

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Produção de bio-óleo a partir da co-pirólise de
biomassa de eucalipto e resíduos de poliestireno**

*Bio-oil production from co-pyrolysis of eucalyptus biomass and
polystyrene residues*

Luisa Coser Lima

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória

2022

Luisa Coser Lima

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Federal do
Espírito Santo como requisito parcial
para obtenção do Título de Mestre em
Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Química do
Petróleo e Biocombustíveis.

Orientadora: Profa. Dra. Marta
Albuquerque Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo
Roberto Filgueiras

VITÓRIA

2022

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

L732p Lima, Luisa Coser, 1996-
Produção de bio-óleo a partir da co-pirólise de biomassa de
eucalipto e resíduos de poliestireno. / Luisa Coser Lima. - 2022.
102 f. : il.

Orientadora: Marta Albuquerque Machado.
Coorientador: Paulo Roberto Filgueiras.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Biomassa. 2. Eucalipto. 3. Pirólise. I. Machado, Marta
Albuquerque. II. Filgueiras, Paulo Roberto. III. Universidade
Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

Produção de bio-óleo a partir da co-pírolise de biomassa de eucalipto e resíduos de poliestireno

Luisa Coser Lima

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 16/12/2022 por:

Profa. Dra. Marta Albuquerque Machado
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador

Profa. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo

Profa. Dra. Angela Sanches Rocha
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Dezembro de 2022

Dedico este trabalho ao meu irmão, André, que foi meu parceiro de estudos durante tantas manhãs, tardes, noites e madrugadas ao longo desses últimos três anos.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Fabíola, ao meu irmão, André, e à minha avó, Maria Zeny, por todo carinho e apoio, em especial no momento em que todos nós precisamos nos adaptar para ficar em casa durante a pandemia. Vocês foram essenciais.

A todos os amigos e amigas que fizeram dessa caminhada menos dolorosa.

Ao Me. Alan, o químico mais importante que conheci na universidade, por toda a amizade e pelo apoio durante esses anos de graduação e pós-graduação.

Aos amigos que fiz no PPGQUI e foram grandes suportes nesse momento atípico na pós-graduação, em especial ao Me. Heryson, que foi meu parceiro de laboratório. Alguns, em um primeiro contato em disciplinas que ocorreram durante o ensino remoto, se tornaram amigos virtuais que tive o prazer de conhecer pessoalmente após o retorno às atividades presenciais.

Ao prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho e à profa. Dra. Ângela Sanches Rocha, por aceitarem integrar a banca da defesa desse trabalho.

À profa. Dra. Marta Albuquerque Machado, por ter aceitado o desafio de me orientar no momento em que começou a viver o desafio da maternidade. E, como se não bastasse, enfrentamos uma pandemia que começou após duas semanas do início do mestrado. Obrigada pela orientação, pela parceria, pela paciência infinita, pelo cuidado, pela atenção e por me acolher em momentos que achei que eu não fosse conseguir. Sinto muito orgulho de ter sido sua primeira orientanda de pós-graduação.

Ao prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras, pela parceria como coorientador dessa pesquisa, como professor e como coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI) no momento em que atuei como representante discente.

Aos professores e professoras do Departamento de Química da UFES e do PPGQUI que contribuíram para a minha formação acadêmica.

Ao meu colega Kleiton Pinto de Oliveira, pelo treinamento na unidade de pirólise.

À Me. Larissa Silva de Souza e ao Dr. Bruno Quirino, pela parceria e treinamento para a realização das análises de CG-EM.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos e Carbonosos (LMC), em especial ao prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, por permitir a realização das análises

termogravimétricas, e à Me. Mariana Coelho Santoro, que me treinou e me acompanhou durante as primeiras análises.

À profa. Dra. Ana Paula de Carvalho Teixeira e ao Me. Lucas Lorenzini, pela parceria que possibilitou a realização da análise termogravimétrica na UFMG.

Ao Laboratório de Caracterização Física, Química e Microbiológica (Lacar) do Centro de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento (CPID), em especial ao prof. Dr. Servio Cassini, ao Dr. Igor Sampaio e à Isabela, pelas análises elementares.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo e ao PPGQUI da UFES, por possibilitarem uma formação com excelência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro.

A todos que me ajudaram a chegar até aqui.

Obrigada!

"Eu fui ensinada que o caminho do progresso não é rápido, nem fácil."
Marie Curie

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais estimativas de demanda de energia, emissões de CO ₂ e indicadores de investimento em energia de 2020 em relação a 2019.....	21
Figura 2 - Emissões globais de CO ₂ relacionadas à energia desde 1990 até 2021.	22
Figura 3 - Representação da biomassa lignocelulósica.	24
Figura 4 - Estrutura da celulose.....	24
Figura 5 - Estrutura da hemicelulose.....	25
Figura 6 - Estrutura da lignina.	25
Figura 7 - Esquema das possíveis etapas da reação da pirólise da celulose.	28
Figura 8 - Esquema das possíveis etapas da reação da pirólise da lignina.	29
Figura 9 - Estrutura do poliestireno.	38
Figura 10 - Compostos formados a partir da interação entre celulose e poliestireno.	40
Figura 11 - Curva termogravimétrica gerada a partir de análise imediata.	45
Figura 12 - Diagrama esquemático da unidade de pirólise.	48
Figura 13 - Programação de temperatura empregada no processo de co-pirólise....	49
Figura 14 - Curva termogravimétrica resultante da análise imediata das matérias-primas.	52
Figura 15 - Curvas termogravimétricas (TGA) (a) e derivada da perda de massa (DTG) (b) da biomassa de eucalipto (B) e de poliestireno (PS) nas taxas de aquecimento de 5 °C/min e 20 °C/min.....	54
Figura 16 -Curvas termogravimétricas (TGA) (a) e derivada da perda de massa (DTG) (b) da matéria-prima contendo 25% de PS e 75% de biomassa nas taxas de aquecimento de 5 °C/min e 20 °C/min.....	55
Figura 17 - Curvas termogravimétricas (TGA) (a) e derivada da perda de massa (DTG) (b) da matéria-prima contendo 50% de PS e 50% de biomassa nas taxas de aquecimento de 5 °C/min e 20 °C/min.....	55
Figura 18 - Curvas termogravimétricas (TGA) (a) e derivada da perda de massa (DTG) (b) da matéria-prima contendo 75% de PS e 20% de biomassa nas taxas de aquecimento de 5 °C/min e 20 °C/min.....	56
Figura 19 - Sobreposição das curvas de perda de massa em função da temperatura (TGA) (a.1 e b.1) e de derivada da perda de massa (DTG) (a.2 e b.2) nas taxas de	

aquecimento de 5 °C/min (a) e 20 °C/min (b).	59
Figura 20 - Curvas termogravimétricas comparando a perda de massa (%) calculada e experimental (a) e ΔW (b) para as matérias-primas contendo 25%, 50% e 75% de PS na taxa de aquecimento de 5 °C/min.....	61
Figura 21 - Curvas termogravimétricas comparando a perda de massa (%) calculada e experimental (B ₁) e ΔW (B ₂) para as matérias-primas contendo 25%, 50% e 75% de PS na taxa de aquecimento de 20 °C/min.....	62
Figura 22 - Bio-óleo produzido no ensaio 7.....	64
Figura 23 - Parte do biocarvão produzido no experimento cuja matéria-prima possuía 75% de PS e temperatura de pirólise foi de 400 °C.....	65
Figura 24 - Curva representativa da maximização do rendimento de bio-óleo (Y) considerando as variáveis proporção de PS presente na matéria-prima (x ₂) e temperatura de pirólise (x ₃).	73
Figura 25 - Estrutura da N-hidróxi-N-fenilmetil-benzenometanamina.....	75
Figura 26 - Composição dos bio-óleos produzidos nos ensaios 7, 9, 16 e 17 a partir da classificação dos compostos.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de compostos orgânicos encontrados em bio-óleo.	30
Tabela 2 - Rendimentos típicos dos produtos obtidos em diferentes tipos de pirólise.	31
Tabela 3 - Comparação das características do bio-óleo e do óleo cru.	32
Tabela 4 - Resumo dos resultados da co-pirólise de biomassa com plásticos (na proporção de mistura 1:1).	33
Tabela 5 - Resultados obtidos por meio da análise imediata, parâmetros calculados e comparação com outros resultados encontrados na literatura.	53
Tabela 6 - Condições experimentais definidas para o planejamento experimental...	60
Tabela 7 - Experimentos de co-pirólise realizados.....	63
Tabela 8 - Tabela de coeficientes de contraste.	67
Tabela 9 - Efeitos dos fatores analisados em relação ao rendimento de bio-óleo obtido.	68
Tabela 10 - Análise da variância do modelo linear.	69
Tabela 11 - Tabela de coeficientes de contraste.	70
Tabela 12 - Análise da variância do modelo quadrático.....	71
Tabela 13 - Composição elementar dos bio-óleos produzidos.....	78
Tabela 14 - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 1, 2, 3 e 4, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.	92
Tabela 15 - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 5, 6, 7 e 8, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.	93
Tabela 16 - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 9, 10, 11 e 12, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.	95
Tabela 17 - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 13, 14 e 15, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.	96
Tabela 18 - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 16 e 17, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do	

cromatograma.97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A-Ar – Alquil aromáticos

Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

B – Biomassa de eucaplito

BBOT - 2,5-bis(5-tert-butil-2-benzo-oxazol-2-il)tiofeno

C – Cinzas

CF – Carbono fixo

CG-EM – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

DTG – Derivada da perda de massa

EPS – Poliestireno expandido

Fur – Furano e derivados

H-Aa – Hidrocarbonetos alquil-alifáticos

HIPS – Poliestireno de alto impacto

IEA – Agência Internacional de Energia, do inglês *International Energy Agency*

Incaper – Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural

MV – Materiais voláteis

NR – Não reportado

O-Ab – Oxigenados de cadeia aberta

O-Ar – Aromáticos oxigenados

O-Cc – Oxigenados cíclicos

P-Ar – Poli-alkil aromáticos

PCS – Poder calorífico superior

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

SG – Significativo

TGA – Análise termogravimétrica

U – Umidade

LISTA DE SÍMBOLOS

°C – Grau Celsius

°C/min – Grau Celsius por minuto

% – Porcentagem

% m/m – Porcentagem em massa

α – Nível de significância

β – Taxa de aquecimento

ρ – Massa específica

ΔW – Variação entre o valor teórico e o experimental da perda de massa

μL – Microlitro

A – Teor de cinzas

C – Carbono

cm^3/min – Centímetros cúbicos por minuto

CO_2 – Dióxido de carbono

cP – Centipoise

dm^3/h – Decímetro cúbico por hora

g/mL – Grama por mililitro

H – Hidrogênio

H/C – Razão entre as frações molares de hidrogênio e carbono

g – Grama

Gt – Giga tonelada

kg/L – Quilograma por litro

m – Metro

min – Minuto

mL/min – Mililitro por minuto

mm – Milímetro

L/min – Litro por minuto

M_b – Massa de bio-óleo

M_{mp} – Massa de matéria-prima

MJ/kg – Mega Joule por quilograma

MPa – Mega Pascal

N – Nitrogênio

N_2 – Nitrogênio gasoso

O – Oxigênio

O/C – Razão entre as frações molares de oxigênio e carbono

R_b – Rendimento de bio-óleo

s – Segundos

S – Enxofre

W_{cal} – Perda de massa calculada da matéria-prima

W_{exp} – Perda de massa da matéria-prima verificada experimentalmente

X_1 – Taxa de aquecimento

X_2 – Proporção de PS presente na matéria-prima

X_3 – Temperatura de pirólise

X_B – Proporção de biomassa presente na matéria-prima

X_{PS} – Proporção de PS presente na matéria-prima

Y – Rendimento de bio-óleo

RESUMO

Os combustíveis fósseis são amplamente utilizados para suprir a demanda energética global, no entanto, são os principais responsáveis pela emissão de gases que são nocivos ao meio-ambiente. Devido a essa preocupação ambiental, busca-se diferentes fontes de energia renováveis, dentre as quais há grande destaque para os combustíveis produzidos a partir da biomassa lignocelulósica. Existem vários métodos de conversão da biomassa em energia e insumos químicos, dentre os quais se destaca a pirólise, que é um processo no qual a matéria orgânica é degradada termicamente em atmosfera não-oxidante. O resfriamento dos vapores gerados leva à formação de um líquido, chamado bio-óleo, cujas quantidade e qualidade dependem das condições operacionais e do tipo de matéria-prima. Devido a sua composição rica em compostos oxigenados, o bio-óleo possui características indesejáveis, tais como: baixo poder calorífico, elevada acidez e instabilidade química. Uma forma de reduzir esse teor de oxigênio é através da técnica de co-pirólise, na qual polímeros atuam como doadores de hidrogênio, resultando no aumento do poder calorífico do combustível. Assim, este trabalho teve como objetivo realizar a co-pirólise de uma mistura de madeira de eucalipto e resíduos de poliestireno (PS) e determinar a condição operacional na qual se obteve o maior rendimento de bio-óleo, avaliando os efeitos da temperatura final de reação, taxa de aquecimento e proporção de PS presente na matéria-prima. As decomposições térmicas das matérias-primas foram analisadas por meio da análise termogravimétrica (TGA) e os bio-óleos produzidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Os experimentos que produziram a maior quantidade de produto líquido foram realizados no nível superior da temperatura de pirólise (500 °C) e da proporção de PS contida na amostra (75%), obtendo rendimentos de bio-óleo de 70,75% e de 70,26%. A taxa de aquecimento não foi um parâmetro significativo no aumento do rendimento de produto líquido. Por meio do planejamento experimental, foi possível determinar a condição em que se obtém o rendimento máximo de bio-óleo, que foi de 72,15% utilizando as condições de 70% de PS na matéria-prima e temperatura de pirólise de 516,45 °C. A composição do bio-óleo produzido com apenas biomassa foi majoritariamente de aromáticos oxigenados, enquanto a adição de PS à matéria-prima gerou bio-óleos compostos majoritariamente por alquil aromáticos, mesmo a proporção de PS sendo maior do que a de biomassa. A diminuição da quantidade de compostos oxigenados auxilia no aumento do poder calorífico e da estabilidade do bio-óleo.

Palavras-chave: Co-pirólise; biomassa lignocelulósica; planejamento experimental; eucalipto; poliestireno.

ABSTRACT

Fossil fuels are widely used to supply the global energy demand, however, they are mainly responsible for the emission of gases that are harmful to the environment. Due to this environmental concern, different sources of renewable energy are sought, among which fuels produced from lignocellulosic biomass stand out. There are several methods of converting biomass into energy and chemical inputs, among which pyrolysis stands out, which is a process in which organic matter is thermally degraded in a non-oxidizing atmosphere. The cooling of the generated vapors leads to the formation of a liquid, called bio-oil, whose quantity and quality depend on the operating conditions and the type of raw material. Due to its composition rich in oxygenated compounds, bio-oil has undesirable characteristics, such as: low calorific value, high acidity and chemical instability. One way to reduce this oxygen content is through the co-pyrolysis technique, in which polymers act as hydrogen donors, resulting in an increase in the calorific value of the fuel. Thus, this work aimed to carry out the co-pyrolysis of a mixture of eucalyptus and polystyrene residues (PS) and to determine the operational condition in which the highest yield of bio-oil was obtained, evaluating the effects of the final reaction temperature, heating rate and proportion of PS present in the feedstock. The thermal decomposition of the feedstocks was analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) and the bio-oils produced were analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). The experiments that produced the highest amount of liquid product were carried out at the upper level of the pyrolysis temperature (500 °C) and the proportion of PS contained in the sample (75%), obtaining bio-oil yields of 70,75% and 70,26%. The heating rate was not a significant parameter in increasing the liquid product yield. Using design of experiment, it was possible to determine the condition in which the maximum yield of bio-oil is obtained, which was 72,15% using the conditions of 70% PS in the feedstock and pyrolysis temperature of 516,45 °C. The composition of the bio-oil produced with only biomass was mostly oxygenated aromatics, while the addition of PS to the feedstock generated bio-oils composed mostly of alkyl aromatics. Decreasing the amount of oxygenated compounds helps to increase the calorific value and stability of the bio-oil.

Keyword: Co-pyrolysis; Lignocellulosic biomass; Design of Experiment; Eucalyptus; Polystyrene.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. A problemática do consumo de combustíveis fósseis	20
1.2. O potencial energético da biomassa lignocelulósica	23
1.3. Pirólise como método de conversão da biomassa em energia e insumos químicos	26
1.3.2. Adição de plástico à biomassa no processo de pirólise (co-pirólise).....	31
1.3.2.1. Eucalipto.....	36
1.3.2.2. Poliestireno.....	38
2. OBJETIVOS	43
2.1. Objetivo geral	43
2.2. Objetivos específicos	43
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	44
3.1. Preparo das amostras de eucalipto e poliestireno.....	44
3.2. Caracterização da matéria-prima	44
3.2.1. Análise imediata	44
3.2.2. Análise elementar.....	45
3.3. Análise termogravimétrica	46
3.4. Reação de co-pirólise.....	47
3.4.1. Unidade reacional	47
3.4.2. Teste de co-pirólise.....	48
3.5. Planejamento experimental para o processo de co-pirólise	49
3.6. Caracterização do bio-óleo.....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. Caracterização da matéria-prima	52
4.2. Análise termogravimétrica	54
4.3. Reação de co-pirólise.....	62

4.4. Planejamento experimental para o processo de co-pirólise	66
4.5. Caracterização do bio-óleo.....	74
5. CONCLUSÃO.....	80
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
7. MATERIAL SUPLEMENTAR	92
7.1. Tabelas	92
7.2. Script utilizado no MATLAB®	99

1. INTRODUÇÃO

1.1. A problemática do consumo de combustíveis fósseis

O desenvolvimento das civilizações sempre esteve atrelado ao consumo de energia, de modo que o crescimento populacional e a evolução tecnológica exigiram maior demanda por recursos energéticos. A partir da Primeira Revolução Industrial ocorrida no século XVIII, o consumo de energia passou a aumentar exponencialmente, devido ao advento das máquinas térmicas e do uso do carvão mineral como fonte de energia. Como resultado do crescimento econômico gerado duzentos anos após esse marco na história da indústria mundial, constatou-se o aumento de 10 milhões de vezes no consumo energético, enquanto que a população global teve um crescimento de 12 vezes nesse período. ^[1-3]

Atualmente, os combustíveis fósseis suprem a maior parte da demanda energética mundial, sendo o carvão o mais utilizado na produção de eletricidade e calor. Dentre os outros combustíveis amplamente utilizados, o petróleo é o mais importante para atender os meios de transporte, sendo responsável por 93% de toda a energia consumida pelo setor e, por essa razão, a maior parte do petróleo extraído é utilizada na produção de combustíveis líquidos. Entretanto, o consumo desses recursos energéticos não renováveis acarreta a emissão de gases poluentes gerados a partir da sua queima, tal como o CO₂. Esse gás é considerado a principal causa do aquecimento global e, por isso, a diminuição do uso de combustíveis fósseis se tornou um desafio mundial. Visando enfrentar o problema das mudanças climáticas, alguns tratados internacionais foram criados, como o Protocolo de Kyoto, em 1992, e o Acordo de Paris, em 2015, buscando evitar a elevação da temperatura global através da redução das emissões de gases poluentes na atmosfera. ^[4-6]

A demanda por combustíveis em geral aumenta ano após ano, sendo que em 2017 e 2018 os recursos fósseis corresponderam a cerca de 70% da demanda energética total. Em 2018, o consumo de energia global cresceu 2,3% e, como consequência, também houve aumento nas emissões de CO₂, que apresentaram crescimento de 1,7%, cujo principal emissor foi a geração de energia a partir do carvão mineral. Porém, no ano de 2019 houve uma redução de 1,3% da emissão de CO₂ proveniente do uso do carvão em relação ao ano anterior, sendo essa diminuição compensada pelo aumento das emissões advindas de petróleo e gás natural. ^[7, 8]

No entanto, em 2020 ocorreram grandes mudanças nos padrões de consumo

de energia global principalmente devido à pandemia de COVID-19. Embora não houvesse diretamente a intenção de reduzir o consumo de energia e a emissão de gases poluentes, as estratégias para conter a disseminação do vírus apresentaram uma grande relação com esse efeito. A principal medida adotada mundialmente foi o isolamento social, que causou a restrição do deslocamento de pessoas, a paralisação de diversos serviços e durante alguns períodos permitiu o funcionamento somente de serviços considerados essenciais. Estima-se que 54% da população global esteve sob alguma restrição controlada pelos governos ao fim do mês de abril de 2020 e, por essa razão, 50% do consumo de energia foi afetada durante esse período. Estima-se que ao fim de 2020 houve a redução de 5,3% da demanda total de energia. [9]

A pandemia também afetou severamente os mercados de combustíveis fósseis, prejudicando os mercados globais de petróleo mais do que qualquer evento geopolítico ocorrido. Estima-se que em 2020 a demanda de petróleo reduziu 8,5% com relação ao ano anterior, e carvão e gás natural tiveram suas demandas reduzidas em 6,7% e 3,3%, respectivamente. Como consequência, as emissões globais de CO₂ foram reduzidas em 6,6%. Essas perspectivas podem ser observadas na Figura 1. [10, 11]

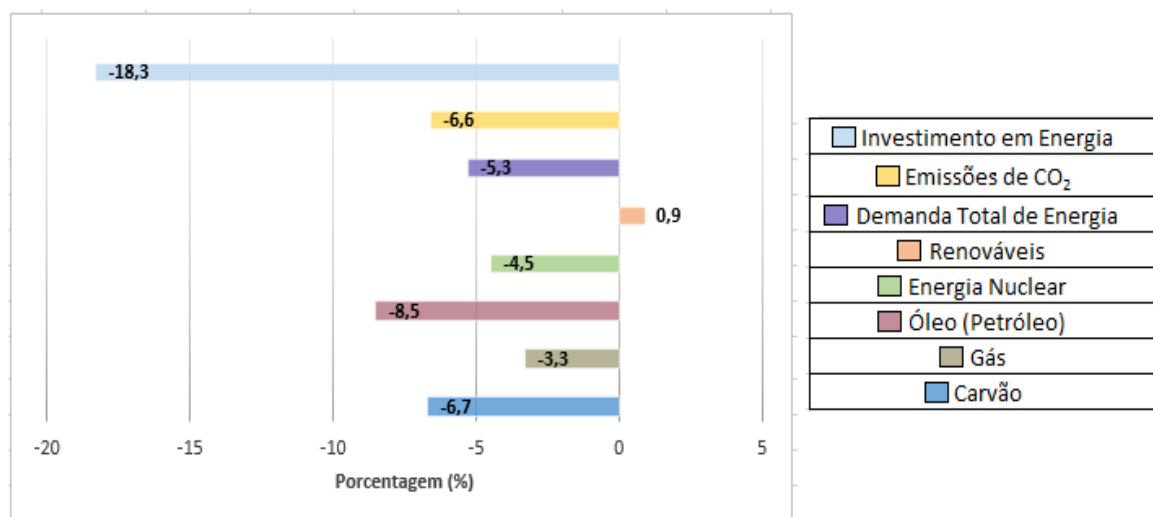


Figura 1 - Principais estimativas de demanda de energia, emissões de CO₂ e indicadores de investimento em energia de 2020 em relação a 2019.

Fonte: adaptado de IEA. Perspectiva de energia mundial em 2020. Agência Internacional de Energia. [11]

Apesar das emissões de CO₂ em 2020 terem atingido um valor mínimo recorde, essa queda foi consequência das medidas adotadas durante a pandemia, não sendo

um resultado de esforços propositais, principalmente ao observar que os investimentos em energia foram reduzidos em 18,3% em relação ao ano anterior. Sendo assim, a tendência é que o crescimento da poluição atmosférica e da demanda de energia retorne aos padrões pré-pandemia, o que já pode ser observado pelas emissões de CO₂ relacionadas à energia em 2021, que se recuperaram e cresceram em 4,8%, sendo o maior aumento anual em mais de uma década. As emissões globais de CO₂ relacionadas à energia no período entre 1990 e 2021 podem ser visualizadas na Figura 2. [11, 12]

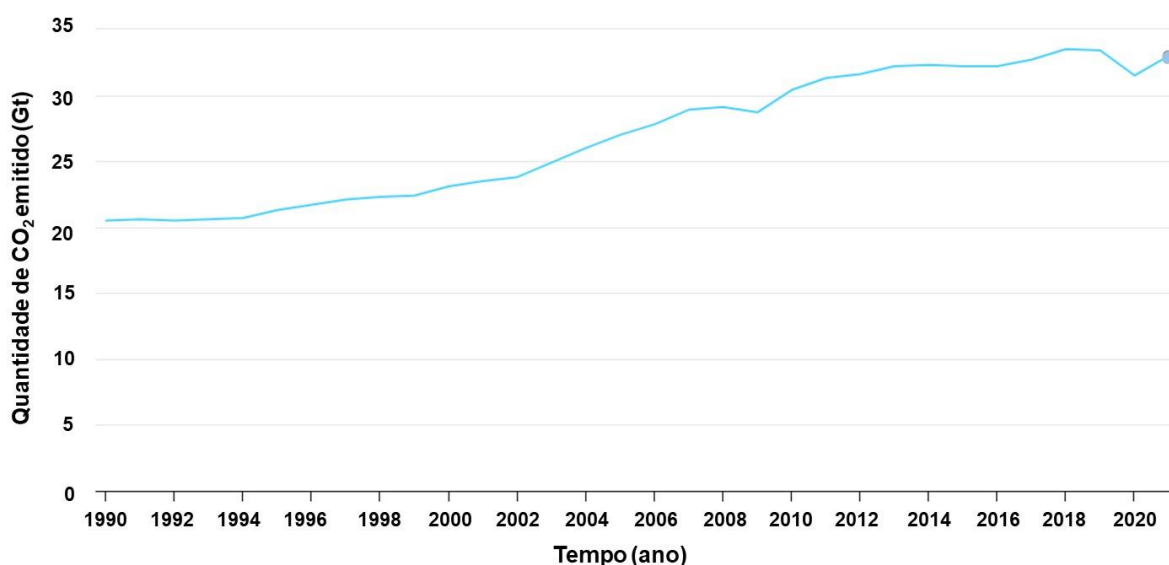


Figura 2 - Emissões globais de CO₂ relacionadas à energia desde 1990 até 2021.

