

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

FELIPE SANTOS PIMENTEL

CO-PIRÓLISE DE CASCA DE CAFÉ E POLIETILENO DE
BAIXA DENSIDADE

SÃO MATEUS
2019

FELIPE SANTOS PIMENTEL

CO-PIRÓLISE DE CASCA DE CAFÉ E POLIETILENO DE
BAIXA DENSIDADE

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Taisa Shimosakai de Lira

Co-Orientador: Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier

SÃO MATEUS

2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

P644c Pimentel, Felipe Santos, 1992-
Co-pirólise de casca de café e polietileno de baixa densidade
/ Felipe Santos Pimentel. - 2019.
75 f. : il.

Orientadora: Taisa Shimosakai Lira.
Coorientador: Thiago Padovani Xavier.
Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Otimização. 2. Sinergia. 3. Termogravimetria. 4. Modelo
cinético. I. Lira, Taisa Shimosakai. II. Xavier, Thiago Padovani.
III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro
Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9


FELIPE SANTOS PIMENTEL

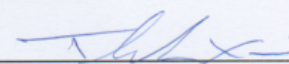
**CO-PIRÓLISE DE CASCA DE CAFÉ E POLIETILENO DE BAIXA
DENSIDADE**

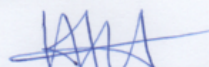
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

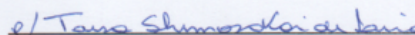
Aprovada em 27 de fevereiro de 2019.

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof(a). Dr(a). Taisa Shimosakai de Lira
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora


Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador


Prof. Dr. Marcelo Silveira Bachelos
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof(a). Dr(a). Lidja Dahiane Meneses
Santos Borél
Universidade Federal de Lavras

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos concedidas a mim e à minha família.

À minha mãe Laura e ao meu pai Marcelo, que foram a base de tudo, que apesar de todas as dificuldades sempre me incentivaram e me deram suporte.

À minha orientadora Taisa e coorientador Thiago, aqueles em que possuo enorme admiração, que nortearam toda caminhada deste trabalho, através de seus ensinamentos.

Aos meus amigos por tornarem os momentos mais agradáveis durante todo este percurso.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e a FAPES (Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo) pela concessão da bolsa de estudo.

”Quando se procura geralmente se encontra alguma coisa, sem dúvida, mas nem sempre o que estávamos procurando”

J. R. R. Tolkien

Resumo

A pirólise de biomassa representa uma opção de tratamento térmico que visa a transformação de rejeitos em produtos de alto valor agregado, em destaque o bio-óleo. Quando obtido da pirólise de biomassa lignocelulósica, possui alto teor de oxigênio estrutural, o que se torna um obstáculo para sua utilização como combustível. Uma alternativa de melhoria do bio-óleo é por meio da co-pirólise de biomassa e resíduos plásticos. Assim, este trabalho tem como objetivos avaliar a sinergia da co-pirólise da casca de café e do polietileno de baixa densidade (PEBD) e analisar os efeitos de variáveis operacionais sobre o processo. O comportamento da degradação térmica de misturas de casca de café e PEBD contendo 0, 25, 50, 75 e 100% de PEBD, em massa, foi avaliado por meio de análise termogravimétrica, ademais parâmetros cinéticos e termodinâmicos foram estimados. As misturas apresentaram sinergia, exibindo reatividade elevadas e necessidade de menores quantidades de calor fornecido para ocorrência da reação, principalmente a composição de PEBD 75%. Foram encontradas as seguintes faixas de valores de energia de ativação: (13,55 – 177,01) kJ/mol, entalpia: (8,48 – 170,81) kJ/mol e entropia: (-291,8 – -62,95) J/mol. Foram investigados os efeitos das variáveis: temperatura final de reação, taxa de aquecimento e tempo espacial sobre o rendimento do produto líquido. Com base na análise estatística, foi verificado que o maior efeito sobre o rendimento do produto advém da interação entre a temperatura e tempo espacial. Além disso, por meio da função desajustabilidade, verificou-se que os valores correspondentes a temperatura final de reação, taxa de aquecimento e tempo espacial para maximização da produção de bio-óleo são 873,15 K, 10 K/min e 1,42 min, respectivamente. E, por fim, identificaram-se os compostos majoritários na composição do bio-óleo que são parafinas, seguido de olefinas.

Palavras-chaves: Otimização. Sinergia. Termogravimetria. Modelo cinético.

Abstract

Biomass pyrolysis represents a thermal treatment option aimed at the transformation of wastes into products with high added value, in particular bio-oil. When obtained from the pyrolysis of lignocellulosic biomass, it has a high content of structural oxygen, which becomes an obstacle for use as fuel. An alternative for improving the bio-oil is through the co-pyrolysis of biomass and plastic waste. Thus, the objective of this work is to evaluate the synergy of the co-pyrolysis of coffee husk and low density polyethylene (LDPE) and to analyze the effects of operational variables on the process. The behavior of thermal degradation of coffee husk and LDPE blends containing 0, 25, 50, 75 and 100% LDPE, by mass, was evaluated by means of thermogravimetric analysis, in addition kinetic and thermodynamic parameters were estimated. The mixtures showed synergy, exhibiting high reactivity and the need for smaller amounts of heat supplied for reaction occurrence, mainly the 75% LDPE composition. The following ranges of activation energy values were found: (13.55 - 177.01) kJ/mol, enthalpy: (8.48 - 170.81) kJ/mol and entropy: (-291.8 - -62.95) J/mol. The effects of the variables: final reaction temperature, heating rate and spatial time on the yield of the liquid product were investigated. Based on the statistical analysis, it was verified that the greatest effect on product yield comes from the interaction between temperature and spatial time. In addition, through the desirability function, the values corresponding to the final reaction temperature, heating rate and spatial time to maximize bio-oil production were found to be 873.15 K, 10 K/min and 1.42 min, respectively. And finally, the major compounds in the composition of the bio-oil which are paraffins, followed by olefins, have been identified.

Keywords: Optimization. Synergy. Thermogravimetry. Kinetic model.

Lista de Figuras

4.1	Esquematização da unidade experimental de pirólise	26
5.1	Gráfico DTG das matérias-primas e misturas	30
5.2	Gráfico TG das matérias-primas e misturas	31
5.3	Gráfico das Médias Marginais em relação a % líquido	44
5.4	Perfis para valores preditos e desejabilidade	45
A.1	Cromatograma do bio-óleo (Corrida 7: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 0,64 min)	57
A.2	Cromatograma do bio-óleo (Corrida 25: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 0,64 min)	59
A.3	Cromatograma do bio-óleo (Corrida 1: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 0,64 min)	61
A.4	Cromatograma do bio-óleo (Corrida 3: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 1,42 min)	63
A.5	Cromatograma do bio-óleo (Corrida 27: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 1,42 min)	65
A.6	Cromatograma do bio-óleo (Corrida 19: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 0,64 min)	67
A.7	Cromatograma do bio-óleo (Corrida 5: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 30 K/min e tempo espacial = 1,03 min)	69
A.8	Cromatograma do bio-óleo (Corrida 6: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 30 K/min e tempo espacial = 1,42 min)	71
A.9	Cromatograma do bio-óleo (Corrida 21: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 1,42 min)	73
A.10	Cromatograma do bio-óleo (Corrida 9: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 1,42 min)	75

Lista de Tabelas

2.1	Tipos de pirólise	16
3.1	Os 10 artigos mais citados na plataforma Scopus utilizando as palavras-chave "Co-pyrolysis", "Biomass" e "Polymer"	19
3.2	Produto de pirólise com diferentes alimentações à 873,15 K, % em massa	21
4.1	Caracterização da casca de café	23
4.2	Caracterização do polietileno de baixa densidade	23
4.3	Variáveis manipuladas	27
4.4	Matriz do planejamento experimental da co-pirólise em leito fixo	27
4.5	Condições experimentais do CG-MS	29
5.1	Resultados termogravimétricos	32
5.2	Efeito sinérgico na produção de voláteis	33
5.3	Energia de ativação, faixa de temperatura de reação e conversão de voláteis para a taxa de 10 K/min	33
5.4	Energia de ativação, faixa de temperatura de reação e conversão de voláteis para a taxa de 30 K/min	34
5.5	Energia de ativação, faixa de temperatura de reação e conversão de voláteis para a taxa de 40 K/min	34
5.6	Energia de ativação, faixa de temperatura de reação e conversão de voláteis para a taxa de 50 K/min	34
5.7	Parâmetros termodinâmicos para taxa de aquecimento de 10 K/min	36
5.8	Parâmetros termodinâmicos para taxa de aquecimento de 30 K/min	36
5.9	Parâmetros termodinâmicos para taxa de aquecimento de 40 K/min	37
5.10	Parâmetros termodinâmicos para taxa de aquecimento de 50 K/min	37
5.11	Rendimento em função das condições operacionais	39
5.12	Resultado da análise de efeitos para o produto líquido	40
5.13	Resultado da análise de efeitos para o produto sólido	41
5.14	Resultado da análise de efeitos para o produto gasoso	42

5.15	Tempo de retenção e porcentagem em área dos compostos identificados na fase orgânica	46
5.16	Agrupamento dos principais grupos funcionais dos compostos identificados na fase orgânica	48
A.1	Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 7: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 0,64 min)	57
A.2	Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 25: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 0,64 min)	59
A.3	Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 1: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 0,64 min)	61
A.4	Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 3: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 1,42 min)	63
A.5	Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 27: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 1,42 min)	65
A.6	Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 19: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 0,64 min)	67
A.7	Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 5: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 30 K/min e tempo espacial = 1,03 min)	69
A.8	Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 6: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 30 K/min e tempo espacial = 1,42 min)	71
A.9	Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 21: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 1,42 min)	73
A.10	Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 9: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 1,42 min)	75

Sumário

1	Introdução	14
2	Fundamentação teórica	16
2.1	Definição e classificação de pirólise	16
2.2	Fatores operacionais que influenciam a pirólise	16
2.2.1	Temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência	16
2.2.2	Tamanho de partícula	17
2.2.3	Vazão de gás inerte e Pressão	17
2.2.4	Catalisador	18
2.2.5	Aspectos estruturais de biomassa e polietileno	18
3	Revisão bibliográfica: co-pirólise de biomassa e resíduos plásticos	19
4	Metodologia	23
4.1	Materiais e preparo das amostras	23
4.2	Análise termogravimétrica	24
4.3	Efeito sinérgico	24
4.4	Modelos cinéticos	24
4.5	Parâmetros termodinâmicos	25
4.6	Co-pirólise em leito fixo	26
4.6.1	Unidade de procedimento experimental	26
4.6.2	Caracterização do bio-óleo	28
5	Resultados e discussão	30
5.1	Resultados termogravimétricos e sinergia entre as matérias-primas	30
5.2	Parâmetros termodinâmicos	35
5.3	Co-pirólise de casca de café e polietileno de baixa densidade em leito fixo .	39
5.4	Caracterização do bio-óleo	46

6	Conclusão	49
7	Sugestões para trabalhos futuros	50
	Referências bibliográficas	51
	Apêndice A	57

1 Introdução

A biomassa residual, fonte geradora de energia sustentável e “limpa” possui como diferencial a sua produção abundante e sua versatilidade de aproveitamento (Aysu e Küçük, 2014). A biomassa residual escolhida para este estudo é a casca de café. Segundo Adams e Dougan (1981), para cada 1 tonelada de frutos de café beneficiados (processo de secagem), cerca de 0,18 tonelada de cascas são produzidas. O Brasil é o maior produtor de café no mundo e os estados de Minas Gerais, Espírito Santo e São Paulo responderam por 83,8% da produção do café nacional em 2017 (ICO, 2018; EMBRAPA, 2018).

A cafeicultura é a principal atividade agrícola no estado do Espírito Santo. O estado ocupa a 2ª posição na produção de café no Brasil e a 1ª colocação quanto a produção de café conilon (*Coffea canephora*). O estado também é responsável por 22% da produção brasileira (INCAPER, 2018).

Apesar do bio-óleo obtido a partir da pirólise de biomassa ser uma alternativa de combustível, ele ainda fica aquém dos combustíveis fósseis devido a sua baixa eficiência de combustão (Abnisa e Daud, 2014). Durante a pirólise de biomassa ocorre a produção de um grande número de compostos oxigenados, em função de sua composição estrutural, que causam diminuição do poder calorífico, instabilidade térmica e problemas de corrosão (Xue *et al.*, 2015; Xiang *et al.*, 2018).

Uma alternativa para o melhoramento do bio-óleo é a co-pirólise, processo de pirólise de duas ou mais matérias-primas. Esta visa a menor produção de compostos oxigenados através de um processo simples e com menor custo (Abnisa e Daud, 2014).

Em contrapartida à biomassa residual, os resíduos plásticos possuem em sua composição estrutural baixo ou nenhum teor de oxigênio, fazendo com que estes resíduos possam servir como fonte doadora de hidrogênio durante a pirólise de biomassa e, conseqüentemente, melhorar as características através da redução do teor de oxigênio do produto final (Chen *et al.*, 2017).

Assim como a biomassa, os plásticos são produzidos de forma abundante, crescendo cerca de 10% anualmente desde 1950 (Sajdak, 2017). Utilizados em diversas atividades humanas, seu consumo excessivo tem causado sérios problemas ambientais decorrente deposição final de seus resíduos.

Inúmeros estudos sobre o efeito sinérgico entre biomassa e resíduo plástico têm sido realizados (Pimentel *et al.*, 2019). Desde a utilização de biomassas e polímeros sintéticos

de diversas origens e composições estruturais, até variações nos parâmetros operacionais, demonstrando um notável efeito sinérgico tanto no aumento do rendimento dos produtos quanto na melhoria das características dos produtos (Sajdak *et al.*, 2015; Marcilla *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2016; Xue *et al.*, 2015; Önal *et al.*, 2014). A sinergia pode ser atribuída a reações de radicais, em que a razão de mistura dos materiais é o principal influenciador sobre a magnitude destes efeitos (Hassan *et al.*, 2016).

Diversas reações de radicais podem ser induzidas durante a co-pirólise, incluindo iniciação, formação de radicais secundários e terminação devido a desproporção ou recombinação de radicais (Önal *et al.*, 2014). Contudo, o mecanismo de sinergia ainda não possui total clareza, visto que biomassa e plástico possuem diferentes mecanismos de decomposição (Abnisa e Daud, 2014).

Porém, na literatura, não foram encontrados estudos sobre a co-pirólise da casca de café e polietileno de baixa densidade (PEBD), demonstrando uma lacuna nos estudos de utilização destas matérias-primas para produção de energia.

Assim, a partir deste contexto, este trabalho possui dois objetivos distintos, porém complementares. O primeiro é determinar a ocorrência de sinergia entre casca de café e PEBD, submetidos ao processo de co-pirólise, variando a taxa de aquecimento e a composição de mistura. Para isto, parâmetros cinéticos e termodinâmicos são estimados a partir de dados termogravimétricos, bem como é feita uma análise do comportamento da degradação térmica das matérias-primas. E o segundo objetivo é avaliar os efeitos da temperatura final de reação, taxa de aquecimento e tempo de espacial sobre o rendimento do produto líquido da co-pirólise de casca de café e PEBD, além de identificar os principais componentes do bio-óleo.

2 Fundamentação teórica

2.1 Definição e classificação de pirólise

A pirólise é um processo de conversão termoquímica sob atmosfera inerte, em que ocorre a transformação de resíduos em energia e componentes químicos de maior valor agregado (Yang *et al.*, 2016; Hu *et al.*, 2017), pela transformação de longas cadeias carbônicas em cadeias menores e menos complexas (Al-Salem *et al.*, 2017).

Na Tabela 2.1, pode ser visto um resumo das diferenças entre as principais classificações de pirólise. Quando classificada em função do tempo de operação, tem-se a pirólise lenta e rápida. Comparada à pirólise lenta, a pirólise rápida, com taxa de aquecimento de centenas de K/s, geralmente possui maior rendimento de bio-óleo e menor produção de carvão e gás (Yang *et al.*, 2016).

TABELA 2.1: Tipos de pirólise

	Classificação	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura final (K)	Produtos
Lenta	Carbonização	Dias	Muito baixa	673,15	Carvão
	Convencional	5 - 30 min	Baixa	873,15	Carvão, bio-óleo e gás
Rápida	Flash	<1 s	Alta	<923,15	Bio-óleo e gás
	Ultra-rápida	<0,5 s	Muito alta	~1273,15	Gás

Fonte: Adaptado de Basu (2010)

2.2 Fatores operacionais que influenciam a pirólise

2.2.1 Temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência

O papel da temperatura é o fornecimento de calor necessário para fragmentação das ligações do material. A baixas temperaturas (<573,15 K), a decomposição ocorre, principalmente, em sítios onde existem heteroátomos, formando líquidos com alto peso molecular. Porém, em altas temperaturas (maiores que 823,15 K) ocorre a fragmentação maciça

da biomassa e consequente formação de diversos compostos (Akhtar e Amin, 2012).

