

A PIRÓLISE COMO TÉCNICA ANALÍTICA

Flaviano Oliveira Silvério e Luiz Cláudio Almeida Barbosa*

Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa - MG, Brasil

Dorila Piló-Veloso

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

Recebido em 16/4/07; aceito em 31/10/07; publicado na web em 7/8/08

PYROLYSIS AS AN ANALYTICAL TECHNIQUE. In this paper historical aspects of analytical pyrolysis, the equipment used, the fundamentals and the mechanisms of pyrolysis of different polymeric materials are discussed. The latest work on analytical pyrolysis applied to various types of synthetic and natural samples is reviewed. Current applications of this technique that are discussed include identification of microorganisms, analysis of trace compounds by forensic laboratories, investigation of food and agricultural products, study of the chemical composition of wood, authentication and conservation of artworks, and the study of environmental and geochemical samples.

Keywords: Py-GC-MS; degradation mechanism; polymeric materials.

INTRODUÇÃO

A palavra pirólise possui origem grega e significa “decomposição pelo calor”, ou seja, a degradação de um material por energia térmica. No entanto, pirólise analítica é uma técnica de caracterização de determinado material, na ausência de oxigênio, pelas reações de degradação químicas induzidas por energia térmica.¹ Esse processo resulta em um conjunto de pequenas espécies moleculares, as quais são relacionadas à composição da amostra original.^{1,2}

Essas pequenas moléculas são usadas para identificar qualitativamente a estrutura original de macromoléculas, por meio de padronização própria e adequada, e para fornecer informação quantitativa da sua composição.³

A pirólise qualitativa caracteriza-se por ser uma técnica em que constantemente se realizam comparações de pirogramas de referência (impressões digitais) com pirolisados de interesse.⁴ Nesse tipo de análise, a reprodutibilidade dos resultados é obtida quando os parâmetros que levam à formação desses pirolisados são minuciosamente controlados e otimizados para um sistema polimérico investigado, pois esses influenciam diretamente nos mecanismos de degradação térmica.⁵ Em amostras poliméricas, os mecanismos dessas fragmentações podem ocorrer via eliminação de pequenas moléculas, cisão de cadeia (despolimerização) ou clivagem aleatória.⁶

Como a degradação térmica de macromoléculas frequentemente produz misturas complexas de moléculas menores, é necessário o uso associado de outras técnicas, como a cromatografia em fase gasosa, para promover a separação das espécies produzidas.⁷ Quando essa associação ou acoplamento inclui também a espectrometria de massas, as espécies produzidas podem ser ainda identificadas (Figura 1).

Se a degradação resultar em reações secundárias indesejáveis resultando em sinais mais alargados,⁸ ou se ocorrer perdas de produtos de degradação durante a transferência do pirolisador para o sistema cromatográfico,⁹ a alternativa mais indicada é o acoplamento do pirolisador diretamente ao espectrômetro de massas, originando a técnica de análise conhecida pela sigla Pi-EM.¹⁰

Esta revisão foi motivada pela escassa literatura em português sobre esse tema. Assim, este artigo objetiva apresentar os fundamentos

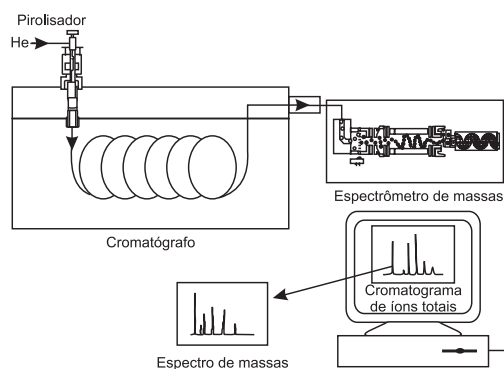


Figura 1. Sistema de Pi-CG-EM usando pirolisador de micro forno equipado com cromatógrafo a gás e espectrômetro de massas com quadrupolo

da pirólise como técnica analítica e investigativa, bem como discutir sobre análises qualitativa e quantitativa e sobre algumas limitações e diversos campos de aplicação da técnica.

ASPECTOS HISTÓRICOS DA PIRÓLISE ANALÍTICA

A pirólise como ferramenta analítica e seu desenvolvimento são detalhadamente relatados na literatura há vários anos.¹¹

Em 1948, foi publicado o primeiro trabalho da pirólise acoplada à espectrometria de massas *off-line* (Pi-EM) de polímeros.^{11,12} Bradt *et al.*¹³ realizaram, sob vácuo, a Pi-EM *on-line* de amostras de polímeros, obtendo informações sobre suas estruturas.

Posteriormente, Davison *et al.*¹⁴ também divulgaram trabalhos sobre pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa (Pi-CG) *off-line* de polímeros, demonstrando de maneira definitiva a eficiência desta técnica na caracterização de materiais poliméricos.

Com o desenvolvimento de sistemas “on-line” de Pi-CG, novas aplicações em análises de polímeros foram propostas simultaneamente por três grupos distintos de trabalhos: Lehrle e Rob,¹⁵ Radell e Strutz¹⁶ e Martin,¹⁷ ocorrendo, conseqüentemente, um aumento significativo do número de publicações nessa área.

Vallmin *et al.*¹⁸ publicaram a primeira descrição do sistema totalmente acoplado Pi-CG-EM, usando o pirolisador de Ponto de Curie acoplado

*e-mail: lcab@ufv.br

à cromatografia em fase gasosa e a um espectrômetro de massas.

Apesar do surgimento do detector de alta sensibilidade por ionização em chama (FID) e do acoplamento da CG à espectrometria de massas em 1965, somente em 1979, com o advento da coluna capilar de sílica fundida, observou-se um grande progresso no uso dessa técnica.^{19,20}

Com os avanços tecnológicos de novos pirolisadores e a precisão no controle das condições de operação, ficou mais fácil obter dados reprodutíveis nas análises por pirólise.²⁰ Assim, a padronização e compilação de dados em um banco, com várias amostras-padrão são importantes para comparação interlaboratorial de dados de pirólise analítica. Tsuge e Ohtani²¹ realizaram uma tentativa de padronizar um banco de dados com 135 espécies de polímeros típicos analisados usando-se Pi-CG. Em 1992, foi publicada a versão chinesa desse trabalho.²²

Um grande avanço na análise de moléculas de diferentes tipos foi alcançado desde que se estabeleceu o uso de uma técnica aplicada a volatilizar amostras de qualquer natureza acoplada a outras técnicas de separação e de identificação. De 1948 aos dias atuais, os acoplamentos de um sistema de degradação térmica (pirólise) a um espectrômetro de massas e a um cromatógrafo gasoso resultaram, respectivamente, nas técnicas conhecidas como pirólise acoplada à espectrometria de massas (Pi-EM) e pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa (Pi-CG). Da combinação dessas três técnicas, surgiu a pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG-EM). Amostras que não podem ser analisadas por CG-EM, em virtude da sua dificuldade de volatilização, podem ser facilmente estudadas por pirólise analítica.^{2,10}

Atualmente, a pirólise analítica é extensivamente utilizada, particularmente as técnicas Pi-EM, Pi-CG e Pi-CG-EM, em que a caracterização de amostras é feita com análises separativas dos pirolisados *on-line*.^{23,24} Assim, as aplicações representativas desse tipo de pirólise são encontradas em vários campos, como na química de polímeros, bioquímica, geoquímica, nas ciências da madeira, forense, de alimentos, ciência ambiental e conservação de energia; na toxicologia e nos estudos de amostras de origem extraterrestre etc.²⁴⁻²⁶

ASPECTOS QUÍMICOS DA PIRÓLISE

Em estudos de pirólise analítica, o processo é realizado sob vácuo ou atmosfera de gás inerte, como hélio ou nitrogênio, sendo as reações pirólíticas primárias importantes para análise ou determinação estrutural.²⁷

As espécies primárias formadas na pirólise são principalmente produtos de eliminação simples ou de radicais formados por clivagem homolítica de ligações químicas.^{25,28} Se os radicais saem da zona de aquecimento rapidamente, eles não têm tempo para reagir com o material não-pirolisado ou entre si, evitando reações secundárias indesejáveis.²⁹ Nessas condições, os resultados são mais reprodutíveis, o que é ideal para análises quantitativas.³⁰

Se o aquecimento for lento ou as amostras forem grandes, há a possibilidade de os materiais iniciais da pirólise (radicais) reagirem entre si ou com outros não-pirolisados, à medida que se difundirem fora do corpo da amostra.^{29,30}

Se os parâmetros do aquecimento (razão de aquecimento e temperaturas inicial e final) e o tamanho da amostra são controlados, pode-se esperar que os pirolisados complexos sejam semelhantes ao se compararem amostras de uma mesma substância, sendo essa a base para a pirólise analítica.^{21,30}

Tipos de reações de degradação térmica

Nos experimentos de degradação térmica de polímeros discutidos na literatura, destacam-se três tipos de reações de fragmentação: cisão aleatória de cadeia,^{31,32} cisão de cadeia lateral³³ e despolimerização ou *unzipping*.³⁴⁻³⁷

Em cisões aleatórias de cadeia, as ligações da “espinha dorsal” do polímero (parte do polímero que dá sustentação ou organização e que constitui sua estrutura central ou principal) são quebradas, produzindo pequenos fragmentos. As poliolefinas são bons exemplos de materiais que se comportam desta maneira. O polietileno, por exemplo, quando é suficientemente aquecido, produz principalmente hidrocarbonetos com diferentes números de átomos de carbono²⁵ (Figura 2).

