

AVALIAÇÃO DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS SOBRE OS RENDIMENTOS DOS
PRODUTOS DA CO-PIRÓLISE DE CASCA DE CAFÉ E POLIETILENOFELIPE S. PIMENTEL¹, TAISA S. LIRA^{1,2}, THIAGO P. XAVIER^{2*}¹Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-Graduação em Energia²Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia e Tecnologia

*e-mail: thiago.p.xavier@ufes.br

RESUMO - A pirólise de biomassa representa uma opção de tratamento térmico que visa a transformação de rejeitos em produtos de alto valor agregado, em destaque o bio-óleo. Quando obtido da pirólise de biomassa lignocelulósica, possui alto teor de oxigênio estrutural, o que se torna um obstáculo para sua utilização como combustível. Contudo, polímeros sintéticos podem servir como fontes doadoras de hidrogênio durante seu coprocessamento com matérias orgânicas, diminuindo o teor de oxigênio e, assim, contribuindo para o aumento do poder calorífico e qualidade do bio-óleo. O objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos das variáveis: temperatura final de reação, taxa de aquecimento e tempo espacial sobre os rendimentos dos produtos líquido, sólido e gasoso, obtidos da co-pirólise da casca de café e o polietileno de baixa densidade. Com base na análise estatística, foi verificado que o maior efeito sobre o rendimento do produto líquido advém da interação entre a temperatura e tempo espacial. E ainda, por meio da função desejabilidade, foi encontrado que os valores correspondentes a temperatura final de reação, taxa de aquecimento e tempo espacial para maximização da produção de bio-óleo são 873,15 K, 10 K.min⁻¹ e 1,42 min, respectivamente.

INTRODUÇÃO

A biomassa residual, fonte geradora de energia sustentável e “limpa”, possui como diferencial a sua produção abundante e sua versatilidade de aproveitamento (Aysu e Küçük, 2014). A biomassa escolhida para este estudo é a casca de café. Segundo Adams e Dougan (1981), para cada 1 tonelada de frutos de café beneficiados (processo de secagem), cerca de 0,18 tonelada de cascas são produzidas.

O Brasil é o maior produtor de café no mundo e os estados de Minas Gerais, Espírito Santo e São Paulo responderam por 83,8% da produção do café nacional em 2017 (International Coffee Organization, 2018; Embrapa, 2018). A cafeicultura é a principal atividade agrícola no estado do Espírito Santo. O estado ocupa a 2^a posição na produção de café

no Brasil e a 1^a colocação quanto a produção de café conilon (*Coffea canephora*). O estado também é responsável por 22% da produção brasileira (Incaper, 2018).

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

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

Em contrapartida à biomassa residual, os resíduos plásticos possuem em sua composição estrutural baixo ou nenhum teor de oxigênio, fazendo com que estes resíduos possam servir como fonte doadora de hidrogênio durante a pirólise de biomassa (Chen *et al.*, 2017).

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

Alguns estudos sobre a co-pirólise da mistura de biomassa e resíduo plástico são encontrados na literatura (Marcilla *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2016; Xue *et al.*, 2015; Önal *et al.*, 2014), demonstrando um notável efeito sinérgico tanto no aumento no rendimento dos produtos quanto melhoria das características dos produtos finais.

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

Diante deste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos da temperatura final de reação, taxa de aquecimento e tempo de espacial sobre os rendimentos dos produtos líquido, sólido e gasoso da co-pirólise de casca de café e polietileno de baixa densidade (PEBD).

METODOLOGIA

Materiais e preparo das amostras

As cascas de café têm origem nas lavouras cafeeiras nos arredores da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus São Mateus, ES, Brasil e foram caracterizadas por Lima (2018) conforme a Tabela 1. Já o polietileno de baixa densidade (PEBD), foi obtido junto a empresa Tetra Pak e caracterizado por Alvarenga (2013) conforme a Tabela 2.

Com relação ao preparo das amostras, estas foram primeiramente trituradas em

moinho de facas e em seguida peneiradas. Posteriormente, foram preparadas amostras (tamanho das partículas: 0,212 mm) com 75% de PEBD e 25% de casca de café, em massa, com auxílio de balança analítica. Esta proporção de mistura foi indicada como a melhor condição para a co-pirólise da casca de café e o PEBD por Pimentel (2019).