A utilização de baixas taxas de aquecimento leva a desidratação lenta formando anidrocelulose e taxas de aquecimento elevadas fazem com que o sólido se despolimerize a voláteis primários (Aysu e Küçük, 2014).

Com tempo de residência maior, reações secundárias são favorecidas, ocorrendo repolimerização e, conseqüentemente, aumentando o rendimento de carvão e afetando também qualidade e características do carvão, através da formação de macro e microporos (Tripathi *et al.*, 2016).

2.2.2 Tamanho de partícula

O efeito causado pelo tamanho de partícula está relacionado à transferência de calor, em que partículas maiores serão aquecidas mais lentamente, portanto, possuem maior gradiente de temperatura e conseqüentemente liberam menores quantidades de voláteis (Beis *et al.*, 2002; Aysu e Küçük, 2014).

O aumento do tamanho de partícula também favorece a formação de carvão, devido a reações secundárias que os voláteis sofrem por percorrerem caminhos mais longos, entre o interior e a superfície do sólido (Tripathi *et al.*, 2016). Portanto, para produção de voláteis se faz necessário a utilização de partículas menores.

2.2.3 Vazão de gás inerte e Pressão

O papel do gás de arraste é a minimização de reações secundárias, incluindo craqueamento térmico, repolimerização e recondensação, removendo os produtos formados da zona quente, maximizando a produção de líquido (Beis *et al.*, 2002; Aysu e Küçük, 2014; Tripathi *et al.*, 2016; Onay, 2007).

Porém, ocorre decréscimo de líquido e acréscimo de produtos gasosos em vazões muito elevadas, pelo baixo tempo de residência dos vapores no sistema de condensação (Aysu e Küçük, 2014).

Alternativamente, baixas pressões ou mesmo vácuo são utilizados para remoção rápida de vapores formados, dispensando a utilização de gás de arraste, reduzindo o tempo de residência e, conseqüentemente, diminuindo as reações secundárias (Tripathi *et al.*, 2016).

2.2.4 Catalisador

A pirólise pode ocorrer na presença ou não de catalisador (pirólise catalítica e pirólise térmica, respectivamente). A presença de catalisadores na pirólise reduz a temperatura de reação e diminui o tempo de residência, bem como a energia necessária para promover a degradação necessários, aumentando a seletividade e qualidade dos produtos formados. Sendo os catalisadores mais comumente utilizados: zeólitas e sílica-alumina (Kassargy *et al.*, 2017).

Sharma *et al.* (2015) indicam diferentes caminhos os quais catalisadores modificam o processo de pirólise tais como reações de descarboxilação, descarbonilação e desidratação que promovem maior liberação de monóxido e dióxido de carbono e água.

Os catalisadores podem ser classificados em dois grupos: primários e secundário. Os primários são misturados junto à matéria-prima antes da pirólise e os secundários são mantidos em um segundo reator (Tripathi *et al.*, 2016).

2.2.5 Aspectos estruturais de biomassa e polietileno

A hemicelulose, celulose e lignina constituem os principais componentes encontrados na biomassa. A hemicelulose é um conjunto de polímeros polissacarídeos ramificados e amorfo, que apresentam baixo grau de polimerização (50 a 300), sua degradação majoritária ocorre entre 433 a 633 K (Cardoso, 2012). A celulose é o principal componente na biomassa lignocelulósica, um polímero de alto peso molecular que apresenta um grande número de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (IPT, 1988). A lignina se apresenta como um polímero amorfo e heterogêneo com cadeia complexa e altamente ramificada (IPT,1988).

Em contrapartida, o polietileno consiste de uma cadeia linear. Formado a partir da reação de polimerização do etileno, sua estrutura pode apresentar regiões cristalinas ou amorfas. Suas principais características são: a baixa temperatura de amolecimento, leveza, flexibilidade e impermeabilidade.

3 Revisão bibliográfica: co-pirólise de biomassa e resíduos plásticos

Partindo do banco de dados da plataforma Scopus, com a utilização das palavras-chave “*Co-Pyrolysis*”, “*Biomass*” e “*Polymer*”, obteve-se um total de 51 artigos no período de 2002 a 2018, sendo que os 10 artigos mais citados estão na Tabela 3.1, listados de forma decrescente em função do número de citações.

TABELA 3.1: Os 10 artigos mais citados na plataforma Scopus utilizando as palavras-chave “*Co-pyrolysis*”, “*Biomass*” e “*Polymer*”

Título	Autores
Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on evolution of solids, liquids and gases	Sharypov <i>et al.</i> (2002)
Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers	Brebu <i>et al.</i> (2010)
Co-pyrolis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part II: characterisation of the liquid phases	Marin <i>et al.</i> (2002)
Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part III: characterisation of heavy products	Sharypov <i>et al.</i> (2003)
Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis	Çepelioğullar e Pütün (2013)
H-ZSM5 catalyzed co-pyrolysis of biomass and plastics	Dorado <i>et al.</i> (2014)
Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene	Önal <i>et al.</i> (2014)
Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part I: influence of bio-oil yield and heating value	Cornelissen <i>et al.</i> (2008)
Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review	Wong <i>et al.</i> (2015)
Study of co-pyrolysis of biomass and plastic wastes	Paradela <i>et al.</i> (2009)

Sharypov *et al.* (2002) avaliaram a co-pirólise de diversos tipos de biomassa e polímeros plásticos, encontrando a temperatura para produção máxima de líquidos leves à 673,15 K e que os diferentes tipos de plásticos e biomassas possuem forte influência na distribuição dos produtos da co-pirólise.

Brebu *et al.* (2010) aplicaram a co-pirólise de pinho com três diferentes tipos de polímeros plásticos: polietileno, polipropileno e poliestireno, para investigar o efeito da natureza da biomassa e plástico no rendimento e qualidade dos produtos: carvão e bio-óleo. Foi encontrado que a composição do bio-óleo depende do tipo de poliolefina utilizada e que o poder calorífico do carvão gerado a partir da co-pirólise é maior que o gerado a partir da pirólise separada da biomassa.

Marin *et al.* (2002) realizaram a segunda parte da discussão abordada por Sharypov *et al.* (2002). Fizeram a caracterização da fase líquida, onde se obteve 50% (em massa) de líquido. Concluíram que a biomassa, independente da origem, controla a produção de sólido, água e gás, enquanto o polímero controla a produção de líquido, olefinas gasosas e parafinas.

Sharypov *et al.* (2003) complementaram com terceira parte da discussão em que o tema abordado é a caracterização dos produtos pesados utilizando técnicas como FTIR e GC-MS, discutindo também algumas perspectivas da conversão térmica do polímero e biomassa. Foi encontrado que líquidos produzidos através da co-pirólise são cerca de 1,5 – 2,5 vezes mais leves que o líquido produzido pela pirólise dos polímeros puros. E por fim, sugeriram que somente a interação química entre biomassa e derivados de poliolefinas são responsáveis pelo alto teor de grupos carbonila e hidroxila e baixa aromaticidade nos produtos líquidos, além do aumento na quantidade de 2-alcenos.

Çepelioğular e Pütün (2013) investigaram as características da co-pirólise de diversos tipos de biomassa e polímeros plásticos, e sua cinética, indicando que as diferenças estruturais das matérias-primas afetam diretamente seu comportamento na degradação térmica. Concluíram que a adição de materiais plásticos à pirólise de biomassa altera não somente seu comportamento térmico, mas seu comportamento cinético também.

Dorado *et al.* (2014) estudaram a co-pirólise de biomassa (resíduos agrícolas) e plásticos utilizando pirólise rápida catalítica, sendo o catalisador H-ZSM5, à temperatura de 923,15 K. Os resultados indicaram aumento do total de compostos aromáticos quando utilizados polietileno, polipropileno e polietileno tereftalato na mistura, se comparado à pirólise rápida catalítica apenas da biomassa ou polímero sob as mesmas condições.

Önal *et al.* (2014) realizaram a co-pirólise entre polietileno de alta densidade e casca de amêndoas, utilizando composições de 1:0, 1:1, 1:2, 2:1 e 0:1, respectivamente, e temperatura de 773,15 K. Observando um aumento de 23% no rendimento de líquido quando a massa de polímero dobrou. De acordo com a caracterização do líquido, houve aumento dos teores de carbono e hidrogênio, 26% e 78% respectivamente, e redução de 86% no teor de oxigênio, se comparados ao líquido produzido pela pirólise apenas da biomassa.

Cornelissen *et al.* (2008) utilizaram a co-pirólise de salgueiro e ácido polilático para redução do teor de água no bio-óleo produzido, em que a proporção 1:2 de salgueiro/Ácido obteve a sinergia mais expressiva, com redução de teor de água em 37% no bio-óleo.

Wong *et al.* (2015) escrevem sobre o estado atual e as perspectivas de resíduos plásticos como fontes de energias, destacando a co-pirólise de biomassa e plásticos.

Paradela *et al.* (2009) estudaram os efeitos das condições experimentais no rendimento e composição dos produtos, na co-pirólise de pinho e resíduos plásticos. Observaram que o aumento do tempo de reação: aumentou a quantidade de alcanos no produto gasoso e aumentou a quantidade de aromáticos no produto líquido. O aumento na temperatura de reação diminuiu o rendimento de produtos líquidos, com consequente aumento dos produtos gasosos e sólidos. E por fim, o aumento da pressão inicial: aumentou os compostos aromáticos no produto líquido e favoreceu a formação de monóxido e dióxido de carbono no produto gasoso.

Além desses artigos obtidos na plataforma Scopus, considerou-se muito relevantes para a compreensão e condução deste trabalho os artigos de Yang *et al.* (2016) e Xue *et al.* (2015), encontrados no banco de dados da Elsevier.

Yang *et al.* (2016) (Tabela 3.2), observaram que o máximo rendimento de óleo obtido da co-pirólise de uma mistura de polietileno de baixa densidade (PEBD) e biomassa foi à temperatura de 873,15 K. Sendo uma temperatura significativamente maior que a temperatura utilizada para pirólise da biomassa ou PEBD, separadamente. Um efeito sinérgico entre PEBD e a biomassa foi observado, tendo como resultado a melhoria da qualidade do óleo, ou seja, diminuição de compostos oxigenados, promovendo aumento do poder calorífico e diminuição da corrosividade.

TABELA 3.2: Produto de pirólise com diferentes alimentações à 873,15 K, % em massa

Alimentação	Gás	Água	Alcatrão/óleo	Carvão/Coque	Ceras
PEBD	2,28	9,38	83,33	0,37	4,44
Cedro	14,70	25,74	38,83	20,73	-
Cedro/PEBD	7,98	15,94	64,08	9,32	2,69
Girassol	16,17	27,62	29,94	31,31	-
Girassol/PEBD	7,45	17,15	57,17	13,15	4,23
CFJ*	15,09	27,75	30,43	26,74	-
CFJ/PEBD	8,02	16,69	58,96	13,47	2,67

*Caule de Fallopija Japonica

Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2016)

Xue *et al.* (2015) avaliaram a co-pirólise de carvalho vermelho e polietileno de alta densidade (PEAD) em um reator de leito fluidizado. Os experimentos foram executados em uma faixa de temperatura de 798,15 a 948,15 K, com rendimento máximo de 57,6% (em peso) a 898,15 K. A presença do PEAD inibiu a formação de carvão da pirólise do carvalho vermelho. Comparando a pirólise do carvalho vermelho puro com a co-pirólise, obteve-se um aumento do rendimento da fase orgânica de 23,1 para 32,5%, do peso total da alimentação, enquanto o rendimento da fase aquosa diminuiu de 27,2 para 22,7%.

4 Metodologia

4.1 Materiais e preparo das amostras

As cascas de café têm origem nas lavouras cafeeiras nos arredores da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus São Mateus, ES, Brasil e foram caracterizadas por Lima (2018) conforme a Tabela 4.1. Já o polietileno de baixa densidade, foi obtido junto a empresa Tetra Pak e caracterizado por Alvarenga (2013) conforme a Tabela 4.2.

TABELA 4.1: Caracterização da casca de café

Casca de café	
Poder calorífico (J/g)	18,172
Massa específica (g/cm ³)	1,4893
Umidade (%)	11,33
Voláteis (%)	73,64
Cinzas (%)	6,01
Carbono fixo (%)	20,05
C (%)	44,94
H (%)	5,90
N (%)	1,77
O (%)	0,96
S (%)	40,42

Fonte: Lima (2018)

TABELA 4.2: Caracterização do polietileno de baixa densidade

Polietileno de baixa densidade	
Massa específica real (g/cm ³)	0,9414
Umidade (%)	0,04
Cinzas (%)	0
C (%)	84,60
H (%)	14,52
N (%)	<0,01

Fonte: Alvarenga (2013)

Com relação ao preparo das amostras, estas foram primeiramente trituradas em moinho de facas e em seguida peneiradas para estudo termogravimétrico e o processo de pirólise. Posteriormente, foram preparadas misturas com 0, 25, 50, 75, 100%, em massa de PEBD, com auxílio de uma balança analítica.

4.2 Análise termogravimétrica

Os experimentos de termogravimetria foram realizados no Laboratório de Preparo de Amostras e Análises Químicas da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus São Mateus. O equipamento utilizado foi o Shimadzu DTG-60 (Shimadzu, *Termogravimetric analyzer*) sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio à taxa de 50 ml/min. Foram utilizadas amostras com diâmetro de peneira inferior a 0,212 mm (*mesh* 65). Os ensaios foram conduzidos com taxas de aquecimento de 10, 30, 40 e 50 K/min, da temperatura ambiente até a temperatura de 873,15 K para biomassa e 1173,15 K para o PEBD e as misturas.

4.3 Efeito sinérgico

O efeito sinérgico entre a casca de café e o polietileno de baixa densidade foi determinado a partir da diferença entre a perda de massa experimental e a teórica, quanto ao aumento da produção de gases e voláteis (Equação 1), como descrito por Zhang *et al.* (2016).

$$\Delta m = \Delta m_{\text{experimental}} - (w_c \Delta m_c + w_p \Delta m_p) \quad (4.1)$$

onde $\Delta m_{\text{experimental}}$ é a perda de massa experimental, Δm_c e Δm_p são as perdas de massa da casca de café e do PEBD quando pirolisados separadamente e w_c e w_p são as frações mássicas da biomassa e do plástico, respectivamente.

4.4 Modelos cinéticos

A determinação da cinética de degradação térmica de um sólido é baseada na taxa de conversão, podendo ser escrito em termos do produto entre uma função dependente da temperatura, $k(T)$, e uma função dependente da conversão, $f(X)$ (Vyazovkin *et al.*, 2011) (Equação 2).

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(X) \quad (4.2)$$

O termo $k(T)$ é a constante da taxa de reação, descrita pela Equação de Arrhenius (Equação 3).

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (4.3)$$

Onde T é a temperatura absoluta, Ea é a energia de ativação da reação, R é a constante universal dos gases e A é o fator pré-exponencial, também conhecido como fator de frequência.

O termo $f(X)$ é dependente da conversão (Equação 4), em que $f(X)$ é definido como a conversão do sólido em voláteis, também conhecida como conversão primária ou volatilização (Equação 5).

$$f(X) = (1 - X)^n \quad (4.4)$$

$$X = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (4.5)$$

Segundo os trabalhos de Çepelioğullar e Pütün (2013), Oyedun *et al.* (2014) e Tang *et al.* (2018), pode-se considerar que reações de primeira ordem ($n = 1$) são adequadas para a pirólise de combustíveis sólidos.

Sob condições não-isotérmicas, a degradação pode ocorrer através de um aumento linear de temperatura, a partir de uma temperatura inicial T_0 ($T = T_0 + \beta T$) (Equação 6).

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4.6)$$

Rearranjando e substituindo as Equações (3), (4) e (6) em (2), define-se a Equação 7.

$$g(X) = \frac{dX}{(1 - X)} = \frac{A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT}{\beta} \quad (4.7)$$

Um modelo amplamente utilizado na literatura para a co-pirólise é o de Coats e Redfern (1964), em que realizou-se uma integração da série assintótica em que o termo $\exp(-Ea/RT)$ pode ser expresso, conforme a Equação 8.

$$\ln\left[\frac{-\ln(1 - X)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta Ea}\right) \left[1 - \frac{2RT}{Ea}\right] - \left[\frac{Ea}{RT}\right] \quad (4.8)$$

4.5 Parâmetros termodinâmicos

Os dados obtidos na análise termogravimétrica, juntamente com os diversos modelos cinéticos existentes na literatura, possibilitam estimar os valores de parâmetros termodinâmicos, como entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS), conforme

as Equações (9), (10) e (11) (Müsellim *et al.*, 2018).

$$\Delta H = Ea - RT \quad (4.9)$$

$$\Delta G = Ea + RT_m \ln \left(\frac{k_b T_m}{\hbar A} \right) \quad (4.10)$$

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T_m} \quad (4.11)$$

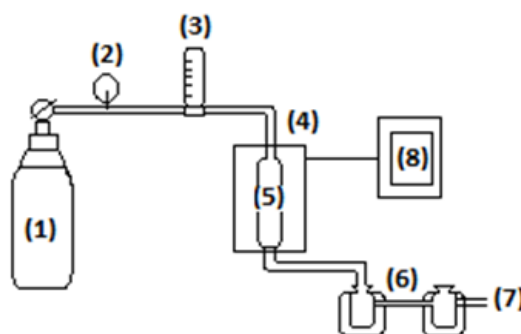
Onde: k_b representa a constante de Boltzmann, \hbar representa a constante de Planck e T_m é a temperatura de pico do DTG.