Fonte: adaptado de IEA. Global Energy Review 2021. Agência Internacional de Energia. [12]

Considerando essa problemática, surge o desafio de encontrar alternativas para a substituição dos recursos fósseis por fontes de energia consideradas mais limpas e sustentáveis. Em 2018, houve o aumento de mais de 4% do uso de energias renováveis em relação ao ano anterior, com destaque para a energia proveniente de hidroelétricas e de biocombustíveis. Além disso, é notório que as fontes de energias renováveis foram as únicas que apresentaram crescimento na demanda em 2020, exibindo aumento geral de 0,9%, enquanto a demanda de energia global foi reduzida em 5,3%. No entanto, para atingir a neutralidade de emissão de carbono na atmosfera até 2030, a geração de energia renovável deve permanecer crescendo cerca de 12% anualmente. [7, 8, 11, 13]

Em relação aos biocombustíveis, tem ganhado grande destaque o uso de

biomassa lignocelulósica como matéria-prima, visto que é considerada a única fonte de carbono que apresenta neutralidade na emissão de CO₂. Alguns processos já disponíveis permitem a conversão da biomassa em produtos energéticos e materiais de maior valor agregado, sendo uma opção viável e de grande potencial para substituição do uso de combustíveis fósseis nos setores de aquecimento, transportes, geração de eletricidade e insumos químicos. [5, 17]

1.2. O potencial energético da biomassa lignocelulósica

Define-se como biomassa qualquer matéria de origem vegetal ou animal que seja utilizada como fonte de energia, sendo originada por processos naturais, como por exemplo a fotossíntese e/ou a digestão feita pelo organismo de animais, ou por processos antropogênicos, derivados do processamento da biomassa natural. É denominada biomassa lignocelulósica (ou lignocelulose) a matéria orgânica que é proveniente de fontes vegetais. [15, 16]

Para poder ser utilizada como matéria-prima na geração de energia e insumos químicos, a biomassa escolhida não deve competir com a indústria de alimentos, deve possuir oferta abundante, apresentar baixo custo de produção, não possuir substâncias que possam causar danos à saúde, ser obtida de uma planta que apresente alta taxa de crescimento e que não seja sazonal. Portanto, considerando o destaque do Brasil no que se refere à produção agrícola, a biomassa lignocelulósica revela-se como uma opção viável de matéria-prima no país, visto que são gerados diversos resíduos agroindustriais que possuem grande potencial energético e se enquadram em todas as restrições citadas, tais como o bagaço da cana-de-açúcar, cascas de frutas, resíduos da produção de café, resíduos de madeira, entre outros. [17]

A biomassa lignocelulósica (Figura 3) é constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, além de outras substâncias que são encontradas em menor quantidade, como proteínas, óleos, ácidos graxos, dentre outras. A proporção entre cada tipo de componente varia nas plantas em função de diversos fatores, tais como o tipo de tecido vegetal, a idade da planta, condições de crescimento, dentre outros. [18 - 22]

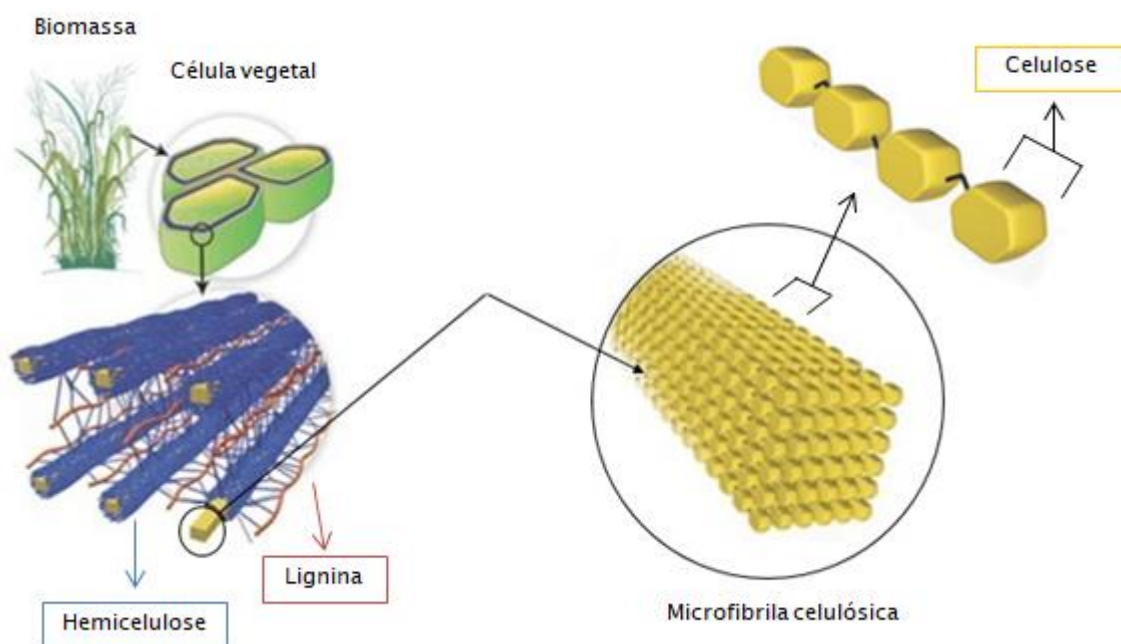


Figura 3 - Representação da biomassa lignocelulósica.

Fonte: Adaptado de SANTOS, F. A. *et al.* Potencial da palha de cana-de açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. [25]

A celulose (Figura 4), que corresponde a cerca de 40 a 60% da biomassa, é um polissacarídeo com elevado grau de polimerização, sendo composto por monômeros de β -glicose unidos pela ligação 1,4- β -glicosídica. As moléculas de celulose interagem entre si por força de van der Waal's e por ligação de hidrogênio, gerando longas cadeias que se agregam em regiões ordenadas, formando estruturas cristalinas, e em regiões não ordenadas, formando estruturas amorfas. Essas cadeias são chamadas de microfibrilas celulolósicas e são estruturas responsáveis por fornecer rigidez e estabilidade à parede celular vegetal. [21, 23]

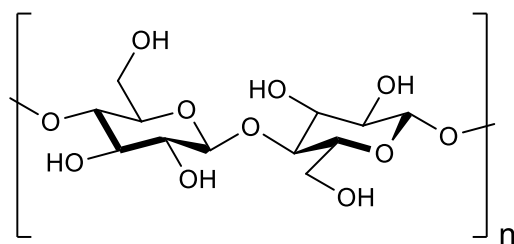


Figura 4 - Estrutura da celulose.

Fonte: A autora.

A hemicelulose (Figura 5), que corresponde de 20 a 40% da biomassa, é um heteropolissacarídeos que apresenta estrutura não cristalina e ramificada, sendo composto por monômeros de açúcares de cinco e seis carbonos, tais como a xilose, a manose, a galactose, dentre outros. A hemicelulose é responsável pela ligação entre a microfibrila celulósica e a lignina através de ligações covalentes, formando uma rede complexa que fornece força estrutural, e é encontrada principalmente nas camadas primária e secundária da parede celular vegetal. [18, 24]

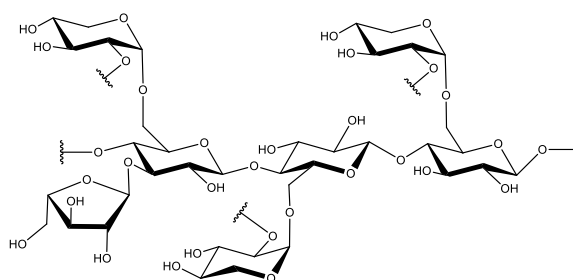


Figura 5 - Estrutura da hemicelulose.

Fonte: A autora.

A lignina é um polímero natural rígido de estrutura não cristalina, tridimensional e altamente ramificado, sendo responsável pela resistência mecânica da parede celular vegetal e pelo transporte de água e nutrientes para o interior da célula. Representa de 10 a 25% da biomassa, e é constituída principalmente por compostos fenólicos, dentre eles os álcoois coniferílico, sinapílico e cumarílico. Devido a sua estrutura, a lignina é altamente estável termicamente. [21]

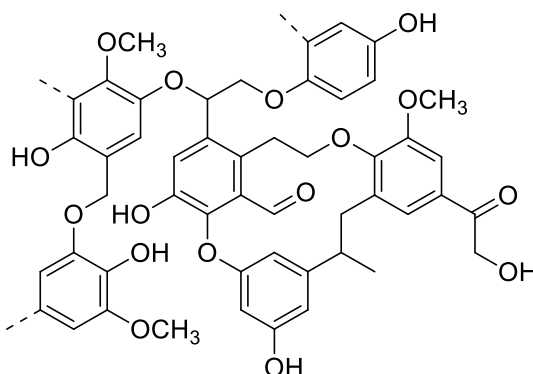


Figura 6 - Estrutura da lignina.

Fonte: A autora.

Estima-se que mundialmente são produzidas 181,5 bilhões de toneladas de

biomassa lignocelulósica por ano, das quais somente 8,2 bilhões de toneladas são utilizadas e, dentre as diversas funções nas quais é destinada, sua utilização como fonte primária na produção de biocombustíveis tem apresentado grande destaque [19, 20].

A transformação da biomassa em combustíveis, energia e produtos químicos ocorre em uma unidade industrial denominada de biorrefinaria, que consiste em uma instalação que integra equipamentos e processos de conversão da biomassa. [19, 20]

As biorrefinarias são classificadas quanto aos tipos de produtos gerados, à biomassa utilizada como matéria-prima, ao tipo de plataforma usada e também quanto ao processo de conversão adotado. Os dois principais tipos de produtos gerados são os energéticos (como o biodiesel, o bioetanol e outros combustíveis) e os materiais (como produtos químicos, ração de animais, açúcares, dentre outros). Em relação à biomassa utilizada, existem as provenientes de culturas alimentares e as obtidas a partir de resíduos agrícolas, florestais ou industriais. Já o tipo de plataforma se refere à tecnologia adotada para o processamento da biomassa, podendo ser uma plataforma termoquímica (processos de conversão: gaseificação, liquefação ou pirólise), bioquímica (processos de conversão: fermentação ou conversão enzimática), química (processos de conversão: hidrólise ácida, transesterificação, etc.) e/ou mecânica (processos de conversão: pressão, fracionamento, etc.). [26-28]

1.3. Pirólise como método de conversão da biomassa em energia e insumos químicos

Dentre os métodos disponíveis de conversão termoquímica da biomassa, a pirólise se destaca devido à produção de combustíveis líquidos em uma única etapa química, podendo ser realizada a pressão atmosférica. Além disso, é um processo mais econômico quando comparado a outros e não requer o pré-processamento da amostra a ser utilizada. Na pirólise, a matéria orgânica é degradada termicamente em uma atmosfera não-oxidante, sendo produzida uma fração sólida e outra gasosa. [29]

A fração gasosa é formada, em partes, por vapores que, quando submetidos a um rápido resfriamento, se condensam e geram um líquido marrom escuro chamado de bio-óleo. Já a parcela de gás que não se condensa, denominada de biogás, é composta por moléculas de baixa massa molar, tais como dióxido de carbono, monóxido de carbono, gás hidrogênio, metano, etano, etileno e propano, sendo a sua

aplicação majoritariamente ligada à geração de energia para o processo. A fração sólida, designada por biocarvão, é formada principalmente por cinzas e carbono, e pode ser utilizada como combustível, matéria-prima para a produção de coque em processos metalúrgicos, matéria-prima para a fabricação de carvão ativado, fertilizante, dentre outras aplicações. [29 - 31]

O bio-óleo é uma mistura complexa constituída de água e centenas de compostos orgânicos oxigenados, podendo ser utilizado como biocombustível, aditivo em outros tipos de combustíveis e fonte de insumos químicos. O bio-óleo é obtido a partir da reação de despolimerização da celulose (Figura 7), da hemicelulose e da lignina (Figura 8) que, por sua vez, é seguida de outros tipos de reações, tais como desidratação, reconstrução, descarbonilação, desmetoxilação, dentre outras. A degradação da celulose gera majoritariamente derivados de furano, açúcares monoméricos e aldeídos e cetonas, enquanto a degradação da lignina gera compostos fenólicos e oxigenados de cadeia aberta. [32]

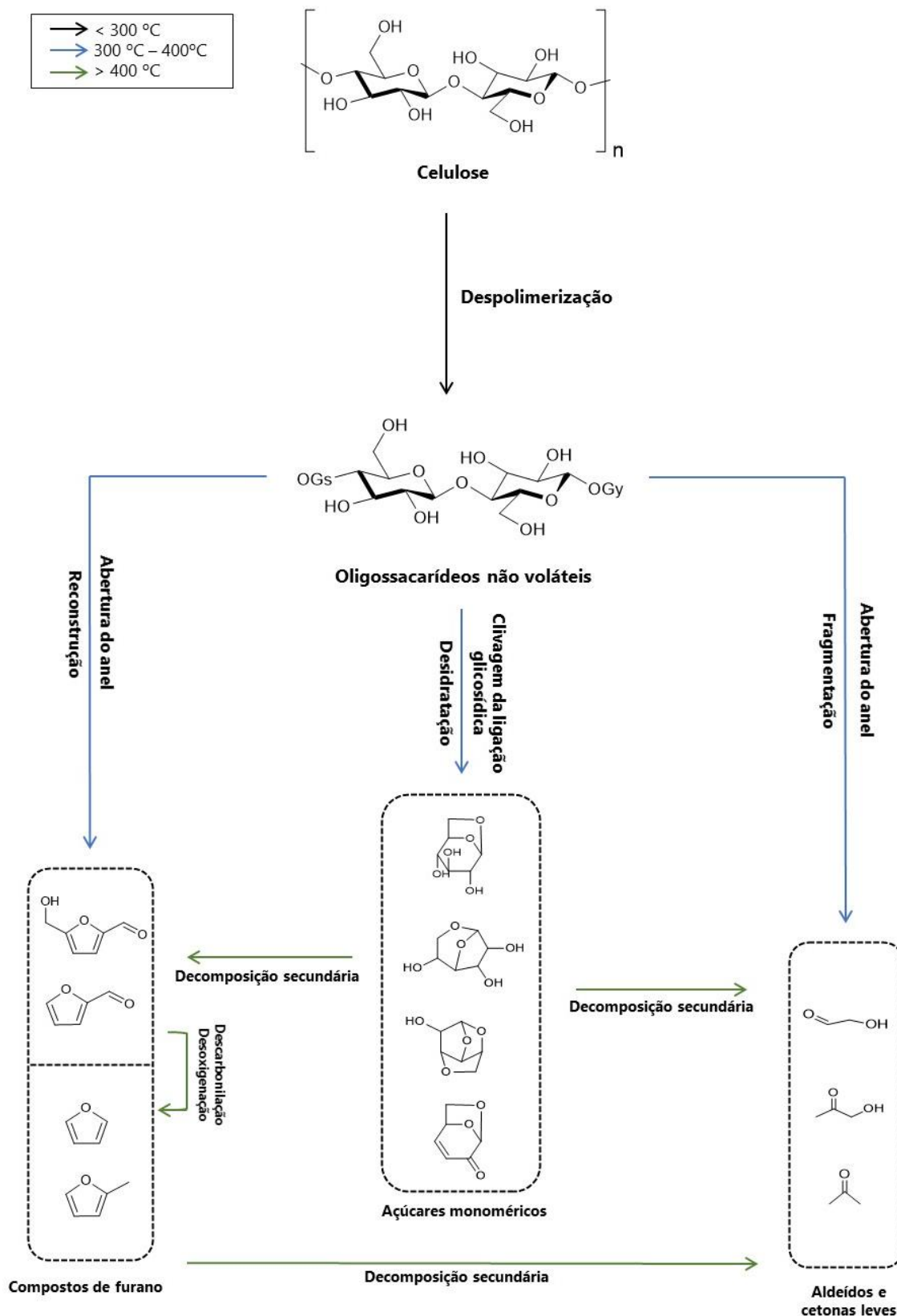


Figura 7 - Esquema das possíveis etapas de reação da pirólise da celulose.

Fonte: Adaptado de CHEN *et al.*, 2019. [33]

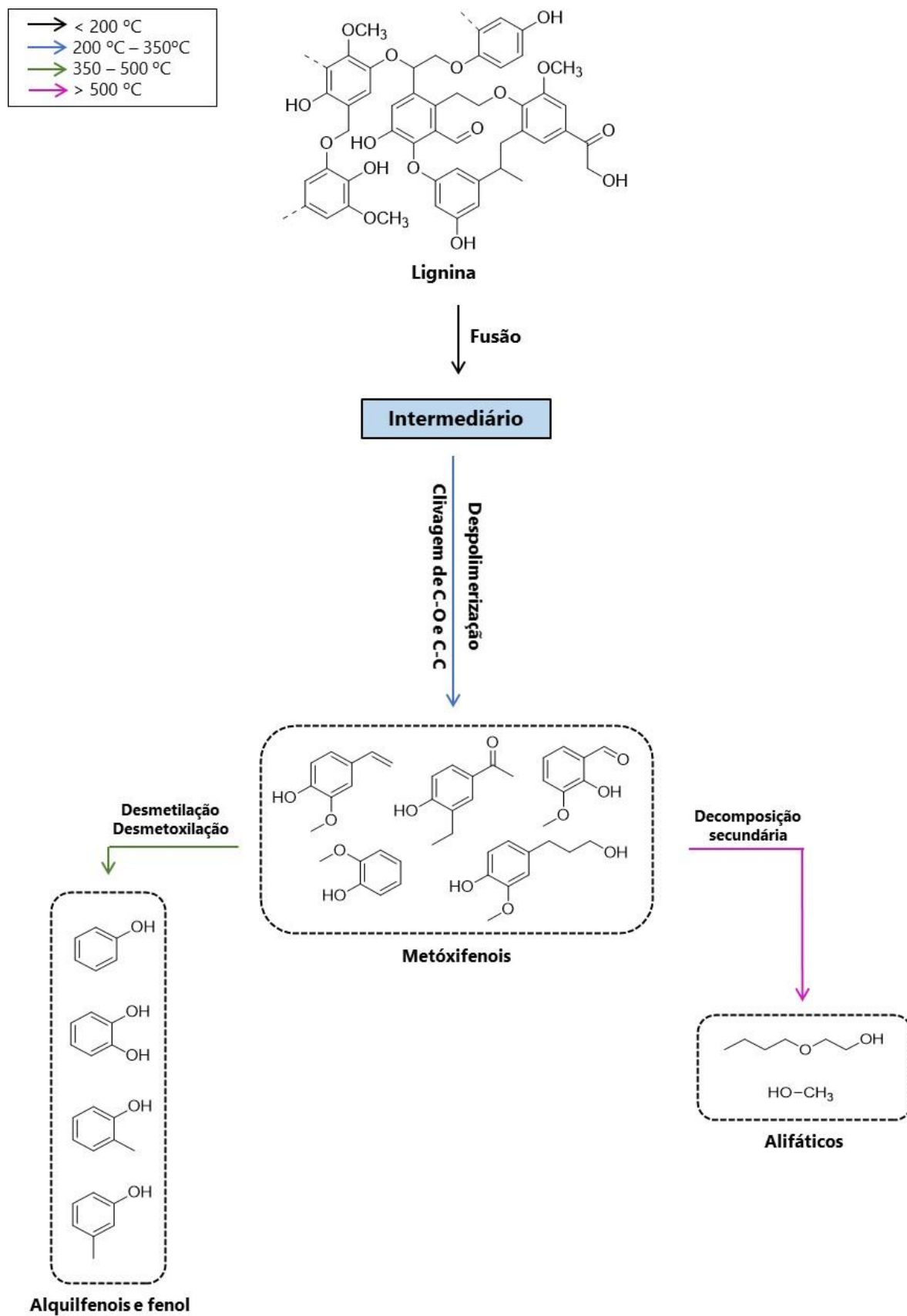


Figura 8 - Esquema das possíveis etapas de reação da pirólise da lignina.

Fonte: Adaptado de CHEN *et al.*, 2019. ^[33]

A composição do bio-óleo varia de acordo com a biomassa e com as condições experimentais utilizadas, e alguns dos principais compostos orgânicos encontrados podem ser vistos na Tabela 1 ^[32].

Tabela 1 - Exemplos de compostos orgânicos encontrados em bio-óleo.

Função orgânica	Compostos encontrados
Ácidos	Fórmico, acético, propanoico, hexanoico, benzoico, glicólico.
Ésteres	Metanoato de metila, propanoato de metila, butanoato de metila, butirolactona, valerolactona.
Álcoois	Metanol, etanol, 2-propen-1-ol, isobutanol.
Cetonas	Acetona, butan-2-ona, pentan-2-ona, ciclopentan-2-ona, pentan-2,3-diona, hexan-2-ona, ciclohexanona.
Aldeídos	Formaldeído, acetaldeído, buten-2-al, pentanal, glioxal.
Fenóis	Fenol, fenóis substituídos por grupos metil.
Alquenos	2-metilpropeno, dimetilciclopenteno, alfa-pineno.
Aromáticos	Benzeno, tolueno, xileno, naftaleno, fenantreno, fluorantreno, criseno.
Compostos nitrogenados	Amônia, metilamina, piridina, metilpiridina.
Furanos	Furano, 2-metil furano, furan-2-ona, furfural, álcool furfurílico.
Guaiacóis	2-metoxifenol, 4-metilguaiacol, etil guaiacol, eugenol.
Siringóis	Metilsiringol, 4-etilsiringol, propilsiringol.
Açúcares	Levoglucosan, glicose, frutose, D-xilose, D-arabionse.

Fonte: adaptado de Li *et al.* ^[32]

A qualidade e o rendimento do bio-óleo, do biocarvão e do biogás gerados dependem do tipo de pirólise empregada, e que, de acordo com os parâmetros temperatura de reação e tempo de residência dos vapores, pode ser classificada em lenta, moderada ou rápida. A pirólise lenta, cuja temperatura é mais baixa, com baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência do vapor, favorece a produção do biocarvão, enquanto que a pirólise rápida, que apresenta temperatura mais elevadas, com alta taxa de aquecimento e menores tempos de residência do vapor, favorece a produção de bio-óleo, como descrito na Tabela 2. ^[29, 30]

Tabela 2 - Rendimentos típicos dos produtos obtidos em diferentes tipos de pirólise.

Tipo de Pirólise	Condições Operacionais		Rendimento (% m/m)		
	Temperatura	Tempo de Residência	Líquido	Sólido	Gás
Lenta	~ 400°C	Horas/Dias	30%	35%	35%
Intermediária	~ 500°C	10 - 30 s	50%	25%	25%
Rápida	~ 500°C	~ 1 s	75%	12%	13%

Fonte: adaptado de BRIDGWATER, A. V. [30]

Além disso, outros parâmetros operacionais também podem influenciar quanti e qualitativamente nos produtos, podendo-se citar: tamanho das partículas, taxa de aquecimento da biomassa, vazão do gás de arraste, tipo de biomassa, teor de cinzas e teor de umidade da biomassa utilizada. [30]

Portanto, considerando as diferenças observadas nos rendimentos dos produtos decorrentes das distintas condições operacionais empregadas durante a pirólise, é importante determinar a condição ótima de operação do processo, cujo rendimento máximo em bio-óleo, produto de maior valor agregado, é obtido. Isso pode ser feito por meio de trabalho computacional estatístico que utiliza dados de um planejamento experimental, cuja principal finalidade é obter o máximo de informação substancial com o mínimo de esforço experimental. [34]

1.3.2. Adição de plástico à biomassa no processo de pirólise (co-pirólise)

Conforme mencionado, o bio-óleo é constituído de água e uma variedade de compostos orgânicos oxigenados derivados da decomposição térmica da celulose, da hemicelulose e da lignina, dentre os quais pode-se elencar: ácidos carboxílicos, álcoois, ésteres, cetonas, aldeídos, furanos, açúcares, fenóis, guaiacóis e seringóis. Devido à sua composição rica em oxigenados, o bio-óleo apresenta algumas características indesejáveis se comparado ao óleo cru (Tabela 3), tais como baixo poder calorífico, acidez, maior massa específica, maior corrosividade e instabilidade química. Dessa forma, faz-se necessário o seu beneficiamento para que possa ser empregado como combustível líquido. [35, 36]

Tabela 3 - Comparação das características do bio-óleo e do óleo cru.

