



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA SUL-RIO-GRANDENSE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIAS AMBIENTAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS AMBIENTAIS**



LIDIANE SCHMALFUSS VALADÃO

**CO-PIRÓLISE RÁPIDA DO ENDOCARPO LENHOSO DO PÊSSEGO E RESÍDUO
DE POLIETILENO**

**Pelotas
2019**

LIDIANE SCHMALFUSS VALADÃO

**CO-PIRÓLISE RÁPIDA DO ENDOCARPO LENHOSO DO PÊSSEGO E RESÍDUO
DE POLIETILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharias e Ciências Ambientais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Pedro José Sanches Filho

**Pelotas
2019**

Ficha Catalográfica

V136c Valadão, Lidiane Schmalfuss.

Co-pirólise rápida do endocarpo lenhoso do pêssego e resíduo de polietileno./ por Lidiane Schmalfuss Valadão. – 2019.

35 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Pedro José Sanches Filho.

Inclui um artigo.

Dissertação (mestrado) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, Mestrado em Engenharia e Ciências Ambientais, Pelotas, 2019.

1. Bio-óleo. 2. Biomassa. 3. Pirólise. 4. Cromatografia. I. Sanches Filho, Pedro José. II. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense – IFSul. III. Título.

CDD 662.88

Catálogo na publicação:

Bibliotecária Camila Quaresma Martins CRB 10/1790

Biblioteca IFSul - Câmpus Pelotas

LIDIANE SCHMALFUSS VALADÃO

**CO-PIRÓLISE RÁPIDA DO ENDOCARPO LENHOSO DO PÊSSEGO E RESÍDUO
DE POLIETILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharias e Ciências Ambientais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências Ambientais.

Dissertação defendida e aprovada em: 09, julho de 2019.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Pedro José Sanches Filho
Orientador
IFSUL

Dra. Suelen Rodrigues Almeida
UFPEL

Prof. Dr. Marcéo Auler Milani
IFSUL

Prof. Dr. Jander Luis Fernandes Monks
IFSUL

Se eu pudesse deixar algum presente aos que me incentivaram, deixaria o sentimento de amar o próximo; A consciência de aprender tudo o que foi ensinado; A capacidade de escolher novos rumos; Deixaria o respeito, o qual é indispensável; E um segredo: o de buscar no interior de si mesmo a resposta e a força para encontrar o sucesso. Pois, como disse Charles Chaplin: “Que os seus esforços desafiem as impossibilidades, lembre-se que as grandes coisas foram conquistadas do que parecia impossível.”

RESUMO

Com o crescimento populacional houve aumento na demanda por produtos alimentícios e plásticos. A pirólise produz um bio-óleo de baixa qualidade, oxigenado e instável, necessitando de tratamento para sua aplicação. No entanto, a co-pirólise da biomassa e resíduos plásticos surgiu como uma forma promissora para melhorar a qualidade de produtos da pirólise. No presente estudo, a possibilidade de obter um descarte adequado para os resíduos foi explorada pela co-pirólise do endocarpo lenhoso do pêssego (CP) e polietileno (PE), visando a geração de coprodutos, principalmente o bio-óleo, além de caracterizar a fração orgânica do bio-óleo, obtido no melhor experimento, através de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS). Quando realizado os experimentos, obteve-se um bio-óleo composto por três fases (uma aquosa e duas orgânicas), verificando-se, através do planejamento experimental, que o ponto central (550 °C/20% de PE) gerou o maior teor de bio-óleo, não havendo diferença significativa à 700 °C/10% de PE. No entanto, o experimento realizado à 400 °C/30% de PE é o mais indicado, pois produz maior fração de interesse (orgânica). Através da cromatografia foi possível identificar 161 compostos na fase orgânica mais densa destacando-se os fenóis. Enquanto que na fração orgânica mais leve foram identificados 70 compostos onde os hidrocarbonetos são majoritários.

Palavras-Chave: Biomassa; Bio-óleo; Cromatografia; Hidrocarbonetos.

ABSTRACT

With the population growth there was an increase in the demand for food products and plastics. Pyrolysis produces a low quality, oxygenated and unstable bio-oil, requiring treatment for its application. However, the co-pyrolysis of biomass and plastic waste has emerged as a promising way to improve the quality of pyrolysis products. In the present study, the possibility of obtaining adequate waste disposal was explored by the co-pyrolysis of the peach wood endocarp (PC) and polyethylene (PE), aiming at the generation of co-products, mainly bio-oil, besides characterizing the organic fraction of the bio-oil, obtained in the best experiment, through gas chromatography coupled to the mass spectrometer (GC-MS). When the experiments were carried out, a bio-oil composed of three phases (one aqueous and two organic) was obtained. It was verified through the experimental design that the central point (550 °C/20% in PE) generated the highest bio-oil content, with a significant difference the 700 °C/10% in PE. However, the experiment conducted at 400 °C/30% in PE is the most indicated because it produces a higher fraction of interest (organic). Through the chromatography it was possible to identify 161 compounds in the more dense organic phase, highlighting the phenols. While in the lighter organic fraction 70 compounds were identified where the hydrocarbons are the majority.

Keywords: Biomass; Bio-oil; Chromatography; Hydrocarbon; Plastic

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Oferta interna de energia elétrica.	13
Figura 2 – Representação da parede celular da biomassa lignocelulósica.....	14
Figura 3 – (a) Fruta inteira; (b) Representação da estrutura do fruto <i>Prunus persica</i>	16
Figura 4 – Estrutura da celulose.....	18
Figura 5 – Estrutura da hemicelulose	18
Figura 6 – Principais ligações na estrutura da lignina.....	19
Figura 7 – Esquema de um reator de leito fluidizado.....	25
Figura 8 – Esquema de um reator de leito fixo	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a – Coeficiente angular

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

ANOVA – Análise de Variância

b – Coeficiente linear

CH₄ – Metano

CO₂ – Gás carbônico

Comp. – Composição

CP – Caroço de pêssego

DCM – Diclorometano

DPR – Desvio padrão relativo

EMATER – Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural

ER (%) – Erro relativo

FAO – Organização das Nações Unidas para Alimentação e a Agricultura

FOAD – Fase Orgânica de Alta Densidade

FOBD – Fase Orgânica de Baixa Densidade

GC-MS – Cromatografia gasosa com espectrômetro de massas

GCxGC – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente

HC – Hidrocarbonetos

He – Hélio

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IBRAF – Instituto Brasileiro de Frutas

IFSUL – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-riograndense

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

MSTFA – N-metil-N-trimetilsililtrifluoracetamida

N₂ – Nitrogênio

N₂O – Óxido Nitroso

NI – Não Identificado

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

r^2 – Coeficiente de correlação

SD – Desvio Padrão

T° – Temperatura

TGA – Análise termogravimétrica

TiO₂ – Óxido de titânio

X₁ – Temperatura (°C)

X₂ – Composição (m/m %)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO DE LITERATURA	13
2.1. BIOMASSA	13
2.2. FONTES E CONSTITUIÇÃO DA BIOMASSA E DO RESÍDUO DE POLIETILENO.....	15
2.2.1. Caroço de pêsego.....	15
2.2.2. Constituição química da biomassa	17
2.2.3. Polietileno.....	19
2.3. PROBLEMAS AMBIENTAIS DEVIDO À DISPOSIÇÃO INADEQUADA DOS RESÍDUOS.....	21
2.4. PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA.....	22
2.4.1. Reatores.....	24
2.4.2. Produtos gerados na co-pirólise	26
3. REFERÊNCIAS	27
4. PRODUÇÃO CIÊNTÍFICA OU TECNOLÓGICA	34
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	35

ANEXO I. Artigo.

ANEXO II. Material Suplementar do Artigo.

ANEXO III. Regras de submissão da revista Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

1. INTRODUÇÃO

O esgotamento dos combustíveis fósseis vem tornando necessária a investigação por aplicação de fontes alternativas de energia. Diante desta demanda, a pesquisa sobre fontes renováveis tem sido focada no uso de biomassa e na eliminação de resíduos sólidos. A disponibilidade, e os fatores econômicos e ambientais estão entre as vantagens e a seleção da fonte a ser utilizada.

Diante destes aspectos, a biomassa, pode ser convertida em combustíveis sólido (carvão), líquido (bio-óleo) e gasoso (gases voláteis). A flexibilidade na produção ocorre pela abundância de fontes, como: madeira, resíduos agrícolas e resíduos sólidos urbanos.

A partir deste propósito, os processos termoquímicos estão ganhando atenção, pois representam uma opção interessante para a utilização de resíduos como plásticos, biomassa e lodo de estações de tratamento de efluentes.

Entre os métodos termoquímicos, a pirólise vem sendo amplamente utilizada. Trata-se de um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra porção, é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. A pirólise é a técnica mais utilizada para converter, rapidamente, a biomassa em produto líquido (XUE; BAI, 2018; HUANG et al., 2015).

O bio-óleo obtido, apesar de apresentar vantagens ambientais diante do reaproveitamento do resíduo, não pode ser aplicado diretamente como combustível, devido ao seu baixo poder calorífico, altos teores de oxigênio e de água, tornando necessário o tratamento para sua aplicação. Desta forma, a abordagem da co-pirólise pode melhorar a qualidade do bio-óleo com a inserção de uma segunda matéria-prima, de forma a elevar a coesão e gerar um produto de melhor qualidade.

A economia e a eficácia devem ser fatores aliados na escolha da técnica utilizada para produção do bio-óleo. Neste caso, a co-pirólise além de atender a demanda, reduz o volume de resíduos descartados inadequadamente e conseqüentemente a preocupação ambiental. A literatura relata que ao aplicar o resíduo de polietileno junto a biomassa, é possível produzir um efeito sinérgico, proporcionando um bio-óleo mais estável e homogêneo (DEWANGAN et al., 2016).

A utilização de plástico com biomassa, no processo de co-pirólise, é benéfica, devido ao fato do resíduo de polietileno ser rico em hidrogênio e apresentar

vantagens econômicas e ambientais, ocorrendo melhorias no poder calorífico do bio-óleo obtido. Assim, o plástico é utilizado como matéria-prima na co-pirólise de biomassa, pois esta é deficiente de hidrogênio diminuindo a eficiência no rendimento do bio-óleo (ABNISA; DAUD, 2014).

Diante do contexto, o objetivo principal desta pesquisa foi otimizar o processo de co-pirólise dos resíduos endocarpo lenhoso do pêssego e embalagens de polietileno para geração de novos produtos (bio-óleo, carvão e gás), visando o melhor rendimento da fração líquida, bem como caracterizar as fases orgânicas do bio-óleo, obtido nas melhores condições, através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Ao mesmo tempo, este trabalho contribui para diminuir problemas ambientais frente ao descarte inadequado destes materiais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. BIOMASSA

O uso de energia elétrica teve início a partir do uso de combustíveis fósseis. Com o crescimento populacional e a facilidade de atendimento pelo sistema de fornecimento elétrico, se começou a enfrentar a possibilidade de falta de energia (DA SILVA et al., 2016). Este fato, associado a liberação de gás carbônico (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) emitidos para a atmosfera, devido ao uso de combustíveis fósseis, tem tornado essencial a implantação de matrizes energéticas alternativas (DIAS et al., 2015; SENA et al., 2014).

Diante do uso de fontes de energia renovável, o Brasil é líder mundial, no uso de energia hidrelétrica. Além desta, a oferta de energia também faz uso de outras fontes, apresentadas na Figura 1. Porém, carece melhorar o planejamento de distribuição de energia, considerando as questões sociais, econômicas e climáticas. Deve-se pensar nessas fontes estrategicamente, dissociando o setor de energia elétrica, usando o potencial de energia solar, eólica e das biomassas disponíveis no país (DE MELO et al., 2016).

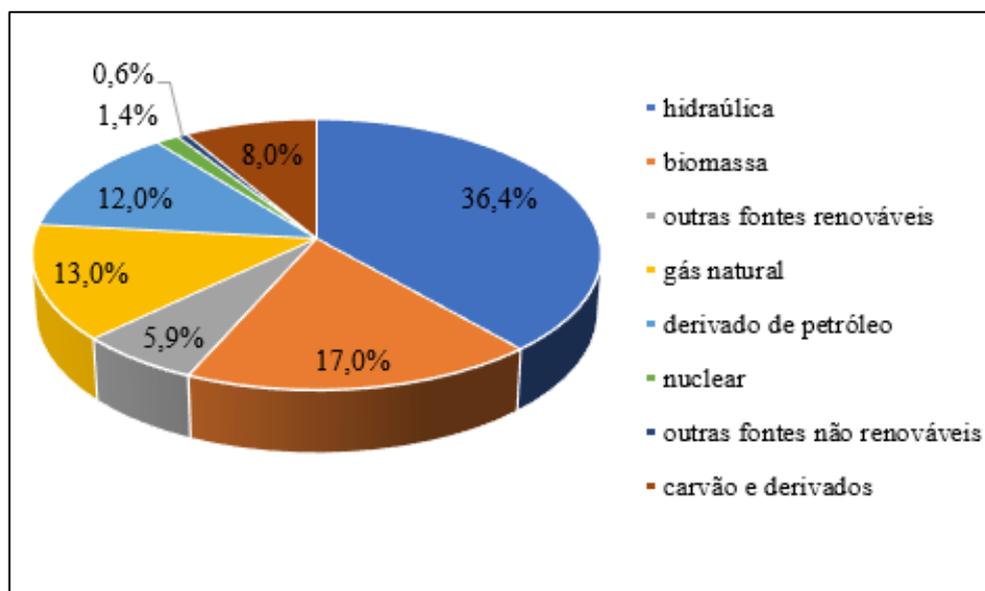


Figura 1 – Oferta interna de energia elétrica. **Fonte:** Ben, 2018 (adaptado).

Dentro do cenário exibido na Figura 1, o uso de biomassa, como fonte de energia, torna-se uma alternativa viável para a substituição dos combustíveis fósseis.

Biomassa é qualquer matéria orgânica ou fração biodegradável de produtos ou resíduos, que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica (SOBRINHO et al., 2015). A biomassa pode ser classificada conforme sua origem, em: florestal, agrícola, e rejeitos urbanos e industriais (FERNANDES et al., 2015). Está, contém energia armazenada nos carboidratos que é liberada pelo processo de combustão e empregada para geração de calor, eletricidade e para produzir combustíveis líquidos e gasosos (FERREIRA et al., 2016).

A composição da biomassa e os seus derivados mudam conforme a origem da matéria-prima, seu potencial energético, e a tecnologia de processamento (FERNANDES et al., 2015; VIEIRA et al., 2014).

A estrutura de uma biomassa lignocelulósica é constituída de microfibrilas celulósicas, envolta de uma camada de hemicelulose e uma camada de lignina (Figura 2). Ainda estão presentes alguns lipídeos e hidrocarbonetos que são solúveis em solventes de baixa polaridade (hexano) e vários tipos de compostos fenólicos, hidratos de carbono e proteínas que podem ser solúveis em benzeno, etanol ou água (SHAFIZADEH, 1982 apud MARIN MESA, 2011).

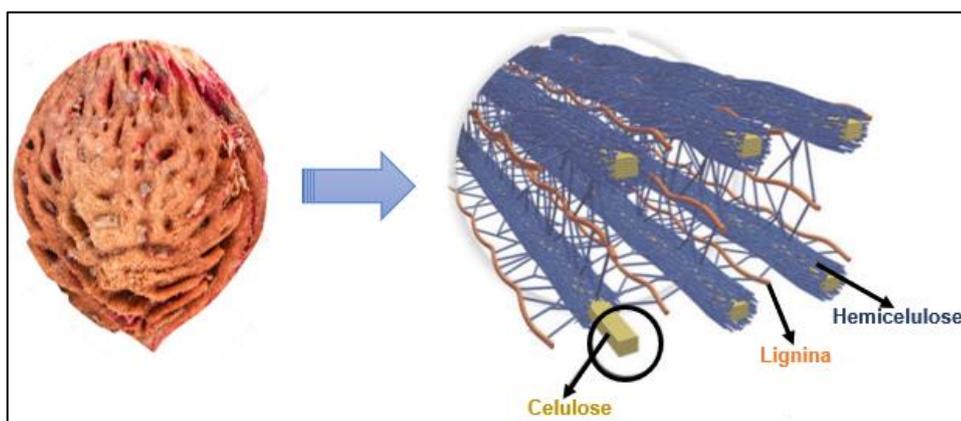


Figura 2 – Representação da parede celular da biomassa lignocelulósica. **Fonte:** Autor.

Quando utilizada como matéria-prima para combustão, a biomassa apresenta como vantagens a sua alta volatilidade e reatividade. Porém, quando comparado com combustíveis fósseis contém baixo teor de carbono, alta quantidade de oxigênio e baixo poder calorífico (GÖTZE et al., 2016).

2.2. FONTES E CONSTITUIÇÃO DA BIOMASSA E DO RESÍDUO DE POLIETILENO

Tanto a biomassa como o resíduo de polietileno devem ser utilizados de modo sustentável para a geração de energia, calor e até mesmo para a produção de produtos com maior valor agregado.

O Brasil, possui uma ampla diversidade de fontes de biomassa entre os resíduos industriais, tais como: o caroço de pêssigo, bagaço de cana, semente de uva, serragem, entre outros. Quanto as fontes de resíduos de polietileno há sacolas, sacos e filmes plásticos, que são constantemente distribuídos e descartados indevidamente.

Estes resíduos, conforme a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS – Lei 12.305/2010) demandam um destino ambientalmente correto, evitando a poluição dos locais de destino ou o desperdício de recursos.

Conforme a Lei nº 12.305/2010, artigo 3º, parágrafo XVI, entende-se por resíduos sólidos:

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

A partir das seções mencionadas na Lei 12.305/2010 e das questões políticas ambientais sobre a constante geração de resíduos agroindustriais e urbanos, se torna imprescindível a aplicação de tecnologias de tratamento.

2.2.1. Caroço de pêssigo

O pêssigo (*Prunus persica*) se classifica como uma fruta do tipo drupa carnosa de endocarpo lenhoso, pertencente à família Rosaceae (SOUSA et al., 2018; DARDICK; CALLAHAN, 2014).

A fruticultura em estudo é composta pelas seguintes camadas: 1) exocarpo: camada mais externa, fina e fibrosa, conhecida como casca; 2) mesocarpo:

conhecida por polpa, é fibrosa e succulenta; 3) endocarpo: trata do caroço, envolve a amêndoa, é rígido e lenhoso (Figura 3).

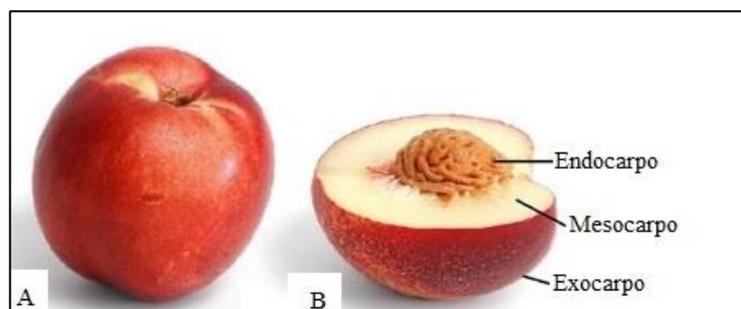


Figura 3 – (a) Fruta inteira; (b) Representação da estrutura do fruto *Prunus persica*. **Fonte:** Autor.