Tabela 1: Caracterização da casca de café.

Casca de café	
Poder calorífico (J.g ⁻¹)	18172
Massa específica real (g.cm ⁻³)	1,4893
Umidade (%)	11,33
Voláteis (%)	73,64
Cinzas (%)	6,01
Carbono fixo (%)	20,05
C (%)	44,94
H (%)	5,90
N (%)	1,77
S (%)	0,96
O (%)	40,42

Fonte: Lima (2018)

Tabela 2: Caracterização do PEBD.

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

Fonte: Alvarenga (2013)

Unidade e procedimento experimental

As reações de co-pirólise térmica foram realizadas com aproximadamente 10g de amostra em um reator tubular de quartzo, com 3 cm de diâmetro interno por 23 cm de comprimento, à pressão atmosférica, instalado em um forno tubular bipartido Fortlab modelo FT 1200 H/V. Uma esquematização da unidade é apresentada na Figura 1. A unidade experimental é composta por um cilindro de N₂ (1), manômetro (2), rotâmetro (3), forno bipartido (4), reator de quartzo (5), recuperação de gases condensáveis em dois estágios (6), saída de gases não-condensáveis (7) e controlador tipo PID (8).

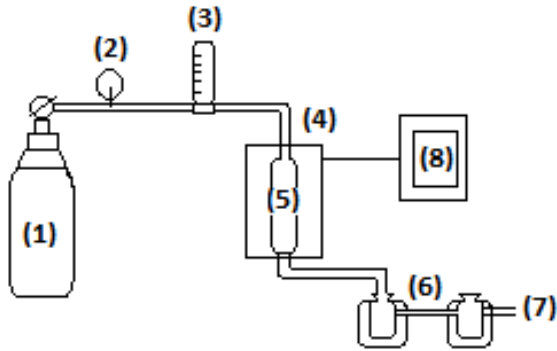


Figura 1: Esquematização da unidade experimental de pirólise.

Alcançando a temperatura de pirólise, a temperatura foi mantida por 20 minutos. Os voláteis gerados foram condensados e recolhidos em dois Kitassatos, parcialmente imersos em banho de gelo. Os gases não condensáveis foram lavados em água e descartados na atmosfera. Após a pirólise, o reator foi resfriado sob fluxo da atmosfera inerte de nitrogênio até uma temperatura inferior a 333,15 K. Por fim, foram determinadas as porcentagens, em massa, dos produtos gerados (Equações 1, 2 e 3).

$$\% S = \frac{m_{\text{sólido}}}{m_{\text{inicial}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$\% L = \frac{m_{\text{líquido}}}{m_{\text{inicial}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$\% G = 100 - \% S - \% L \quad (3)$$

Foi montada uma matriz do planejamento experimental para a avaliação dos efeitos das variações da temperatura (T), taxa de aquecimento (Tx) e tempo espacial (τ) em três diferentes níveis mostrados na Tabela 3. Como variável resposta, utilizou-se o rendimento do produto líquido. A condução dos experimentos seguiu um planejamento fatorial 3^k completo, onde k é o número de fatores, neste caso 3. A análise estatística da significância dos efeitos foi realizada a partir do teste de hipótese *t-Student* com nível de significância de 10%.

Tabela 3: Níveis das variáveis estudadas.

Variável	(-1)	(0)	(+1)
T (K)	773,15	823,15	873,13
Tx (K.min ⁻¹)	10	30	50
τ (min)	0,64	1,03	1,42

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados dos rendimentos da co-pirólise de casca de café e PEBD (Tabela 4), observa-se que o rendimento de líquido variou entre 69 e 77% (em massa). O maior rendimento de líquido foi obtido à temperatura de 773,15 K, taxa de aquecimento de 30 K.min⁻¹ e tempo espacial de 1,03 min. Este rendimento está bem acima do rendimento médio de líquido de 42% obtido por Lima (2018) que realizou a pirólise somente da casca de café. Este valor mais alto do rendimento de líquido da co-pirólise de casca de café e PEBD é devido a contribuição do PEBD. Yang *et al.* (2016) também obtiveram rendimento médio de líquido da co-pirólise de biomassa e PEBD bem superiores em relação a pirólise somente da biomassa.