4.6 Co-pirólise em leito fixo

4.6.1 Unidade de procedimento experimental

As reações de co-pirólise térmica foram realizadas em um reator tubular de quartzo, com 3 cm de diâmetro interno por 23 cm de comprimento, à pressão atmosférica, instalado em um forno tubular bipartido Fortlab modelo FT 1200 H/V. Uma esquematização da unidade é apresentada na Figura 4.1 e os experimentos foram realizados no Laboratório de Eficiência Energética II do PPGEN/UFES.

FIGURA 4.1: Esquematização da unidade experimental de pirólise



A unidade utilizada é composta por um cilindro de N_2 (1), manômetro (2), rotâmetro (3), forno bipartido (4), reator de quartzo (5), recuperação de gases condensáveis em dois estágios (6), saída de gases não-condensáveis (7) e controlador tipo PID (8).

Alcançando a temperatura de pirólise, a temperatura foi mantida por 20 minutos. Os voláteis gerados foram condensados e recolhidos em dois Kitassatos, parcialmente imersos em banho de gelo. Os gases não condensáveis foram lavados em água e descartados na

atmosfera. Após a pirólise, o reator foi resfriado sob fluxo da atmosfera inerte de nitrogênio até uma temperatura inferior a 333,15 K. Por fim, foram determinadas as porcentagens, em massa, dos produtos gerados (Equações 12, 13 e 14).

$$\%Sólido = \frac{m_{sólido}}{m_{inicial}} \cdot 100\% \quad (4.12)$$

$$\%Líquido = \frac{m_{líquido}}{m_{inicial}} \cdot 100\% \quad (4.13)$$

$$\%Gases = \frac{m_{gases}}{m_{inicial}} \cdot 100\% \quad (4.14)$$

Foi montada uma matriz do planejamento experimental para a avaliação dos efeitos das variações da temperatura, taxa de aquecimento e tempo espacial em três diferentes níveis mostrados na Tabela 4.3. Como variável resposta, utilizou-se o rendimento do produto líquido. A condução dos experimentos seguiu um planejamento fatorial 3^k completo, onde k é o número de fatores, neste caso 3. Portanto, foram realizadas 27 corridas, conforme a matriz apresentada na Tabela 4.4.

TABELA 4.3: Variáveis manipuladas

Variável	Nível inferior	Nível central	Nível superior
	(-1)	(0)	(1)
Temperatura (K)	773,15	823,15	873,15
Taxa de aquecimento (K/min)	10	30	50
Tempo espacial (min)	0,64	1,03	1,42

TABELA 4.4: Matriz do planejamento experimental da co-pirólise em leito fixo

Corrida	Temperatura	Taxa de aquecimento	Tempo espacial
	(K)	(K/min)	(min)
	Valor codificado	Valor codificado	Valor codificado
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0
3	-1	-1	1
4	-1	0	-1
5	-1	0	0
6	-1	0	1
7	-1	1	-1
8	-1	1	0
9	-1	1	1

Tabela 4.4 (conclusão)

Corrida	Temperatura	Taxa de aquecimento	Tempo espacial
	(K)	(K/min)	(min)
	Valor codificado	Valor codificado	Valor codificado
10	0	-1	-1
11	0	-1	0
12	0	-1	1
13	0	0	-1
14	0	0	0
15	0	0	1
16	0	1	-1
17	0	1	0
18	0	1	1
19	1	-1	-1
20	1	-1	0
21	1	-1	1
22	1	0	-1
23	1	0	0
24	1	0	1
25	1	1	-1
26	1	1	0
27	1	1	1

A análise estatística da significância dos efeitos foi realizada a partir do teste de hipótese t-Student com nível de significância de 10%.

4.6.2 Caracterização do bio-óleo

O produto líquido foi coletado após o processo de pirólise e armazenado na geladeira, minimizando seu envelhecimento. Para separação das fases, fração ácida e bio-óleo, 5 g do produto líquido foi adicionado a 40 g de água deionizada em tubo de centrífuga de 50 ml. A mistura foi agitada e centrifugada a 7500 rpm (6603 rcf) por 10 min. Após a centrifugação, duas fases, uma amarelo claro-laranja, fase solúvel em água e um preto, viscoso, insolúvel em água (bio-óleo), foram formados e separados por decantação (Chen *et al.*, 2016).

0,020 g do bio-óleo sem água, a fase escura, foi pesado em balança analítica e misturada a um volume de 20 ml de solvente (diclorometano). Em seguida, a amostra foi passada por um filtro seringa de 0,22 micras, pois o bio-óleo pode conter partículas de carvão que danificam a coluna do cromatógrafo gasoso (CG). Após essas etapas a amostra foi injetada no CG.

Os componentes do bio-óleo foram analisados utilizando GC-MS-QP 2010 (Shimadzu), usando o detector de ionização de chama. As condições do GC, o progresso da temperatura da coluna do forno, a coluna utilizada e as condições do MS são indicadas na Tabela 4.5.

Os dados fornecidos pelo equipamento foram tratados com auxílio do software AMDI_32, versão 2.65. Os componentes foram identificados utilizando a biblioteca NIST08 para índice de similaridade acima de 80%.

TABELA 4.5: Condições experimentais do CG-MS

Condições CG		
Temperatura da coluna do forno	343 K	
Modo de injeção	Fracionado	
Temperatura de injeção	473 K	
Proporção fracionada	10	
Modo de controle de fluxo	Velocidade linear	
Fluxo de coluna	1,51 mL/min	
Gás de arraste	Hélio 99,9995% de pureza	
Avanço da temperatura da coluna de forno		
Taxa	Temperatura (K)	Tempo de espera (min)
-	343	2
10	573	7
(32 min total)		
Coluna: DB-5		
Comprimento	30,0 m	
Diâmetro	0,25 mm	
Espessura do filme	0,25 μ m	
Condições MS		
Temperatura da fonte de íons	473 K	
Temperatura da interface	513 K	
Início m/z	40	
Fim m/z	1000	

Fonte: Adaptado de Kumar e Singh (2013)

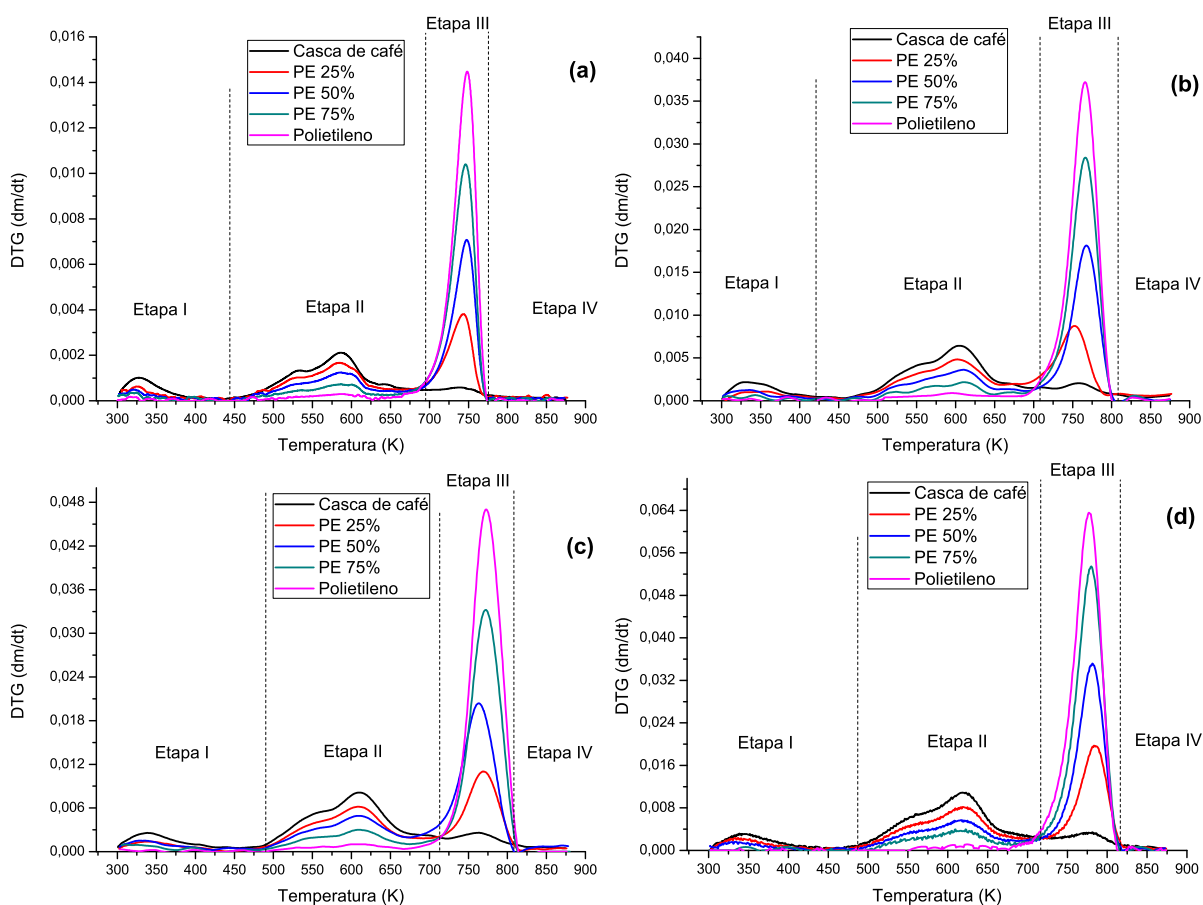
5 Resultados e discussão

5.1 Resultados termogravimétricos e sinergia entre as matérias-primas

Os dados termogravimétricos possibilitam a obtenção de informações fundamentais para o estudo do processo de pirólise, tais como: características de degradação térmica da matéria-prima, estimativa da energia de ativação e de parâmetros termodinâmicos, tempo necessário de reação e as quantidades de produtos volatilizados e sólidos remanescentes.

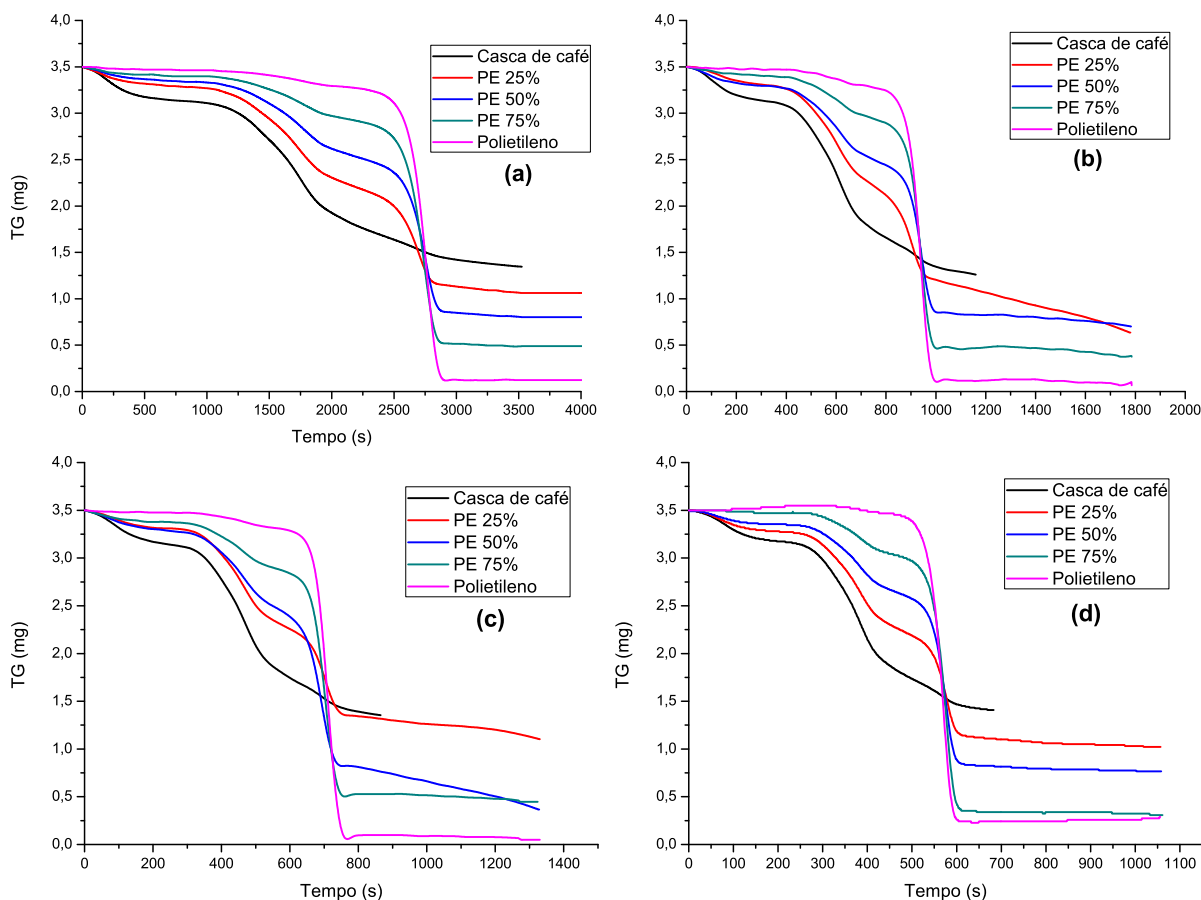
Independentemente da composição, as curvas DTG e TG da degradação térmica das misturas apresentaram o mesmo padrão, que corresponde à combinação da decomposição da casca de café e PEBD puros, como apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2.

FIGURA 5.1: Gráfico DTG das matérias-primas e misturas



*(a), (b), (c) e (d) correspondem as taxas de aquecimento de 10 K/min, 30 K/min, 40 K/min e 50 K/min, respectivamente

FIGURA 5.2: Gráfico TG das matérias-primas e misturas



*(a), (b), (c) e (d) correspondem as taxas de aquecimento de 10 K/min, 30 K/min, 40 K/min e 50 K/min, respectivamente

As curvas da taxa de perda de massa (DTG) em função da temperatura (Figura 5.1) permitem dividir o processo da decomposição térmica, tanto dos componentes puros quanto das misturas, em 4 etapas. A primeira etapa corresponde a vaporização da água, juntamente com a hidrólise de alguns extrativos (Dewangan *et al.*, 2016). A segunda etapa é constituída principalmente da degradação de dois principais componentes de biomassa, hemicelulose e celulose. A terceira etapa acontece com a degradação principalmente da lignina e do PEBD. A quarta etapa é onde quase não há mais perda de massa, determinando o fim da reação (Tang *et al.*, 2018). A primeira etapa constitui um processo físico, enquanto que a segunda e a terceira etapas constituem processos químicos, sendo possível a aplicação do modelo cinético.

Os picos de temperatura em que se degradam os principais componentes, a maior perda de massa por temperatura e massas residuais podem ser vistos na Tabela 5.1.

TABELA 5.1: Resultados termogravimétricos

	10 K/min	30 K/min	40 K/min	50 K/min
T_{p1}	532 K	570 K	554 K	561 K
T_{p2}	586 K	607 K	609 K	615 K
T_{p3}	745 K	762 K	768 K	781 K
Perda de massa $_{máx}$ (PE 25%)	0,0038 mg/K	0,0089 mg/K	0,011 mg/K	0,020 mg/K
Perda de massa $_{máx}$ (PE 50%)	0,0071 mg/K	0,018 mg/K	0,020 mg/K	0,039 mg/K
Perda de massa $_{máx}$ (PE 75%)	0,010 mg/K	0,029 mg/K	0,033 mg/K	0,059 mg/K
$M_{residual}$ (casca de café)	1,346 mg	1,260 mg	1,354 mg	1,409 mg
$M_{residual}$ (PE 25%)	1,062 mg	0,634 mg	1,103 mg	1,021 mg
$M_{residual}$ (PE 50%)	0,802 mg	0,702 mg	0,365 mg	0,766 mg
$M_{residual}$ (PE 75%)	0,489 mg	0,384 mg	0,537 mg	0,309 mg
$M_{residual}$ (polietileno)	0,123 mg	0,103 mg	0,194 mg	0,274 mg

Onde T_{p1} , T_{p2} e T_{p3} indicam as temperaturas nos picos referentes a degradação da hemicelulose, celulose e hidrocarbonetos do PEBD e lignina, respectivamente. Perda de massa $_{máx}$ nos informa a maior quantidade de volátil liberado por unidade de temperatura, ou seja, a maior perda de massa por temperatura. $M_{residual}$ indica a massa residual após a pirólise.