Na cisão de cadeia, o hidrocarboneto polimérico é transformado em radicais terminais, que podem ser estabilizados pela abstração de um hidrogênio de uma molécula vizinha, formando assim um novo radical que também pode ser estabilizado de diversas maneiras. A cisão beta é o principal mecanismo de estabilização.²⁵

Este processo acontece de modo contínuo, resultando em hidrocarbonetos saturados e insaturados, com uma ou duas ligações duplas (em cada extremidade).²⁵ O pirograma de uma poliolefina é muito característico, pois se apresenta como sucessivos tripletos representando um dieno, alqueno e alcano, os quais eluem nesta ordem (expansão da Figura 2). A próxima seqüência de três picos contém um carbono a mais, como mostrado na Figura 2.

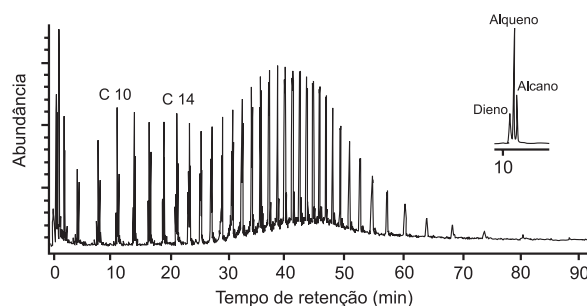


Figura 2. Pirograma do polietileno obtido a 750 °C⁴⁰

A cisão de grupos laterais ocorre quando as ligações dos substituintes ligados à cadeia polimérica são mais fracas que as da “espinha dorsal” do polímero. Assim, os grupos laterais são separados, levando a alterações na cadeia principal. Esta, como consequência, poderá ser rompida em temperaturas elevadas. A pirólise do poli(cloreto de vinila) é um bom exemplo em que esse tipo de degradação acontece. Nesse caso, ocorre a eliminação de ácido clorídrico (grupo lateral), acompanhada da clivagem da cadeia carbônica, com formação de compostos aromáticos^{37,38} (Figura 3).

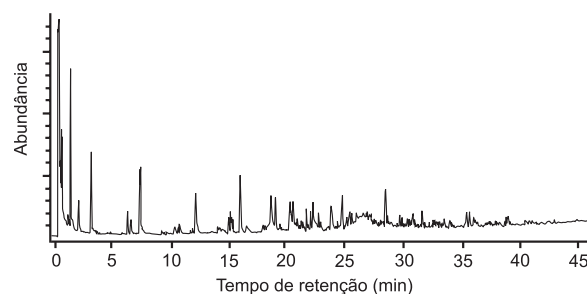


Figura 3. Pirograma do poli(cloreto de vinila) a 610 °C⁴⁰

A despolimerização (*unzipping*) constitui um terceiro tipo de processo pelo qual o polímero se transforma quase integralmente em monômeros. Em temperatura abaixo de 550 °C, não ocorre nenhuma fragmentação do poli(tetrafluoreteno) (Teflon). Entretanto, quando aquecido entre 600 e 700 °C, o poli(tetrafluoreteno) se degrada produzindo apenas o monômero tetrafluoreteno.³⁹ O pirograma do teflon obtido a 600 °C é apresentado na Figura 4. Já acima de 700 °C ocorre fragmentação, resultando na formação de apenas um produto, sendo este identificado por espectrometria de massas como 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno.⁴⁰

Resultados semelhantes foram obtidos por Bhadury *et al.*³⁹ que estudaram a influência da temperatura sobre a degradação do poli(tetrafluoreto), sendo seus resultados apresentados de forma resumida na Figura 5.

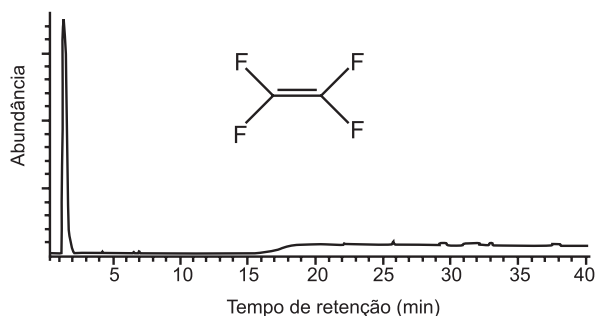


Figura 4. Pirograma do poli(tetrafluoreto) a 600 °C⁴⁰

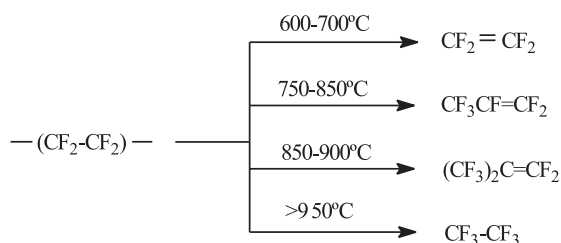


Figura 5. Produtos de pirólise do poli(tetrafluoreto) em diferentes temperaturas⁴⁰

Como citado anteriormente, durante a pirólise as moléculas podem reagir das seguintes maneiras: fragmentando-se de forma aleatória (cisão de cadeia), formando monômeros, dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros; de forma única, produzindo apenas monômeros (despolimerização); ou por meio da eliminação de grupos ligados à cadeia principal. A seguir, será apresentado um exemplo do mecanismo dessas reações (Figura 6).

Proposta mecanística de formação de tetrâmeros via estereo-isomerização

A análise dos tetrâmeros provenientes da pirólise de polímeros é muito útil na caracterização das suas propriedades físicas, como é o caso da taticidade, que se refere à organização espacial dos monômeros em uma cadeia polimérica. De acordo com a orientação dos monômeros, os polímeros podem ser classificados em atáctico, isotático, táctico e sindiotático. Cada um desses polímeros apresenta pirograma característico de acordo com sua taticidade, o que pode ser observado principalmente na região dos tetrâmeros. O mecanismo de formação dessas espécies foi estudado por vários autores,⁴¹⁻⁴³ que explicaram a estereoisomerização dos produtos de degradação durante a pirólise do poliestireno isotático (Figura 6).

Pode-se observar (Figura 6) que, inicialmente, ocorre cisão aleatória com formação de macrorradicais primários e secundários, que se decompõem em monômeros. Alguns dímeros e trímeros também são formados por meio de rearranjos envolvendo transferência 1,5 de hidrogênio, seguida de cisão-β. Já na formação de tetrâmeros, ocorre adicionalmente uma segunda transferência 1,3 de hidrogênio, seguida pela cisão-β.⁴⁴

No exemplo mostrado na Figura 6, o quinto carbono do macrorradical II é um centro tetraédrico, que se transforma em trigonal plano (o carbono reibridiza para sp²), após a transferência radicalar 1,5. Assim, quando esse carbono sp² é novamente reibridizado para sp³, por intermédio do rearranjo radicalar 1,3, são formadas quantidades iguais dos dois tetrâmeros (r – isômero racêmico e m – isômero

