Determinação do teor de sólidos dissolvidos:

1. Aferir os cadinhos deixando-os em mufla a 900 ± 50 °C por 1 hora, seguida por esfriamento em dessecador.
2. Identificar os cadinhos e pesá-los em balança de precisão.
3. Filtrar cerca de 15 mL da amostra em um filtro de seringa com retenção de partículas de 13 mm a 0,45 µm.
4. Transferir 10 mL de cada amostra nos cadinhos (realizar em triplicata)
5. Secar em estufa a 150 °C por 2 horas, seguida por esfriamento em dessecador.
6. Pesar novamente os cadinhos
7. Realizar o cálculo para sólidos dissolvidos

$$SD = \frac{\text{Peso cadinho com amostra} - \text{Peso cadinho sem amostra}}{\text{volume da amostra no cadinho}} \times 1000$$

D) Condutividade

Para essa análise, foi utilizado o condutivímetro SCHOTT- handylab LF1. Inicialmente foi realizado a calibração do instrumento, com os seguintes passos:

1. Ligar o aparelho.
2. Deixar o equipamento ligado durante aproximadamente 30 minutos.
3. Lavar a sonda de condutividade elétrica com água destilada e enxugar com papel absorvente macio.
4. Ajustar o aparelho com solução padrão de condutividade elétrica (1412 µS/cm a 25 °C ou 1278 µS/cm a 20 °C).
5. Lavar e enxugar novamente a sonda.

6. Proceder a leitura de condutividade elétrica da amostra conforme estabelecido pelo fabricante (consultar o manual).
7. Após a leitura da amostra, lavar o eletrodo e guardar conforme especificação do fabricante.