

Universidade Federal Do Pará



FERNANDA PAULA DA COSTA ASSUNÇÃO

**ANÁLISE SISTEMÁTICA DO PROCESSO DE COLETA,
CARACTERIZAÇÃO, SEPARAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO
TÉRMICA, DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU).**

TESE DE DOUTORADO

Instituto de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Tese orientada pelo Prof. Dr. Ing - Nélio Teixeira Machado

Belém – Pará – Brasil

2024

FERNANDA PAULA DA COSTA ASSUNÇÃO

**ANÁLISE SISTEMÁTICA DO PROCESSO DE COLETA, CARACTERIZAÇÃO,
SEPARAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO TÉRMICA, DE RESÍDUOS SÓLIDOS
URBANOS (RSU).**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Civil.

Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Linha de Pesquisa: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof.^o Dr. Ing - Nélio Teixeira Machado

BELÉM - PA

2024



ANÁLISE SISTEMÁTICA DO PROCESSO DE COLETA, CARACTERIZAÇÃO, SEPARAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO TÉRMICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) DO MUNICÍPIO DE BELÉM/PA

AUTORA:

FERNANDA PAULA DA COSTA ASSUNÇÃO

TESE SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA
APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO PARÁ, COMO REQUISITO PARA
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA EM
ENGENHARIA CIVIL NA ÁREA DE RECURSOS
HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL.

APROVADO EM: 29 / 11 / 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Nélio Teixeira Machado
Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
Orientador (UFPA)

Luiz Borges
Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges
Membro Externo (IME)

Douglas Alberto R. de Castro
Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro
Membro Externo (UFAM)

Marcelo Costa Santos
Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
Membro Externo (UFRA)

José Almir Rodrigues Pereira
Prof. Dr. José Almir Rodrigues Pereira
Membro Interno (UFPA)

Visto:

Prof. Dr. Dênio Ramam Carvalho de Oliveira
Coordenador do PPGEC / ITEC / UFPA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D111a da Costa Assunção, Fernanda Paula.
ANÁLISE SISTEMÁTICA DO PROCESSO DE COLETA,
CARACTERIZAÇÃO, SEPARAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO
TÉRMICA, DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU). /
Fernanda Paula da Costa Assunção. — 2024.
xxi, 233 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil,
Belém, 2024.

1. Resíduos Sólidos Urbanos. 2. Transformação Térmica.
3. Pirólise. 4. Hidróxido de Cálcio. I. Título.

CDD 620

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, em especial:
Á essa força superior que me acompanha;
Á minha mãe:
Sirdéa Silva da Costa;
Á minha irmã:
Ana Carolina Costa Cruz;
Aos meus avós paternos (in memoriam):
Arcelina de Souza Assunção
Manoel Gomes Assunção

AGRADECIMENTOS

A essa **Força Superior** que me acompanha, por sua proteção plena e incondicional em todos os momentos, que vai abrindo os meus caminhos, me fortalecendo e me tornando mais forte.

Ao Professor, educador, orientador e amigo **Prof. Dr. – Ing. Nélio Teixeira Machado**, por ter assumido a orientação na partida do **Prof. Dr. Hélio da Silva Almeida** e por sua incansável colaboração, dedicação e interesse durante todos esses anos, agradeço pela confiança, pela amizade, conselhos e paciência.

Ao **Prof. Dr. José Almir Rodrigues Pereira**, pela bolsa concedida durante a pesquisa, por ter confiado no meu trabalho, por sua atenção e disposição constante em ajudar e pelos ensinamentos em todas as etapas da pesquisa.

Ao **Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges**, do Instituto Militar de Engenharia, por disponibilizar o Laboratório de Catálise, uso das plantas de bancada e semi-piloto e por todo apoio concedido enquanto estive no laboratório, por sua atenção e disposição constante em ajudar.

À **empresa Terraplena** pela atenção dos seus colaboradores na figura do **Eng. Hildemaio Ferreira Jr.**, pela oportunidade de desenvolver esta tese de doutorado, seja por meio da bolsa concedida junto com o CNPq, seja por meio do espaço concedido e recursos disponibilizados para levantamentos dos dados necessários para a aplicação do modelo.

Ao **professor Prof. Dr. Neyson M. Mendonça** pelo apoio das atividades desenvolvidas no LAMAG/LAES/AESA.

Ao professor **Prof. Dr. Sergio Duvoisin Jr.** pelo apoio as atividades desenvolvidas no laboratório da UEA.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e ao Programa de Mestrado e Doutorado Acadêmico para Inovação – MAI/DAI, pela concessão da bolsa de doutorado que viabilizou o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental e da Pós-Graduação em Engenharia Civil, a quem agradeço nas pessoas do **Prof. Dr. Hélio Almeida (In memoriam)**, **Prof. Dr. Lindemberg Fernandes** e **Prof. Dra Luiza Girard**, mestres que contribuíram para a minha formação.

Aos amigos professores **Prof. Dr. Marcelo Costa Santos, Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro, Prof. Dr. Lucas Pinto Bernar e Prof. Dra. Simone da Paz** por todos os ensinamentos em relação ao processo de craqueamento térmico-catalítico e leituras das análises, foram fundamentais para a finalização da tese.

A todos os meus amigos e companheiros de doutorado e laboratório que me ajudaram nas disciplinas e na realização dos ensaios, de forma direta e indiretamente: **Prof. Dr. Jorge Fernando Hungria, Eng^a MSc. Jéssica Cristina Conte, MSc. Químico Isaque Wilkson de Sousa Brandão, Eng. MSc. Diogo Oliveira Pereira, Eng. Dr. André Oliveira Menezes, Eng^a MSc. Clícia Fonseca, Eng. MSc. Antônio Augusto e Eng. MSc. Pablo Ataíde.**

Aos **bolsistas IC** que ajudaram na etapa de coleta das amostras e na composição gravimétrica que foram fundamentais para a realização da pesquisa: Mel, Raíse, Yasmin, Beatriz, Ádila, Renan, Natália, Ísis, Jean e Thalia.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que esse momento pudesse acontecer.

“E se eu disser que é mei sabido
Você diz que é mei pior
E pior do que planeta
Quando perde o girassol

É o terço de brilhante
Nos dedos de minha avó
E nunca mais eu tive medo da porteira
Nem também da companheira
Que nunca dormia só...”
(Zé Ramalho)

Resumo da Tese apresentada ao PPGEC/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Civil. (Dra. Eng.)

ANÁLISE SISTEMÁTICA DO PROCESSO DE COLETA, CARACTERIZAÇÃO, SEPARAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO TÉRMICA, DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU).

FERNANDA PAULA DA COSTA ASSUNÇÃO

NOVEMBRO/2024

Orientador: Prof. Dr. Ing - Nélio Teixeira Machado

Área de concentração: Saneamento

RESUMO: Este estudo investigou a pirólise térmica e catalítica de resíduos sólidos urbanos (RSU), focando nas frações de matéria orgânica e papel coletadas em Belém, Pará. Os resíduos foram obtidos através do serviço de coleta porta-a-porta em áreas residenciais, determinadas com base em uma setorização que considerava a renda familiar. Após a coleta, o material foi encaminhado à Universidade Federal do Pará, onde os resíduos foram segregados e classificados nas categorias de papel, papelão, tetrapak, plásticos rígido e maleável, metais, vidro, matéria orgânica, resíduos sanitários, tecidos e rejeitos. Os experimentos foram realizados em diferentes temperaturas (400, 450 e 475 °C) e utilizaram o catalisador Ca(OH)₂ em concentrações variadas (5%, 10% e 15%). O objetivo foi avaliar os rendimentos dos produtos obtidos, como bio-óleo, biochar, água e gás, além de caracterizar a composição química dos bio-óleos e do biochar, levando em conta a classificação socioeconômica das áreas de coleta. O aumento do catalisador proporcionou uma diminuição do rendimento comparado com o térmico. O uso do catalisador básico Ca(OH)₂ favoreceu a desoxigenação catalítica de ácidos graxos, resultando em uma maior produção de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos no bio-óleo e na redução do índice de acidez, melhorando assim a qualidade do produto final. As análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) revelaram a presença de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e nitrogenados, como amidas e aminas. O estudo conclui que a utilização de catalisadores em processos de pirólise térmica e catalítica pode aumentar a eficiência dos processos de conversão de resíduos, destacando a importância da caracterização dos materiais utilizados e das condições operacionais para otimizar os rendimentos dos produtos.

