

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DO BIO-ÓLEO OBTIDO DA CO-PIRÓLISE DE PODA DE ÁRVORE COM POLIETILENO TEREFTALATO

AUTORES:

Letícia Rafaelle Araújo Sabino
Raoni Batista dos Anjos
Aruzza Mabel de Moraes Araújo
Amanda Duarte Gondim
Sarah Rayanne de Lima Silva Spínola
Anderson Bonifácio da Silva

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

AVALIAÇÃO DO BIO-ÓLEO OBTIDO DA CO-PIRÓLISE DE PODA DE ÁRVORE COM POLIETILENO TEREF TALATO

Resumo

Um dos maiores problemas que a humanidade vem enfrentando atualmente é o impacto socioeconômico e ambiental negativo causado pela grande geração de resíduos sólidos. Os resíduos plásticos e os resíduos de biomassa são dois componentes dos resíduos urbanos, que têm potencial para serem convertidos em recursos de alto valor agregado, como combustíveis líquidos e produtos químicos através da pirólise, devido a sua alta disponibilidade e baixo custo, em todo o mundo. No mundo é gerado cerca de $1,3 \times 10^{10}$ toneladas métricas por ano, estimativas apontam que um bilhão de toneladas desses resíduos poderiam suprir até 14% das necessidades energéticas mundiais. A técnica de co-pirólise que envolve a decomposição termoquímica simultânea de materiais orgânicos provenientes de duas fontes distintas, pode ser uma estratégia para a reinserção dos resíduos de biomassa e resíduos plásticos no mercado, como subprodutos energéticos, de forma a potencializar a gestão de resíduos e minimizar os impactos socioeconômicos e ambientais. Os resíduos de biomassa e resíduos plásticos apresentam interações sinérgicas para a produção de combustíveis de alto desempenho, contendo maior teor de carbono e hidrogênio, enquanto o óleo de pirólise apenas de biomassa contém mais compostos oxigenados, o que reduz o poder calorífico do óleo afetando diretamente sua qualidade. Vários parâmetros do processo de co-pirólise têm sido estudados, associado a avaliação dos mecanismos de reação entre as biomassas e os polímeros, buscando melhorar significativamente o rendimento e as características dos bio-óleos obtidos. Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a co-pirólise da biomassa lignocelulósica proveniente de resíduo de poda de árvore juntamente com 25% (m/m) de resíduos de polietileno tereftalato (PET), em atmosfera inerte a 500 °C, com taxa de aquecimento de 25 °C/min, visando obter um bio-óleo menos oxigenado para fins energéticos. Avaliou-se o bio-óleo da co-pirólise utilizando as técnicas termogravimétricas TGA e DTG, e cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massas (CG-MS). O bio-óleo obtido da co-pirólise dos resíduos de poda de árvore e PET tem potencial como fontes sustentáveis de energia, como também uma forma de reaproveitamento dos resíduos.

Palavras-chave: bio-óleo, co-pirólise, poda de árvores e polietileno tereftalato (PET).

Abstract

One of the greatest problems humanity is currently facing is the negative socioeconomic and environmental impact caused by the large generation of solid waste. Plastic waste and biomass waste are two components of urban waste that have the potential to be converted into high-value resources, such as liquid fuels and chemicals, through pyrolysis, due to their high availability and low cost worldwide. Approximately 1.3×10^{10} metric tons are generated annually, with estimates indicating that one billion tons of this waste could supply up to 14% of global energy needs. The technique of co-pyrolysis, which involves the simultaneous thermochemical decomposition of organic materials from two different sources, can be a strategy to reintegrate biomass and plastic waste into the market as energy by-products, thereby enhancing waste management and minimizing socioeconomic and environmental impacts. Biomass and plastic waste exhibit synergistic interactions for the production of high-performance fuels containing higher carbon and hydrogen content, whereas pyrolysis oil from biomass alone contains more oxygenated compounds, which reduces its calorific value and directly affects its

quality. Several parameters of the co-pyrolysis process have been studied, along with the evaluation of reaction mechanisms between biomass and polymers, aiming to significantly improve the yield and characteristics of the obtained bio-oils. Thus, this work aims to evaluate the co-pyrolysis of lignocellulosic biomass from tree pruning waste with 25% (w/w) polyethylene terephthalate (PET) waste in an inert atmosphere at 500 °C, with a heating rate of 25 °C/min, to obtain a less oxygenated bio-oil for energy purposes. The bio-oil from the co-pyrolysis was evaluated using thermogravimetric techniques (TGA and DTG) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The bio-oil obtained from the co-pyrolysis of tree pruning and PET waste has potential as a sustainable energy source as well as a means of waste reuse.