A produção de pêsego é calculada pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO). No ano de 2012, o pêsego ocupou o oitavo lugar no ranking da produção mundial de frutas, com 21 milhões de toneladas produzidos em uma área de 1,5 milhão de hectares (FAO, 2014 apud CAMPO & NEGÓCIO, 2015). A nível mundial, a China, é o maior produtor de pêsegos, com participação de 57,05%, seguida por Itália (6,32%), Estados Unidos (5,02%), Grécia (3,61%), Espanha (3,54%), Turquia (2,73%) e Irã (2,37%), totalizando cerca de 80% da produção (FAO, 2014 apud CAMPO & NEGÓCIO, 2015).

Na América do Sul a produção é destacada no Chile (1,54%) e no Brasil (1,11%). O Brasil em 2012 produziu 232 mil toneladas entre pêsegos e nectarinas (FAO, 2014 apud CAMPO & NEGÓCIO, 2015). Segundo o Instituto Brasileiro de Frutas (IBRAF), o abastecimento nacional de pêsego provém de cinco polos de produção: Rio Grande do Sul, São Paulo, Santa Catarina, Minas Gerais e Paraná (SBF, 2014). O maior produtor brasileiro é o Rio Grande do Sul, produzindo em média 131.234 toneladas/ano, entre os anos de 2013 e 2015, correspondendo a 61% da produção nacional. Logo, vem São Paulo (31.337 toneladas/ano), Santa Catarina (21.549 toneladas/ano), Minas Gerais (19.651 toneladas/ano) e Paraná (10.967 toneladas/ano) (SEPLAN, 2019; EMATER, 2014).

O pêsego é uma fruta sazonal e apresenta sua oferta entre os meses de outubro a janeiro. Em termos de produção, os estados de São Paulo e Rio Grande do Sul alternam suas safras: São Paulo entrega até o fim da primeira quinzena de outubro, enquanto o Rio Grande do Sul passa a abastecer o mercado de novembro a janeiro. A entrada do pêsego importado (origem espanhola, chilena, argentina e

americana) tem maior representatividade entre os meses de julho a outubro (BELMONTE, 2015).

No estado do Rio Grande Sul, a produção de pêssego se concentra na região de Pelotas e Canguçu, com respectivamente 30.867 e 17.267 toneladas/ano (SEPLAN, 2019). O cultivo de frutas com caroços possui importância econômica-social nos estados da região sul e sudeste do Brasil. Segundo dados do Censo Agropecuário do IBGE e da Emater/RS-Ascar, o Rio Grande do Sul produz diferentes cultivares de pêssegos, em uma área de 18,5 mil hectares (EMATER, 2014; COMIOTTO et al., 2012). A produção de pêssego na região sul é favorecida pelas condições climáticas de categoria subtropical, com inverno frio e úmido e verão moderado e seco. Assim, se obtém as horas de frio indispensáveis para a superação da fase de dormência da fruticultura (SOUSA et al., 2018; BARRETO et al., 2016; FERRAZ et al., 2015).

Os cultivares de pêssego, de polpa amarela, são destinados à fabricação de doce de pêssego em calda. Durante o processamento de conservas, o pêssego passa pela etapa de corte e descaroçamento. O caroço é considerado um resíduo industrial de difícil destinação, porém pode ser aplicado como matéria-prima para a obtenção de um material poroso que pode ser utilizado em filtros de tratamento de efluentes (MIGLIORINI, 2014). Entretanto sugere-se a prévia separação da amêndoa do endocarpo lenhoso, pois segundo pesquisas como D'Avila et al. (2015), está possui potencial como alimento, devido aos teores de proteínas (21%) e lipídeos (25%), sendo o restante representado pela umidade (>25%), fibras e carboidratos (24%).

2.2.2. Constituição química da biomassa

As biomassas lignocelulósicas, como o caso do endocarpo lenhoso, possuem quantidade suficiente de carbono na sua composição a fim de apresentar capacidade térmica, devido a energia liberada por esse elemento na reação de combustão. Porém, os resíduos lignocelulósicos apresentam baixa densidade, alta umidade e granulometria variada (FREITAS et al., 2017).

A biomassa é composta basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, onde cada um é responsável pela formação de uma classe de produtos no processo de pirólise (MOTA et al., 2015).

A celulose é um polímero linear formado por moléculas de glicose através da ligação β -1,4-glicosídeo (Figura 4), constituindo entre 40 e 50% da biomassa. Esta estrutura é composta de fibras paralelas e ligadas por ligações de hidrogênio, se mantendo rígida (SANTIAGO; RODRIGUES, 2017). As cadeias de celulose formam uma estrutura de zona cristalina, ou seja, regiões com ordenamento, mantendo a fibra com resistência mais elevada, porém também possui zonas amorfas, cujas fibras possuem maior flexibilidade (ZHANG et al., 2016).

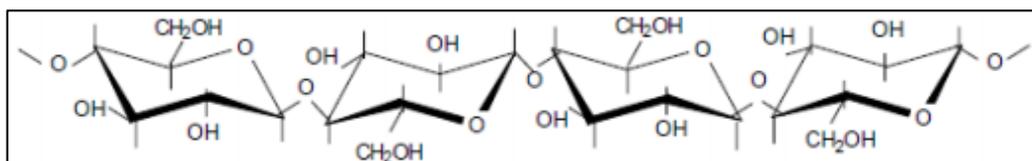


Figura 4 – Estrutura da celulose. Fonte: (SJOSTROM, 1981).

A hemicelulose é um conjunto de polissacarídeos ramificado e amorfo, a base de açúcares, hexoses, pentoses e ácido urônico (Figura 5). Representa de 15 a 30% da biomassa, e não contém regiões cristalinas (CAI et al., 2017; SANTIAGO; RODRIGUES, 2017).

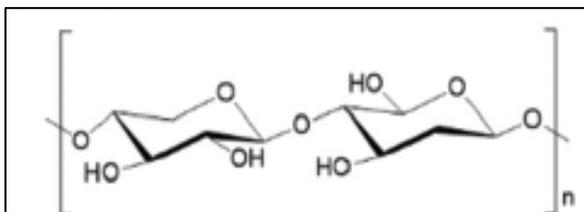


Figura 5 – Estrutura da hemicelulose. Fonte: (ZHANG et al., 2016).

A lignina é um composto amorfo com sua estrutura formada por p-propilfenol, unidas por ligação éter, mantendo ligações cruzadas, representa cerca de 15 a 30% da constituição da biomassa. Composta pela condensação dos monômeros de álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapático (Figura 6). A lignina é responsável pela formação de fenóis e aromáticos (SANTIAGO; RODRIGUES, 2017; COLLARD; BLIN, 2014; CORTEZ; LORA, 2007).

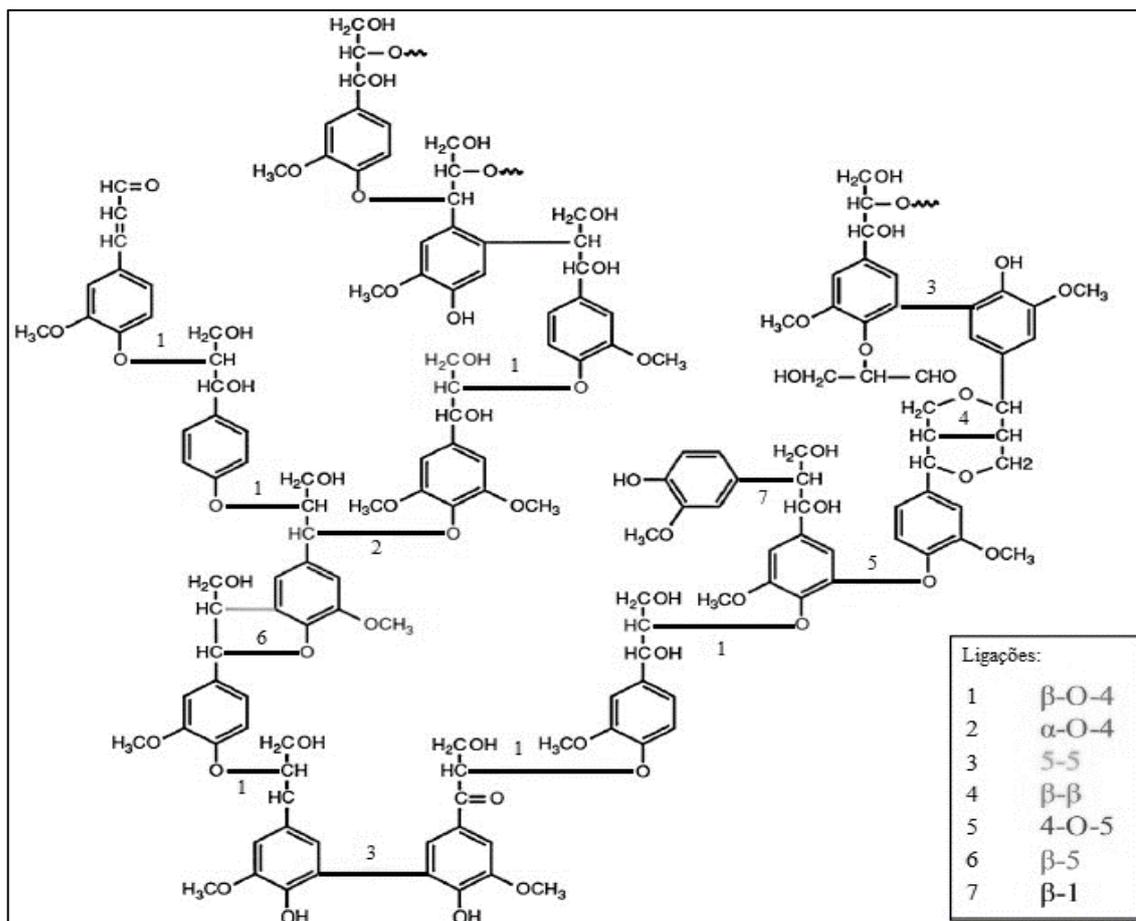


Figura 6 – Principais ligações na estrutura da lignina. **Fonte:** (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2013).

Santos, R. et al. (2016), afirma que a lignina é o componente mais estável termicamente, quando comparado com a celulose e a hemicelulose, devido à complexidade de sua estrutura química e dos tipos de ligações existente entre as moléculas. Assim, maior quantidade de energia será necessária para quebrá-la conferindo maior resistência à degradação térmica. Enquanto que Vital et al. (1992), cita que a hemicelulose é termicamente menos estável que a celulose, produzindo mais gases e menos alcatrão.

2.2.3. Polímeros sintéticos

Os polímeros são macromoléculas formadas pela união de moléculas menores denominadas monômeros, através do processo de polimerização (CARVALHO, 2017).

Entre os polímeros comerciais há o polietileno, o qual é constituído basicamente de carbono e hidrogênio. O polietileno é translúcido ou leitoso, atóxico, inflamável, leve e maleável. A flexibilidade se deve pela temperatura vítrea ser

menor que a temperatura ambiente. Possui diferentes densidades, já que pode ser produzido nas formas linear ou ramificada. Além disto, são inertes diante da maioria dos produtos químicos, pois apresentam natureza parafínica, alto peso molecular e estrutura parcialmente cristalina (LANDIM et al., 2016; COUTINHO et al., 2003).

O polietileno é largamente utilizado devido às suas características estruturais e suas propriedades. Com base na sua densidade e na diferença de ramificações, o polietileno é classificado como: polietileno de alta densidade (PEAD); polietileno linear de baixa densidade (PELBD); polietileno de baixa densidade (PEBD) (YULIANSYAH et al., 2015).

O PEBD é um polímero produzido em alta temperatura com estrutura ramificada. A ramificação impede a organização das moléculas tornando-o parcialmente cristalino (50 á 60%). Possui temperatura de fusão entre 110 e 115 °C, apresentando tenacidade, resistência ao impacto, flexibilidade, boa processabilidade e estabilidade (COUTINHO et al., 2003). Devido essas propriedades, o PEBD é uma das resinas termoplásticas mais consumidas no Brasil, normalmente utilizado na confecção de pequenas embalagens de alimentos e sacolas (BEZERRA et al., 2015). No Brasil, o consumo de PEBD em 2017, foi cerca de 7,9% do total de plásticos consumidos no país (ABIPLAST, 2018).

Conforme pesquisa realizada por Geyer et al. (2017), a produção em larga escala dos materiais plásticos começou no ano de 1950. Sendo que até 2015, foi produzido 8,3 bilhões de toneladas de plástico. Destes, 6,3 bilhões de toneladas se tornaram resíduos, onde apenas 9% foi reciclado, 12% incinerado e 79% descartado. Os pesquisadores estimam que até 2050, a produção de plásticos atingirá 34 bilhões de toneladas, sendo que deste valor, 12 bilhões de toneladas se transformarão em resíduos destinados aos aterros sanitários ou ao ambiente natural.

O polietileno produzido representa 36% da produção total de plásticos, onde 42% do volume total produzido é empregado na produção de embalagens (GEYER et al., 2017). Entre os produtos à base de PE, o Ministério do Meio Ambiente, cita que entre 500 bilhões e 1 trilhão de sacolas plásticas são consumidas em todo o mundo anualmente. Somente no Brasil, cerca de 1,5 milhão de sacolas são distribuídas por hora (MMA, 2018).

2.3. PROBLEMAS AMBIENTAIS DEVIDO À DISPOSIÇÃO INADEQUADA DOS RESÍDUOS

A nível industrial, a geração do caroço de pêssego, como resíduo oriundo do processamento de pêssego em conservas, equivale a 10% do peso total produzido pela indústria a cada safra (PELENTIR, 2007). Diante dos processos industriais, cabe aos órgãos licenciadores ambientais fiscalizarem as atividades, a fim de cumprir com as legislações cabíveis e vigentes e atender as pressões por parte da população e do governo.

Quanto ao crescimento populacional, aliado a crescente industrialização, há um aumento na demanda de produtos à base de polietileno, impulsionado pela diversidade de produtos e aplicações, com enfoque para os resíduos plásticos gerados pós-consumo. Pois, a maioria dos plásticos não são biodegradáveis, além de possuir um baixo tempo de uso, contribuindo significativamente para o problema da gestão de resíduos urbanos (BEZERRA et al., 2015).

O manejo inadequado desses resíduos contribui para a degradação da qualidade e poluição dos compartimentos ambientais, conseqüentemente oferece riscos à saúde pública. Segundo a ABRELPE (2018), em 2017, 71,6 milhões de toneladas de resíduos foram coletados no Brasil. Deste número, 40,9% foram dispostos inadequadamente em lixões ou aterros controlados, os quais não possuem sistemas para proteção do meio ambiente.

As embalagens plásticas, constituídas de PE, normalmente, são sintéticas originadas do petróleo, não são biodegradáveis e podem levar centenas de anos para se decompor (LANDIM et al., 2016). Quando dispostas no meio ambiente, de modo irregular, causam impactos negativos sob o visual, além de provocarem danos vitais sobre a fauna e gerarem perdas econômicas.

O plástico tem a característica de impermeabilidade, ocasionando a estanqueidade do solo e dos depósitos de lixo. Isto, dificulta a biodegradação de resíduos orgânicos. A compactação dos resíduos com as inúmeras camadas de plástico, provocam a incidência de bolsões de gás, que quando revolvidos liberam o CH₄ para a atmosfera (MMA, 2018).

2.4. PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

Os processos de conversão são influenciados pelo tipo de equipamento utilizado, condições experimentais e pelas propriedades físico-químicas da biomassa (AÇIKALIN; KARACA, 2017; GEHLEN et al., 2016).

Neste sentido, os resíduos podem se tornar produtos com valor agregado, através de processos bioquímicos – que utilizam enzimas e/ou microrganismos – e termoquímicos – através de energia de calor com ou sem catalisador. A conversão termoquímica consiste nas técnicas de combustão, gasificação, pirólise e liquefação (CAI et al., 2017).

O método termoquímico, pirólise, envolve o aquecimento da matéria-prima na ausência de oxigênio, onde as faixas de temperatura são controladas fornecendo a energia necessária para romper ligações nas estruturas das macromoléculas presentes na biomassa (KLEMETSrud et al., 2017; COLLARD; BLIN, 2014).

Por se caracterizar pela degradação térmica em uma atmosfera com deficiência de oxigênio, há minimização nas emissões de poluentes formados em atmosfera oxidante, tais como: dioxinas e furanos, constituindo um benefício em relação aos incineradores (TÔRRES FILHO, 2014).

O processo de pirólise apresenta vantagens operacionais, ambientais e econômicas, para obter produtos de valor agregado como carvão, gases e líquido, sendo este último capaz de substituir os derivados de petróleo. Estudos indicam que o tratamento dos resíduos através deste método, pode promover redução do volume final do material em até 90%, com base no peso da tonelada úmida alimentada (LEME et al., 2017). Além disto, Ferreira et al. (2016), cita como vantagens: a utilização para diversas biomassas; a conversão dos carboidratos e da lignina em novos produtos; rápida taxa de reação; e a capacidade para produzir diversos combustíveis.

No decorrer da pirólise há reações primárias e secundárias. As reações primárias acontecem no substrato celulósico, enquanto que as reações secundárias ocorrem durante a decomposição dos produtos intermediários (MOTA et al., 2015).

Em processos com baixa taxa de aquecimento e longo tempo de residência do substrato no reator, as reações secundárias são beneficiadas, favorecendo a produção de produto sólido. Porém, quando a taxa de aquecimento é alta e o tempo

de residência é baixo, as reações primárias são favorecidas. Estas são responsáveis pela maximização da produção de líquidos (AÇIKALIN; KARACA, 2017).

Além da taxa de aquecimento, a escolha do fluxo de gás também pode interferir no rendimento dos produtos através de arraste de voláteis. Neste caso, deve considerar a secagem do material, o tempo de residência no reator e a granulometria da amostra (MIGLIORINI, 2014).

No caso da granulometria, o tamanho das partículas é diretamente proporcional à dificuldade de transferência de calor. Assim, quanto maior o diâmetro dos grãos, maior a quantidade de carvão (FERNANDES et al., 2015).

Frente ao desenvolvimento do processo pirolítico, a produção de combustíveis e coprodutos, é condicionada às variáveis do sistema e ao reaproveitamento de resíduos (LOPEZ et al., 2017). Visando a sustentabilidade utiliza-se diferentes resíduos ao mesmo tempo, através da chamada co-pirólise.

Co-pirólise trata-se de uma técnica promissora, que emprega mais de uma matéria prima no processo, reduzindo o volume de resíduos e as preocupações com o descarte, além de ser utilizada como alternativa técnica para melhorar a qualidade do bio-óleo (DEWANGAN et al., 2016; HASSAN et al., 2016).

A técnica de co-pirólise melhora o rendimento de produtos, a seletividade dos compostos e reduz a formação de coque (ZHANG et al., 2016). Além disto, apresenta balanço de energia positivo (LEME et al., 2017), sendo aplicada para tratamento de diferentes rejeitos, a fim de obter a geração de produtos de interesse comercial e socioambiental.

A co-pirólise aplicada à biomassa e aos plásticos se torna benéfica. Pois, quando a biomassa é pirolisada sozinha o produto líquido produzido é instável e oxigenado. No entanto, durante a co-pirólise de biomassa e polímeros, a sinergia pode ser alcançada, devido aos teores de hidrogênio dos polímeros durante a degradação (ÖZSIN; PÜTÜN, 2017).

Durante a co-pirólise ocorrem 4 fases: 1) aquecimento do material e liberação de água; 2) desidratação do material e liberação de gases de baixo peso molecular; 3) degradação de moléculas em carbono e ambos os gases condensáveis e não condensáveis; 4) craqueamento de voláteis em gases de carbono e não-condensáveis (MOYA et al., 2017).