PALAVRAS-CHAVE: pirólise térmica, catalítica, resíduos sólidos urbanos, catalisador, hidróxido de cálcio, classificação socioeconómica.

**Summary of the Thesis presented to PPGEC/UFPA as part of the requirements necessary
to obtain the PhD degree in Civil Engineering. (Dr. Eng.)**

**SYSTEMATIC ANALYSIS OF THE PROCESS OF COLLECTION,
CHARACTERIZATION, SEPARATION AND THERMAL TRANSFORMATION OF
URBAN SOLID WASTE (MSW).**

FERNANDA PAULA DA COSTA ASSUNÇÃO

NOVEMBER /2024

Supervisor: Prof. Dr. Ing - Nélio Teixeira Machado

Area of concentration: Sanitation

ABSTRACT: This study investigated the thermal and catalytic pyrolysis of municipal solid waste (MSW), focusing on the organic and paper fractions collected in Belém, Pará. The waste was obtained through door-to-door collection services in residential areas, selected based on zoning that considered household income. After collection, the material was taken to the Federal University of Pará, where it was segregated and classified into categories such as paper, cardboard, tetrapak, rigid and flexible plastics, metals, glass, organic matter, sanitary waste, textiles, and rejects. Experiments were carried out at various temperatures (400, 450, and 475°C) using Ca(OH)₂ as a catalyst in varying concentrations (5%, 10%, and 15%). The goal was to evaluate the yields of products like bio-oil, biochar, water, and gas, while also characterizing the chemical composition of bio-oils and biochar, considering the socioeconomic classification of the collection areas. The results indicated that bio-oil yield increased with higher temperatures, with further improvement in the presence of the catalyst. In contrast, biochar yield decreased. The use of Ca(OH)₂ promoted catalytic deoxygenation of fatty acids, resulting in a higher production of aliphatic and aromatic hydrocarbons in the bio-oil and reducing its acidity index, improving the final product's quality. Analyses using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) identified the presence of hydrocarbons, oxygenated compounds, and nitrogenous compounds, such as amides and amines. The study concludes that the use of catalysts in thermal and catalytic pyrolysis processes can improve the efficiency of waste conversion processes, highlighting the importance of material characterization and operational conditions to optimize product yields.

KEYWORDS: thermal pyrolysis, catalytic, municipal solid waste, catalyst, calcium hydroxide, socioeconomic classification.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	7
1.1	PROBLEMA.....	10
1.2	INOVAÇÃO.....	10
1.3	OBJETIVOS.....	11
1.3.1	Geral	11
1.3.2	Específicos	11
1.4	JUSTIFICATIVA	12
1.5	ESTRUTURA DA TESE	13
2	CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	15
2.1.1	Panorama da Geração de Resíduos Sólidos Urbanos no Mundial e no Brasil 18	
2.1.2	Panorama da Geração de Resíduos Sólidos no Estado do Pará	22
2.1.3	Disposição dos RSU.....	26
2.1.4	Composição dos RSU	28
2.2	BIOMASSA	33
2.2.1	Biomassa lignocelulósica.....	34
2.2.2	Celulose.....	35
2.2.3	Hemicelulose	37
2.2.4	Lignina	38
2.2.5	Rota de decomposição da biomassa	40
2.3	TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO TÉRMICA	44
2.3.1	Pirólise de RSU.....	44

2.4	REATORES DE PIRÓLISE.....	48
2.4.1	R reator de leito fixo.....	48
2.4.2	R eator de leito fluidizado.....	50
2.4.3	R eator de Forno Rotativo	50
2.4.4	R eator Helicoidal.....	52
2.5	CATALISADOR.....	53
2.5.1	C atalisador básico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	53
2.6	PRODUTOS DA PIRÓLISE DE RSU	54
2.6.1	P irólise de Resíduos (fração orgânica)	54
2.6.2	P irólise de Resíduos (fração papel)	58
2.6.3	P irólise de Resíduos (fração mista).....	61
3	C APÍTULO 3 - ARTIGO 1: ANÁLISE SISTEMÁTICA DO PROCESSO DE COLETA, CARACTERIZAÇÃO, SEPARAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO TÉRMICA, VIA PIRÓLISE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) NO MUNICÍPIO DE BELÉM/PA.....	65
3.1	INTRODUÇÃO	66
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.2.1	P rojeto Conceitual.....	71
3.2.2	S eleção das Rotas	72
3.2.3	S imulação da massa da amostra	76
3.2.4	A mostragem, segregação e transporte de RSU	77
3.2.5	M ateriais	77
3.2.6	P ré-Tratamento de Matéria Orgânica e Papel.....	78
3.2.7	C aracterização Centesimal e Físico-Química de Matéria Orgânica e Papel	
	79	
3.2.8	M istura da matéria prima com $\text{Ca}(\text{OH})_2$	80
3.2.9	A parato e Procedimento Experimental	80

3.2.10	Composição físico-química do bio-óleo e da fase aquosa	83
3.2.11	Análise Composicional do bio-óleo e da fase aquosa.....	83
3.2.12	Caracterização do Biochar - Análise MEV/EDS	84
3.2.13	Análise DRX.....	84
3.2.14	Método e Análise estatística	84
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
3.3.1	Análise Estatística dos Dados da Gravimetria dos Resíduos Sólidos Urbanos	85
3.3.2	Caracterização centesimal do RSU (fração orgânica e papel)	91
3.3.3	Condições de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (Influência da temperatura no processo de pirólise).....	92
3.3.4	Influência do catalisador para a fração de RSU	94
3.3.5	Índice de Acidez do bio-óleo	97
3.3.6	FT-IR no Bio-óleo	99
3.3.7	Análise Composicional do Bio-óleo	101
3.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	104
3.3.9	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	107
3.3.10	Difratometria de Raios -x (DRX)	109
3.4	CONCLUSÕES.....	116
4	CAPÍTULO 4 - ARTIGO 2: ANÁLISE DO PROCESSO DE PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA NAS REGIÕES DO MUNICÍPIO DE BELÉM COM BASE NA CLASSIFICAÇÃO SOCIOECONÔMICA.....	117
4.1	INTRODUÇÃO	118
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	124
4.2.1	Composição Gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos.....	129
4.2.2	Pré-tratamento das amostras e determinações laboratoriais.....	131
4.2.3	Procedimento Experimental.....	131

4.2.4	Procedimento Experimental.....	132
4.2.5	Análise físico-química e composicional do bio-óleo	134
4.2.6	Caracterização do Biochar.....	135
4.2.7	Análise de Difratometria de Raios – X (DRX)	135
4.2.8	Rendimentos dos experimentos de pirólise térmica e catalítica em escala de bancada.....	135
4.3	RESULTADOS	136
4.3.1	Análise por Estatística Descritiva da Composição Gravimétrica	136
4.3.2	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura	138
4.3.3	Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS.....	143
4.3.4	Análise de Difratometria de Raios – X (DRX)	146
4.3.5	Pirólise da fração de RSU (matéria orgânica e papel) em reator de escala laboratorial, Condições de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação	149
4.3.6	Caracterização físico-química e composicional do bio-óleo.....	155
	Índice de acidez do bio-óleo e da fase aquosa	155
4.3.7	Transformada de Fourier no Infravermelho de bio-óleo	157
4.3.8	RMN do Bio-óleo	159
4.3.9	Análise de Cromatografia Gasosa do bio-óleo.....	161
5	CONCLUSÕES.....	165
6	CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO ENTRE OS DOIS ARTIGOS	168
7	REFERENCIAS.....	172