Por meio das curvas DTG (Figura 5.1) foi possível prever que a maior temperatura final de reação é de aproximadamente 823,15 K, para a taxa de 50 K/min. Posteriormente esta temperatura serviu como parâmetro na pirólise em leito fixo, em conjunto com a menor temperatura encontrada, aproximadamente 773,15 K na taxa de 10 K/min e um valor de 873,15 K, de forma a estabelecer um limite inferior, superior e uma média.

Por conseguinte, pôde-se verificar nas curvas TG (Figura 5.2) que o tempo para as reações serem completadas são de aproximadamente 2760, 1020, 720 e 600 segundos para as taxas de 10, 30, 40 e 50 K/min, respectivamente.

O aquecimento do PEBD acarreta o seu amolecimento em temperaturas superiores a 403 K, aproximadamente. Isso pode implicar no encapsulamento das partículas de biomassa. Portanto, durante a degradação da hemicelulose e celulose presentes na biomassa, os voláteis gerados permanecem difundidos na estrutura polimérica.

Esses compostos podem participar de reações com os voláteis gerados da degradação da lignina e do PEBD na etapa III, alterando a quantidade e composição do produto formado.

O efeito sinérgico no decorrer de todo processo, entre a casca de café e o PEBD, em relação a maior ou menor produção de voláteis é apresentado na Tabela 5.2.

TABELA 5.2: Efeito sinérgico na produção de voláteis

	Δm			
	10 K/min	30 K/min	40 K/min	50 K/min
PE 25%	-0,02195	0,3346	-0,03889	0,1078
PE 50%	-0,06794	-0,2124	0,4065	0,08374
PE 75%	-0,06032	0,007624	-0,7100	0,2612

Com base nos dados apresentados na Tabela 5.2, comprovou-se a existência de efeito sinérgico na quantidade de produtos voláteis formados. A obtenção de valores positivos indica maior liberação de voláteis, ao passo que valores negativos indicam uma redução na volatilização.

A partir da divisão em etapas da reação de pirólise nas curvas DTG, foram possíveis as estimativas de conversão de voláteis e as respectivas energias de ativação, conforme apresentado nas Tabelas 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6. Lembrando que a etapa II consiste da degradação térmica da hemicelulose e celulose e na etapa III acontece principalmente a degradação da lignina e do PEBD.

TABELA 5.3: Energia de ativação, faixa de temperatura de reação e conversão de voláteis para a taxa de 10 K/min

Taxa de aquecimento de 10 K/min					
	Etapa	Temperatura (K)	Conversão (%)	Ea (kJ/mol)	R ²
Casca de café	II	443 - 697	18 - 85	18,76	0,95
	III	697 - 773	85 - 95	18,10	0,98
PE 25%	II	443 - 697	9 - 58	18,01	0,95
	III	697 - 773	58 - 96	80,39	0,94
PE 50%	II	443 - 697	6 - 40	16,57	0,95
	III	697 - 773	40 - 98	120,74	0,91
PE 75%	II	443 - 697	3 - 23	15,06	0,95
	III	697 - 773	23 - 99	177,01	0,95
PEBD	III	697 - 773	9 - 99	222,95	0,94

TABELA 5.4: Energia de ativação, faixa de temperatura de reação e conversão de voláteis para a taxa de 30 K/min

Taxa de aquecimento de 30 K/min					
	Etapa	Temperatura (K)	Conversão (%)	Ea (kJ/mol)	R²
Casca de café	II	445 - 712	17 - 85	18,45	0,93
	III	712 - 813	85 - 98	17,68	0,92
PE 25%	II	445 - 712	7 - 50	18,76	0,94
	III	712 - 813	50 - 81	34,88	0,91
PE 50%	II	445 - 712	7 - 39	13,55	0,92
	III	712 - 813	39 - 94	94,70	0,94
PE 75%	II	445 - 712	3 - 21	14,43	0,93
	III	712 - 813	21 - 97	150,11	0,96
PEBD	III	712 - 813	8 - 99	206,64	0,96

TABELA 5.5: Energia de ativação, faixa de temperatura de reação e conversão de voláteis para a taxa de 40 K/min

Taxa de aquecimento de 40 K/min					
	Etapa	Temperatura (K)	Conversão (%)	Ea (kJ/mol)	R²
Casca de café	II	502 - 714	19 - 84	23,77	0,98
	III	714 - 800	84 - 96	21,65	0,96
PE 25%	II	502 - 714	9 - 54	22,14	0,96
	III	714 - 800	54 - 88	50,78	0,92
PE 50%	II	502 - 714	8 - 37	16,85	0,97
	III	714 - 800	37 - 85	77,75	0,97
PE 75%	II	502 - 714	5 - 23	15,84	0,95
	III	714 - 800	23 - 98	141,86	0,92
PEBD	III	714 - 800	7 - 99	201,72	0,94

TABELA 5.6: Energia de ativação, faixa de temperatura de reação e conversão de voláteis para a taxa de 50 K/min

Taxa de aquecimento de 50 K/min					
	Etapa	Temperatura (K)	Conversão (%)	Ea (kJ/mol)	R²
Casca de café	II	501 - 733	18 - 86	23,44	0,98
	III	733 - 815	86 - 98	29,46	0,96
PE 25%	II	501 - 733	11 - 54	17,84	0,96
	III	733 - 815	54 - 92	65,83	0,94

Tabela 5.6 (conclusão)

Taxa de aquecimento de 50 K/min					
PE 50%	II	501 - 733	7 - 36	16,16	0,95
	III	733 - 815	36 - 95	107,32	0,99
PE 75%	II	501 - 733	3 - 21	19,46	0,95
	III	733 - 815	21 - 96	159,72	0,99
PEBD	III	733 - 815	8 - 99	218,32	0,99

Identificou-se uma sinergia entre as matérias-primas através da redução da energia de ativação de cada etapa, entre as misturas e os compostos puros, ou seja, houve interação entre os radicais formados a partir da degradação de ambas matérias-primas, de forma a facilitar as reações químicas.

Foi observado também que a energia para a segunda etapa, onde ocorre a degradação da hemicelulose e celulose, é significativamente menor que a energia de ativação da terceira etapa, onde ocorre a degradação da lignina e hidrocarbonetos do PEBD, devido a estabilidade térmica dos compostos envolvidos em cada etapa, onde a hemicelulose e celulose necessitam de uma temperatura mais baixa para promover a degradação.

Pôde-se avaliar um aumento da energia de ativação na terceira etapa conforme aumenta-se a proporção de polímero na mistura. Observando que o maior pico de perda de massa e energia de ativação ocorrem em conjunto, também observado por Tang *et al.*, 2018.

A diminuição na energia de ativação das misturas, quando comparado a suas matérias-primas isoladas pode ser explicada pelo mecanismo de interação entre radicais durante a co-pirólise (Xiang *et al.*, 2018).

5.2 Parâmetros termodinâmicos

A determinação dos parâmetros termodinâmicos é fundamental para designar as condições favoráveis para o processo, de modo a operar em seu potencial máximo para formação dos produtos desejados (Müsellim *et al.*, 2018). Dentre os parâmetros termodinâmicos encontrados, são apresentados os valores de Entalpia (ΔH), Energia livre de Gibbs (ΔG) e Entropia (ΔS) nas Tabelas 5.7, 5.8, 5.9, 5.10.

TABELA 5.7: Parâmetros termodinâmicos para taxa de aquecimento de 10 K/min

Taxa de aquecimento de 10 K/min				
	T_{pico} (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
Casca de café	534,37	14,32	166,44	-284,69
	586,20	13,88	181,22	-285,46
	738,72	11,96	225,94	-289,67
PE 25%	531,21	13,60	168,60	-291,79
	584,94	13,15	184,30	-292,59
	743,36	74,21	219,86	-195,94
PE 50%	530,63	12,16	170,75	-298,88
	586,48	11,69	187,47	-299,71
	747,53	114,53	219,54	-140,74
PE 75%	535,18	10,61	175,47	-308,1
	587,42	10,17	191,59	-308,8
	746,27	170,81	217,79	-62,95
PEBD	748,44	216,73	217,99	-1,69

TABELA 5.8: Parâmetros termodinâmicos para taxa de aquecimento de 30 K/min

Taxa de aquecimento de 30 K/min				
	T_{pico} (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
Casca de café	557,25	13,81	168,61	-277,78
	605,08	13,42	181,91	-278,47
	757,34	17,40	223,16	-271,68
PE 25%	561,32	13,42	174,05	-286,16
	602,46	13,08	185,83	-286,74
	752,36	28,63	224,57	-260,43
PE 50%	575,19	8,77	180,22	-298,07
	610,11	8,48	190,64	-298,56
	767,69	88,32	221,81	-173,90
PE 75%	574,65	9,65	183,64	-302,78
	610,55	9,35	194,52	-303,28
	766,37	143,74	219,72	-99,13
PEBD	766,01	200,27	217,94	-23,06

TABELA 5.9: Parâmetros termodinâmicos para taxa de aquecimento de 40 K/min

Taxa de aquecimento de 40 K/min				
	T_{pico} (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
Casca de café	560,58	19,11	167,86	-265,35
	610,11	18,70	181,02	-266,06
	763,69	15,30	224,06	-273,36
PE 25%	555,78	17,52	170,28	-274,85
	608,82	17,08	184,88	-275,61
	769,40	44,38	224,29	-233,82
PE 50%	557,39	12,22	173,51	-289,37
	609,81	11,78	188,70	-290,11
	762,89	71,40	221,41	-196,62
PE 75%	549,27	11,27	173,76	-295,83
	609,31	10,77	191,55	-296,69
	772,29	135,44	219,81	-109,25
PEBD	772,80	195,30	219,45	-31,25

TABELA 5.10: Parâmetros termodinâmicos para taxa de aquecimento de 50 K/min

Taxa de aquecimento de 50 K/min				
	T_{pico} (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
Casca de café	559,10	18,80	166,77	-264,67
	622,73	18,27	183,64	-265,57
	780,98	22,97	225,36	-259,15
PE 25%	565,59	13,14	172,69	-282,09
	619,13	12,70	187,81	-282,84
	783,36	59,32	225,06	-211,58
PE 50%	557,60	11,53	173,11	-289,77
	617,49	11,03	190,49	-290,62
	781,28	100,82	221,75	-154,79
PE 75%	561,83	14,78	177,32	-289,29
	609,81	14,39	191,22	-289,97
	779,97	153,24	220,54	-86,29
PEBD	777,48	211,86	218,15	-8,09

Os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG e ΔS foram calculados tomando as temperaturas de pico para cada componente de cada matéria-prima pura e misturas, onde para biomassa tem-se 3 picos (correspondentes a hemicelulose, celulose e lignina), para o polímero tem-se apenas 1 temperatura de pico e para misturas tem-se também 3 picos (hemicelulose, celulose e lignina e cadeia polimérica). Ressaltando que a energia de ativação utilizada para os cálculos da hemicelulose e celulose foram iguais, conforme o agrupamento destes componentes na etapa II.

Houve uma redução significativa na entalpia correspondente a etapa III, portanto, um menor fornecimento de calor se faz necessário para que ocorram as reações. Resultado este que pode ser explicado devido a interação de radicais livres da biomassa e o polímero.

Além disso, a diferença entre a entalpia e a energia de ativação nos informa sobre a viabilidade da reação, quanto menor for essa diferença, mais viável é o processo, ou seja, mais fácil é a formação do produto. O valor desta diferença observado nas misturas é de aproximadamente 6 kJ/mol, o que segundo Müsellim *et al.* (2018) representa uma diferença aceitável para a viabilidade do processo.

Os baixos valores de entropia, ou seja, valores negativos demonstram que o material passou por uma transformação física ou química, fazendo com que se atinja um estado mais próximo do equilíbrio. Em contrapartida, valores positivos de entropia indicam afastamento do equilíbrio, portanto, maior reatividade para formação do complexo ativado e com isso menores tempos de reação (Xu e Chen, 2013).

Pode-se afirmar também que os baixos valores encontrados para as entropias de formação dos complexos ativados indicam que as camadas de carbono no complexo ativado possuem uma “maior organização” quando comparadas a amostra inicial (Vlaev *et al.*, 2003).

Neste contexto, para todas as taxas de aquecimento utilizadas, destacou-se o aumento significativo da entropia das misturas quando comparados com a biomassa. Isto resulta na formação mais rápida de complexos ativados e conseqüentemente diminui o tempo necessário para formação dos produtos.

Notou-se um aumento de entropia da mistura ao acrescentar o polietileno em sua composição, onde o PE 75% apresenta a maior reatividade, independente da taxa de aquecimento utilizada. Assim, esta composição foi escolhida para ser utilizada nos experimentos co-pirólise em leito fixo.

O aumento dos valores da energia livre de Gibbs indica aumento na energia total do sistema na transformação dos reagentes para os produtos. A energia livre de Gibbs reflete o favorecimento da reação em determinadas condições (Kim *et al.*, 2010). Quando positivos,

o favorecimento é em relação aos reagentes, em contrapartida, valores negativos tendem a formação de produtos e, por fim, quando nulos indicam o equilíbrio químico.

Para os dados obtidos, não houveram significativas mudanças da energia livre de Gibbs com a variação da taxa de aquecimento ou composição da mistura, permanecendo entre 166 e 220 kJ/mol, aproximadamente.

5.3 Co-pirólise de casca de café e polietileno de baixa densidade em leito fixo

A partir dos resultados dos rendimentos da co-pirólise de casca de café e PEBD (Tabela 5.11), observa-se que o rendimento de líquido variou entre 66 e 77% (em massa). O maior rendimento de líquido foi obtido à temperatura de 773,15 K, taxa de aquecimento de 30 K/min e tempo espacial de 1,03 min.

TABELA 5.11: Rendimento em função das condições operacionais

	Temperatura (K)	Tx Aquecimento (K/min)	Tempo Espacial (min)	% Líquido	% Sólido	% Gás
1	773,15	10	0,64	72,43	11,00	16,57
2	773,15	10	1,03	72,28	13,57	14,15
3	773,15	10	1,42	74,28	11,28	14,44
4	773,15	30	0,64	72,43	10,57	17,00
5	773,15	30	1,03	77,14	10,14	12,72
6	773,15	30	1,42	75,00	9,57	15,43
7	773,15	50	0,64	73,57	10,57	15,86
8	773,15	50	1,03	73,71	11,28	15,01
9	773,15	50	1,42	71,43	14,14	14,43
10	823,15	10	0,64	74,30	9,19	16,51
11	823,15	10	1,03	69,79	11,07	19,14
12	823,15	10	1,42	74,30	9,19	16,51
13	823,15	30	0,64	72,43	11,71	15,86
14	823,15	30	1,03	71,43	11,43	17,14
15	823,15	30	1,42	72,71	10,86	16,43
16	823,15	50	0,64	71,86	11,43	16,71
17	823,15	50	1,03	70,14	9,43	20,43
18	823,15	50	1,42	69,86	11,86	18,28

Tabela 5.11 (conclusão)

	Temperatura (K)	Tx Aquecimento (K/min)	Tempo Espacial (min)	% Líquido	% Sólido	% Gás
19	873,15	10	0,64	76,00	8,43	15,57
20	873,15	10	1,03	69,57	9,71	20,72
21	873,15	10	1,42	76,00	8,71	15,29
22	873,15	30	0,64	70,28	10,28	19,44
23	873,15	30	1,03	67,75	9	23,25
24	873,15	30	1,42	72,28	8,86	18,86
25	873,15	50	0,64	70,43	10,43	19,14
26	873,15	50	1,03	66,86	9,57	23,57
27	873,15	50	1,42	70,28	9,71	20,01

Prosseguiu-se com uma análise estatística dos dados. As análises dos efeitos das variáveis e suas interações sobre o rendimento do produto líquido são apresentadas na Tabela 5.12.