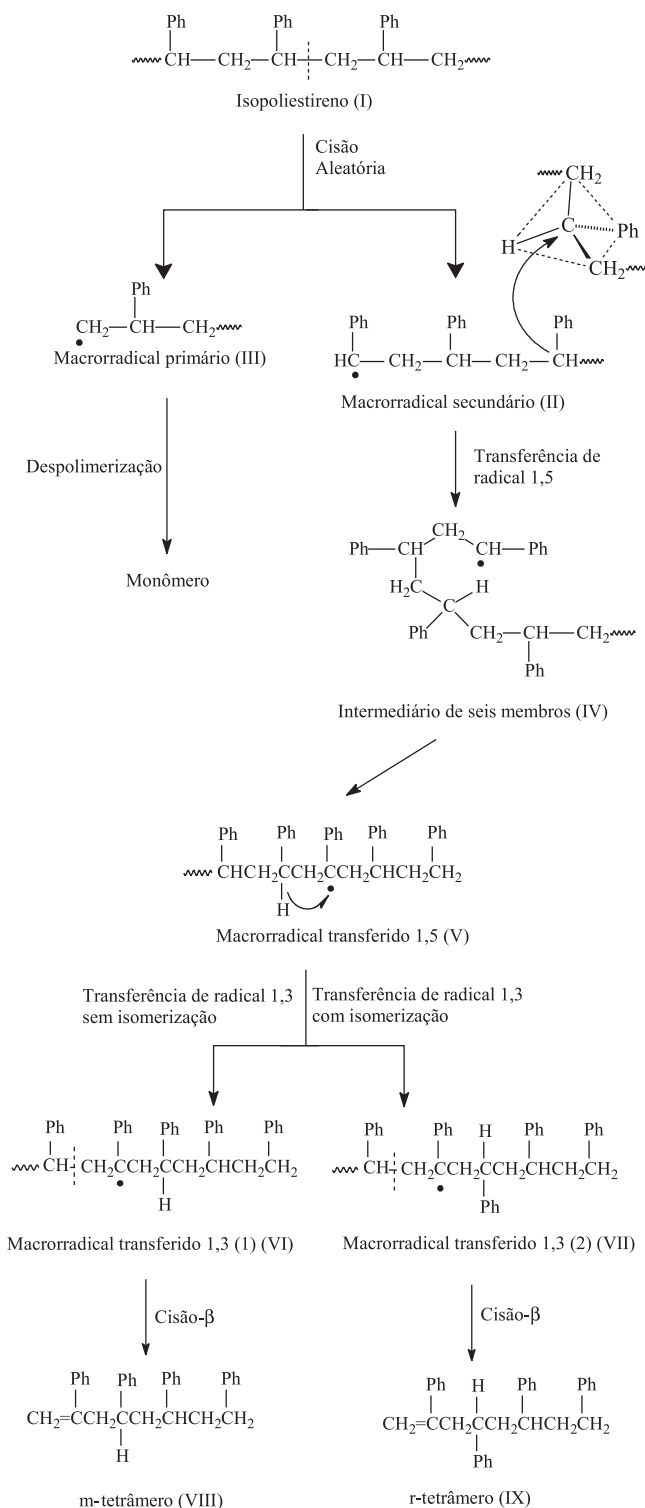


Figura 6. Mecanismo de formação de tetrâmeros por estereoisomerização, por meio de reações de transferência radicalar durante a pirólise do poliestireno

meso).⁴⁴ Além disso, o mecanismo de transferência de radical, que envolve estereorregularidade seguida pela cisão simples e terminação, mantém a taticidade original.

PIROLISADORES

O instrumento para o desenvolvimento da pirólise é denominado pirolisador, sendo comercialmente classificado como de modo contí-

nuo e pulsado. O primeiro inclui os de fornos ou microfornos (Figura 7a), e são pré-aquecidos na temperatura da pirólise final, antes da introdução da amostra.^{7,8,45} Já os de modo pulsado incluem sistema usando filamento resistivamente aquecido, ou metal ferromagnético indutivamente aquecido com radiofrequência (Figura 7b). O último é chamado de pirolisador de Ponto de Curie (PC). Há ainda outro tipo de pirolisador, não rotineiramente usado para pirólise de polímeros, que é o de sistema de pirólise a laser.⁴⁵

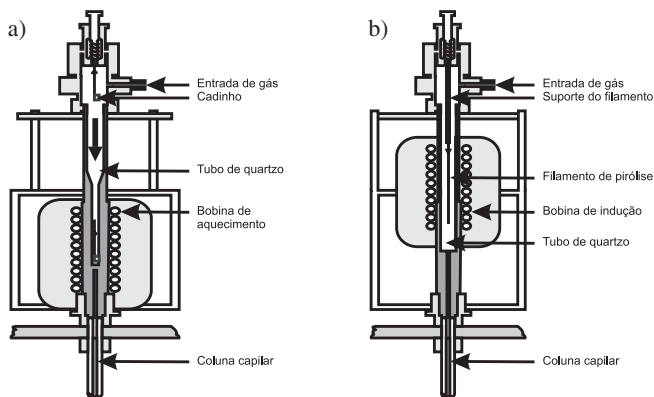


Figura 7. (a) Pirolisador de microforno e (b) Pirolisador de Ponto de Curie

Pirolisador de microforno

O pirolisador de microforno (Figura 7a) caracteriza-se por ser aquecido previamente, sem a presença da amostra, na temperatura desejada. Em seguida, o cadinho contendo a amostra a ser pirolisada é lançado no reator (tubo de quartzo). A quantidade de amostra deve ser extremamente pequena, geralmente menor que 0,1 mg, para facilitar o seu aquecimento. Anderson e Ericson⁴⁶ discutem os efeitos do tamanho das partículas da amostra na reprodutibilidade dos resultados da pirólise, e Wampler e Levy³⁰ relatam, além dos efeitos do tamanho das partículas das amostras, a influência da sua geometria, a contaminação e outras variáveis na reprodutibilidade dos dados de pirólise.

Pirolisador de Ponto de Curie (PC)

No pirolisador PC (Figura 7b), a amostra é depositada na superfície do filamento com o Ponto de Curie adequado. Em seguida, o metal é aquecido.^{45,47}

Quando se empregam pirolisadores PC, é necessário escolher filamento metálico adequado para cada tipo de amostra.⁴⁷ Uma limitação dessa técnica é a mudança nas características térmicas do filamento em razão do excesso de uso ou da utilização de alguns reagentes, que podem danificar a qualidade das pirólises subsequentes. Por exemplo, ocorre deterioração do filamento de platina por ataque ácido, normalmente ácido clorídrico, a partir da pirólise do polímero do cloreto de vinila.²

Em pirolisadores PC, a reprodutibilidade dos fragmentos característicos de polímeros, chamados de produtos da pirólise, é afetada principalmente pela limpeza de partes do sistema. Para uma pirólise de qualidade, a presença de contaminantes pode resultar em efeitos adversos e alterar drasticamente o tipo e a quantidade dos seus produtos.⁹

Para minimizar esse problema, os filamentos podem ser aquecidos na presença de ar a 1.000 °C, para remoção de resíduos orgânicos. Durante a limpeza do fio de Ponto de Curie ou dos filamentos em chama, pode ocorrer a formação de óxidos metálicos, que afetarão

resultados de pirólises subsequentes. Para os sistemas de Ponto de Curie, a posição do fio na bobina de indução também afeta a natureza e a quantidade de produtos de pirólises.²⁷

COMO SE OBTÉM INFORMAÇÃO ANALÍTICA

Informação qualitativa

Na Figura 8 apresenta-se um fluxograma geral ilustrando as etapas de uma análise envolvendo a pirólise como técnica analítica.

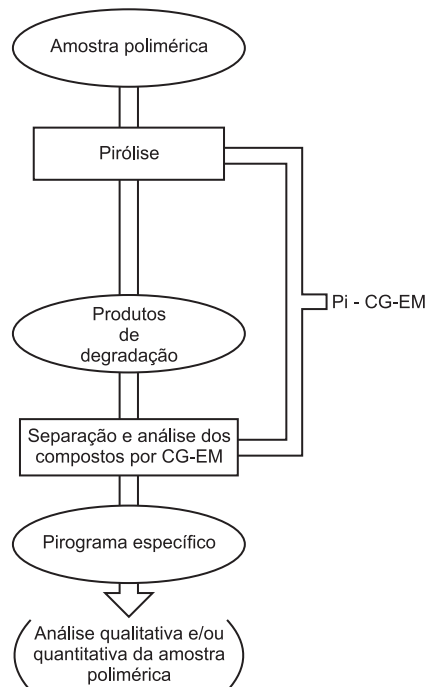


Figura 8. Fluxograma da análise por Pi-CG-EM de amostras poliméricas

Para cada tipo de material polimérico, em dada temperatura obtém-se um pirograma característico.^{24,25,29} A identificação qualitativa é realizada por comparação com pirogramas de polímeros-padrão, ambos nas mesmas condições de análise.^{21,48} Essa identificação pode ser confirmada por espectrometria de massas ou por dados da literatura.⁴⁹

Na Tabela 1 são apresentados exemplos de produtos de degradação de vários polímeros sintéticos comumente encontrados em produtos comerciais. Como se observa nessa tabela, os produtos principais gerados em cada caso são característicos de cada material polimérico.

Informação quantitativa

A abordagem quantitativa em pirólise analítica é mais comum em trabalhos com polímeros, como pode ser observado naquele realizado por Lee *et al.*,⁵⁰ ao estudarem misturas ternárias contendo a borracha natural (N), borracha estireno-butadieno (E) e borracha butadieno (B). O estudo comparou o uso da Pi-CG-EM com outras técnicas de análise como análise termogravimétrica (ATG), calorimetria de varredura diferencial (CVD) e espectroscopia no infravermelho (IV). A técnica Pi-CG-EM mostrou-se mais eficiente que a espectroscopia no infravermelho e a análise termogravimétrica, pois apresentou resultados mais próximos aos esperados, como pode ser verificado na Tabela 2. Já a CVD não permitiu a quantificação de todas as misturas, devido a comportamentos térmicos semelhantes.