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Percentagem da população urbana mundial	19
Figura 2 - Geração total de Resíduos Sólidos Urbanos (t/dia) nas regiões e Brasil, 2010 a 2018	22
Figura 3 - Unidades de Recuperação Energética, Tratamento e Disposição Final de RSU no Estado do Pará.....	24
Figura 4 - Disposição final de resíduos sólidos domiciliares no Brasil.....	27
Figura 5 - Representação da coleta de amostra para análise de composição gravimétrica	29
Figura 6 - Metodologia para amostragem de análise para a composição gravimétrica	30
Figura 7 – Composição Média dos RSU coletados no Brasil	32
Figura 8 - Composição Média dos RSU coletados no município de Belém/PA.	33
Figura 9 - Os principais constituintes do resíduo de biomassa lignocelulósica	35
Figura 10 - Estrutura molecular da celulose	36
Figura 11 - Molécula de Hemicelulose	38
Figura 12 - Principais unidades aromáticas presentes na Lignina	40
Figura 13 - Estruturas químicas da D-glicose, Glucopiranose e Polímero Celulose e os componentes do Bio-óleo	41
Figura 14 - Rotas de Decomposição da Celulose	42
Figura 15 – Rotas de decomposição da hemicelulose	43
Figura 16 - Rotas de decomposição da lignina	44
Figura 17 – Representação esquemática da pirólise de RSU (biomassa; fração orgânica)	48
Figura 18 – Layout de um reator de leito fixo	49
Figura 19 – Layout de Reator Fluidizado.....	50
Figura 20 – Layout de Reator de Pirólise tipo Forno Rotativo.....	51
Figura 21 – Layout do Reator Helicoidal	53

Figura 22 - Fluxograma de processo da coleta, classificação/segregação e pré-tratamento de RSU e processamento térmico da matéria-prima pré tratado (matéria orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atm, 0,0,5,0, 10,0 e 15,0% (em massa) de Ca(OH) ₂ , em escala de laboratório.....	71
Figura 23 -Os pontos de coleta (círculos verdes) de resíduos sólidos domiciliares municipais (RSMS) nos bairros da Cremação e Guamá, na cidade de Belém, Pará, Brasil, foram estabelecidos nos dias 18/10/2021, 20/10/2021, 27/10/2021 e 29/10/2021.	75
Figura 24 - Resíduos sólidos urbanos sobre superfície impermeabilizada no Laboratório Experimental de Lodo e Compostagem da UFPA.....	77
Figura 25 - Matéria orgânica pré-tratada e o papel foram utilizados como matéria-prima para o processamento térmico em escala laboratorial. A matéria orgânica, após o processo de britagem e peneiramento, foi retida na peneira de malha 12 (a), enquanto a mistura da matéria orgânica, após a peneiração nas malhas 4, 6, 12 e 14, é apresentada na imagem (b).....	79
Figura 26 - Esquema do reator de vidro borossilicato em escala laboratorial.....	81
Figura 27 – Histograma dos RSU	89
Figura 28 – Probabilidade normal	89
Figura 29 - Intervalo de variação dos valores percentuais dos materiais em relação à massa da amostra	91
Figura 30 - Efeito da temperatura de pirólise nos rendimentos dos produtos da reação (bio-óleo, fase aquosa, biochar e gás) por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atmosfera, em escala de laboratório.	94
Figura 31 - Efeito da razão Ca(OH) ₂ para RSU no rendimento das fases bio-óleo, biochar, aquosa e gasosa por pirólise térmica catalítica da fração RSU (matéria orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0% (em massa) Ca(OH) ₂ , em escala de laboratório.	96

Figura 32 - FT-IR de bio-óleo obtido por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atmosfera, em escala de laboratório.....	99
Figura 33 - FT-IR de bio-óleo obtido por pirólise catalítica da fração RSU (matéria orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0% (massa) Ca(OH) ₂ , em escala de laboratório.....	100
Figura 34- Efeito da temperatura na composição química, expressa em hidrocarbonetos e oxigenados/nitrogenados, de bio-óleos obtidos por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.....	102
Figura 35 - Efeito da razão Ca(OH) ₂ /RSU sobre o teor de oxigenados e hidrocarbonetos em bio-óleo obtido por pirólise catalítica da fração RSU (fração orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0 % (em massa) Ca(OH) ₂ , em escala de laboratório.	103
Figura 36- Imagens do MEV de biocarvão obtido por pirólise catalítica da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 5,0% (massa) de Ca(OH) ₂ [MAG: 5999 x (a); MAG: 3000 x (b); MAG: 11999 x (c)].	104
Figura 37 - Imagens do MEV de biocarvão obtido por pirólise térmica da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 450 °C, 1,0 atmosfera (a), e pirólise catalítica da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (massa) de Ca(OH) ₂ (b) [MAG: 100 x (a); MAG: 100 x (b)].	105
Figura 38- Imagens do MEV de biocarvão obtido por pirólise catalítica da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (massa) de Ca(OH) ₂ [MAG: 3000 x (a); MAG: 6000 x (b); MAG: 12000 x (c)].	106
Figura 39- Imagens do MEV de biocarvão obtido por pirólise catalítica da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 15,0% (massa) de Ca(OH) ₂ [MAG: 3000 x (a); MAG: 6000 x (b); MAG: 12000 x (c)].	107
Figura 40 - DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 400°C	109

Figura 41 - DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 450°C	111
Figura 42 - DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475°C	111
Figura 43 - DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475°C, 1,0 atm, com 5,0% (massa) Ca(OH) ₂	112
Figura 44 - DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475°C, 1,0 atm, com 10,0% (massa) Ca(OH) ₂	113
Figura 45- DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475°C, 1,0 atm, com 15% (massa) Ca(OH) ₂	115
Figura 46 - Esquema metodológico adotado na pesquisa	124
Figura 47 - Mapa de Setorização dos Bairros pertencentes ao Lote 1	125
Figura 48 - Agrupamento dos bairros em setores com base na classificação socioeconômica e proximidade geográfica	127
Figura 49 – Agrupamento dos setores em Regiões Socioeconômicas.....	129
Figura 50 – Layout do reator em escala de bancada.....	132
Figura 51 - MEV do biochar obtido por pirólise térmica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450°C (a) Região 1 (b) Região 2 (c) Região 3, 1,0 atmosfera [MAG: 500 x e 1.0 kx].....	140
Figura 52 - MEV do biochar obtido por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 400°C 10.0% (wt.) Ca(OH) ₂ 1,0 atmosfera (d) Região 1 (e) Região 2 (f) Região 3, with [MAG: 1.0 kx].....	141
Figura 53 - MEV do biochar obtido por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475°C 10.0% (wt.) Ca(OH) ₂ 1,0 atmosfera (g) Região 1 (h) Região 2 (i) Região 3, with [MAG: 1.0 kx e 5.0 kx].....	141
Figura 54 - Morfologia do biochar obtido por pirólise térmica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450°C (a) Região 1 e resultados do EDS.....	143