TABELA 5.12: Resultado da análise de efeitos para o produto líquido

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(14)	p	-90% Limite Conf.	+90% Limite Conf.
Média/Interc.	72,17	0,12	626,07	0,00	71,96	72,37
(1) Temperatura (L)	-2,54	0,28	-8,98	0,00	-3,03	-2,04
Temperatura (Q)	-0,45	0,24	-1,84	0,09	-0,88	-0,018
(2) Tx Aquecimento (L)	-2,31	0,28	-8,19	0,00	-2,81	-1,82
(3) Tempo Espacial (Q)	-1,81	0,24	-7,39	0,00	-2,24	-1,38
1L com 2L	-2,29	0,35	-6,61	0,00	-2,90	-1,68
1L com 2Q	-1,66	0,30	-5,55	0,00	-2,19	-1,14
1L com 3Q	-2,84	0,30	-9,47	0,00	-3,36	-2,31
1Q com 3L	-0,63	0,30	-2,11	0,05	-1,16	-0,10
2L com 3L	-1,02	0,35	-2,96	0,01	-1,63	-0,41
2L com 3Q	1,50	0,30	5,01	0,00	0,97	2,03
2Q com 3L	1,01	0,30	3,38	0,00	0,48	1,54
2Q com 3Q	1,04	0,26	4,03	0,00	0,59	1,50

$$R^2 = 0,9688, R^2 - \text{ajustado} = 0,94221, L = \text{linear} \text{ e } Q = \text{quadrático}$$

A utilização de termos quadráticos durante a análise teve como objetivo alcançar o ponto ótimo de operação, visto que a utilização somente de termos lineares, nos daria apenas superfícies de respostas em forma de hiperplano e a inclusão de termos quadráticos nos forneceria curvaturas. Quando há significância de preditores quadráticos, tem-se a indicação de que a superfície de resposta apresentará curvaturas, ideal para o descobrimento de pontos de máximo ou mínimo globais, ou seja, fora das extremidades.

Porém, deve-se atentar para o fato de que a adição de variáveis sempre elevará o coeficiente de determinação (R^2), portanto, pode-se ter a falsa impressão de que estas inclusões estão realmente contribuindo para o ajuste do modelo. Desse modo, deve-se avaliar o coeficiente de determinação ajustado (R^2 -ajustado), pois este penaliza a inclusão de termos pouco significativos.

Adotando um nível de significância de 10% e eliminando os termos pouco significativos, foi encontrado que a variável de maior importância para o processo é a interação entre a temperatura, de forma linear, com o tempo espacial, na forma quadrática, afetando de maneira inversamente proporcional o rendimento de líquido.

As análises dos efeitos das variáveis e suas interações sobre o rendimento dos produtos sólido e gasoso são apresentadas na Tabela 5.13 e 5.14, respectivamente.

TABELA 5.13: Resultado da análise de efeitos para o produto sólido

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(14)	p	-90% Limite Conf.	+90% Limite Conf.
Média/Interc.	10,61	0,086	123,90	0,00	10,46	10,76
(1) Temperatura (L)	-1,56	0,21	-7,29	0,00	-1,93	-1,18
(2)Tx Aquecimento (L)	1,08	0,21	5,04	0,00	0,70	1,45
Tx Aquecimento (Q)	-0,51	0,18	-2,85	0,01	-0,82	-0,19
(3)Tempo Espacial (L)	0,44	0,21	2,07	0,06	0,064	0,82
1L com 2L	1,02	0,27	3,81	0,00	0,55	1,50
1L com 2Q	0,63	0,22	2,87	0,01	0,24	1,02
1Q com 2Q	1,11	0,19	5,93	0,00	0,78	1,44
1L com 3Q	-0,51	0,22	-2,32	0,04	-0,90	-0,12
1Q com 3L	-0,44	0,22	-1,98	0,07	-0,83	-0,047
2L com 3L	1,02	0,27	3,81	0,00	0,55	1,50
2L com 3Q	-1,82	0,22	-8,28	0,00	-2,21	-1,43
2Q com 3L	-1,15	0,22	-5,22	0,00	-1,54	-0,76

$$R^2 = 0,95157, R^2 - \text{ajustado} = 0,90686, L = \text{linear} \text{ e } Q = \text{quadrático}$$

TABELA 5.14: Resultado da análise de efeitos para o produto gasoso

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t(14)	p	-90% Limite Conf.	+90% Limite Conf.
Mean/Interc.	17,35	0,11	162,38	0,00	17,16	17,54
(1)Temperatura (L)	4,47	0,26	17,08	0,00	4,01	4,93
(2)Tx Aquecimento (L)	1,62	0,26	6,17	0,00	1,16	2,07
(3)Tempo Espacial (Q)	1,66	0,23	7,33	0,00	1,26	2,06
1L com 2L	1,83	0,32	5,72	0,00	1,27	2,40
1L com 2Q	0,75	0,28	2,69	0,02	0,26	1,23
1Q com 2Q	-1,09	0,24	-4,52	0,00	-1,51	-0,66
1L com 3L	0,86	0,32	2,67	0,02	0,29	1,42
1L com 3Q	3,06	0,28	11,03	0,00	2,57	3,55
1Q com 3L	0,78	0,28	2,82	0,01	0,30	1,27
2L com 3L	0,57	0,32	1,78	0,09	0,01	1,13
2Q com 3Q	-0,85	0,24	-3,52	0,00	-1,27	-0,42

$$R^2 = 0,97546, R^2 - \text{ajustado} = 0,95747, L = \text{linear} \text{ e } Q = \text{quadrático}$$

Experimentalmente foi identificado que a temperatura possui forte significância em relação a produção de líquido e sólido, agindo de forma inversamente proporcional. Destacando que o aumento de temperatura favorece a produção de gases.

Segundo Dewangan *et al.* (2016), o aumento de temperatura acompanha o aumento da produção de voláteis (gases e líquidos), podendo ser causado pela diferença na estabilidade térmica dos componentes estruturais, porém Oyedun *et al.* (2013) relatam que em temperaturas muito elevadas, há formação de voláteis não condensáveis. Este aumento de temperatura influencia a quantidade de energia utilizada durante a co-pirólise, afetando significativamente o custo e o tempo de conclusão da reação.

Foi encontrado que a taxa de aquecimento atua de forma inversamente proporcional a produção de líquido, com maior impacto quanto mais próximos das extremidades do intervalo utilizado forem os valores. Podendo atuar tanto proporcionalmente, valores próximos as extremidades do intervalo, quanto inversamente proporcional, valores intermediários, na produção de sólidos. E agindo de forma proporcional na produção de gases.

Segundo Oyedun *et al.* (2013) e Zhao *et al.* (2018), o aumento da taxa de aquecimento pode reduzir levemente a produção de sólido e conseqüentemente aumentar a produção

de voláteis, com a quebra do componentes estruturais orgânicos e liberação de vapores ricos em carbono.

Foi observado que o tempo espacial age de forma inversamente proporcional a produção de líquido e seus valores mais impactantes estão entre os extremos utilizados, ou seja, valores intermediários. Enquanto na produção de sólido e gás, atua de forma proporcional, favorecendo a formação destes produtos a medida em que se utiliza tempos mais longos.

De acordo com Newalkar *et al.* (2014), a produção de hidrocarbonetos leves tende a diminuir com o aumento do tempo em que os voláteis permanecem dentro do reator, sugerindo quebras secundárias.

Verificou-se que a forte influência da interação de temperatura com a taxa de aquecimento na produção de líquidos age de forma inversamente proporcional, enquanto atua proporcionalmente a formação de sólidos. Podendo atuar de forma inversa ou proporcionalmente na produção de gás, a depender dos valores utilizados de cada variável durante a interação.

O aumento do valor da interação entre a temperatura final de reação e a taxa de aquecimento promove uma queda no rendimento do líquido, pois o volátil condensável formado rapidamente tende a ser elevado a uma temperatura maior e se tornar um gás (volátil não condensável), através da reação de gaseificação.

Observou-se que a interação de temperatura com tempo espacial age de forma inversamente proporcional à produção de líquido e sólido. Ressaltando que esta interação foi a que promoveu maior impacto na formação dos produtos líquidos, quando utilizados valores próximos as extremidades do intervalo de temperatura em conjunto a valores intermediários de tempo espacial. Para a produção de gases, atuando de forma proporcional.

Chen *et al.* (2014) relatam que aumentar o valor da interação entre a temperatura e o tempo espacial promoverá uma queda no rendimento de líquido, pois os voláteis formados em altas temperaturas tendem à formação de gases (voláteis não condensáveis).

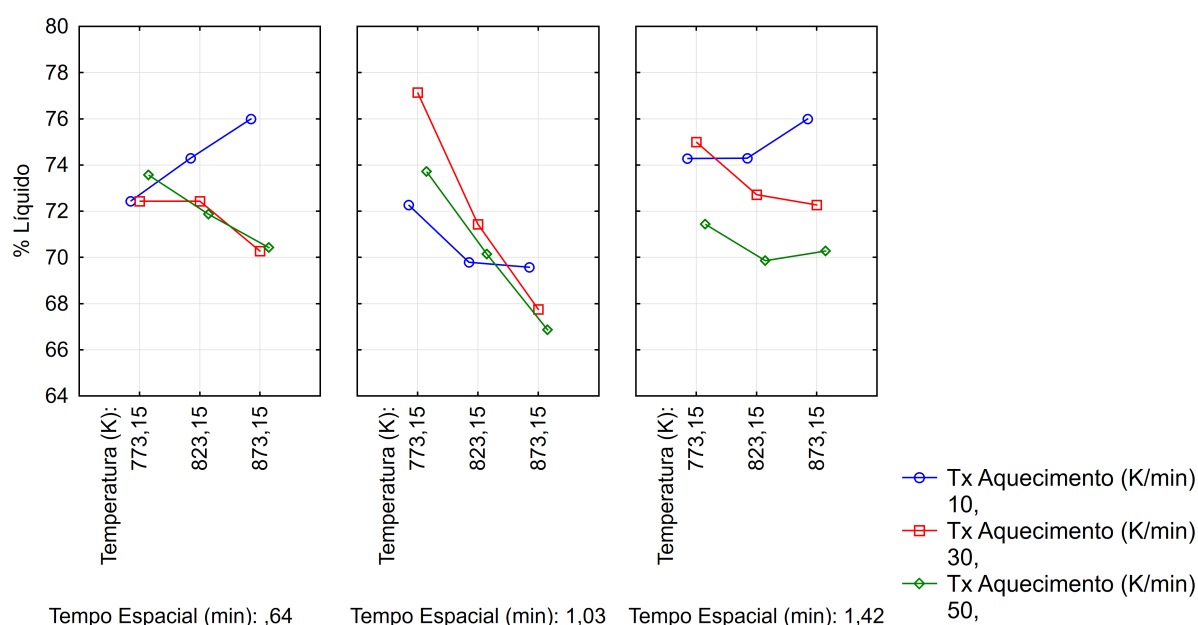
Foi verificado a alta complexidade em que se encontram as relações entre taxa de aquecimento com tempo espacial, visto que pôde atuar tanto de forma proporcional ou inversamente proporcional quanto a formação dos produtos líquido, sólido e gás. Quando utilizados valores de Temperatura e Tempo espacial próximos as extremidades do intervalo, nós temos o favorecimento da formação de produtos sólido e líquido.

Segundo Chen *et al.* (2014), o aumento da taxa de aquecimento diminui o rendimento de sólido, porém quanto mais longo for o tempo em que os voláteis gerados permanecem no reator, maior é a probabilidade de que ocorram quebras secundárias e reações com

o carvão gerado, favorecendo a formação de gases e sólido. De forma inversa, com os voláteis gerados permanecendo por um tempo mais curto dentro do reator, diminui-se a probabilidade de que ocorram quebras secundárias, mesmo com taxas de aquecimento elevadas, favorecendo a formação de líquido.

Através do Gráfico das médias marginais, tem-se uma outra perspectiva para avaliação da influência de cada variável e suas interações. Pode-se avaliar de forma visual os pontos de melhor rendimento na operação do processo, dadas as condições de contorno experimentais, conforme apresentado na Figura 5.3.

FIGURA 5.3: Gráfico das Médias Marginais em relação a % líquido



Nota-se que há um padrão de queda em relação ao aumento de temperatura, com exceções para a taxa de 10 K/min nos tempos espaciais de 0,64 e 1,42 min. Na faixa de 773,15 a 823,15 K para o tempo de residência de 0,64 min e taxa de aquecimento de 10 K/min, não houve uma variação no rendimento de líquido e o ponto de pior rendimento é em 873,15 K e um tempo espacial de 1,03 min para todas as taxas de aquecimento.

Na otimização do processo real, deve-se considerar todos os produtos gerados no processo de co-pirólise. A maximização do rendimento líquido conseqüentemente vem acompanhado da minimização dos rendimentos sólidos e gasosos. Para a definição deste ponto ótimo se faz necessária a otimização simultânea dos rendimentos.

Deste modo, utilizando o método de Desejabilidade (Derringer e Suitch, 1980), é possível encontrar a otimização destes parâmetros através da definição de pontos máximos e

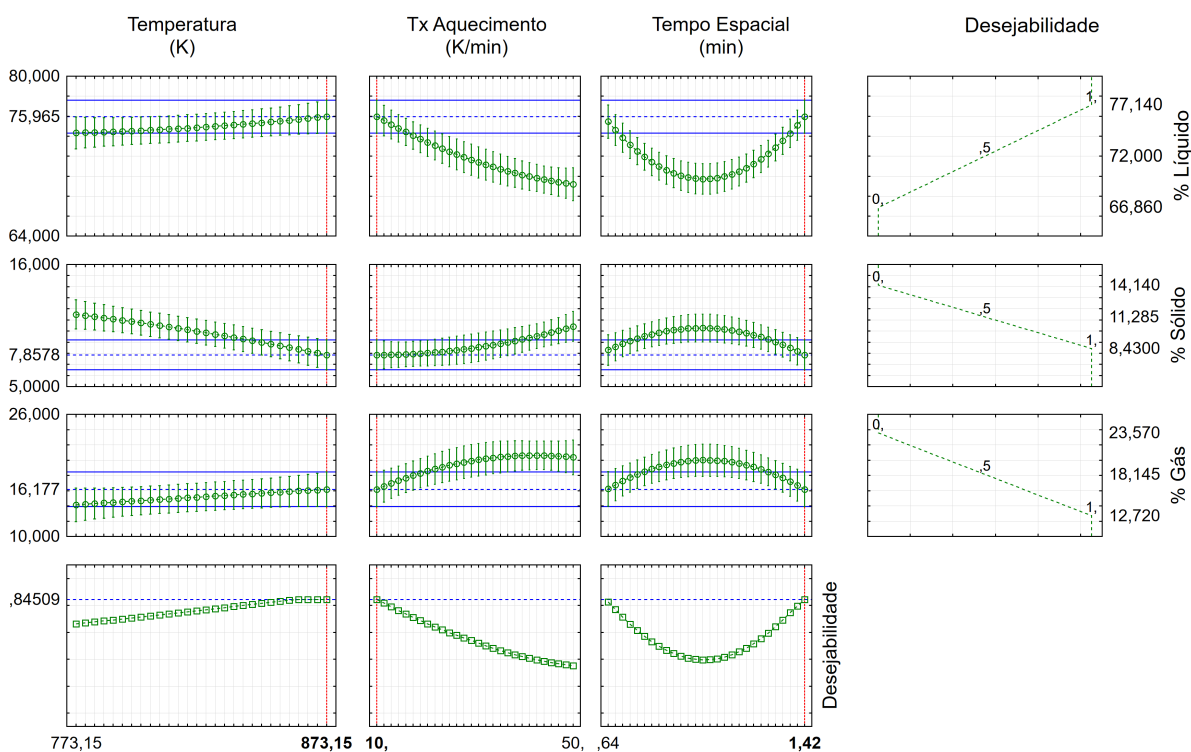
mínimos para as variáveis resposta. Neste método definem-se os limites inferior e superior, como padrões não aceitável e aceitável (fatores 0 e 1, respectivamente) para posteriormente realizar a otimização simultânea das respostas desejadas. Foram empregados os rendimentos máximo e mínimos de cada variável resposta, obtidos experimentalmente.

Os gráficos representados nas três primeiras linhas das três primeiras colunas da Figura 5.4 indicam a variação de cada resposta com a variação de cada parâmetro separado, mantendo os outros dois parâmetros constantes. A última linha de gráficos mostra a desejabilidade em função da variação de cada parâmetro em separado. A Quarta coluna de Gráficos mostra a distribuição da função desejabilidade indo de 0 até 1 linearmente. A linha vermelha mostra o ponto ótimo de operação que satisfaz a nossa desejabilidade de cada resposta.

De acordo com a Figura 5.4, observa-se que o ponto em que a desejabilidade é máxima (0,84509), correspondentes aos rendimentos líquido = 75,96%, sólido = 7,86% e gás = 16,18%, os parâmetros de entrada são: temperatura de 873,15 K, taxa de aquecimento de 10 K/min e tempo espacial de 1,42 min.

Ressaltando que uma das diferenças entre este método e o de médias marginais é que neste método utiliza-se a otimização simultânea de três variáveis respostas diferentes, enquanto que no método de médias marginais avalia-se apenas uma.

FIGURA 5.4: Perfis para valores preditos e desejabilidade



5.4 Caracterização do bio-óleo

Para a etapa de caracterização do bio-óleo foi escolhido um conjunto 8 de amostras (Corridas 1, 3, 7, 9, 19, 21, 25 e 27) que experimentalmente utilizavam os valores máximos e mínimos de temperatura (773,15 e 873,15 K), taxa de aquecimento (10 e 50 K/min) e tempo espacial (0,64 e 1,42 min), além de duas condições de maior rendimento de bio-óleo (Corridas 5 e 6).