Tabela 1. Reações e produtos característicos da pirólise dos principais polímeros sintéticos

Polímero	Principais produtos da pirólise
Poliisopreno ^a	Isopreno, dipenteno
Polibutadieno ^a	Buta-1,3-dieno, 4-vinilcicloexeno
Borrachas com grupo butila ^a	Isobutileno
Borrachas com grupo nitrila ^a	Buta-1,3-dieno, acrilonitrila
Poliestireno ^a	Estireno, oligômeros
Poliacrilato ^a	Monômero do acrilato
Policloropreno ^a	Cloropreno
Estireno-butadieno ^a	Estireno, buta-1,3-dieno, 4-vinilcicloexeno
Poliuretanos ^c	Diisocianato, mono-álcoois, dióis, compostos cíclicos
Polietileno ^c	Séries homólogas de dienos, alquenos e alcanos
Poli(acetato de vinila) ^b	Ácido acético
Poli(cloreto de vinila) ^b	HCl, benzeno
Poliâmida (Náilon 6) ^b	ϵ -caprolactama
Poli(metacrilato de metila) ^a	Metacrilato de metila
Poli(tetrafluoreteno) ^a	Tetrafluoreteno

Reações de degradação: ^a despolimerização; ^b eliminação; ^c clivagem aleatória.

Tabela 2. Comparação dos resultados obtidos por IV, ATG e Pi-CG-EM na determinação da composição de misturas ternárias de borracha natural (N), borracha estireno-butadieno (E) e borracha butadieno (B). Adaptada da ref. 50

Amostra	Valor encontrado		
	IV	ATG	Pi-CG-EM
N50E25B25	38/22/40	18/55/26	46/32/22
N25E50B25	22/40/38	13/63/24	27/49/24
N25E25B50	22/22/55	5/80/15	22/28/50

Schmidt *et al.*⁵¹ realizaram estudos sobre quimiotaxonomia de microorganismos por meio de pirólise analítica, avaliando a influência de vários parâmetros (pressão, temperatura e tempo de pirólise) nas áreas dos picos referentes aos compostos oriundos da pirólise dos microorganismos (*Escherichia coli*, *Micrococcus luteus* e *Bacillus megaterium*). A metodologia empregada mostrou-se alternativa na contagem de bactérias. Os pirogramas obtidos para os três tipos de bactérias estudados foram analisados, encontrando-se sinais característicos (biomarcadores) de tipos diferentes de bactérias, como o ácido tetradecanóico, tridecan-2-ona e dodecanal, que são compostos usados para distinguir bactéria gram-negativa (*E. coli*) de outras bactérias gram-positivas, como *M. luteus* e *B. megaterium*.⁵²

Alves *et al.*⁵³ aplicaram a pirólise analítica para determinar o conteúdo de lignina em madeira de duas espécies de pinho Marítimo (*Pinus pinaster* e *Picea abies*). Os resultados obtidos com a pirólise analítica foram compatíveis com os teores de lignina Klason determinados pelo método (TAPPI T 222 OM-88), que é largamente utilizado como padrão para esse tipo de análise.⁵⁴

APLICAÇÕES

Amostras biológicas

A pirólise analítica tem sido aplicada em estudos de materiais biológicos há vários anos, conforme descrito por Gutteridge e Norris.⁹ Abbey *et al.*⁵⁵ distinguiram tipos de *Klebsiella pneumoniae* por meio de pirogramas

característicos. Além de eficiente e segura, a metodologia empregada mostrou-se mais rápida que as técnicas tradicionais na classificação de vários tipos desses microorganismos. Smith *et al.*⁵⁶ encontraram um marcador químico para discernir o estreptococo do grupo A daquele do grupo B, concluindo que o composto presente no grupo A e ausente no grupo B era derivado do carboidrato glucitol.

Outros trabalhos com vários tipos de amostras biológicas têm sido feitos envolvendo enzimas,⁵⁷ esteróides,⁵⁸ bactérias^{51,59} e fungos.⁶⁰ Destaca-se o estudo realizado por Tan *et al.*⁶¹ aplicando pirólise analítica na identificação de pacientes com leucemia. Nesse trabalho, células mononucleares e plasma da medula óssea de 65 pessoas foram estudados. Entre essas, havia 30 indivíduos com leucemia, 12 com doenças hematológicas, 4 com mieloma múltiplo, 1 com histiocitose maligna e 18 saudáveis, os quais foram analisados por experimentos de Pi-CG de alta resolução.

Os pirogramas das células leucêmicas apresentaram diferenças significativas em relação aos de células com outras doenças hematológicas e de células saudáveis. Observou-se que quanto maior a intensidade do pico em 3,7 min, maior a incidência de doença. Os pirogramas das células de pessoas saudáveis não apresentam esse pico. Já aqueles de células de uma pessoa com leucemia têm o sinal (em 3,7 min) mais acentuado que aqueles das células de uma pessoa em tratamento. As células de pessoas com outras doenças hematológicas apresentam pirogramas com esse sinal em menor intensidade. Apesar de ter sido realizado como projeto-piloto, o trabalho ainda avaliou subtipos de células leucêmicas em vários estágios da doença. Essa técnica mostrou-se extremamente simples, se comparada a outras já utilizadas, e muito eficiente como método de diagnóstico de células leucêmicas. Outros picos com tempo de retenção em 9,7, 10,5 e 11,7 min também se mostraram importantes no diagnóstico dos pacientes. Segundo os autores, esses picos são provavelmente relativos a fragmentos de RNA e DNA das células leucêmicas mononucleares.⁶¹

Materiais poliméricos sintéticos

Ohtani *et al.*⁶² obtiveram informações microestruturais sobre poliolefinas e, posteriormente, Wang e Smith⁶³ desenvolveram um método para determinar a composição e microestrutura de polietilenos clorados com porcentagens de cloro que variam de 25 a 48% em massa. A composição foi determinada pela análise dos picos referentes aos compostos hex-1-eno, cicloexeno, cicloexa-1,3-dieno e benzeno formados durante a pirólise. Os resultados encontrados foram similares aos obtidos por estudos de ressonância magnética nuclear.

Borrachas sintéticas ou naturais representam uma importante classe de materiais utilizados em trabalhos da pirólise.⁶⁴ Phair e Wampler⁶⁵ publicaram uma revisão de Pi-CG-EM com resultados de pirólise de ampla variedade de borrachas e outros materiais contendo borrachas, incluindo poliisopreno, polibutadieno, copolímeros do estireno, butadieno e polidimetilsiloxano. Na revisão de Wampler,²⁹ pode-se observar a ilustração do pirograma de amostras de borrachas pirolisadas a 610 °C, produzindo principalmente monômeros de estireno e isopreno. Vale ressaltar que em análises desses tipos de borrachas também foi detectada a presença de dímeros dessas substâncias.

Estereorregularidade de polímeros

O poliestireno é um dos polímeros mais utilizados pelas indústrias, por ser transparente e de fácil manuseio, ter alta resistência à insolação, além de outras propriedades. Ele pode ser classificado como isotático, sindiotático e atático, dependendo da sua estereorregularidade. A taticidade é fator que influencia muito nas propriedades do polímero, como a alta estereorregularidade do poliestireno sindiotático, que reflete a expressiva resistência ao calor e à tensão, em relação às outras categorias. Normalmente, a taticidade de um polímero é estudada por experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN).⁶⁶ Porém, essa técnica requer

grande quantidade de amostra, além da realização do experimento demandar muito tempo (usualmente mais de 8 h). Dessa forma, métodos analíticos mais rápidos e sensíveis para a determinação da taticidade de polímeros são de grande interesse para indústrias de polímeros para fins de controle de qualidade. A pirólise analítica tem-se mostrado muito eficiente nesses quesitos, pois necessita de microgramas da amostra para as análises e, em geral, os experimentos não ultrapassam 100 min. A sua caracterização é realizada por meio de estruturas de diastereoisômeros, como os tetrâmeros e pentâmeros formados durante a pirólise.⁴⁴

Na Figura 9, observa-se que os principais produtos da pirólise são o monômero (80%) do estireno (com aproximadamente 80% de todas as áreas dos picos), os dímeros (6%) e os trímeros (5%). Embora na estrutura do trímero exista um átomo de carbono assimétrico, a identificação desse composto não fornece qualquer informação sobre a taticidade do polímero. As áreas dos picos relativos aos diastereoisômeros identificados foram interpretadas em termos de estereorregularidade das amostras de poliestireno, por comparação com os resultados obtidos por RMN de ¹³C. Como os diastereoisômeros só são observados em estruturas com mais de dois carbonos assimétricos, os tetrâmeros são as menores estruturas possíveis de serem analisadas. Dessa forma, com aumento da intensidade dos sinais, é possível observá-los na sua região com tempo de retenção de 80 a 85 min. Na Figura 10, estão evidenciadas a expansão dessa região e as diferentes formas de sinais com a mudança de taticidade. Os quatro picos característicos (A, A', B, B') dos pirogramas refletem diferenças de taticidade das amostras.⁴⁴