Prosseguiu-se com uma análise estatística dos dados. As análises dos efeitos das variáveis e suas interações sobre o rendimento do produto líquido são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados da análise de efeitos para produto líquido.

Fator	Efeito	Desvio padrão	p-valor
Média	72,17	0,12	<0,01
(1) T (L)	-2,54	0,28	<0,01
T (Q)	-0,45	0,24	0,09
(2) Tx (L)	-2,31	0,28	<0,01
(3) τ (L)	-1,81	0,24	<0,01
1L com 2L	-2,29	0,35	<0,01
1L com 2Q	-1,66	0,30	<0,01
1L com 3Q	-2,84	0,30	<0,01
1Q com 3L	-0,63	0,30	0,05
2L com 3L	-1,02	0,35	0,01
2L com 3Q	1,50	0,30	<0,01
2Q com 3L	1,01	0,30	<0,01
2Q com 3Q	1,04	0,26	<0,01

$R^2 = 0,9689$; R-ajustado = 0,9422;
L = termo linear; Q = termo quadrático.

Tabela 4: Rendimento em função das condições operacionais.

	T (K)	Tx (K.min⁻¹)	τ (min)	% L	% S	% G
1	773,15	10	0,64	72,43	11,00	16,57
2	773,15	10	1,03	72,28	13,57	14,15
3	773,15	10	1,42	74,28	11,28	14,44
4	773,15	30	0,64	72,43	10,57	17,00
5	773,15	30	1,03	77,14	10,14	12,72
6	773,15	30	1,42	75,00	9,57	15,43
7	773,15	50	0,64	73,57	10,57	15,86
8	773,15	50	1,03	73,71	11,28	15,01
9	773,15	50	1,42	71,43	14,14	14,43
10	823,15	10	0,64	74,30	9,19	16,51
11	823,15	10	1,03	69,79	11,07	19,14
12	823,15	10	1,42	74,30	9,19	16,51
13	823,15	30	0,64	72,43	11,71	15,86
14	823,15	30	1,03	71,43	11,43	17,14
15	823,15	30	1,42	72,71	10,86	16,43
16	823,15	50	0,64	71,86	11,43	16,71
17	823,15	50	1,03	70,14	9,43	20,43
18	823,15	50	1,42	69,86	11,86	18,28
19	873,15	10	0,64	76,00	8,43	15,57
20	873,15	10	1,03	69,57	9,71	20,72
21	873,15	10	1,42	76,00	8,71	15,29
22	873,15	30	0,64	70,28	10,28	19,44
23	873,15	30	1,03	67,75	9,00	23,25
24	873,15	30	1,42	72,28	8,86	18,86
25	873,15	50	0,64	70,43	10,43	19,14
26	873,15	50	1,03	66,86	9,57	23,57
27	873,15	50	1,42	70,28	9,71	20,01

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

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

ajustado), pois este penaliza a inclusão de termos pouco significativos.

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

As análises dos efeitos das variáveis e suas interações sobre o rendimento dos produtos sólido e gasoso são apresentadas nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6: Resultados da análise de efeitos para produto sólido.

Fator	Efeito	Desvio padrão	p-valor
Média	10,61	0,086	<0,01
(1) T (L)	-1,56	0,21	<0,01
(2) Tx (L)	1,08	0,21	<0,01
Tx (Q)	-0,51	0,18	0,01
(3) τ (L)	0,44	0,21	0,06
1L com 2L	1,02	0,27	<0,01
1L com 2Q	0,63	0,22	0,01
1Q com 2Q	1,11	0,19	<0,01
1L com 3Q	-0,51	0,22	0,04
1Q com 3L	-0,44	0,22	0,07
2L com 3L	1,02	0,27	<0,01
2L com 3Q	-1,82	0,22	<0,01
2Q com 3L	-1,15	0,22	<0,01

$R^2 = 0,9516$; R-ajustado = 0,9069;
L = termo linear; Q = termo quadrático.

Tabela 7: Resultados da análise de efeitos para produto gasoso.