Keywords: [bio-oil](#), [co-pyrolysis](#), [tree pruning](#), [polyethylene terephthalate \(PET\)](#).

Introdução

Com o rápido crescimento populacional e econômico na sociedade, a demanda global de energia está aumentando drasticamente. Em 2019, o consumo global de energia atingiu 418 EJ, o que ainda deve subir 23% , para atingir 516 EJ, até 2040. Para manter a meta de emissão líquida zero de dióxido de carbono em 2050, conforme mencionado no Acordo de Paris e no Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 13, a pesquisa e o desenvolvimento em recursos energéticos sustentáveis são urgentemente necessários (CUPERTINO et al., 2024).

A quantidade de resíduos sólidos gerados pela sociedade é impressionante, devido ao rápido crescimento da população mundial, juntamente com a crescente demanda por commodities, levando à geração substancial de resíduos. A maior parte dos resíduos são direcionados aos aterros e essas práticas são insustentáveis a longo prazo, com terras adequadas para uso em aterros se tornando mais difíceis de obter, e os custos associados ao tratamento ambiental que mitiga a poluição da terra estão aumentando (JAAFAR et al., 2023).

A biomassa e resíduos de biomassa são fontes de energias renovável amplamente aceita e abundantemente disponível que podem ser convertidas em vários combustíveis e bioprodutos. Os resíduos de biomassa incluem resíduos sólidos da agricultura, silvicultura, produção de alimentos e resíduos orgânicos urbanos. Apesar de seu potencial como matéria-prima na produção de biocombustíveis e produtos químicos, os recursos lignocelulósicos ainda são subutilizados (SU et al., 2021) (CHAU et al., 2021).

As tecnologias físico-químicas, bioquímicas e termoquímicas podem ser utilizadas para converter as biomassas em biocombustíveis. O processo de conversão termoquímica (torrefação, pirólise, liquefação e gaseificação.), é uma rota promissora devido à sua simplicidade, alta produtividade, e facilidade de operação, degrada a biomassa com a ajuda da temperatura para produzir produtos de alta densidade energética (CHAU et al., 2021).

A composição da biomassa lignocelulósica é significativamente diferente da do petróleo bruto, portanto, o alto teor de oxigênio reduz a densidade de energia da biomassa, de modo que a desoxigenação e hidrogenação são frequentemente necessários quando os combustíveis são os produtos-alvo (DENG et al., 2023).

A co-pirólise tem ganhado atenção devido à melhoria da qualidade do produto obtido sem processos secundários. Diferentes co-alimentos estão disponíveis, como resíduos plásticos, resíduos de pneus, carvão, óleo de cozinha usado, lodo de esgoto e algas marinhas. No entanto, os resíduos de plástico têm atraído um interesse significativo como uma nova janela de oportunidade devido à sua baixa taxa de reciclagem e natureza não biodegradável. Além disso, os resíduos plásticos são fontes baratas e abundantes de carbono e hidrogênio, melhorando a composição aromática e a eficiência carbônica no produto líquido pirolítico, elevando a razão hidrogênio/carbono e consequentemente elevando o poder energético do produto (HOANG et al., 2021).