No processo, as moléculas complexas de hidrocarbonetos são quebradas em moléculas mais simples. Além disto, a hemicelulose é responsável pela produção de ácido acético, furfural e furano; a celulose gera formaldeído, hidroxiacetaldeído, acetol, levoglucosano, 5-hidroximetilfurfural; enquanto que a lignina, forma fenóis e seus derivados (catecol, resorcinol, hidroquinona, guaiacol, vanilina, eugenol, siringol, cresol, dimetil fenol e trimetil fenol) (VIEIRA et al., 2014).

A quantidade e composição dos produtos gerados dependente do reator, das características físico-químicas da biomassa, da taxa de aquecimento, da temperatura final e do tempo de residência na zona da reação (AÇIKALIN; KARACA, 2017; ÖZSIN; PÜTÜN, 2017).

Visando a obtenção, em maior proporção de bio-óleo, a co-pirólise rápida é um método bastante empregado. Uma vez que, a biomassa é decomposta rapidamente, gerando em maior quantidade vapores condensáveis, e um pouco de carvão e gás. Após o resfriamento do sistema e a condensação, o líquido é formado e geralmente possui um poder calorífico baixo (MOTA et al., 2015).

2.4.1. Reatores

O reator é o equipamento mais importante no processo pirolítico, já que apresenta como função maximizar a produção de bio-óleo. Os principais reatores utilizados são os de leito fluidizado (borbulhante e circulante) e leito fixo; havendo aplicação também para os de leito de jorro, cilindro rotativo, reator ciclônico e cone rotativo (MOTA et al., 2015).

Os reatores em leito fluidizado são gaseificadores de fluxo ascendente e empregados em escala industrial, dentre estes reatores há o vortex e o abrasivo. Reatores de leito fluidizado apresentam bom controle de temperatura e eficiente transferência de calor (BRIDGWATER, 2012). Como a biomassa tem densidade baixa, é comum neste tipo de reator aplicar um elemento inerte (areia) para auxiliar no aquecimento do material e estabilizar o processo (BLOCK et al. 2019; SANTOS, K. 2011). A figura 7, demonstra um reator de leito fluidizado com o uso de precipitadores eletrostáticos para a condensação dos vapores.

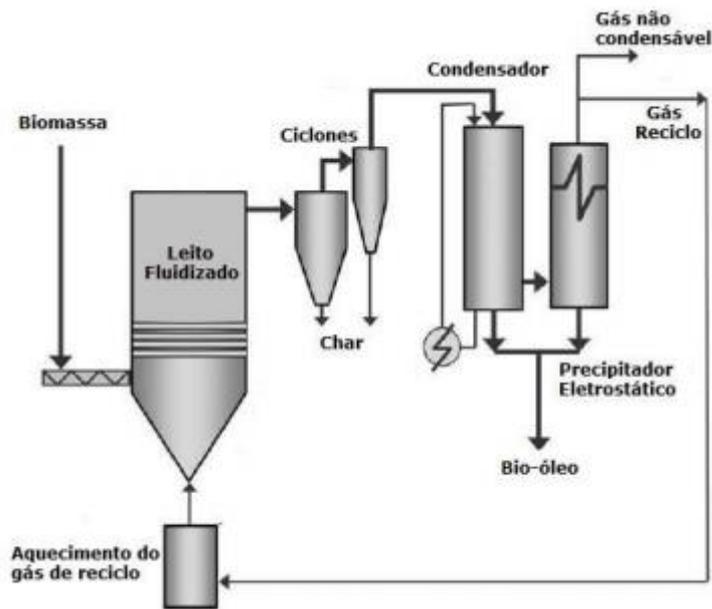


Figura 7 – Esquema de um reator de leito fluidizado. **Fonte:** (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise desenvolvida no reator de leito fixo (Figura 8), utilizado nesta pesquisa, possui processo simples contemplando as etapas de secagem, granulação, aquecimento e resfriamento. Neste caso, as variáveis programa de temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência, podem ser estabelecidas pelo operador. Além de manter as temperaturas finais de pirólise entre 450 e 750 °C, com taxa de aquecimento variando entre 5 e 100 °C min⁻¹ (MARTINI, 2009).

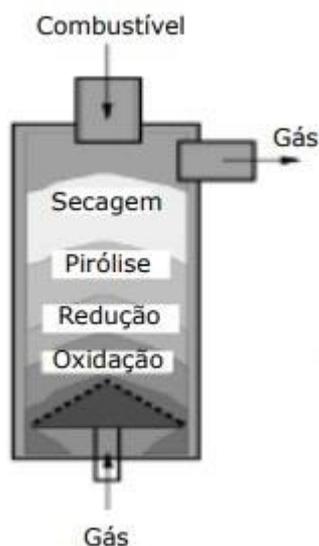


Figura 8 – Esquema de um reator de leito fixo. **Fonte:** (BARROS; BORGES, 2017).

2.4.2. Produtos gerados na co-pirólise

A matéria-prima alimentada ao reator de co-pirólise é convertida em produtos líquido (bio-óleo), gasoso (não condensáveis) e sólido (carvão). Estes podem ser utilizados na geração de calor e eletricidade ou passar por processos de melhoramento para serem usados com combustível e/ou outros produtos químicos (HASSAN et al., 2016).

O produto sólido é composto de cinzas e carbono possuindo aplicação em operações de adsorção química, através do seu uso como carvão ativado por meio de sua ativação com CO₂ e/ou vapor de água (LEME et al., 2017).

Os compostos químicos condensáveis originam a fração líquida, enquanto que os não condensáveis continuam em forma de gás. A fração gasosa, pode ser utilizada no próprio processo ou aplicado em técnicas para geração de energia.

A fração líquida (bio-óleo) é obtida principalmente pela degradação da porção lignocelulósica da biomassa. Este apresenta coloração marrom escuro, sendo resultante da mistura das frações aquosa e orgânica (MOTA et al., 2015).

Segundo Leme et al. (2017), o bio-óleo é considerado um combustível renovável. Além disto, pode ser usado na produção de vários produtos químicos, dependendo de suas características.

O bio-óleo contém diversos produtos químicos de interesse industrial, tais como: álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, éteres, entre outros. É uma mistura de substâncias aromáticas fenólica e ácida, podendo ser fonte de fenóis, aditivo para o diesel ou substitutivo do óleo combustível (RODRIGUES et al., 2016).

Entretanto, quando comparado ao petróleo, o bio-óleo possui baixa qualidade, devido à alta viscosidade, presença de coque, característica de corrosividade, baixo escoamento à frio, e elevada quantidade de oxigênio. Desta forma, é necessário elevar a razão hidrogênio/carbono, para que se possa utilizá-lo sem tratamento (ÖZSIN; PÜTÜN, 2017). Porém, o bio-óleo pode possuir aplicações diretas em caldeiras, motores e turbinas para geração de energia, ou como matéria-prima para produção de substância química.

Quando utilizado o polietileno como matéria-prima, junto a biomassa, em processo de co-pirólise, além da formação de gases é promovido uma mistura complexa de hidrocarbonetos leves, até C₁₆, na fração condensável. Diante disto, o

líquido pode ser utilizado como matéria-prima em indústrias por meio da quebra na cadeia polimérica (BEZERRA et al., 2015; PANDA; SINGH, 2014).

3. REFERÊNCIAS

- ABIPLAST. Brazilian Plastic Processed and Recycling Industry - Perfil 2017. **Indústria brasileira de transformação e reciclagem de materiais de plástico**. 2018. Disponível em: <<http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>>. Acesso em: 11 jan. 2019, 15:34.
- ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional techniques to obtain a high-grade pyrolysis oil. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 71-85, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.007>>.
- ABRELPE. Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2017**. Set. 2018. Disponível em: <https://belasites.com.br/clientes/abrelpe/site/wp-content/uploads/2018/09/SITE_grappa_panoramaAbrelpe_ago_v4.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2019, 02:55.
- AÇIKALIN, K.; KARACA, F. Fixed-bed pyrolysis of walnut shell: Parameter effects on yields and characterization of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 125, p. 234-242, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.03.018>>.
- BARRETO, C. F. SILVA, P. S.; KIRINUS, M. B. M.; SCHIAVON, C. R.; MALGARIM, M. B. M.; FACHINELLO, J. C. Armazenamento refrigerado de pêssegos 'Maciel' de plantas conduzidas em diferentes porta-enxertos. **Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha**, v. 17, n. 2, p. 254-261, 2016. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/pdf/813/81349041012.pdf>>.
- BARROS, J. M. N; BORGES, J. V. S. **Estudo da caracterização de um reator de leite fluidizado borbulhante**. 2017. 87f. Dissertação (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.
- BELMONTE, R. A vila nova dos pêssegos. Jornalismo Ambiental. **UniRitter – Laureate International Universities**. 2015. Disponível em: <<https://jornalismoambiental.uniritter.edu.br/?p=432>>. Acesso em: 07 fev. 2019.
- BEM – **Balanco Energético Nacional. 2018. Ano Base 2017**. Empresa de Pesquisa Energética, Rio de Janeiro e Ministério de Minas e Energia, Brasília, Brasil. 62 pp. 2018. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-303/topico-397/Relat%C3%B3rio%20S%C3%ADntese%202018-ab%202017vff.pdf>>. Acesso em: 07 fev. 2019, 00:48.

BEZERRA, F. A.; FIGUEIREDO, A. L.; ARAUJO, A. S.; GUEDES, A. P. M. A. Pirólise catalítica do PEBD usando como catalisador a vermiculita modificada. **Polímeros**, v. 26, p. 55-59, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1761>>.

BLOCK, C.; EPHRALM, A.; WELSS-HORTALA, E.; MINH, D. P.; NZIHO, A.; VANDECASTEELE, C. Co-pyrogasification of plastics and biomass, a review. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 3, p. 483-509, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12649-018-0219-8>>.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2 ago. 2010.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012. Disponível em: <[10.1016/j.biombioe.2011.01.048](http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048)>.

CAI, J.; HE, Y.; YU, X.; BANKS, S. W.; YANG, Y.; ZHANG, X.; YU, Y.; LIU, R.; BRIDGWATER, A. V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309-322, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>>.

CAMPO & NEGÓCIO. Produção de pêssegos cresce e aparece. 2015. Encontrado em: <<http://www.revistacampoenegocios.com.br/producao-de-pessegos-cresce-e-aparece/>>. Acessado em: 06 fev. 2019.

CARVALHO, A. J. F. **Materiais poliméricos I: apostila de aulas práticas**. São Carlos: EESC/USP. p. 75, 2017. Disponível em: <[http://repositorio.eesc.usp.br/bitstream/handle/RIEESC/6078/Carvalho_antonio%20\(1\).pdf?sequence=3](http://repositorio.eesc.usp.br/bitstream/handle/RIEESC/6078/Carvalho_antonio%20(1).pdf?sequence=3)>. Acesso em: 10 fev. 2019, 11:55.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594-608, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>>.

COMIOTTO, A.; FACHINELLO, J. C.; HOFFMANN, A.; MACHADO, N. P.; GALARÇA, S. P.; BETEMPS, D. L. Vigor, floração, produção e qualidade de pêssegos 'Chimarrita' e 'Maciel' em função de diferentes porta-enxertos. **Ciência Rural**, v. 42, n. 5, p. 788-794, 2012.

CORTEZ, L. A. B., LORA, E. S. **Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa**. 2ª Edição, Editora da Unicamp, 2007.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000100005>>.

DA SILVA, R. C.; DE MARCHI NETO, I.; SEIFERT, S. S. Electricity supply security and the future role of renewable energy sources in Brazil. **Renewable and**

Sustainable Energy Reviews, v. 59, p. 328-341, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.001>>.

DARDICK, C.; CALLAHAN, A. M. Evolution of the fruit endocarp: molecular mechanisms underlying adaptations in seed protection and dispersal strategies. **Frontiers in Plant Science**, v. 5, n. 284, p. 1-10, 2014. Disponível em: <[10.3389/fpls.2014.00284](https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00284)>.

DE MELO, C. A.; JANUZZI, G. M.; BAJAY, S. V. Nonconventional renewable energy governance in Brazil: Lessons to learn from the German experience. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 222-234, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.054>>.

DEWANGAN, A.; PRADHAN, D.; SINGH, R. K. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield. **Fuel**, v. 185, p. 508-516, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.011>>.

DIAS, G. F. Atividades interdisciplinares de educação ambiental. In: Parte I – Percebendo elementos do habitat humano. **Global Editora e Distribuidora Ltda.** 2015. p. 224. ISBN: 8575553356.

EMATER. **Quinzena do pêssego tem início em Pelotas**. 2014. Disponível em: <<http://www.emater.tche.br/site/noticias/detalhe-noticia.php?id=20480#.XFvACIxBKjIU>>. Acesso em: 03 fev. 2019.

FERNANDES, I. J.; DOS SANTOS, E. C. A.; OLIVEIRA, R.; REIS, J. M.; CALHEIRO, D.; MORAES, C. A. M.; MODOLO, R. C. E. Caracterização do resíduo industrial casca de arroz com vistas a sua utilização como biomassa. In: 6º FORUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2015, São José dos Campos. **Anais eletrônicos**. São José dos Campos – SP. 2015. Disponível em: <<http://www.institutoventuri.org.br/ojs/index.php/firs/article/view/616>>. Acesso em: 20 jan. 2019.

FERRAZ, R. A.; LEONEL, S.; ANTUNES, L. E. C. Diferentes épocas de poda de frutificação para o pessegueiro em região de clima subtropical. **Comunicado Técnico 321 – EMBRAPA**. Out. 2015. Pelotas. ISSN 1516-8654. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/142277/1/Comunicado-321.pdf>>. Acesso em: 04 fev. 2019.

FERREIRA, J. C.; STAHELIN, T. S. F.; VALIN, M.; BRAND, M. A.; MUÑIZ, G. I. B. Qualificação da biomassa em povoamentos florestais de Pinus taeda. **Floresta**, v. 46, n. 2, p. 269-276, 2016.

FREITAS, F. P.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O.; GOUVÊA, A. F. G.; CARVALHO, A. G.; PEREIRA, M. P. C. F. Decomposição térmica de resíduos lignocelulósicos visando seu aproveitamento para fins energéticos. **Brazilian Journal of Wood Science**, v. 8, n. 1, p. 29-35, 2017. Disponível em: <[10.12953/2177-6830/rcm.v8n1p29-35](https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v8n1p29-35)>.

GEHLEN, G. S.; ROBINSON, C.; PINZ, C.; SILVA, J. Caracterização da casca de aveia, caroço de azeitona e caroço de pêssego para fins energéticos. In: 7º FORUM

INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 7, 2016, Porto Alegre/RS. Anais Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. ISSN: 2527-1725. 17 jun. 2016. Disponível em: < <http://www.institutoventuri.org.br/ojs/index.php/firs/article/view/64>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v.3, n. 7, p. 1-5, 2017. Disponível em: <10.1126/sciadv.1700782>.

GÖTZE, R., BOLDRIN, A., SCHEUTZ, C., ASTRUP, T.F. Physico-chemical characterisation of material fractions in household waste: overview of data in literature. **Waste Manage**, v. 49, p. 3-14, 2016. Disponível em: <10.1016/j.wasman.2016.01.008>.

HASSAN, H.; LIM, J. K.; HAMEED, B. H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 221, p. 645-655, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.026>>.

HUANG, Y.; WEI, L.; JULSON, J.; GAO, Y.; ZHAO, X. Converting pine sawdust to advanced biofuel over HZSM-5 using a two-stage catalytic pyrolysis reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, p. 148-155, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.019>>.

KLEMETSrud, B.; KLINGER, J.; ZIV, E. B.; SHONNARD, D. A kinetic study of the fast micro-pyrolysis of hybrid poplar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, p. 353-362, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.014>>.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, p. 82-92, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1897>>.

LAURICHESSE, S. AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, in press, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>>.

LEME, G. R.; FERNANDES, D. M.; LOPES, C. L. Utilização da pirólise para o tratamento de resíduos no Brasil. In: 8º FÓRUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 8, 2017, Curitiba. Anais Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. ISSN 2527-1725. 14 jun. 2017. Disponível em: < <http://www.institutoventuri.org.br/ojs/index.php/firs/article/view/225>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; AMUTIO, M.; BILHÃO, J.; OLAZAR, M. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 346-368, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>>.

MARIN MESA, L. R. **Estudo da pirólise de cana-de-açúcar integral**. 2011. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

MARTINI, P. R. R. **Coversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. 2009. 136 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2009.

MIGLIORINI, M. V. **Aplicação de cromatografia gasosa bidimensional abrangente e espectrometria de massas por tempo de voo no estudo dos bio-óleos obtidos pela pirólise da palha de cana-de-açúcar e do caroço de pêsego**. 2014. 199 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 2014.

MMA. **O tamanho do problema**. Ministério do Meio Ambiente. 2018. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/saco-e-um-saco/saiba-mais>>. Acesso em: 20 jun. de 2018.

MOTA, F. A. S.; VIEGAS, R. A.; LIMA, A. A. S.; SANTOS, F. F. P.; CASELLI, F. T. R. Pirólise da biomassa lignocelulósica: uma revisão. **Revista Geintec** v. 5, n. 4, p. 2511-2525, 2015. Disponível em: <10.7198/S2237-0722201500040003>.

MOYA, R.; RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA, A.; PUENTE-URBINA, A. Thermogravimetric and devolatilisation analysis for plantation species: Effect of extractives, ash compositions, chemical compositions and energy parameters. **Thermochemica Acta**, v. 647, p. 36-46, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2016.11.014>>.

ÖZSIN, G.; PÜTÜN, E. A. Insights into pyrolysis and co-pyrolysis of biomass and polystyrene: Thermochemical behaviors, kinetics and evolved gas analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 149, p. 675-685, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.059>>.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K. Thermo-catalytic degradation of low density polyethylene to liquid fuel over kaolin catalyst. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 13, n. 1. p. 104-114, 2014. Disponível em: <10.1504/IJEW.2014.058803>.

PELENTIR, N. **Caracterização química da farinha microencapsulada de sementes de pêsego (*Prunus persica*)**. 2007. 81 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

RODRIGUES, D. A.; FREITAS, R. R.; LIRA, T. S.; XAVIER, T. P. Análise da implantação de uma planta de pirólise da casca de macadâmia. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 2, n. 1, p. 1-11, 2016. Disponível em: <http://periodicos.ufes.br/BJPE/article/view/EO01_2016>.

SANTIAGO, B. L. S.; RODRIGUES, F. A. Processamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol: uma revisão. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 2, p. 1011-1022, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss7pp1011-1022>>.

SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. 2011. 261 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2011.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; CASTRO, R. V. O.; VIDAURRE, G. B.; TRUGILHO, P. F.; CASTRO, A. F. N. M. Influência das propriedades químicas e da relação siringil/Guaiacil da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, p. 657-669, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5902/1980509822765>>.

SECRETARIA DO PLANEJAMENTO E DESENVOLVIMENTO REGIONAL – SEPLAN. Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul – Economia: Pêssego e banana - 2019. Disponível em <<https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/pessego-e-banana>> Acesso em: 05 fev. 2019.

SENA, M. F. M.; ANDRADE, A. M.; FILHO S. T.; SANTOS, F. R.; PEREIRA, L. F. Potential of the pyroligneous extract: practices of characterization. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**, v. 18, p. 41-44, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5902/2236117013808>>.