Um total de 45 compostos foram identificados na composição dos bio-óleos obtidos a partir da co-pirólise da casca de café e PEBD (Tabela 5.15). Os compostos apresentados foram obtidos através da junção de compostos identificados nas 10 amostras e suas presenças verificadas em cada amostra individual.

Os cromatogramas e as lista de compostos identificados para cada experimento estão no Apêndice A. Não houveram mudanças significativas da composição do bio-óleo perante a variação de parâmetros operacionais.

TABELA 5.15: Tempo de retenção e porcentagem em área dos compostos identificados na fase orgânica

Retenção (min)	Composto	Área (%)
2,1608	1 – octeno	1,14
2,2283	Octano	0,80
3,1842	1 – noneno	1,53
3,2867	Nonano	1,23
4,5775	1 – deceno	2,58
4,7025	Decano	1,26
5,9933	1,10 – undecadieno	0,27
6,1167	1 – undeceno	2,63
6,2425	Undecano	1,96
7,6367	1 – dodeceno	2,69
7,7558	Dodecano	2,00
8,9750	1,12 – tridecadieno	0,60
9,0825	1 – trideceno	2,74
9,1917	Tridecano	2,13
10,3450	1,13 – tetracadieno	0,52
10,4450	1 – tetradeceno	3,18
10,5433	Tetradecano	2,18
11,3842	Dimetil ftalato	0,44

Tabela 5.15 (conclusão)

Retenção (min)	Composto	Área (%)
11,7258	1 – pentadeceno	3,29
11,8158	Pentadecano	2,62
12,8550	11 – hexadecen – 1 – ol	0,62
12,9358	1 – hexadeceno	3,11
13,0175	Hexadecano	2,71
13,0867	Dietil ftalato	3,20
14,0808	1 – heptadeceno	2,93
14,1550	Heptadecano	2,55
15,1675	1 – octadeceno	2,97
15,2342	Octadecano	2,43
15,9750	Cafeína	0,53
16,1408	1,15 – pentadecanodiol	0,87
16,2000	1 – nonadeceno	3,15
16,2608	Nonadecano	2,77
17,1325	1,19 – eicosadieno	0,61
17,1833	9 – eicoseno	3,05
17,2400	Eicosano	2,47
18,1250	10 – heneicoseno (c,t)	2,96
18,1750	Heneicosano	2,72
19,0250	1 – docoseno	3,38
19,0692	Docosano	2,57
19,8875	9 – tricoseno	3,20
19,9267	Tricosano	2,55
20,7500	Tetracosano	2,66
22,0317	Diioctil éster ácido 1,2 – benzenodicarboxílico	1,04
22,2975	Hexacosano	6,12
28,6343	Hentriacontano	3,03

A maior parte dos compostos identificados são hidrocarbonetos, alcanos (parafinas) e alcenos (olefinas). Na Tabela 5.16 está indicado de forma mais específica que as parafinas constituem a maior parcela da composição da amostra, seguida por olefinas.

TABELA 5.16: Agrupamento dos principais grupos funcionais dos compostos identificados na fase orgânica

% Composição por grupo funcional	
Alcanos	46,75
Alcenos	44,54
Outros	8,71

De acordo com a European Chemicals Agency (ECHA) e com Pubchem, bancos de dados de acesso livre, as parafinas encontradas podem ser utilizadas como combustíveis, aditivos de combustíveis, solventes, adesivos, selantes, graxas, ceras, intermediário para produção de outros compostos, aplicados como fluidos de transferência de calor, fluidos hidráulicos.

Do mesmo modo, as olefinas encontradas são utilizadas como surfactantes, ceras, detergentes, lubrificantes, plastificantes, fluidos de metalurgia, óleos de perfuração, produtos petroquímicos, produção de álcoois, silicones, epóxidos, (IHS, 2017).

O dietil ftalato possui aplicações como adesivos e selantes, agentes odorizantes, plastificantes, produtos de cuidados automotivos, produtos de limpeza, brinquedos e produtos esportivos. Já o Dimetil ftalato, tem aplicações como inibidor de corrosão, agente anti-incrustantes, plastificantes e produtos para tratamento de água, repelente e solvente.

Segundo Radulović e Blagojevic (2012), o composto Diisocetil éster ácido 1,2 – benzenodicarboxílico encontrado é um conhecido plastificante, podendo ser considerado um contaminante e não um produto da co-pirólise, visto que as amostras foram armazenadas em um recipiente de plástico.

6 Conclusão

A partir do estudo termogravimétrico foi possível evidenciar a influência da composição da mistura sobre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos das reações e, também, sobre o padrão de decomposição térmica das misturas. Houve a facilitação da formação de produtos, verificado a partir da significativa diminuição da energia de ativação das misturas em relação às matérias-primas puras.

Observou-se também, sinergia para produção de voláteis, quando se variou apenas sua composição, tanto para um aumento quanto para uma diminuição da produção. Foi encontrado que a taxa de aquecimento de 50 K/min promove maior liberação de voláteis, para todas as misturas utilizadas.

Observou-se também, sinergia para produção de voláteis, quando se variou apenas sua composição, tanto para um aumento quanto para uma diminuição da produção. Foi encontrado que a taxa de aquecimento de 50 K/min promove maior liberação de voláteis, para todas as misturas utilizadas.

Observou-se também, sinergia para produção de voláteis, quando se variou apenas sua composição, tanto para um aumento quanto para uma diminuição da produção. Foi encontrado que a taxa de aquecimento de 50 K/min promove maior liberação de voláteis, para todas as misturas utilizadas.

Observou-se também, sinergia para produção de voláteis, quando se variou apenas sua composição, tanto para um aumento quanto para uma diminuição da produção. Foi encontrado que a taxa de aquecimento de 50 K/min promove maior liberação de voláteis, para todas as misturas utilizadas.

7 Sugestões para trabalhos futuros

- Calcular o poder calorífico das amostras de bio-óleo produzidos por meio da co-pirólise da casca de café e PEBD e comparar com o poder calorífico de combustíveis fósseis e bio-óleo produzido a partir de biomassa;
- Realizar análise imediata e elementar do bio-óleo produzido a partir da co-pirólise da casca de café e PEBD e comparar com o bio-óleo produzido a partir somente da biomassa;
- Utilizar outros modelos cinéticos para avaliar a co-pirólise da casca de café e PEBD;
- Utilização de outros polímeros e outras biomassas de forte produção nacional;
- Fazer estudo de viabilidade econômica, relacionando custo de matéria-prima e qualidade de bio-óleo produzido.

Referências Bibliográficas

- ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. **Energy conversion and management**, v. 87, p. 71-85, 2014.
- ADAMS, M. R.; DOUGAN, J. Biological management of coffee processing. **Tropical science**, v. 123, p. 178-196, 1981.
- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint convention of four electrical institutes. **Science technology**, v. 16, p. 22-31, 1971.
- AKHTAR, J.; AMIN, N. S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 16, p. 5101-5109, 2012.
- AL-SALEM, S. M.; ANTELAVA, A.; CONSTANTINOU, A.; MANOS, G.; DUTTA, A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). **Journal of environmental management**, v. 197, p. 177-198, 2017.
- ALVARENGA, L. M. Pirólise de resíduo de embalagens cartonadas e seus componentes puros: uma avaliação cinética. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus – ES, 2013.
- AYSU, T.; KÜÇÜK, M. M. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. **Energy**, v. 64, p. 1002-1025, 2014.
- BASU, P.; Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Oxford: Elsevier, 2010.
- BEIS, S. H.; ONAY, Ö.; KOÇKAR, Ö. M. Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and composition. **Renewable energy**, v. 26, p. 21-32, 2002.
- BREBU, M.; UCAR, S.; VASILE, C.; YANIK, J. Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. **Fuel**, v. 89, p. 1911-1918, 2010.
- ÇEPELIOĞULLAR, O.; PÜTÜN, A. E. Thermal and kinetics behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis. **Energy conversion and management**, v. 75, p. 263-270, 2013.

CARDOSO, C.R. Efeito da temperatura e da adição de sais orgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2012.

CHEN, D.; ZHOUS, J.; ZHANG, Q. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. **Bioresource technology**, v. 169, p. 313-319, 2014.

CHEN, L.; WANG, S.; MENG, H.; WU, Z.; ZHAO, J. Synergistic effect on thermal behavior and char morphology analysis during co-pyrolysis of paulownia wood blended with different plastics waste. **Applied thermal engineering**, v. 111, p. 934-846, 2017.

CHEN, W.; McCLELLAND, D. J.; AZARPIRA, A.; RALPH, J.; LUO, Z.; HUBER, G. W. Low temperature hydrogenation of pyrolytic lignin over Ru/TiO₂: 2D HSQC and C NMR study of reactants and products. **Royal society of chemistry**, v. 18, 2016.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic Parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, p. 68-69, 1964.

CORNELISSEN, T.; YPERMAN, J.; REGGERS, G.; SCHREURS, S.; CARLEER, R. Flash co-pyrolysis of biomass and polylactic acid. Part I: influence of bio-oil yield and heating value. **Fuel**, v.87, p. 1031-1041, 2008.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of quality technology**, v. 12, p. 214-219, 1980.

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.

DORADO, C.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. H-ZSM5 catalyzed co-pyrolysis of biomass and plastics. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 2, p. 301-311, 2014.

EMBRAPA. **Seis maiores estados produtores dos cafés do Brasil atingiram 98% do volume da safra de 2017**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/31081641/seis-maiores-estados-produtores-dos-cafes-do-brasil-atingiram-98-do-volume-da-safra-de-2017>>. Acesso em: 28 de Abril de 2018.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. **Information on chemicals – ECHA**. Disponível em <<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals>>. Acesso em 15 de Janeiro de 2019.

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.

HU, J.; SHEN, D.; WU, S.; XIAO, R. Insight into the effect of ZnCl₂ on analytical pyrolysis behavior of cellulolytic enzyme corn stover lignina. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 127, p. 444-450, 2017.

IHS MARKIT. **Light linear alpha olefin market study**. 2017.

INSTITUTO CAPIXABA DE PESQUISA, ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL. **Incaper – Cafeicultura**. Disponível em:<<https://incaper.es.gov.br/cafeicultura>>. Acesso em: 22 de Abril de 2018.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. **Coffee market report march 2018**. Disponível em:<www.ico.org>. Acesso em: 28 de Abril de 2018.

IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S. A./SENAI. **Celulose e papel tecnologia de fabricação da pasta celulósica**, v.1, 2^a ed., 1988.

KASSARGY, C.; AWAD, S.; BURNENS, G.; KAHINE, K.; TAZEROUT, M. Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over zeolite and separation to gasoline and diesel-like fuels. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 127, p. 31-37, 2017.

KIM, Y. S.; KIM, Y. S.; KIM, S. H. Investigation of thermodynamic parameters in thermal decomposition of plastic waste – waste lube oil compounds. **Environmental science & technology**, v. 44, p. 5313-5317, 2010.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of research of the national bureau of standards**, v. 57, no. 4; p. 217-221, 1956.

KUMAR, S.; SINGH, R. K. Thermolysis of high-density polyethylene to petroleum products. **Journal of petroleum engineering**, v. 2013, 2013.

LIMA, M. J. Pirólise da casca de café: estudo cinético e condições operacionais. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus – ES, 2018.

MARCILLA, A.; GARCÍA, Á. N.; HERNANDEZ, M. R. Thermal degradation of LDPE – Vacuum gas oil mixtures for plastic wastes valorization. **Energy & fuels**, v. 21, p. 870-880, 2007.

- MARIN, N.; COLLURA, S.; SHARYPOV, V.I.; BEREGOVTSOVA, N.G.; BARYSHNIKOV, S.V.; KUTNETZOV, B. N.; CEBOLLA, V.; WEBER, J.V. Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part II: characterisation of liquid phases. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 65, p. 41-55, 2002.
- MÜSELLIM, E.; TAHIR, M. H.; AHMAD, M. S.; CEYLAN, S. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. **Applied thermal engineering**, v. 137, p. 54-61, 2018.
- NEWALKAR, G.; IISA, K.; D'AMICO, A. D.; SIEVERS, C.; AGRAWAL, P. Effect of temperature, pressure, and residence time on pyrolysis of pine in an entrained flow reactor. **Energy & fuels**, v. 28, p. 5144-5157, 2014.
- ÖNAL, E.; UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E. Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene. **Energy conversion and management**, v. 78, p. 704-710, 2014.
- ONAY, O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. **Fuel processing technology**, v. 88, p. 523-531, 2007.
- OYEDUN, A. O.; GEBREEGZIABHER, T.; HUI, C. W. Mechanism and modelling of bamboo pyrolysis. **Fuel processing technology**, v. 106, p. 595-604, 2013.
- OYEDUN, A. O.; TEE, C. Z.; HANSON, S.; HUI, C. W. Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends. **Fuel processing technology**, v. 128, p. 471-481, 2014.
- OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of japan**, v. 38, no. 11, p. 1881-1886, 1965.
- PARADELA, F.; PINTO, F.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I.; LAPA, N. Study of co-pyrolysis of biomass and plastic wastes. **Clean technology environmental policy**, v. 11, p. 115-122, 2009.
- PIMENTEL, F. S.; XAVIER, T. P.; LIRA, T. S. Uma revisão bibliométrica sobre a copirólise de biomassa e resíduo plástico. **Research, society and development**, v.8, no. 2, 2019.
- PUBCHEM. **The pubchem project**. Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em 15 de Janeiro de 2019.

RADULOVIĆ, N. S.; BLAGOJEVIĆ, P. D. The most frequently encountered volatile contaminants of essential oil and plant extracts introduced during the isolation procedure: fast and easy profiling. **Phytochemical analysis**, v. 23, p. 131-142, 2012.

SAJDAK, M.; MUZYKA, R.; HRABAK, J.; SLOWIK, K. Use of plastic waste as a fuel in the co-pyrolysis of biomass part III: optimisation of the co-pyrolysis process. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 112, p. 298-305, 2015.

SAJDAK, M. Impact of plastic blends on the product yield from co-pyrolysis of lignin-rich materials. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 124, p. 415-425, 2017.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis – a review of modeling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 50, p. 1081-1096, 2015.

SHARYPOV, V.I.; MARIN, N.; BEREGOVTSOVA, N. G.; BARYSHNIKOV, S. V.; KUZNETSOV, B. N.; CEBOLLA, V. L.; WEBER, J. V. Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 64, p. 15-28, 2002.

SHARYPOV, V. I.; BEREGOVTSOVA, N. G.; KUZNETSOV, B. N.; MEMBRADO, L.; CEBOLLA, V. L.; MARIN, N.; WEBER, J. V. Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part III: characterisation of heavy products. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 67, p. 325-340, 2003.

STARINK, M. J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. **Thermochimica acta**, v. 288, p. 97-104, 1996.

TANG, Y.; HUANG, Q.; SUN, K.; CHI, Y.; YAN, J. Co-pyrolysis characteristics and kinetic analysis of organic food waste and plastic. **Bioresource technology**, v. 249, p. 16-23, 2018.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 55, p. 467-481, 2016.

VLAEV, L. T.; MARKOVSKA, I. G.; LYUBCHEV, L. A. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. **Thermochimica acta**, v. 406, p. 1-7, 2003.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÈREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTA kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica acta*, v. 520, p. 1-19, 2011. WONG, S.L.; NGADI, N.; ABDULLAH, T. A. T.; INUWA, I.M. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 50, p. 1167-1180, 2015.

XIANG, Z.; LIANG, J.; MORGAN JR., H. M.; LIU, Y.; MAO, H., BU, Q. Thermal behavior and kinetic study for co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene over cobalt modified ZSM-5 catalyst by thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 247, p. 804-811, 2018.

XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 146, p. 485-493, 2013.

XUE, Y.; ZHOU, S.; BROWN, R. C.; KELKAR, A.; BAI, X. Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor. **Fuel**, v. 156, p. 40-46, 2015.

YANG, J.; RIZKIANA, J.; WIDAYATNO, W. B.; KARNJANAKOM, S.; KAEWPANHA, M.; HAO, X.; ABUDULA, A.; GUAN, G. Fast co-pyrolysis of low density polyethylene and biomass residue for oil production. **Energy conversion and management**, v. 120, p. 422-429, 2016.

ZHANG, X.; LEI, H.; ZHU, L.; ZHU, X.; QIAN, M.; YADAVALLI, G.; WU, J.; CHEN, S. Thermal behavior and kinetic study for catalytic co-pyrolysis of biomass with plastics. **Bioresource technology**, v. 220, p. 233-238, 2016.

ZHAO, B.; O'CONNOR, D.; ZHANG, J.; PENG, T.; SHEN, Z.; TSANG, D. C. W.; HOU, D. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal of cleaner production**, v. 174, p. 977-987, 2018.