Como o valor calorífico dos plásticos é comparável ao do combustível fóssil, a produção de combustível a partir de resíduos plásticos proporcionaria uma boa oportunidade de utilizar os resíduos como uma fonte de alimentação na co-pirólise de resíduos urbanos, podendo influenciar positivamente na qualidade e a quantidade de combustível líquido devido à interação sinérgica entre as matérias-primas (PIMENTEL; XAVIER; LIRA, 2019). Nesse contexto, visando obter um bio-óleo menos oxigenado e com melhores propriedades, este estudo avaliou as melhorias obtidas a partir da co-pirólise da biomassa lignocelulósica proveniente de resíduos de poda de árvores juntamente com 25% de resíduos de polyethylene terephthalate (PET).

Metodologia

Os resíduos de poda de árvores e os resíduos de polietileno tereftalato, foram cedidos pela Diretoria de Meio Ambiente da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, sendo triturados e peneirados em tela inoxidável malha/Mesh 16. Posteriormente, a biomassa e o PET foram analisados pela técnica da termogravimetria para estabelecer as condições do processo termoquímico.

Os processos termoquímicos ocorreram em um reator de pirólise de leito fixo da marca Flyever, modelo FT-1200, aquecido por uma resistência elétrica. Antes do início da pirólise, já com a biomassa devidamente posicionada no interior do reator, circula-se o gás nitrogênio a fim de se garantir uma atmosfera inerte.

As amostras, da biomassa pura e da biomassa com 25% (m/m) de PET, foram submetidas a ação de uma temperatura de 500 °C, sob uma taxa de aquecimento de 25 °C/min e um tempo de permanência de 6 minutos. Os produtos líquidos e sólidos do processo foram submetidos as análises de caracterização Termogravimetria e Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas para avaliação.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as curvas termogravimétricas das amostras de poda de árvores pura, do resíduo de PET e da mistura de poda de árvores com 25% de resíduos de PET e por fim, uma apenas do resíduo de PET. A partir da análise dos gráficos obtidos a partir da análise termogravimétrica é possível avaliar a variação da massa da amostra com a ação da temperatura em uma atmosfera controlada.

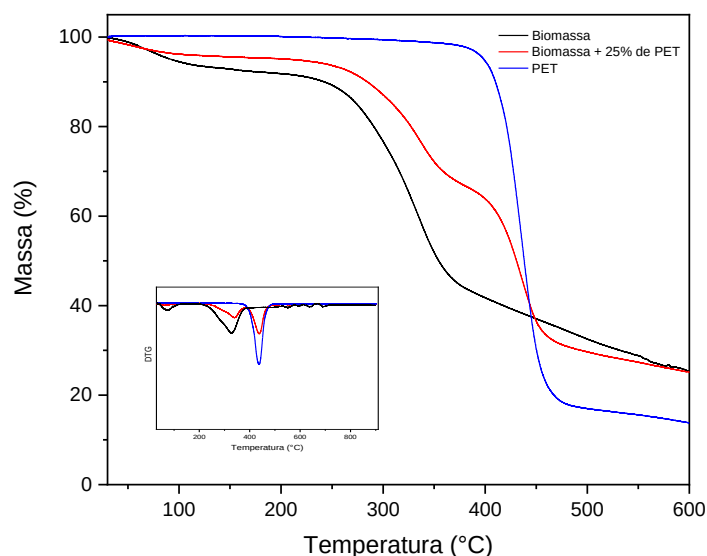


Figura 1: Termogravimetria da biomassa pura, da mistura da biomassa + 25% de PET e do PET.

É possível observar (Figura 1), que nas primeiras amostras, referente a poda de árvore pura e a mistura da biomassa com 25% do plástico, ocorrem dois estágios de degradação semelhantes entre si. O primeiro evento corresponde a perda de umidade presente na amostra, já o segundo é referente a decomposição da parte majoritária da biomassa, a celulose e a hemicelulose, que ocorreu em uma temperatura média de 334°C (JUNGA et al., 2024). A segunda amostra ainda apresenta uma terceira perda de massa, referente a degradação do plástico presente na mistura, que ocorre a temperaturas mais elevadas, em aproximadamente 400 °C.