Figura 55 - DRX de produtos em fase sólida por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450°C e 1,0 atmosfera, utilizando reator de vidro borossilicato de 125 mL, em escala laboratorial, em regiões socioeconômicas diferentes.	147
Figura 56 - DRX de produtos em fase sólida por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 400°C e 1,0 atmosfera, com 10 % (em massa) de CaOH ₂ utilizando reator de vidro borossilicato de 125 mL, em escala laboratorial, em regiões socioeconômicas diferentes	148
Figura 57 - DRX de produtos em fase sólida por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475°C e 1,0 atmosfera, com 10 % (em massa) de CaOH₂ utilizando reator de vidro borossilicato de 125 mL, em escala laboratorial, em regiões socioeconômicas diferentes	149
Figura 58 - Produtos de formação do processo de pirólise	150
Figura 59 - Efeito da temperatura de pirólise nos rendimentos de produtos de reação (bio-óleo, fase aquosa, biocarvão e gás) por pirólise da fração de RSU (matéria orgânica e papel).	155
Figura 60 - FT-IR de bio-óleo obtido por pirólise da fração de RSU (matéria orgânica e papel) a 450°C e catalítica a 10% (em massa) a 400 °C e 475 °C, 1,0 atmosfera, em escala laboratorial, para a Região Socioeconomica 1.	159
Figura 61 - Espectro de RMN de ¹³ C e ¹ H dos bio-óleos obtidos pelo processo de Pirólise térmica e catalítica.	160
Figura 62 - Composição química, expressa em hidrocarbonetos, oxigenados e nitrogenados de bio-óleos obtidos por pirólise térmica a 450°C e pirólise catalítica da fração RSU a 400 e 475°C, 1,0 atm, 10,0 % (em massa) de Ca(OH) ₂ em escala de laboratório.....	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -- Rendimentos típicos dos produtos de diferentes tipos de pirólise.....	45
Tabela 2 - Rendimento dos produtos da pirólise da fração orgânica de RSU	56
Tabela 3 - Rendimento dos produtos da pirólise de papel presente no RSU	60
Tabela 4 - Rendimento dos produtos da pirólise de fração mista presente no RSU....	64
Tabela 5 - Classificação socioeconômica do município de Belém-Pará-Brasil com base no mínimo salário [203].	73
Tabela 6 - Classificação socioeconômica, população e renda média familiar em reais (R\$) de todos os bairros do município de Belém-Pará-Brasil [203].....	73
Tabela 7 - Experimentos na Unidade em Escala de Laboratório	81
Tabela 8 - Massa Total (Kg), Percentual em massa (%): Média ± Desvio-Padrão das Variáveis, dos RSU, coletados por campanha, Rota 1202- Cremação e Guamá	86
Tabela 9 - Análise gravimétrica de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) relatados na literatura.....	87
Tabela 10 – Resultados referentes a ANOVA.....	88
Tabela 11 - Caracterização centesimal da fração seca de RSU (fração orgânica e papel).	
.....	92
Tabela 12 - Parâmetros de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (líquidos, sólidos, H ₂ O e gás) por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atmosfera, em escala de laboratório.	92
Tabela 13 - Parâmetros do processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (líquidos, sólidos, H ₂ O e gás) por pirólise catalítico da fração RSU (fração orgânica e papel) a 475°C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0 % (em massa) Ca(OH) ₂ , em escala de laboratório.....	95

Tabela 14 - Efeito da temperatura no índice de acidez de bio-óleos e fase aquosa por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.....	97
Tabela 15 - Efeito do teor de Ca(OH) ₂ no índice de acidez de bio-óleos e fase aquosa por pirólise catalítico da fração RSU (fração orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0% (em massa). Ca(OH) ₂ , em escala de laboratório.....	98
Tabela 16 - Porcentagens em massa e massa atômica de biocarvões obtidos por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450 °C, 1,0 atmosfera e por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (massa) de Ca(OH) ₂ como catalisador, em escala laboratorial.....	107
Tabela 17 - Classificação socioeconômica do município de Belém-Pará-Brasil com base no salário-mínimo [203].....	128
Tabela 18 - Determinação do agrupamento dos setores em regiões	128
Tabela 19 - Experimentos de pirólise térmica e catalítica na escala laboratorial.....	133
Tabela 20 - Resultados da caracterização gravimétrica referentes aos nove setores, com base no percentual da massa de resíduos coletados nos municípios de Belém, estado do Pará, foram obtidos no período de 4 de novembro de 2021 a 13 de maio de 2022.	
.....	137
Tabela 21 - Média, desvio padrão, média ponderada, mediana, variância, valores máximo e mínimo das porcentagens das frações de resíduos coletadas em campanhas de coleta e resultados da caracterização gravimétrica	137
Tabela 22 - Porcentagens em massa e massa atômica de biocarvões obtidos por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450 °C, 1,0 atmosfera em escala de laboratório.....	144
Tabela 23 - Porcentagens em massa e massa atômica de biocarvões obtidos por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 400 °C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (em massa) de Ca(OH)₂ como catalisador, em escala de laboratório.....	146

Tabela 24 - Porcentagens em massa e massa atômica de biocarvões obtidos por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (em massa) de Ca(OH)2 como catalisador, em escala de laboratório.....	146
Tabela 25 - Parâmetros de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (líquidos, sólidos, H₂O e gases) por pirólise da fração de RSU (matéria orgânica e papel) a 450 °C, 1,0 atmosfera, em escala laboratorial para as regiões socioeconômicas.....	151
Tabela 26 - Parâmetros de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (líquidos, sólidos, H₂O e gás) por pirólise térmica e pirólise catalítica de resíduos sólidos urbanos (matéria orgânica e papel) a 400 °C, 1,0 atm, 10,0% (em massa) de Ca(OH)₂, em escala laboratorial.....	153
Tabela 27 - Parâmetros de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (líquidos, sólidos, H₂O e gás) por pirólise térmica e pirólise catalítico de resíduos sólidos urbanos (matéria orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 10,0% (em massa) de Ca(OH)₂, em escala laboratorial.....	153
Tabela 28 - Efeito da temperatura no índice de acidez de bio-óleos e fase aquosa obtido por pirólise térmica a 450°C e pirólise catalítica da fração RSU a 400 e 475 °C, 1,0 atm, 10,0 % (em massa) de Ca (OH)₂ em escala de laboratório.	157
Tabela 29 - Efeito da temperatura na composição química, expressa em hidrocarbonetos, oxigenados e nitrogenados, dos bio-óleos obtidos por obtidos por pirólise térmica a 450°C e pirólise catalítica da fração RSU a 400 e 475 °C, 1,0 atm, 10,0 % (em massa) de Ca(OH)₂ em escala de laboratório.	164
Tabela 30 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 400 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.....	Erro! Indicador não definido.

Tabela 31 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.....	188
Tabela 32 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.....	190
Tabela 33 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 5% de Ca(OH) ₂ , 1,0 atm, em escala de laboratório.	192
Tabela 34 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 10% de Ca(OH) ₂ , 1,0 atm, em escala de laboratório.	194
Tabela 35 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 15% de Ca(OH) ₂ , 1,0 atm, em escala de laboratório.	196

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - As coordenadas espaciais (Longitude-X, Latitude-Y) de cada um dos pontos de coleta (círculos verdes) de resíduos sólidos urbanos (RSU) nos bairros da Cremação e Guamá, na cidade de Belém, Pará, Brasil, foram registradas nas seguintes datas: 18/10/2021, 20/10/2021, 27/10/2021 e 29/10/2021.....	75
Quadro 2 - Informações de Agrupamento Usando Método de Tukey e 95% de Confiança	90
Quadro 3 - Efeito da temperatura na composição química, expressa em hidrocarbonetos e oxigenados/nitrogenados, de bio-óleos obtidos por pirólise da fração RSU (matéria orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.....	101

1 INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos orgânicos e papel em aterros sanitários e lixões levanta diversas preocupações ambientais e de saúde pública. O impacto ambiental de aterros sanitários ocorre por meio de diversas atividades, como estocagem, compactação, transporte e decomposição de resíduos. Esses locais podem poluir três componentes do meio ambiente: a litosfera, a atmosfera e a hidrosfera, uma vez que liberam resíduos sólidos, líquidos e gasosos. Os resíduos sólidos urbanos ocupam espaço e contaminam o solo, enquanto sua degradação resulta na liberação de líquidos e gases de efeito estufa, que poluem a superfície terrestre, as águas subterrâneas e a atmosfera [1].