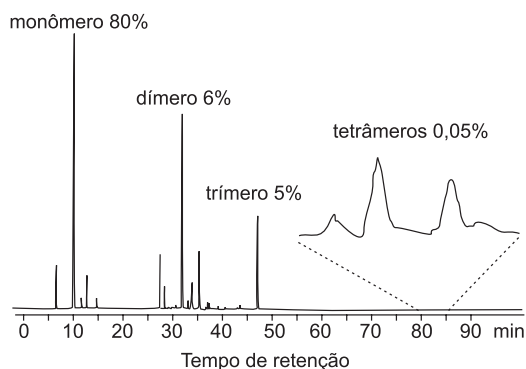


Figura 9. Pirograma de poliestireno atático a 600 °C⁴⁰

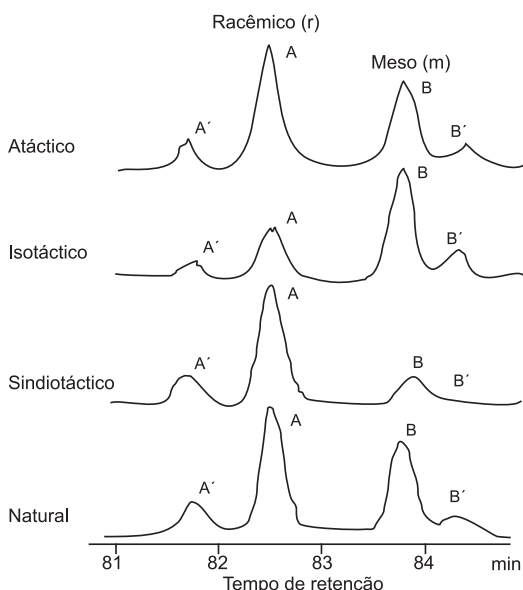


Figura 10. Pirograma parcial de várias amostras de poliestireno na região de picos de tetrâmeros⁴⁰

Na Tabela 3, é apresentada a média dos dados de taticidade para as várias amostras de poliestireno, obtida a partir das áreas relativas dos tetrâmeros em pirogramas e por RMN de ¹³C.

Tabela 3. Comparação da média de taticidade do poliestireno determinada por Pi-CG-EM e por RMN de ¹³C. Adaptada da ref. 44

Amostra de poliestireno	Pi-CG-EM		RMN de ¹³ C	
	r* (%)	m* (%)	r* (%)	m* (%)
Atático	57,6	42,4	67,5	32,5
Isotático	31,0	69,0	0,0	0,0
Sindiotático	84,9	15,1	98,0	2,0
Natural	57,3	42,7	66,5	33,5

*Diastereoisômeros: *racêmicos* (r) e *meso* (m).

Embora os resultados obtidos por Pi-CG não sejam numericamente semelhantes aos obtidos por RMN de ¹³C (Tabela 3), uma tendência entre eles pode ser observada, pois as porcentagens encontradas para o diastereoisômeros (r) por Pi-CG foram sempre menores que as obtidas por RMN de ¹³C. Já com os diastereoisômeros (m) foi observado o oposto. Esta relação não foi verificada no caso do poliestireno isotático em que as porcentagens encontradas para as duas técnicas foram muito diferentes.

Esta diferença entre os dados obtidos pelos dois métodos é atribuída principalmente à estereoisomerização na formação de tetrâmeros por meio da transferência radicalar. Entretanto, uma curva de calibração pode ser preparada pelo uso de amostras-padrão, em que a taticidade é bem definida. Assim, amostras de polímeros de taticidade desconhecida podem ser analisadas em termos de sua estereorregularidade. Essa metodologia é também aplicada a outros polímeros.^{67,68}

Amostras geoquímicas

As amostras geoquímicas são matrizes de difícil análise pelos métodos analíticos tradicionais, devido à estrutura polimérica complexa.²⁷ Neste cenário, a pirólise analítica constitui-se um método simples e rápido de se obter informações estruturais da matriz polimérica.^{27,69} Destaca-se o trabalho de Seeley *et al.*,⁷⁰ que descreveram um sistema analítico empregando Pi-CG com detecção de emissão atômica para analisar sedimentos e carvão, observando especificamente carbono, enxofre, nitrogênio, oxigênio, arsênio, selênio e fósforo. Os dados obtidos por esses autores foram utilizados na avaliação do estágio evolucionário das amostras. Empregando uma técnica similar, Stankiewicz *et al.*⁷¹ estudaram as cutículas de fósseis de invertebrados. Os resultados obtidos permitiram separar em duas classes distintas: as que produzem compostos aromáticos e as que produzem substâncias alifáticas.

Outra aplicação da técnica Pi-CG corresponde à análise de constituintes insolúveis encontrados em fontes de combustíveis, denominados querógenos.⁷²⁻⁷⁵ Devido à dificuldade de solubilização, esse tipo de amostra é de difícil estudo pelas técnicas usuais de análise.^{76,77} No desenvolvimento da técnica, foi usado o padrão interno polimérico descrito por Senftle *et al.*,⁷⁸ e, nos pirogramas dos querógenos avaliados foi observada uma ampla distribuição de hidrocarbonetos de cadeia longa.^{73,79} Recentemente, Fabbri e Vassura⁸⁰ investigaram os níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) liberados a partir de pirólise analítica *off-line* de matéria orgânica, como pneu, madeira e carvão. Neste trabalho, o pirólizador de filamento resistivamente aquecido foi adaptado a um cartucho contendo um adsorvente. Os compostos recolhidos pelo adsorvente foram extraídos com diclorometano e analisados por CG-EM. Os melhores resultados para as figuras de mérito (precisão, repetibilidade, limite de quantificação e

linearidade) foram encontrados para HPA com massa molar menor que 202 Da. Embora mais lenta, a pirólise *off-line* elimina perdas de massa provocada pela interface da configuração *on-line*.

Trabalhos envolvendo amostras de carvão têm detectado compostos de enxofre a partir da pirólise dessas amostras. O experimento adotou a técnica Pi-CG com detecção simultânea por ionização em chama (FID) e detecção fotométrica.⁸¹ Empregando a mesma técnica, Bonfanti *et al.*⁸² estudaram a composição química de carvões de diferentes origens geográficas e sugeriram uma classificação baseada nas análises da componente principal e hierárquica. Nesse trabalho, o pirolisador foi acoplado a um cromatógrafo a gás com detectores seletivos a nitrogênio e fósforo (NPD) e detector por ionização em chama (FID). Murae⁸³ estudou amostras de materiais de origem extraterrestre (meteoritos) por pirólise analítica, encontrando compostos aromáticos policíclicos (com até quatro anéis aromáticos). O naftaleno foi o principal constituinte detectado em todas as amostras.

Alimentos e produtos relacionados à agricultura

Na agricultura, destacam-se os estudos envolvendo a química do solo, como o estudo realizado por Ceccanti *et al.*,⁸⁴ que permitiu classificar diferentes tipos de solos com base em sinais específicos (furfural, fenóis e benzeno) nos pirogramas. Análise de materiais poliméricos, como taninos, lignina,^{85,86} carboidratos presente em foragens⁸⁷ e amostras de híbridos de milho foram estudados por Galletti *et al.*⁸⁸ O trabalho resultou no estudo da composição química desses híbridos, o que possibilitou encontrar quatro produtos de pirólise representativos (2-furaldeído, fenol, guaiacol e 2,6-dimetoxifenol), denominados marcadores, que permitiram diferenciar as amostras estudadas.

Hashimoto *et al.*⁸⁹ usaram a pirólise analítica para diferenciar espécies de ervas, observando em ambas o óleo desorvido termicamente e os produtos da pirólise resultantes, a partir de partes não-voláteis. Utilizando procedimento similar, Fortes e Baugh⁹⁰ estudaram o óleo do fruto da Macaúba avaliando a influência da temperatura e do tempo de pirólise no comportamento dos produtos de pirólise. Os principais compostos identificados foram hidrocarbonetos (dieno, alqueno e alceno), aldeídos e ácidos carboxílicos. Este estudo mostrou que o aumento da temperatura (de 700 para 800 °C) favoreceu a diminuição da quantidade detectada destes compostos. Da mesma forma, à medida que o tempo de pirólise mudou de 5 para 30 s, observou-se a presença de compostos originários de reações secundárias. Amostras de leite também foram estudadas e agrupadas conforme o teor de proteínas, utilizando Pi-CG e análise multivariada.⁹¹ Empregando metodologia similar, Guillou *et al.*⁹² estudaram amostras de manteiga de cacau, leite, vinagre, vinho e queijos.

