



PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIO-ÓLEO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS VIA PIRÓLISE E CROMATOGRAFIA

LAURA M. S. S. MULATINHO¹, BRUNA C. SARMENTO¹, AGDA S. G. PEREIRA¹,
LARYSSA P. G. VASCONCELOS¹, SANDRA H. V. DE CARVALHO¹, MOZART D. BISPO.

¹Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química
*e-mail: laura.mulatinho@ctec.ufal.br

RESUMO – O Tratamento dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) consiste em uma das atividades mais importantes executadas pelo poder público, sendo este o gestor da forma como os resíduos são coletados e transportados, assim como seu destino e disposição adequada. Pesquisas vêm buscando soluções para o tratamento de RSU por meio de processos termoquímicos, como a pirólise, que se trata de um processo tecnológico que consiste no uso eficiente de resíduos, resultando na redução de seu volume e agregando valor, além de recuperar energia e produzir uma variedade de produtos químicos. Assim, cinco componentes típicos de RSU (papel, plástico, papelão, orgânico e tecido) foram examinados utilizando TG/DTG, análise elementar e imediata para avaliação das propriedades térmica e físico-químicas. Foram realizadas as pirólises, utilizando um tempo de residência de 30 min, taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura dos condensadores de 4°C, objetivando a produção de *biochar* e bio-óleo. A fim de determinar a aplicabilidade do produto e dos compostos presentes, foi realizada a caracterização da composição química do bio-óleo do papel, papelão e tecido obtido. Desse modo, a técnica utilizada para a caracterização foi de cromatografia gasosa, acoplada ao detector de espectrometria de massa (GC/MS). Os resultados obtidos foram de acordo com o esperado, assim, a pirólise resulta-se em uma alternativa vantajosa de transformação de RSU em produtos eficazes na aplicação da indústria química.

INTRODUÇÃO

A geração e o acúmulo de resíduos sólidos urbanos (RSU) pelo Brasil têm se mostrado maiores com o passar do tempo, com uma taxa de crescimento estimada em 7% por ano, tendo em média uma produção de 1kg/dia por pessoa, e resultando em coletas de aproximadamente 200 mil toneladas. Como não existem destinações apropriadas para este todo, sendo 60% para aterros sanitários, onde o lixo é tratado de forma menos agressiva ao meio ambiente, e 40% para lixões a céu aberto, esses resíduos se tornam problemáticos em relação aos impactos ambiental e sanitários, por serem

responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa e contaminarem o solo com o líquido originário da sua decomposição (chorume), afetando também os lençóis freáticos, além de serem focos de doenças e seus hospedeiros intermediários (Gouveia, 2012).

Com isso, algumas alternativas foram consideradas como disposições finais para esses resíduos, como a compostagem e a reciclagem, mas que não têm o devido espaço no cenário atual, sendo práticas aplicadas a uma pequena parcela desse lixo. Uma outra alternativa bastante discutida é a sua incineração que, apesar de suas vantagens, produz muitos gases poluentes e, dessa forma,

causa um enorme impacto ambiental, além de que não há um aproveitamento do produto gerado por essa prática (Gonçalves, 2021).

Dessa forma, a pirólise desses resíduos foi colocada em pauta, haja vista a sua metodologia de funcionamento ser mais sustentável, sendo menos poluente e obtendo um bio-óleo com alto potencial energético, ou seja, pelo seu alto poder calorífico, tem a possibilidade de ser utilizado como um combustível, de modo a ampliar o cenário energético brasileiro (Pedroza, 2017).

Contudo, a pirólise desse tipo de matéria prima ainda vem sendo estudada e analisada, visando a caracterização e o tipo de aplicabilidade para o óleo e o biochar resultante, que pode ser utilizado na remoção de metais pesados e outras substâncias presentes em efluentes, além da alimentação de caldeiras em diversos setores (De Moraes, 2015).

O procedimento da pirólise consiste numa reação de decomposição que utiliza o calor em pouca ou nenhuma presença de gás oxigênio para degradação da matéria prima e, dessa forma, como não há queima, os gases oriundos dela não são poluentes, se assemelhando ao gás natural e podendo, também, servirem de combustíveis. Assim, para a realização desse processo, é necessária a seleção e trituração da matéria prima, assim como sua secagem, para evitar que a umidade afete o resultado final e, após isso, ela é colocada em um reator pirolítico, onde as reações endotérmicas de volatilização, oxidação e fusão acontecem, variando entre 300 e 1600°C (De Moraes, 2015).

Para a validação e aproveitamento de cada bio-óleo produzido, fez-se a identificação de compostos com o auxílio da cromatografia gasosa, visto que esse método é muito utilizado em análises de misturas complexas e possui um custo mais baixo quando comparado com outros métodos de caracterização (Bispo, 2018).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi agregar valor aos RSU na produção de bio-óleo e *biochar* como também a caracterização do bio-óleo.

METODOLOGIA

Coleta e Preparo das Amostras

Os resíduos selecionados como matéria-prima foram o papel, papelão, tecido, plástico e orgânico (restos de comida). Eles foram coletados em residências da cidade de Maceió e no próprio Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP). Por conta do seu alto teor de umidade, a amostra de orgânico foi submetida à uma secagem durante 24h, realizada em uma estufa FANEM modelo Orion e a uma temperatura de aproximadamente 100°C. Após esse processo, a amostra orgânica foi triturada em um cadinho até alcançar uma granulometria média de 8 – 60 mesh. O restante das amostras foi cortado com tesoura em pequenos pedaços.

Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A análise termogravimétrica dos resíduos sólidos urbanos foi realizada em uma termobalança Shimadzu modelo DTG 60H. Utilizando-se cadinho de alumina (Al_2O_3), o forno foi aquecido de 26 a 800°C com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.

Análise elementar

As análises de CHN foram realizadas para todos os resíduos estudados. O equipamento usado foi um Analisador Elementar da LECO Modelo CHN628.

Análise Imediata

Esse estudo foi feito de acordo com as Normas Técnicas (ABNT, 2017).

Teor de cinzas - O teor de cinzas aponta a quantidade de resíduo inorgânico na matéria após sua queima.