SJOSTROM, Eero. Wood Chemistry – Fundamentals and Applications. Second edition. Academic Press. New York, 1981.

SOBRINHO, O. P. L.; SILVA, L. F. B.; PEREIRA, A. I. S.; CANTANHEDEA, E. K. P.; CARLOS, M. A. S.; SILVA, J. R.; SIQUEIRA, L. F. S. Uma proposta de aula experimental utilizando mesocarpo de babaçu (*Orbignya speciosa*) na remoção do azul de metileno de soluções aquosas. **Educação Química** [online], v. 26, n. 4, p.314-318, 2015. ISSN 0187-893X.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE FRUTICULTURA – SBF. **Pêssego renovado**. 04 abr. 2014. Disponível em: <<http://fruticultura.org/noticias/567-pessegos-renovados>>. Acessado em: 07 fev. 2019.

SOUSA, S. F.; SILVA, F. B.; ARAÚJO, A. C.; GOMES, J. P. Determinação das propriedades físicas e físico-químicas de pêssegos cultivar Rubimel. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 12, n. 2, p. 2627-2644, 2018. Disponível em: <[10.3895/rbta.v12n2.7166](http://dx.doi.org/10.3895/rbta.v12n2.7166)>.

TÔRRES FILHO, A. **Aplicação do processo de pirólise para valoração, cogeração de energia e tratamento de resíduos**. 2014. 173 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, RS, 2014.

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 167-177, 2014. Disponível em: <[http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.%2015,%20n.%2024%20\(2014\)/5%20-%20Biomassa.pdf](http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.%2015,%20n.%2024%20(2014)/5%20-%20Biomassa.pdf)>.

VITAL, B. R.; ANDRADE, A. M.; VALENTE, O. F. Efeito do tratamento da madeira com sais ignífugos, visando a produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, Universidade de Viçosa. v. 16, n. 1, p. 97-103. 1992. ISSN: 0100-6762.

XUE, Y.; BAI, X. Synergistic enhancement of product quality through fast co-pyrolysis of acid pretreated biomass and waste plastic. **Energy Conversion and Management**, v. 164, p. 629-638, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.036>>.

YULIANSYAH, A. T.; PRASETYA, A.; RAMADHAN, M. A. A.; LAKSONO, R. Pyrolysis of plastic waste to produce pyrolytic oil as an alternative fuel. **International Journal of Technology**, v. 7, p. 1076-1083, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1241>>.

ZHANG, X.; LEI, H.; CHEN, S.; WU, J. Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review. **Green Chemistry**, v. 618, p. 151-156, 2016. Disponível em: <10.1039/C6GC00911E>.

4. PRODUÇÃO CIÊNCIA E TECNOLÓGICA

Trabalhos apresentados em congressos nacionais:

- Análise comparativa de rendimentos de bio-óleo de pirólise rápida e lenta do caroço de pêssego. 77º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul 2018
- Caracterização cromatográfica do bio-óleo obtido na pirólise rápida do caroço de pêssego. Mostra de Produção IFSul 2018
- Determinação de compostos polares extraíveis do caroço de pêssego. XXIV Encontro de Química da Região Sul A química na interface, 2017
- Caracterização cromatográfica do líquido pirolenhoso obtido da carbonização do caroço de Pêssego. 57º Congresso Brasileiro de Química, 2017
- Otimização do método de extração do líquido pirolenhoso obtido da carbonização do caroço de pêssego para análise cromatográfica. 16ª Mostra da Produção Universitária, 2017

Trabalhos apresentados em congressos internacionais:

- Caracterização cromatográfica do bio-óleo obtido por pirólise lenta em reator de leito fixo a partir do caroço do pêssego. 55º Congresso Uruguayo de Química Analítica, 2018
- Aplicação do derivatizante MSTFA na caracterização por GC-MS do bio-óleo obtido da pirólise do caroço de pêssego. 55º Congresso Uruguayo de Química Analítica, 2018
- Determinação quantitativa de compostos fenólicos no bio-óleo obtido por pirólise rápida do caroço do pêssego por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa GC-MS. 55º Congresso Uruguayo de Química Analítica, 2018
- Influência da temperatura na composição dos hidrocarbonetos obtidos por co-pirólise do caroço do pêssego com polietileno de baixa densidade. XVII Latin American Congress on Chromatography and Related Techniques, 2019
- Caracterização do bio-óleo obtido por co-pirólise do caroço de pêssego e polietileno de baixa densidade. XVII Latin American Congress on Chromatography and Related Techniques, 2019

Projeto submetido a Go Green The in City 2019 (Schneider Electric):

- *Conversion of waste into energy*. Etapa atual da seleção: selecionado entre as 100 melhores ideias mundiais e 8 melhores da América do Sul, avançando para a fase de orientação com mentor.

Trabalho para periódico:

- Co-pirólise rápida do endocarpo lenhoso do pêssego e resíduo de polietileno.

ANEXO I

ARTIGO

CO-PIRÓLISE RÁPIDA DO ENDOCARPO LENHOSO DO PÊSSEGO E RESÍDUO DE POLIETILENO

RESUMO

O crescimento populacional provoca aumento na demanda por combustíveis fósseis, diante disto, a busca por produtos renováveis requer a exploração de matérias-primas alternativas. A biomassa tem sido considerada uma fonte de energia renovável promissora, podendo ser convertida pelo processo de pirólise em produtos sólido, líquido e gasoso. No entanto, a pirólise produz um bio-óleo de baixa qualidade, oxigenado e instável, necessitando de tratamento para sua aplicação. A adição de uma matéria-prima rica em hidrogênio, como os resíduos plásticos, pode melhorar o rendimento e diminuir a formação de coque. Além disto, a co-pirólise reduz o descarte de resíduos beneficiando as questões ambientais. Neste contexto, o objetivo é realizar o processo de co-pirólise do endocarpo lenhoso do pêssago e resíduos de embalagens de polietileno visando a geração de produtos, principalmente o bio-óleo, além de caracterizar a fração orgânica do bio-óleo, obtido no melhor experimento, através de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS). De acordo com os experimentos realizados, se observou a formação de duas fases orgânicas com diferente densidade e uma aquosa. O ponto central (550 °C/20% de PE) gerou o maior teor de bio-óleo, não havendo diferença significativa com o experimento à 700 °C/10% de PE. No entanto, o experimento realizado à 400 °C/30% de PE é o mais indicado, pois produz maior fração de interesse (orgânica). Através da cromatografia foi possível identificar 161 compostos na fase orgânica mais densa destacando-se os fenóis. Enquanto que na fração orgânica mais leve foram identificados 70 compostos onde os hidrocarbonetos são majoritários.

Palavras-chave: Biomassa; Bio-óleo; Cromatografia; Hidrocarbonetos; Plástico.

CO-PYROLYSIS OF PEACH LIGNEOUS ENDOCARP AND POLYETHYLENE RESIDUE

ABSTRACT

Population growth causes increased demand for fossil fuels, in view of this, the search for renewable products requires the exploration of alternative raw materials. Biomass has been considered a promising renewable energy source and can be converted by the pyrolysis process into solid, liquid and gaseous products. However, pyrolysis produces a low quality, oxygenated and unstable bio-oil, requiring treatment for its application. The addition of a hydrogen-rich feedstock, such as plastic waste, can improve yield and decrease coke formation. In addition, co-pyrolysis reduces waste disposal by benefiting environmental issues. In this context, the objective is to carry out the co-pyrolysis process of the peach woody endocarp and polyethylene packaging waste in order to generate products, mainly bio-oil, besides characterizing the organic fraction of the bio-oil obtained in the best experiment, by means of gas chromatography coupled to the mass spectrometer (GC-MS). According to the experiments, the formation of two organic phases with different density and an aqueous one were observed. The central point (550 °C/20% in PE) generated the highest bio-oil content, with a significant difference with experiment the 700 °C/10% in PE. However, the experiment conducted at 400 °C/30% in PE is the most indicated, because it produces a higher fraction of interest (organic). Through the chromatography it was possible to identify 161 compounds in the more dense organic phase, highlighting the phenols. While in the lighter organic fraction 70 compounds were identified where the hydrocarbons are the majority.

Key-words: Biomass; Bio-oil; Chromatography; Hydrocarbon; Plastic.

1. INTRODUÇÃO

O esgotamento dos combustíveis fósseis tem tornado necessária a investigação por aplicação de fontes alternativas de energia. Desta forma, a pesquisa sobre fontes renováveis tem sido focada no uso de biomassa e na eliminação de resíduos sólidos. A disponibilidade e os fatores econômicos e ambientais estão entre as vantagens e a seleção da fonte a ser utilizada [1,2,3].

Diante destes aspectos a biomassa pode ser convertida em combustíveis sólido (carvão), líquido (bio-óleo) e gasoso (gases). A flexibilidade na produção ocorre pela abundância de fontes, como: madeira, resíduos agrícolas e resíduos sólidos urbanos [4].

A partir deste propósito, os processos termoquímicos representam uma opção interessante para a conversão dos carboidratos e da lignina presentes nas diferentes matérias-primas em novos produtos, além de apresentarem rápida taxa de reação e capacidade para produzir diversos combustíveis [5].

Entre os métodos termoquímicos, a pirólise vem sendo amplamente utilizada. Trata-se de um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. A pirólise é a técnica mais utilizada para converter a biomassa em produto líquido rapidamente [6,7].

A economia e a eficácia devem ser fatores aliados na escolha da técnica utilizada para produção do bio-óleo. Visando a sustentabilidade é melhor utilizar diferentes resíduos ao mesmo tempo, através da chamada co-pirólise. Pois, além de atender a demanda, reduz o volume de resíduos descartados inadequadamente e conseqüentemente a preocupação ambiental. A técnica de co-pirólise melhora o rendimento de produtos, a seletividade dos compostos e reduz a formação de coque [8]. Além disto, apresenta balanço de energia

positivo [4], sendo aplicada para tratamento de diferentes rejeitos, a fim de obter a geração de produtos de interesse comercial e socioambiental.

A co-pirólise aplicada à biomassa e aos plásticos se torna benéfica, visto que, quando a biomassa é pirolisada sozinha o produto líquido produzido, apesar de apresentar vantagens ambientais diante do reaproveitamento do resíduo, não pode ser aplicado diretamente como combustível, devido ser instável e oxigenado. No entanto, durante a co-pirólise de biomassa e polímeros é possível produzir um efeito sinérgico, devido o polietileno ser rico em hidrogênio proporcionando um bio-óleo mais estável, homogêneo e com melhor poder calorífico [9,10,11].

Diante do contexto, esta pesquisa possui como objetivos realizar co-pirólise do endocarpo lenhoso do pêssogo e resíduos de polietileno, identificando o melhor experimento para geração do coproduto bio-óleo; bem como caracterizar as frações orgânicas do bio-óleo através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS).

2. METODOLOGIA

2.1. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

2.1.1. Amostra e caracterização da biomassa

A biomassa usada nos experimentos é composta pelo resíduo do processamento de pêssogo em conserva de uma indústria localizada na cidade de Pelotas, sul do Brasil, proveniente de frutas de cultivares precoces e tardias, da safra de 2016/2017. O caroço do pêssogo foi coletado isento de fragmentos de polpa e de resíduo líquido. Logo, foram acondicionados em sacos plásticos, transportados para o laboratório e armazenados a temperatura ambiente.

Os caroços foram partidos com auxílio de um torno mecânico, separando a amêndoa do endocarpo lenhoso, o qual é chamado nesta pesquisa como caroço de pêssogo (CP) a fim de

simplificação. A amostra foi quebrada em moinho de facas (Wiley Mill Model n° 2, Arthur H. Thomas, Philadelphia, USA), peneirada para tamanho de partículas de 2 mm [8] e secas em estufa a 105 °C por 1 hora, logo acondicionada em dessecador.

O teor de umidade foi determinado por gravimetria [12]. O teor de cinzas foi obtido conforme a NBR n°8112/86 [13]. Enquanto que a determinação do teor de matéria orgânica foi calculada a partir o teor de cinzas: ($MO = 100 - TC$), onde: MO = teor de matéria orgânica, em %; e TC = teor de cinzas, em %. A análise termogravimétrica (TGA) da biomassa foi realizada em equipamento modelo DSC-60 (Shimadzu) para determinar a faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa. A amostra de biomassa pesando 2,618 mg foi mantida sob atmosfera inerte, em presença de nitrogênio (N₂), e aquecida a partir de 25 °C até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.1.2. Polietileno (PE)

Embalagens plásticas (sacolas brancas) foram selecionadas após consumo e isentas de sujidade. As embalagens foram picadas manualmente em fragmentos de aproximadamente 2 mm x 4 mm. Logo, armazenadas em dessecador, evitando a absorção de umidade.

2.2. PROCEDIMENTO DE CO-PIRÓLISE

2.2.1. Processo de co-pirólise

A co-pirólise foi realizada em um forno vertical contendo um reator de quartzo tubular e sistema de dupla condensação. O esquema do sistema de pirólise é ilustrado por Moraes et al. [14]. No interior do reator foi colocado uma tela de inox para retenção da amostra, onde as matérias-primas foram adicionadas intercaladas promovendo uma queima mais uniforme. O reator foi aquecido por um forno elétrico onde o N₂ foi utilizado como gás transportador.

O bio-óleo foi coletado através de um condensador e a porção não condensada foi recuperada em um erlenmeyer com diclorometano destilado (DCM), marca Merck. O carvão foi retirado do reator após atingir temperatura ambiente.

Baseado em estudos prévios utilizando o mesmo reator [14,15], as condições de pirólise foram definidas em: 7 g de amostra (CP + PE); taxa de aquecimento de 60 °C min⁻¹; tempo de residência na temperatura final de 5 min. O fluxo de gás foi de 3 mL min⁻¹, menor volume estável permitido pelo equipamento de medição de vazão utilizado (bolhometro).

As duas variáveis independentes selecionadas para avaliação do processo de pirólise foram: temperatura (400, 550 e 700 °C) e a relação (m/m %) de CP/PE (90/10, 80/20, 70/30).

O rendimento em massa (m/m %) foi determinado pesando o produto sólido e o líquido com referência ao peso inicial de amostra. Enquanto que o teor de gases foi calculado pela diferença entre o peso inicial alimentado no reator e a soma do bio-óleo e do carvão.

Para verificar a interferência da pigmentação das sacolas plásticas brancas no processo de co-pirólise o experimento, nas melhores condições, foi repetido com 30% sacolas plásticas transparentes. Enquanto que para avaliar a influência da constituição do PE das sacolas (alta e baixa densidade) o experimento foi realizado com 30% de polietileno de baixa densidade puro (PEBD).

2.2.2. Planejamento experimental e análise estatística

A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi utilizada aplicando um planejamento composto central 2², a fim de obter maior produção do bio-óleo. As variáveis independentes avaliadas, mencionadas anteriormente, foram temperatura (X₁) e composição (X₂), codificando os três níveis utilizados (-1, 0, 1). O desenho experimental se baseia em 7 experimentos (4 pontos fatoriais e um ponto central), onde foi obtido a média da triplicata dos pontos fatoriais e o ponto central foi replicado três vezes (Tabela 1).

Tabela 1. Variáveis independentes e níveis aplicados no planejamento experimental.

Variáveis independentes	Código	Níveis		
		-1	0	+1
Temperatura (°C)	X ₁	400	550	700
Composição (m/m % PE)	X ₂	10	20	30

Uma função polinomial de primeira ordem foi ajustada aos dados experimentais (Eq. 1).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^K \beta_i X_1 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} X_1 X_2 \quad (1)$$

Onde, y = variável resposta; β_0 , β_i e β_{ij} = coeficientes de regressão do ponto central, coeficiente linear e o coeficiente interativo respectivamente; e X_1 e X_2 = valores codificados das duas variáveis independentes.

As variáveis respostas do planejamento experimental foram definidas em termos de percentuais de carvão, bio-óleo e gás, testando-se a normalidade destas pelo teste de Shapiro-Wilk. Para avaliar os rendimentos de fase orgânica, entre os experimentos, se efetuou a análise de variância (ANOVA) e as diferenças entre as médias comparadas através do teste de Tukey, em um nível de significância de 5% ($p < 0.05$) [16,17]. Todos os dados estatísticos foram analisados usando o programa *Statistica 7.1* (STATSOFT, USA).

2.3. PREPARO DAS FASES ORGÂNICAS PARA CROMATOGRAFIA

A fase orgânica de baixa densidade (FOBD) foi separada, após decantação permanecendo na porção superior, por sifonagem, sendo diluída em 10 mL com xileno morno (85 °C), marca Isofar [18]. Desta amostra se retirou a alíquota de 1 µL para análise cromatográfica. Enquanto que a fase orgânica de alta densidade (FOAD) foi separada através

de extração líquido-líquido com três porções sequenciais de 5 mL de DCM reunidas ao final. Esta foi percolada em coluna com sulfato de sódio anidro, a fim de remover a fração aquosa ainda presente, teve seu volume reduzido em evaporador rotatório, e após avolumado a 10 mL com DCM. Em uma alíquota de 100 μ L desta solução foram adicionados 20 μ L do derivatizante N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA), marca Fluka Analytical, agitando cuidadosamente e mantendo em um banho de areia a 80 °C por trinta minutos. Logo, as amostras, em temperatura ambiente, foram avolumadas a 1 mL com DCM [19].

2.4. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS EXTRATOS ORGÂNICOS

Os extratos orgânicos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas em um equipamento GC-MS-Shimadzu QP2010 Ultra. A separação cromatográfica utilizou uma coluna RTX-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) com o gás de arraste hélio (He). O volume das amostras injetadas foi de 1 μ L utilizando o modo split (1:20) com temperatura do injetor de 280 °C. O processo cromatográfico, para ambos os extratos, ocorreu com o seguinte programa de temperatura: temperatura inicial de 60 °C (10 min), elevando 5 °C min^{-1} até 200 °C (5 min), e 10 °C min^{-1} até atingir 300 °C, permanecendo por 12 min. No entanto, para a FOBD a isoterma final (300 °C) se manteve por 37 min.

O espectrômetro de massas foi operado em modo scan com a variação de massa/carga entre 43–500 Da com tempo total de ciclo de 0,3 s. A temperatura da fonte de íons de 200 °C, e o potencial de elétron ionização a 70 eV. A interface GC-MS foi mantida a 280 °C.

A identificação dos compostos foi realizada através da comparação entre os espectros de massas obtido das amostras e os dados da biblioteca (NIST/EPA/NIH – Mass Spectral library) do equipamento e pela coincidência dos tempos de retenção com os padrões. Apenas os picos com similaridade a partir de 80% e área superior a 0,1% foram considerados.

Visando avaliar o desempenho dos métodos cromatográficos, foram construídas curvas de calibração para: (fenóis e benzofurano) a partir dos padrões de benzofurano, cresóis (2-metilfenol, 3-metilfenol e 4-metilfenol), guaiacol (2-metóxiifenol), fenol, 2-etilfenol, 3-etilfenol, 4-etilfenol, 2-metoxivinilfenol e vanilina com a faixa de concentração variando de 50 a 500 mg L⁻¹ todos adquiridos da Sigma Aldrich; e para n-alcenos (C₉ ao C₄₀) de 0,5 a 5,0 mg L⁻¹, marca Sigma Aldrich (Steinheim Suíça). Estes intervalos de concentração foram determinados baseados no limite de detecção do aparelho. Os padrões de 200 mg L⁻¹ (fenóis e benzofurano) e 4 mg L⁻¹ (n-alcenos) foram analisados onze vezes para determinar a precisão do método através do desvio padrão relativo. A exatidão foi expressa através do erro relativo resultante da diferença entre o valor encontrado, utilizando as curvas analíticas, e o valor considerado correto para as soluções anteriores. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados usando a média dos brancos mais 3 e 10 vezes o desvio padrão, respectivamente [20].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. PROPRIEDADES DO ENDOCARPO LENHOSO DO PÊSSEGO

Através da determinação das propriedades físico-químicas da biomassa como umidade, matéria orgânica e cinzas, é possível identificar a qualidade da matéria-prima a ser utilizada, a qual irá influenciar diretamente no processo termoquímico.