Amostras ambientais

Os trabalhos analíticos envolvendo amostras ambientais concentram-se principalmente na determinação de substâncias voláteis em amostras de águas e solo. Entretanto, estudos relacionados a espécies não-voláteis, presentes nestas matrizes, também têm sido realizados por pirólise analítica.⁹³⁻⁹⁷ Destaca-se o trabalho desenvolvido por Chetetz *et al.*,⁹⁸ que investigaram a estrutura de ácidos húmicos, resultando na identificação de vários fragmentos de ligninas, ésteres de ácidos graxos, compostos nitrogenados e ésteres de ácidos dicarboxílicos. Os autores compararam as informações com os resultados obtidos por RMN de ¹³C no estado sólido (CP-MAS), que é um experimento que demanda um tempo de análise relativamente maior e, além disso, as informações estruturais fornecidas por essa técnica são limitadas. Verificou-se que a Pi-CG-EM permitiu estudar com mais detalhes as estruturas de ácidos húmicos.

Obras de arte

A análise da composição química de pigmentos, colas, vernizes e tintas são os principais alvos da pirólise analítica em amostras de materiais artísticos.⁹⁹⁻¹⁰⁴ Destacam-se os trabalhos de Chiavari *et al.*¹⁰⁵ e Chiavari *et al.*¹⁰⁶ que estudaram oito tipos de resinas naturais (sandá-raca, Manila copal, colofônio, terebentina de Veneza, terebentina de Strasbourg, dammar, mastic e verniz) utilizando hexametildissilazano (HMDS) como agente derivatizante. A análise dos produtos de pirólise derivatizados revelou compostos característicos de cada tipo de resina, denominados de marcadores. Por exemplo, o ácido sandaracopimárico foi o principal constituinte da resina sandá-raca; já os ácidos pimáricos e abiéticos foram compostos típicos de resinas Pinaceae.

Objetos de âmbar foram estudados no intuito de diferenciar âmbar báltico e não-báltico, por meio da pirólise analítica acoplada à análise da componente principal. Os resultados revelaram que somente o âmbar báltico contém ácido succínico, detectado no pirograma como anidrido succínico.¹⁰⁷

Recentemente, Piccirillo *et al.*¹⁰⁸ usaram óleos secativos (utilizados em tintas e vernizes) para comparar três metodologias de derivatização, sendo uma *off-line* (trimetilsilildiazometano) e duas *on-line* (hidróxido de tetrametilamônio - HTMA e hidróxido m-(trifluorometilfenil)trimetilamônio - HTFTMT). Os resultados mostraram que o método *on-line* apresenta expressiva vantagem, pois não induz à ocorrência de perdas durante a análise. Dentre os agentes derivatizantes, o HTMA apresentou-se mais vantajoso, pois promoveu uma metilação mais eficaz e permitiu a análise de pequenas quantidades de amostra. O método *off-line* apresentou a desvantagem de necessitar de quantidades maiores de amostras, pois pode ocorrer perda destas.

Ciência forense

Em estudos forenses, a pirólise analítica é comumente usada na investigação de fragmentos de pinturas automotivas recolhidos em locais de acidentes. Nesse sentido, Wampler *et al.*¹⁰⁹ analisaram pinturas de automóveis de épocas diferentes e relataram as modificações químicas encontradas. Em 2005, Burns e Doolan¹¹⁰ compararam os dados obtidos por Pi-CG-EM com os obtidos por espectroscopia no infravermelho na identificação de pinturas automotivas. Esses trabalhos revelaram que amostras que apresentaram espectros similares no infravermelho mostraram pirogramas distintos possibilitando, assim, obter mais informações que os espectros no infravermelho.¹¹⁰⁻¹¹² Recentemente, Burns e Doolan¹¹³ avaliaram a aplicação da Pi-CG-EM acoplada a um banco de dados, como ferramenta de identificação de pinturas automotivas.

Outros trabalhos utilizando a pirólise analítica ou os produtos de pirólise para identificar a presença de drogas e seus metabólicos no sangue, na urina ou em tecidos humanos têm sido feitos¹¹⁴⁻¹¹⁸. Neste sentido, Mitsui *et al.*¹¹⁹ aplicaram a pirólise para estudar narcóticos e sais de alcalóides em urinas de seres humanos. Esses autores estudaram a eficiência da transmissão de calor para a amostra na presença de pó de metais (Al, Fe, Cr, Zn, Mn, Ni e Cu) e sais inorgânicos (Na₂CO₃, KI e (NH₄)₂SO₄). Outros parâmetros, como tempo e temperatura de pirólise, também foram investigados.

Além de amostras de pinturas e resíduos de drogas, os laboratórios forenses têm-se aprimorado no estudo de materiais poliméricos, como fibras. Destaca-se o trabalho de Almér,¹²⁰ que analisou 95 fibras de poliacrilonitrila, 63 tipos de acrílicos e 22 modacrílicos, estabelecendo nove grupos de acrílicos e seis de modacrílicos, através dos resultados obtidos da pirólise analítica. Empregando técnica semelhante, Causin *et al.*¹²¹ estudaram fibras de poliacrilonitrila. Embora estas fibras apresentem propriedades e estruturas semelhantes, os produtos de

pirólise obtidos foram analisados por análise multivariada (análise da componente principal), permitindo encontrar diferenças significativas entre as diversas fibras estudadas. Os autores destacaram a importância deste estudo em investigações criminais.

Análise de produtos da madeira

Uma das áreas em constante crescimento é a das análises de materiais originários de madeira como lignina,¹²² polpa celulósica,¹²³⁻¹²⁵ extrativos e *pitch*.¹²⁶⁻¹²⁹ Muitas pesquisas sobre a lignina têm sido realizadas para identificar a estrutura de derivados guaiaçil (G) e siringil (S), visando determinar o valor da relação S/G deste tipo de macromolécula.¹³⁰⁻¹³⁷ A aplicação dessa técnica tem demonstrado que a pirólise analítica é ferramenta muito eficaz na avaliação da qualidade da madeira destinada à polpação.

Alguns estudos mais recentes nessa área têm utilizado agentes derivatizantes como o hidróxido de tetrametilamônio (HTMA) e acetato de tetrametilamônio (ATMA).^{132,138-140} González-Vila *et al.*¹⁴¹ estudaram a influência da derivatização na obtenção dos pirogramas, observando que a presença de agentes derivatizantes melhorava expressivamente a resolução dos sinais dos pirogramas de extrativos e polpas celulósicas contaminadas com *pitch*. Os dados obtidos foram comparados com os encontrados por RMN de ¹³C no estado sólido (CP-MAS) e infravermelho, tendo sido observado que a Pi-CG-EM fornecia mais informações que as outras duas técnicas. A principal vantagem da Pi-CG-EM em relação às técnicas espectroscópicas é que em baixas quantidades os sinais de impurezas são mais fáceis de serem detectados e identificados.

Estudos envolvendo a identificação e quantificação de extrativos lipofílicos de madeira têm sido feitos visando relacioná-los com a formação do *pitch* (depósito adesivo e muito pegajoso de origem vegetal ou artificial, formado durante o processo em várias operações unitárias da fábrica), em virtude do grande problema que este representa dentro das fábricas de papel e celulose.^{40,127,133,134}

Del Río *et al.*¹⁴² aplicaram a Pi-CG-EM para analisar amostras de *pitch* e de pintas de polímeros sintéticos presentes em diferentes polpas celulósicas. No pirograma obtido foi identificado um sinal referente ao fragmento de polímero sintético.

A análise dos espectros de massas dos compostos detectados no pirograma indicou que o principal componente da impureza é o dipenteno (dímero do isopreno), confirmando que a contaminação é originária de borracha sintética de poliisopreno. Como a Pi-CG-EM mostrou-se uma técnica muito simples, de alta reprodutibilidade e sensibilidade, Del Río *et al.*¹⁴³ publicaram um estudo completo, em que analisaram mais de 50 amostras de impurezas de polpa de uma fábrica portuguesa de polpa celulósica. A pesquisa visou encontrar a origem dessas pintas e avaliar a classificação visual realizada pelos técnicos da fábrica. Observou-se que várias das amostras de impurezas encontradas, classificadas pelos técnicos como pintas de resinas, foram identificadas como contaminação por borrachas (polímeros sintéticos). Os pirogramas publicados nesse trabalho atualmente auxiliam como impressões digitais (*fingerprint*), nos trabalhos de identificação da fonte de contaminação de polpas de celulose.

Em um trabalho recente, a pirólise analítica associada à análise da componente principal mostrou ser um método eficaz e rápido na diferenciação de amostras de madeiras geneticamente modificada.¹⁴⁴ Neste trabalho, os produtos de pirólise da lignina da madeira influenciaram significativamente na diferenciação dos clones.