Apêndice A

FIGURA A.1: Cromatograma do bio-óleo (Corrida 7: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 0,64 min)

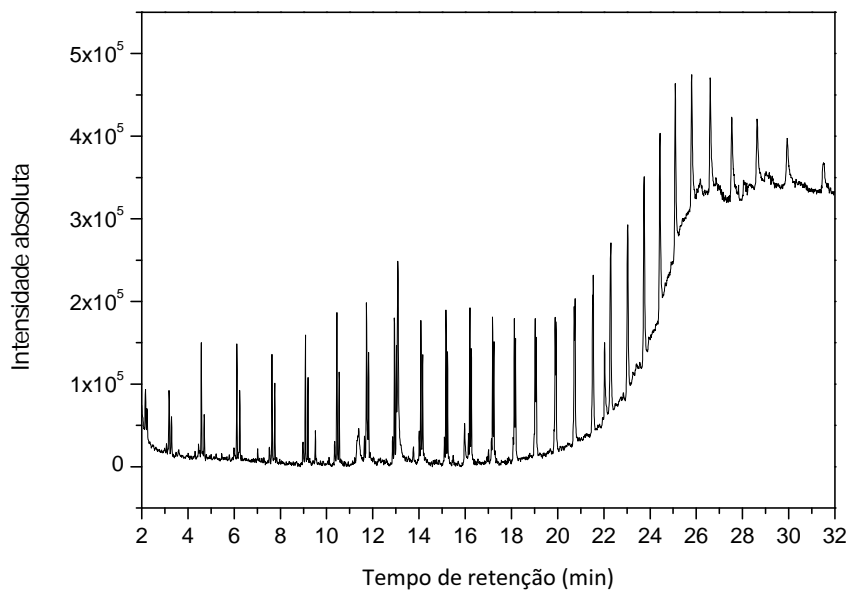


TABELA A.1: Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 7: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 0,64 min)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
2,1608	1 - octeno	1,39
2,2283	Octano	0,98
3,1842	1 - noneno	1,86
3,2867	Nonano	1,49
4,5775	1 - deceno	3,14
4,7025	Decano	1,53
6,1167	1 - undeceno	3,20
6,2425	Undecano	2,38
7,6367	1 - dodeceno	3,27
7,7558	Dodecano	2,43
9,0825	1 - trideceno	3,33
9,1917	Tridecano	2,59
10,4450	1 - tetradeceno	3,87
10,5433	Tetradecano	2,66
11,3842	Dimetil ftalato	0,53
11,7258	1 - pentadeceno	4,00

Tabela A.1 (conclusão)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
11,8158	Pentadecano	3,19
12,8550	11 – hexadecen – 1 – ol	0,76
12,9358	1 – hexadeceno	3,78
13,0175	Hexadecano	3,29
13,0867	Dietil ftalato	3,89
14,0808	1 – heptadeceno	3,56
14,1550	Heptadecano	3,10
15,1675	1 – octadeceno	3,61
15,2342	Octadecano	2,96
15,9750	Cafeína	0,64
16,2000	1 – nonadeceno	3,83
16,2608	Nonadecano	3,37
17,1833	9 – eicoseno	3,71
17,2400	Eicosano	3,00
18,1250	10 – heneicoseno (c,t)	3,60
18,1750	Heneicosano	3,30
19,0250	1 – docoseno	4,11
19,0692	Docosano	3,12
20,7500	Tetracosano	3,24
22,0317	Diisocetil éster ácido 1,2 – benzenodicarboxílico	1,26

FIGURA A.2: Cromatograma do bio-óleo (Corrida 25: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 0,64 min)

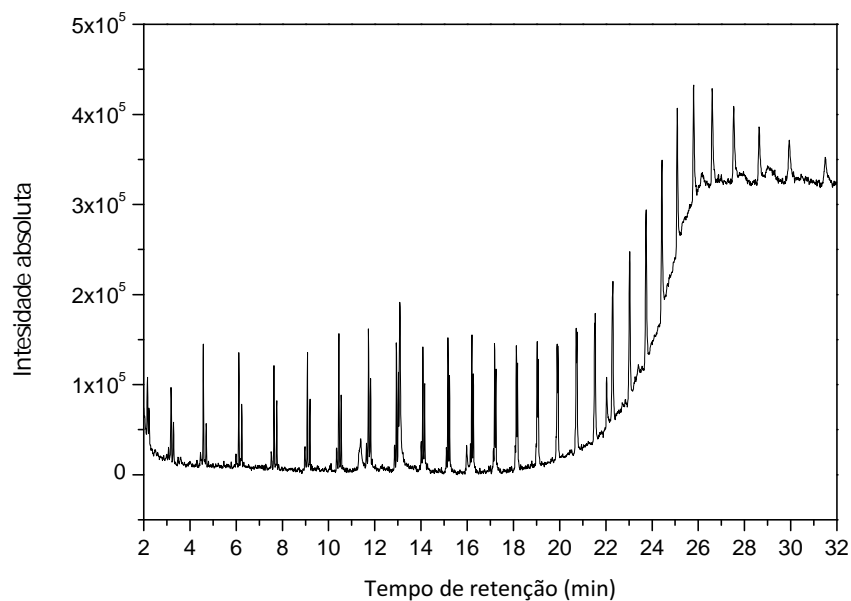


TABELA A.2: Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 25: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 0,64 min)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
2,1608	1 - octeno	1,39
2,2283	Octano	0,98
3,1842	1 - noneno	1,86
3,2867	Nonano	1,49
4,5775	1 - deceno	3,14
4,7025	Decano	1,53
6,1167	1 - undeceno	3,20
6,2425	Undecano	2,38
7,6367	1 - dodeceno	3,27
7,7558	Dodecano	2,43
9,0825	1 - trideceno	3,33
9,1917	Tridecano	2,59
10,4450	1 - tetradeceno	3,87
10,5433	Tetradecano	2,66
11,3842	Dimetil ftalato	0,53
11,7258	1 - pentadeceno	4,00
11,8158	Pentadecano	3,19
12,8550	11 - hexadecen - 1 - ol	0,76
12,9358	1 - hexadeceno	3,78
13,0175	Hexadecano	3,29

Tabela A.2 (conclusão)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
13,0867	Dietil ftalato	3,89
14,0808	1 – heptadeceno	3,56
14,1550	Heptadecano	3,10
15,1675	1 – octadeceno	3,61
15,2342	Octadecano	2,96
15,9750	Cafeína	0,64
16,2000	1 – nonadeceno	3,83
16,2608	Nonadecano	3,37
17,1833	9 – eicoseno	3,71
17,2400	Eicosano	3,00
18,1250	10 – heneicoseno (c,t)	3,60
18,1750	Heneicosano	3,30
19,0250	1 – docoseno	4,11
19,0692	Docosano	3,12
20,7500	Tetracosano	3,24
22,0317	Diioctil éster ácido 1,2 – benzenodicarboxílico	1,26

FIGURA A.3: Cromatograma do bio-óleo (Corrida 1: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 0,64 min)

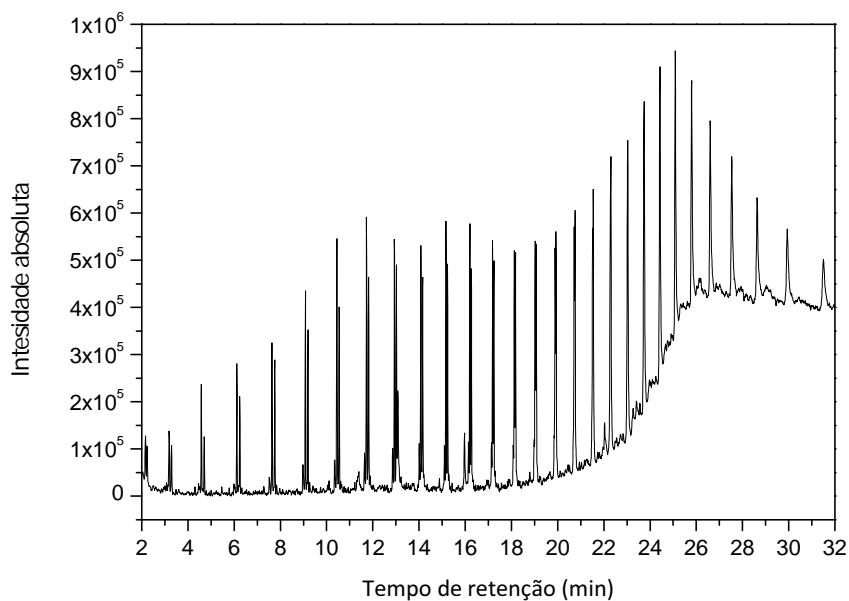


TABELA A.3: Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 1: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 0,64 min)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
2,1608	1 - octeno	1,36
2,2283	Octano	0,95
3,1842	1 - noneno	1,82
3,2867	Nonano	1,46
4,5775	1 - deceno	3,07
4,7025	Decano	1,49
6,1167	1 - undeceno	3,13
6,2425	Undecano	2,33
7,6367	1 - dodeceno	3,20
7,7558	Dodecano	0,93
9,0825	1 - trideceno	3,26
9,1917	Tridecano	2,53
10,3450	1,13 - tetracadieno	0,62
10,4450	1 - tetradeceno	3,78
10,5433	Tetradecano	2,60
11,7258	1 - pentadeceno	3,91
11,8158	Pentadecano	3,11
12,9358	1 - hexadeceno	3,69
13,0175	Hexadecano	3,22
13,0867	Dietil ftalato	3,81

Tabela A.3 (conclusão)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
14,0808	1 – heptadeceno	3,48
14,1550	Heptadecano	3,03
15,1675	1 – octadeceno	3,53
15,2342	Octadecano	2,89
15,9750	Cafeína	0,63
16,1408	1,15 – pentadecanodiol	1,03
16,2000	1 – nonadeceno	3,74
16,2608	Nonadecano	3,29
17,1325	1,19 – eicosadieno	0,73
17,1833	9 – eicoseno	3,63
17,2400	Eicosano	2,94
18,1250	10 – heneicoseno (c,t)	3,52
18,1750	Heneicosano	3,23
19,0250	1 – docoseno	4,01
19,0692	Docosano	3,05
19,8875	9 – tricoseno	3,81
20,7500	Tetracosano	3,16

FIGURA A.4: Cromatograma do bio-óleo (Corrida 3: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 1,42 min)

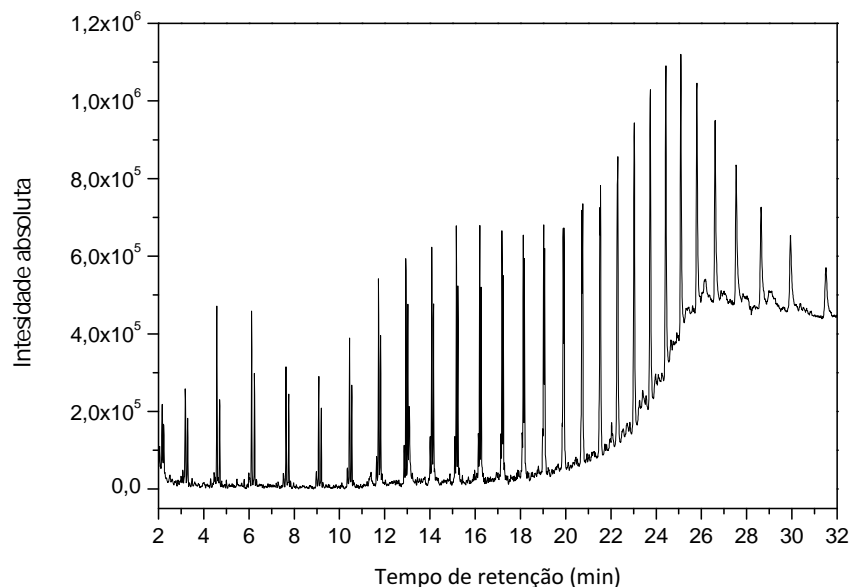


TABELA A.4: Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 3: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 1,42 min)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
2,1608	1 - octeno	1,20
2,2283	Octano	0,84
3,1842	1 - noneno	1,61
3,2867	Nonano	1,29
4,5775	1 - deceno	2,72
4,7025	Decano	1,32
5,9933	1,10 - undecadieno	0,29
6,1167	1 - undeceno	2,77
6,2425	Undecano	2,06
7,6367	1 - dodeceno	2,83
7,7558	Dodecano	2,11
8,9750	1,12 - tridecadieno	0,64
9,0825	1 - trideceno	2,89
9,1917	Tridecano	2,24
10,4450	1 - tetradeceno	3,35
10,5433	Tetradecano	2,30
11,7258	1 - pentadeceno	3,46
11,8158	Pentadecano	2,76
12,8550	11 - hexadecen - 1 - ol	0,65
12,9358	1 - hexadeceno	3,27

Tabela A.4 (conclusão)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
13,0175	Hexadecano	2,85
13,0867	Dietil ftalato	3,37
14,0808	1 – heptadeceno	3,08
14,1550	Heptadecano	2,68
15,1675	1 – octadeceno	3,12
15,2342	Octadecano	2,56
15,9750	Cafeína	0,56
16,1408	1,15 – pentadecanodiol	0,91
16,2000	1 – nonadeceno	3,32
16,2608	Nonadecano	2,92
17,1325	1,19 – eicosadieno	0,64
17,1833	9 – eicoseno	3,22
17,2400	Eicosano	2,60
18,1250	10 – heneicoseno (c,t)	3,11
18,1750	Heneicosano	2,86
19,0250	1 – docoseno	3,56
19,0692	Docosano	2,40
19,8875	9 – tricoseno	3,38
19,9267	Tricosano	2,69
20,7500	Tetracosano	2,80
22,2975	Hexacosano	6,44

FIGURA A.5: Cromatograma do bio-óleo (Corrida 27: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 1,42 min)

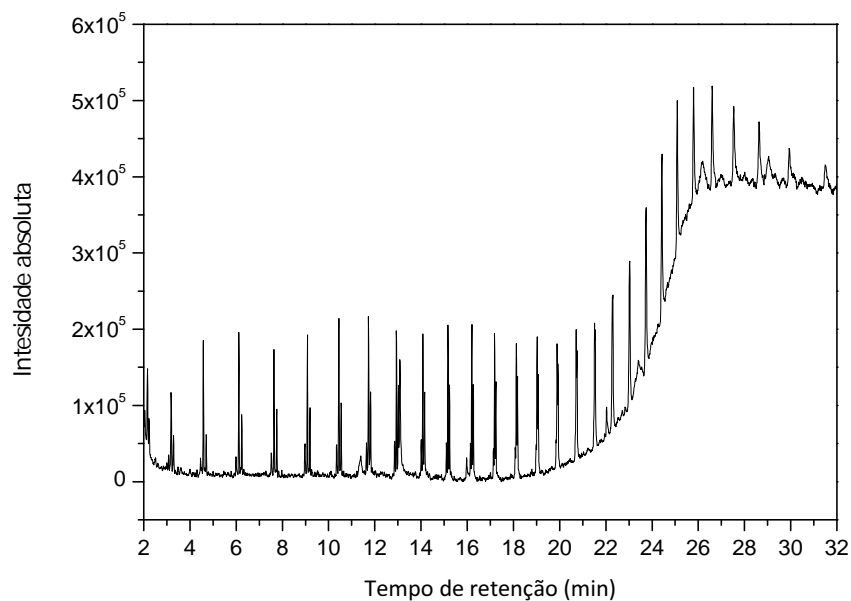


TABELA A.5: Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 27: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 1,42 min)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
2,1608	1 - octeno	1,42
2,2283	Octano	1,00
3,1842	1 - noneno	1,91
4,5775	1 - deceno	3,21
4,7025	Decano	1,58
6,1167	1 - undeceno	3,28
6,2425	Undecano	2,44
7,6367	1 - dodeceno	3,35
7,7558	Dodecano	2,49
9,0825	1 - trideceno	3,42
10,4450	1 - tetradeceno	3,96
10,5433	Tetradecano	2,72
11,3842	Dimetil ftalato	0,54
11,7258	1 - pentadeceno	4,10
11,8158	Pentadecano	3,26
12,8550	11 - hexadecen - 1 - ol	0,77
12,9358	1 - hexadeceno	3,87
13,0175	Hexadecano	3,37
13,0867	Dietil ftalato	3,99
14,0808	1 - heptadeceno	3,64

Tabela A.5 (conclusão)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
14,1550	Heptadecano	3,17
15,1675	1 – octadeceno	3,70
15,2342	Octadecano	3,03
15,9750	Cafeína	0,66
16,1408	1,15 – pentadecanodiol	1,08
16,2000	1 – nonadeceno	3,92
16,2608	Nonadecano	3,45
17,1833	9 – eicoseno	3,80
17,2400	Eicosano	3,08
18,1250	10 – heneicoseno (c,t)	3,68
18,1750	Heneicosano	3,38
19,0250	1 – docoseno	4,20
19,0692	Docosano	3,20
19,8875	9 – tricoseno	3,99
22,0317	Diisocetil éster ácido 1,2 – benzenodicarboxílico	1,29