O valor médio de 33,2% encontrado para o percentual de umidade (Tabela 2) foi alto quando comparado com Rangel [21] que encontrou valor de 14,04% de umidade ao avaliar a parte vermelha do caroço de açaí. O resultado obtido está relacionado ao teor de água oriundo das condições ambientais durante a armazenagem. De acordo com Gehlen et al. [22], quanto mais elevada a umidade da biomassa maior a dificuldade do seu uso como matéria-prima em processos termoquímicos, pois há perda de energia nas reações de redução dificultando a

decomposição. Entretanto, a umidade deve ser desprezada nos experimentos desta pesquisa, pois as amostras foram previamente secas evitando as interferências. Pesquisa realizada com palha de trigo cita que quanto mais elevado o teor de umidade maior a produção de bio-óleo, porém em fração aquosa [23].

Tabela 2. Características da biomassa CP, em base seca, e seus respectivos desvios padrão.

Característica	% m/m \pm SD ^a
Umidade	33,2 \pm 0,8
Cinzas	3,5 \pm 0,4
Matéria orgânica	96,5 \pm 0,4

^aSD. Desvio padrão.

No que se refere ao teor médio de cinzas presente no CP, o resultado 3,5% (Tabela 2) foi maior que o descrito por estudos anteriores para o caroço de pêssigo [22,24]. Porém, segundo Ferreira et al. [5], as biomassas agrícolas (casca de eucalipto; semente de uva; casca de nozes; casca de amendoim; resíduo de oliva; e caroço de pêssigo) apresentaram valores menores que 4%, estando de acordo com o resultado obtido. A quantidade de cinzas se relaciona com o teor de compostos inorgânicos presentes na biomassa. Valor acima de 5% não é favorável, pois prejudica o poder calorífico e gera maior quantidade de resíduo sólido e aglomeração de material particulado [25]. Já a matéria orgânica (96,5%) está relacionada aos rendimentos de bio-óleo, gás e carvão. Biomassa com alto teor de matéria orgânica ocasiona queima mais lenta, necessitando maior tempo de residência para obtenção de conversão completa [26].

3.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A TGA obtida para a biomassa demonstrou comportamento semelhante ao encontrado em outros estudos na faixa de 200 a 700°C, diferenciando-se entre as temperaturas de 0 à 100 °C em função da amostra analisada (Fig. 1) ser previamente seca [27].

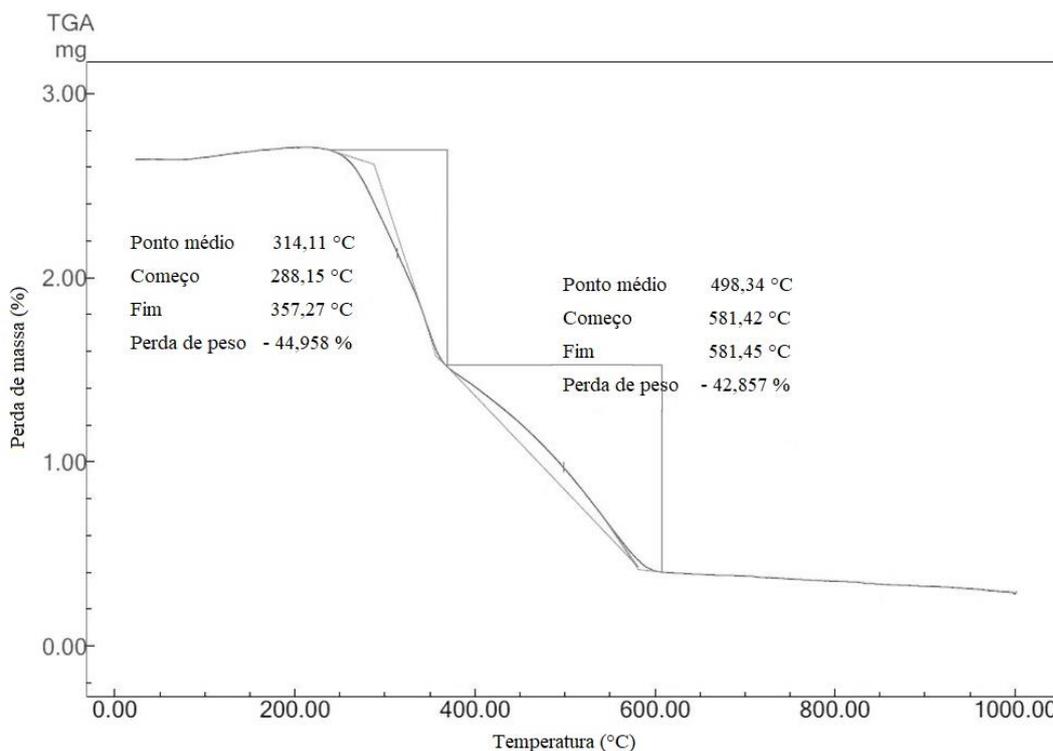


Fig. 1. Termograma do CP previamente seco.

De acordo com a Fig. 1, se verifica que a primeira perda brusca de massa ocorre na faixa de 288,15 a 357,27 °C, correspondendo a 44,96%. Logo, a biomassa foi degradada até temperatura máxima de 581,45 °C, havendo uma segunda redução de massa de 42,86%. Estas perdas acontecem pela decomposição da estrutura do endocarpo lenhoso, o qual é composto por celulose, hemicelulose e lignina [28,29]. Ao tratar-se da hemicelulose, por ser um material amorfo de baixo peso molecular, sua fração pode ser decomposta em temperaturas mais baixas, ou seja, em torno de 170 e 360 °C. No caso da celulose, devido apresentar estrutura estável, por ser mais cristalina e constituída de glicose, demanda uma faixa de temperatura um pouco mais elevada (315 á 400 °C). Enquanto isto, a lignina possui estrutura complexa com

ramificações, promovendo uma ampla faixa de temperatura para a sua decomposição, variando de 250 a 550 °C [30]. Assim, afirma-se que o primeiro evento está relacionado a perda de hemicelulose, celulose e uma pequena parcela da lignina. Neste primeiro momento ocorre a liberação da maior parte dos materiais voláteis, permitindo a formação do carvão [28]. Enquanto isto, o segundo intervalo representa a degradação do restante da lignina.

Pesquisas realizadas aplicando a técnica de pirólise para resíduos plásticos, demonstram que a faixa ótima de degradação de amostras de PE, proporcionando maior obtenção de fração líquida, fica entre 400 e 500 °C [31,32]. Entretanto, estudo de co-pirólise da casca de arroz com sacos plásticos, indica uma faixa de degradação mais ampla (200 a 670 °C) [33].

Conforme os valores expressos pela termogravimetria, foi determinado que a temperatura máxima a ser empregada no processo de co-pirólise é de 700 °C, pois a partir desta faixa a presença de material biodegradável nas matérias-primas em estudo é desprezível.

3.3. PRODUTOS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS DE CO-PIRÓLISE

A co-pirólise do CP e PE, resultou em um produto líquido constituído de duas fases orgânicas e uma fase aquosa (Fig. 2). Estudos realizados somente com biomassa indicam a presença de apenas uma fase de orgânica e uma fase aquosa [14,15], assim se sugere que a diferença de densidade entre as duas fases orgânicas está relacionada com a constituição química das fases obtidas decorrente das matérias-primas empregadas nos experimentos.



Fig. 2. Bio-óleo obtido nos testes de co-pirólise do CP/PE.

Os resultados obtidos através do teste de Shapiro-Wilk, para as variáveis independentes, seguem distribuição normal assimétrica demonstrando que há diferença significativa entre os experimentos. Os rendimentos médios, em porcentagem, para a obtenção dos produtos em cada experimento são apresentados na Tabela 3. Os maiores rendimentos de bio-óleo foram obtidos nos experimentos do ponto central, não havendo diferença significativa com o experimento 3.

Tabela 3. Matriz do planejamento com os valores codificados, naturais e respostas em rendimento médio para os pontos fatoriais e replicatas do ponto central (m/m% \pm SD).

Exp ^a	Variáveis independentes		Variáveis codificadas		Variáveis respostas (rendimento em m/m %)		
	T (°C) ^b	Comp ^c	X ₁ ^d	X ₂ ^e	Bio-óleo	Carvão	Gases
1	400	10	-1	-1	41,53 \pm 0,92 ^a	30,65 \pm 0,56 ^a	27,82 \pm 1,47 ^a
2	400	30	-1	+1	39,60 \pm 2,66 ^{ab}	26,40 \pm 1,39 ^b	34,00 \pm 4,05 ^b
3	700	10	+1	-1	43,56 \pm 1,52 ^{ac}	25,07 \pm 1,33 ^{bc}	31,38 \pm 2,85 ^{ab}
4	700	30	+1	+1	35,79 \pm 1,20 ^b	20,59 \pm 0,32 ^d	43,62 \pm 1,52 ^c
5 ^f	550	20	0	0	48,53 ^c	24,22 ^c	27,25 ^{ab}
6 ^f	550	20	0	0	47,73 ^c	25,03 ^c	27,25 ^{ab}
7 ^f	550	20	0	0	45,06 ^c	23,22 ^c	31,72 ^{ab}

^aExp. Experimentos. ^bT (°C). Temperatura. ^cComp. Composição (m/m %). ^dX₁. Temperatura.

^eX₂. Composição. ^f5, 6 e 7. Replicatas do ponto central. *Letras iguais. Não há diferença significativa de 10% para as variáveis entre os experimentos. **Letras diferentes. Há diferença significativa de 10% para as variáveis entre os experimentos.

Analisando os efeitos principais obtidos no planejamento experimental para o rendimento de carvão, há uma redução de aproximadamente 5,6% com o aumento da temperatura e 4,3% com o aumento de PE na composição. Isto se justifica tanto pela diminuição do teor de cinzas presente no CP, como pela predominância de reações de craqueamento dos constituintes em temperaturas mais elevadas, conforme dados observados em outro estudo [34]. Quando avaliado os efeitos no rendimento de bio-óleo, o aumento de PE levou a uma redução média de 5,0%, não havendo diferença significativa para a variável temperatura na faixa avaliada. Estes resultados retificam o aumento de cerca de 6,7% na quantidade de gases gerados, em ambas as faixas de temperatura (400 e 700 °C). Comparando estes resultados com a literatura, sugere-se uma relação direta com o aumento de PE, além disto a faixa de temperatura acima de 425 °C, favorece o aumento de gases e conseqüentemente decréscimo na formação de produtos sólidos e líquidos em função das reações secundárias de pirólise [34,35].

Ao analisar os percentuais de fase orgânica total dos bio-óleos (Fig 3), através da comparação de médias usando o teste de Tukey entre as triplicatas dos experimentos 1 a 4 e a média obtida das replicatas do ponto central (experimento 5), se verifica que apesar dos experimentos 3 e 5 apresentarem os melhores rendimentos de bio-óleo, as co-pirólises realizadas a 400 °C são as que geram a maior fração orgânica. Desta forma, os experimentos 3 e 5, geram altos percentuais de fase aquosa, não sendo os melhores processos quando o objetivo é a fração orgânica.

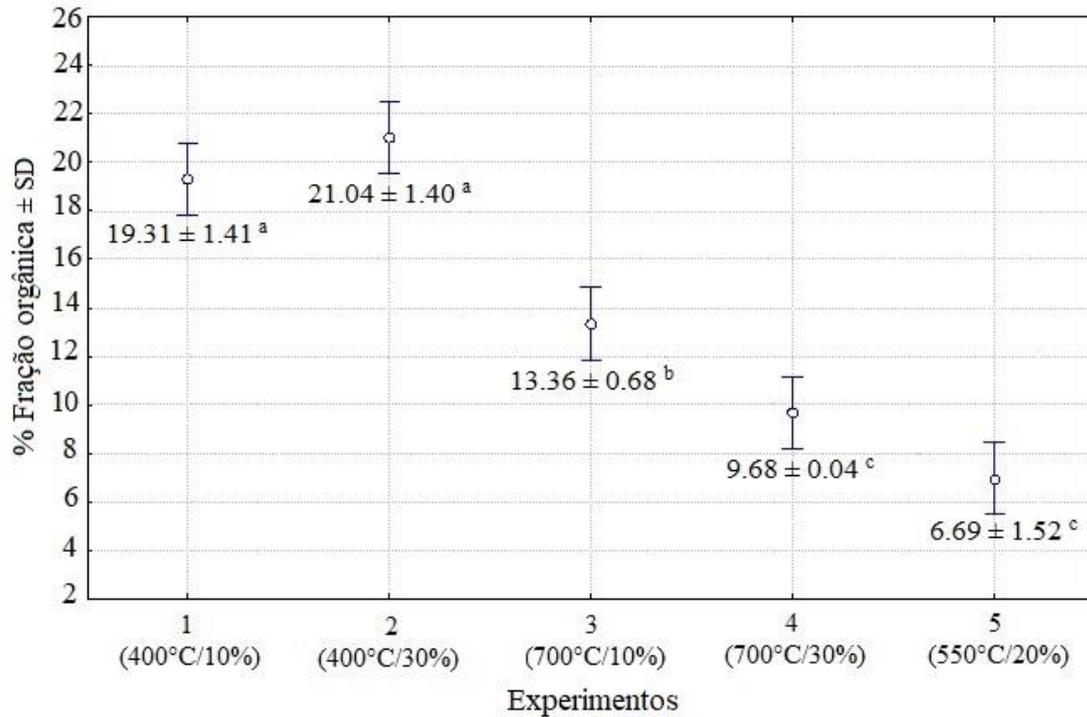


Fig. 3. Teores de fração oleosa (FOAD + FOBD) no bio-óleo bruto obtido nos experimentos.

*Letras iguais. Não há diferença significativa de 5% para as variáveis entre os experimentos.

**Letras diferentes. Há diferença significativa de 5% para as variáveis entre os experimentos.

A partir do tratamento estatístico se observa que o aumento da temperatura reduz aproximadamente 8,6% da fase orgânica do bio-óleo, favorecendo a formação dos gases. Tanto os experimentos 1 e 2, como o 4 e 5 não apresentaram diferenças significativas entre si, para um intervalo de confiança de 95% (Fig. 3). Assim sendo, como a fração de maior interesse para o seguimento da pesquisa é a orgânica, o experimento 2 é o mais indicado, pois apresenta maior rendimento em fração orgânica; é mais vantajoso em termos de processo, já que aplica menor temperatura e conseqüentemente requer menor energia; e possibilita maior incorporação de resíduo de polietileno.

O modelo expresso na (Eq. 1) apresentou para a variável resposta de maior interesse neste trabalho (bio-óleo) um coeficiente de determinação de $R^2 \approx 0,32$, tornando este não preditivo para as variáveis e faixas estudadas.

3.4. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

Os resultados obtidos para as figuras de mérito nos métodos cromatográficos, demonstraram que o coeficiente de correlação (r^2) variou de 0,987 a 0,991 (fenóis e benzofurano) e de 0,982 a 0,995 (n-alcanos), indicando comportamento linear para as faixas de concentração estudadas. Ao considerar a curva obtida para os padrões de fenóis e benzofurano, o coeficiente angular (a) indica que o método cromatográfico é mais sensível para o analito 2-metóxfenol e menos sensível para o 2-metilfenol; enquanto que para os n-alcanos o nonano é mais sensível e o heptatriacontano é o menos sensível, comportamento relacionado ao fator de resposta dos analitos frente ao detector de massas. O LD variou de 0,10 a 2,87 mg L⁻¹ e o LQ de 0,33 a 9,56 mg L⁻¹ para fenóis e benzofurano, e de 0,02 a 0,28 mg L⁻¹ e 0,06 a 0,93 mg L⁻¹ (n-alcanos), respectivamente.

Os valores obtidos para o desvio padrão relativo (< 13,20%) e para o erro relativo (< 10,51%), indicam que os métodos são preciso e exato tanto para fenóis e benzofurano como n-alcanos. Pois, segundo a Resolução nº27/2012, não são admitidos valores acima de 15% para a precisão e exatidão, como requisito para validação de método analítico [36,37].

3.5. CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA DOS EXTRATOS ORGÂNICOS

A partir da análise cromatográfica, se obteve o resultado para as fases orgânicas do melhor experimento (400 °C e 30%). Nas amostras FOAD e FOBD foram detectados 161 e 70 compostos, respectivamente, os quais pertencem a 11 classes químicas diferentes. A Tabela 4, apresenta a identificação dos compostos majoritários (área a partir de 1%), presentes na FOAD do experimento 2.

Tabela 4. Compostos majoritários identificados na FOAD com área superior a 1%.

Pico	Tr (min)^a	Identificação	Fórmula	%Área	Classe
1	19,383	4-methylphenol*	C ₇ H ₈ O	1,34	Fenol
2	21,625	2,4-hexadienedioic acid (isomer)	C ₆ H ₆ O ₄	1,39	Ácido
3	21,804	2-hexanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₂	1,04	Ácido
4	22,568	2-methoxyphenol* (isomer)	C ₇ H ₈ O ₂	4,04	Fenol
5	25,550	2-methyl-5-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	4,31	Fenol
6	25,620	1,2-benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	3,48	Álcool
7	27,624	Tetradecano*	C ₁₄ H ₃₀	1,05	Alcano
8	27,807	Methylcatechol (isômero)	C ₇ H ₈ O ₂	2,39	Fenol
9	27,855	Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy	C ₈ H ₈ O ₃	2,40	Aldeído
10	28,007	2,6-dimethoxyphenol (isomer)	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,28	Fenol
11	28,091	Methylcatechol (isômero)	C ₇ H ₈ O ₂	1,78	Fenol
12	29,027	2-metoxylvinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	1,12	Fenol
13	29,779	Dimethylcatechol (isomer)	C ₈ H ₁₀ O ₂	1,03	Fenol
14	30,322	NI ^b	NI ^b	2,18	NI ^b
15	30,358	1-pentadecene (coeluição)	C ₁₅ H ₃₀	1,91	Alceno
16	31,608	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy	C ₈ H ₈ O ₃	1,16	Aldeído
17	32,117	2-hydroxy-3-metoxo-benzoato de metila	C ₉ H ₁₀ O ₄	1,18	Outros ^c
18	32,496	2-methoxy-4-prop-2-enylphenol (isomer)	C ₁₂ H ₁₃ O ₄	2,37	Fenol
19	33,753	4-hydroxy-3-methoxyacetophenone	C ₉ H ₁₀ O ₃	1,01	Fenol
20	34,271	Methyl vanillactate	C ₁₇ H ₃₂ O ₅	1,31	Fenol
21	36,349	NI ^b	NI ^b	1,23	NI ^b
22	37,738	Octadecane*	C ₁₈ H ₃₈	1,27	Alcano
23	38,414	3-vanilpropanol	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	1,21	Fenol

Continuação Tabela 4.

24 38,911 4-hidroxy-3-methoxycinnamaldehyde C₁₀H₁₀O₃ 1,31 Fenol

^aTr (min). Tempo de retenção. ^bNI. Não identificado. ^cOutros. Éter, Éster, Nitrogenados.