Analisando a curva termogravimétrica referente ao PET na Figura 1 é possível observar que o plástico possui apenas um evento térmico ou uma perda de massa, em cerca de 430° com uma diminuição de massa superior a 79%. Essa perda de massa única corresponde a decomposição completa do plástico. A rápida perda mássica é obtida devido à extração de hidrocarbonetos que ocorre dentro de uma estreita faixa de temperatura. Além do plástico apresentar apenas uma perda de massa, ela ocorre

em uma temperatura significativamente maior se comparada com a temperatura de degradação da biomassa (JUNGA et al., 2024).

A partir da análise termogravimétrica das amostras foram realizadas a pirólise e co-pirólise e obtido os rendimentos de cada fração dos produtos.

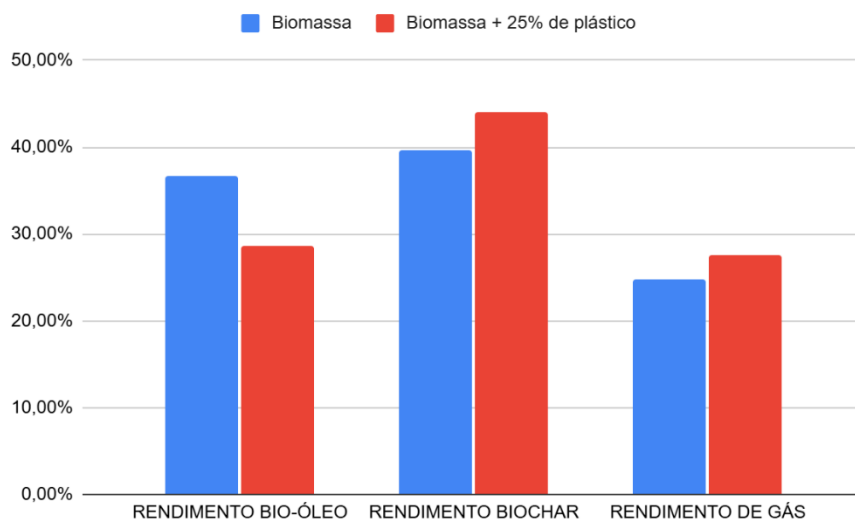


Figura 2: Rendimento dos produtos da pirólise e co-pirólise térmicas

Com a análise da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas é possível definir claramente os compostos presentes nas amostras de óleo pirolítico e verificar se a presença do plástico ocasionou melhorias na composição do óleo obtido, causando principalmente uma desoxigenação dos compostos superior a 8% se comparado com o óleo obtido na pirólise da biomassa. É possível observar a partir da análise da Figura 3 a atuação do plástico na desoxigenação do óleo pirolítico. O óleo obtido a partir da co-pirólise da poda de árvore com 25% de PET apresentou uma redução na quantidade de oxigenados presentes na sua composição em relação ao óleo obtido a partir da pirólise da biomassa pura. Os resultados da co-pirólise mostraram que o uso de plásticos melhorou a qualidade do óleo pirolítico. Dado que os plásticos são ricos em hidrocarbonetos, confirmou-se que a inclusão de plástico na biomassa causou um aumento nos hidrocarbonetos e uma redução dos oxigenados (MISHRA et al., 2022) (CHATURVEDI et al., 2024).

É possível observar a partir da análise da Figura 3 a atuação do plástico na desoxigenação do óleo pirolítico. O óleo obtido a partir da co-pirólise da poda de árvore com 25% de PET apresentou uma redução de 8% na quantidade de oxigenados presentes na sua composição em relação ao óleo obtido a partir da pirólise da biomassa pura. Os resultados da co-pirólise mostraram que o uso de plásticos

melhorou a qualidade do óleo pirolítico. Dado que os plásticos são ricos em hidrocarbonetos, descobriu-se que a inclusão de plástico na biomassa causou um aumento nos hidrocarbonetos e uma redução dos oxigenados (MISHRA et al., 2022) (CHATURVEDI et al., 2024).