Fator	Efeito	Desvio padrão	p-valor
Mean	17,35	0,11	<0,01
(1) T (L)	4,47	0,26	<0,01
(2) Tx (L)	1,62	0,26	<0,01
(3) τ (Q)	1,66	0,23	<0,01
1L com 2L	1,83	0,32	<0,01
1L com 2Q	0,75	0,28	0,02
1Q com 2Q	-1,09	0,24	<0,01
1L com 3L	0,86	0,32	0,02
1L com 3Q	3,06	0,28	<0,01
1Q com 3L	0,78	0,28	0,01
2L com 3L	0,57	0,32	0,09
2Q com 3Q	-0,85	0,24	<0,01

$R^2 = 0,9755$; R-ajustado = 0,9575;
L = termo linear; Q = termo quadrático

Experimentalmente, foi identificado que a temperatura possui forte significância em relação a produção de líquido e sólido, agindo de forma inversamente proporcional, destacando que o aumento de temperatura favorece a produção de gases. Segundo Dewangan *et al.* (2016), o aumento da temperatura acompanha o aumento da produção de voláteis (gases e líquidos), podendo ser causado pela diferença na estabilidade térmica dos componentes estruturais. Porém, Oyedun *et al.* (2013) relatam que em temperaturas muito elevadas, há formação de voláteis não condensáveis. Este aumento de temperatura

influencia a quantidade de energia utilizada durante a co-pirólise, afetando significativamente o custo e o tempo de conclusão da reação.

Foi encontrado que a taxa de aquecimento atua de forma inversamente proporcional a produção de líquido, com maior impacto quanto mais próximo das extremidades do intervalo utilizado forem os valores. Atuou tanto proporcionalmente, valores próximos as extremidades do intervalo, quanto inversamente proporcional, valores intermediários, na produção de sólidos. E agiu de forma proporcional na produção de gases. Segundo Oyedun *et al.* (2013) e Zhao *et al.* (2018), o aumento da taxa de aquecimento pode reduzir levemente a produção de sólido e, conseqüentemente, aumentar a produção de voláteis, com a quebra de componentes estruturais orgânicos e liberação de vapores ricos em carbono.

Foi observado também que o tempo espacial age de forma inversamente proporcional a produção de líquido e seus valores mais impactantes estão entre os extremos utilizados, ou seja, valores intermediários. Enquanto na produção de sólido e gás, atua de forma proporcional, favorecendo a formação destes produtos a medida em que se utiliza tempos mais longos. De acordo com Newalkar *et al.* (2014), a produção de hidrocarbonetos leves tende a diminuir com o aumento do tempo em que os voláteis permanecem dentro do reator, sugerindo quebras secundárias.

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

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

Observou-se que a interação da temperatura com tempo espacial age de forma inversamente proporcional à produção de líquido e sólido. Ressaltando que esta interação foi a que promoveu maior impacto na formação dos produtos líquidos, quando utilizados valores próximos as extremidades do intervalo de temperatura em conjunto a valores intermediários de tempo espacial. Para a produção de gases, atuou de forma proporcional. Chen *et al.* (2014) relatam que aumentar o valor da interação entre a temperatura e o tempo espacial promoverá uma queda no rendimento de líquido, pois os voláteis formados em altas temperaturas tendem à formação de gases (voláteis não condensáveis).

Foi verificado alta complexidade nas relações entre taxa de aquecimento e tempo espacial, visto que esta interação pode atuar tanto de forma proporcional, quanto inversamente proporcional, na formação dos produtos líquido, sólido e gás. Quando utilizados valores de temperatura e tempo

espacial próximos as extremidades do intervalo, tem-se o favorecimento da formação de produtos sólido e líquido. Segundo Chen *et al.* (2014), o aumento da taxa de aquecimento diminui o rendimento de sólido, porém quanto mais longo for o tempo em que os voláteis gerados permanecem no reator, maior é a probabilidade de que ocorram quebras secundárias e reações com o carvão gerado, favorecendo a formação de gases e sólido. De forma inversa, com os voláteis gerados permanecendo por um tempo mais curto dentro do reator, diminui-se a probabilidade de que ocorram quebras secundárias, mesmo com taxas de aquecimento elevadas, favorecendo a formação de líquido.