*Compostos confirmados por padrões.

Entre as classes químicas encontradas na FOAD, os fenóis são majoritários (25 compostos e 36,12% de área), Fig. 4, estando de acordo com outras pesquisas [15,14,38]. Este fato ocorre devido à presença e despolimerização da lignina e celulose na biomassa, a qual é responsável pela formação de fenóis e aromáticos [39,40]. Entre os fenóis destaca-se o 2-metil-5-metilfenol e o 2-metóxfenol. Os compostos fenólicos, devido suas propriedades químicas, apresentam versatilidade de utilização como material de partida e como intermediários na produção de moléculas de maior complexidade, bem como na produção de resinas fenólicas, bactericidas, indicador de enzimas, expectorante, antisséptico, anestésico e desinfetantes [15,41,42].

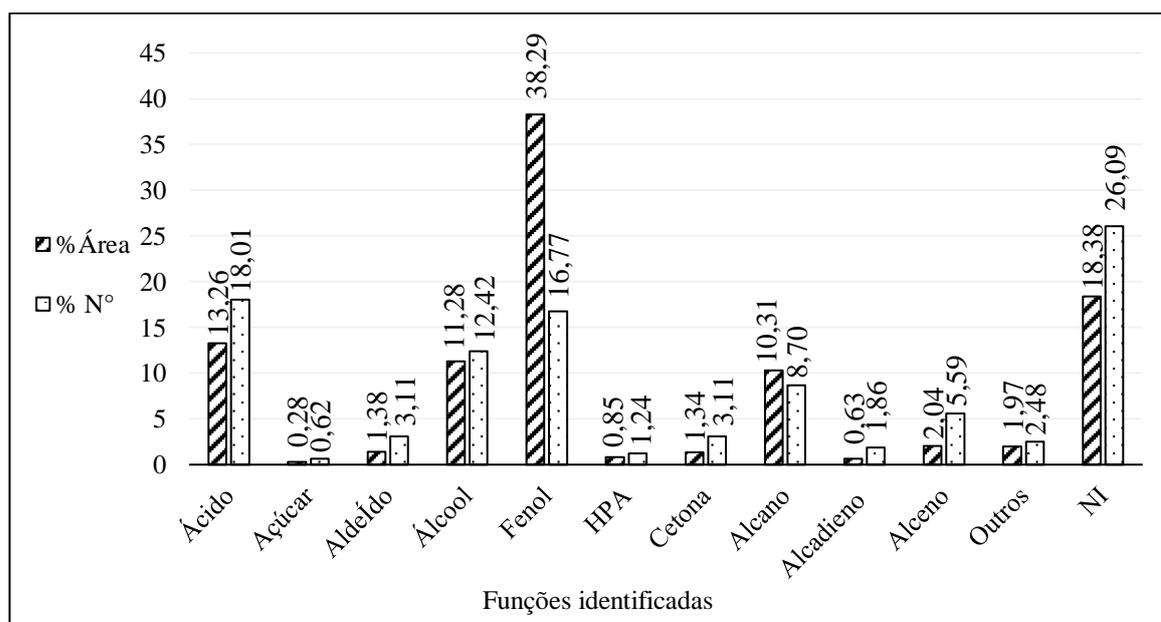


Fig. 4. Composição da FOAD, conforme as funções identificadas no experimento 2. Outros (Éter, Éster, Nitrogenados) e NI (não identificados).

Aproximadamente 18% dos compostos não foram identificados (Fig. 4), devido à presença de co-eluições. Esta situação pode ser solucionada aplicando uma técnica com maior poder de resolução e capacidade de picos como as utilizadas por GCxGC [14,15,43].

Os principais compostos presentes na fase orgânica de baixa densidade (FOBD) encontram-se identificados na Tabela 5.

Tabela 5. Compostos majoritários identificados na FOBD com área superior a 1%.

Pico	Tr (min)^a	Identificação	Fórmula	% Área	Classe
1	24,578	Tridecene	C ₁₃ H ₂₆	2,07	Alceno
2	24,836	Tridecane*	C ₁₃ H ₂₈	1,23	Alcano
3	27,578	1-tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	3,24	Alceno
4	27,802	Tetradecane*	C ₁₄ H ₃₀	1,74	Alcano
5	30,321	1-pentadecene	C ₁₅ H ₃₀	3,46	Alceno
6	30,524	Pentadecane*	C ₁₅ H ₃₂	2,13	Alcano
7	32,876	1-hexadecene	C ₁₆ H ₃₂	3,44	Alceno
8	33,057	Hexadecane*	C ₁₆ H ₃₄	2,40	Alcano
9	35,278	1-heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	3,48	Alceno
10	35,442	Heptadecane*	C ₁₇ H ₃₆	2,43	Alcano
11	37,549	1-octadecene	C ₁₈ H ₃₆	3,31	Alceno
12	37,699	Octadecane*	C ₁₈ H ₃₈	2,66	Alcano
13	39,923	1-nonadecene	C ₁₉ H ₃₈	3,23	Alceno
14	40,098	Nonadecane*	C ₁₉ H ₄₀	2,57	Alcano
15	42,955	1-eicosene	C ₂₀ H ₄₀	2,88	Alceno
16	43,166	Eicosane*	C ₂₀ H ₄₂	2,88	Alcano
17	45,611	1-heneicosene	C ₂₁ H ₄₂	2,53	Alceno

Continuação Tabela 5.

18	45,738	Heneicosane*	C ₂₁ H ₄₄	2,63	Alcano
19	47,479	1-docosene	C ₂₂ H ₄₄	2,07	Alceno
20	47,571	Docosane*	C ₂₂ H ₄₆	2,78	Alcano
21	48,967	1-tricosene	C ₂₃ H ₄₆	1,70	Alceno
22	49,039	Tricosane*	C ₂₃ H ₄₈	2,29	Alcano
23	50,223	1-tetracosene	C ₂₄ H ₄₈	1,49	Alceno
24	50,282	Tetracosane*	C ₂₄ H ₅₀	2,50	Alcano
25	51,321	1-pentacosene	C ₂₅ H ₅₀	1,23	Alceno
26	51,369	Pentacosane*	C ₂₅ H ₅₂	1,99	Alcano
27	52,345	Hydrocarbon**	C ₂₆	3,61	HC ^b
28	53,243	Hydrocarbon**	C ₂₇	3,75	HC ^b
29	54,175	Hydrocarbon**	C ₂₈	3,04	HC ^b
30	55,196	Hydrocarbon**	C ₂₉	2,33	HC ^b
31	56,343	Hydrocarbon**	C ₃₀	2,30	HC ^b
32	57,663	Hydrocarbon**	C ₃₁	1,77	HC ^b
33	59,212	Hydrocarbon**	C ₃₂	1,76	HC ^b
34	61,055	Hydrocarbon**	C ₃₃	1,21	HC ^b
35	63,261	Hydrocarbon**	C ₃₄	1,17	HC ^b
36	65,935	Hydrocarbon**	C ₃₅	1,00	HC ^b

^aTr (min). Tempo de retenção. ^bHC. Hidrocarboneto (somatório de alcadieno, alceno e alcano). *Compostos confirmados por padrões. **Hidrocarboneto. Soma do alcadieno, alceno e alcano, confirmados por padrões.

A FOBD, possui hidrocarbonetos, variando de C₁₂ a C₃₅ (Tabela 5), apresentando séries homologas de alcadieno, alceno e alceno. Os hidrocarbonetos obtidos podem ser utilizados como biocombustíveis com características similares a querosene, ao óleo diesel, as parafinas e óleos lubrificantes.

Dentre os compostos identificados na FOBD, os majoritários são os hidrocarbonetos alifáticos, saturados e insaturados, representando 95,74% da área total e 71,43% do número total de compostos. Entre estes hidrocarbonetos, a maior percentagem de área corresponde aos alcenos com dupla ligação na posição 1 (Fig. 5). Apesar de Moraes et al. [14] citar a presença de hidrocarbonetos no bio-óleo obtido na co-pirólise do caroço de pêssgo, nesta pesquisa, houve enriquecimento destes compostos em ambas as fases orgânicas, principalmente na FOBD, devido a adição de resíduos de polietileno [32,44]. Além disto, a incorporação de PE beneficia a geração de um bio-óleo com poder calorífico mais elevado que a madeira e alguns tipos de carvão [44].

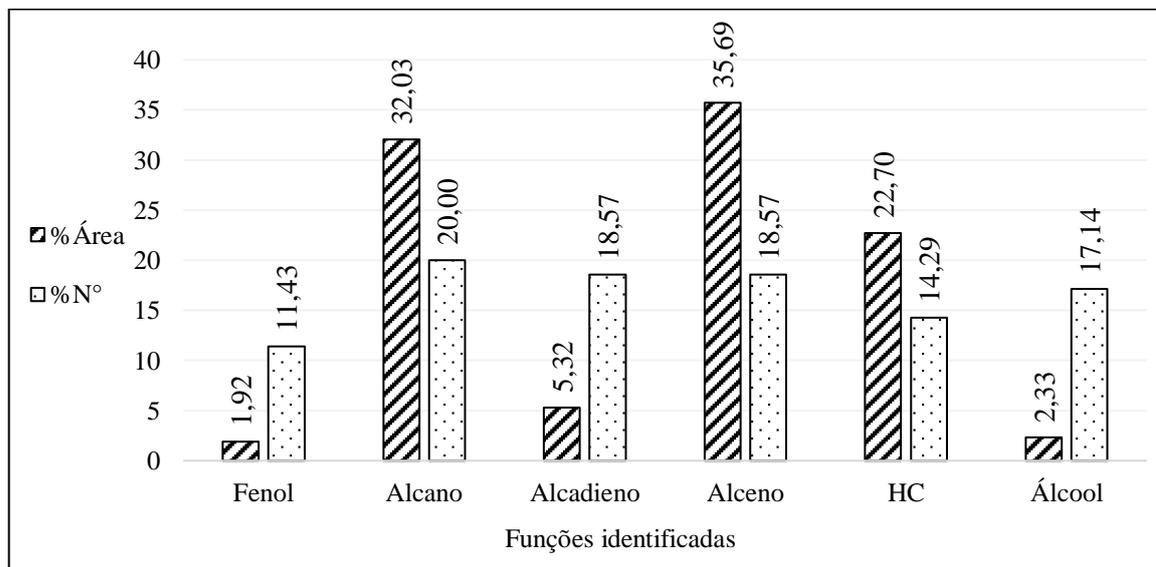


Fig. 5. Composição da FOBD no experimento 2. HC. Hidrocarboneto (somatório de alcadieno, alceno e alceno)

A formação de alcano, alcadieno ou alceno, depende da quantidade de hidrogênio na cadeia. Desta forma, durante o processo de pirólise, a degradação térmica do polímero pode ocorrer por diferentes mecanismos. Inicialmente o material é quebrado formando dois radicais primários, os quais, podem sofrer quebra de ligação na posição β , formando um novo radical primário e um insaturado, no caso os alcenos. Outro mecanismo possível, é a transferência intermolecular de hidrogênio formando um radical secundário. Este radical, também, pode sofrer uma quebra em sua ligação β , resultando em um novo radical primário e um insaturado nas extremidades da cadeia (alcadieno). Além disto, pode ocorrer a transferência de hidrogênio entre o radical primário e um fragmento da cadeia polimérica originando um composto saturado (alcano) e um novo radical secundário [45,46].

A partir dos experimentos utilizando CP/PE sacolas transparentes e CP/PEBD não foi possível verificar diferenças na composição das fases orgânicas dos bio-óleos obtidos em relação as fases orgânicas do bio-óleo com sacolas brancas. Desta forma, apesar do óxido de titânio (TiO_2) ser utilizado como pigmento nas sacolas brancas e possuir a função de catalisador, este não atua nas reações de quebra de C-C, ciclização e aromatização [47].

4. CONCLUSÕES

O endocarpo lenhoso apresenta características físico-químicas adequadas para o seu uso como fonte de biomassa. Os experimentos de co-pirólise do endocarpo lenhoso e resíduos de polietileno geraram duas fases orgânicas (FOAD e FOBD). O experimento 5 (550 °C/20%) gerou o maior rendimento de produto líquido, não diferindo-se do experimento 3 (700 °C/10%). Entretanto, o processo realizado à 400 °C e 30% de polietileno promove maior rendimento da fração orgânica no bio-óleo, sendo este ensaio o mais recomendado. A caracterização das fases orgânicas obtidas, indicam a formação da FOAD rica em compostos ácidos, aldeídos, açúcar, álcoois, cetonas, hidrocarbonetos, nitrogenados e principalmente

fenóis com cerca de 33% de área. Enquanto que a FOBD está diretamente relacionada com o craqueamento térmico do polietileno, cuja sua composição é de aproximadamente 96% de hidrocarbonetos variando do C₁₂ ao C₃₅. Desta forma, o processo de co-pirólise representa uma alternativa eficiente e viável em termos ambientais, devido reaproveitar resíduos agroindustriais e urbano.

5. REFERÊNCIAS

- [1] C.A. de Melo, G.M. Jannuzzi, S.V. Bajay, Nonconventional renewable energy governance in Brazil: Lessons to learn from the German experience, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 61 (2016) 222–234. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.054>.
- [2] G.F. Dias, *Atividades interdisciplinares de educação ambiental*, Global Editora e Distribuidora Ltda., 2015.
- [3] M.M.F. de Sena, A.M. de Andrade, S. Thode Filho, F.R. dos Santos, L.F. Pereira, Potencialidades do extrato pirolenhoso: Práticas de caracterização, *Rev. Eletrônica Em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient.* 18 (2015) 41–44. doi:10.5902/2236117013808.
- [4] G.R. Leme, D.M. Fernandes, C.L. Lopes, Utilização da pirólise para o tratamento de resíduos no use of pyrolysis for waste treatment in Brazil, in: 8° Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, Curitiba. ISSN 2527-1725.
- [5] J.C. Ferreira, T.S.F. Stähelin, M. Valin, M.A. Brand, G.I.B. de Muñiz, Qualificação da biomassa em povoamentos florestais de *Pinus taeda*, *Floresta.* 46 (2016) 269–276. doi:10.5380/rf.v46i2.41208.
- [6] Y. Xue, X. Bai, Synergistic enhancement of product quality through fast co-pyrolysis of acid pretreated biomass and waste plastic, *Energy Convers. Manag.* 164 (2018) 629–638. doi:10.1016/j.enconman.2018.03.036.
- [7] Y. Huang, L. Wei, J. Julson, Y. Gao, X. Zhao, Converting pine sawdust to advanced

- biofuel over HZSM-5 using a two-stage catalytic pyrolysis reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 111 (2015) 148–155. doi:10.1016/j.jaap.2014.11.019.
- [8] X. Zhang, H. Lei, S. Chen, J. Wu, Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: A critical review, *Green Chem.* 18 (2016) 4145–4169. doi:10.1039/c6gc00911e.
- [9] G. Özsin, A.E. Pütün, Insights into pyrolysis and co-pyrolysis of biomass and polystyrene: Thermochemical behaviors, kinetics and evolved gas analysis, *Energy Convers. Manag.* 149 (2017) 675–685. doi:10.1016/j.enconman.2017.07.059.
- [10] A. Dewangan, D. Pradhan, R.K. Singh, Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield, *Fuel*. 185 (2016) 508–516. doi:10.1016/j.fuel.2016.08.011.
- [11] F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil, *Energy Convers. Manag.* 87 (2014) 71–85. doi:10.1016/j.enconman.2014.07.007.
- [12] A. International, Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke, in: *Annu. B. ASTM Stand. D. 3173-87*, 1996: p. 3.
- [13] Brasil, Norma Brasileira Regulamentadora. Carvão vegetal - análise imediata, Brazil, 1986.
- [14] M.S.A. Moraes, M.V. Migliorini, F.C. Damasceno, F. Georges, S. Almeida, C.A. Zini, R.A. Jacques, E.B. Caramão, Qualitative analysis of bio oils of agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 98 (2012) 51–64. doi:10.1016/j.jaap.2012.05.007.
- [15] M.V. Migliorini, S.A.M. Moraes, M.E. Machado, E.B. Camarão, Caracterização de fenóis no bio-óleo da pirólise de caroço de pêssgo por GC/MS e GC×GC/TOFMS, *Sci.*

Chromatogr. 5 (2013) 47–65. doi:10.4322/sc.2013.006.

[16] A. Rodrigues, M.I; Lemma, Planejamento de experimentos e otimização de processos, 2º, Casa do Pão Editora, 2009.

[17] P.M. Teixeira, Sobre o significado da significância estatística, Acta Med. Port. 31 (2018) 238. doi:10.20344/amp.9375.

[18] R.P. Philp, A.N. Bishop, J.-C. Del Rio, J. Allen, Characterization of high molecular weight hydrocarbons (>C 40) in oils and reservoir rocks , Geol. Soc. London, Spec. Publ. 86 (1995) 71–85. doi:10.1144/gsl.sp.1995.086.01.06.

[19] F. Orata, Advanced gas chromatography – Progress in agricultural, biomedical and industrial applications, in: Intechopen (Ed.), Dr. Mustafa Ali Mohd, 2012.

<http://www.intechopen.com/books/advanced-gaschromatography-progress-in-agricultural-biomedical-and-industrial-applications/derivatization-reactions-andreagents-for-gas-chromatography-analysis>.

[20] IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, Chemistry compendium of chemical terminology, 2º, 1997.

[21] R.N. Rangel, Modelagem, caracterização e simulação da pirólise do caroço de açaí, Brasília, 2014.

[22] J.S.G.S. Gehlen, C. Robinson, C. Pinz, A. Lima, Caracterização de casca de aveia, caroço de azeitona e caroço de pêssgo para fins energéticos, 7º Forum Int. Resíduos Sólidos. 7º (2016) 7. <http://www.institutoventuri.org.br/ojs/index.php/firs/article/view/64>.

[23] F.G. Fonseca, A. Funke, A. Niebel, A.P. Soares Dias, N. Dahmen, Moisture content as a design and operational parameter for fast pyrolysis, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 139 (2019) 73–86. doi:10.1016/j.jaap.2019.01.012.

[24] M. Rabaçal, Influência das características do combustível no desempenho energético e ambiental de caldeiras domésticas, Lisboa, 2010.

<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/2589869386403/dissertacao.pdf>.