CONCLUSÃO

A técnica da pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa e à espectrometria de massas é uma poderosa ferramenta analítica de

aplicação em várias áreas da ciência, como apresentado nesta revisão. Vale destacar que, em muitos casos, esta técnica mostrou-se essencial devido à facilidade de interpretação dos dados e ao seu baixo custo em relação a outras existentes.

Embora menos precisa que a de filamento, a pirólise em micro-forno apresenta relativa vantagem, por ter custos menos elevados e não ocorrem aquecimento gradativo da amostra. Com isso, não ocorre mudanças estruturais na amostra original, durante o aquecimento.

A aplicabilidade e as vantagens da pirólise analítica em relação a outras técnicas de análise estão diretamente relacionadas à tendência mundial de inserir cada vez mais produtos com composição polimérica no mercado. Como consequência, certamente, nos próximos anos, a pirólise analítica ganhará posição de maior destaque no cenário acadêmico, ao lado de outras técnicas de identificação já consagradas.

REFERÊNCIAS

1. Uden, P. C.; *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2405.
2. Robert, A. W. J.; Rose, M. E.; *Mass spectrometry for chemists and biochemists*, 2nd ed., Cambridge: Cambridge (UK), 1990.
3. Irwin, W. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1979**, *1*, 3.
4. Levy, R. L.; *Chromatogr. Rev.* **1966**, *8*, 48.
5. Ericson, I.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1985**, *8*, 73.
6. Tsuge, S.; Ohtani, H. Em *Mass Spectrometry of Polymers*; Montaudo, G.; Lattimer, R. P., eds.; CRC Press: Boca Raton, 2002, cap. 3.
7. Wang, F. C.; *J. Chromatogr., A* **1999**, *843*, 413.
8. Hosaka, A.; Watanabe, C.; Tsuge, S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 452.
9. Gutteridge, C. S.; Norris, J. R.; *J. Appl. Bacteriol.* **1979**, *47*, 5.
10. Bart, J. C. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58-59*, 3.
11. Madorsky, S. L.; Straus, S.; *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *5*, 848.
12. Wall, L. A.; *J. Res. Natl. Bur. Std.* **1948**, *41*, 315.
13. Bradt, P.; Dibeler, V. H.; Mohler, F. L.; *J. Res. Natl. Bur. Std.* **1953**, *50*, 201.
14. Davison, W. H. T.; Slaney, S.; Wrang, A. L.; *Chem. Ind.* **1954**, *30*, 1356.
15. Lehrle, R. S.; Robb, J. C.; *Nature* **1959**, *183*, 1671.
16. Radell, E. A.; Strutz, H. C.; *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 1890.
17. Martin, S. B.; *J. Chromatogr.* **1959**, *2*, 272.
18. Vallmin, J.; Kriemler, P.; Omura, I.; Seible, J.; Simon, W.; *Microchem. J.* **1966**, *11*, 73.
19. Dandneau, R.; Zerner, H. E.; *J. High Res. Chromatogr. Commun.* **1979**, *2*, 351.
20. Tsuge, S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, *32*, 1.
21. Tsuge, S.; Ohtani, H.; *Pyrolysis Gas Chromatography of High Polymers: Fundamentals and Data Compilation*, Techno-Systems: Tokyo, 1989.
22. Jin, X.; Luo, Y. F.; *Chinese Science and Technology, Publ. Co.*: Beijing, 1992.
23. Blazso, M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *39*, 1.
24. Wampler, T. P.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 1.
25. Wampler, T. P.; *Applied Pyrolysis Handbook*, Marcel Dekker: New York, 1995.
26. Montaudo, G.; Lattimer, R. P.; *Mass spectrometry of Polymers*, CRC Press: Boca Raton, 2002.
27. Irwin, W. J.; *Analytical Pyrolysis – A comprehensive guide*, Marcel Dekker: New York, 1982, vol. 22.
28. Levy, R. L.; *J. Gas Chromatogr.* **1967**, *5*, 107.
29. Wampler, T. P.; *J. Chromatogr., A* **1999**, *842*, 207.
30. Wampler, T. P.; Levy, E. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1987**, *12*, 75.
31. Haney, M. A.; Johnston, D. W.; Clappitt, B. H.; *Macromolecules* **1983**, *16*, 1775.
32. Poutsma, M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *73*, 159.

33. Lattimer, R. P.; Pausch, J. B.; Meuzelaar, H. L. C.; *Macromolecules* **1983**, *16*, 1896.
34. Atkinson, D.; Cook, S.; Lehrle, R.; *Eur. Polym. J.* **1992**, *28*, 367.
35. Gardner, P.; Lehrle, R.; Turner, D.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1993**, *25*, 11.
36. McNeill, I. C.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *40-41*, 21.
37. Marongiu, A.; Faravelli, T.; Bozzano, G.; Dente, M.; Ranzi, E.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *70*, 519.
38. Tsuge, S.; Ohtani, H.; *Applied Pyrolysis Handbook*, Marcel Dekker: New York, 1995.
39. Bhadury, P. S.; Singh, S.; Sharma, M.; Palit, M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 288.
40. Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. A.; Pilo-Veloso, D., resultados não publicados
41. Tsuge, S.; Ohtani, H.; *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, *58*, 109.
42. Hu, Y.; Li, S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 32.
43. Kannan, P.; Biernacki, J. J.; Visco Jr, D. P.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 162.
44. Nonobe, T.; Ohtani, H.; Usami, T.; Mori, T.; Fukumori, H.; Hirata, Y.; Tsuge, S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, *33*, 121.
45. Smith, C. Em *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*; Frank, S., ed.; Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, 1997, cap. 49.
46. Anderson, E. M.; Ericsson, I.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1979**, *1*, 27.
47. Meier, D.; Faix, O.; *Methods in Lignin chemistry*, Springer Series in Wood Science: Springer-Verlag: Heidelberg, 1992.
48. Haken, J. K.; *J. Chromatogr., A* **1998**, *825*, 171.
49. Liebman, S. A.; Levy, E. J.; *Pyrolysis and CG in polymer analysis*, Marcel Dekker: New York, 1985, vol. 29.
50. Lee, Y. S.; Lee, W.; Cho, S. G.; Kim, I.; Há, C. S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *1*, 27.
51. Schmidt, H.; Tadjimukhamedov, F. K.; Douglas, K. M.; Prasad, S.; Smith, G. B.; Eiceman, G. A.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *76*, 161.
52. Snyder, A. P.; Dworzanski, J. P.; Tripathi, A.; Maswadeh, W. M.; Wick, C. H.; *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 6492.
53. Alves, A.; Schwanninger, M.; Pereira, H.; Rodrigues, J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *76*, 209.
54. Schwanninger, M.; Hinterstoisser, B.; *Holzforschung* **2002**, *56*, 161.
55. Abbey, L. E.; Highsmith, A. K.; Moran, T. F.; Reiner, E. J.; *J. Clin. Microbiol.* **1981**, *13*, 313.
56. Smith, C. C.; Morgan, S. L.; Parks, C. D.; Fox, A.; Pritchard, D. G.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1410.
57. Danielson, N. D.; Glajch, J. L.; Rogers, L. B.; *J. Chromatogr. Sci.* **1978**, *16*, 455.
58. Menger, F. M.; Hopkins, J. J.; Cox, G. S.; Maloney M. J.; Bayer, F. L.; *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1135.
59. Abbas-Hawks, C.; Voorhees, K. J.; Miletova, P.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *76*, 6.
60. Schwarzingler, C.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *74*, 26.
61. Tan, L.; Zhong, F.; An, X.; Shen, P.; Chen, B.; Zheng, T.; Long, H.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, *32*, 187.
62. Ohtani, H.; Tsuge, S.; Ogawa T.; Elias, H. G.; *Macromolecules* **1984**, *17*, 465.
63. Wang, F. C.; Smith, P. B.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 618.
64. Wampler T. P.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1989**, *15*, 187.
65. Phair, M.; Wampler, T. P.; *Rubber Work* **1997**, *215*, 30.
66. Kiura, M.; Atarashi, J.; Ichimura, K.; Ito, H.; Ohtani, H.; Tsuge, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 2410.
67. Ohtani, H.; Luo, Y. F.; Nakashima, Y.; Tsukahara, Y.; Tsuge, S.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1438.
68. Nanobe, T.; Tsuge, S.; Ohtani, H.; Kitayama, T.; Hatata, K.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 4891.
69. Iglesias, M. J.; Del Río, J. C.; Laggoun-Défarage, F.; Cuesta, M. J.; Suárez-Ruiza, I.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, *62*, 1.
70. Seeley, J. A.; Zeng, Y.; Uden, P.; Eglinton, T. I.; Ericsson, I.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 979.
71. Stankiewicz, B. A.; Briggs, D. E.; Evershed, R. P.; *Energy Fuels* **1997**, *11*, 515.
72. Larter, S. R.; Senftle, J. T.; *Nature* **1985**, *318*, 277.
73. González-Vila, F. J.; Ambles, A.; Del Río, J. C.; Grasset, L.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58-59*, 315.
74. van Lieshout, M. P. M.; Janssen, H.; Cramers, C. A.; van den Bos, G. A.; *J. Chromatogr., A* **1997**, *764*, 73.
75. Vandenbroucke, M.; *Oil Gas Sci. Technol.* **2003**, *58*, 243.
76. Tissot, B. P.; Durand, B.; Espitalie, J.; Combaz, A.; *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.* **1974**, *58*, 499.
77. Gutjahr, C. C. M.; *Geologie Mijnb.* **1983**, *62*, 417.
78. Senftle, J. T.; Larter, S. R.; Bromley B. W.; Brown, J. H.; *Org. Geochem.* **1986**, *9*, 345.
79. Horsfield, B.; *Geochem. Cosmochim. Acta* **1989**, *53*, 891.
80. Fabbri, D.; Vassura, I.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *75*, 150.
81. Almén, P.; Ericsson, I.; Selsbo, P.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1993**, *25*, 243.
82. Bonfanti, L.; Comellas, L.; Liberia J. L.; Val Honrat-Matalonga, R.; Pich- Santacana, M.; Loes-Pinol, D.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *44*, 101.
83. Murae, T.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, *32*, 65.
84. Ceccanti, J. M.; Alcaniz-Baldellou, M.; Gispert-Negrell, M.; Gassiot-Matas, M.; *Soil Sci.* **1994**, *142*, 83.
85. Galletti, G. C.; Modafferi, V.; Poiana, M.; Bocchini, P.; *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 1863.
86. Garnier, N.; Richardin, P.; Cheynier, V.; Regert, M.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *493*, 137.
87. Reeves, J. B.; Francis, B. A.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *40-41*, 243.
88. Galletti, G. C.; Reeves, J. B.; Bocchini, P.; Muscarella, C. I.; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 1715.
89. Hashimoto, K.; Inoue, T.; Sumida, Y.; Terada, S.; Watanabe, C.; *J. High Resolut. Chromatogr. Commun.* **1997**, *11*, 347.
90. Fortes, I. C. P.; Baughb, P. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 469.
91. Schmidt, M. A. E.; Radovic, B. S.; Lipp, M.; Harzer, G.; Anklam, E.; *Food Chem.* **1999**, *65*, 123.
92. Guillou, C.; Lipp, M.; Radovic, B.; Reniero, F.; Schmidt, M.; Anklam, E.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, *49*, 329.
93. White, D. M.; Irvine, R. L.; *Environ. Monit. Assessment* **1998**, *50*, 53.
94. Leinweber, P.; Schulten, H. R.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, *49*, 359.
95. Olivella, M. A.; Del Río, J. C.; Palacios, J.; Vairavamurthy, M. A.; de las Heras, F. X. C.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, *63*, 59.
96. Chen, Y.; *Compost Sci. Utilization* **2003**, *11*, 152.
97. Faure, P.; Schlepp, L.; Mansuy-Huault, L.; Elie, M.; Jardé, E.; Pelletier, M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *75*, 1.
98. Chefetz, B.; Tarchitzky, J.; Deshmukh, A. P.; Hatcher, P. G.; Chen, Y.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2002**, *66*, 129.
99. Shedrinsky, A. M.; Wampler, T. P.; Baer, N. S.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1989**, *15*, 393.
100. Wilchen, H.; Schulten, H.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *355*, 157.
101. Stevanato, R.; Rovea, M.; Carbini, M.; Favretto, D.; Traldi, P.; *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* **1997**, *11*, 286.
102. van den Berg, J. D. J.; Boon, J. J.; Van den Berg, K. J.; *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 1823.
103. Chiavari, G.; Gandini, N.; Russo, P.; Fabbri, D.; *Chromatographia* **1998a**, *47*, 420.
104. Chiavari, G.; Prati, S.; *Chromatographia* **2003**, *58*, 543.
105. Chiavari, G.; Fabbri, D.; Galletti, G. C.; Mazzeo, R.; *Chromatographia* **1995**, *41*, 273.
106. Chiavari, G.; Fabbri, D.; Prati, S.; *Chromatographia* **2002**, *55*, 611.