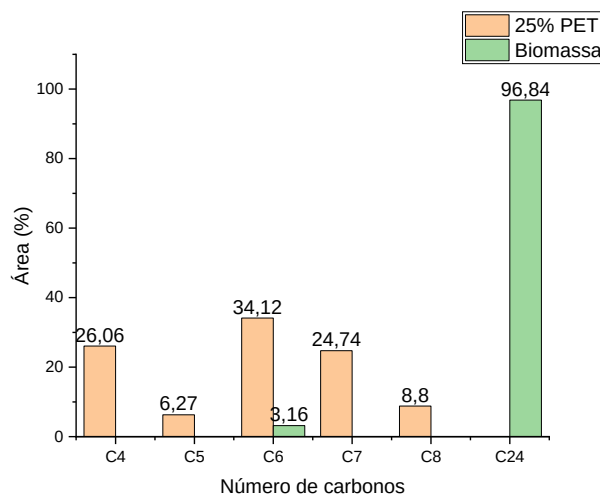


Figura 3: Gráficos obtidos a partir da análise de cromatografia gasosa acoplada com o espectrômetro de massas.

Além de apresentar uma atividade desoxigenante, o plástico conseguiu craquear as moléculas presentes no óleo pirolítico reduzindo significativamente o tamanho das cadeias carbônicas, como é possível observar na Figura 4, conforme foi relatado por CHEN et al. (2024). Isso pode ser justificado pelo fato do PET poder produzir hidrocarbonetos lineares através de cisão aleatória e de extremidade de cadeia. Monomoleculares e bimoleculares presentes na estrutura do plástico pode ocorrer para liberar radicais de hidrogênio, que promovem o craqueamento de oligômeros. Além disso, parte dos hidrocarbonetos de cadeia longa pode sofrer polimerização individualmente para formar hidrocarbonetos alifáticos (CHEN et al., 2024).

Conclusões

A partir da análise de todos os resultados obtidos a partir da co-pirólise da poda de árvore com adição de 25% de PET é possível observar a atuação positiva do plástico. Apesar da redução no rendimento do óleo obtido se comparado com a pirólise da biomassa pura, o produto obtido com a co-alimentação apresentou uma redução nos compostos oxigenados e cadeias carbônicas menores elevando assim a qualidade do óleo pirolítico. Os resultados experimentais mostraram que a adição de resíduos

plásticos promove reações químicas para rápida decomposição de resíduos, indicando efeitos sinérgicos durante o processo.

Agradecimentos

Agradecimentos a UFRN, a Pós-Graduação em Química (PPGQ), a ANP/PRH-37.1 e ao Laboratório de Análises Ambientais Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO).

Referências Bibliográficas

ASHOKKUMAR, V. et al. Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. **Bioresource technology**, v. 344, n. 126195, p. 126195, 2022.

CHEN, W.-H. et al. Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with other carbonaceous materials: A review on advance technologies, synergistic effect, and future prospectus. **Fuel (London, England)**, v. 345, n. 128177, p. 128177, 2023.

FANOURLAKIS, S. et al. Economic and environmental implications of carbon capture in an olive pruning tree biomass biorefinery. **Journal of cleaner production**, v. 456, n. 142361, p. 142361, 2024.

NARDELLA, F. et al. Co-pyrolysis of biomass and plastic: Synergistic effects and estimation of elemental composition of pyrolysis oil by analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. **Bioresource technology**, v. 354, n. 127170, p. 127170, 2022.

ÖCAL, B.; RECEPOĞLU, Y. K.; YÜKSEL, A. Thermal liquefaction of olive tree pruning waste into bio-oil in water and ethanol with NaOH catalyst. **Journal of the Energy Institute**, v. 113, n. 101533, p. 101533, 2024.

OLIVA, J. M. et al. Fermentation strategies for the efficient use of olive tree pruning biomass from a flexible biorefinery approach. **Fuel (London, England)**, v. 277, n. 118171, p. 118171, 2020.

SANTOS, J. I. et al. Evaluation of lignins from side-streams generated in an olive tree pruning-based biorefinery: Bioethanol production and alkaline pulping. **International journal of biological macromolecules**, v. 105, n. Pt 1, p. 238–251, 2017.

SERVIAN-RIVAS, L. D. et al. Techno-economic and environmental impact assessment of an olive tree pruning waste multiproduct biorefinery. **Food and bioproducts processing**, v. 134, p. 95–108, 2022.