	Bio-óleo	Óleo cru
Água (% m/m)	15 – 30	0,1
pH	2,8 – 3,8	–
ρ (kg/L)	1,05 – 1,25	0,86
$\mu_{50^{\circ}\text{C}}$ (cP)	40 – 100	180
Poder calorífico (MJ/kg)	16 – 19	44
C (% m/m)	55 – 65	83 – 86
O (% m/m)	28 – 40	< 1
H (% m/m)	5 – 7	11 – 14
S (% m/m)	< 0,05	< 4
N (% m/m)	< 0,4	< 1
Cinzas (% m/m)	< 0,2	0,1

Fonte: adaptado de MORTENSEN, P. M. *et al.* [37]

Neste sentido, a co-pirólise, ou co-processamento, de biomassa lignocelulósica e plásticos é uma metodologia que tem demonstrado como resultado uma melhora na qualidade e no rendimento do bio-óleo mesmo sem o uso de catalisadores e se destaca pela praticidade operacional e baixo custo. A partir dessa técnica é possível produzir bio-óleo utilizando temperaturas por volta de 500°C e baixo tempo de residência de vapores (cerca de 1 segundo), obtendo resultados melhores do que os da pirólise realizada somente com biomassa. Além disso, a co-pirólise causa menos efeitos adversos ao sistema, é mais simples do que outras técnicas tradicionalmente usadas para melhorar a qualidade dos óleos durante a pirólise e demonstrou ser uma opção promissora para futuras aplicações industriais. A Tabela 4 apresenta um resumo de alguns estudos sobre co-pirólise de acordo com a revisão da literatura feita por Uzoejinwa e colaboradores, que permite observar que a adição de plásticos à biomassa nos diferentes sistemas reacionais aumentou o rendimento e o poder calorífico dos bio-óleos produzidos. [36, 38, 39]

Tabela 4 - Resumo dos resultados da co-pirólise de biomassa com plásticos (na proporção de mistura 1:1).

Biomassa	Tipo de plástico	Dispositivos e condições de pirólise	Rendimento do produto líquido (% m/m)		Poder calorífico (MJ/kg)	
			Somente biomassa	Mistura biomassa e plástico	Somente biomassa	Mistura biomassa e plástico
Casca de palmeira	PS	Reator tubular de aço inoxidável, 500°C, 45 min, N ₂ a 2L/min	46,13	61,63	15,50	38,01
Resíduo de pinheiro	Resíduos plásticos	Autoclave de aço inoxidável com forno, 400°C, 30 min, 1,0 Mpa	32,00	53,00	20,00	45,00
Sementes de karanja	PS	Reator de aço inoxidável, 550°C, 1,0 Mpa	32,90	60,11	37,65	42,18
Sementes de niger	PS	Reator de aço inoxidável, 550°C, 1,0 Mpa	33,39	61,31	32,15	41,42
Palha de algodão	PP	Reator de leito fixo, 380°C – 480°C	20,00	35,80	15,50	46,90
Pinha	PEBD	Reator de vidro sob pressão atmosférica, 500°C, 10°C/ min	47,50	63,90	NR	46,33
Pinha	PP	Reator de vidro sob pressão atmosférica, 500°C, 10°C/ min.	47,50	64,10	NR	45,58

Tabela 4 (continuação) – Resumo dos resultados da co-pirólise de biomassa com plásticos (na proporção de mistura 1:1).

Biomassa	Tipo de plástico	Dispositivos e condições de pirólise	Rendimento do produto líquido (% m/m)		Poder calorífico (MJ/kg)	
			Somente biomassa	Mistura biomassa e plástico	Somente biomassa	Mistura biomassa e plástico
Pinha	PS	Reator de vidro sob pressão atmosférica, 500°C, 10°C/ min	47,50	69,70	NR	46,43
Lascas de madeira	PP (bloco)	Reator de leito fixo, 500°C	39,30	63,10	19,90	45,00
Talo de girassol	PEBD	Reator tubular suspenso, 600°C, 10 min, 100 cm ³ / min de fluxo de argônio	29,94	57,17	NR	NR
Madeira de cedro	PEBD	Reator tubular suspenso, 600°C, 10 min, 100 cm ³ / min de fluxo de argônio	38,83	64,08	NR	NR
Haste de Fallopia Japonica	PEBD	Reator tubular suspenso, 600°C, 10 min, 100 cm ³ / min de fluxo de argônio	30,43	58,96	NR	NR
Celulose	PS	Reator vertical de Pirex, fluxo de argônio de 5 dm ³ /h, 500°C, 5°C/min	45,50	58,80	NR	NR

Tabela 4 (continuação) – Resumo dos resultados da co-pirólise de biomassa com plásticos (na proporção de mistura 1:1).

Biomassa	Tipo de plástico	Dispositivos e condições de pirólise	Rendimento do produto líquido (% m/m)		Poder calorífico (MJ/kg)	
			Somente biomassa	Mistura biomassa e plástico	Somente biomassa	Mistura biomassa e plástico
Casca de batata	PEAD	Retorta de aço inoxidável, 500°C, 400 cm ³ /min; 30 min	23,00	39,00	32,00	45,61
Serragem de pinho	PS	Reator vertical de Pirex, 450°C, 5°C/min	46,00	67,00	NR	NR

PEAD: polietileno de alta densidade; PEBD: polietileno de baixa densidade; PP: polipropileno; PS: poliestireno; NR: não reportado.

Fonte: adaptado de UZOEJINWA, B. B. *et al.* [36]

Plásticos geralmente são polímeros sintéticos derivados de produtos advindos do petróleo, que possuem alto teor de carbono e hidrogênio e baixo teor (ou ausência) de oxigênio. Sendo assim, na co-pirólise, o plástico atua como doador de hidrogênio para a biomassa, o que eleva a razão hidrogênio/carbono do produto final e, conseqüentemente, aumenta seu poder calorífico. Observa-se, portanto, que a adição de plástico à biomassa também altera as condições operacionais do processo, a cinética e mecanismo de reação e, conseqüentemente, o rendimento do bio-óleo gerado. [36, 40, 41]

A interação entre as duas matérias-primas em questão resulta em uma ação cooperativa capaz de gerar um efeito total maior do que a soma dos efeitos de cada um dos materiais aplicados isoladamente, o que é chamado de efeito sinérgico. O efeito sinérgico é considerado por muitos pesquisadores como o principal responsável pela melhora do rendimento e da qualidade do bio-óleo produzido durante a co-pirólise. Diversos fatores devem ser avaliados para atingir o melhor efeito sinérgico, como por exemplo, a composição do polímero e da biomassa utilizados, a proporção de cada material na mistura, a extensão do contato entre os materiais, a temperatura

de pirólise, a taxa de aquecimento e o tempo de reação. [42]

Além de auxiliar na produção de um bio-óleo de melhor qualidade, o uso de resíduos plásticos é vantajoso visto que grande parte dos plásticos utilizados atualmente não é biodegradável. Dentre esses tipos de polímeros, os mais consumidos no mundo são os associados ao setor de embalagens, que geralmente são descartados após um único uso e, portanto, tornam-se um grande problema ambiental. No que se refere ao descarte, o Brasil é o 4º país que mais gera resíduos plásticos no mundo, produzindo mais de 11 milhões de toneladas por ano, dos quais somente 1% é reciclado. Também é interessante considerar que, por serem gerados a partir de combustíveis fósseis, os plásticos são produtos de alto valor químico e alta densidade energética e que, através da co-pirólise, esses resíduos deixam de ser desperdiçados, passando a ser reaproveitados. [43, 44]

Existem diversos tipos de biomassas lignocelulósicas e de plásticos que podem ser utilizados nesse processo por apresentarem grande disponibilidade no meio ambiente e possuírem características físicas e químicas adequadas para a obtenção de bio-óleo. Dentre essas opções, destacam-se resíduos de eucalipto e o poliestireno.

1.3.2.1. Eucalipto

É conhecido como silvicultura o cultivo de florestas cujo objetivo é a produção de madeiras para atender o mercado, sendo os principais focos as espécies florestais não tradicionais, como por exemplo a seringueira, a palmácea, o pinus e o eucalipto. Amplamente utilizado para produção de lenha, carvão vegetal, celulose, papel, dentre várias outras finalidades comerciais, o eucalipto é muito importante para a economia brasileira, havendo 5,5 milhões de hectares destinados à produção dessa árvore no país. [45, 46]

Segundo o Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural (Incaper), a silvicultura encontra-se em expansão no Espírito Santo devido ao mercado de celulose, serraria e de produtos florestais não madeireiros como, por exemplo, a borracha. O estado se destaca por apresentar características vantajosas para o desenvolvimento de atividade florestal, como sua distribuição fundiária, localização estratégica, suas condições edafoclimáticas e sua infraestrutura, de modo que atualmente o setor florestal é o maior grupo exportador capixaba em termos de valor exportado. [45, 46]

As indústrias que utilizam o eucalipto como matéria-prima possuem uma grande quantidade de resíduos de madeira que não é aproveitada, tornando-se um material que apresenta potencial para a produção de energia. A composição da biomassa da madeira do eucalipto varia de acordo com a espécie utilizada e com a idade da planta, sendo que o teor de lignina varia em valores entre 20% e 30%, enquanto que o teor de celulose e hemicelulose se aproximam de 40% e 30%, respectivamente. Quanto ao seu poder calorífico, há descrito na literatura estudos cujo valor obtido foi de 19,16 MJ/kg para plantas de 42 meses. [47, 48]

O eucalipto possui características que evidenciam o potencial desse tipo de biomassa para a produção de bio-óleo, como sua alta produtividade em rotações curtas, ser uma madeira de densidade relativamente alta e baixo teor de umidade. Existem pesquisas que demonstram que o óleo produzido a partir da co-pirólise de biomassas lenhosas com plásticos apresenta maior rendimento e poder calorífico do que o produzido a partir da pirólise utilizando somente a biomassa. [49]

Singh *et al.* (2020) investigou a co-pirólise de biomassa de eucalipto com poliacrilato de sódio com o objetivo determinar as condições experimentais nas quais ocorrem a maximização do rendimento e a minimização do teor de água do bio-óleo produzido. Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo e os fatores analisados foram a razão mássica plástico/biomassa, a temperatura final de pirólise, a taxa de aquecimento e o tempo de residência. A condição experimental na qual se obteve o melhor resultado foi com temperatura final de 550 °C, taxa de aquecimento de 60 °C/min, razão mássica plástico/biomassa de 0,54 e tempo de residência de 0,01 min, com rendimento de bio-óleo de 38,31%. Através de análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) foi possível constatar que a co-pirólise diminuiu a quantidade de compostos oxigenados presentes no bio-óleo. [50]

Samal *et al.* (2021) realizou a co-pirólise da biomassa de eucalipto com resíduos de polietileno de baixa densidade variando a temperatura final de pirólise (300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C), a razão mássica biomassa/plástico (2:1 e 3:1) e o tempo de residência (90, 120 e 150 min) com o objetivo de maximizar o rendimento de biocarvão produzido. Porém, os resultados demonstraram que o efeito sinérgico existente entre as matérias-primas aumentou o rendimento de bio-óleo, reduzindo o rendimento de biocarvão. [51]

1.3.2.2. Poliestireno

O poliestireno (PS) (Figura 9) é gerado a partir da polimerização do estireno, também conhecido como vinil benzeno, e é identificado como um polímero termoplástico, ou seja, funde-se a uma dada temperatura, o que permite a sua moldagem. Quanto ao mecanismo de polimerização, o PS é classificado como um polímero de adição, em que a incorporação dos monômeros ocorre sem a perda de compostos de baixa massa molecular. [52]

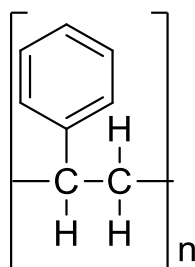


Figura 9 - Estrutura do poliestireno.

Fonte: A autora.

Produzido em 1839, o PS é comercializado na forma de: cristal, poliestireno expandido (EPS) ou poliestireno de alto impacto (HIPS). O PS em cristal é transparente, possui alto brilho e é facilmente pigmentado, sendo amplamente utilizado em embalagens e copos descartáveis. O EPS, conhecido como isopor, apresenta o aspecto de uma espuma rígida, é formado a partir da expansão do PS durante a polimerização, sendo bastante empregado em isolamento elétrico e térmico. O HIPS é o PS modificado com elastômeros de polibutadieno, gerando uma resina de duas fases e é utilizado na fabricação de computadores e eletrodomésticos. [53, 54]

Com relação à produção e consumo de plásticos, o setor de embalagens é o que apresenta a maior demanda e, conseqüentemente, o PS é um dos principais resíduos plásticos. Em 2017, o consumo de PS mundialmente representou 7,6% do total consumido, sendo 2,3% referentes a embalagens. [55]

Considerando o grande volume de resíduos plásticos gerado, busca-se alternativas para minimizar os impactos ambientais, sendo a reciclagem química (ou terciária) uma opção que tem sido bastante explorada. Dentre as técnicas existentes para esse tipo de reciclagem, a mais comum para polímeros de adição é a pirólise, visto que o poder calorífico dos plásticos é alto, sendo 41,9 MJ/kg para o PS. Sendo

assim, o PS torna-se uma opção viável e abundante para estudos de co-pirólise com biomassa lignocelulósica. [54]

Na literatura existem diversos trabalhos que investigaram a co-pirólise de diferentes tipos de biomassa com poliestireno, evidenciando que a interação do plástico com a biomassa melhorou a qualidade e o rendimento de bio-óleo. Destaca-se que o aumento da proporção do PS proporciona a formação de hidrocarbonetos por meio da doação de hidrogênio seguida de fragmentações e reações de Diels-Alder, representadas na Figura 10. [56 - 59]

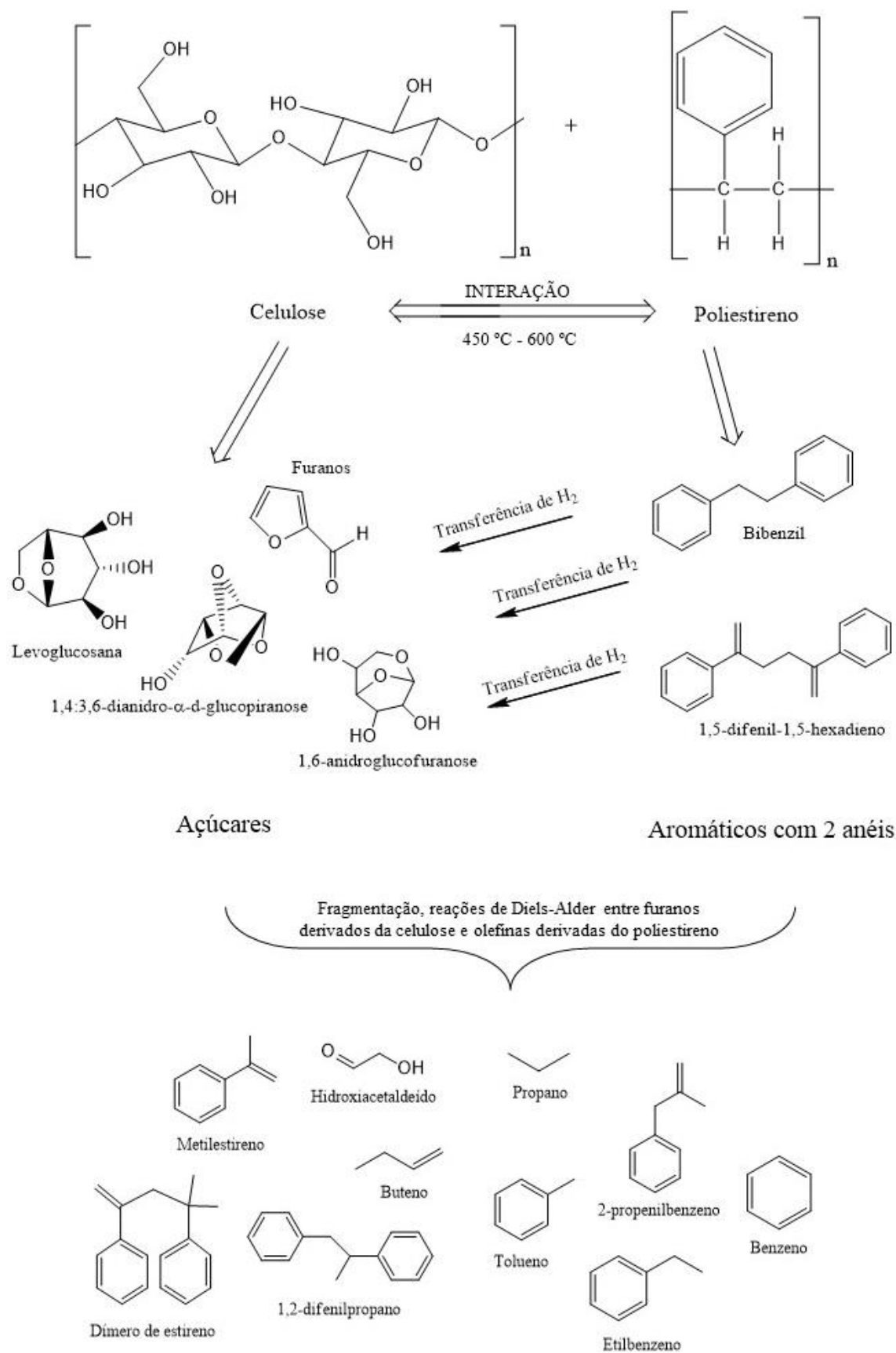


Figura 10 - Compostos formados a partir da interação entre celulose e poliestireno.

Fonte: Adaptado de ANSARI *et al.*, 2021. [59]

Stancin *et al.* (2021) realizaram a co-pirólise de biomassa de serragem de paia, carvalho e abeto com resíduos de PS para investigar a influência do plástico nas propriedades e no rendimento do bio-óleo produzido. Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com temperatura final de 600 °C e utilizando as misturas de biomassa e plástico nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1. A partir da análise termogravimétrica, os autores puderam constatar o efeito sinérgico existente na reação das misturas quando comparadas com as matérias-primas individualmente. Os resultados demonstraram que, a partir da pirólise da biomassa pura, o biogás foi o produto que apresentou maior rendimento (48,10%), seguido do bio-óleo (31,39% de rendimento). Já na co-pirólise, o maior rendimento de bio-óleo foi obtido da mistura contendo 75% de PS (83,86%), enquanto o menor rendimento foi proveniente da mistura com 25% de PS (62,32%). Através de CG-EM foi observado que nos bio-óleos produzidos a partir da co-pirólise houve a redução da quantidade de compostos oxigenados detectados quando comparado ao bio-óleo produzido de biomassa pura, de modo que os compostos majoritários foram hidrocarbonetos (estireno, 1,3,5-trifenilciclohexano e etilbenzeno) [60].

Van Nguyen *et al.* (2021) realizaram a co-pirólise de grãos de café com PS em reator de leito fluidizado borbulhante com objetivo de analisar os efeitos da adição do plástico na composição química e no rendimento do bio-óleo produzido. Os experimentos foram feitos com temperatura final de pirólise de 500 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min e utilizando as misturas de biomassa e plástico nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1. Os resultados obtidos mostraram que o rendimento de bio-óleo da pirólise da biomassa pura foi de 41,35%. Já na co-pirólise, os rendimentos de bio-óleo foram de 53,3% (mistura com 25% de PS), aproximadamente 60% (mistura com 50% de PS) e aproximadamente 67% (mistura com 75% de PS). Através da técnica de CG-EM, observou-se que houve a redução da quantidade de compostos oxigenados encontrados no bio-óleo produzido, sendo o estireno o composto majoritário. Além disso, foi possível constatar que a taxa de desoxigenação foi de 82%, o que consequentemente aumentou o poder calorífico do bio-óleo. [56]

Abbas- Abadi *et al.* (2021) realizaram a co-pirólise de partículas de madeira de carvalho com PS, polietileno (PE) e polipropileno (PP) com o objetivo de investigar os mecanismos de degradação desses materiais na produção de bio-óleo. Os

experimentos foram realizados em reator de leito fixo com diferentes proporções (0, 25, 50, 75 e 100%) com taxa de aquecimento de 30 °C/min. Os resultados indicaram que os compostos oxigenados presentes no bio-óleo foram reduzidos e a quantidade de hidrocarbonetos foi aumentada a partir do acréscimo do plástico na reação. Além disso, o PS foi o plástico que proporcionou o maior rendimento de bio-óleo dentre os polímeros utilizados (60% de rendimento na co-pirólise com 50% de PS). [61]

Pesquisas como as descritas exemplificam a importância da co-pirólise para a produção de bio-óleo de melhor qualidade, reforçando a possibilidade de desenvolver alternativas para a futura substituição de combustíveis fósseis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral produzir bio-óleo a partir da co-pirólise da mistura de madeira de eucalipto e poliestireno, verificando a diminuição de compostos oxigenados com relação ao bio-óleo produzido a partir da biomassa pura, e determinar a condição reacional na qual se obtém o maior rendimento do produto líquido a partir de um planejamento experimental.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar o eucalipto e o poliestireno por meio de análise termogravimétrica e análise elementar;
- Determinar a condição reacional em que se obtém o maior rendimento de bio-óleo por meio de um planejamento experimental, avaliando os efeitos das variáveis: temperatura final de reação, taxa de aquecimento e proporção de poliestireno presente na matéria-prima;
- Produzir e determinar a composição do bio-óleo a partir da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), avaliando se houve a diminuição da quantidade de compostos oxigenados com relação ao bio-óleo produzido a partir da biomassa pura.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparo das amostras de eucalipto e poliestireno

O resíduo de madeira de eucalipto (doador pela empresa Suzano S.A) e os copos descartáveis de poliestireno tiveram suas granulometrias ajustadas separadamente em um moinho de facas (modelo SM 300, Retsch) equipado com uma peneira de 1 mm de abertura. Assim sendo, a biomassa e o plástico empregados nos testes de co-pirólise apresentaram tamanho de partícula igual ou menor do que 1 mm.

3.2. Caracterização da matéria-prima

3.2.1. Análise imediata

A termogravimetria foi utilizada para realizar a análise imediata do eucalipto e do poliestireno, ou seja, para determinar os teores de umidade, de materiais voláteis, de carbono fixo e de cinzas, de acordo com a metodologia utilizada por Karatepe e Kuçukbayrak ^[64]. Os materiais voláteis e o carbono fixo constituem a fração orgânica da biomassa e são substâncias que sofrem combustão, enquanto a umidade e o teor de cinzas são determinados a partir da quantidade de água e de minerais presentes na fração inorgânica, sendo substâncias inertes ^[62].

O ensaio foi realizado utilizando o equipamento Shimadzu Simultaneous TGA/DTA Analyzer DTG-60H. A amostra foi depositada em um cadinho de alumina que foi aquecido da temperatura ambiente até 110 °C sob corrente de N₂ (50 mL/min), permanecendo na temperatura final por 30 minutos. Desse modo, a perda de massa da amostra representa a quantidade de umidade removida. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 950 °C e mantida por 7 minutos, garantindo que a massa se tornasse constante, permitindo o cálculo do teor de materiais voláteis da amostra. Posteriormente, a temperatura foi reduzida até 750 °C e o gás foi trocado para ar comprimido com o objetivo de oxidar a matéria orgânica remanescente, possibilitando o cálculo do teor de carbono fixo pela perda de massa. Por fim, o sistema foi fechado, restando apenas as cinzas ^[64]. Um exemplo do tipo de curva termogravimétrica gerada a partir dessa análise está representado na Figura 11.

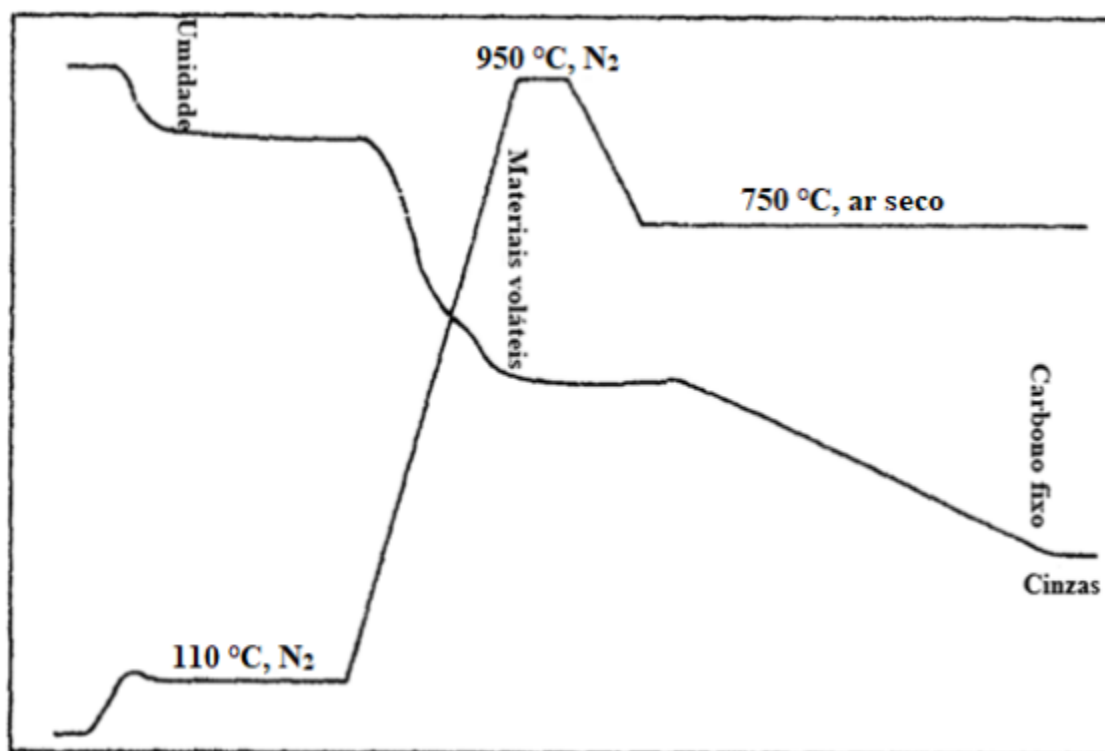


Figura 11 - Curva termogravimétrica gerada a partir de análise imediata.

Fonte: Adaptado de Karatepe e Kuçukbayrak ^[62].