Teor de voláteis - Para determinar o teor de material volátil, as amostras foram submetidas à secagem em estufa (marca FANEM modelo Orion) a 105 °C durante 24h. Os cadinhos foram calcinados em um forno mufla (EDG 3P S) à temperatura de 550°C por 1h, com taxa de aquecimento 50 °C/min, depois de atingirem

temperatura ambiente no dessecador, efetuou-se a pesagem dos mesmos. Posteriormente, foram pesados 0,5g da amostra e colocadas na mufla a 550 °C durante 30 min a taxa de aquecimento 30 °C/min.

Teor de carbono fixo - O teor de carbono fixo indica a fração de carbono que permanece na amostra mesmo após o aquecimento.

Umidade - Foram determinadas por uma abordagem termogravimétrica (TG/DTG), ou seja, pela perda de massa na região de 100°C.

Pirólise

Para a pirólise, foi usado um forno tubular, modelo JUNG de 1KW (LT6 2010), disponível no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), operada à uma temperatura variável, de acordo com o resíduo estudado, com tempo de residência de 30 min, taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de condensação de 4°C.

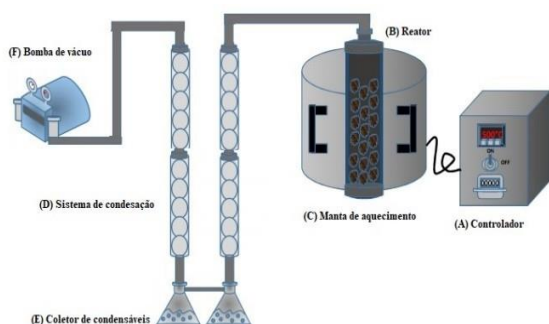


Figura 1 – Desenho esquemático da unidade de pirólise constituído por (A) Controlador de temperatura e taxa de aquecimento; (B) Reator de pirólise (C) Manta de aquecimento (D) Sistema de condensação em série; (E) Coletor do produto líquido da pirólise; (F) Bomba de vácuo

Os rendimentos em biochar e bio-óleo foram calculados conforme as equações abaixo:

$$Rend. biochar(\%) = \frac{MF_{biochar}}{MI_{biomassa}} \times 100(03)$$

Sendo:

MF biochar - Massa final do biochar
MI biomassa - Massa final da biomassa

$$Rend. bio - \acute{o}leo(\%) = \frac{MF_{bio - \acute{o}leo}}{MI_{biomassa}} \times 100(04)$$

Sendo:

MF bio-óleo - Massa final do bio-óleo
MI biomassa - Massa final da biomassa

Caracterização por GC/QMS

Após o processo de extração, para realizar as identificações dos compostos presentes na amostra, utilizou-se o equipamento de cromatografia gasosa acoplada a um detector de espectrometria de massas com analisador tipo quadrupolo, modelo GC/MS-QP2010 PLUS, da marca Shimadzu localizado no Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais (LPQRN) em um equipamento Shimadzu modelo QP2010Plus, utilizando uma coluna DB-5, com um comprimento de 60 m, diâmetro de 0,25 mm com thickness de 0,25 µL.

Sendo assim, encontrou-se todos os picos com o auxílio do software GCMS-Solution (Shimadzu) e a nomenclatura utilizando a biblioteca NIST-08. Dessa forma, o software sugere várias nomenclaturas que podem existir ou não, então a confirmação dos compostos foi feita a partir da pesquisa de cada nomenclatura no site do NIST (National Institute of Standards and Technology), dada por meio da comparação obtido com os índices de retenção disponíveis na literatura pelo método de Van Den Dool e Kratz, com o auxílio dos padrões de hidrocarbonetos lineares (C7-C22) com o mesmo método das amostras de bio-óleo.

Realizou-se a identificação do bio-óleo do papel, papelão, plástico, tecido e orgânico.

RESULTADOS

- **Propriedades físico-químicas dos componentes de RSU**

Análise elementar (CHN)

As caracterizações dos cinco componentes de RSU são mostradas nas Tabelas 1 e 2. Nessa análise, percebe-se um alto valor dos elementos carbono e hidrogênio no plástico em comparação com os demais. O alto teor de oxigênio no papel e papelão é em função da biomassa composta de celulose, hemicelulose e lignina. Em contrapartida, os diferentes tipos de plástico têm um baixo teor de oxigênio segundo estudos, o que explica seu teor nulo encontrado. E, conforme o esperado, a matéria orgânica obteve o maior teor de nitrogênio, resultado de sua decomposição.

Tabela 1. Análise elementar das amostras de RSU

Amostra	Análise elementar (%)			
	C	H	O	N
Papel	49,2	5,9	44,8	0,08
Papelão	49,33	7,94	41,99	0,49
Tecido	58,91	4,99	51,8	0,57
Plástico	85,45	14,32	0,00	0,16
Orgânico	52,94	7,42	38,19	1,38

Tabela 2. Análise imediata das amostras de RSU

Amostr a	Análise imediata (%)			
	Um d.	Vol.	Cinzas	CF
Papel	6,5	17,54	12,04	63,91
Papelão	7,57	6,15	4,97	81,29
Tecido	0,79	0,92	4,52	93,76
Plástico	1,64	0,45	0,85	98,75
Orgânic o	4,9	89,66	--	2,13

*Vol. = teor de voláteis, Umid. = umidade, CF= carbono fixo.

Observa-se, através da composição química imediata, que o índice de carbono fixo e voláteis são inversamente proporcionais,

evidenciando a energia disponível liberada pela biomassa. Por conta de problemas experimentais, não foi possível determinar o teor de cinzas do material orgânico.

Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

As figuras abaixo relacionam as curvas de TGA/DrTGA (análise termogravimétrica e sua derivada) à temperatura de degradação em graus celsius de cada componente do RSU. A curva TGA indica a perda percentual de massa do composto, sendo sua derivada um aprimoramento que permite a visualização dos picos de degradação, isto é, em que faixa de temperatura os componentes principais de cada matéria prima se degradam e, também, onde há uma estabilização na perda de massa.