Por meio do gráfico das médias marginais, tem-se uma outra perspectiva para avaliação da influência de cada variável e suas interações. Pode-se avaliar de forma visual os pontos de melhor rendimento na operação do processo, dadas as condições de contorno experimentais, conforme apresentado na Figura 2.

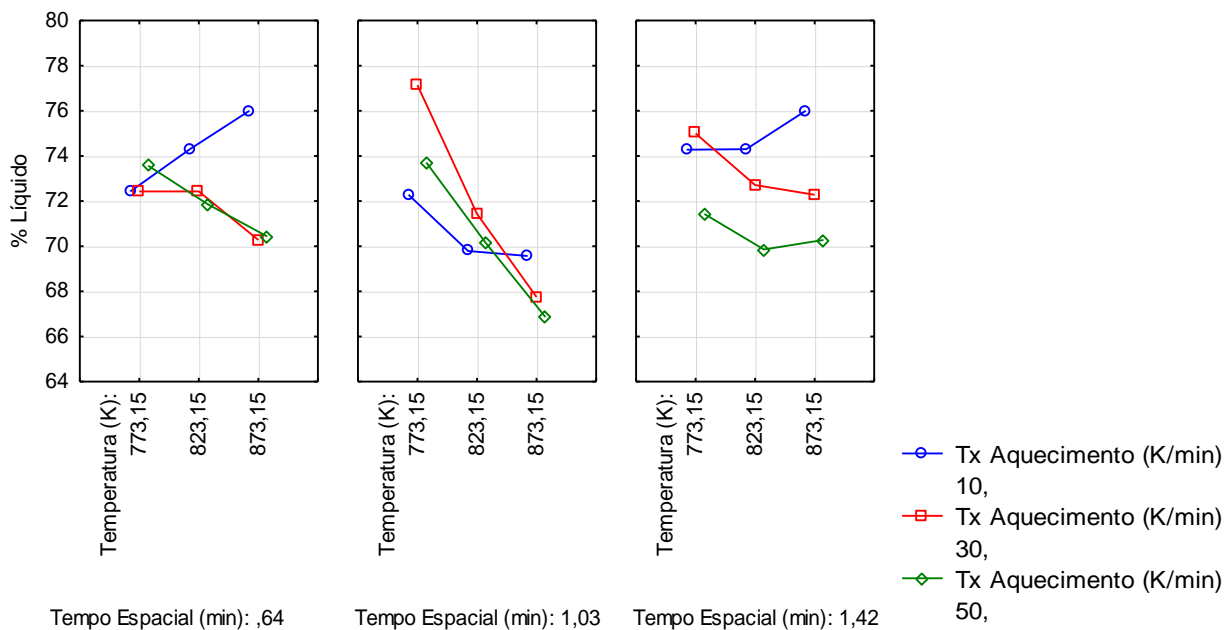


Figura 2: Gráfico das médias marginais em relação a % líquido.

Nota-se que há um padrão de queda em relação ao aumento de temperatura, com exceções para a taxa de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ nos tempos espaciais de 0,64 e 1,42 min. Na faixa de 773,15 a 823,15 K para o tempo de residência de 0,64 min e taxa de aquecimento de $30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, não houve uma variação no rendimento de líquido e o ponto de pior rendimento é em 873,15 K e um

tempo espacial de 1,03 min para todas as taxas de aquecimento.

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

ótimo se faz necessária a otimização simultânea dos rendimentos.

Deste modo, utilizando o método de Desejabilidade (Derringer e Suitch, 1980), é possível encontrar a otimização destes parâmetros através da definição de pontos máximos e mínimos para as variáveis resposta. Neste método definem-se os limites inferior e superior, como padrões não aceitável e aceitável (fatores 0 e 1, respectivamente) para posteriormente realizar a otimização simultânea das respostas desejadas. Foram empregados os rendimentos máximo e mínimo de cada variável resposta, obtidos experimentalmente.

Os gráficos representados nas três primeiras linhas das três primeiras colunas da Figura 3 indicam a variação de cada resposta com a variação de cada parâmetro separado, mantendo os outros dois parâmetros constantes. A última linha de gráficos mostra a

desejabilidade em função da variação de cada parâmetro em separado. A quarta coluna de gráficos mostra a distribuição da função desejabilidade indo de 0 até 1 linearmente. A linha vermelha mostra o ponto ótimo de operação que satisfaz a nossa desejabilidade de cada resposta.