3.2.2. Análise elementar

A análise elementar foi realizada em um equipamento CHNS Flash Smart Elementary Analyser (Thermo Scientific, Waltham, Estados Unidos) com composição de gás de O₂/He (5:95 %m/m) utilizando o 2,5-bis(5-tert-butil-2-benzo-oxazol-2-il)tiofeno (BBOT) como padrão de calibração. O teor de oxigênio (O*) foi calculado a partir da Equação 1, onde C, H, N e S correspondem ao teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, respectivamente.

$$O^* = 100\% - (C + H + N + S) \quad (\text{Equação 1})$$

A partir do resultado da análise elementar, calcula-se o poder calorífico superior (PCS), conforme a Equação 2 ^[63].

$$\begin{aligned} \text{PCS (MJkg}^{-1}\text{)} \\ = 0,3491 C + 1,1783 H + 0,1005 S - 0,1034 O - 0,0151 N \\ - 0,0211 A \end{aligned} \quad (\text{Equação 2})$$

onde A corresponde ao teor de cinzas.

As razões H/C e O/C são calculadas utilizando as frações molares desses elementos, conforme as Equações 3 e 4.

$$H/C = \frac{\frac{H}{M_H}}{\frac{C}{M_C}} \quad (\text{Equação 3})$$

$$O/C = \frac{\frac{O}{M_O}}{\frac{C}{M_C}} \quad (\text{Equação 4})$$

onde C, H e O correspondem, respectivamente, ao teor de carbono, hidrogênio e oxigênio e M_C , M_H e M_O correspondem, respectivamente, às massas molares de carbono, hidrogênio e oxigênio.

3.3. Análise termogravimétrica

Para fazer a determinação das temperaturas de pirólise, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) para as amostras de biomassa de eucalipto e poliestireno, uma vez que, segundo a literatura, a degradação térmica das misturas de biomassa e plástico ocorre em uma faixa de temperatura entre a das matérias-primas puras. Os ensaios foram realizados utilizando o equipamento modelo Shimadzu Simultaneous TGA/DTA Analyzer DTG-60H.

As amostras foram depositadas em um cadinho de alumina que foi aquecido da temperatura ambiente até 900 °C sob atmosfera inerte (fluxo de N₂ de 50 mL/min) nas taxas de aquecimento de 5 °C/min e de 20 °C/min.

Além disso, a termogravimetria foi empregada para avaliar o efeito sinérgico entre a biomassa e o PS na co-pirólise, utilizou-se a mesma metodologia adotada por Alam e colaboradores (2020), comparando os resultados de perda de massa obtidos experimentalmente (W_{exp}) com valores calculados da perda de massa considerando que não há interação entre as matérias-primas (W_{cal}). Os valores de W_{cal} foram calculados para as taxas de aquecimento de 5 °C/min e de 20 °C/min conforme a Equação 5 [64].

$$W_{cal} = X_B W_B + X_{PS} W_{PS} \quad (\text{Equação 5})$$

onde:

X_B = proporção de biomassa presente na matéria-prima

X_{PS} = proporção de PS presente na matéria-prima

W_B = perda de massa de biomassa pura (%)

W_{PS} = perda de massa de PS puro (%)

A partir do resultado de W_{cal} , calcula-se a variação entre o valor teórico e o valor obtido experimentalmente (ΔW), conforme a Equação 6.

$$\Delta W = W_{exp} - W_{cal} \quad (\text{Equação 6})$$

3.4. Reação de co-pirólise

3.4.1. Unidade reacional

A reação de co-pirólise do eucalipto com poliestireno foi realizada em uma unidade reacional como a representada na Figura 12.

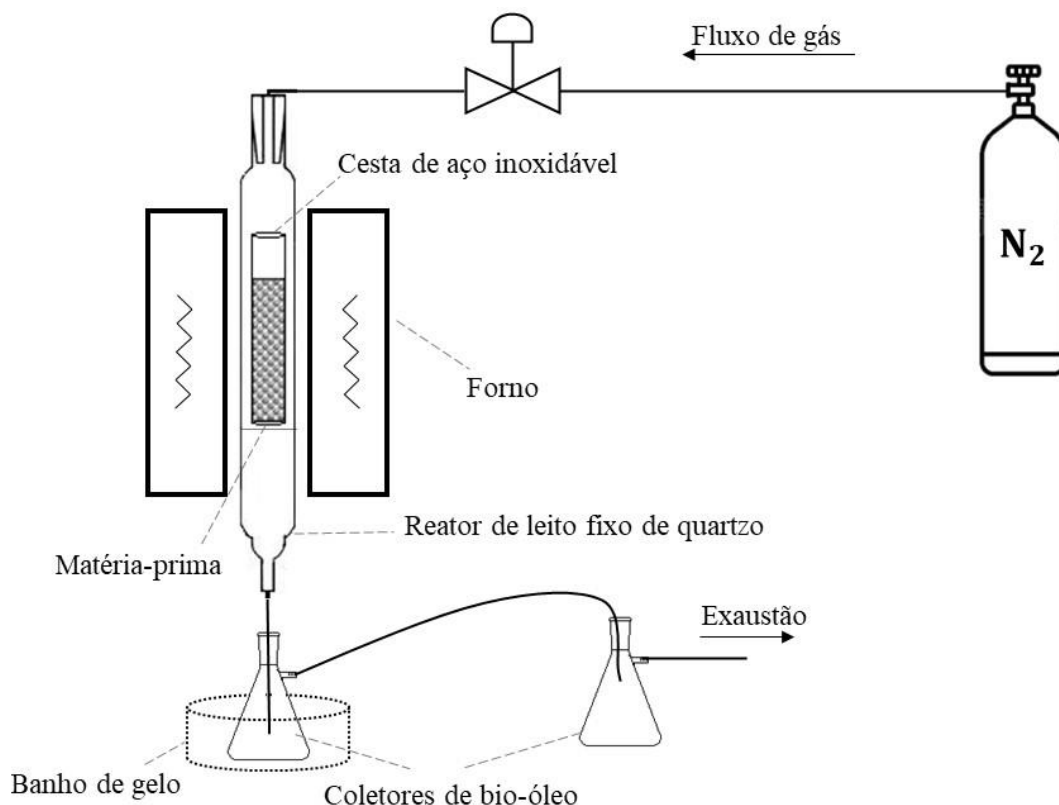


Figura 12 - Diagrama esquemático da unidade de pirólise.

Fonte: A autora.

O sistema é constituído por um reator tubular de quartzo, cujas dimensões são de 2,5 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento. A matéria-prima foi inserida em uma cesta de aço inoxidável de dimensões de aproximadamente 2,0 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento, mantendo um espaço vazio entre o reator e a cesta, impedindo que o fluxo de gás fosse interrompido. A cesta foi posicionada dentro do reator sobre um leito formado por lã de fibra cerâmica e uma tela de aço inoxidável. Dois kitassatos foram conectados em série na saída do reator e imergidos em um banho de gelo, permitindo a coleta do óleo condensado. O gás proveniente do cilindro de N_2 foi conduzido ao reator tubular e a vazão de 100 mL/min foi controlada por uma válvula micrométrica antes de ser direcionado ao sistema. A entrada do reator foi fechada com uma rolha de silicone.

3.4.2. Teste de co-pirólise

Inicialmente, o reator foi carregado com 10 g da matéria-prima. Após o seu

fechamento, o sistema foi purgado por 20 minutos com N₂ puro com a finalidade de promover a inertização da atmosfera reacional. Em seguida, o reator foi aquecido da temperatura ambiente até a temperatura final de reação, obedecendo a programação de temperatura representada na Figura 13.

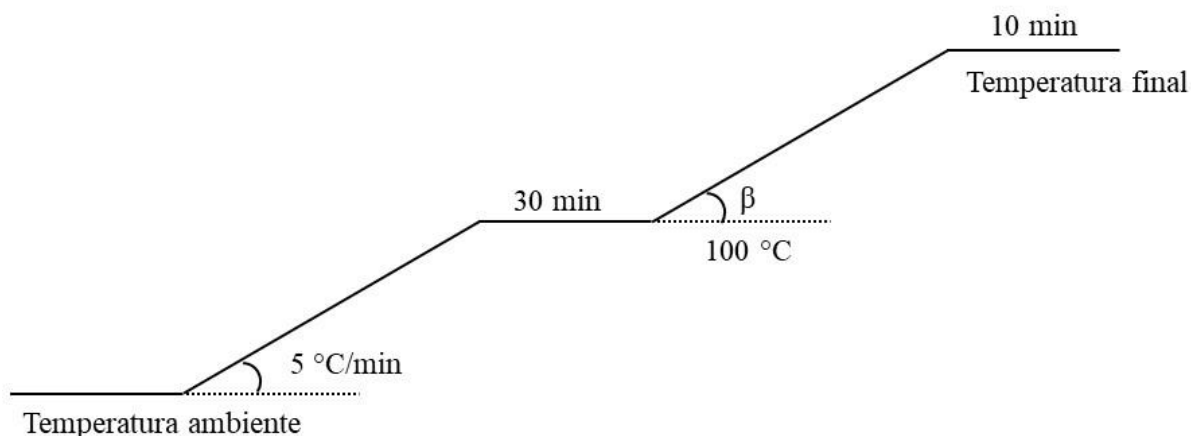


Figura 13 - Programação de temperatura empregada no processo de co-pirólise.

Legenda: β: taxa de aquecimento em °C/min.

Fonte: A autora.

Ao final da reação, o reator foi resfriado gradativamente até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, o bio-óleo coletado foi pesado ao ser transferido para uma proveta e teve seu volume verificado, sendo em seguida armazenado em refrigerador. O rendimento (R) de bio-óleo foi calculado conforme a Equação 7.

$$R_b = \left(\frac{M_b}{M_{mp}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 7})$$

onde:

R_b = rendimento de bio-óleo (%)

M_b = massa de bio-óleo (g)

M_{mp} = massa de matéria-prima (g)

3.5. Planejamento experimental para o processo de co-pirólise

A determinação das condições operacionais que proporcionam a maximização do rendimento de bio-óleo foi realizada por meio de um planejamento experimental. De maneira geral, em um planejamento fatorial completo analisa-se as respostas

geradas em todas as possíveis combinações das k variáveis controláveis em n níveis, de modo que são realizados n^k experimentos. O planejamento experimental realizado teve como objetivo analisar as respostas obtidas em dois níveis (nível inferior e nível superior) avaliando três variáveis controláveis, sendo, portanto, um planejamento fatorial completo 2^3 [65].

Neste projeto, as variáveis controláveis foram a temperatura final de reação, taxa de aquecimento e a proporção de plástico presente na matéria-prima, enquanto a resposta foi o rendimento de bio-óleo. Os valores dos níveis inferior e superior das variáveis foram escolhidos de acordo com dados da literatura e limitações do sistema reacional, de modo que as taxas de aquecimento utilizadas foram de 5 e 20 °C/min, as proporções de plástico foram de 25% e 75% e as temperaturas finais de reação foram de 400 e 500 °C (determinadas a partir dos resultados da análise termogravimétrica).

Considerando que os experimentos foram realizados em 2 níveis, foram executados 11 experimentos, sendo 8 decorrentes do planejamento fatorial e 3 réplicas no ponto central, que corresponde ao ponto médio entre os níveis inferior e superior. Assim, as condições empregadas no ponto central foram taxa de aquecimento de 12,5 °C/min, a proporção de plástico foi de 50% e temperatura final de reação de 450 °C. Após a realização dos experimentos, determinou-se o modelo matemático linear que representa a relação entre o rendimento de bio-óleo e os efeitos dos parâmetros estudados. A equação foi determinada por meio de um trabalho computacional estatístico utilizando as planilhas elaboradas por Teófilo e Ferreira (2006) para o Excel® [66].

Ao verificar a falta de ajuste para o modelo linear, testou-se o modelo quadrático utilizando-se o software Matlab®. Para isso, foi necessário ampliar a quantidade de níveis a partir de um planejamento estrela. Portanto, acrescentou-se novos pontos ao planejamento inicial, com as distâncias de $\sqrt{2}$ e $-\sqrt{2}$ do ponto central nas variáveis que foram significativas no primeiro planejamento, que foram a temperatura final de reação e a quantidade de poliestireno contido na matéria-prima. Sendo assim, foram realizados mais quatro experimentos, sendo com 15% e 85% de PS com as demais variáveis no ponto central e com temperatura final de 379 °C e de 521 °C com as demais variáveis no ponto central [65].

3.6. Caracterização do bio-óleo

A composição dos bio-óleos produzidos foi determinada por cromatografia gasosa acoplada a um detector de espectrometria de massas (CG-EM) utilizando o equipamento modelo QP2010 Ultra (Shimadzu). As amostras foram solubilizadas em metanol na proporção de 1:100 e uma alíquota de 0,5 µL foi introduzida em um injetor operado em modo split (razão 1:10), usando hélio como fase móvel. Foi utilizada uma coluna VB5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm), com fluxo constante de 1,4 mL/min. A temperatura inicial do forno foi 40°C com uma rampa de temperatura de 5 °C/min até atingir a temperatura final de 300 °C.

Os cromatogramas foram analisados utilizando o software GCSolution e os picos cromatográficos foram comparados com dados das bibliotecas NIST08, NIST11 e Wiley7. Foram considerados os compostos que apresentaram área relativa do cromatograma maior que 0,1% e com similaridade maior que 70%.

Por fim, os compostos identificados foram separados nas seguintes classes químicas: furano e derivados, oxigenados cíclicos, oxigenados de cadeia aberta, hidrocarbonetos alquil-alifáticos, poli-alquil aromáticos, alquil aromáticos e aromáticos oxigenados.

A análise elementar dos bio-óleos seguiu a mesma metodologia utilizada para realizar a análise das matérias-primas, descrita na seção 3.2.2.

A massa específica dos bio-óleos produzidos foi calculada a partir da Equação 8.

$$\rho = \frac{m_b}{V_b} \quad (\text{Equação 8})$$

onde:

ρ = massa específica do bio-óleo (g/mL)

m_b = massa do bio-óleo (g)

V_b = volume do bio-óleo (mL)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da matéria-prima

A partir da análise termogravimétrica foi possível determinar os teores de umidade (U), materiais voláteis (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (C) da biomassa de eucalipto (B) e do poliestireno (PS), cujos valores estão contidos na Tabela 5. Também estão descritos na Tabela 5 os resultados obtidos por meio da análise elementar e os parâmetros calculados (poder calorífico superior (PCS), razão H/C e razão O/C). A curva termogravimétrica que representa os resultados da análise está representada na Figura 14.

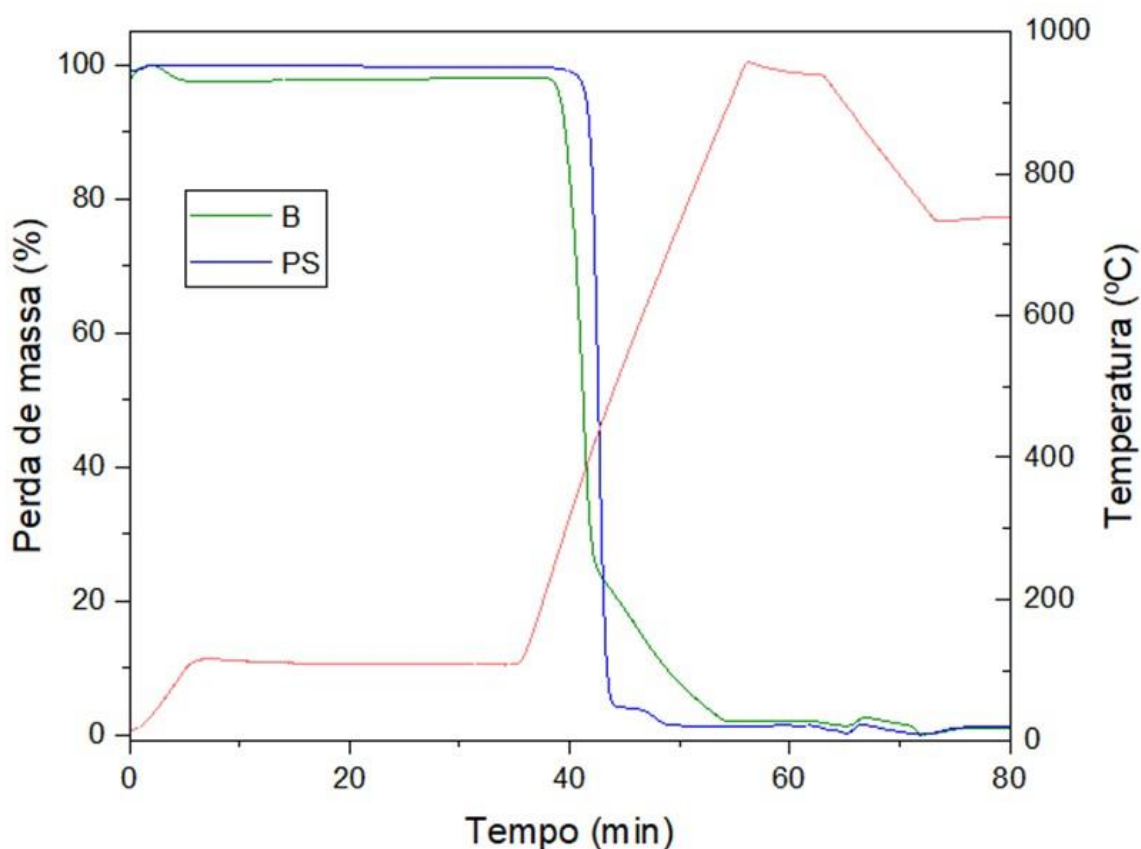


Figura 14 - Curva termogravimétrica resultante da análise imediata das matérias-primas.

Fonte: A autora.

Tabela 5 - Resultados obtidos por meio da análise imediata, parâmetros calculados e comparação com outros resultados encontrados na literatura.

	Biomassa de eucalipto			PS		
	Este trabalho	SINGH <i>et al.</i> , 2020	KAUR <i>et al.</i> , 2022	Este trabalho	STAČIN <i>et al.</i> , 2021	VAN NGUYEN <i>et al.</i> , 2021
Análise imediata (%)						
U	2,15	-	11,7	1,00	0,04	0
MV	96,26	81,53	83,8	97,55	98,36	99,59
CF	0,31	17,87	11,6	0,34	0,22	0
C	1,03	0,60	2	1,11	1,28	0,06
Análise elementar (%)						
C	46,02	48,61	44,9	85,62	89,58	91,17
H	6,02	5,64	6,358	7,40	8,22	8,33
N	0,14	0,42	0,27	0	0	0,32
S	0	0	0,904	0	0	0
O*	47,82	45,33	47,568	1,11	0,92	0,18
PCS (MJkg ⁻¹)	18,19	17,82	17,07	37,86	NR	41,46
H/C	1,56	0,12	1,69	1,03	1,09	1,09
O/C	0,78	0,93	0,80	0,06	0,01	0,001

NR: Não reportado.

Observa-se os resultados das análises elementares e dos parâmetros calculados atingiram valores próximos aos relatados na literatura tanto para a biomassa quanto para o PS. No entanto, os resultados da análise imediata variaram expressivamente, o que pode ser explicado pelo fato de que a composição de um material vegetal varia de acordo com parâmetros como a idade da planta, a composição do solo, disponibilidade de água, dentre outros [56, 67 - 69].

A análise elementar do PS corrobora com a possibilidade desse polímero ser empregado na co-pirólise com a biomassa, uma vez que apresenta alto teor de carbono, de materiais voláteis e baixo teor de oxigênio em sua composição. Além disso, a ausência de enxofre e o baixo teor ou ausência de nitrogênio tanto na biomassa quanto no PS destacam que a produção de bio-óleo utilizando esses materiais como matéria-prima pode ser uma alternativa interessante na busca por combustíveis que gerem menos danos ao meio ambiente devido à geração de óxidos ácidos na sua queima. [70]

4.2. Análise termogravimétrica

Para determinar as temperaturas finais de pirólise que foram investigadas no planejamento experimental, realizou-se a análise termogravimétrica (TGA) nas amostras eucalipto (B), de poliestireno (PS) e em suas respectivas misturas (25%, 50% e 75% de PS), utilizando as taxas de aquecimento de 5 °C/min e 20 °C/min. Os ensaios foram realizados com o intuito de determinar em qual faixa de temperatura ocorre a degradação térmica das matérias-primas. As Figuras 15, 16, 17 e 18 apresentam as curvas de perda de massa em função da temperatura (TGA) e de derivada da perda de massa (DTG) obtidas, em diferentes taxas de aquecimento, a partir da degradação do eucalipto puro e do PS puro, da mistura com 25% de PS, 50% de PS e 75% de PS, respectivamente.

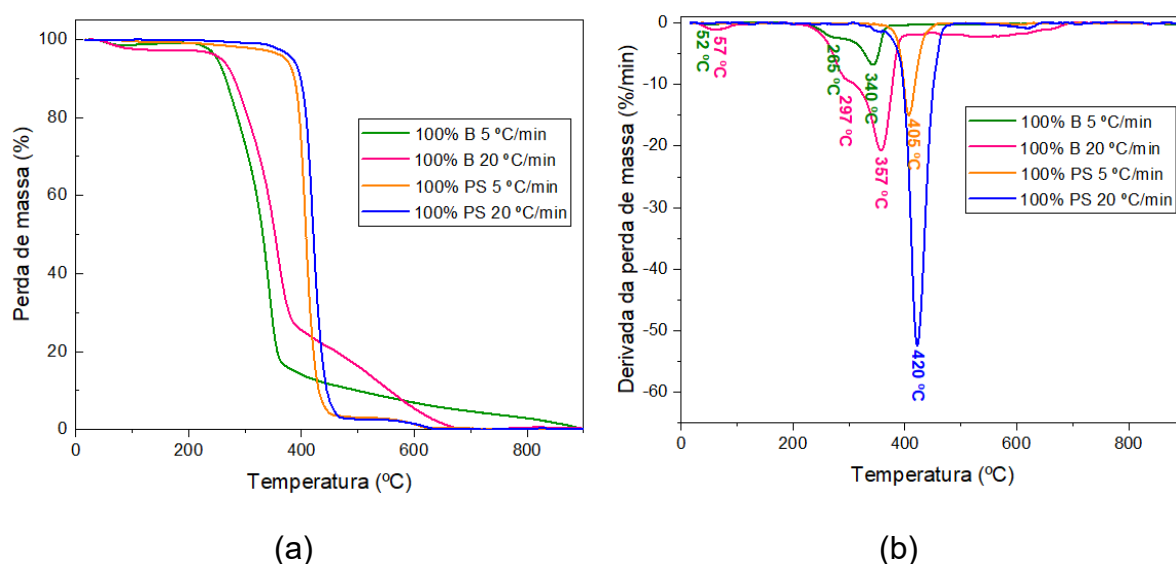


Figura 15 - Curvas termogravimétricas (TGA) (a) e derivada da perda de massa (DTG) (b) da biomassa de eucalipto (B) e de poliestireno (PS) nas taxas de aquecimento de 5 °C/min e 20 °C/min.

Fonte: A autora.

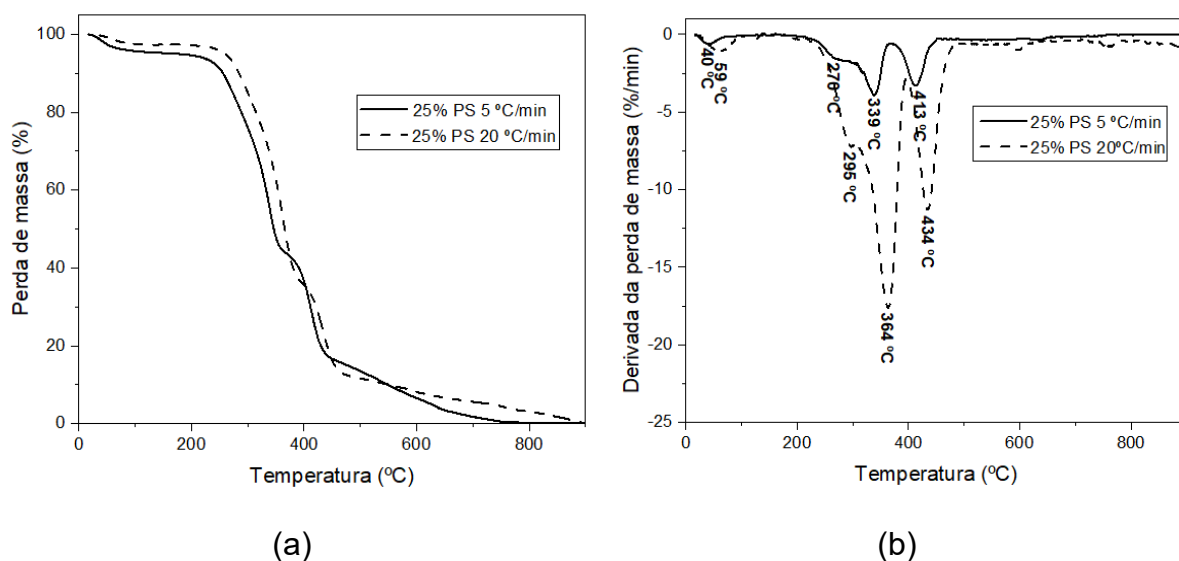


Figura 16 -Curvas termogravimétricas (TGA) (a) e derivada da perda de massa (DTG) (b) da matéria-prima contendo 25% de PS e 75% de biomassa nas taxas de aquecimento de 5 °C/min e 20 °C/min.

Fonte: A autora.