- [25] M.M.N. SANTOS, Aproveitamento tecnológico de resíduos da cadeia do cacau para geração de energia, Espírito Santo, 2016.
- [26] T.A. Neves, T. de P. Protásio, A.M. Couto, P.F. Trugilho, V.O. Silva, Carlos Magno Melo Vieira, Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal, *Pesqui. Florest. Bras.* 31 (2011) 319–330.
doi:10.4336/2011.pfb.31.68.319.
- [27] M.V. Migliorini, Aplicação de cromatografia gasosa bidimensional abrangente e espectrometria de massas por tempo de voo no estudo dos bio-óleos obtidos pela pirólise da palha de cana-de-açúcar e do caroço de pêssego, Porto Alegre, 2014.
- [28] A. Gagliano, F. Nocera, F. Patania, M. Bruno, S. Scirè, Kinetic of the pyrolysis process of peach and apricot pits by TGA and DTGA analysis, *Int. J. Heat Technol.* 34 (2017) S553–S560. doi:10.18280/ijht.34sp0250.
- [29] P. Eichler, F. Santos, M. Toledo, P. Zerbin, G. Schmitz, C. Alves, L. Ries, F. Gomes, Biomethanol production via gasification of lignocellulosic biomass, *Quim. Nova.* 38 (2015) 828–835. doi:10.5935/0100-4042.20150088.
- [30] F.P. de Freitas, A.M.M.L. Carvalho, A. de C.O. Carneiro, A. de F.G. Gouvêa, A.G. Carvalho, M.P. de C.F. Pereira, Decomposição térmica de resíduos lignocelulósicos visando seu aproveitamento para fins energéticos, *Rev. Ciência Da Madeira - RCM.* 8 (2017) 29–35. doi:10.12953/2177-6830/rcm.v8n1p29-35.
- [31] A.T. Yuliansyah, A.P. Muhammad, A. A. Ramadhan, R. Laksono, Pyrolysis of plastic waste to produce pyrolytic oil as an alternative fuel, *J. Technol.* 7 (2015) 1076–1083. doi:http://dx.doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1241.
- [32] A.K. Panda, R.K. Singh, Thermo-catalytic degradation of low density polyethylene to liquid fuel over kaolin catalyst, *Int. J. Environ. Waste Manag.* 13 (2014) 104–114.

doi:10.1504/ijewm.2014.058803.

[33] M. Anshar, D. Tahir, Makhrani, F. Nasir Ani, Pyrolysis characteristic of rice husk with plastic bag as fuel for power generation by using a thermogravimetric analysis, IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 105 (2018). doi:10.1088/1755-1315/105/1/012034.

[34] K. Açıkalm, F. Karaca, Fixed-bed pyrolysis of walnut shell: Parameter effects on yields and characterization of products, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 125 (2017) 234–242. doi:10.1016/j.jaap.2017.03.018.

[35] C. Block, A. Ephraim, E. Weiss-Hortala, D.P. Minh, A. Nzihou, C. Vandecasteele, Co-pyrogasification of plastics and biomass, a review, Waste and Biomass Valorization. 10 (2019) 483–509. doi:10.1007/s12649-018-0219-8.

[36] Brasil, Resolução RDC n° 27/2012. Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Dispõe sobre os requisitos mínimos para a validação de métodos bioanalíticos, Brazil, 2012.

[37] Brasil, Resolução RDC n° 899/2003. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos., Brazil, 2003.

[38] M.D. Bispo, J.A.S. Barros, D. Tomasini, C. Primaz, E.B. Caramão, C. Dariva, L.C. Krause, Pyrolysis of agroindustrial residues of coffee, sugarcane straw and coconut-fibers in a semi-pilot plant for production of bio-oils: Gas chromatographic characterization, J. Earth Sci. Eng. 6 (2016) 235–244. doi:10.17265/2159-581x/2016.05.001.

[39] M.C.B. Raseira; A.C. Quezada, Classificação botânica, origem e evolução, in:

Pêssego Produção e Asp. Técnicos., Embrapa Comunicação para a Tecnologia, Brasília, 2000: p. 154.

[40] B.L.S. Santiago, F.D.A. Rodrigues, Processamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol: Uma revisão, J. Eng. Exact Sci. 3 (2017) 1011–1022.

doi:10.18540/jcecvl3iss7pp1011-1022.

- [41] J. Huang, Hydroquinone modified hyper-cross-linked resin to be used as a polymeric adsorbent for adsorption of salicylic acid from aqueous solution, *J. Appl. Polym. Sci.* 121 (2011) 3717–3723. doi:10.1002/app.33673.
- [42] T. Suzuki, F.A.S. Coelho, F.G. Marson, M.D.G. Coelho, A.J.U. dos S. Araújo, Eficácia de desinfetantes comerciais na inibição da evolução de ovos de *Ancylostoma* spp. obtidos de cães naturalmente infectados, *Rev. Biociências.* 19 (2013) 86–92.
- [43] C.S. Faccini, I.D. Vecchia, D. Ribeiro, C.A. Zini, E.B. Caramão, Comprehensive two-dimensional GC with TOF-MS detection: Study of pyrolytic bio-oil of kraft mill residues, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 1085–1098. doi:10.5935/0103-5053.20130143.
- [44] M. Sogancioglu, G. Ahmetli, E. Yel, A comparative study on waste plastics pyrolysis liquid products quantity and energy recovery potential, *Energy Procedia.* 118 (2017) 221–226. doi:10.1016/j.egypro.2017.07.020.
- [45] P.A.D.C. Costa, *Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos*, Lisboa, 2006.
- [46] J.A. Conesa, A. Marcilla, R. Font, J.A. Caballero, Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 36 (1996) 1–15. doi:https://doi.org/10.1016/0165-2370(95)00917-5.
- [47] R.L. Quirino, *Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja*, Brasília, 2006.

ANEXO II

MATERIAL SUPLEMENTAR DO ARTIGO

MATERIAL SUPLEMENTAR DO ARTIGO

Tabela 1. Figuras de mérito obtidas para os métodos cromatográficos para os respectivos padrões.

Analito	a^a	b^b	r² ^c	RSD^d	ER^e	LD^f	LQ^g
Benzofuran	24052	745735	0,990	2,36	-8,87	0,24	0,80
Phenol	51495	10 ⁶	0,990	2,86	7,82	0,11	0,37
2-methylphenol	2003,1	5488,7	0,988	1,42	-0,64	2,87	9,56
4-methylphenol	26811	274484	0,988	3,26	-4,96	0,21	0,71
3-methylphenol	15301	64664	0,988	2,61	-2,52	0,38	1,25
2-ethylphenol	47225	83319	0,989	2,57	2,75	0,12	0,41
4-ethylphenol	41456	606845	0,987	2,53	-6,47	0,14	0,46
2-methoxyphenol	57225	10 ⁶	0,987	1,82	4,79	0,10	0,33
3-ethylphenol	55891	10 ⁶	0,989	2,11	4,12	0,10	0,34
2-methoxyvinylphenol	6297	-112338	0,991	8,17	-11,89	0,91	3,04
Vanillin	42737	-10 ⁶	0,991	6,07	-26,26	0,13	0,45
Nonane	398093	-176190	0,982	3,30	10,51	0,02	0,06
Decane	270819	-96537	0,984	1,80	7,71	0,03	0,09
Undecane	219751	-79230	0,988	0,10	4,06	0,03	0,11
Dodecane	213123	-94489	0,987	0,90	2,35	0,04	0,12
Tridecane	203842	-97901	0,994	1,20	0,99	0,04	0,12
Tetradecane	180282	-74533	0,990	0,80	1,87	0,04	0,14
Pentadecane	184178	-65309	0,995	1,40	3,00	0,04	0,14
Hexadecane	187840	-86901	0,987	0,80	7,04	0,04	0,13
Heptadecane	193218	-89607	0,990	1,80	4,18	0,04	0,13
Octadecane	207847	-84859	0,991	1,60	3,49	0,04	0,12

Continuação Tabela 1.

Nonadecane	192507	-96954	0,989	1,60	1,58	0,04	0,13
Eicosane	187075	-92973	0,989	0,90	1,86	0,04	0,13
Heneicosane	223906	-118962	0,986	1,30	2,32	0,03	0,11
Docosane	211339	-105688	0,989	1,90	-0,09	0,04	0,12
Tricosane	211433	-118881	0,989	0,30	2,46	0,04	0,12
Tetracosane	213815	-122878	0,992	1,30	-0,99	0,03	0,12
Pentacosane	214914	-117960	0,992	1,30	4,18	0,03	0,12
Hexacosane	211536	-102273	0,993	0,30	2,69	0,04	0,12
Heptacosane	207241	-123484	0,987	1,00	3,57	0,04	0,12
Octacosane	197110	-95354	0,994	1,50	-0,32	0,04	0,13
Nonacosane	166925	-85408	0,991	1,10	3,51	0,04	0,15
Triacontane	142747	-80628	0,991	0,40	0,49	0,05	0,17
Entriacontane	122103	-68544	0,995	2,00	1,46	0,06	0,20
Dotriacontane	91946	-34973	0,994	1,50	-0,15	0,08	0,27
Tritriacontane	77413	-18877	0,990	1,40	-2,41	0,10	0,32
Tetratriacontane	80438	-41219	0,988	0,10	-4,42	0,09	0,31
Pentatriacontane	50538	29179	0,991	2,30	5,84	0,15	0,49
Hexatriacontane	28342	11990	0,988	4,20	8,24	0,26	0,88
Heptatriacontane	26822	-13840	0,986	7,90	-5,61	0,28	0,93
Octatriacontane	147462	-26411	0,994	8,20	5,67	0,05	0,17
Nonatriacontane	95343	-16030	0,990	13,20	7,43	0,08	0,26
Tetracontane	91214	-15015	0,989	9,80	3,51	0,08	0,27

^a a. Coeficiente angular. ^bb. Coeficiente linear. ^c r². Coeficiente de correlação. ^d RSD. Desvio padrão relativo. ^e ER. Erro relativo (%). ^f LD. Limite de detecção (mg L⁻¹). ^g LQ. Limite de quantificação (mg L⁻¹).

Tabela 2. Efeitos calculados para o planejamento fatorial.

	Bio-óleo		Carvão		Gás		
	Estimativa ±	P ^f	Estimativa ±	P ^f	Estimativa ±	P ^f	
	erro padrão		erro padrão		erro padrão		
MG ^a	41,50 ± 0,90	0,000000	25,44 ± 0,26	0,000000	33,14 ± 0,83	0,000000	
EP ^d	X ₁ ^b	-0,70 ± 2,03	0,735680	-5,68 ± 0,60	0,000001	6,72 ± 1,87	0,004203
	X ₂ ^c	-5,02 ± 2,03	0,030892	-4,36 ± 0,60	0,000019	9,14 ± 1,87	0,000482
EI ^e	X ₁ .X ₂	-2,88 ± 2,03	0,183813	-0,25 ± 0,60	0,688816	2,99 ± 1,87	0,137266

^aMG. Média Global. ^bX₁. Temperatura. ^cX₂. Composição. ^dEP. Efeitos principais. ^eEI. Efeito Interação. ^fP. Nível de significância de 90%.

Tabela 3. Compostos majoritários com similaridade mínima de 80% e área acima de 0.1%, identificados na fase orgânica de alta densidade (FOAD) do experimento 2.

Pico	Tr (min)^c	Identificação	Fórmula	%Área	Classe
1	5,563	2-propanone	C ₃ H ₆ O	0,14	Cetona
2	5,802	2-methylpropanol (isômero)	C ₄ H ₁₀ O	0,33	Álcool
3	6,303	Butanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	0,12	Ácido
4	7,384	2-furanone	C ₄ H ₄ O ₂	0,10	Cetona
5	8,610	2-butenic acid	C ₄ H ₆ O ₂	0,15	Ácido
6	10,263	3-buten-2-one	C ₄ H ₆ O	0,10	Cetona
7	10,798	2-methylbutanol	C ₅ H ₁₂ O	0,29	Álcool
8	11,511	1,5-hexadien-3-ol	C ₆ H ₁₀ O	0,10	Alcadieno
9	12,337	Ethandiol	C ₂ H ₆ O ₂	0,14	Álcool
10	12,759	2-furanylmethanol	C ₈ H ₁₅ O	0,61	Álcool
11	13,000	Propanol	C ₃ H ₈ O	0,10	Álcool

Continuação Tabela 3.

12	13,196	Methyl-2-acetoxyacetate	$C_5H_8O_4$	0,17	Outros ^b
13	15,557	Phenol*	C_6H_6O	0,68	Fenol
14	17,018	Acetic acid hidroxí	$C_2H_4O_2$	0,12	Ácido
15	17,301	NI ^c	NI ^c	0,19	NI ^c
16	18,937	2-methylphenol*	C_7H_8O	0,37	Fenol
17	19,049	Butanoic acid, 3-methyl-2-hydroxy	$C_5H_{10}O_3$	0,18	Ácido
18	19,184	Pentanoic acid, 4-hydroxy	$C_5H_8O_4$	0,43	Ácido
19	19,383	4-methylphenol*	C_7H_8O	1,34	Fenol
20	19,759	3-methylphenol*	C_7H_8O	0,68	Fenol
21	20,916	1-metoxihexanol	$C_6H_{14}O$	0,10	Álcool
22	21,260	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	0,47	Alcano
23	21,625	2,4-hexadienedioic acid (isômero)	$C_6H_6O_4$	1,39	Ácido
24	21,804	2-hexanoic acid	$C_6H_{10}O_2$	1,04	Ácido
25	21,958	2-ketohexanoic acid	$C_6H_{10}O_3$	0,40	Ácido
26	22,071	3-methyl-2-ketobutyric acid	$C_5H_8O_3$	0,32	Ácido
27	22,396	3-ethylphenol*	$C_8H_{10}O$	0,10	Fenol
28	22,480	2,3-dimethylphenol	$C_8H_{10}O$	0,34	Fenol
29	22,568	2-methoxyphenol (isômero)*	$C_7H_8O_2$	4,04	Fenol
30	22,875	3,4-dimethoxytoluene	$C_9H_{12}O_2$	0,18	Outros ^b
31	22,924	4-ethylphenol*	$C_8H_{10}O$	0,10	Fenol
32	23,098	2-methylpropanol (isômero)	$C_4H_{10}O$	0,12	Álcool
33	24,115	Phloroglucinol (isômero)	$C_6H_6O_3$	0,31	Álcool
34	24,363	1,12-tridecadiene	$C_{13}H_{24}$	0,20	Alcadieno
35	24,518	3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	$C_6H_6O_3$	0,31	Cetona

Continuação Tabela 3.

36	24,626	1-tridecene	$C_{13}H_{26}$	0,85	Alceno
37	24,687	2-oxovaleric acid	$C_5H_8O_3$	0,24	Ácido
38	24,884	Tridecane*	$C_{13}H_{28}$	0,61	Alcano
39	25,158	2-methoxy-5-methylphenol	$C_8H_{10}O_2$	0,46	Fenol
40	25,222	2-methoxyphenol (isômero)*	$C_7H_8O_2$	0,24	Fenol
41	25,358	Phloroglucinol (isômero)	$C_6H_6O_3$	0,58	Álcool
42	25,416	1-ethoxypropan-2-yl	$C_7H_{14}O_3$	0,13	Álcool
43	25,550	2-methyl-5-methylphenol	$C_8H_{10}O_2$	4,31	Fenol
44	25,620	1,2-benzenediol	$C_6H_6O_2$	3,48	Álcool
45	25,738	Phloroglucinol (isômero)	$C_6H_6O_3$	0,17	Álcool
46	26,113	Valeric acid	$C_5H_{10}O_2$	0,12	Ácido
47	26,165	3-methoxydiphenylamine	$C_{13}H_{13}NO$	0,12	Outros ^b
48	26,355	2-oxooctanoic acid (isômero)	$C_8H_{14}O_3$	0,26	Ácido
49	26,701	Butenoic acid	$C_4H_6O_2$	0,15	Ácido
50	26,832	2-isopropoxyphenoxy	$C_{19}H_{24}O_4$	0,16	Fenol
51	27,114	4-methyl-Benzaldehyde	C_8H_8O	0,13	Aldeído
52	27,396	Tetradec-9-en-1-ol	$C_{14}H_{28}O$	0,26	Álcool
53	27,624	Tetradecane*	$C_{14}H_{30}$	1,05	Alcano
54	27,807	Methylcatechol (isômero)	$C_7H_8O_2$	2,39	Fenol
55	27,855	Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy	$C_8H_8O_3$	2,40	Aldeído
56	28,007	2,6-dimethoxyphenol (isômero)	$C_8H_{10}O_3$	2,28	Fenol
57	28,091	Methylcatechol (isômero)	$C_7H_8O_2$	1,78	Fenol
58	28,253	2-ketoisocaproic acid	$C_6H_{10}O_3$	0,64	Ácido

Continuação Tabela 3.

59	28,635	Butan-1,2,4-triol	$C_4H_{10}O_3$	0,24	Álcool
60	29,027	2-metoxivinylphenol*	$C_9H_{10}O_2$	1,12	Fenol
61	29,155	Succinylacetone	$C_7H_{10}O_4$	0,22	Álcool
62	29,208	NI ^c	NI ^c	0,52	NI ^c
63	29,272	NI ^c	NI ^c	0,31	NI ^c
64	29,609	1,3-butadiene	C_4H_6	0,22	Alcadieno
65	29,779	Dimetilcatecol (isômero)	$C_8H_{10}O_2$	1,03	Fenol
66	29,881	Dimetilcatecol (isômero)	$C_8H_{10}O_2$	0,78	Fenol
67	29,976	2-methoxy-4-prop-2-enylphenoxy (isômero)	$C_{17}H_{16}O_3$	0,73	Fenol
68	30,109	NI ^c	NI ^c	0,49	NI ^c
69	30,322	NI ^c	NI ^c	2,18	NI ^c
70	30,358	1-pentadecene (coeluição)	$C_{15}H_{30}$	1,91	Alceno
71	30,427	4H-Pyran-4-one, 5-hydroxy-2- hydroxymethyl	$C_6H_6O_4$	0,49	Cetona
72	30,569	Pentadecane*	$C_{15}H_{32}$	0,60	Alcano
73	30,715	2-ketoglutaric acid	$C_5H_6O_5$	0,19	Ácido
74	30,786	NI ^c	NI ^c	0,11	NI ^c
75	30,943	2-hydroxyphenethyl alcohol	$C_8H_{10}O_2$	0,37	Álcool
76	31,182	Pentane-1,3,5-triol	$C_5H_{12}O_3$	0,67	Álcool
77	31,291	2-methoxy-4-prop-2-enylphenoxy (isômero)	$C_{12}H_{13}O_4$	0,78	Fenol
78	31,608	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy	$C_8H_8O_3$	1,16	Aldeído
79	31,730	2-oxooctanoic acid (isômero)	$C_8H_{14}O_3$	0,31	Ácido

Continuação Tabela 3.

80	31,839	NI ^c	NI ^c	0,36	NI ^c
81	32,007	Vanillyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O ₃	0,73	Álcool
82	32,117	2-hydroxy-3-metoxo-benzoato de metila	C ₉ H ₁₀ O ₄	1,18	Outros ^b
83	32,246	3-ethoxy-2-Propenoic acid	C ₇ H ₁₂ O ₃	0,25	Ácido
84	32,496	2-methoxy-4-prop-2-enylphenoxy (isômero)	C ₁₂ H ₁₃ O ₄	2,37	Fenol
85	32,920	1-hexadecene	C ₁₆ H ₃₂	0,85	Alceno
86	33,103	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	0,63	Alcano
87	33,249	NI ^c	NI ^c	0,58	NI ^c
88	33,330	NI ^c	NI ^c	0,35	NI ^c
89	33,404	Benzoic acid, 2-hydroxy	C ₁₄ H ₁₂ O ₅	0,34	Ácido
90	33,536	4-(1,2-dihydroxyethyl)-2- methoxyphenol	C ₉ H ₁₂ O ₃	0,45	Fenol
91	33,753	4-hydroxy-3-methoxyacetophenone	C ₉ H ₁₀ O ₃	1,01	Fenol
92	33,935	NI ^c	NI ^c	0,30	NI ^c
93	34,004	NI ^c	NI ^c	0,48	NI ^c
94	34,146	NI ^c	NI ^c	0,20	NI ^c
95	34,271	Methyl vanillactate	C ₁₇ H ₃₂ O ₅	1,31	Fenol
96	34,399	NI ^c	NI ^c	0,22	NI ^c
97	34,478	Benzoic acid, 4-methoxy	C ₈ H ₈ O ₃	0,53	Ácido
98	34,868	2,4-hexadienedioic acid (isômero)	C ₆ H ₆ O ₄	0,18	Ácido
99	35,072	NI ^c	NI ^c	0,22	NI ^c
100	35,290	NI ^c	NI ^c	0,23	NI ^c
101	35,322	1-heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	0,65	Alceno

Continuação Tabela 3.