FIGURA A.6: Cromatograma do bio-óleo (Corrida 19: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 0,64 min)

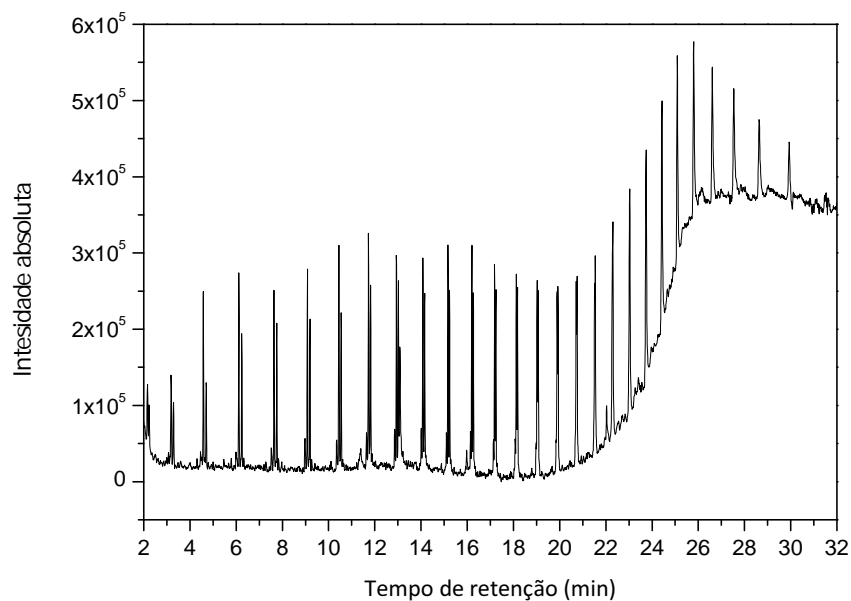


TABELA A.6: Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 19: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 0,64 min)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
2,1608	1 – octeno	1,30
2,2283	Octano	0,91
3,1842	1 – noneno	1,74
3,2867	Nonano	1,40
4,5775	1 – deceno	2,94
4,7025	Decano	1,43
6,1167	1 – undeceno	3,00
6,2425	Undecano	2,23
7,6367	1 – dodeceno	3,06
7,7558	Dodecano	2,28
9,0825	1 – trideceno	3,13
9,1917	Tridecano	2,42
10,4450	1 – tetradeceno	3,62
10,5433	Tetradecano	2,49
11,7258	1 – pentadeceno	3,75
11,8158	Pentadecano	2,98
12,9358	1 – hexadeceno	3,54
13,0175	Hexadecano	3,08
13,0867	Dietil ftalato	3,65
14,0808	1 – heptadeceno	3,33

Tabela A.6 (conclusão)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
14,1550	Heptadecano	2,90
15,1675	1 – octadeceno	3,38
15,2342	Octadecano	2,77
15,9750	Cafeína	0,60
16,1408	1,15 – pentadecanodiol	0,99
16,2000	1 – nonadeceno	3,59
16,2608	Nonadecano	3,15
17,1833	9 – eicoseno	3,48
17,2400	Eicosano	2,81
18,1250	10 – heneicoseno (c,t)	3,37
18,1750	Heneicosano	3,09
19,0250	1 – docoseno	3,85
19,0692	Docosano	2,93
19,8875	9 – tricoseno	3,65
19,9267	Tricosano	2,91
20,7500	Tetracosano	3,03
22,0317	Diisocetil éster ácido 1,2 – benzenodicarboxílico	1,18

FIGURA A.7: Cromatograma do bio-óleo (Corrida 5: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 30 K/min e tempo espacial = 1,03 min)

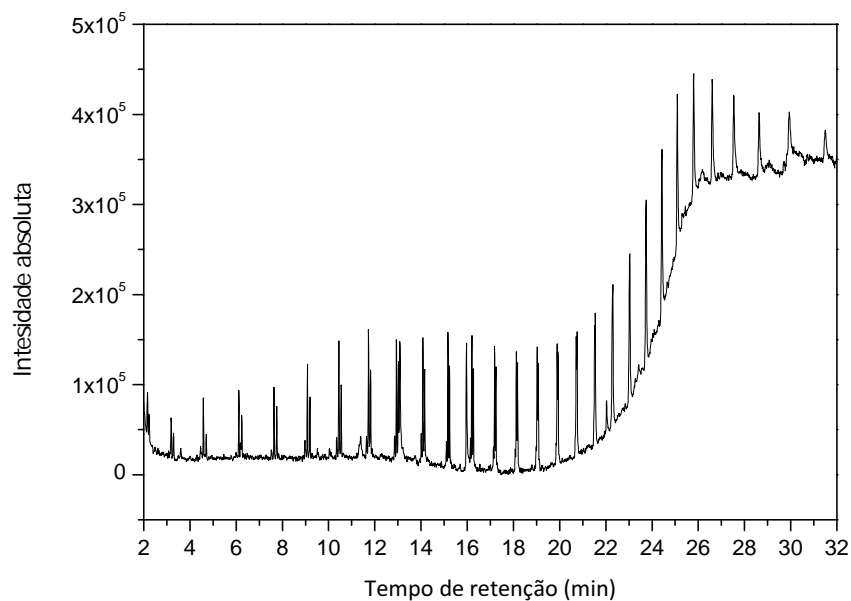


TABELA A.7: Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 5: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 30 K/min e tempo espacial = 1,03 min)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
2,1608	1 – octeno	1,46
2,2283	Octano	1,02
3,1842	1 – noneno	1,95
4,5775	1 – deceno	3,28
6,1167	1 – undeceno	3,35
6,2425	Undecano	2,49
7,6367	1 – dodeceno	3,42
7,7558	Dodecano	2,55
9,0825	1 – trideceno	3,49
9,1917	Tridecano	2,71
10,4450	1 – tetradeceno	4,05
10,5433	Tetradecano	2,78
11,7258	1 – pentadeceno	4,19
11,8158	Pentadecano	3,33
12,9358	1 – hexadeceno	3,93
13,0175	Hexadecano	3,44
13,0867	Dietil ftalato	4,08
14,0808	1 – heptadeceno	3,72
14,1550	Heptadecano	3,24
15,1675	1 – octadeceno	3,78

Tabela A.7 (conclusão)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
15,2342	Octadecano	3,09
15,9750	Cafeína	0,68
16,2000	1 – nonadeceno	4,01
16,2608	Nonadecano	3,52
17,1833	9 – eicoseno	3,89
17,2400	Eicosano	3,14
18,1250	10 – heneicoseno (c,t)	3,76
18,1750	Heneicosano	3,46
19,0250	1 – docoseno	4,30
19,0692	Docosano	3,27
19,9267	Tricosano	3,25
22,0317	Diisocetil éster ácido 1,2 – benzenodicarboxílico	1,32

FIGURA A.8: Cromatograma do bio-óleo (Corrida 6: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 30 K/min e tempo espacial = 1,42 min)

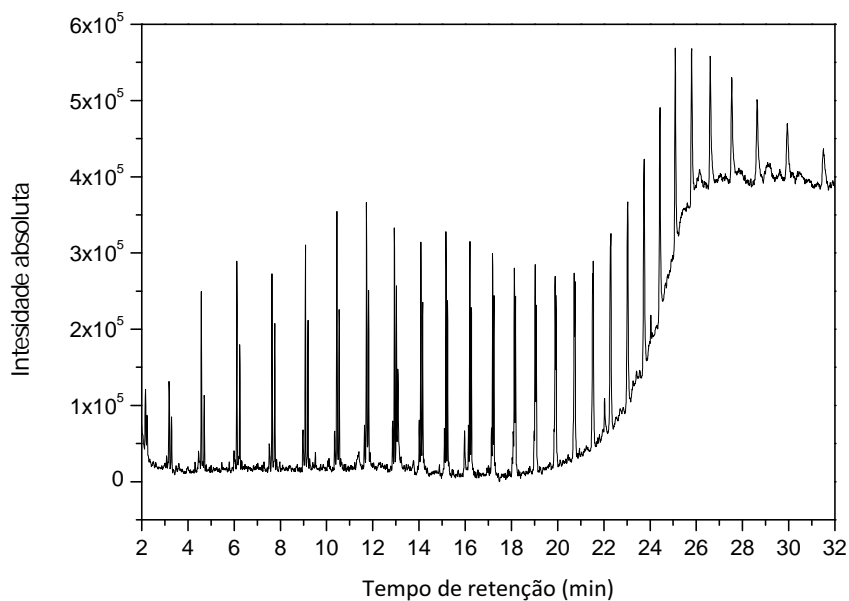


TABELA A.8: Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 6: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 30 K/min e tempo espacial = 1,42 min)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
2,1608	1 – octeno	1,36
2,2283	Octano	0,96
3,1842	1 – noneno	1,83
3,2867	Nonano	1,46
4,5775	1 – deceno	3,08
4,7025	Decano	1,50
6,1167	1 – undeceno	3,14
6,2425	Undecano	2,34
7,6367	1 – dodeceno	3,21
7,7558	Dodecano	2,39
9,0825	1 – trideceno	3,28
9,1917	Tridecano	2,54
10,4450	1 – tetradeceno	3,80
10,5433	Tetradecano	2,61
11,7258	1 – pentadeceno	3,93
11,8158	Pentadecano	3,13
12,9358	1 – hexadeceno	3,71
13,0175	Hexadecano	3,23
13,0867	Dietil ftalato	3,82
14,0808	1 – heptadeceno	3,49

Tabela A.8 (conclusão)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
14,1550	Heptadecano	3,04
15,1675	1 – octadeceno	3,54
15,2342	Octadecano	2,90
15,9750	Cafeína	0,63
16,2000	1 – nonadeceno	3,76
16,2608	Nonadecano	3,30
17,1833	9 – eicoseno	3,64
17,2400	Eicosano	2,95
18,1250	10 – heneicoseno (c,t)	3,53
18,1750	Heneicosano	3,24
19,0250	1 – docoseno	4,03
19,8875	9 – tricoseno	3,82
20,7500	Tetracosano	3,18
28,6343	Hentriacontano	3,62

FIGURA A.9: Cromatograma do bio-óleo (Corrida 21: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 1,42 min)

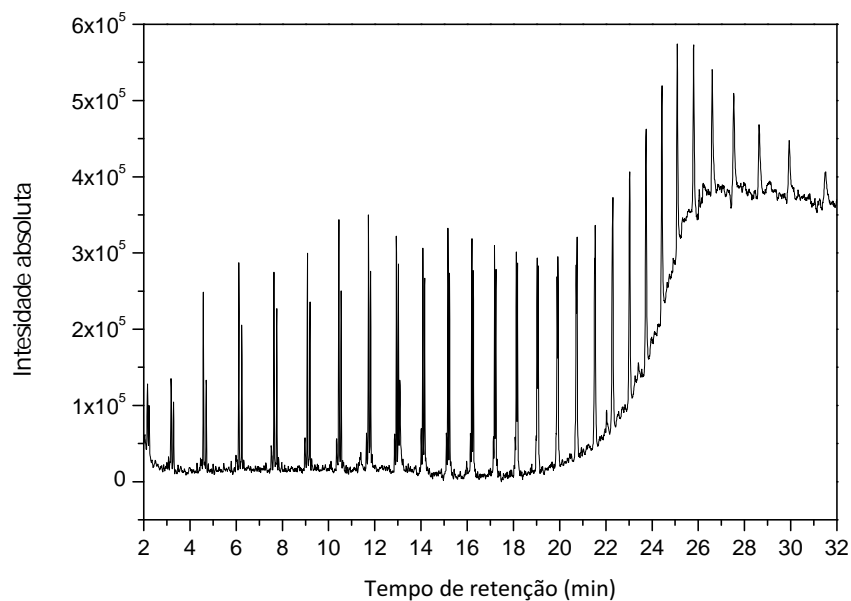


TABELA A.9: Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 21: Temperatura = 873,15 K, Taxa de aquecimento = 10 K/min e tempo espacial = 1,42 min)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
2,1608	1 – octeno	1,40
2,2283	Octano	0,98
3,1842	1 – noneno	1,88
3,2867	Nonano	1,50
4,5775	1 – deceno	3,16
4,7025	Decano	1,54
6,1167	1 – undeceno	3,22
6,2425	Undecano	2,40
7,6367	1 – dodeceno	3,30
7,7558	Dodecano	2,45
9,0825	1 – trideceno	3,36
9,1917	Tridecano	2,61
10,4450	1 – tetradeceno	3,90
10,5433	Tetradecano	2,68
11,7258	1 – pentadeceno	4,03
11,8158	Pentadecano	3,21
12,8550	11 – hexadecen – 1 – ol	0,76
12,9358	1 – hexadeceno	3,81
13,0175	Hexadecano	3,32
13,0867	Dietil ftalato	3,92

Tabela A.9 (conclusão)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
14,0808	1 – heptadeceno	3,59
14,1550	Heptadecano	3,12
15,1675	1 – octadeceno	3,64
15,2342	Octadecano	2,98
15,9750	Cafeína	0,65
16,1408	1,15 – pentadecanodiol	1,06
16,2000	1 – nonadeceno	3,86
16,2608	Nonadecano	3,39
17,1833	9 – eicoseno	3,74
17,2400	Eicosano	3,03
18,1250	10 – heneicoseno (c,t)	3,62
18,1750	Heneicosano	3,33
19,0250	1 – docoseno	4,14
19,0692	Docosano	3,15
20,7500	Tetracosano	3,26

FIGURA A.10: Cromatograma do bio-óleo (Corrida 9: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 1,42 min)

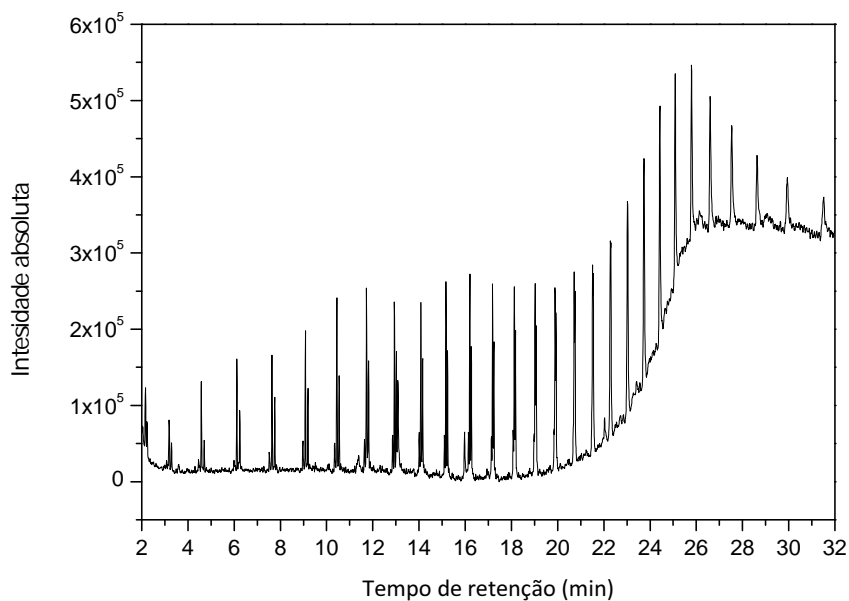


TABELA A.10: Compostos identificados no bio-óleo (Corrida 9: Temperatura = 773,15 K, Taxa de aquecimento = 50 K/min e tempo espacial = 1,42 min)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
2,1608	1 - octeno	1,50
2,2283	Octano	1,05
3,1842	1 - noneno	2,01
3,2867	Nonano	1,61
4,5775	1 - deceno	3,38
4,7025	Decano	1,64
6,1167	1 - undeceno	3,45
6,2425	Undecano	2,56
7,6367	1 - dodeceno	3,52
7,7558	Dodecano	2,62
9,0825	1 - trideceno	3,60
9,1917	Tridecano	2,79
10,3450	1,13 - tetracadieno	0,68
10,4450	1 - tetradeceno	4,17
10,5433	Tetradecano	2,86
11,7258	1 - pentadeceno	4,32
11,8158	Pentadecano	3,43
12,9358	1 - hexadeceno	4,07
13,0175	Hexadecano	3,55
13,0867	Dietil ftalato	4,19

Tabela A.10 (conclusão)

Tempo de Retenção	Composto	% Área
14,0808	1 – heptadeceno	3,84
14,1550	Heptadecano	3,34
15,1675	1 – octadeceno	3,89
15,2342	Octadecano	3,19
15,9750	Cafeína	0,70
16,1408	1,15 – pentadecanodiol	1,14
16,2000	1 – nonadeceno	4,13
16,2608	Nonadecano	3,63
17,1833	9 – eicoseno	4,00
17,2400	Eicosano	3,24
18,1250	10 – heneicoseno (c,t)	3,88
18,1750	Heneicosano	3,56
19,0250	1 – docoseno	4,43