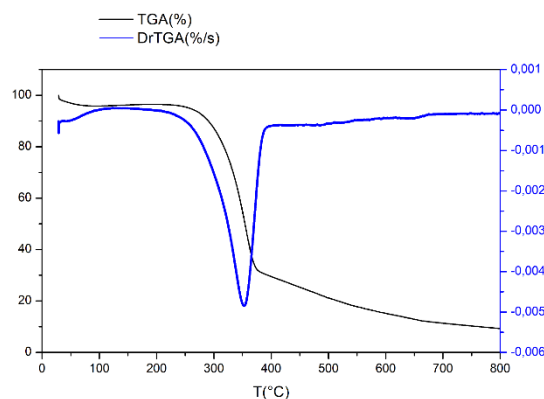


Figura 2: Curvas TGA/DrTGA do Papelão

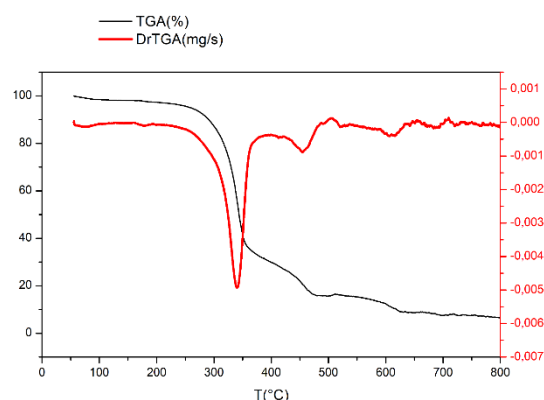


Figura 3: Curvas TGA/DrTGA do Papel

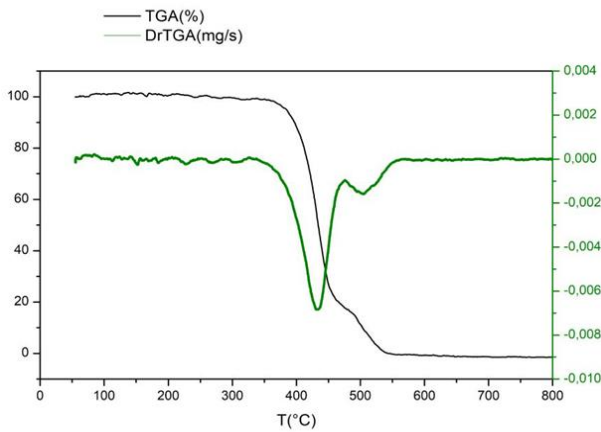


Figura 4: Curvas TGA/DrTGA do tecido

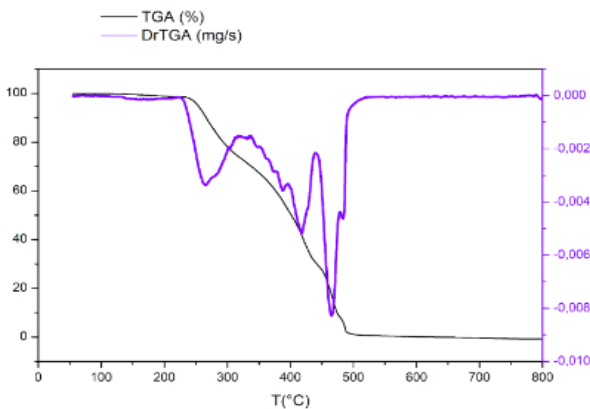


Figura 5: Curvas TGA/DrTGA do Plástico

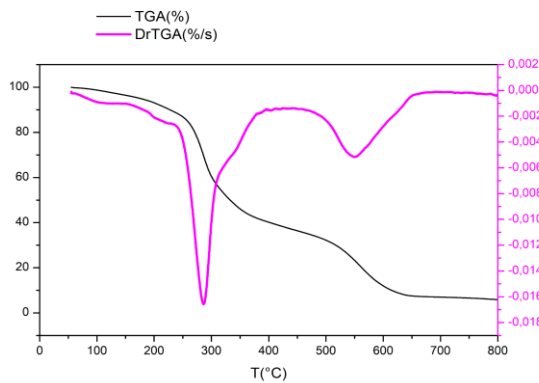


Figura 6: Curvas TGA/DrTGA do Orgânico

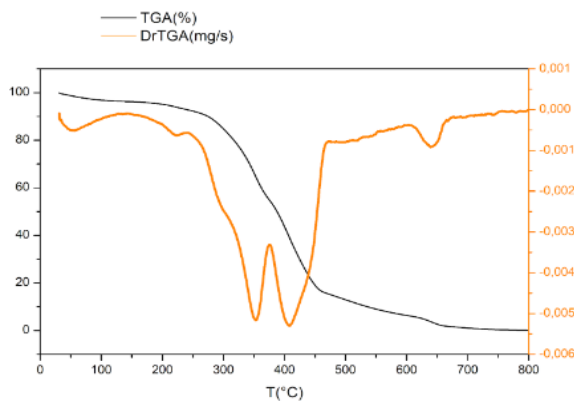


Figura 7: Curvas TGA/DrTGA do Mix

Identificando a degradação de massa em cada matéria, temos a sua faixa para cada componente demonstrados na tabela 3.

Tabela 3: Características da análise termogravimétrica (TGA/DrTGA) dos componentes de RSU

Componentes	Faixa de temperatura de perda de massa
Papel	(225-400°C), (570-650°C)
Papelão	(240-400°C)
Tecido	(375-475°C), (475-550°C)
Plástico	(240-340°C), (350-440°C), (440-525°C)
Orgânico	(250-375°C), (500-650°C)
Mix	(240-370°C), (370-455°C), (590-660°C)

O papel, papelão e tecido foram compostos de apenas uma variação de matéria prima, justificando o menor número de picos, tendo o papel e o papelão fases de degradação similares, por apresentarem compostos como a lignina, a celulose e a hemicelulose, mostradas pelas curvas DrTGA. No caso do tecido, unicamente poliéster.