Além disso, metais pesados, podem contaminar o solo dos aterros, entrando no sistema hídrico e causando poluição. Juntamente com a contaminação por metais pesados, os aterros também abrigam microrganismos, como coliformes, que podem levar à fitotoxicidade do solo em níveis elevados. O impacto dos aterros sanitários pode gerar efeitos ecotoxicológicos, afetando terras agrícolas adjacentes. A liberação de diferentes gases, como amônia, monóxido de carbono, tolueno, etilbenzeno, dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio, formaldeído, dioxinas, fuligem e compostos orgânicos voláteis não mecânicos, altera a qualidade do ar nas proximidades do aterro. O ar nas áreas adjacentes também pode ser contaminado por microrganismos, incluindo fungos, bactérias mesófilas, estafilococos e actinobactérias. Além de impactar o meio ambiente, os aterros sanitários afetam a saúde pública devido à contaminação da água e do ar, comprometendo a saúde humana e contribuindo para o surgimento de doenças, como o câncer [1,2].

Em 2022, cerca de 60,5% dos resíduos sólidos urbanos no Brasil foram destinados a aterros sanitários, totalizando aproximadamente 43,8 milhões de

toneladas. Entre esses resíduos, os orgânicos e o papel representam uma parte significativa. É importante observar que, em 2023, a geração total de resíduos sólidos no Brasil foi de aproximadamente 77,1 milhões de toneladas, o que indica uma diminuição em relação a estimativas anteriores. Essa quantidade corresponde a uma média de cerca de 380 kg por habitante durante o ano. Em 2023, o Brasil enfrentou desafios significativos na gestão de resíduos sólidos. De acordo com dados da Associação Brasileira de Resíduos e Meio Ambiente [3], aproximadamente 33,3 milhões de toneladas de lixo foram destinadas de maneira inadequada, com 27,9 milhões dessas toneladas indo parar em lixões. Isso vai contra as normativas da Política Nacional de Resíduos Sólidos [4], que visam erradicar esses depósitos a céu aberto até agosto de 2024 [4].

A Lei nº 14.026, sancionada em 15 de julho de 2020, estabeleceu um novo marco legal para o saneamento básico no Brasil, incluindo a prorrogação dos prazos para a eliminação de lixões a céu aberto e aterros controlados. De acordo com a legislação, o prazo para capitais e municípios em regiões metropolitanas foi estendido até 24 de junho de 2021, enquanto municípios com população entre 50 mil e 100 mil habitantes têm até 24 de agosto de 2024 para se adequarem [5].

Essa medida tem impacto direto sobre a gestão de resíduos sólidos urbanos (RSU), gerando maior demanda por espaços nos aterros sanitários, o que pode inflacionar os custos por tonelada disposta. Embora a disposição de RSU em aterros ainda seja economicamente viável nos Estados Unidos, devido à ampla disponibilidade de terras, o Brasil também apresenta características semelhantes, tornando essa prática uma solução temporária, mas ainda acessível financeiramente em muitas regiões. Em contrapartida, a União Europeia está implementando medidas rigorosas para fechar aterros, conforme a Diretiva de Aterros Sanitários de 1999 [6], que exige que os aterros existentes sigam padrões rigorosos de controle de lixiviado e poluição, incentivando a reciclagem e a produção de energia a partir de resíduos [6].

As rotas de transformação térmica de resíduos em energia é uma estratégia promissora para o gerenciamento de resíduos sólidos urbanos (RSU), pois não apenas reduz significativamente o volume de resíduos, mas também gera energia renovável e produtos químicos valiosos. As tecnologias de transformação térmica de resíduos são capazes de recuperar materiais preciosos, como metais, na mineração urbana e contribuem para a economia circular. Além disso, essas tecnologias podem fortalecer cadeias de valores específicos, como a produção de matérias-primas e a valorização de novos fluxos de resíduos na reciclagem, oferecendo alternativas viáveis aos combustíveis fósseis, ocupando uma área de solo reduzida [7;8].

Dentre as rotas de transformação térmica estão a gaseificação que é eficiente para converter resíduos sólidos urbanos (RSU) em gás de síntese, utilizado em motores, turbinas e células de combustível. O processo envolve limpeza do gás e pode gerar energia ou ser oxidado completamente, com a qualidade do gás sendo influenciada por pré-tratamento, condições operacionais e catalisadores. A gaseificação reduz a formação de dioxinas, gases poluentes e emissões de carbono quando combinada com outros resíduos. Apesar de ser competitiva para eletricidade, enfrenta desafios como altos custos operacionais e a necessidade de rigorosos procedimentos de segurança [7;8].

A incineração de resíduos sólidos urbanos (RSU) oferece benefícios como a redução do volume de resíduos em aterros, geração de energia renovável e promoção da economia circular. Esse método tem sido amplamente desenvolvido nos últimos 50 anos, ao contrário de tecnologias mais recentes como pirólise e gaseificação. Contudo, para maximizar seus benefícios e mitigar efeitos adversos, são necessárias pesquisas contínuas e práticas aprimoradas. Um problema central da incineração é a emissão de gases nocivos, como gases ácidos, dioxinas e metais pesados tóxicos, que levantam sérias preocupações de saúde pública. Populações próximas a incineradores podem enfrentar riscos

aumentados de doenças, como neoplasias, anomalias congênitas e mortalidade infantil, devido à exposição prolongada a essas emissões. Portanto, embora a incineração traga vantagens, os riscos à saúde e ao meio ambiente são preocupações que precisam ser gerenciadas [7;8].

E por fim temos a pirólise que é uma técnica que se destaca na destinação de resíduos sólidos urbanos (RSU), sendo objeto de diversos estudos. Esse processo pode ser realizado de forma térmica ou catalítica em uma atmosfera inerte e é considerado uma alternativa promissora, pois converte resíduos sólidos em hidrocarbonetos, similar ao craqueamento do petróleo. Além de reduzir a quantidade de resíduos enviados para aterros, a pirólise também apresenta a vantagem de ter custos relativamente baixos, resultando em uma ampla variedade de produtos. Essa versatilidade e a eficiência na redução de resíduos a tornam uma opção atraente para o gerenciamento sustentável de RSU [7].

1.1 PROBLEMA

A aplicação da pirólise térmica e catalítica de resíduos sólidos urbanos pode gerar biocombustíveis de maneira eficiente, sustentável e tecnicamente viável, contribuindo para a gestão de resíduos e a produção de energia renovável?

1.2 INOVAÇÃO

A inovação dessa tese reside em várias frentes que combinam o gerenciamento de resíduos com a produção de biocombustíveis:

A escolha otimizada da rota de coleta de RSU com alto teor de fração orgânica e papel: Ao selecionar estrategicamente rotas de coleta que priorizam resíduos com composição significativa de fração orgânica e papel, a pesquisa aborda a variabilidade dos resíduos, garantindo matéria-prima mais adequada para processos de pirólise e aumentando a eficiência da conversão.

Desenvolvimento de um *blend* inovador: A mistura de fração orgânica e papel cria um blend otimizado para a produção de biocombustíveis, maximizando o rendimento energético ao adaptar as características da matéria-prima para o processo de pirólise.

Estudo aprofundado da pirólise térmica e catalítica considerando o material coletado em diferentes regiões socioeconômicas, a temperatura e o teor de catalisador: A pesquisa examina de forma detalhada como a composição dos resíduos sólidos urbanos, provenientes de regiões socioeconômicas distintas, influencia o processo de pirólise. Além disso, investiga o impacto das variações de temperatura e da quantidade de catalisador na conversão dos resíduos, fornecendo uma análise abrangente das frações de hidrocarbonetos e compostos oxigenados gerados, visando otimizar a produção de biocombustíveis.

Aproveitamento integrado de resíduos e geração de energia renovável: A pesquisa combina a gestão eficiente de RSU com a produção de biocombustíveis, promovendo uma solução sustentável para os desafios de gerenciamento de resíduos e contribuindo para uma economia circular, ao reduzir a dependência de aterros sanitários e combustíveis fósseis

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Geral

Desenvolver uma alternativa sustentável para reciclagem de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), utilizando a rota tecnológica de pirólise térmica e catalítica, com o objetivo de produzir biocombustíveis.