De acordo com a Figura 3, observa-se que o ponto em que a desejabilidade é máxima (0,84509), correspondentes aos rendimentos líquido = 75,96%, sólido = 7,86% e gás = 16,18%, os parâmetros de entrada são: temperatura de 873,15 K, taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹ e tempo espacial de 1,42 min.

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

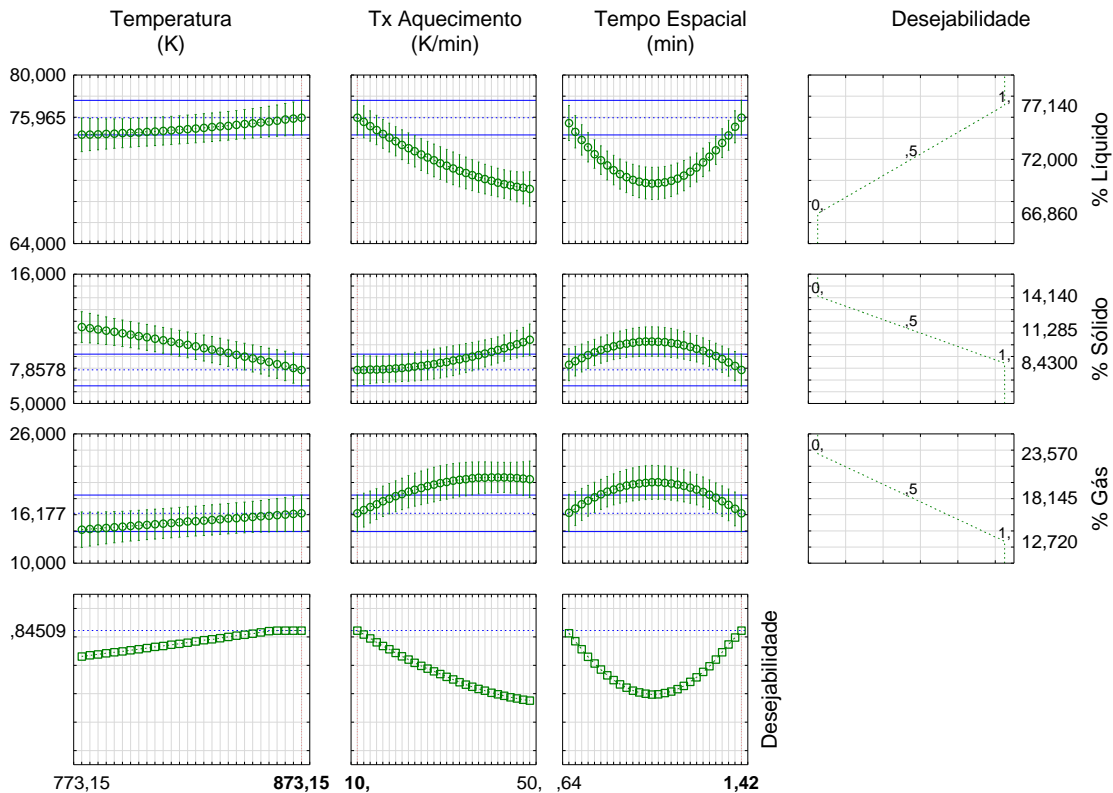


Figura 3: Perfis para valores preditos e desejabilidade.

CONCLUSÕES

A partir dos experimentos de co-pirólise da casca de café e PEBD, associado a análise estatística, foi possível identificar a interação da temperatura final de reação com o tempo espacial (relação inversamente proporcional)

como fator de maior impacto para o rendimento de líquido.