As composições do plástico e orgânico tinham uma maior variedade de compostos, sendo no caso do plástico o PET, PEAD e PMMA (acrílico), o que justifica um maior número de picos de degradação, assim como nas curvas do mix de RSU. O orgânico possui uma grande variabilidade de componentes, que são restos de diversos alimentos, contendo carboidratos, proteínas, lipídios, aminoácidos, dentre outras substâncias. Por esse motivo, foram identificados muitos picos de perda de massa, o que também pode ser visto na mistura de todos os componentes de RSU. Com os dados dos gráficos obtidos, foi possível estipular temperaturas para a realização da pirólise, com base na estabilidade das curvas de DrTGA, na tabela 4.

Tabela 4. Temperatura de degradação máxima dos componentes de RSU.

Matéria-prima	Temp. (°C)
Papel	650
Papelão	400
Tecido	550
Plástico	550
Orgânico	530
Mix	700

Pirólise: produção do bio-óleo e biochar

Após a coleta, separação e secagem das amostras de RSU, foram realizadas as pirólises de cada um, utilizando 100g de matéria prima. A tabela 5 informa os rendimentos obtidos.

Tabela 5. Rendimentos obtidos durante a pirólise dos componentes de RSU

Matéria	Rendimento (%)	
	Biochar	Bio-óleo
Papel	30,033	39,533
Papelão	28,96	34,25
Tecido	19,05	14,15
Plástico	4,45	30,533
Orgânico	25,6	36,733
Mix	21,833	20,766

De modo geral, evidenciou-se que o maior rendimento de bio-óleo, que é o produto de interesse do procedimento, e a maior produção de biochar foram dados pela pirólise de papel ($39,533 \pm 5,879$ de óleo e $30,033 \pm 5,394$ de biochar), enquanto o papelão possui produções um pouco menores de bio-óleo ($34,25 \pm 2,616$) e de biochar ($28,96 \pm 6,493$). Quando comparados aos resultados de Chunguang Zhou, et al. (2013), apresentam maiores rendimentos de bio-óleo e menores de biochar, tanto para o papel quanto para o papelão. Pelas características que ambos os óleos apresentaram, como uma baixa viscosidade, pôde-se perceber sua baixa perda pelo sistema pirolítico.

O tecido teve um rendimento de $14,15 \pm 1,626$ de óleo e $19,05 \pm 1,061$ de biochar, apresentando um baixo rendimento, haja vista a alta viscosidade do óleo obtido, que se impregnou pelo reator, condensador e demais componentes do sistema. Em comparação com Teixeira, J. (2019), foi um rendimento muito baixo, que não se assemelhou ao da literatura. Já o tecido de algodão apresentou um rendimento de 38,7% de bio-óleo e 17,2% de biochar, à uma temperatura de 450°C, que também se distancia da literatura, seguindo o trabalho de Czajczyńska, D. et al. (2017), que possui baixos rendimentos de bio-óleo.

A pirólise de plástico utilizou diferentes tipos, sendo eles PET, PEAD e PMMA, e foi a que obteve o maior desvio padrão de todos ($\pm 17,041$), por conta da variabilidade de consistência do óleo. Isso mostra que a ligação entre o resultado e as condições de processo é muito grande, e torna difícil a padronização de rendimento. Por conta disso, o resultado obtido diverge bastante da literatura.

Os resultados obtidos pela pirólise de orgânico mostraram rendimentos de $36,733 \pm 2,025$ de óleo e $25,6 \pm 7,893$ de biochar), conseguiram convergir com a literatura, apresentando um bom rendimento de bio-óleo, em função, também, das características físicas desse óleo, que não possui grande aderência ao sistema, o que facilita sua retirada. Além disso, ainda mantiveram uma constância considerável dos resultados.

Por fim, para o mix dos RSU, os rendimentos de biochar ($21,833 \pm 3,156$) e de bio-óleo ($20,766 \pm 6,298$) foram discrepantes em relação à literatura, contudo é que se espera devida a grande variedade de matéria-prima utilizada.

Caracterização por GC/QMS

Os bio-óleos produzidos foram caracterizados por GC/qMS utilizando uma

abordagem quantitativa e os constituintes foram identificados por similaridade e comparação dos espectros de massas obtidos e os padrões de hidrocarbonetos lineares (C7-C22) com os fornecidos pela biblioteca do equipamento (NIST 08), com razão de split 1:10.

Papel

Após a caracterização por GC/QMS, os resultados da análise estão apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6. Dados Papel 1 caracterizados por GC/qM

Nomeclatura	Tempo de retenção	Índice de Retenção	Área (%)
Ácido propanoico, éster de 1-metilpropilo	18100	867	5,65
2(5H)-Furanona	20170	913	10
2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona	20695	926	12,8
5-metil-2(5H)-furanona	21275	939	3,43
5-metil-2-furanocarboxaldéido	22360	965	1,72
3-metil-2-Ciclopenten-1-ona	22535	969	8,17
Fenol	22845	976	7,74
2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona	24875	1027	4,63
2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-	25425	1041	34,3

ona			
3-(1-metiletil)-2-Ciclopenten-1-ona	26325	1065	3,19
2-metil-Fenol	26640	1073	1,84
Maltol	28245	1116	2,02
Ácido benzóico	29570	1154	1,27
1,2-Benzenodiol	30750	1188	2,08
Ácido pentadecanóico, éster etílico	51765	1875	1,16

Tabela 7. Dados Papel 2 caracterizados por GC/qM

Nomeclatura	Tempo de retenção	Índice de Retenção	Área (%)
tetrahidro-Furano	17815	860	2,28
2-metil-2-Ciclopenten-1-ona	19986	909	8,37
2(5H)-Furanona	20166	913	11,02
2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona	20694	926	6,77
5-metil-2(5H)-furanona	21265	939	3,28
5-metil-2-furanocarboxaldéido	22355	965	6,19
3-metil-2-Ciclopenten-1-ona	22535	969	5,82
Fenol	22831	976	5,44

2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona	24872	1027	19,16
2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-ona	25421	1041	3,32
3-(1-metiletil)-2-Ciclopenten-1-ona	26319	1065	1,24
2-metil-Fenol	26636	1073	3,13
Furil			
hidroximetil cetona	27194	1088	0,7
Maltol	28246	1117	2,7
Ácido benzóico	29564	1154	1,67
1,2-Benzenodiol	30744	1188	1,84
5-(hidroximetil)-2-furanocarboxaldéido	32305	1235	12,77
2,3-di-hidro-1H-Inden-1-ona	34343	1298	0,44
1,6-anidro-beta.-D-Glucopirranose	40057	1496	3,81

A partir das tabelas 4 e 5, foi possível notar que 13 compostos se repetiram, sendo eles 2(5H)-furanona; 2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona; 5-metil-2-furancarboxaldeído; 3-metil-2-Ciclopenten-1-ona; Fenol; 2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona; 2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-ona; 3-(1-metiletil)-2-Ciclopenten-1-ona; 2-metil-Fenol; Maltol; Ácido benzóico e 1,2-Benzenodiol.