1.3.2 Específicos

- Planejar a coleta dos resíduos sólidos domiciliares urbanos, com delimitação da área de coleta e realizar a amostragem estatística representativa para conhecer a massa dos resíduos a serem coletados;

- Realizar a coleta, do tipo porta-a-porta, na área de estudo delimitada;
- Investigar o processo de pirólise térmica na escala de bancada, utilizando como matéria prima RSU (fração orgânica e papel);
- Investigar o potencial do catalisador hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) no processo de pirólise catalítica, considerando a variação da temperatura de processo;
- Investigar a influência da variação de temperatura no processo;
- Caracterizar os produtos obtidos no processo PLO (caracterização físico-química e composicional) e biocarvão (morfológica e cristalográfica), em função do potencial de reciclagem;
- Investigar a influência das Regiões Socioeconômicas na caracterização e produção dos subprodutos obtidos (bio-óleo, biochar e gases não condensáveis).

1.4 JUSTIFICATIVA

As práticas contemporâneas de gerenciamento de resíduos devem estar sob saneamento adequado, monitorando constantemente o descarte de resíduos alimentares e tentando implementar novas técnicas na geração de energia a partir das fontes de resíduos, que possam ser engenhosas na limitação do desperdício. A seleção de técnicas de disposição e gerenciamento de resíduos é baseada no poder calorífico e na configuração elementar dos resíduos.

No Brasil para minimizar tais problemas, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a legislação brasileira sobre resíduos sólidos, visando oferecer alternativas para o gerenciamento de resíduos, propõe a implementação da valorização energética como tratamento e destinação ambientalmente adequada [4].

A prefeitura de Belém destina quase todos os seus resíduos sólidos urbanos aos aterros sanitários, com apenas cerca de 1,3% sendo reciclados [47]. Esse índice de reciclagem é muito inferior ao observado em países desenvolvidos, onde as taxas de reciclagem e compostagem são significativamente mais altas [54]. Dada a relevância dos impactos ambientais causados pelos resíduos, é essencial promover uma ampla discussão sobre seu tratamento e destinação final, contemplando aspectos tecnológicos, econômicos e ambientais. É importante considerar as diversas alternativas tecnológicas disponíveis, adequando-as às particularidades regionais e buscando a valorização econômica e energética dos materiais, sempre que viável.

Esta pesquisa dá continuidade aos trabalhos desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Engenharia de Processos de Conversão de Biomassa e Resíduos da Universidade Federal do Pará – UFPA, na linha de resíduos sólidos urbanos, que vem sendo elaborados, compreendendo a necessidade de se obter critérios e parâmetros necessários a realização da estimativa da composição e geração de resíduos sólidos urbanos. Visto a sua importância para o planejamento de sua gestão, tanto em cenários presentes quanto em cenários futuros, uma vez que há tendência de alteração das características dos resíduos sólidos com o desenvolvimento econômico, social e cultural das populações.

1.5 ESTRUTURA DA TESE

Segue a descrição sucinta desta tese:

O Capítulo 1 indica as motivações, justificativa, objetivos, problema, hipótese e inovação do estudo de novas fontes de energias renováveis, destacando a rota tecnológica da pirólise térmica e catalítica de Resíduos Sólidos Urbanos, objeto de estudo do trabalho.

O Capítulo 2 traz a fundamentação teórica sobre os resíduos sólidos urbanos, bem como o estado da arte da pirólise térmica e catalítica destes materiais.

O Capítulo 3 apresenta o primeiro artigo da tese como resultado, que já foi publicado e utilizado no trabalho. Este artigo oferece uma abordagem sistemática sobre o tratamento termoquímico dos resíduos sólidos urbanos e os subprodutos gerados. Além disso, descreve os roteiros de coleta, a composição gravimétrica, os processos termoquímicos e a caracterização dos subprodutos.

O Capítulo 4 apresenta o segundo artigo da tese como resultado, que já foi publicado e utilizado no trabalho. Este artigo analisa o processo de pirólise térmica e catalítica nas regiões do município de Belém, classificando-as com base em dados socioeconômicos e na proximidade geográfica. A pesquisa investiga como as diferenças entre as classes sociais podem influenciar a geração dos subprodutos.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões referentes aos dois artigos, bem como sugestões para trabalhos futuros.

2 CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Todas as ações humanas, desde a produção de bens, comercialização de alimentos, e produção de energia originam algum tipo de sobra, sendo denominada, de forma genérica, como “lixo” pela população. Até a instituição da Lei nº 12.305/2010 [4] os resíduos sólidos eram tratados por aquele termo, assim como aparece na Lei nº 11.445/2007 [9]. Alguns autores atribuem a etimologia da palavra lixo à palavra “*lix*”, que em latim significa cinza. Esta conotação se deve ao fato de que, na antiguidade, a maior parte do lixo constituía-se fundamentalmente de cinzas devido ao processo de queima [10].

Alguns autores vêm esclarecer que o termo “lixo” é algo subjetivo e particular, devendo ser entendido como todos os materiais que sobram de qualquer atividade antrópica, normalmente na forma sólida, considerados rejeitos, embora pudessem ser muito mais aproveitados, ou seja, são recursos que tem valor [10].

A PNRS [4] então define os conceitos de resíduos sólidos e rejeitos, como aqueles materiais, substâncias ou objetos decorrentes das atividades humanas, e quebra esse conceito associado ao verbete “lixo” (daquilo que não é dotado de valor econômico). O termo resíduo sólido (RS) pode ser definido, como todo material no estado sólido ou semissólido que resulta das atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviço e de varrição [11].

Dessa forma, a norma [11] sobre resíduos sólidos foi criada para atender a preocupação social e determinar a melhor forma de gestão dos resíduos no Brasil, e dessa maneira, a referida norma define que resíduos sólidos são:

"Resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível."

Quanto aos resíduos sólidos urbanos (RSU), definem como sendo o conjunto de detritos gerados em decorrência das atividades humanas nos aglomerados urbanos. Dentre os resíduos urbanos, destacam-se os seguintes: os de origem domiciliar; os de origem comercial; os decorrentes das atividades industriais e de prestações de serviços; os de serviços de limpeza pública urbana; os provenientes dos serviços de saúde; os restos da construção civil e os gerados nos terminais de embarque e desembarque [11]. Os resíduos tratados nessa pesquisa são os resíduos sólidos domiciliares urbanos (RSDU), que de acordo com o que discorre a Política Nacional de Resíduos Sólidos Lei Federal nº 12.305/10 [4]:

"englobam os resíduos domiciliares, isto é, aqueles originários de atividades domésticas em residências urbanas e os resíduos de limpeza urbana, quais sejam, os originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas, bem como de outros serviços de limpeza urbana."

Adiante a PNRS [4] dispõe sobre as diretrizes quanto à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, que podem ser classificados em função de dois critérios: quanto à origem da geração e quanto à periculosidade do resíduo. Quanto à origem os resíduos podem ser assim classificados (art. 13, inc. I, Lei nº 12.305/2010) [4]:

- a) **resíduos domiciliares:** os originários de atividades domésticas em residências urbanas;
- b) **resíduos de limpeza urbana:** os originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana;
- c) **resíduos sólidos urbanos:** os englobados nos itens “a” e “b”;
- d) **resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços:** os gerados nessas atividades, excetuados os referidos nos itens “b”, “e”, “g”, “h” e “j”;
- e) **resíduos dos serviços públicos de saneamento básico:** os gerados nessas atividades, excetuados os referidos no item “c”;
- f) **resíduos industriais:** os gerados nos processos produtivos e instalações industriais;
- g) **resíduos de serviços de saúde:** os gerados nos serviços de saúde, conforme definido em regulamento ou em normas estabelecidas pelos órgãos do Sistema Nacional do Meio Ambiente (Sisnama) e do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS);
- h) **resíduos da construção civil:** os gerados nas construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, incluídos os resultantes da preparação e escavação de terrenos para obras civis;
- i) **resíduos agrossilvopastoris:** os gerados nas atividades agropecuárias e silviculturais, incluídos os relacionados a insumos utilizados nessas atividades;
- j) **resíduos de serviços de transportes:** os originários de portos, aeroportos, terminais alfandegários, rodoviários e ferroviários e passagens de fronteira;
- k) **resíduos de mineração:** os gerados na atividade de pesquisa, extração ou beneficiamento de minérios.