102	35,488	Heptadecane*	$C_{17}H_{36}$	0,69	Alcano
103	35,605	NI ^c	NI ^c	0,34	NI ^c
104	35,734	Benzaldehyde, 3,5-dimethoxy	$C_{17}H_{18}O_4$	0,54	Aldeído
105	36,098	Methyl alpha-D-galactopyranoside	$C_7H_{14}O_6$	0,23	Açúcar
106	36,185	NI ^c	NI ^c	0,18	NI ^c
107	36,349	NI ^c	NI ^c	1,23	NI ^c
108	36,440	NI ^c	NI ^c	0,15	NI ^c
109	36,697	Anthracene (isômero)	$C_{14}H_{10}$	0,15	HPA
110	37,181	Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy	$C_8H_8O_4$	0,97	Ácido
111	37,336	Methylhydroquinone	$C_7H_8O_2$	0,65	Fenol
112	37,594	1-octadecene	$C_{18}H_{36}$	0,95	Alceno
113	37,738	Octadecane*	$C_{18}H_{38}$	1,27	Alcano
114	37,836	1-octadecanol	$C_{18}H_{38}O$	0,15	Álcool
115	38,098	NI ^c	NI ^c	0,27	NI ^c
116	38,414	3-vanilpropanol	$C_{16}H_{32}O_3$	1,21	Fenol
117	38,778	Benzoic acid, 3-ethoxy-4-hydroxy	$C_9H_{10}O_4$	0,29	Ácido
118	38,911	4-hidroxy-3-methoxycinnamaldehyde	$C_{10}H_{10}O_3$	1,31	Fenol
119	39,302	Benzoic acid	$C_7H_6O_2$	0,26	Ácido
120	39,545	NI ^c	NI ^c	0,33	NI ^c
121	39,796	NI ^c	NI ^c	0,19	NI ^c
122	39,978	Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	0,64	Alceno
123	40,155	Nonadecane*	$C_{19}H_{40}$	0,43	Alcano
124	40,323	Benzenepropanoic acid, 3-methoxy	$C_{19}H_{39}O_5$	0,14	Ácido
125	40,468	4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid	$C_9H_{10}O_3$	0,29	Ácido

Continuação Tabela 3.

126	41,341	3-(2,4-dihydroxyphenyl) propanoic acid	$C_9H_{10}O_4$	0,47	Ácido
127	43,027	Behenic alcohol	$C_{22}H_{46}O$	0,46	Álcool
128	43,242	Eicosane*	$C_{20}H_{42}$	0,55	Alcano
129	43,639	3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde	$C_{11}H_{12}O_4$	0,39	Aldeído
130	44,629	Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	0,45	Ácido
131	45,050	NI ^c	NI ^c	0,19	NI ^c
132	45,660	1-heneicosene	$C_{21}H_{42}$	0,42	Alceno
133	45,788	Heneicosane*	$C_{21}H_{44}$	0,48	Alcano
134	46,084	NI ^c	NI ^c	0,20	NI ^c
135	47,199	NI ^c	NI ^c	0,12	NI ^c
136	47,272	NI ^c	NI ^c	0,14	NI ^c
137	47,521	Docosene	$C_{22}H_{44}$	0,37	Alceno
138	47,614	Docosane*	$C_{22}H_{46}$	0,58	Alcano
139	47,944	Octadec-9-enoic acid	$C_{18}H_{34}O_2$	0,34	Ácido
140	48,327	Octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	0,54	Ácido
141	48,587	NI ^c	NI ^c	0,12	NI ^c
142	49,005	NI ^c	NI ^c	0,37	NI ^c
143	49,078	Tricosane*	$C_{23}H_{48}$	0,48	Alcano
144	49,245	NI ^c	NI ^c	0,21	NI ^c
145	50,259	1-Tetracosene	$C_{24}H_{48}$	0,19	Alceno
146	50,317	Tetracosane*	$C_{24}H_{50}$	0,48	Alcano
147	51,188	NI ^c	NI ^c	0,15	NI ^c
148	51,356	NI ^c	NI ^c	0,16	NI ^c

Continuação Tabela 3.

149	51,413	NI ^c	NI ^c	0,90	NI ^c
150	51,521	NI ^c	NI ^c	0,11	NI ^c
151	52,339	NI ^c	NI ^c	0,21	NI ^c
152	52,379	NI ^c	NI ^c	0,27	NI ^c
153	52,701	NI ^c	NI ^c	0,35	NI ^c
154	52,747	NI ^c	NI ^c	0,27	NI ^c
155	52,914	NI ^c	NI ^c	0,13	NI ^c
156	53,028	NI ^c	NI ^c	0,27	NI ^c
157	53,279	Hexatriacontane*	C ₃₆ H ₇₄	0,34	Alcano
158	53,487	NI ^c	NI ^c	0,35	NI ^c
159	54,128	Anthracene (isômero)	C ₁₄ H ₁₀	0,56	HPA
160	54,212	NI ^c	NI ^c	0,54	NI ^c
161	54,885	NI ^c	NI ^c	0,94	NI ^c

^aTr (min). Tempo de retenção. ^bOutros. Éter. Éster. Nitrogenados. ^cNI. Não identificado.

*Compostos confirmados por padrões.

Tabela 4. Compostos identificados com similaridade mínima de 80% e área a partir de 0.1%, na fase orgânica de baixa densidade (FOBD) no experimento 2.

Pico	Tr (min) ^a	Identificação	Fórmula	%Área	Classe
1	17,028	2-methoxyphenol*	C ₇ H ₈ O ₂	0,13	Fenol
2	21,515	Dodecane*	C ₁₂ H ₂₆	0,40	Alcano
3	424,153	4-ethyl-2-methoxyphenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	0,51	Fenol
4	24,317	1,12-tridecadiene	C ₁₃ H ₂₄	0,23	Alcadieno
5	24,578	Tridecene	C ₁₃ H ₂₆	2,07	Alceno

Continuação Tabela 4.

6	24,836	Tridecane*	$C_{13}H_{28}$	1,23	Alcano
7	26,371	2,6-dimethoxyphenol (isomer)	$C_8H_{10}O_3$	0,17	Fenol
8	26,590	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	$C_{10}H_{12}O_2$	0,09	Fenol
9	26,887	2-methoxy-4-propylphenol	$C_{10}H_{14}O_2$	0,12	Fenol
10	27,342	1,13-tetradecadiene	$C_{14}H_{26}$	0,55	Alcadieno
11	27,578	1-tetradecene	$C_{14}H_{28}$	3,24	Alceno
12	27,802	Tetradecane*	$C_{14}H_{30}$	1,74	Alcano
13	27,934	1-tetradecanol	$C_{14}H_{30}O$	0,17	Álcool
14	29,119	1,2,4-trimethoxy benzeno	$C_9H_{12}O_3$	0,26	Fenol
15	29,221	2-methoxy-4-(1-propenyl) phenol	$C_{10}H_{12}O_2$	0,38	Fenol
16	30,114	1,14-pentadecadiene	$C_{15}H_{28}$	0,54	Alcadieno
17	30,321	1-pentadecene	$C_{15}H_{30}$	3,46	Alceno
18	30,524	Pentadecane*	$C_{15}H_{32}$	2,13	Alcano
19	30,644	1-pentadecanol	$C_{15}H_{32}O$	0,17	Álcool
20	31,251	1,2,3-trimethoxy-5-methyl-benzene	$C_{10}H_{13}O_3$	0,17	Fenol
21	32,688	1,15-hexadecadiene	$C_{16}H_{30}$	0,66	Alcadieno
22	32,876	1-hexadecene	$C_{16}H_{32}$	3,44	Alceno
23	33,057	Hexadecane*	$C_{16}H_{34}$	2,40	Alcano
24	33,170	1-hexadecanol	$C_{16}H_{34}O$	0,23	Álcool
25	35,108	1,16-heptadecadiene	$C_{17}H_{32}$	0,60	Alcadieno
26	35,278	1-heptadecene	$C_{17}H_{34}$	3,48	Alceno
27	35,442	Heptadecane*	$C_{17}H_{36}$	2,43	Alcano
28	35,546	1-heptadecanol	$C_{17}H_{36}O$	0,20	Álcool
29	37,395	1,17-octadecadiene	$C_{18}H_{34}$	0,50	Alcadieno

Continuação Tabela 4.

30	37,549	1-octadecene	$C_{18}H_{36}$	3,31	Alceno
31	37,699	Octadecane*	$C_{18}H_{38}$	2,66	Alcano
32	37,794	1-octadecanol	$C_{18}H_{38}O$	0,27	Álcool
33	39,744	1,18-nonadecadiene	$C_{19}H_{36}$	0,54	Alcadieno
34	39,923	1-nonadecene	$C_{19}H_{38}$	3,23	Alceno
35	40,098	Nonadecane*	$C_{19}H_{40}$	2,57	Alcano
36	40,216	1-nonadecanol	$C_{19}H_{40}O$	0,17	Álcool
37	42,731	1,19-eicosediene	$C_{20}H_{38}$	0,23	Alcadieno
38	42,955	1-eicosene	$C_{20}H_{40}$	2,88	Alceno
39	43,166	Eicosane*	$C_{20}H_{42}$	2,88	Alcano
40	43,316	1-eicosanol	$C_{20}H_{42}O$	0,18	Álcool
41	45,473	1,20-heneicosadiene	$C_{21}H_{40}$	0,38	Alcadieno
42	45,611	1-heneicosene	$C_{21}H_{42}$	2,53	Alceno
43	45,738	Heneicosane*	$C_{21}H_{44}$	2,63	Alcano
44	45,833	1-heneicosanol	$C_{21}H_{44}O$	0,27	Álcool
45	47,380	1,21-docosadiene	$C_{22}H_{42}$	0,32	Alcadieno
46	47,479	1-docosene	$C_{22}H_{44}$	2,07	Alceno
47	47,571	Docosane*	$C_{22}H_{46}$	2,78	Alcano
48	47,641	1-docosanol	$C_{22}H_{46}O$	0,13	Álcool
49	48,893	1,22-tricosadiene	$C_{23}H_{44}$	0,23	Alcadieno
50	48,967	1-tricosene	$C_{23}H_{46}$	1,70	Alceno
51	49,039	Tricosane*	$C_{23}H_{48}$	2,29	Alcano
52	49,099	1-tricosanol	$C_{23}H_{48}O$	0,20	Álcool
53	50,163	1,23-tetracosadiene	$C_{24}H_{46}$	0,25	Alcadieno

Continuação Tabela 4.

54	50,223	1-tetracosene	C ₂₄ H ₄₈	1,49	Alceno
55	50,282	Tetracosane*	C ₂₄ H ₅₀	2,50	Alcano
56	50,532	1-tetracosanol	C ₂₄ H ₅₀ O	0,11	Álcool
57	51,274	1,24-pentacosadiene	C ₂₅ H ₄₈	0,07	Alcadieno
58	51,321	1-pentacosene	C ₂₅ H ₅₀	1,23	Alceno
59	51,369	Pentacosane*	C ₂₅ H ₅₂	1,99	Alcano
60	51,610	1-pentacosanol	C ₂₅ H ₅₂ O	0,13	Álcool
61	52,345	Hydrocarbon**	-----	3,61	HC ^b
62	53,243	Hydrocarbon**	-----	3,75	HC ^b
63	54,175	Hydrocarbon**	-----	3,04	HC ^b
64	55,196	Hydrocarbon**	-----	2,33	HC ^b
65	56,343	Hydrocarbon**	-----	2,30	HC ^b
66	57,663	Hydrocarbon**	-----	1,77	HC ^b
67	59,212	Hydrocarbon**	-----	1,76	HC ^b
68	61,055	Hydrocarbon**	-----	1,21	HC ^b
69	63,261	Hydrocarbon**	-----	1,17	HC ^b
70	65,935	Hydrocarbon**	-----	0,73	HC ^b

^aTr (min). Tempo de retenção. ^bHC. Hidrocarboneto. *Compostos confirmados por padrões.

**Hidrocarboneto. Soma do alcadieno, alceno e alcano, confirmados por padrões.

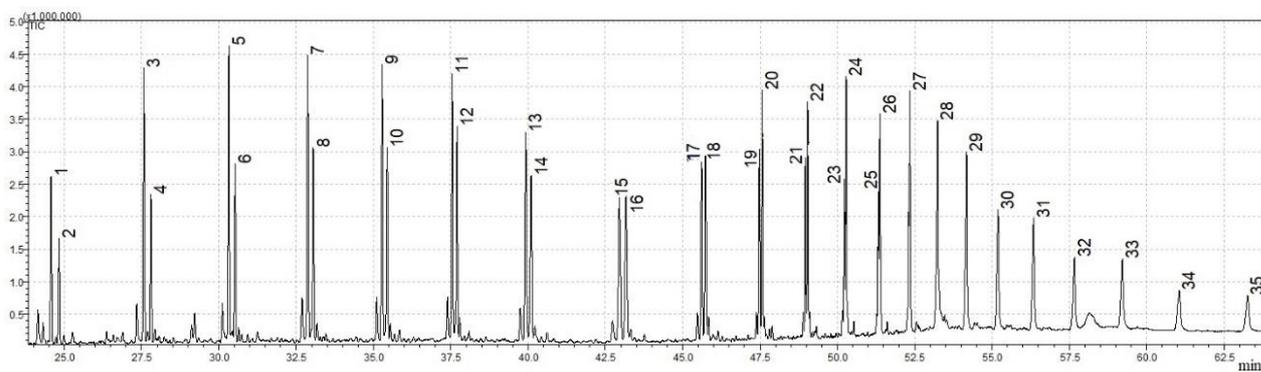


Fig. 1. Cromatograma demonstrando os compostos majoritários, com área a partir de 1%, presentes na fase orgânica de baixa densidade (FOBD) do experimento 2.

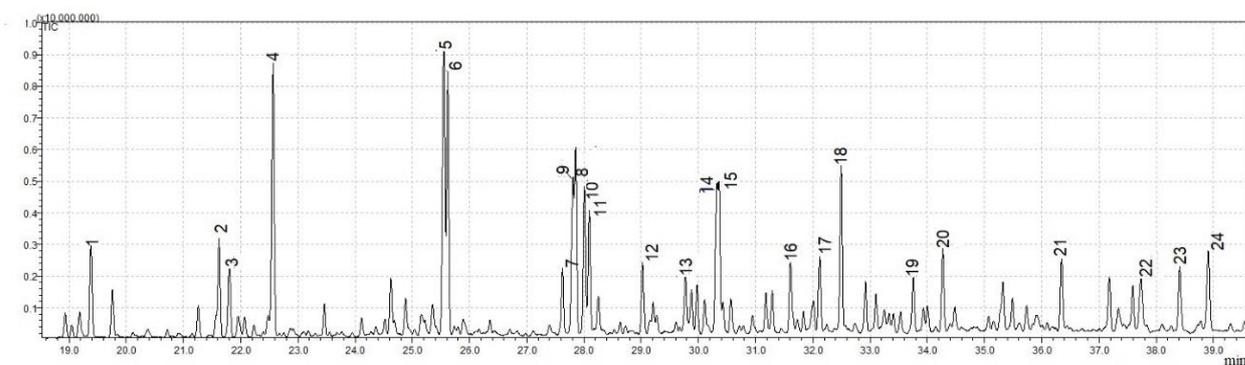


Fig. 2. Cromatograma demonstrando os compostos majoritários, com área a partir de 1 %, presentes na fase orgânica de alta densidade (FOAD) do experimento 2.

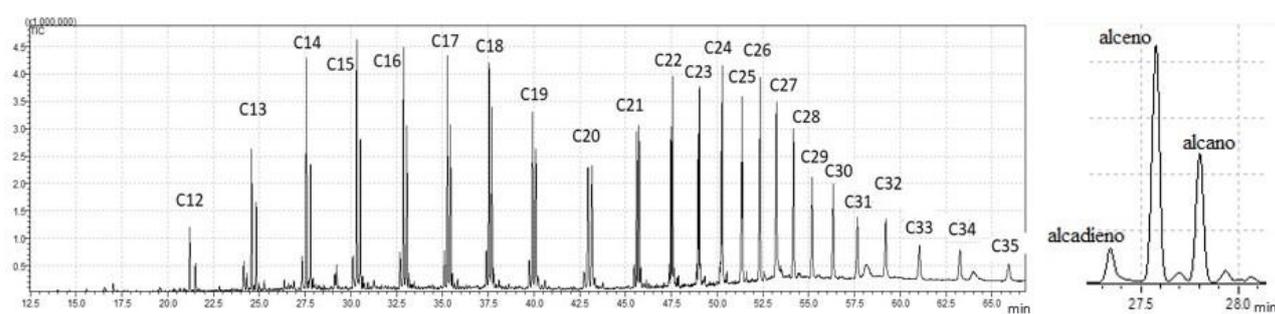


Fig. 3. Cromatograma demonstrando os hidrocarbonetos na fase orgânica de baixa densidade (FOBD) do experimento 2.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo verificou a possibilidade de aplicação da técnica de co-pirólise para conversão termoquímica de resíduos agroindustrial e a base de polietileno (PE) para a geração de coprodutos com valor energético agregado.

Entre os experimentos realizados de co-pirólise (CP + PE), se indica que o ensaio 5 (550 °C/20%) apresenta o maior rendimento em bio-óleo bruto, não se diferenciando estatisticamente do experimento 3 (700 °C/10%). Entretanto, o processo 2 realizado à 400 °C e 30% promove maior rendimento em fase orgânica, sendo este o mais recomendado, devido esta ser a fase de maior interesse no estudo.

Os processos de co-pirólise geraram um bio-óleo composto por três fases: uma aquosa, uma orgânica de alta densidade (FOAD) e uma orgânica de baixa densidade (FOBD), sendo estas consideradas misturas complexas com alta quantidade de compostos e diferentes classes químicas. A técnica de GC-MS possibilitou a identificação de um número significativo de compostos detectados. Assim, neste trabalho, foram identificados 70 compostos na FOBD, e 161 compostos na FOAD. No entanto, devido as amostras apresentarem coeluições, se torna necessário um perfil cromatográfico mais detalhado, podendo ser obtido pela técnica de GCxGC decorrente da maior seletividade e capacidade de pico.

Conclui-se também que a FOAD gerou um produto com valor agregado, possuindo 11 classes de substâncias químicas, podendo servir como fonte de matérias-primas para indústrias, tendo em vista que os compostos fenólicos são majoritários e podem ser aplicados na produção de resinas poliméricas. Enquanto que a adição de resíduo de PE favoreceu a produção da FOBD rica em hidrocarbonetos ($\approx 96\%$) variando do C₁₂ ao C₃₅, podendo servir como biocombustíveis.

As contribuições propostas apresentam soluções viáveis para o gerenciamento dos resíduos estudados. Além disto, pode servir como fonte de pesquisa para outras variáveis a serem investigadas, como: projeto de um sistema para aproveitamento dos gases da co-pirólise; estudo da viabilidade econômica do processo de co-pirólise; determinação das propriedades físico-químicas do carvão propondo aplicações; e avaliação dos rendimentos dos coprodutos em presença de catalisadores.

ANEXO III

REGRAS DE SUBMISSÃO DA REVISTA
JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS