

Influência das proporções de biomassa e resíduos de polietileno tereftalato (PET) na co-pirólise: impactos na qualidade do bio-óleo

Mariana Alves Ferreira¹; Gabriela Fontes Mayrinck Cupertino¹; Álisson Moreira da Silva¹;
Fabiola Martins Delatorre¹; Ananias Francisco Dias Júnior¹

¹ Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Jerônimo Monteiro/ES, Brasil.

Resumo: Este trabalho investiga a co-pirólise de resíduos de polietileno tereftalato (PET) e biomassa como uma técnica promissora para geração de bio-óleo, bioproduto de alto valor agregado. O objetivo foi analisar como diferentes proporções de PET e biomassa impactam a produção e as características do bio-óleo gerado. Foram utilizadas matérias-primas de PET pós-uso e biomassa de eucalipto, moídas, peneiradas e misturadas em proporções de 0%, 15% e 30%. A co-pirólise ocorreu em um reator de leito fixo a 450 °C, com taxa de aquecimento de 16 °C/min. O bio-óleo foi analisado quanto ao rendimento, densidade, teor de sólidos, pH e teor de água. A adição de PET não alterou significativamente o rendimento, mantendo uma média de 40%, com pH e teor de água constantes. Entretanto, houve redução na densidade e no teor de sólidos. Essas características são benéficas para a sustentabilidade e aplicabilidade industrial do bio-óleo, facilitando seu manuseio e armazenamento.

Palavras-chave: Bioprodutos; Viscosidade; Sustentabilidade.

Influence of biomass and polyethylene terephthalate (PET) waste proportions in co-pyrolysis: impacts on bio-oil quality

Abstract: This study investigates the co-pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) waste and biomass as a promising technique for bio-oil production, a high-value bioproduct. The aim is to analyze how different proportions of PET and biomass affect the production and characteristics of the resulting bio-oil. Used PET waste and eucalyptus biomass were ground, sieved, and mixed in proportions of 0%, 15%, and 30% PET. The co-pyrolysis was conducted in a fixed-bed reactor at 450 °C, with a heating rate of 16 °C/min. The bio-oil was analyzed for yield, density, solid content, pH, and water content. The addition of PET did not significantly affect the yield, which remained at an average of 40%, with constant pH and water content. However, there was a reduction in density and solid content. These characteristics are advantageous for the sustainability and industrial applicability of bio-oil, facilitating its handling and storage.

Keywords: Bioproducts; Viscosity; Sustainability.

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a poluição ambiental causada pelos plásticos, especialmente o polietileno tereftalato (PET), impulsiona a busca por soluções

sustentáveis. O PET, amplamente utilizado em embalagens, é durável e decompõe-se lentamente, agravando seu impacto ambiental. Estima-se que 11 milhões de toneladas de plástico vazem para os oceanos anualmente, contribuindo significativamente para a poluição marinha. Esse número pode ser dobrado até 2040, caso não sejam tomadas medidas práticas para mitigar o problema (WWF, 2022). A reciclagem convencional, embora útil, não é suficiente para mitigar esses danos, sendo essencial explorar alternativas inovadoras para enfrentar esse desafio ambiental.

Nesse contexto, a transformação de resíduos de PET em produtos de alto valor agregado surge como uma alternativa promissora. Entre as técnicas de valorização dos resíduos plásticos, a co-pirólise com biomassa destaca-se por sua capacidade de gerar produtos líquidos de alto valor, como o bio-óleo (CUPERTINO et al., 2024; SEAH et al., 2023). Este processo combina a degradação térmica de PET e biomassa em uma atmosfera inerte, resultando em produtos reutilizáveis em diversas aplicações industriais (Dewangan, et al., 2016). O bio-óleo gerado possui uma ampla gama de aplicações industriais, podendo substituir combustíveis fósseis em caldeiras e motores (Inayat, et al., 2022) e ser refinado para produzir produtos químicos de alto valor, como fenóis, ácidos orgânicos e hidrocarbonetos (CUPERTINO, et al., 2024).

A proporção de PET e biomassa utilizada na co-pirólise é crucial e influencia diretamente a qualidade e a quantidade dos produtos gerados (ESSO, et al., 2022). Ajustar essas proporções permite otimizar o processo para diferentes objetivos, como maximizar a produção de bio-óleo. Este trabalho investiga como as diferentes proporções de PET e biomassa impactam a produção e as características do bio-óleo, buscando otimizar o processo para obter produtos de maior valor agregado e eficiência energética.

2. MATERIAL E MÉTODOS

1. 2.1. Obtenção das matérias primas e processo de co-pirólise

Neste estudo, foram utilizadas como matérias-primas resíduos plásticos sintéticos, especificamente polietileno tereftalato (PET) pós-uso, e biomassa de eucalipto (*Eucalyptus spp.*). A biomassa apresentou a seguinte composição química: 32,61% de lignina total 2,91% de extractos e 64,48% de holocelulose. O PET foi



obtido a partir de resíduos urbanos, lavados e secos ao ar. As matérias-primas foram moídas em moinhos de facas e peneiradas para alcançarem uma granulometria de 40-60 mesh. A fim de avaliar a influência do PET no produto líquido, a biomassa e o PET foram misturados em proporções de 0%, 15% e 30% de PET em relação ao peso. Os processos de co-pirólise foram realizados em um sistema de reator de leito fixo, em atmosfera com baixa presença de oxigênio e sem entrada de gases, com temperatura final de 450 °C e taxa de aquecimento de 16 °C/min. Foram quantificados os rendimentos gravimétricos dos bio-óleo obtidos (Equação 1).

$$RBIO = \frac{M_{bio}}{M_{mp}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: M_{mp} = massa da matéria prima (biomassa + PET) (g); RBIO = rendimento em bio-óleo (%).

2. 2.2. Caracterização do bio-óleo

Os bio-óleos produzidos nas diferentes frações e condições dos experimentos foram submetidos a análises de densidade ($D = \text{Massa}/\text{Volume}$, em g.cm³). Para medir o teor de sólidos, uma amostra do bio-óleo foi colocada em uma estufa a 103°C por 24 horas. Após esse período, a amostra foi pesada novamente e a diferença entre o peso inicial e o peso após a secagem foi calculada. O teor de sólidos obtido, após a evaporação completa da umidade, foi considerado alcatrão. Além disso, o pH dos bio-óleos foi medido para avaliar sua acidez ou alcalinidade, fornecendo informações essenciais sobre suas características químicas. O teor de água foi determinado utilizando o equipamento Karl-Fischer, que possui um sistema de bombas para enchimento e descarte dos reagentes, permitindo assim a medição precisa da quantidade de umidade interna no vaso de titulação.

3. 2.3. Análise de dados

Os dados foram coletados em cinco repetições, e os resíduos foram submetidos aos testes de normalidade (Shapiro-Wilk) e homoscedasticidade (Bartlett). Quando esses pressupostos não foram atendidos, realizou-se a transformação de Box-Cox. Com os pressupostos atendidos, a análise de variância foi conduzida ($\alpha =$



0,05) seguindo um delineamento inteiramente aleatorizado, com três tratamentos relacionados a adições de PET (0, 15 e 30%). Quando houve diferença significativa, foi realizado o ajuste de modelo de regressão ($\alpha = 0,05$). Medidas de dispersão do erro padrão foram fornecidas para melhor compreensão do intervalo de confiança obtido para cada variável estudada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentado o rendimento de bio-óleo obtido a partir da co-pirólise de biomassa e PET em diferentes proporções de matéria-prima.

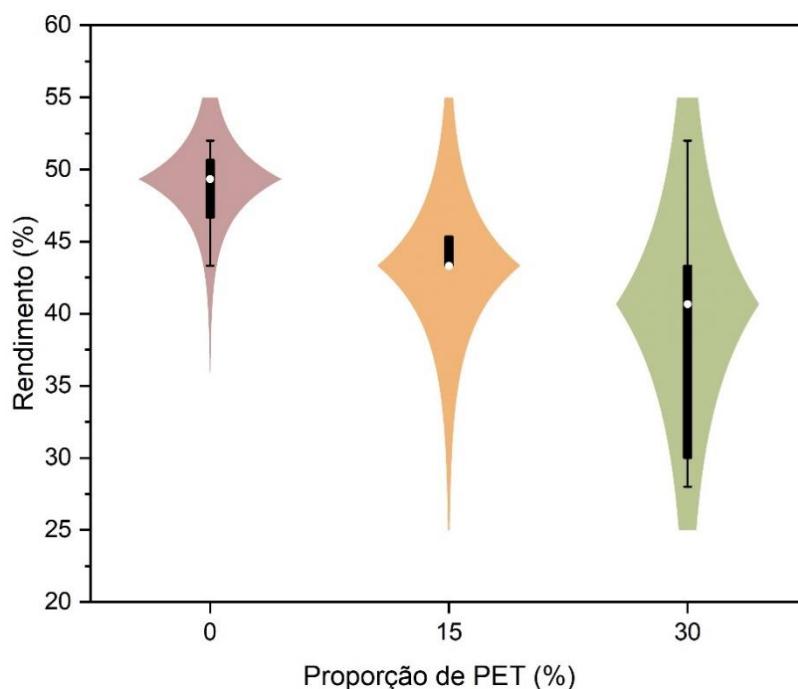


Figura 1. Rendimento de bio-óleo da co-pirólise de biomassa e PET em diferentes proporções.

As análises estatísticas realizadas indicaram que não houve diferença significativa no rendimento de bio-óleo entre os diferentes tratamentos, com um rendimento médio de 40% observado em todos os casos. Isso contrasta com a literatura existente, onde a adição de PET frequentemente resulta em um aumento no rendimento de bio-óleo (UZOEJINWA et al., 2018; SAJDAK et al., 2015). Essa discrepância pode ser explicada por vários fatores. Primeiramente, as condições



experimentais, como a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência, podem ter um impacto significativo no rendimento do bio-óleo (CUPERTINO, et al., 2024). Em nosso estudo, essas condições foram mantidas constantes para todos os tratamentos, o que pode ter limitado a variação no rendimento. Além disso, a composição da biomassa utilizada pode influenciar os resultados (ABNISA; WAN DAUD, 2014). Em nosso caso, a biomassa utilizada pode não ter interagido de forma sinérgica com o PET, resultando em um rendimento constante. No entanto, é importante destacar que, além da quantidade de bio-óleo, a qualidade do produto gerado é um fator importante.

Na Figura 2 é apresentado os valores médios de densidade e teor de sólidos do bio-óleo produzido em diferentes proporções de matéria-prima.

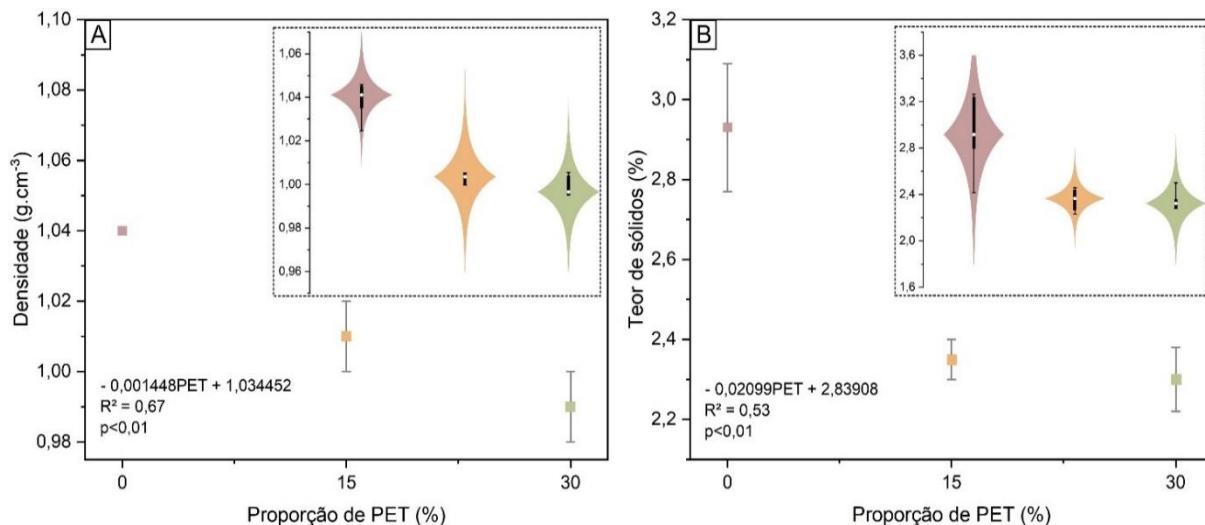


Figura 2. Características físicas do bio-óleo da co-pirólise produzido em diferentes proporções de biomassa e PET. Em que: A = densidade e B = teor de sólidos.

A adição de PET na co-pirólise resultou em uma diminuição tanto na densidade quanto no teor de sólidos do bio-óleo produzido (Figura 2). Este fenômeno pode ser explicado pela composição química do PET, que é predominantemente constituído por carbono e hidrogênio, com menor quantidade de oxigênio em comparação à biomassa lignocelulósica¹ (MURINGAYIL JOSEPH et al., 2024). Durante a co-pirólise, a decomposição do PET gera produtos voláteis que contribuem para a formação de um bio-óleo menos denso e com menor teor de sólidos² (CUPERTINO, et al., 2024). A redução na densidade do bio-óleo pode ser vantajosa para certas aplicações industriais, pois facilita o transporte e o manuseio do produto. Além disso, um bio-óleo



com menor teor de sólidos tende a ter uma melhor estabilidade e menor viscosidade, o que é benéfico para sua utilização como combustível em motores e caldeiras³ (CUPERTINO, et al., 2024). No entanto, é importante considerar que a diminuição do teor de sólidos também pode impactar a quantidade de compostos orgânicos pesados, que são frequentemente desejáveis para a produção de produtos químicos de alto valor⁴.

Na Figura 3 é apresentado o pH e o teor de água do bio-óleo produzido a partir da co-pirólise de biomassa e PET em diferentes proporções de matéria-prima.

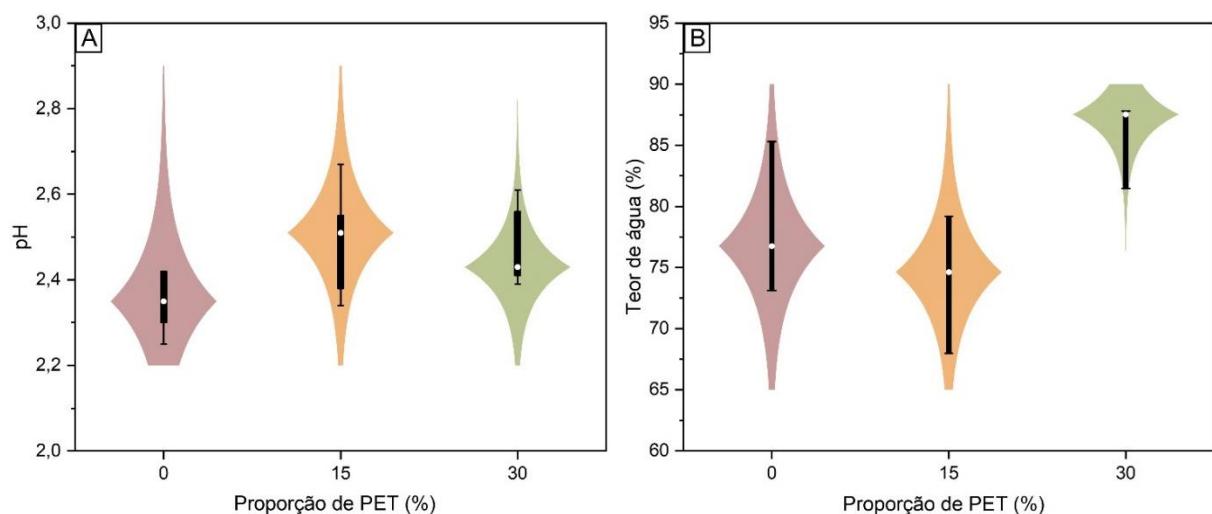


Figura 3. Características físico-química do bio-óleo produzidos em diferentes proporções de matéria prima. Em que: A = pH e B = teor de água.

A análise dos resultados mostrou que a adição de PET na co-pirólise não resultou em diferenças significativas no pH ou no teor de água do bio-óleo. Essa constância pode ser atribuída à natureza química do PET e da biomassa utilizada. O PET, composto principalmente por carbono e hidrogênio, não introduz novos compostos ácidos significativos que poderiam alterar o pH do bio-óleo (MURINGAYIL JOSEPH et al., 2024). Além disso, a biomassa lignocelulósica, que contém água estruturalmente ligada, contribui significativamente para o conteúdo total de água no bio-óleo produzido. Durante a degradação da biomassa, ocorre a formação de água como um subproduto. A presença dessa água estruturalmente ligada é uma das principais responsáveis pelo teor de água observado no bio-óleo (MUJTABA et al., 2023). A adição de PET, que não contém água em sua estrutura, não contribui significativamente para o teor de água do bio-óleo, resultando em valores constantes independentemente da proporção de PET e biomassa utilizada.