Enquanto a ABNT [11], em conjunto com as NBR's [12;13;14], estabelece 3 categorias dos resíduos de acordo com sua periculosidade:

a) Resíduos Classe 1 – Perigosos: Aqueles que apresentam Periculosidade ou Inflamabilidade, Corrosividade, Reatividade, Toxicidade, Patogenicidade;

b) Resíduos Classe II – Não perigosos:

- **Resíduos classe II A – Não inertes:** Aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe II B- Inertes. Os resíduos classe II A – Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;
- **Resíduos classe II B – Inertes:** São quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme o anexo G da NBR 10.004/2004.

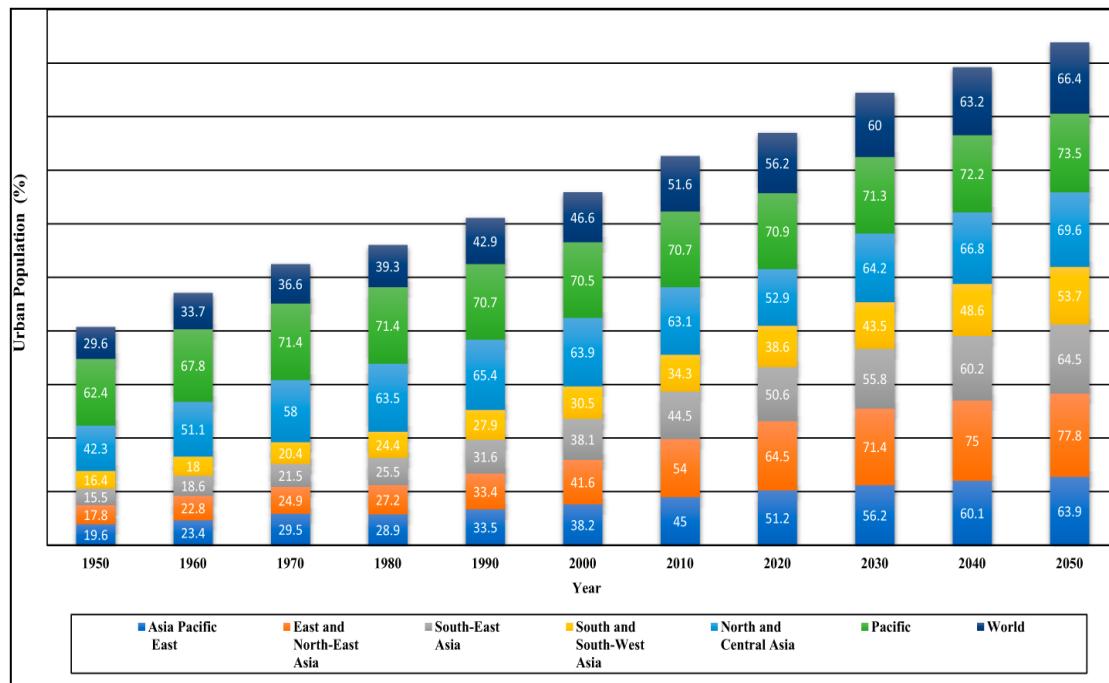
A classificação dos resíduos sólidos é o critério primordial para estabelecer as ações de gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos ambientalmente adequados.

2.1.1 Panorama da Geração de Resíduos Sólidos Urbanos no Mundial e no Brasil

Os resíduos sólidos são geralmente considerados uma questão urbana, que está intimamente ligada à urbanização, riqueza econômica, padrão de vida, consumos de bens e serviços e resultando em um aumento relativo na quantidade de resíduos gerados [15]. A população urbana mundial aumentou rapidamente de 751 milhões em 1950 para 4,2 bilhões em 2018, enquanto a população rural

diminuiu. Atualmente, 55% da população mundial vive em áreas urbanas, o que era de 30% em 1950, e estima-se que cerca de 68% da população mundial será urbana até 2050, como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Percentagem da população urbana mundial



FONTE: [16]

O nível de urbanização na Ásia é agora de quase 50%, enquanto a África tem uma população relativamente menos urbana, com 43% da população total sendo urbana. Atualmente, as áreas mais urbanizadas incluem a América do Norte (NA) (82%), seguida pela América Latina e Caribe (81%), Europa (74%) e Oceania (68%). Estima-se que a Índia, a China e a Nigéria incluirão 416, 255 e 189 milhões de novos cidadãos urbanos até 2050, respectivamente [16]. No que diz respeito aos países em desenvolvimento, especialmente a Índia e a China estão

se desenvolvendo e se urbanizando rapidamente, espera-se que a quantidade global de resíduos sólidos aumente significativamente [16].

A população global está crescendo a uma taxa anual de 1,05% e, a mesma, ultrapassará 10 bilhões até 2057 [17]. Consequentemente, a geração de resíduos per capita também está crescendo proporcionalmente, resultando em um aumento da geração e acumulação de resíduos sólidos urbanos (RSU) e, por conseguinte, a gestão dos resíduos tornou-se um dos problemas mais desafiantes para a sociedade moderna [18;19;20;21]. Além disso, a rápida urbanização e o desenvolvimento econômico também promovem a geração de RSU [22; 23;24]. Estimativas mostram que 2,01 bilhões de toneladas de RSU são geradas a cada ano, das quais 33% permanecem não gerenciadas. Isto coloca um sério desafio para a sustentabilidade ambiental e, por conseguinte, existe uma necessidade urgente de estratégias para fazer face aos crescentes aumentos da produção de RSU a nível mundial [25; 26; 27].

Globalmente, os resíduos orgânicos (alimentos e resíduos verdes) são a maior parcela dos RSU do mundo, que é de 44%, seguido por papel e papelão 17%, plástico 12%, vidro 5%, metal 4%, madeira 2%, borracha e couro 2% e outros 14% [28;29]. Em média, cerca de 15 toneladas de resíduos sólidos estão sendo adicionados ao mercado de resíduos por ano [29].

Somado a isso, a má gestão dos RSU também representa riscos para a comunidade e cria vários problemas tanto para a sociedade como para a economia além disso, a dependência excessiva da deposição em aterro de RSU tem também uma sociedade problemática com preocupações financeiras, de saúde e de segurança [30].