Dessa forma, com base nessas informações e selecionando os cinco compostos

majoritários, é possível identificar a aplicação de cada composto. Sendo assim, o primeiro é o Fenol, um composto que pode ser utilizado na cicatrização de unhas encravadas, podendo ter um uso na área farmacêutica (VALLEJO, et. al. 2012). Além disso, o Phenol é um composto de extrema importância para a indústria em geral por ser a base de petróleo e seus derivados (BU, et. al., 2011).

O Maltol possui um cheiro bastante característico por ser doce e isso faz com que ele tenha aplicação em fragrâncias e potencializadores de sabores, e, também, são usados como conservantes de alimentos e antioxidantes naturais (ZOU, et. al., 2022).

O 2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona, ou Hmcp (sigla em inglês), é conhecido por ser um bom quelante monoaniônico e bidentado, ele pode ser aplicado na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos (ZBORWSKI, 2012).

A 2(5H)-Furanona é um composto que tem sido utilizado no tratamento do câncer por conta da sua notável bioatividade (WEI, 2018). E, o Benzoic acid tem aplicação na indústria de cosméticos, onde atua no ajuste de pH e também como conservante (International Journal of Toxicology, 2001).

Papelão

Após a caracterização por GC/QMS, os resultados da análise estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8. Dados Papelão 1 caracterizados por GC/qM

Nomeclatura	Tempo de retenção	Índice de Retenção	Área (%)
2-furanometanol	17670	857	0.67
2(5H)-Furanona	20215	914	1.49
2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona	20700	926	1.51

5-metil-2(5H)- furanona	21290	940	1.04	Benzenodiol			
3,3-dimetil-2- butanona	22135	960	4.10	4-etil-2-metoxi- Fenol	33850	1283	3.92
3-metil-2- Ciclopenten-1- ona	22550	969	1.49	2,3-di-hidro- 1H-Inden-1-ona	34330	1298	0.63
Fenol	22830	976	7.35	2,6-dimetoxi- Fenol	36010	1354	2.68
2-hidroxi-3- metil-2- Ciclopenten-1- ona	24885	1027	22.48	Vanilina	37650	1410	2.00
2,3-dimetil-2- Ciclopenten-1- ona	25420	1041	1.54	3,4-dimetoxi- Benzenometano	38745	1449	1.17
2-metil-Fenol	26635	1073	5.23	1			
2-metoxi-Fenol	27360	1092	6.59	4-hidroxi-3- metoxi- éster metílico Ácido benzóico	40875	1527	0.73
Maltol	28235	1116	3.77	1-(4-hidroxi-3- metoxifenil)-2- Propanona	41165	1538	1.95
3-etil-2-hidroxi- 2-Ciclopenten- 1-ona	29220	1144	1.73	4-hidroxi-3- metoxi-Ácido benzenoacético	44275	1646	1.01
2,3-dimetil- Fenol	29405	1150	2.98	Tabela 9. Dados Papelão 2 caracterizados por GC/qM			
4-etil-Fenol	29965	1166	1.35	Nomeclatura	Tempo de retenção	Índice de Área Retenção (%)	
3-Nonen-1-ol, (Z)- 1,2- Benzenodiol	30080	1169	0.67	tetrahidro- Furano	17820	860	3.14
2-metoxi-4- metil-Fenol	30755	1188	3.42	2-metil-2- Ciclopenten-1- ona	19990	909	7.77
5- (hidroximetil)- 2- furanocarboxald eído	31040	1196	6.00	2(5H)-Furanona	20165	914	10.22
3-metoxi-1,2- furanocarboxald eído	31915	1223	11.44	5-metil-2(5H)- furanona	21280	939	3.29
	33300	1266	1.06	5-metil-2- furanocarboxald eído	22350	965	10.97

3-metil-2-Ciclopenten-1-ona	22520	976	6.89
Fenol	22835	976	9.32
2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona	24870	1027	17.57
2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-ona	25420	1041	4.82
2-metil-Fenol	26630	1073	4.86
2-metoxi-Fenol	27360	1092	8.84
3-etil-2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona	27635	1099	0.57
Maltol	28245	1116	1.29
2,5-dimetil-Fenol	29395	1149	2.25
2-metoxi-4-metil-Fenol	31035	1196	4.62
4-etil-2-metoxi-Fenol	33850	1283	0.97
2,6-dimetoxi-Fenol	36015	1354	0.88
Vanilina	37645	1409	0.81
1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-Propanona	41155	1537	0.92

A partir das tabelas 6 e 7, foi possível notar que quinze compostos foram encontrados, sendo eles 2(5H)-furanona; 5-metil-2(5H)-furanona; 3-metil-2-Ciclopenten-1-ona; Fenol; 2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona; 2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-ona; 2-metil-Fenol; 2-metoxi-Fenol; Maltol; 3-etil-2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona; 2-metoxi-4-metil-Fenol; 4-etil-2-metoxi-Fenol; 2,6-dimetoxi-Fenol;

Vanilina; 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-Propanona.

Entre os 15 em comum, 4 majoritários foram os mesmos já expostos anteriormente ao falar sobre o papel, que foram o fenol, maltol, 2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona e 2(5H)-furanona.

Além disso, a Vanilina, um dos compostos majoritários encontrados, que tem uma grande importância na indústria, sendo o segundo agente aromatizante mais popular depois do açafrão e possuindo uma vasta aplicação, que vai de aromatizantes a produtos de uso pessoal (BANERJEE, 2018). Ademais, sua aplicação é na indústria farmacêutica, alimentícia e de cosméticos (PRIEFERT, 2001).

Tecido

Após a caracterização por GC/QMS, os resultados da análise estão apresentados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10. Dados Tecido Poliéster caracterizados por GC/qM

Nomeclatura	Tempo de retenção	Índice de Retenção	Área (%)
3-metoxi-1-butanol	15685	813	2,57
Benzaldeído	22580	970	1,56
Fenol	22830	976	0,93
Benzonitrila	23455	991	0,69
Acetofenona	26710	1075	1,51
Ácido benzóico, éster metílico	27765	1103	0,71
Ácido benzóico	30155	1171	85,93
Ácido benzóico, éster etílico	30430	1179	2
Bifenil	37465	1403	2,66

Dietilftalato	43225	1613	0,57
9H-Fluoren-9-ona	47335	1740	0,37
1-Heptadeceno	47480	1745	0,17
Ácido pentadecanóico, éster etílico	51765	1875	0,33

Como pode ser observado, o Ácido Benzóico possui o maior pico e, conseqüentemente, é um dos compostos majoritários dessa amostra. E como avaliamos na amostra de papel, o Ácido Benzóico tem aplicação na área da beleza e cuidados pessoais. Além do Ácido Benzóico, o Fenol que é um dos majoritários aqui também já foi comentado na amostra do papel.

Os outros compostos majoritários encontrados foram o Biphenyl, Benzaldehyde e Acetophenone.

O Bifenil é um composto conhecido na indústria por ser um composto tóxico de origem industrial e um dos principais poluentes do mundo (FURUKAWA, 2004). Essa informação faz com que haja mais cuidado ao se trabalhar com o bio-óleo proveniente de materiais derivados do plástico, como é o caso do poliéster.

O Benzaldeído pode ser utilizado na indústria de cosméticos, por ser um agente aromatizante e ele também é um aditivo alimentar utilizado nos Estados Unidos. Diferentemente do Biphenyl, é muito difícil ocorrer alguma irritação ao ter contato com o composto (International Journal of Toxicology, 2006).

A Acetofenona é muito utilizada em sínteses de compostos heterocíclicos e tem uma fácil comercialização (MOHAMMADI, 2020).

Tabela 11. Dados Tecido Algodão caracterizados por GC/qM

Nomeclatura	Tempo de retenção	Índice de Retenção	Área (%)
-------------	-------------------	--------------------	----------

Ácido 2-propenoico, 2-metil-, éster metílico	11480	712	15,35
Ácido 2-propenoico, 2-metil-, éster metílico	11600	715	20,08
Ácido 2-propenoico, 2-metil-, éster metílico	11790	720	2,2
Ácido 2-propenoico, 2-metil-, éster metílico	11980	724	12,51
1-Nonene	19330	894	4,68
1-Decene	23550	993	8,04
Ácido benzóico	29925	1164	12,48
1-Dodeceno	30915	1193	4,86
9-Decen-1-ol	33915	1285	1
1-Trideceno	34160	1293	4,83
1-Pentadeceno	39985	1493	6,48
1-Hexadeceno	42625	1593	6,28
9-Tetradecen-1-ol, (E)-	44950	1666	1,21

Além do Benzoic acid, que já foi comentado anteriormente, a amostra de tecido de algodão possui muitos hidrocarbonetos, diferente do tecido de poliéster, que apresentou uma diversidade maior, mesmo apresentando compostos mais perigosos.

Sendo assim, mesmo o cromatograma do tecido de algodão ter sido mais volumoso (em relação a quantidade de picos), na validação e como mostrado nas tabelas, ela apresenta menos compostos.

Plástico

Após a caracterização por GC/QMS, os resultados da análise estão apresentados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12. Dados Plástico 1 caracterizados por GC/qM

Nomeclatura	Tempo de retenção	Índice de Retenção	Área (%)
1-Decene	23565	993	5,22
Acetofenona	26725	1075	2,43
1-Undeceno	27425	1094	7,25
Ácido benzóico, éster metílico	27755	1103	17,79
Ácido benzóico	29585	1155	5,58
1-Dodeceno	30940	1193	9,56
1-Trideceno	34180	1293	12,03
1-Tetradeceno	37195	1394	13,6
1-Pentadeceno	40010	1494	10,56
1-Hexadeceno	42655	1594	9,54
cis-9-Tetradecen-1-ol	44980	1667	1,68
1-Hexadecanol	51840	1878	4,76

Tabela 13. Dados Plástico 2 caracterizados por GC/qM

Nomeclatura	Tempo de retenção	Índice de Retenção	Área (%)
3-metil-2-Ciclopenten-1-ona	22587	970	3,15
Fenol	22815	976	5,58
2-hidroxi-3-metil-2-	24882	1027	1,27

Ciclopenten-1-

ona			
2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-ona	25420	1041	2,16
2-metil-Fenol	26634	1073	2,85
Maltol	28251	1117	1,14
Tridecanal	40179	1500	13,65
1-Nonadeceno	52848	1915	40,36
1-iodo-Dodecano	53011	1924	29,84

Essa análise foi a única que não apresentou compostos semelhantes entre as duas, isto pode ser por conta de algum erro durante o processo que levou a contaminação das amostras ou na obtenção do bio-óleo.

Na tabela 7 podemos observar que os compostos são conhecidos e já citados neste trabalho, assim como na tabela 8. Ademais, no bio-óleo de plástico 2 foi encontrado 1-iodo-dodecano e o iodo tem uma aplicação interessante dentro do mercado, podendo ser utilizado para o tratamento de água (Backer, et. al., 2000).

Além disso, é interessante observar que os compostos predominantes no plástico 1 foram hidrocarbonetos, em que sua aplicação principal é na produção de combustíveis por ter um alto potencial energético (Miskolczi, 2004).