107. Carlsen, L.; Feldthus, A.; Klarskov, T.; Shedrinsky, A.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *43*, 71.
108. Piccirillo, A.; Scalarone, D.; Chiantore, O.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *74*, 33.
109. Wampler, T. P.; Bisha, G. A.; Simonsick, W. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *40-41*, 79.
110. Burns, D.T.; Doolan, K.P.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *539*, 145.
111. Burns, D.T.; Doolan, K.P.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *422*, 217.
112. Burns, D.T.; Doolan, K.P.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *539*, 157.
113. Burns, D.T.; Doolan, K.P.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *571*, 25.
114. Botcher, J.; Bassmann, H.; Erxleben, I.; Schiebel, H. M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1984**, *6*, 1.
115. Hida, M.; Mitsui, T.; Minami, Y.; Fujimura, Y.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, *32*, 197.
116. Lewis, R. J.; Johnson, R. D.; Angier, M. K.; Ritter, R. M.; *J. Chromatogr., B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2004**, *806*, 141.
117. Cardona, P. S.; Chaturvedi, A. K.; Soper, J. W.; Canfield, D. V.; *Forensic Sci. Int.* **2006**, *157*, 46.
118. Gostic, T.; Klemenc, S.; *Forensic Sci. Int.* **2007**, *169*, 210.
119. Mitsui, T.; Hida, M.; Fujimura, Y.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1989**, *17*, 83.
120. Almér, J.; *Can. Soc. Forensic Sci. J.* **1991**, *24*, 51.
121. Causin, V.; Marega, C.; Schiavone, S.; Guardia, V. D.; Marigo, A.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *75*, 43.
122. Nonier, M. F.; Vivas, N.; Gaulejac, N. V.; Absalon, C.; Soulié, Ph.; Fouquet, E.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *75*, 181.
123. Ibarra, D.; Del Río, J. C.; Gutiérrez, A.; Rodríguez, I. M.; Romero, J.; Martínez, M. J.; Martínez, A. T.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *74*, 116.
124. Oudia, A.; Mészáros, E.; Simões, R.; Queiroz, J.; Jakab, E.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 233.
125. Cazal, C. M.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Colodette, J. L.; Reis, E. L.; Mendonça, V. R.; *Resumos do 3º Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto*, Belo Horizonte, Brasil, 2007.
126. Cruz, M. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2004.
127. Cruz, M. P.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Gomide, J. L.; Milanês, A. F.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 459.
128. Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Silvestre, A. J. D.; Pilo-Veloso, D.; Gomide, J. L.; *Resumos do 9º European Workshop on Lignocellulosics and pulp*, Viena, Áustria, 2006.
129. Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Silvestre, A. J. D.; Pilo-Veloso, D.; Gomide, J. L.; *BioRes.* **2007**, *2*, 157.
130. van der Hage, E. R. E.; Mulder, M. M.; Boon, J. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1993**, *25*, 149.
131. Del Río, J. C.; Gutierrez, A.; Hernando, M.; Landin, P. Romero, J.; Martínez, A. T.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *74*, 110.
132. Kuroda, K.; Nakagawa-Izumi, A.; *Org. Geochem.* **2005**, *36*, 53.
133. Barbosa, L. C. A.; Demuner, A. J.; Maltha, C. R. A.; Cruz, M. P.; Venterim, G.; *O papel* **2005**, *9*, 68.
134. Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Cruz, M. P.; Belinelo, V. J.; Milanês, A. F.; *O papel* **2005**, *10*, 72.
135. Silva, V. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2006; Lima, C. F.; Barbosa, L. C. A.; Marcelo, C. R.; Silvério, F. O.; Colodette, J. L.; *BioRes.* **2008**, *3*, 701.
136. Silva, V. L.; Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Colodette, J. L.; *Resumos do 3º Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto*, Belo Horizonte, Brasil, 2007.
137. Vinciguerra, V.; Napoli, A.; Bistoni, A.; Petrucci, G.; Sgherzi, R.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 228.
138. Challinor, J. M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, *35*, 93.
139. Challinor, J. M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *61*, 3.
140. Klingberg, A.; Odermatt, J.; Meier, D.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *74*, 104.
141. González-Vila, F. J.; Gutiérrez, A.; Martín, F.; Verdejo, T.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *40-41*, 501.
142. Del Río, J. C.; Gutiérrez, A.; González-Vila, F. J.; Martín, F.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, *49*, 165.
143. Del Río, J. C.; Hernando, M.; Landin, P.; Gutiérrez, A.; Romero, J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *68*, 251.
144. Meier, D.; Fortmann, I.; Odermatt, J.; Faix, O.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *74*, 129.