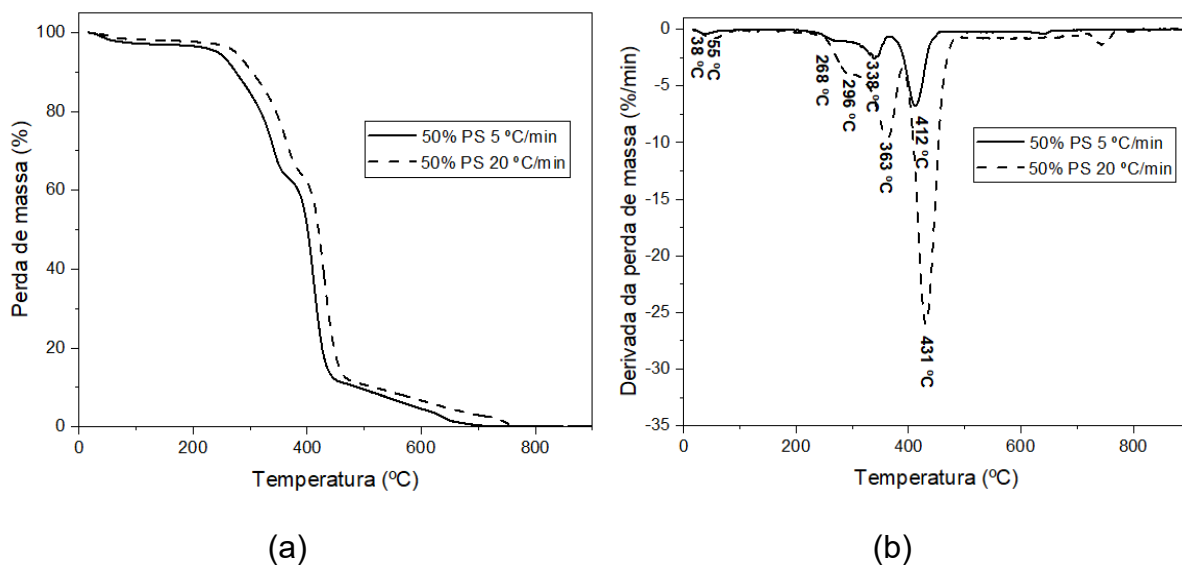


Figura 17 - Curvas termogravimétricas (TGA) (a) e derivada da perda de massa (DTG) (b) da matéria-prima contendo 50% de PS e 50% de biomassa nas taxas de aquecimento de 5 °C/min e 20 °C/min.

Fonte: A autora.

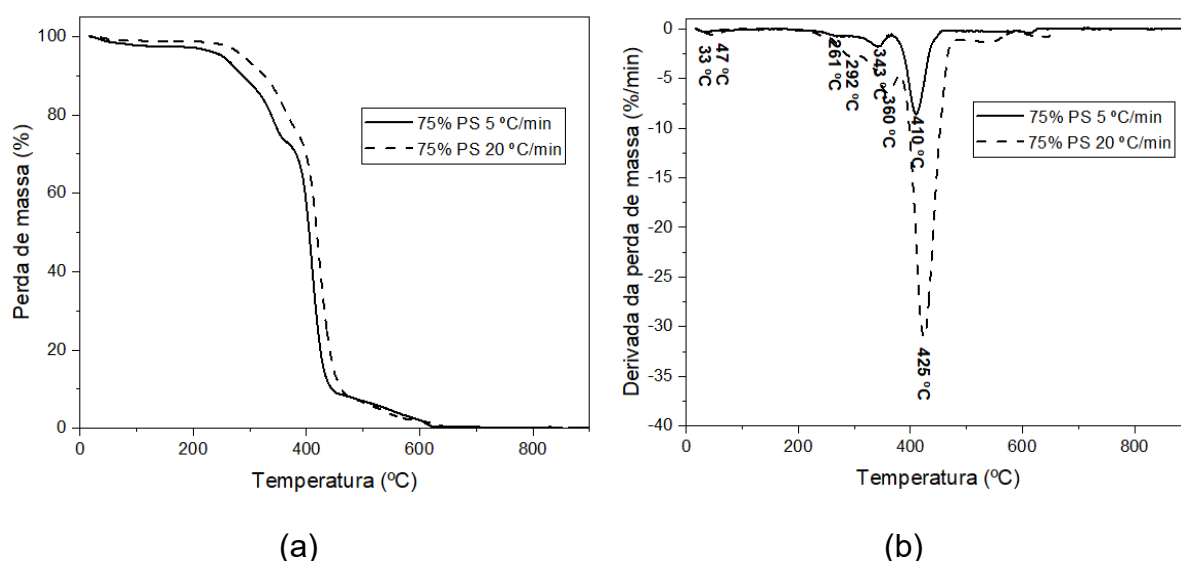


Figura 18 - Curvas termogravimétricas (TGA) (a) e derivada da perda de massa (DTG) (b) da matéria-prima contendo 75% de PS e 20% de biomassa nas taxas de aquecimento de 5 °C/min e 20 °C/min.

Fonte: A autora.

Ao analisar o perfil de degradação térmica do eucalipto puro por meio da DTG (Figura 15), é possível observar que existem três estágios de degradação que correspondem à decomposição dos principais constituintes da biomassa: hemicelulose, celulose e lignina. Por possuir estrutura ramificada não cristalina, a hemicelulose é mais instável termicamente e, conseqüentemente, é a primeira a ser degradada. Já a celulose, por apresentar estrutura semicristalina, é mais estável termicamente do que a hemicelulose e ao ser degradada gera vapores orgânicos condensáveis e gás não-condensável. Por sua vez, a lignina possui estrutura tridimensional bastante complexa, ocasionando uma maior estabilidade térmica à molécula mesmo sendo um polímero não cristalino, o que conseqüentemente faz com que seja completamente degradada em temperaturas mais altas que a hemicelulose e a celulose. A hemicelulose e a lignina ao serem degradadas formam gás, alcatrão e carvão primário. [64, 71]

Assim sendo, o primeiro estágio observado se refere à perda de água e de substâncias voláteis; o segundo estágio é referente à degradação da hemicelulose e da celulose; e o terceiro estágio é correspondente à degradação de materiais carbonosos. A perda de água e de substâncias voláteis pode ser observada na DTG no pico a 52 °C para a taxa de aquecimento de 5 °C/min e a 57 °C para a taxa de

aquecimento de 20 °C/min; a degradação da hemicelulose é observada no pico a 265 °C para a taxa de aquecimento de 5 °C/min e a 297 °C para a taxa de aquecimento de 20 °C/min; a degradação da celulose é observada no pico a 340 °C para a taxa de aquecimento de 5 °C/min e a 357 °C para a taxa de aquecimento de 20 °C/min. Já a decomposição da lignina não possui um pico de degradação característico, sendo decomposta em uma ampla faixa de temperatura por se tratar de um polímero rico em anéis aromáticos. [64, 71]

Por sua vez, a Figura 15 mostra que o poliestireno possui apenas um estágio de degradação, correspondente à sua despolimerização, que é observado na DTG no pico a 405 °C para a taxa de aquecimento de 5 °C/min e a 420 °C para a taxa de aquecimento de 20 °C/min. [64]

Já as Figuras 16, 17 e 18 revelam que as misturas de eucalipto e poliestireno em diferentes proporções apresentam tanto os picos de decomposição térmica da biomassa (aproximadamente entre 260 e 365 °C) quanto do PS (aproximadamente entre 405 e 425 °C).

Analisando as curvas termogravimétricas das matérias-primas com diferentes proporções de biomassa e de PS, é possível observar que o aumento da taxa de aquecimento provoca um deslocamento da curva para a direita, ou seja, a faixa de temperatura na qual ocorrem os estágios de degradação térmica dos materiais foi deslocada para maiores temperaturas. Além disso, o aumento da taxa de aquecimento também gerou o aumento da porcentagem de massa perdida ao fim da TGA, evidenciando que houve um aumento na degradação do material. Analisando as DTGs, é possível observar por meio do alongamento dos picos que o aumento da taxa de aquecimento aumentou a taxa de degradação dos materiais devido à maior taxa de troca térmica. Esse comportamento é semelhante ao que já existe relatado na literatura por Alam *et al.* (2021), por Chen *et al.* (2012) e por outros pesquisadores. [64, 72]

Ao sobrepor as curvas de TGA, conforme pode ser visto na Figura 19, observa-se que as misturas entre biomassa e plástico são degradadas em temperaturas intermediárias às da degradação dos materiais puros. Esse comportamento foi verificado também no trabalho desenvolvido por Alam *et al.* (2020), no qual é evidente que, para a mesma taxa de aquecimento, as curvas termogravimétricas das misturas entre biomassa e plástico estão posicionadas entre as curvas da biomassa pura

(material que se degrada na temperatura mais baixa) e do plástico puro (material que se degrada na temperatura mais alta).^[64] Entretanto, uma análise mais detalhada das curvas de DTG mostra que a adição de plástico a biomassa desloca os picos de decomposição ligeiramente para temperaturas mais elevadas, apresentando uma diferença de ~5 °C para o eucalipto e ~15°C para o PS.

Além disso, observa-se que o pico correspondente à despolimerização do PS torna-se mais alongado de acordo com o aumento da proporção de PS presente na amostra, assim como os picos correspondentes à degradação da hemicelulose e da celulose são mais alongados quando há maior proporção de biomassa.

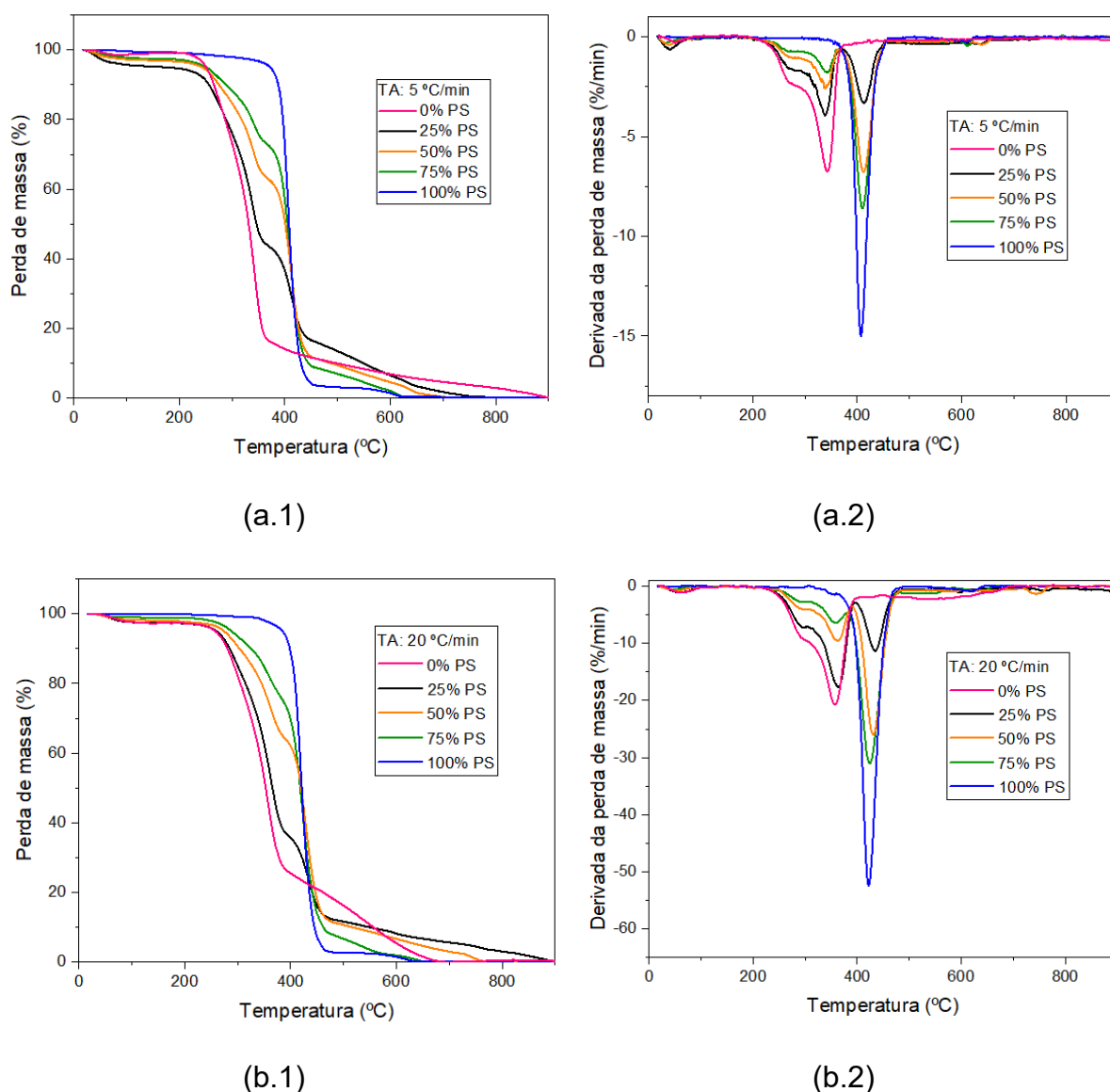


Figura 19 - Sobreposição das curvas de perda de massa em função da temperatura (TGA) (a.1 e b.1) e de derivada da perda de massa (DTG) (a.2 e b.2) nas taxas de aquecimento de 5 °C/min (a) e 20 °C/min (b).

Legenda: TA: Taxa de aquecimento.

Fonte: A autora.

Para determinar as temperaturas finais de pirólise que foram investigadas no planejamento experimental, analisou-se o comportamento térmico das matérias-primas puras nas taxas de aquecimento de 5 °C/min e 20 °C/min (Figura 15), uma vez que a diferença de temperatura notada nos picos de decomposição das misturas com diferentes proporções de biomassa e PS foi pequena. Pode-se observar que a menor e a maior temperatura na qual se iniciam a degradação das matérias-primas é

referente à biomassa pura na menor taxa de aquecimento (5 °C/min) e ao poliestireno puro na maior taxa de aquecimento (20 °C/min). Observa-se, portanto, que a 400 °C a maior parte da biomassa já foi degradada, enquanto a 500 °C o poliestireno foi praticamente todo degradado. A partir dos resultados obtidos e considerando que o planejamento experimental requer uma temperatura de pirólise em nível inferior e uma em nível superior, foi definido que as temperaturas de pirólise utilizadas seriam de 400 °C e 500 °C.

Sendo assim, as condições experimentais foram definidas conforme descrito na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições experimentais definidas para o planejamento experimental.

Parâmetros	Nível inferior (-)	Nível superior (+)	Ponto central (0)
Razão biomassa/plástico	75% de biomassa e 25% de plástico	25% de biomassa e 75% de plástico	50% de biomassa e 50% de plástico
Taxa de aquecimento	5 °C/min	20 °C/min	12,5 °C/min
Temperatura de pirólise	400 °C	500 °C	450 °C

O efeito sinérgico é um dos principais responsáveis pela co-pirólise proporcionar um beneficiamento do bio-óleo, uma vez que a taxa de conversão e o rendimento do produto líquido são alterados devido ao efeito de cooperação entre os dois materiais. Essa interação faz com que os valores calculados da degradação das matérias-primas em função da temperatura sejam diferentes dos verificados experimentalmente. Portanto, para avaliar o efeito sinérgico entre a biomassa e o PS na co-pirólise foram construídas as curvas termogravimétricas comparando a perda de massa (%) calculada e experimental e a variação entre o valor teórico e o experimental da perda de massa (ΔW) para as matérias-primas contendo 25%, 50% e 75% de PS nas taxas de aquecimento de 5 °C/min (Figura 20) e 20 °C/min (Figura 21) [70].

É notório que valores de $\Delta W < 0$ indicam um efeito sinérgico positivo, uma vez que, de acordo com a Equação 4, a perda de massa calculada seria maior do que a perda de massa verificada experimentalmente. Já valores $\Delta W > 0$ indicam um efeito sinérgico negativo. Para as reações com taxa de aquecimento de 5 °C/min há efeito

sinérgico positivo até aproximadamente 330 °C para 25% de PS, com pico em 234 °C ($\Delta W = -4,73\%$), até aproximadamente 300 °C para 50% de PS, com pico em 229 °C ($\Delta W = -2,62\%$) e até aproximadamente 400 °C para 75% de PS, com pico em 390 °C ($\Delta W = -3,61\%$). Já para as reações com taxa de aquecimento de 20 °C/min há efeito sinérgico positivo para 25% de PS com pico em 390 °C ($\Delta W = -5,92\%$), para 50% de PS com pico em 231 °C ($\Delta W = -0,94\%$) e para 75% de PS com pico em 406 °C ($\Delta W = -3,38\%$). No entanto, é interessante observar que nas temperaturas em que ocorre o pico de degradação do PS (conforme as DTGs), o efeito sinérgico é negativo [64].

Esse resultado pode ser explicado devido à estrutura aromática do PS, que faz com que, ao ser degradado, não interaja efetivamente com a hemicelulose e com a celulose. Além disso, não ocorre efeito sinérgico positivo por meio da interação entre compostos aromáticos gerados pela decomposição da lignina e da decomposição do PS. Outro fator que pode influenciar na diminuição do efeito sinérgico é que em temperaturas nas quais ocorre a liberação completa de voláteis provenientes do PS pode ocorrer o aumento da taxa de pirólise e a diminuição da doação de hidrogênio. Sendo assim destaca-se que, apesar de proporcionar efeito sinérgico positivo em algumas faixas de temperatura, polímeros aromáticos proporcionam efeito sinérgico fraco em co-pirólise com biomassa ($\pm 5\%$) [70].

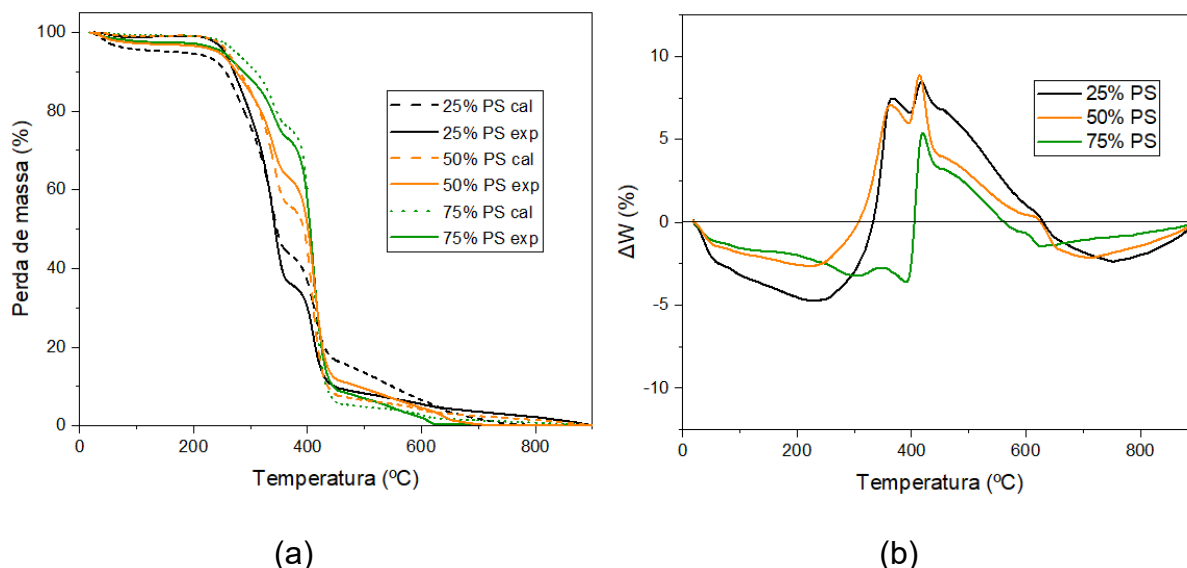


Figura 20 - Curvas termogravimétricas comparando a perda de massa (%) calculada e experimental (a) e ΔW (b) para as matérias-primas contendo 25%, 50% e 75% de PS na taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Fonte: A autora.

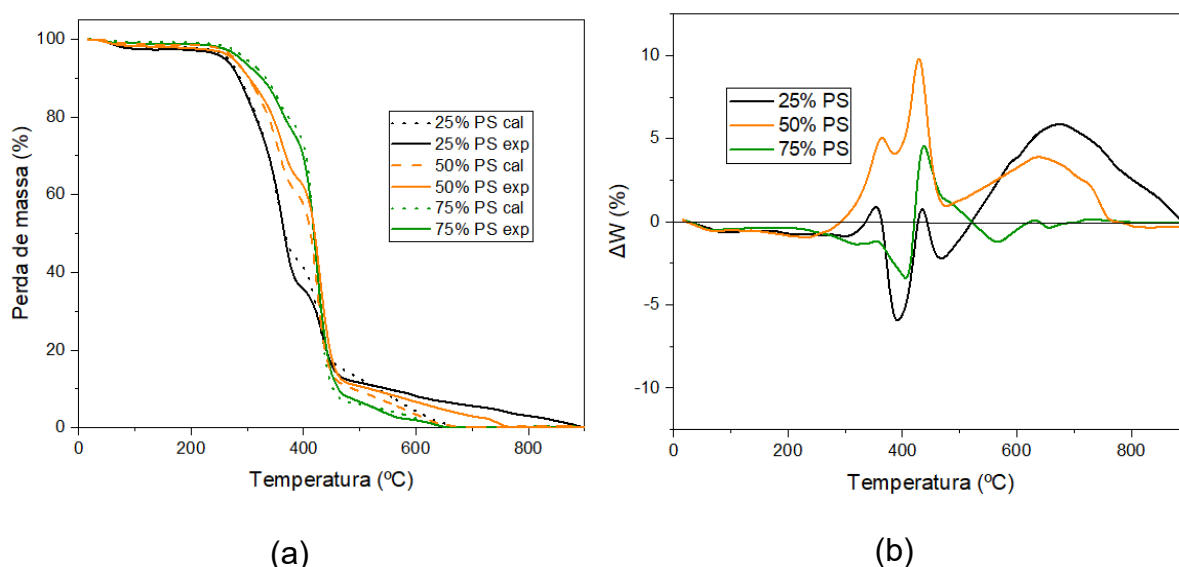


Figura 21 - Curvas termogravimétricas comparando a perda de massa (%) calculada e experimental (a) e ΔW (b) para as matérias-primas contendo 25%, 50% e 75% de PS na taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Fonte: A autora.

4.3. Reação de co-pirólise

Considerando as condições experimentais definidas, foram realizados no total 17 experimentos: 8 referentes ao planejamento fatorial completo, a triplicata no ponto central, 4 referentes ao planejamento estrela, 1 cuja matéria-prima era somente biomassa e 1 com apenas PS. Ao fim de cada reação, o rendimento de bio-óleo foi calculado, de modo que todos os resultados estão descritos na Tabela 7. Os ensaios foram realizados de maneira aleatória, com o objetivo de diminuir a possibilidade de erros associados às combinações de níveis. Um dos bio-óleos produzidos está representado na Figura 22.

Tabela 7 - Experimentos de co-pirólise realizados.

Ensaio	Taxa de aquecimento (°C/min)	Proporção de PS na matéria-prima (%)	Temperatura de pirólise (°C)	Rendimento de bio-óleo (% m/m)
1	5	25	400	49,97
2	20	25	400	34,77
3	5	75	400	25,39
4	20	75	400	9,44
5	5	25	500	53,93
6	20	25	500	52,89
7	5	75	500	70,75
8	20	75	500	70,26
9	12,5	50	450	55,67
10	12,5	50	450	52,25
11	12,5	50	450	57,68
12	12,5	15	450	51,24
13	12,5	85	450	57,22
14	12,5	50	379	18,88
15	12,5	50	521	64,38
16	20	0	500	46,12
17	20	100	500	82,34



Figura 22 - Bio-óleo produzido no ensaio 7.

Fonte: A autora.

Ao realizar os experimentos do ponto central em triplicata, considera-se a homoscedasticidade das respostas observadas, ou seja, que a variância é constante em todos os pontos analisados ^[65]. Sendo assim, o erro experimental pode ser calculado a partir do desvio padrão dos ensaios 9, 10 e 11, apresentando o valor de $\pm 2,74\%$. Dessa maneira, torna-se possível afirmar que vários experimentos geram a mesma quantidade de bio-óleo, como por exemplo os ensaios 7 e 8, que foram os de maior rendimento.

O baixo rendimento de bio-óleo obtido nos experimentos no qual se utilizou 75% de poliestireno e 25% de biomassa até 400 °C (ensaios 3 e 4) é explicado devido à fusão do plástico sem que ocorresse a sua degradação, cujos picos ocorrem em 410 e 425 °C conforme demonstrado pela DTG (Figura 15). Existem relatos na literatura de que polímeros podem começar a se fundir e aglomerar quando se aproximam da temperatura na qual ocorre a mudança de fase ^[73]. Outro fato que confirma essa hipótese foi a existência de uma camada de plástico fundida ao biocarvão nesses experimentos, conforme mostra a Figura 23.

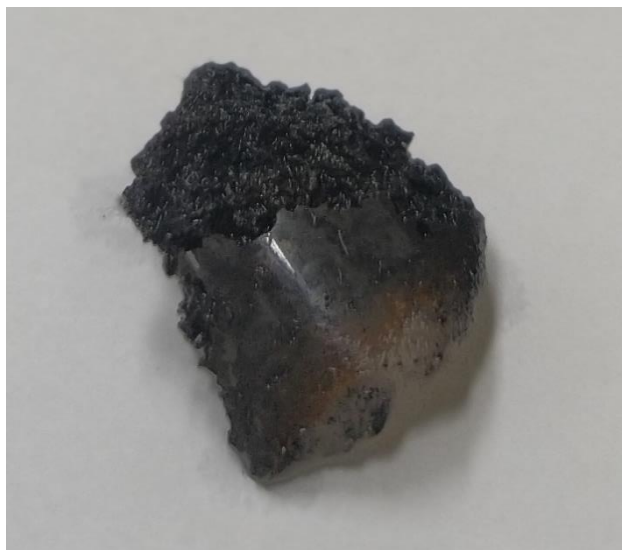


Figura 23 - Parte do biocarvão produzido no experimento cuja matéria-prima possuía 75% de PS e temperatura de pirólise foi de 400 °C.