Orgânico

Após a caracterização por GC/QMS, os resultados da análise estão apresentados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14. Dados Orgânico 1 caracterizados por GC/qM

Nomeclatura	Tempo de retenção	Índice de Retenção	Área (%)
-------------	-------------------	--------------------	----------

Fenol	22805	976	76,29
2-Ciclopenten-1-ona, 2-hidroxi-3-metil-	24905	1028	8,54
2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	25470	1042	6,33
Fenol, 3-metil-	26665	1073	8,84

Tabela 15. Dados Orgânico 2 caracterizados por GC/qM

Nomeclatura	Tempo de retenção	Índice de Retenção	Área (%)
Fenol	22804	975	74,1
2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona	24889	1027	4,83
2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-ona	25434	1038	7,88
3-metil-Fenol	26624	1073	10,45
1-Tetradeceno	37198	1394	2,74

As amostras de orgânico não apresentaram muitos picos, mas em ambos o Fenol foi predominante. Além disso, nas duas amostras os compostos 2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-2-Ciclopenten-1-ona e 3-metil-Fenol foram encontrados. Como foi visto, o fenol foi muito predominante na amostra e pode ser utilizado para utilização de corantes, na preparação de resinas, nylon, produtos farmacêuticos, entre outros (Rana, S., et al., 2015).

Dessa forma, pode-se observar que 2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona que apareceu como um dos majoritários já foi citado neste trabalho, onde concluiu-se que ele pode

ser aplicado na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos.

Sendo assim, comparado com as demais amostras, essa apresentou uma quantidade mais baixa de picos, isso pode estar relacionado com o processo de obtenção do bio-óleo, já que, a pressão do sistema de pirólise pode afetar, uma vez que os compostos primários podem ser retirados pela bomba de vácuo (Chen, et. al., 2018).

Mix

Após a caracterização por GC/QMS, os resultados da análise estão apresentados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16. Dados Mix 1 caracterizados por GC/qM

Nomeclatura	Tempo de retenção	Índice de Retenção	Área (%)
Furfural	16925	841	45.47
5-metil-2-furanocarboxaldéido	22390	966	8.18
2-hidroxi-3-metil-2-Ciclopenten-1-ona	24875	1027	13.57
Acetofenona	26715	1075	03.05
2-metoxi-Fenol	27335	1091	2.25
2-hidroxi-2-metil-Ácido butanodióico, dimetil éster	28070	1111	2.39
Ácido benzóico	29570	1154	16.06

Tabela 17. Dados Mix 2 caracterizados por GC/qM

Nomeclatura	Tempo de	Índice de	Área
-------------	----------	-----------	------

	retenção	Retenção	(%)
3,3-dimetil-2-butanona	22180	960	6.86
5-metil-2-furanocarboxaldéido	22405	966	12.89
Fenol	22825	976	11.40
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	24890	1027	21.02
Ácido 2-hidroxiisocaproíco, éter metílico, éster metílico	26390	1067	9.49
Acetofenona	26725	1075	14.95
2-hidroxi-2-metil-Ácido butanodióico, dimetil éster	28070	1112	7.00
Ácido benzóico	29550	1154	16.39

As últimas amostras analisadas foram do Mix, de extrema importância, visto que na maioria das vezes os resíduos sólidos são encontrados sem nenhuma separação. Dessa forma, é válido analisar o que poderá ser encontrado e utilizado no bio-óleo dessa mistura de papel, papelão, plástico, tecido e orgânico.

Nesse sentido, sabendo que a amostra se trata de tudo que já analisamos, há a presença de compostos já citados em outras amostras, como o ácido benzóico, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona e, nas duas amostras encontrou-se fenol.

Sendo assim, tendo como os compostos majoritários ácido benzóico, acetofenona e 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, como já

discutido, essa amostra apresenta aplicação em indústrias. Além disso, assim como foi citado anteriormente sobre o bio-óleo orgânico, aqui também apresentou poucos picos, tal semelhança pode ter a mesma explicação, que seria em relação a obtenção do bio-óleo.

CONCLUSÃO

Pela análise dos resultados obtidos, conclui-se que o tratamento de resíduos sólidos urbanos, proveniente do processo de pirólise, pode ser considerado uma alternativa tecnológica rentável, uma vez que influencia na redução de lixo gerado, na valorização e recuperação desses resíduos, além de contribuir na produção de uma possível fonte de energia renovável. Desse modo, o processo é considerado eficaz e de baixo custo para minimizar a poluição ambiental causada pelo descarte inadequado de seus resíduos.

Além disso, verificou-se que os bio-óleos são ricos em compostos orgânicos, que podem ser extraídos, transformando-os em uma fonte de produtos químicos, que possuem aplicações na área agrícola, como fertilizantes, e também no setor industrial, na produção de fármacos.

REFERÊNCIAS

- AL-RUBAVEL, A. F., Hameed, I. H., Kadhim, M. J. A Review: Uses of Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) Technique for Analysis of Bioactive Natural Compounds of Some Plants. *International Journal of Toxicological and Pharmacological Research* 2017; 9(1); 81-85. doi: 10.25258/ijtpr.v9i01.9042
- BACKER, H., & Hollowell, J. (2000). Use of iodine for water disinfection: iodine toxicity and maximum recommended dose. *Environmental Health Perspectives*, 108(8), 679-684. doi:10.1289/ehp.00108679
- BANERJEE, G., & Chattopadhyay, P. (2018). Vanillin biotechnology: the perspectives and future. *Journal of the*

Science of Food and Agriculture.
doi:10.1002/jsfa.9303

- BECERRO, B. V., R., Iglesias L., M. E., Viejo Tirado, F., & Serrano Pardo, R. (2012). Cauterization of the germinal nail matrix using phenol applications of differing durations: A histologic study. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 67(4), 706–711. doi:10.1016/j.jaad.2012.05.002
- BRIDGWATER, A. V. (2012) Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass Bioen.*, 38, 68–94
- BU, Q., Lei, H., Ren, S., Wang, L., Holladay, J., Zhang, Q., Ruan, R. (2011). Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis. *Bioresource Technology*, 102(13), 7004–7007. doi:10.1016/j.biortech.2011.04.025
- CHEN, Z., Niu, B., Zhang, L., & Xu, Z. (2018). Vacuum pyrolysis characteristics and parameter optimization of recycling organic materials from waste tantalum capacitors. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 192–200. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.08.02
- CHUNGUANG Zhou, Weihong Yang, Włodzimierz Blasiak. Characteristics of waste printing paper and cardboard in a reactor pyrolyzed by preheated agents. *Fuel Processing Technology*, Volume 116, 2013, Pages 63-71. ISSN 0378-3820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.04.023.
- CZAJCZYŃSKA, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A. J., Spencer, N., & Jouhara, H. (2017). Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress*, 3, 171–197. DOI: 10.1016/j.tsep.2017.06.003.
- DE MORAES, Luana Cristina Rodrigues; DOS SANTOS, Alex Leandro carvalho; FERREIRA, Anderson Mendes; RAMOS, Denis Luís da Silva; RIBAS, Felipe Silvério; FRANÇA, Gleisson Augusto de Carvalho; JUNIOR, João de Brito; DOS SANTOS, Tamiris Camargo. Processo pirólise para decomposição do lixo urbano. *Revista Pesquisa e Ação*, vol.1, n.1, 2015.
- FINAL REPORT ON THE SAFETY ASSESSMENT OF BENZALDEHYDE1. (2006). *International Journal of Toxicology*, 25(1_suppl), 11–27. doi:10.1080/10915810600716612
- FINAL REPORT ON THE SAFETY ASSESSMENT OF BENZYL ALCOHOL, BENZOIC ACID, AND SODIUM BENZOATE. (2001). *International Journal of Toxicology*, 20(3_suppl), 23–50. doi:10.1080/10915810152630729
- FUNDA ATEŞ, Norbert Miskolczi, Nikolett Borsodi. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties. *Bioresource Technology*, Volume 133, 2013, Pages 443-454. ISSN 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.112.
- FURUKAWA, K., Suenaga, H., & Goto, M. (2004). Biphenyl Dioxygenases: Functional Versatilities and Directed Evolution. *Journal of Bacteriology*, 186(16), 5189–5196. doi:10.1128/jb.186.16.5189-5196.2004
- GONÇALVES, Eliane. 80 milhões de toneladas de resíduos são produzidos no país a cada ano. Radio agência nacional, 2021. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/radioagencia-nacional/meio-ambiente/audio/2021-08/80-milhoes-de-toneladas-de-residuos-sao-produzidos-no-pais-cada-ano>>. Acesso em: 24 de março de 2022.
- GRYCOVÁ, B., Koutník I, Prysycz A. Pyrolysis process for the treatment of food waste. *Bioresour Technol* 2016, 218, 1203–1207. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.07.064.

- GOUVEIA, Nelson. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. *Ciência & saúde coletiva*, v. 17, n. 6, p. 1503-1510, 2012.
- MA, Wenchao et al., Pyrolysis of typical MSW components by Py-GC/MS and TG-FTIR. *Fuel*, China, Volume 251, 693-708, 1 de setembro de 2019. ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.069>.
- MISKOLCZI, N., Bartha, L., Deák, G., & Jóver, B. (2004). Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability*, 86(2), 357–366. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.025
- MOHAMMADI, Ziarani, G., Kheilkordi, Z. & Mohajer, F. Recentes avanços na aplicação de acetofenona na síntese de compostos heterocíclicos. *J IRAN CHEM SOC* 17 , 247-282 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01774-4>
- OROZCO S., ALVAREZ J., LOPEZ G., ARTETXE M., BILBAO J., OLAZAR M.. Pyrolysis of plastic wastes in a fountain confined conical spouted bed reactor: Determination of stable operating conditions, *Energy Conversion and Management*, volume 229, 2021, 113768, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113768>.
- PEDROZA, Marcelo Mendes; GOMES, Magda Cristina Ferreira de Araujo; PAZ, Elaine Cunha da Silva; PEDROSA, Argemiro Lima; GAMA, Gláucia Eliza; SOARES, João Evangelista Marques. Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos em processo de pirólise. *Revista brasileira de energias renováveis*, v.6, n.2, p. 184-207, 2017.
- PRIEFERT, H., Rabenhorst, J., & Steinbüchel, A. (2001). Biotechnological production of vanillin. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56(3-4), 296–314. doi:10.1007/s002530100687
- QIAO, Y. et al. *Fuels* (2018), Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Typical Municipal Solid Waste Components and Their Mixture: Analytical TG-FTIR Study. *Energy & Fuels* 32 (10), 10801-10812. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02571.
- RANA, S.; Gupta, S.; Rana, A.; Bhushan, S. (2015) Functional properties, phenolic constituents and antioxidant potential of industrial apple pomace for utilization as active food ingredient. *Food Sci. H. Wellness*, 4, 180-187
- TEIXEIRA, J. A. (2019). Análise prática da pirólise de resíduos têxteis compostos de viscose e poliéster para obtenção de carvão e bio-óleo em reator de leito fixo sem fluxo de gás. Tese (Doutorado em Tecnologia ambiental). Universidade de Ribeirão Preto, 2019.
- ZOU, P., Zhang, S.-Y., Jia, L., He, Z.-Y., Shu, J.-S., Liu, C.-H., Zhu, Y.-Y. Hide details A Study on the Release Behavior of Ethyl Maltol During Pyrolysis of its Metal Complexes. *Thermochimica Acta*. doi: 10.1016/j.tca.2022.179323
- WEI, M.-X., Zhang, J., Ma, F.-L., Li, M., Yu, J.-Y., Luo, W., & Li, X.-Q. (2018). Synthesis and biological activities of dithiocarbamates containing 2(5H)-furanone-piperazine. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 155, 165–170. doi:10.1016/j.ejmech.2018.05.056
- ZEBROWSKI, K. K., Grybos, R., Wesełucha-Birczyńska, A., Kim, Y., & Proniewicz, L. M. (2012). Quantum mechanical study of the tautomerism and molecular spectra of 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one. *Molecular Physics*, 110(6), 343–351. doi:10.1080/00268976.2011.646336