A manutenção de pH e teor de água estáveis no bio-óleo é benéfica para sua aplicação industrial. Um pH estável facilita o manuseio e o armazenamento do bio-óleo, reduzindo a necessidade de neutralização ou tratamento adicional (CUPERTINO, et al., 2024). Além disso, um teor de água constante é importante para a eficiência energética do bio-óleo, pois a presença de água pode diminuir seu valor calorífico e aumentar os custos de processamento (HU; GHOLIZADEH, 2020). Portanto, a co-pirólise de PET e biomassa não apenas oferece uma solução eficaz para a gestão de resíduos plásticos, mas também resulta em um produto final com características estáveis e previsíveis, facilitando sua utilização em diversas aplicações industriais.

4. CONCLUSÃO

A constância no rendimento, pH e teor de água do bio-óleo, juntamente com a redução na densidade e no teor de sólidos, é benéfica para sua aplicação industrial. Um pH estável facilita o manuseio e o armazenamento do bio-óleo, enquanto a redução na densidade e no teor de sólidos melhora sua estabilidade e fluidez, tornando-o mais adequado como combustível renovável. Essas características também podem reduzir os custos de processamento e aumentar a eficiência energética do bio-óleo. Para a indústria, essas propriedades indicam que o bio-óleo produzido pela co-pirólise de PET e biomassa é um produto de qualidade consistente e previsível, adequado para diversas aplicações. No entanto, investigações futuras são necessárias para otimizar os parâmetros do processo, como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência, a fim de maximizar os benefícios dessa técnica.

5. REFERÊNCIAS

ABNISA, F.; WAN DAUD , W.M.A. A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. **Energy Conversion and Management**. 2014, v. 87, p. 71-85.

CUPERTINO, G.F.M.; DA SILVA, Á.M.; OLIVEIRA, A.K.S.; et al. Co-pyrolysis of biomass and polyethylene terephthalate (PET) is an alternative to produce chemical and energy products. **Fuel**, 2024, v. 362, art. nº 130761.



DEWANGAN, A.; PRADHAN, D.; SINGH, R.K. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield. **Fuel**, 2016, v. 185, p. 508-516.

ENGAMBA ESSO, S.B.; XIONG, Z.; CHAIWAT, et al. Review on synergistic effects during co-pyrolysis of biomass and plastic waste: Significance of operating conditions and interaction mechanism. **Biomass and Bioenergy**, 2022, v. 159, art. nº 106415.

2. HU, X.; GHOLIZADEH, M. Progress of the applications of bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy**, 2020, v. 134, art. nº 110124.

INAYAT, A.; ROCHA-MENESES, L.; GHENAI, C.; et al. Co-pyrolysis for bio-oil production via fixed bed reactor using date seeds and plastic waste as biomass. **Case Studies in Thermal Engineering**, 2022, v. 31, art. nº 101841.

MUJTABA, M.; FERNANDES FRACETO, L.; FAZELI, M. et al. Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. **Journal of Cleaner Production**, 2023, v. 402, art. nº 136815.

MURINGAYIL JOSEPH, T.; AZAT, S.; AHMADI, Z.; et al. Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, 2024, v. 9, art. nº 100673.

SAJDAK, M.; MUZYKA, R.; HRABAK, J.; et al. Use of plastic waste as a fuel in the co-pyrolysis of biomass: Part III: Optimisation of the co-pyrolysis process. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2015, v. 112, p. 298-305.

SEAH, C.C.; TAN, C.H.; ARIFIN, N.A.; et al. Co-pyrolysis of biomass and plastic: Circularity of wastes and comprehensive review of synergistic mechanism. **Results in Engineering**, 2023, v. 17, art. nº 100989.

UZOEJINWA, B.B.; HE, X.; WANG, S.; et al. 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**, 2018, v. 163, p. 468-492.

WWF Brasil. Poluição plástica nos oceanos quadruplicará até 2050. **WWF Brasil**. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?82290/Poluicao-plastica-nos-oceanos-quadruplicara-ate-2050-aponta-estudo>. Acesso em: 19 set. 2024.