Fonte: A autora.

Observa-se que o aumento da temperatura final de 400 °C para 500 °C ocasionou um aumento expressivo no rendimento de bio-óleo em todos os experimentos, gerando um aumento de mais de 7 vezes entre os ensaios 4 (rendimento de 9,44%) e 7 (rendimento de 70,75%). A influência desse fator no aumento da produção de bio-óleo é relatada na literatura por Samal *et al.* (2021), Alam *et al.* (2021), e por outros pesquisadores [51, 64]. Por ser responsável pela conversão e distribuição dos produtos, consequentemente a temperatura afeta significativamente o seu rendimento. Isso ocorre devido ao fato de que altas temperaturas de pirólise são responsáveis pela liberação de radicais ricos em hidrogênio e por reações de policondensação [70]. Além disso, analisando as curvas de TG e DTG das matérias-primas (Figuras 15 a 18) é possível observar que a degradação do PS se inicia em temperaturas pouco menores que 400 °C, porém apresenta o pico de degradação em temperaturas maiores do que 400 °C. Isso reforça o fato de que até 400 °C o PS não foi completamente degradado, de modo que o produto líquido é gerado principalmente pela degradação térmica da biomassa. Já a 500 °C, o PS já foi totalmente degradado e, consequentemente, há maior ocorrência de transferência de hidrogênio para a biomassa e de reações como a de Diels-Alder, aumentando o rendimento do bio-óleo.

A proporção de plástico presente na matéria-prima é o parâmetro mais comum de ser avaliado em estudos que investigam a co-pirólise para produção de

biocombustíveis. É possível observar que o incremento da proporção de PS, quando associado ao aumento da temperatura, ocasionou o aumento do rendimento de bio-óleo (ensaios 7 e 8). Como a interação entre a biomassa e o plástico depende de muitos fatores e é um fenômeno complexo, o aumento da proporção de plástico pode auxiliar nos mecanismos de degradação da biomassa lignocelulósica ou pode dificultar as interações entre as matérias-primas [74]. No entanto, existem diversos estudos na literatura que relatam que o aumento da proporção de plástico proporcionou o aumento do rendimento de bio-óleo, como é o caso das pesquisas desenvolvidas por Stačín e colaboradores (2020), Nguyen e colaboradores (2021) e Alam e colaboradores (2020) [21, 56, 64].

Já no que se refere à taxa de aquecimento, observa-se que, apesar de seu aumento gerar um aumento na taxa de degradação das matérias-primas para os ensaios com temperatura final de 500 °C, não há uma influência expressiva desse fator ao aumento do rendimento de bio-óleo, sendo este um comportamento que já foi relatado na literatura por Pimentel (2019) e por outros pesquisadores [75]. Na co-pirólise, a taxa de aquecimento deve ser suficiente para proporcionar uma distribuição de calor uniforme em toda a matéria-prima. Nesse sentido, normalmente ocorre maior efeito sinérgico em reações que ocorrem com taxas de aquecimento mais baixas, de maneira que o maior tempo de reação gera um produto líquido de melhor qualidade e maior rendimento. Em contrapartida, maiores taxas de aquecimento podem proporcionar maior interação entre voláteis e o produto sólido, produzindo compostos aromáticos de anel condensado [70].

4.4. Planejamento experimental para o processo de co-pirólise

A partir das condições experimentais determinadas e dos resultados obtidos, realizou-se inicialmente um planejamento fatorial completo 2^3 analisando os efeitos principais da taxa de aquecimento (efeito principal 1), da proporção de PS presente na amostra (efeito principal 2) e da temperatura de pirólise (efeito principal 3) sobre o rendimento de bio-óleo (y), assim como a interação entre os efeitos principais (12, 13, 23 e 123). Utilizou-se o planejamento com ponto central, pois, como citado anteriormente, admite-se a homoscedasticidade das respostas observadas, ou seja, que a variância é constante em todos os pontos analisados. Portanto, considera-se a

variância da triplicata do ponto central para toda a faixa estudada. Considerando os experimentos de 1 a 8 e a triplicata do ponto central de 9 a 11, a Tabela 7 é assumida como a matriz de planejamento e constrói-se a tabela de coeficientes de contraste (Tabela 8), na qual o ponto central é representado com 0 e os níveis inferior e superior são representados pelos sinais – e +, respectivamente ^[65]. Os valores que os níveis representam já foram mencionados na Tabela 6.

Tabela 8 - Tabela de coeficientes de contraste.

Ensaio	Média	1	2	3	y
1	+1	-	-	-	49,97
2	+1	+	-	-	34,77
3	+1	-	+	-	25,39
4	+1	+	+	-	9,44
5	+1	-	-	+	53,92
6	+1	+	-	+	52,89
7	+1	-	+	+	70,75
8	+1	+	+	+	70,26
9	+1	0	0	0	55,66
10	+1	0	0	0	52,25
11	+1	0	0	0	57,68

Utilizando as tabelas elaboradas por Teófilo e Ferreira (2006), calculou-se os efeitos dos fatores em relação à resposta obtida, representados na Tabela 9. ^[66]

Tabela 9 - Efeitos dos fatores analisados em relação ao rendimento de bio-óleo obtido.

		Efeitos		Erro	t ²	p valor
SG	Média	48,4542	±	0,8264	58,6321	0,0003
	1	-8,1685	±	1,9381	4,2147	0,0519
	2	-3,9318	±	1,9381	2,0287	0,1797
SG	3	32,0629	±	1,9381	16,5434	0,0036
	12	-0,0507	±	1,9381	0,0262	0,9815
	13	7,4041	±	1,9381	3,8203	0,0622
SG	23	21,0229	±	1,9381	10,8471	0,0084
	123	0,3239	±	1,9381	0,1671	0,8827
Nível de significância (α)					0,05	

Legenda: SG = significativo

Considerando estatisticamente significativo o intervalo de confiança de 95%, ou seja, um nível de significância de 5%, observa-se que os efeitos significativos são os que apresentam p valor menor que 0,05. Portanto, conclui-se que os efeitos considerados significativos são a temperatura de pirólise (efeito 3) e a interação entre a proporção de PS presente na amostra com a temperatura de pirólise (efeito 23), pois o p valor é menor que 0,05. O efeito positivo do efeito principal 3 indica que quando há o aumento da temperatura de pirólise de 400 °C para 500 °C ocorre o aumento de 32,06% em média no rendimento de bio-óleo. Por sua vez, o efeito positivo da interação 23 indica que quando a proporção de plástico e a temperatura de pirólise aumentam, o rendimento de bio-óleo aumenta em 21,02%. Sendo assim, é possível determinar que a maximização do rendimento de bio-óleo ocorre no nível superior dessas duas condições operacionais. [65, 66]

O experimento executado no ponto central foi realizado em triplicata, de modo que a estimativa da variância possui dois graus de liberdade.

Com os resultados obtidos, elaborou-se o modelo matemático que representa a relação entre resposta e os efeitos dos parâmetros estudados. A partir de uma regressão linear obtém-se o polinômio de primeira ordem. De maneira geral, temos:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{Equação 9})$$

onde y é o valor da resposta estimada (rendimento de bio-óleo), x_1 (taxa de aquecimento), x_2 (proporção de plástico) e x_3 (temperatura de pirólise) são as variáveis controláveis analisadas e os coeficientes b correspondem aos valores populacionais dos efeitos dividido pela quantidade n^k de experimentos referentes ao planejamento experimental, que no caso é 8. Ou seja, os valores de b correspondem a metade dos valores dos efeitos.

Sendo assim, para o intervalo de confiança de 95%, obtém-se o seguinte modelo, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,2761:

$$y = 48,4542 - 4,0843x_1 - 1,9659x_2 + 16,0314x_3 - 0,0254x_1x_2 + 3,7020x_1x_3 + 10,5114x_2x_3 + 0,1619x_1x_2x_3 \quad (\text{Equação 10})$$

Para verificar a adequação do modelo matemático proposto à resposta obtida, analisa-se os dados presentes na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise da variância do modelo linear.

	Fonte de variação	Soma dos quadrados (SQ)	Número de graus de liberdade	Média quadrática (MQ)	F exp	F tab	p valor
	Regressão	3214,20565	7	459,17224	6,7969	3,006	0,07171
	Resíduos	202,6681143	3	67,556038			
SG	Falta de ajuste	187,6430762	1	187,64308	24,9774	3,841	0,03778
	Total	1894,966203	10				

Legenda: SG = significativo; F exp = valor de F obtido experimentalmente; F tab = valor de F tabelado

Conforme os resultados obtidos referentes ao teste F, observa-se que a falta de ajuste apresenta o valor de F calculado experimentalmente sendo maior que o F tabelado, e com o fato do p valor ser menor do que 5%. Portanto, a falta de ajuste foi considerada significativa. No que se refere à regressão, observa-se que, apesar do valor de F calculado experimentalmente ser maior do que o F tabelado, o p valor é maior que 5%. Portanto, o modelo linear não se adequa.

Para verificar se o modelo quadrático se adequa foi necessário realizar um planejamento estrela, ampliando a quantidade de níveis analisados. Portanto, acrescentou-se novos pontos ao planejamento inicial, com as distâncias de $\sqrt{2}$ e $-\sqrt{2}$ do ponto central nas variáveis 2 e 3, desconsiderando a variável 1 (taxa de aquecimento), cujo efeito principal e de interação não foi significativo. Construiu-se, portanto, uma nova tabela de coeficiente de contraste (Tabela 11).

Tabela 11 - Tabela de coeficientes de contraste.

Ensaio	Média	1	2	3	y
1	+1	-	-	-	49,97
2	+1	+	-	-	34,77
3	+1	-	+	-	25,39
4	+1	+	+	-	9,44
5	+1	-	-	+	53,92
6	+1	+	-	+	52,89
7	+1	-	+	+	70,75
8	+1	+	+	+	70,26
9	+1	0	0	0	55,66
10	+1	0	0	0	52,25
11	+1	0	0	0	57,68
12	+1	0	$-\sqrt{2}$	0	51,24
13	+1	0	$\sqrt{2}$	0	57,22
14	+1	0	0	$-\sqrt{2}$	18,88
15	+1	0	0	$\sqrt{2}$	64,38

A partir da regressão, obtém-se o polinômio de segunda ordem. De maneira geral, temos:

$$y = b_0 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (\text{Equação 11})$$

Sendo assim, para o intervalo de confiança de 95% e com R^2 de 0,9323, obtém-se o seguinte modelo:

$$y = 55,1988 - 0,6098x_2 + 16,0499x_3 + 10,5114x_2x_3 - 1,1538x_2^2 - 7,4517x_3^2 \quad (\text{Equação 12})$$

Para verificar a adequação do modelo matemático proposto à resposta obtida, analisa-se os dados presentes na Tabela 12.

Tabela 12 - Análise da variância do modelo quadrático.

	Fonte de variação	Soma dos quadrados (SQ)	Número de graus de liberdade	Média quadrática (MQ)	F exp	F tab	p valor
SG	Regressão	4315,9	5	863,1795	24,7837	3,4817	5,1962 · 10 ⁻⁵
	Resíduos	313,4569	9	34,8285			
	Total	4629,4	14				

Legenda: SG = significativo

Conforme os resultados obtidos referentes ao teste F, sendo o F calculado experimentalmente maior do que o F tabelado, e com o fato do p valor ser menor do que 5%, observa-se que a regressão foi considerada significativa. Portanto, é possível afirmar que o modelo quadrático em questão se adequa e expressa a maximização do rendimento de bio-óleo. Com os resultados obtidos e a equação determinada, construiu-se a superfície de resposta para avaliar a influência das variáveis x_2

(proporção de PS presente na matéria-prima) e x_3 (temperatura de pirólise) na resposta (rendimento de bio-óleo), como pode ser visto na Figura 24. As escalas dos eixos que representam as variáveis x_2 e x_3 estão padronizadas em termos dos níveis inferior (-1) e superior (+1).

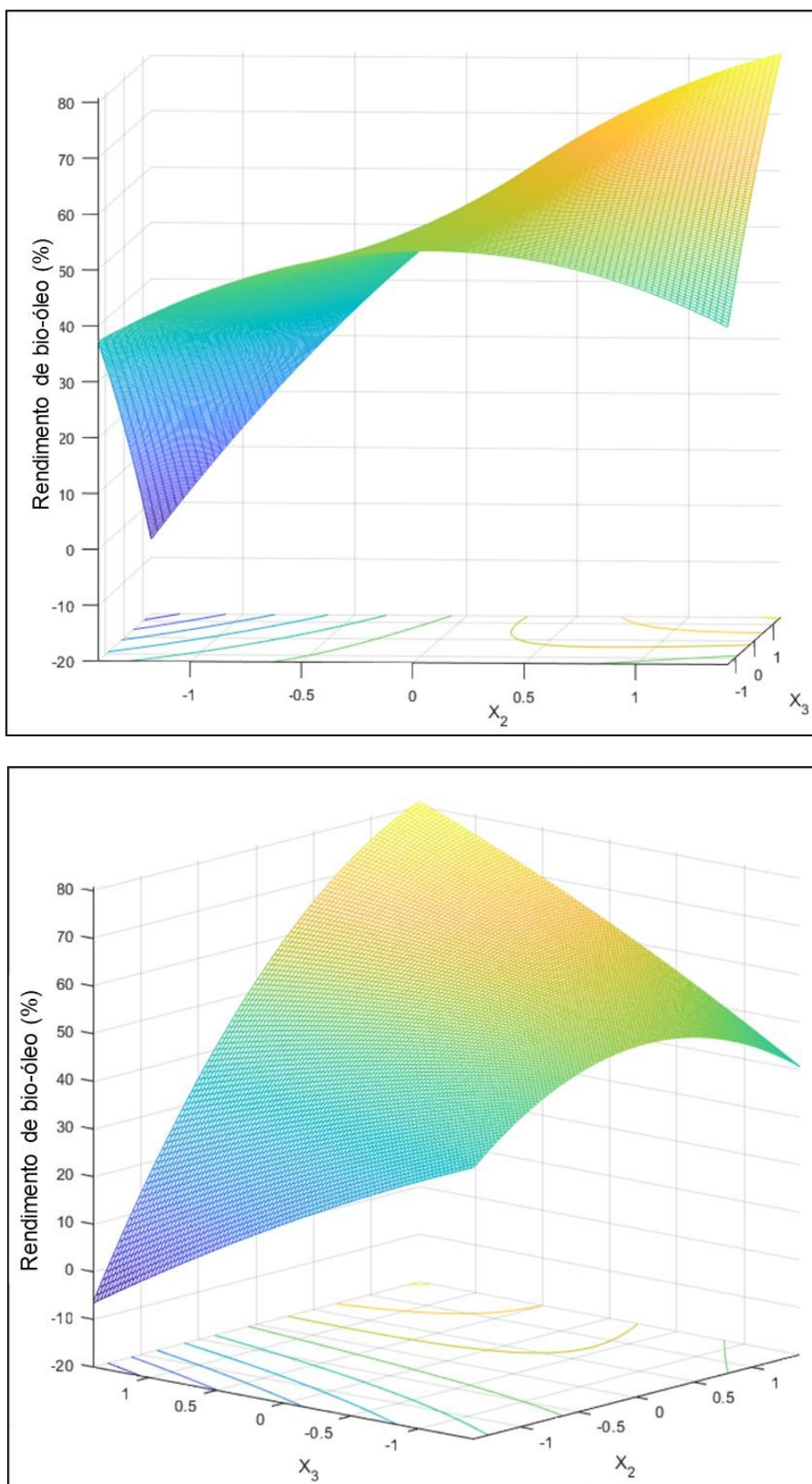


Figura 24 - Curva representativa da maximização do rendimento de bio-óleo (Y) considerando as variáveis proporção de PS presente na matéria-prima (x_2) e temperatura de pirólise (x_3).

Fonte: A autora.

A análise do gráfico revela uma relação entre as cores representadas e o rendimento do bio-óleo nas diferentes regiões. As cores frias indicam uma diminuição no rendimento, enquanto as cores quentes estão associadas a um aumento no rendimento. Observa-se que a região do gráfico caracterizada pelo aumento da temperatura de pirólise e redução da proporção de PS apresenta os menores rendimentos.

Por outro lado, quando ocorre o aumento da proporção de PS em conjunto com o aumento da temperatura de pirólise, observa-se a maximização do rendimento de bio-óleo, representada pela coloração alaranjada. O rendimento máximo registrado no gráfico é de 72,15% e é obtido quando são utilizadas as condições de 70% de PS na matéria-prima e temperatura de pirólise de 516,45 °C.

Esses resultados corroboram com as observações realizadas por meio da análise termogravimétrica, que demonstra que o aumento da temperatura favorece a degradação tanto da biomassa quanto do PS, por meio de reações como a despolimerização e descarboxilação. Vale ressaltar que a alta degradação do PS também favorece reações como a de Diels-Alder, o que contribui para o aumento do rendimento de bio-óleo, promovendo a transferência de hidrogênio para a biomassa e, conseqüentemente, incrementando o rendimento do bio-óleo.

4.5. Caracterização do bio-óleo

Por meio da técnica de CG-EM foi possível identificar os compostos presentes nas amostras de bio-óleo produzidas, que podem ser verificados nas tabelas presentes no material suplementar. O estireno foi o composto majoritário detectado em 14 dos 17 experimentos realizados, sendo um hidrocarboneto aromático proveniente da despolimerização do poliestireno. Enquanto o PS é decomposto principalmente em estireno e derivados do mesmo, a biomassa, por ter uma composição mais complexa, é decomposta por meio de diversas reações como as de descarboxilação, desidratação e descarbonilação [70, 76]. Essas reações geram majoritariamente compostos oxigenados, em especial compostos fenólicos, como é o caso 2,6-dimetóxfenol, que foi o composto majoritário em 2 experimentos (ensaios 14 e 16). O ensaio 16 foi o experimento cuja matéria-prima era somente biomassa, de modo que todos os compostos identificados são provenientes de sua decomposição. Já o ensaio 14, apesar da matéria-prima possuir proporção de PS de 50%, foi

executado com temperatura final de pirólise de 379 °C, condição na qual o PS ainda não começou a ser degradado conforme pode ser verificado pela análise termogravimétrica (Figura 15).

Já o composto majoritário detectado no ensaio 12, cuja proporção de PS da matéria-prima foi de 15% e temperatura de pirólise foi de 450 °C, foi a N-hidróxi-N-fenilmetil-benzenometanamina (Figura 25). Com efeito, essa substância foi detectada em todos os bio-óleos produzidos a partir de matéria-prima que apresentava PS em sua composição, o que levanta a hipótese desse composto ser proveniente de algum aditivo do PS.

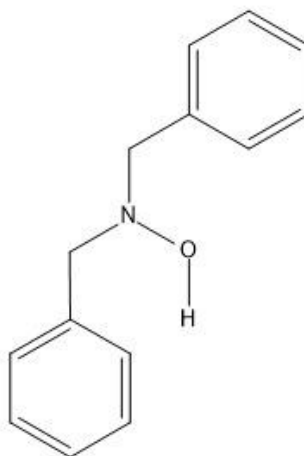


Figura 25 - Estrutura da N-hidróxi-N-fenilmetil-benzenometanamina.

Fonte: A autora.

A incorporação de aditivos à plásticos ocorre com o objetivo de melhorar o desempenho do material desenvolvido e apresentam diversas funções como plastificantes, estabilizantes térmicos, agentes de expansão, dentre outras. Essas substâncias são adicionadas na fabricação do plástico durante a polimerização, que quando difundidos pelo polímero podem sofrer migração para a superfície de materiais que entram em contato. Sendo assim, a concentração de alguns aditivos é regulamentada para plásticos utilizados na fabricação de embalagens que entram em contato com alimentos, uma vez que podem causar danos à saúde do consumidor [77]. Esse é o caso de aminas aromáticas, que são carcinogênicas, cujas concentrações máximas em embalagens e corantes são determinadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) [78-79]. A N-hidróxi-N-fenilmetil-benzenometanamina foi detectada anteriormente por Hamidi e colaboradores (2014), que realizaram a pirólise

de luvas de plástico utilizadas em laboratórios, e por Ahmad e colaboradores (2020), que avaliaram a produção de combustível a partir da degradação térmica de resíduos de PS [81, 82].

Dentre os resultados obtidos, torna-se interessante a comparação os compostos detectados nos bio-óleos produzidos nos ensaios 7, 9, 16 e 17 (Figura 26) separados de acordo com as classes furano e derivados, oxigenados cíclicos, oxigenados de cadeia aberta, hidrocarbonetos alquil-alifáticos, poli-alquil aromáticos, alquil aromáticos e aromáticos oxigenados. O ensaio 7 foi o que apresentou maior rendimento de bio-óleo, cuja matéria-prima possuía 75% de PS e a temperatura de pirólise foi de 500 °C; o ensaio 9 foi realizado no ponto central, com 50% de PS na matéria-prima e temperatura de pirólise de 450 °C; o ensaio 16 foi realizado somente com a biomassa e o ensaio 17 foi realizado somente com PS, ambos até 500 °C.

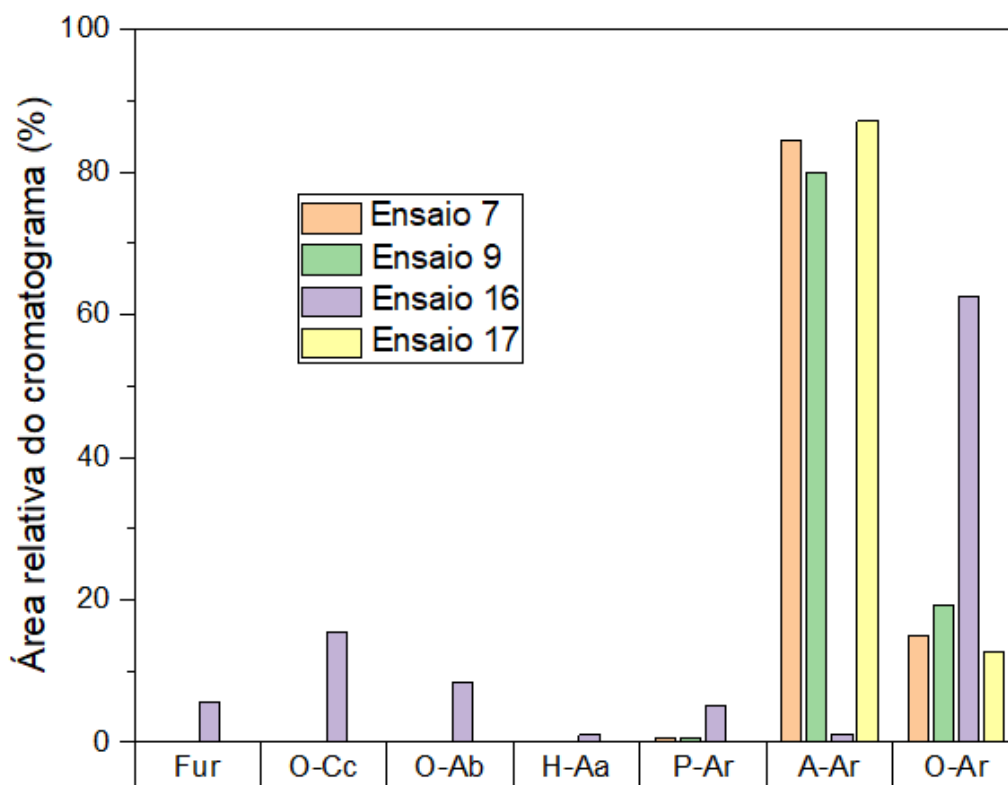


Figura 26 - Composição dos bio-óleos produzidos nos ensaios 7, 9, 16 e 17 a partir da classificação dos compostos.

Legenda: Furano e derivados (Fur), Oxigenados cíclicos (O-Cc), Oxigenados de cadeia aberta (O-Ab), Hidrocarbonetos alquil-alifáticos (H-Aa), Poli-alquil aromáticos (P-Ar), Alqui aromáticos (A-Ar), Aromáticos oxigenados (O-Ar).

A composição do bio-óleo produzido no ensaio 16 (realizado com biomassa pura) é majoritariamente de aromáticos oxigenados (62,60%), sendo compostos fenólicos, cetonas, éteres, dentre outros. Os compostos com maior área relativa foram o 2,6-dimetóxi-fenol (14,95%) e 2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)-fenol (11,29%). Essas mesmas substâncias foram detectadas no bio-óleo produzido no estudo desenvolvido por Kumar e colaboradores (2010), que utilizou a biomassa de madeira de eucalipto como matéria-prima [83]. Destaca-se que compostos fenólicos são gerados principalmente da degradação da lignina, enquanto a degradação da hemicelulose e da celulose geram furanos e outros oxigenados, que produzem compostos monoaromáticos quando reagem com dienófilos pelo mecanismo Diels-Alder seguido de desoxigenação [42].

Por sua vez, os compostos majoritários detectados no bio-óleo produzido no ensaio 17 (realizado com PS puro) foram o estireno (67,85%) e a N-hidróxi-N-fenilmetil-benzenometanamina (12,80%). O estireno é um reagente que não favorece reações de Diels-Alder e, por essa razão, o PS não reage efetivamente com a celulose e com a hemicelulose. Ademais, reações do mecanismo Diels-Alder não ocorrem com a lignina, no entanto, polímeros aromáticos (como o PS) podem gerar a sua fragmentação [70].