Utilizando a função desejabilidade foi possível otimizar a produção de bio-óleo, reduzindo a produção de gases e sólidos. Para os valores preditos pelo modelo estatístico: a temperatura de 873,15 K, taxa de aquecimento

de 10 K.min⁻¹ e tempo espacial de 1,42 min obtiveram uma produção de 76% de líquido, 8% de sólido e 16% de gás, aproximadamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e à FAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. (2014), A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, v87, p. 71-85.
- ADAMS, M. R.; DOUGAN, J. (1981), Biological management of coffee processing. *Tropical Science*, v. 123, p. 178-196.
- AYSU, T.; KÜÇÜK, M. M. (2014), Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy*, v. 64, p. 1002-1025.
- ALVARENGA, L. M. (2013), Pirólise de resíduo de embalagens cartonadas e seus componentes puros: uma avaliação cinética. PPGEN/UFES - São Mateus-ES (dissertação de mestrado).
- CHEN, D.; ZHOUS, J.; ZHANG, Q. (2014), Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. *Bioresource Technology*, v. 169, p. 313-319.
- CHEN, L.; WANG, S.; MENG, H.; WU, Z.; ZHAO, J. (2017), Synergistic effect on thermal behavior and char morphology analysis during co-pyrolysis of paulownia wood blended with different plastics waste. *Applied Thermal Engineering*, v. 111, p. 934-846.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. (1980), Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, v. 12, p. 214-219.
- DEWANGAN, A.; PRADHAN, D.; SINGH, R. K. (2016), Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: influence of plastic on pyrolysis product yield. *Fuel*, v. 185, p. 508-516.
- EMBRAPA (2018), Seis maiores estados produtores dos cafés do Brasil atingiram 98% do volume da safra de 2017. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-denoticias/-/noticia/31081641/seis-maiores-estados-produtores-dos-cafes-do-brasil-atingiram-98-do-volume-da-safra-de-2017>>. Acesso em: 28 de abril de 2018.
- INCAPER (2018), Incaper -Cafeicultura. Disponível em: <<https://incaper.es.gov.br/cafeicultura>>. Acesso em: 22 de abril de 2018.
- INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (2018), Coffee market report march 2018. Disponível em: <www.ico.org>. Acesso em: 28 de abril de 2018.
- LIMA, M. J. Pirólise da casca de café: estudo cinético e condições operacionais. PPGEN/UFES - São Mateus-ES (dissertação de mestrado).
- MARCILLA, A.; GARCÍA, Á. N.; HERNANDÉZ, M. R. (2007), Thermal degradation of LDPE – Vacuum gas oil mixtures for plastic wastes valorization. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 870-880.
- NEWALKAR, G.; IISA, K.; D’AMICO, A. D.; SIEVERS, C.; AGRAWAL, P. (2014), Effect of temperature, pressure, and residence time on pyrolysis of pine in an entrained flow reactor. *Energy & Fuels*, v. 28, p. 5144-5157.
- ÖNAL, E.; UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E. (2014), Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and highdensity polyethylene. *Energy Conversion and Management*, v. 78, p. 704-710.
- OYEDUN, A. O.; GEBREEGZIABHER, T.; HUI, C. W. (2013), Mechanism and modelling of bamboo pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 595-604.
- PIMENTEL, F. S. (2019), Co-pirólise de Casca de Café e Polietileno de Baixa Densidade. PPGEN/UFES - São Mateus-ES (dissertação de mestrado).
- SAJDAK, M. (2017), Impact of plastic blends on the product yield from co-pyrolysis of lignin-rich materials. *Journal of*

Analytical and Applied Pyrolysis, v. 124, p. 415-425.

- XIANG, Z.; LIANG, J.; MORGAN JR., H. M.; LIU, Y.; MAO, H., BU, Q. (2018), Thermal behavior and kinetic study for co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene over cobalt modified ZSM-5 catalyst by thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, v. 247, p. 804-811.
- XUE, Y.; ZHOU, S.; BROWN, R. C.; KELKAR, A.; BAI, X. (2015), Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor. *Fuel*, v. 156, p. 40-46.
- YANG, J.; RIZKIANA, J.; WIDAYATNO, W. B.; KARNJANAKOM, S.; KAEWPANHA, M.; HAO, X.; ABUDULA, A.; GUAN, G. (2016), Fast co-pyrolysis of low-density polyethylene and biomass residue for oil production. *Energy Conversion and Management*, v. 120, p. 422-429.
- ZHAO, B.; O'CONNOR, D.; ZHANG, J.; PENG, T.; SHEN, Z.; TSANG, D. C. W.; HOU, D. (2018), Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. *Journal of Cleaner Production*, v. 174, p. 977-987.