Majoritariamente, os compostos identificados nos bio-óleos produzidos nos ensaios 7 e 9 são pertencentes à classe dos alquil aromáticos, dentre os quais destacam-se o estireno, o etilbenzeno, o tolueno e o 1-metiletilbenzeno por sua porcentagem área expressiva. Esses compostos são provenientes da decomposição do PS e são encontrados em combustíveis como a gasolina [84]. Torna-se evidente que a co-pirólise da biomassa com o plástico em diferentes proporções produziu bio-óleos com maior presença de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Todos os compostos não oxigenados do bio-óleo produzido no ensaio 7 totalizam 85,06% de sua composição, em comparação com 80,65 % e 7,50% dos bio-óleos produzidos nos ensaios 9 e 16, respectivamente. O aumento da quantidade de hidrocarbonetos aromáticos indica a melhora da qualidade do bio-óleo produzido, uma vez que a presença desses compostos ajuda a aumentar o poder calorífico [85]. Além disso, a diminuição da quantidade de compostos oxigenados como aldeídos e cetonas, que são convertidos em compostos aromáticos por meio de reações de descarbonilação, descarboxilação, aromataziação e oligomerização, contribui para o aumento da estabilidade térmica do bio-óleo [86].

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos a partir da análise elementar da fração orgânica dos bio-óleos, assim como as razões H/C e O/C, o poder calorífico superior e a massa específica. Não foi detectado enxofre em nenhuma das amostras analisadas.

Tabela 13 - Composição elementar dos bio-óleos produzidos.

Ensaio	Composição elementar (%)				H/C	O/C	PCS (MJ/kg)	Rendimento de bio-óleo (% m/m)	ρ (g/mL)
	C	H	N	O*					
1	63,00	5,92	0,04	31,04	1,12	0,37	25,76	49,97	0,91
2	60,79	6,41	0,28	32,53	1,26	0,40	25,40	34,77	1,02
3	65,16	6,28	0,05	28,51	1,15	0,33	27,20	25,39	0,99
4	67,37	7,76	0,08	24,79	1,37	0,28	30,10	9,44	0,87
5	64,64	6,21	0,04	29,11	1,15	0,34	26,88	53,93	0,98
6	58,41	5,86	0,14	35,59	1,20	0,46	23,62	52,89	0,99
7	68,55	6,36	0,12	24,97	1,11	0,27	28,84	70,75	0,92
8	69,39	6,36	0	24,25	1,09	0,26	29,21	70,26	0,92
9	70,45	6,57	0,23	22,75	1,11	0,24	29,98	55,67	0,96
10	65,33	6,10	0,03	28,54	1,11	0,33	27,04	52,25	0,95
11	62,58	5,76	0,30	31,36	1,10	0,38	25,39	57,68	0,99
12	53,08	5,15	0,08	41,69	1,16	0,59	20,29	51,24	1,03
13	53,79	5,03	0,05	41,13	1,11	0,57	20,45	57,22	0,94
14	58,33	6,81	0,29	34,57	1,39	0,44	24,81	18,88	0,95
15	48,32	4,62	0,09	46,97	1,14	0,73	17,45	64,38	0,94
16	55,76	6,48	0,15	37,62	1,38	0,51	23,21	46,12	1,03

O*: teor de oxigênio calculado pela diferença.

Observa-se que os bio-óleos que apresentaram maior poder calorífico superior foram os produzidos nos ensaios 4, 8 e 9. Observa-se também que esses bio-óleos

são os que apresentam os menores teores de oxigênio. No entanto, é importante ressaltar que esse resultado é consequência das condições experimentais utilizadas, que não possibilitam a degradação completa das matérias-primas, como relatado anteriormente. A análise elementar das frações orgânicas dos bio-óleos permitiu constatar o aumento do poder calorífico superior e a diminuição dos valores de H/C e O/C do bio-óleo de maiores rendimentos (ensaio 7 e 8) quando comparados com o bio-óleo do ensaio 16 (produzido com biomassa pura). Esse resultados ocorrem devido à composição dos bio-óleos produzidos nos ensaios 7 e 8 serem majoritariamente de hidrocarbonetos. Comparando os resultados obtidos com características de bio-óleos e do óleo cru, como apresentado na Tabela 3, é interessante notar que a maioria dos bio-óleos produzidos apresentou massa específica menor que a da água, se aproximando da massa específica do óleo cru. Esses resultados são evidências de que a co-pirólise da biomassa com o PS proporciona o beneficiamento do produto líquido ^[70].

5. CONCLUSÃO

Por meio da análise termogravimétrica, as matérias-primas foram analisadas para determinar a condição reacional em que se obtém o maior rendimento do produto líquido a partir de um planejamento experimental. Observou-se que o eucalipto apresenta três estágios de degradação, que correspondem à perda de água e à decomposição da hemicelulose e da lignina, respectivamente, enquanto o poliestireno possui apenas um estágio de degradação, referente à despolimerização. Constatou-se que a degradação térmica das misturas de biomassa e plástico ocorre em uma faixa de temperatura entre a das matérias-primas puras e que o aumento da taxa de aquecimento provoca um deslocamento das curvas para a direita, ou seja, para temperaturas mais altas.

Os resultados obtidos permitiram constatar que a temperatura de pirólise (efeito 3) e a interação entre a proporção de PS presente na amostra e a temperatura de pirólise (efeito 23) foram os fatores significativos para o aumento do rendimento de bio-óleo produzido através da co-pirólise de biomassa de eucalipto com PS quando comparado ao bio-óleo produzido com a biomassa pura. Os experimentos que produziram a maior quantidade de produto líquido foram realizados no nível superior dessas duas condições operacionais, sendo a temperatura de pirólise de 500 °C e a matéria-prima composta por 75% de PS (rendimentos de 70,75% e de 70,26%). Por meio do planejamento experimental foi possível construir uma superfície de resposta que avaliou a influência da temperatura e da proporção de PS no rendimento de bio-óleo. Assim, verificou-se que o rendimento máximo é de 72,15% utilizando as condições de 70% de PS na matéria-prima e temperatura de pirólise de 516,45 °C.

Apesar de polímeros aromáticos proporcionarem efeito sinérgico fraco em co-pirólise com biomassa ($\pm 5\%$), a adição do PS à matéria-prima proporcionou a melhora da quantidade e da qualidade do bio-óleo, diminuindo a quantidade de compostos oxigenados e aumentando a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos detectados. Essa alteração na composição do bio-óleo auxilia no aumento do seu poder calorífico, como foi verificado ao comparar os resultados obtidos a partir do bio-óleo do ensaio 7 (de maior rendimento) com o do ensaio 16 (produzido a partir da biomassa pura).

A composição do bio-óleo foi analisada por GC-MS, sendo o estireno o composto majoritário detectado na maioria dos experimentos, exceto nos testes 12,

14 e 16. A decomposição da biomassa gera substâncias oxigenadas, principalmente compostos fenólicos provenientes da degradação da lignina. O 2,6-dimetoxifenol foi o composto majoritário produzido nos ensaios 14 e 16, resultante da decomposição térmica da biomassa em condições experimentais específicas. Foi possível verificar que a co-pirólise da biomassa lignocelulósica com PS provocou uma diminuição na quantidade de compostos oxigenados detectados no bio-óleo produzido, demonstrando que houve um aumento na qualidade deste produto.

O uso de resíduos de madeira de eucalipto e de poliestireno como matéria-prima também é um fator importante para a preservação ambiental, uma vez que seriam descartados, destacando a importância do projeto em questão. Reforça-se, portanto, a importância de desenvolver uma alternativa para futuramente substituir os combustíveis fósseis, diminuindo a emissão de gases poluentes e, consequentemente, gerando menos danos ao meio-ambiente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GONZALEZ, C. G. M; AMADO, N. B; SAUER, I. L. Desenvolvimento sustentável, transição energética mundial pós-combustíveis fósseis e o pensamento político da esquerda latino-americana/Sustainable development, world energy transition after fossil fuels and the political thinking of the Latin American left. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 11, p. 127-132, 2019.
- [2] BURKE III, E. The big story: Human history, energy regimes, and the environment. In: **The Environment and World History**. University of California Press, 2009. Cap 2, p. 33-53.
- [3] PEREIRA, C. A. A. A ascensão do combustível fóssil: aspectos tecnológicos, sociais, econômicos e ambientais da substituição da lenha pelo carvão mineral. **Revista Internacional de Ciências**, v. 9, n. 2, 2019.
- [4] IEA. World Energy Outlook 2012. International Energy Agency. Disponível em <<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2012>>. Acesso em 17 de abril de 2020.
- [5] SERRANO-RUIZ, J. C.; PINEDA, A; BALU, A. M.; LUQUE, R; CAMPELO, J. M.; ROMERO, A. A.; RAMOS-FERNÁNDEZ, J. M. Catalytic transformations of biomass-derived acids into advanced biofuels. **Catalysis Today**, v. 195, p. 162-168, 2012.
- [6] SOUZA, M. C. O.; CORAZZA, R. I. Do Protocolo Kyoto ao Acordo de Paris: uma análise das mudanças no regime climático global a partir do estudo da evolução de perfis de emissões de gases de efeito estufa. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 42, p. 52-80, 2017.
- [7] IEA. Global Energy & CO₂ Status Report 2019: The latest trends in energy and emissions in 2018. International Energy Agency. Disponível em <<https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>>. Acesso em 17 de abril de 2020.
- [8] IEA. Global CO₂ emissions in 2019. International Energy Agency. Disponível em <<https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019>>. Acesso em 17 de abril de 2020.

- [9] SOVACOOOL, B. K.; DEL RIO, D. F.; GRIFFITHS, S. Contextualizing the Covid-19 pandemic for a carbon-constrained world: Insights for sustainability transitions, energy justice, and research methodology. **Energy Research & Social Science**, v. 68, p. 101701, 2020.
- [10] HOSSEINI, S. E. An outlook on the global development of renewable and sustainable energy at the time of Covid-19. **Energy Research & Social Science**, v. 68, p. 101633, 2020.
- [11] IEA. World Energy Outlook 2020. International Energy Agency. Disponível em <<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>>. Acesso em 9 de janeiro de 2021.
- [12] IEA. Global Energy Review 2021: CO₂ emissions. International Energy Agency. Disponível em <<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/co2-emissions>>. Acesso em 17 de novembro de 2021.
- [13] IEA. Renewable power. International Energy Agency. Disponível em <<https://www.iea.org/reports/renewable-power>>. Acesso em 17 de novembro de 2021.
- [14] GUSTAVSSON, L.; ERIKSSON, L.; SATHRE, R. Costs and CO₂ benefits of recovering, refining and transporting logging residues for fossil fuel replacement. **Applied Energy**, v. 88, n. 1, p. 192-197, 2011.
- [15] Banco Nacional para o Desenvolvimento Social e Econômico; Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Bioetanol da cana-de-açúcar: Energia para o desenvolvimento sustentável. BNDES e CGEE, Rio de Janeiro, 316 p, 2008.
- [16] VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G.; MORGAN, T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v. 94, p. 1-33, 2012.
- [17] GIRISUTA, B. **Levulinic acid from linocellulosic biomass**. Tese de doutorado. University of Groningen. 2007.
- [18] Empresa de Pesquisa Energética. EPE, Inventário energético de resíduos rurais, 2014. Disponível em <<http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados->

abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-251/topico-308/DEA%2015%20-%2014%20-%2020Invent%C3%A1rio%20Energ%C3%A9tico%20de%20Res%C3%ADduos%20Rurais%5B1%5D.pdf>. Acesso em 22 de abril de 2020.

[19] DAHMEN, N.; LEWANDOWISKI, I.; ZIBEK, S.; WEIDTMANN, A. Integrated lignocellulosic value chains in a growing bioeconomy: Status quo and perspectives. **GCB Bioenergy**, v. 11, n. 1, p. 107-117, 2019.

[20] CORTEZ, L. A. B.; JUNIOR, R. B.; ALMEIRA, E.; SANTOS, F. A. Produção agrícola da cana-de-açúcar sobre a perspectiva da produção dos biocombustíveis. In: **Bioenergia e Biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Editora UFV, 2013. Cap. 2, p. 59-104.

[21] ZHANG, S.; YANG, X.; ZHANG, H.; CHU, C.; ZHENG, K.; JU, M.; LIU, L. Liquefaction of biomass and upgrading of bio-oil: a review. **Molecules**, v. 24, n. 12, p. 2250, 2019.

[22] SANTOS, F. A.; DE QUEIROZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; MANFREDI, M.; QUEIROZ, M. E. L. R.; CALDAS, C. S.; SOARES, F. E. F. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 56-62, 2014.

[23] BAIG, K. S. Interaction of enzymes with lignocellulosic materials: causes, mechanism and influencing factors. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 7, n. 1, p. 1-19, 2020.

[24] ASHOKKUMAR, V.; VENKATKARTHICK, R.; JAYASHREE, S.; CHUETOR, S.; DHARMARAJ, S.; KUMAR, G.; CHEN, W.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts-A critical review. **Bioresource Technology**, p. 126195, 2021.

[25] SANTOS, F. A.; DE QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

- [26] DEMIRBAS, M. F. Biorefineries for biofuel upgrading: a critical review. **Applied Energy**, v. 86, p. 151-161, 2009.
- [27] BASTOS, V. D.; COSTA, L. M. Balança Comercial e Potencial de Investimento na Indústria Química Brasileira. In: **Perspectivas do Investimento 2010-2013**. BNDES, 2010.
- [28] ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; SALES, P. V. G.; DE OLIVEIRA, E. M.; DA COSTA, A. C. R. Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **Journal of Bioenergy and Food Science**. v. 1, n. 3, p. 61-77, 2014.
- [29] LORA, E. E. S.; ANDRADE, R. V.; ÁNGEL, J. D. M.; LEITE, M. A. H.; ROCHA, M. H.; DE SALES, C. A. V. B.; MENDOZA, M. A. G.; CORAL, D. S. O. Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. In: **Biocombustíveis**. Interciência, 2012. Cap. 6, p. 411-498.
- [30] BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38. p. 68-94, 2012.
- [31] MÉIER, D. FAIX, O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - a review. **Bioresource Technology**, v. 68, p. 71-77, 1999.
- [32] LI, L.; ROWBOTHAM, J. S.; GREENWELL, H. C.; DYER, P. W. An introduction to pyrolysis and catalytic pyrolysis: versatile techniques for biomass conversion. Elsevier, p. 173-208, 2013.
- [33] CHEN, X. CHE, Q. LI, S. LIU, Z. YANG, H. CHEN, Y. WANG, X. SHAO, J. CHEN, H. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. **Fuel Process. Technol.**, 196, 1-21, 2019.
- [34] SCHWAAB, M.; PINTO, J.C; Análise de Dados Experimentais II: Planejamento de Experimentos. E-papers Serviços Editoriais, 1ª ed., 2011.
- [35] RUDDY, D. A.; SCHAIDLE, J. A.; FERREL III, J. R.; WANG, J.; MOENS, L.; HENSLEY, J. E. Recent advances in heterogenous catalysts for bio-oil upgrading via

“ex situ catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds. **Green Chemistry**, v. 16, p. 454-490, 2014.

[36] ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire. **Energy Conversion and Management**, v. 99, p. 334-345, 2015.

[37] MORTENSEN, P.M. GRUNWALDT, J.D. JENSEN, P.A. KNUDSEN, K.G. JENSEN, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl. Catal., A.*, **407**, 1-19, 2011.

[38] KRERKKAIWAN, S.; FUSHIMI, C.; TSUTSUMI, A.; KUCHONTHARA, P. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal. **Fuel Processing Technology**, v. 115, p. 11-18, 2013.

[39] UZOEJINWA, B. B.; HE, X.; WANG, S.; ABOMOHRA, A. E.; HU, Y.; WANG, Q. Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide. **Energy Conversion and Management**, v. 163, p 468-492, 2018.

[40] ZHOU, L.; WANG, Y.; HUANG, Q.; CAI, J. Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 11, p. 963-969, 2006.

[41] ANSARI, K. B.; HASSAN, S. Z.; BHOI, R.; AHMAD, E. Co-pyrolysis of Biomass and Plastic Wastes: A Review on Reactants Synergy, Catalyst Impact, Process Parameter, Hydrocarbon Fuel Potential, COVID-19 Waste Management. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 106436, 2021.

[42] ZHANG, X. LEI, H.; CHEN, S.; WU, J. Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review. **Green Chemistry**, v. 18, n. 15, p. 4145-4169, 2016.

[43] WU, G.; LI, J.; XU, Z. Triboelectrostatic separation for granular plastic waste recycling: A review. **Waste Management**, v. 33, n. 3, p. 585-597, 2013.

[44] World Wildlife Fund. 2019. Disponível em <<https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>>. Acesso em 05 de maio de 2021.

[45] Silvicultura. Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural. Disponível em <<https://incaper.es.gov.br/silvicultura>>. Acesso em 20 de maio de 2020.

[46] Restrospectiva 2017: Silvicultura e a integração das ações por uma política da cadeia produtiva de base florestal. Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural. Disponível em <<https://incaper.es.gov.br/Not%C3%ADcia/retrospectiva-2017-silvicultura-e-a-integracao-das-acoes-por-uma-politica-da-cadeia-produtiva-de-base-florestal>>. Acesso em 20 de maio de 2020.

[47] PROTÁSIO, T. P. **Biomassa residual do coco babaçu: potencial de uso bioenergético nas regiões norte e nordeste do Brasil**. Tese de Doutorado. UFLA. 2014.

[48] MORAIS, E. K. L. **Co-pirólise catalítica de resíduo de polietileno e biomassa de eucalipto para obtenção de bio-óleo**. Tese de doutorado. UFRN. 2018.

[49] PANDA, A. K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 233-248, 2010.

[50] SINGH, R. K.; SHRIVASTAVA, D. K.; SARKAR, A.; CHAKRABORTY, J. P. Co-pyrolysis of eucalyptus and sodium polyacrylate: optimization and synergistic effect. **Fuel**, v. 277, p. 118115, 2020.

[51] SAMAL, B.; VANAPALLI, K. R.; DUVEY, B. K.; BHATTACHARYA, J.; CHANDRA, S.; MEDHA, I. Char from the co-pyrolysis of Eucalyptus wood and low-density polyethylene for use as high-quality fuel: Influence of process parameters. **Science of The Total Environment**, v. 794, p. 148723, 2021.

[52] CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª edição, Editora Artliber, São Paulo, 2013

- [53] MONTENEGRO, R. S. P.; SERFATY, M. E. Aspectos gerais do poliestireno. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 123-136, 2002.
- [54] OLIVEIRA, M. C. B. R. **Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil**. Dissertação de mestrado. UFRJ. 2012.
- [55] GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science advances**, v. 3, n. 7, p. e1700782, 2017.
- [56] VAN NGUYEN, Q.; CHOI, Y.; CHOI, S. JEONG, Y.; HAN, S. Co-pyrolysis of coffee-grounds and waste polystyrene foam: Synergistic effect and product characteristics analysis. **Fuel**, v. 292, p. 120375, 2021.
- [57] ADEBOYE, B. Optimization and modeling of process parameters on the yield of enhanced pyrolysis oil during co-pyrolysis of cassava peel with polystyrene. **Environmental Challenges**, p. 100347, 2021.
- [58] RUTKOWSKI, P.; KUBACKI, A.; Influence of polystyrene addition to cellulose on chemical structure and properties of bio-oil obtained during pyrolysis. **Energy conversion and management**, v. 47, n. 6, p. 716-731, 2006.
- [59] ANSARI, K. B.; HASSAN, S. Z.; BHOI, R.; AHMAD, E. Co-pyrolysis of Biomass and Plastic Wastes: A Review on Reactants Synergy, Catalyst Impact, Process Parameter, Hydrocarbon Fuel Potential, COVID-19 Waste Management. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 106436, 2021.
- [60] STANČIN, H.; SAFÁR, M.; RUZICKOVÁ, J.; MIKULCIC, H.; RACLAVSKÁ, H. WANG, X.; DUIC, N. Co-pyrolysis and synergistic effect analysis of biomass sawdust and polystyrene mixtures for production of high-quality bio-oils. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 145, p. 1-11, 2021.
- [61] ABBAS-ABADI, M. S.; GEEM, K. M. V.; FATHI, M.; BANGIR, H.; GHADIRI, M. The pyrolysis of oak with polyethylene, polypropylene and polystyrene using fixed bed and stirred reactors and TGA instrument. **Energy**, v. 232, p. 121085, 2021.

- [62] KARATEPE, N.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. **Thermochimica acta**, v. 213, p. 147-150, 1993.
- [63] HERNANDO, H.; JIMÉNEZ-SÁNCHEZ, S.; FERMOSO, J.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D.P. Assessing biomass catalytic pyrolysis in terms of deoxygenation pathways and energy yields for the efficient production of advanced biofuels. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 8, p. 2829-2843, 2016.
- [64] ALAM, M.; BHAVANAM, A.; JANA, A.; VIROJA, J. K. S.; PEELA, N. R. Co-pyrolysis of bamboo sawdust and plastic: Synergistic effects and kinetics. **Renewable Energy**, v. 149, p. 1133-1145, 2020.
- [65] NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos:- Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Bookman Editora, 2010.
- [66] TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.
- [67] DA SILVA, D.A. **A interdependência linear do poder calorífico superior em função da análise imediata em materiais lignocelulósicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019. 119 p.
- [68] SINGH, R. K.; SHRIVASTAVA, D. K.; SARKAR, A.; CHAKRABORTY, J. P. Co-pyrolysis of eucalyptus and sodium polyacrylate: optimization and synergistic effect. **Fuel**, v. 277, p. 118115, 2020.
- [69] KAUR, R.; KUMAR, A.; BISWAS, B.; KRISHNA, B. B.; ROUT, P. K.; BHASKAR, T. Py-GC/MS and pyrolysis studies of eucalyptus, mentha, and palmarosa biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-12, 2022.
- [70] ESSO, S. B. E.; XIONG, Z.; CHAIWAT, W.; KAMARA, M. F.; LONGFEI, X.; XU, J.; EBAKO, J.; JIANG, L.; SU, S.; HU, S.; WANG, Y.; XIANG, J. Review on synergistic effects during co-pyrolysis of biomass and plastic waste: Significance of operating conditions and interaction mechanism. **Biomass and Bioenergy**, v. 159, p. 106415, 2022.

- [71] BOREL, L. D. M. S.; DE LIRA, T. S.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. D. Thermochemical conversion of coconut waste: material characterization and identification of pyrolysis products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, n. 1, p. 637-646, 2021.
- [72] CHEN, C.; MA, X.; HE, Y. Co-pyrolysis characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* and coal through TGA. **Bioresource technology**, v. 117, p. 264-273, 2012.
- [73] JUNIOR, N. J. **Otimização da co-pirólise de gasóleo pesado com embalagens de PEAD pós-uso utilizando planejamento fatorial**. Tese de doutorado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015. 111 p.
- [74] BURRA, K. R. G.; LIU, X.; WANG, Z.; LI, J.; CHE, D.; GUPTA, A. K. Quantifying the sources of synergistic effects in co-pyrolysis of pinewood and polystyrene. **Applied Energy**, v. 302, p. 117562, 2021.
- [75] PIMENTEL, F. S. **Co-pirólise de casca de café e polietileno de baixa densidade**. Dissertação de mestrado. UFES. 2019.
- [76] CODIGNOLE, L. F.; CORDINER, S.; MANNI, A.; MULONE, V.; ROCCO, V. Biomass fast pyrolysis in screw reactors: prediction of spent coffee grounds bio-oil production through a monodimensional model. **Energy Convers. Manage.** 168, 98–106, 2018.
- [77] FABRIS, S.; FREIRE, M. T. A.; REYES, F. G. R. Embalagens plásticas: tipos de materiais, contaminação de alimentos e aspectos de legislação. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 19, n. 2, p. 59-70, 2006.
- [78] DA REGULAMENTAÇÃO, Assunto; PELA PROPOSTA, Área Responsável. Relatório de Mapeamento de Impactos–REMAI. 2020.
- [79] Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. Disponível em <
https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2008/res0017_17_03_2008.html>. Acesso em 03 de novembro de 2022.

[80] Regulamento técnico sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a estar em contato com alimentos. Disponível em< https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2010/res0052_26_11_2010_rep.html>. Acesso em 03 de novembro de 2022.

[81] HAMIDI, N.; MASSOUDI, R.; SHRESTHA, S.; LALMANSINGH, L.; PASCOE, T.; ORLANKHI, C.; WHITESIDES, L. Waste plastics: Pyrolysis of powdered and powder-free laboratory examination waste gloves. **British Journal of Applied Science & Technology**, v. 4, n. 6, p. 967, 2014.

[82] AHMAD, N.; SHMAD, N.; MAAFA, I. M.; AHMED, U.; AKHTER, P.; SHEHZAD, N.; AMJAD, U.; JUSSAIN, M. Thermal conversion of polystyrene plastic waste to liquid fuel via ethanolysis. **Fuel**, v. 279, p. 118498, 2020.

[83] KUMAR, R.; PANDEY, K. K.; CHANDRASHEKAR, N.; MOHAN, S. Effect of tree-age on calorific value and other fuel properties of Eucalyptus hybrid. **Journal of Forestry Research**, v. 21, n. 4, p. 514-516, 2010.

[84] SILVA, F. L. N.; JÚNIOR, J. R. D.; NETO, J. M. .M.; DA SILVA, R. L. G. N. P.; FLUMIGANAN, D. L.; DE OLIVEIRA, J. E. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 56-60, 2009.

[85] WU, X.; ZHANG, J.; LI, M.; BIAN, J.; PENG, F. Catalytic hydrothermal liquefaction of eucalyptus to prepare bio-oils and product properties. **Energy Conversion and Management**, v. 199, p. 111955, 2019.

[86] CHANG, S.; ZHAO, Z.; ZHENG, A.; LI, X.; WANG, X.; HUANG, Z.; HE, F.; LI, H. Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor. **Bioresource technology**, v. 138, p. 321-328, 2013.

7. MATERIAL SUPLEMENTAR

7.1. Tabelas

Tabela 14 - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 1, 2, 3 e 4, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.

Composto	TR (min)	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
2,2-dimethoxybutane	3,448	-	0,91	-	1,03
Toluene	3,537	3,40	0,95	2,96	1,25
Propanoic acid	3,745	-	0,80	-	-
Butanoic acid	4,331	-	0,85	-	-
Furfural	4,488	-	2,32	-	3,17
Ethylbenzene	6,430	12,01	2,56	7,51	2,56
Styrene	7,495	47,15	23,31	44,50	25,86
Tetrahydro-2,5-dimethoxy-furan	7,612	-	1,18	-	-
N-nitroso-2-ethyl-1,3-tetrahydrooxazine	8,549	-	2,31	-	-
(1-methylethyl)-benzene	8,744	-	-	0,50	-
Isobutyl 5-methoxy-3-methylpentyl ester	9,507	-	-	-	0,74
6,8-doixatetradecane	9,517	-	1,05	-	-
(2-hydroxy-1-methoxy)-ethylfuran	10,143	-	0,76	-	-
(1-methylethenyl)-benzene	10,891	3,79	1,88	6,16	2,48
1-propenyl-benzene	12,401	-	-	0,10	-
1-(1-cyclohexen-1-yl)-ethanone	14,589	-	5,85	-	-
2-methoxy-4-methyl-phenol	17,798	-	2,37	-	-
2-propenoic acid	18,159	-	1,30	-	-
4-ethyl-2-methoxy-phenol	20,284	-	1,28	-	-
4-ethenyl-2-methoxy-phenol	21,233	-	1,10	-	-
2,6-dimethoxy-phenol	22,213	0,95	10,12	0,30	7,72
1,2,4-trimethoxybenzene	24,705	0,48	9,97	0,29	5,61
1,2,3-trimethoxy-5-methylbenzene	26,673	0,33	4,63	0,19	1,89
2'-4'-dimethoxyacetophenone	27,570	-	-	-	0,55
3,5'-dimethoxyacetophenone	27,574	-	2,75	0,11	-
1,1'-(1,3-propanediyl)bis-benzene	29,518	4,04	2,45	8,91	6,45
2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)phenol	29,941	0,28	6,50	-	4,16
1,1'-(1-methyl-1,3-propanediyl)bis-benzene	30,198	0,61	-	1,61	-
3-butynylbenzene	31,013	3,25	-	6,62	6,78

Tabela 14 (continuação) - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 1, 2, 3 e 4, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.

Composto	TR (min)	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
1,2-diphenyl-1-isocianoethane	31,023	-	1,15	-	-
1,1'-(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis-benzene	31,249	-	-	3,65	-
Dihydro-3,3-diphenyl-2(3H)-furanone	31,300	0,83	-	-	-
1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)-1-butanone	32,158	-	2,40	-	-
1,1'-(3-methyl-1-propene-1,3-diyl)bis-benzene	32,501	1,27	-	1,82	-
3-(2-cyclopentenyl)-2-methyl-1,1-diphenyl-1-propene	32,964	-	-	0,32	6,83
1,1'-(1-butene-1,4-diyl)bis-benzene	33,155	-	-	0,20	-
1-phenyl-naphthalene	33,842	-	-	0,25	-
2-phenyl-naphthalene	36,033	-	-	0,18	-
2,3-dihydro-1H-cyclopenta[<i>l</i>]phenanthrene	38,485	-	-	0,31	-
N-hydroxy-N-(phenylmethyl)-benzenemethanamine	44,398	21,60	9,57	13,49	22,92

Tabela 15 - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 5, 6, 7 e 8, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.

Composto	TR (min)	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8
Toluene	3,561	4,92	5,02	4,47	4,17
3,5-dimethylpyrazole	5,475	0,50	-	-	-
Ethylbenzene	6,453	21,07	18,15	7,14	6,53
Styrene	7,535	38,61	44,46	47,79	62,76
1-(methylethyl)-benzene	8,802	1,01	0,72	0,45	0,27
(1-methylethenyl)-benzene	10,903	4,13	4,01	6,32	5,31
(1-methylenepropyl)-benzene	13,554	-	0,13	-	-
1-propenyl-benzene	12,425	0,26	-	0,19	-
2-propenyl-benzene	12,447	-	0,30	-	0,14
4-methoxy-phenol	14,554	0,37	-	-	-
2-methoxy-phenol	14,576	-	0,29	-	-
2-methoxy-4-methyl-phenol	17,792	-	0,26	-	-
4-ethyl-2-methoxy-phenol	20,286	-	0,16	-	-

Tabela 15 (continuação) - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 5, 6, 7 e 8, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.

Composto	TR (min)	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8
4-ethenyl-2-methoxy-phenol	21,227	-	0,28	-	-
2,6-dimethoxy-phenol	22,206	1,03	1,16	-	-
1,2,4-trimethoxybenzene	24,696	0,71	0,65	-	-
1,2,3-trimethoxy-5-methyl-benzene	24,703	0,55	0,49	-	-
trans-isoeugenol	24,771	-	0,10	-	-
1,1'-(1,2-ethanediyl)bis-benzene	26,447	0,13	0,12	-	0,10
6-hydroxy-4-methoxy-2,3-dimethyl-benzaldehyde	27,566	0,21	0,50	-	-
1,1'-(1,3-propanediyl)bis-benzene	29,511	3,34	-	-	-
1,1'-(1,3-propanediyl)bis-benzene	29,515	-	2,69	6,72	4,70
1,1'-(1-methyl-1,3-propanediyl)bis-benzene	30,189	0,67	-	0,92	0,51
2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	30,650	0,51	0,70	-	-
3-butynylbenzene	31,012	2,69	3,07	5,96	6,12
(1-methyl-3-butenyl)-benzene	31,258	-	-	-	1,88
1,1'-(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis-benzene	31,245	-	-	2,50	-
Dihydro-3,3-diphenyl-2(3H)-furanone	31,290	0,54	0,74	-	-
1,1'-(1,4-butanediyl)bis-benzene	31,762	-	-	0,14	-
1-Phenyl-4-(3,5-dimethylphenyl)buta-1,3-diene	32,476	-	-	-	0,10
1,1'-(3-methyl-1-propene-1,3-diyl)bis-benzene	32,495	0,94	0,81	1,40	0,92
(E,E)-1,4-diphenyl-1,3-butadiene	32,959	-	-	0,18	0,10
1,1'-(1-butene-1,4-diyl)bis-benzene	33,152	-	0,13	0,20	0,22
1-phenyl-naphthalene	33,829	-	-	0,11	-
2-phenyl-naphthalene	36,037	0,39	0,36	0,28	0,22
2-(phenylmethyl)-naphthanele	38,487	-	-	-	0,13
9-Phenyl-5H-benzocycloheptene	38,467	-	-	0,29	-
1,1'-[4-(3-phenylpropyl)-1,7-heptanediyl]bis-benzene	44,258	-	-	-	0,18
N-hydroxy-N-(phenylmethyl)-benzenemethanamine	44,402	17,40	14,10	14,94	5,63

Tabela 16 - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 9, 10, 11 e 12, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.

Composto	TR (min)	Ensaio 9	Ensaio 10	Ensaio 11	Ensaio 12
Toluene	3,504	3,63	3,22	3,38	2,38
Ethylbenzene	6,368	8,49	7,30	7,59	11,39
Styrene	7,436	45,12	44,63	48,74	23,03
(1-methylethyl)-benzene	8,723	0,49	0,41	0,38	-
(1-methylethenyl)-benzene	10,834	5,10	5,43	5,64	2,38
2-propenyl-benzene	12,374	-	0,20	-	-
1-ethenyl-2-methyl-benzene	12,385	0,24	-	0,12	-
2-methoxy-phenol	14,502	-	0,24	-	-
2,6-dimethoxy-phenol	22,146	0,34	0,52	0,19	4,73
1,2,4-trimethoxybenzene	24,668	0,16	0,29	0,14	3,28
1,2,3-trimethoxy-5-methyl-benzene	26,648	0,12	0,20	0,10	1,32
4-methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	27,516	-	-	-	1,24
3,5'-dimethoxyacetophenone	27,543	-	0,21	-	-
1,1'-(1,3-propanediyl)bis-benzene	29,496	6,27	6,28	5,75	4,17
1,1'-(1-methyl-1,3-propanediyl)bis-benzene	30,180	1,28	0,95	1,03	1,09
Dihydro-3,3-diphenyl-2(3H)-furanone	30,582	-	2,17	1,85	-
2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	30,640	0,17	0,27	-	2,54
N-benzyl-1,2,3-benzotriazin-4-amine	31,005	-	-	4,96	-
3-butynylbenzene	31,253	4,88	5,33	-	3,86
1,1'-(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis-benzene	31,276	1,91	-	-	-
1,1'-(1,4-butanediyl)bis-benzene	31,755	0,12	0,13	-	-
2,4-hexadienoic acid	32,148	-	-	-	0,80
1,1'-(3-methyl-1-propene-1,3-diyl)bis-benzene	32,413	1,83	1,72	1,56	2,29
Não identificado	32,735	-	-	1,11	-
1,1'-(1-butene-1,4-diyl)bis-benzene	33,145	0,12	0,19	0,11	-
2-phenylnaphtalene	36,036	0,36	-	-	-
9-Phenyl-5H-benzocycloheptene	38,477	0,28	-	-	-
p-terphenyl	39,359	0,10	-	-	-

Tabela 16 (continuação) - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 9, 10, 11 e 12, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.

Composto	TR (min)	Ensaio 9	Ensaio 10	Ensaio 11	Ensaio 12
1,1'-[4-(3-phenylpropyl)-1,7-heptanediyl]bis-benzene	44,255	0,19	-	-	-
N-hydroxy-N-(phenylmethyl)-benzenemethanamine	44,398	18,54	20,20	17,35	33,63
3-(2-cyclopentenyl)-2-methyl-1,1-diphenyl-1-propene	46,218	0,22	0,13	-	1,88

Tabela 17 - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 13, 14 e 15, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.

Composto	TR (min)	Ensaio 13	Ensaio 14	Ensaio 15
2,2-dimethoxybutane	3,390	-	0,45	-
Toluene	3,512	3,47	0,86	5,35
1-propionylethyl acetate	3,621	-	1,46	-
Butanedial	3,810	-	0,59	-
1,1-dimethoxy-2-butene	4,243	-	0,85	-
Furfural	5,366	-	4,66	-
N-methoxydiacetamide	6,033	-	0,78	-
2-furanmethanol	6,306	-	4,15	-
Ethylbenzene	6,392	3,77	-	14,08
Styrene	7,450	58,26	7,60	52,84
Tetrahydro-2,5-dimethoxy-furan	7,497	-	1,68	-
(Z)-3-hexene	8,276	-	2,00	-
2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	8,695	-	1,65	-
N-formyl-2-hydroxy-3-methyl-2-(1-methylethyl)-butanamide	8,923	-	2,75	-
(2-Hydroxy-1-methoxy)-ethylfuran	10,026	-	2,45	-
(1-methylethenyl)-benzene	10,843	5,65	0,67	4,64
2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	12,437	-	2,01	-
4-methoxy-1-oxide-pyridine	13,535	-	0,54	-
1-(1-cyclohexen-1-yl)-ethanone	14,486	-	4,22	-
1,2,6-trimethoxy-hexane	15,747	-	0,93	-
2-methoxy-4-methyl-phenol	17,730	-	1,45	-
1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	18,091	-	1,80	-
3-methoxy-1,2-benzenediol	19,712	-	0,69	-

Tabela 17 (continuação) - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 13, 14 e 15, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.

Composto	TR (min)	Ensaio 13	Ensaio 14	Ensaio 15
4-ethyl-2-methoxy-phenol	20,237	-	0,83	-
4-ethenyl-2-methoxy-phenol	21,175	-	1,46	-
2,6-dimethoxy-phenol	22,170	-	11,39	-
1,2,4-trimethoxybenzene	24,672	-	6,05	-
2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol	24,736	-	0,95	-
1,2,3-trimethoxy-5-methyl-benzene	26,639	-	5,82	-
4-methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	27,539	-	5,24	-
1,1'-(1,3-propanediyl)bis-benzene	29,512	5,48	0,89	3,87
2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	30,098	-	9,94	-
1,1'-(1-methyl-1,3-propanediyl)bis-benzene	30,199	0,68	-	0,62
2-ethyl-1-hexanol benzoate	30,841	-	1,31	-
3-butynylbenzene	31,006	-	0,98	3,81
3-butynylbenzene	31,013	5,87	-	-
1,1'-(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis-benzene	31,254	2,47	-	-
Dihydro-3,3-diphenyl-2(3H)-furanone	31,296	-	-	1,22
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone	31,299	-	2,02	-
3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	32,122	-	2,68	-
Não identificado	32,454	-	1,92	-
1,1'-(3-methyl-1-propene-1,3-diyl)bis-benzene	32,624	0,56	-	0,94
1,1'-(1-butene-1,4-diyl)bis-benzene	33,160	0,13	-	-
2-phenylnaphtalene	36,047	-	-	0,30
(E)-2,4,5-Trimethoxypropenylbenzene	36,313	-	0,57	-
N-hydroxy-N-(phenylmethyl)-benzenemethanamine	44,397	13,49	3,72	12,33
3-(2-cyclopentenyl)-2-methyl-1,1-diphenyl-1-propene	46,200	0,18	-	-

Tabela 18 - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 16 e 17, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.

Composto	TR (min)	Ensaio 16	Ensaio 17
2,2-dimethoxybutane	3.445	0,97	-
Toluene	3.548	0,56	3,09
1-(acetyloxy)-2-butanone	3.681	1,89	-
Butanedial	3.870	0,61	-

Tabela 18 (continuação) - Compostos detectados nos bio-óleos dos ensaios 16 e 17, seus respectivos tempos de retenção em minutos e suas áreas relativas (%) do cromatograma.

Composto	TR (min)	Ensaio 16	Ensaio 17
Propanoic acid	4.184	0,43	-
1,1-dimethoxy-2-butene	4.318	0,77	-
1,3-dimethyl-pyrazole	5.432	5,20	-
2-furanmethanol	6.377	3,42	-
Tetrahydro-2,5-dimethoxy-furan	7.567	2,34	-
Ethylbenzene	6.393	-	0,85
Styrene	7.481	0,63	67,85
2-methyl-2-cyclopenten-1-one	8.102	0,42	-
Cyclopentanone	8.341	1,17	-
3-(1-Piperazinyl)propanamide	8.498	2,45	-
Cyclohexanone	8.783	1,74	-
(2,5-Dimethyl-[1,3]dioxan-4-yl)-methanol	9.475	1,86	-
2-Pyrazinamine 4-oxide	10.085	1,75	-
(1-methylethyl)-benzene	10.857	-	2,10
Decane	11.711	0,14	-
1,2-cyclopentanedione	12.492	1,54	-
2-Amino-1,3-benzenediol	13.581	0,57	-
4-methoxy-phenol	14.532	4,44	-
2-methoxy-4-methyl-phenol	17.754	3,22	-
3-heptenoic acid	18.116	1,99	-
3-methoxy-1,2-benzenediol	19.708	1,59	-
4-ethyl-2-methoxy-phenol	20.251	1,43	-
4-ethenyl-2-methoxy-phenol	21.194	2,02	-
2,6-dimethoxy-phenol	22.183	14,95	-
1,2,4-trimethoxybenzene	24.683	8,40	-
Trans-isoeugenol	24.751	0,85	-
1,6-anhydro-beta-D-glucopyranose	25.391	4,59	-
1,2,3-trimethoxy-5-methyl-benzene	26.648	6,54	-
3',5'-dimethoxyacetophenone	27.550	6,26	-
1,1'-(1,3-propanediyl)bis-benzene	29.527	-	1,71
2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	29.557	11,29	-
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone	31.320	1,05	-
2,4-hexadienedioic acid	32.140	2,70	-
3-butynylbenzene	31.028	-	10,77
1-methyl-3-butenylbenzene	31.264	-	0,84
N-hydroxy-N-(phenylmethyl)-benzenemethanamine	44.416	-	12,80

7.2. Script utilizado no MATLAB®

%Modelo linear nos coeficientes (LINEAR SEM REPETIÇÃO)

```
X0 = [-1 -1 -1
      1 -1 -1
      -1 1 -1
      1 1 -1
      -1 -1 1
      1 -1 1
      -1 1 1
      1 1 1
      0 0 0
      0 0 0
      0 0 0
      0 -sqrt(2) 0
      0 sqrt(2) 0
      0 0 -sqrt(2)
      0 0 sqrt(2)]; %Valores de X

X = [ones(15,1) X0(:,2) X0(:,3)]; %Matriz de contraste
clear X0
X = [X X(:,2).*X(:,3) X(:,2).^2 X(:,3).^2];

n1 = size(X,2);

Y = [49.96994748
     34.77195097
     25.38982782
     9.442609291
     53.92974174
     52.89216219
     70.74763304
     70.25635979
     55.66553304
     52.25452228
     57.67638492
     51.23722566
     57.21811706
     18.88177448
     64.38198297];

n2 = length(Y);

b = pinv(X)*Y;

Ymean = mean(Y);

Ychapeu = X*b;

SQR = sum((Ychapeu - Ymean).^2);

SQr = sum((Y - Ychapeu).^2);

SQT = SQR+SQr;

GLR = n1-1
```

GLr = n2-n1

MQR = SQR/(GLR); % O denominador neste caso é dado pelo número de parâmetros do modelo menos 1 (p -1)

MQr = SQR/(GLr); % O denominador neste caso é dado pelo numero de pontos experimentais menos o número de parâmetros do modelo (n-p)

R2 = SQR/SQT;

Fcal = MQR/MQr;

% pkg load statistics

Ftab = finv(0.95, GLR, GLr); % GL - primeiro colocamos os graus de liberdade de MQR e após os graus de liberdade de MQr como comumente é feito. A diferença aqui é que a ordem de divisão sempre será MQR/MQr.

%A pergunta é, um teste F fez sentido aqui? a resposta é não, pois esse conjunto de dados não se ajusta bem a um modelo linear. Por isso, mesmo que F tenha dado a regressão como "significativa" não é justo dizer isso sem antes analisar a distribuição residual e ver se ela é aleatória.

%Para fins didáticos continuarei o trabalho visando montar a tabela anova

p_valor = (1-fcdf(Fcal,GLR,GLr));

%Montagem da tabela anova

```
ANOVA {1,1} = 'FONTE DE VARIACAO';
ANOVA {1,2} = 'SOMA QUADRATICA';
ANOVA {1,3} = 'GRAUS DE LIBERDADE';
ANOVA {1,4} = 'MEDIA QUADRATICA';
ANOVA {1,5} = 'Fcalculado';
ANOVA {2,1} = 'REGRESSAO';
ANOVA {2,2} = SQR;
ANOVA {2,3} = GLR;
ANOVA {2,4} = MQR;
ANOVA {2,5} = Fcal;
ANOVA {3,1} = 'RESIDUO';
ANOVA {3,2} = SQR;
ANOVA {3,3} = GLr;
ANOVA {3,4} = MQr;
ANOVA {4,1} = 'TOTAL';
ANOVA {4,2} = SQT;
ANOVA {5,1} = 'R2';
ANOVA {5,2} = R2;
ANOVA {6,1} = 'Ftabelado';
ANOVA {6,2} = Ftab;
ANOVA {7,1} = 'PVALOR';
ANOVA {7,2} = p_valor;
```

plot(Y, Ychapeu,'o')

```
%-----%
%(MODELO QUADRÁTICO SEM REPETIÇÃO)
%Modelo quadrático nos coeficientes
```

%Supondo que após análise gráfica do modelo de grau 1 nos coeficientes verificamos que o ajuste não se adequou bem ao modelo proposto inicialmente e os resíduos não apresentaram distribuição aleatória; tentaremos ajustar o mesmo a um modelo polinomial de grau 2.

```
X0 = [-1 -1 -1
      1 -1 -1
      -1 1 -1
      1 1 -1
      -1 -1 1
      1 -1 1
      -1 1 1
      1 1 1
      0 0 0
      0 0 0
      0 0 0
      0 -sqrt(2) 0
      0 sqrt(2) 0
      0 0 -sqrt(2)
      0 0 sqrt(2)]; %Valores de X

X = [ones(15,1) X0(:,2) X0(:,3)]; %Matriz de contraste
clear X0
X = [X X(:,2).*X(:,3) X(:,2).^2 X(:,3).^2];

n1 = size(X,2);

Y = [49.96994748
     34.77195097
     25.38982782
     9.442609291
     53.92974174
     52.89216219
     70.74763304
     70.25635979
     55.66553304
     52.25452228
     57.67638492
     51.23722566
     57.21811706
     18.88177448
     64.38198297];

n2 = length(Y);

b = pinv(X)*Y;

Ymean = mean(Y);

Ychapeu = X*b;

SQR = sum((Ychapeu - Ymean).^2);

SQr = sum((Y - Ychapeu).^2);

SQT = SQR+SQr;

GLR = n1-1

GLr = n2-n1
```

$MQR = SQR/(GLR);$ % O denominador neste caso é dado pelo número de parâmetros do modelo menos 1 ($p - 1$)

$MQr = Sqr/(GLr);$ % O denominador neste caso é dado pelo numero de pontos experimentais menos o número de parâmetros do modelo ($n-p$)

$R2 = SQR/SQT;$

$Fcal = MQR/MQr;$

pkg load statistics

$Ftab = finv(0.95, GLR, GLr);$ % GL - primeiro colocamos os graus de liberdade de MQR e após os graus de liberdade de MQr como comumente é feito. A diferença aqui é que a ordem de divisão sempre será MQR/MQr .

%A pergunta é, um teste F fez sentido aqui? a resposta é não, pois esse conjunto de dados não se ajusta bem a um modelo linear. Por isso, mesmo que F tenha dado a regressão como "significativa" não é justo dizer isso sem antes analisar a distribuição residual e ver se ela é aleatória.

%Para fins didáticos continuarei o trabalho visando montar a tabela anova

$p_valor = (1-fcdf(Fcal,GLR,GLr));$

```
ANOVA {1,1} = 'FONTE DE VARIACAO';
ANOVA {1,2} = 'SOMA QUADRATICA';
ANOVA {1,3} = 'GRAUS DE LIBERDADE';
ANOVA {1,4} = 'MEDIA QUADRATICA';
ANOVA {1,5} = 'Fcalculado';
ANOVA {2,1} = 'REGRESSAO';
ANOVA {2,2} = SQR;
ANOVA {2,3} = GLR;
ANOVA {2,4} = MQR;
ANOVA {2,5} = Fcal;
ANOVA {3,1} = 'RESIDUO';
ANOVA {3,2} = Sqr;
ANOVA {3,3} = GLr;
ANOVA {3,4} = MQr;
ANOVA {4,1} = 'TOTAL';
ANOVA {4,2} = SQT;
ANOVA {5,1} = 'R2';
ANOVA {5,2} = R2;
ANOVA {6,1} = 'Ftabelado';
ANOVA {6,2} = Ftab;
ANOVA {7,1} = 'PVALOR';
ANOVA {7,2} = p_valor;
```

```
plot(Y,Ychapeu,'bo')
for ki=1:size(X,1)
    text(Y(ki),Ychapeu(ki),num2str(X(ki,2)), 'FontSize',14)
end
```

```
a1 = [-sqrt(2), -1, 0, 1 sqrt(2)];
for ki=1:5
    for kj=1:5
        Z(ki,kj)=a1(ki);
    end
end
```

```

a1 = [-sqrt(2); -1; 0; 1; sqrt(2)]
a2 = repmat(a1,5,1)
a3 = sort(a2);
Z = [a2,a3];
z2 = reshape(a2,5,5)
Xz = [ones(25,1) Z Z(:,1).*Z(:,2) Z(:,1).^2 Z(:,2).^2];
Zchapeu = Xz*b;
Zmesh = reshape(Zchapeu,5,5)
mesh()

meshc(a1,a1,Zmesh)
xlabel('X_2'), ylabel('X_3')

meshc(a1,a1,Zmesh)
xlabel('X_2'), ylabel('X_3'), zlabel('Rendimento de bio-óleo (%)')

N=100; %para gráfico meshc
a1 = linspace(-sqrt(2),sqrt(2),N);a1=a1';
a2 = repmat(a1,N,1);
a3 = sort(a2);
Z = [a2,a3];
z2 = reshape(a2,N,N);
Xz = [ones(N^2,1) Z Z(:,1).*Z(:,2) Z(:,1).^2 Z(:,2).^2];
Zchapeu = Xz*b;
Zmesh = reshape(Zchapeu,N,N);

surf(a1,a1,Zmesh)
xlabel('X_2'), ylabel('X_3'), zlabel('Rendimento (%)')

N=20; %para gráfico surf (rodar isso antes)
a1 = linspace(-sqrt(2),sqrt(2),N);a1=a1';
a2 = repmat(a1,N,1);
a3 = sort(a2);
Z = [a2,a3];
z2 = reshape(a2,N,N);
Xz = [ones(N^2,1) Z Z(:,1).*Z(:,2) Z(:,1).^2 Z(:,2).^2];
Zchapeu = Xz*b;
Zmesh = reshape(Zchapeu,N,N);

```