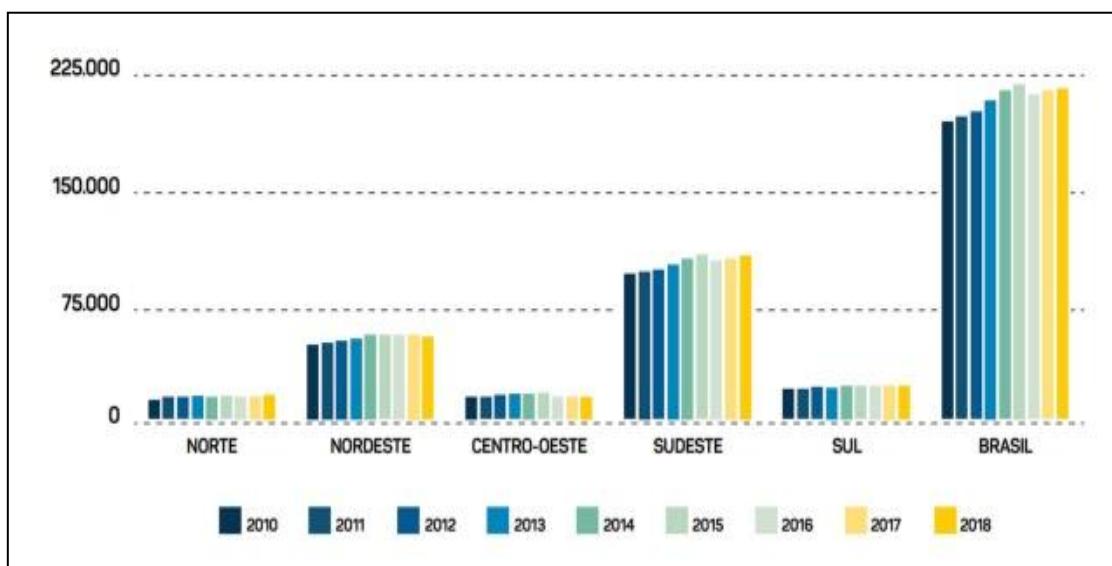
As estimativas atuais colocam a produção global anual de RSU em 2,01 bilhões de toneladas. Aproximadamente 33% dos RSU gerados não são manuseados adequadamente [17]. Os RSU não geridos são um problema comum nos países em desenvolvimento. Por exemplo, a Índia gerou cerca de 52,9 milhões

de toneladas de RSU em 2018, seguida por 53,2 milhões de toneladas em 2019 [17]. Como a gestão de resíduos sólidos na Índia ainda está evoluindo e melhorou ao longo dos anos, a porcentagem de resíduos processados anualmente na Índia é relativamente baixa (~60%) em comparação com as nações desenvolvidas. Este problema agrava-se à medida que a população da Índia cresce, gerando um aumento da quantidade de resíduos que resulta numa proporção mais significativa de RSU não geridos [30;32;33;34]. Eventualmente, os RSU não gerenciados criam vários problemas para a gestão de RSU na Índia, com a coleta, o armazenamento e o transporte de RSU se tornando as áreas mais afetadas que exigem atenção imediata [35;36; 37]. Portanto, infere-se que a gestão de RSU nos países em desenvolvimento é geralmente falha devido a múltiplas razões. Em primeiro lugar, a variedade composicional de RSU requer procedimentos de manuseio adequados que são caros e proibitivos em termos de tempo [38;39]. Em segundo lugar, os países em desenvolvimento carecem geralmente de instalações de recolha à porta de RSU e sofrem de taxas de reciclagem mais baixas [40].

No Brasil, o gerenciamento de resíduos sólidos urbanos (RSU) é um dos problemas mais consideráveis enfrentados pela maioria das cidades brasileiras [41]. Em 2018, foram gerados 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil, um acréscimo de mais de 1% em relação a 2017, com uma taxa de geração per capita de 380 kg/ano. Cerca de 52% de todos os RSU gerados no Brasil correspondem à fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos [42].

O Plano Nacional de Resíduos Sólidos [43] , em seu relatório (Figura 2) mostrou que entre os anos de 2017 e 2018 a população brasileira cresceu 0,40%, e consequentemente a geração per capita de RSU aumentou 0,39%, alcançando 1,039 kg/hab/dia [43].

Figura 2 - Geração total de Resíduos Sólidos Urbanos (t/dia) nas regiões e Brasil, 2010 a 2018



FONTE: [43].

Todavia, é possível identificar na Figura 2 que a contribuição de cada uma das regiões do país quanto à massa total de RSU gerado no período de 2010 a 2018 pertencem as regiões Sudeste (50%) e Nordeste (25%) e foram as que mais contribuíram com a geração total desses resíduos no ano de 2018 [43]. Esse aumento de resíduos contribui para o aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE) e levanta questões sobre como os resíduos são gerenciados [48].

2.1.2 Panorama da Geração de Resíduos Sólidos no Estado do Pará

O estado do Pará, com uma população de mais de 8,5 milhões de habitantes, é o mais populoso da Região Norte do Brasil. A geração per capita de

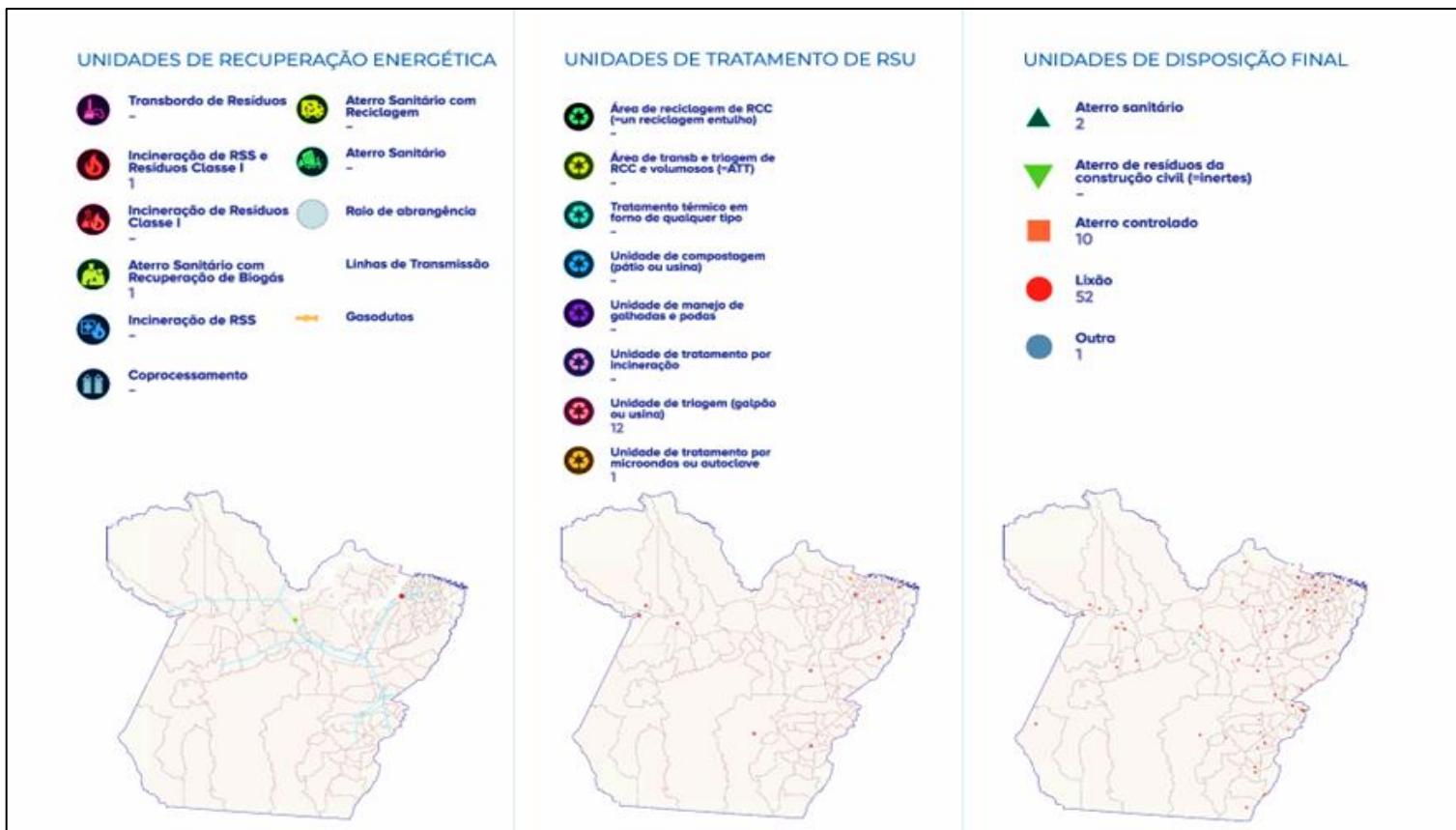
resíduos sólidos no estado varia, em média, entre 0,9 kg e 1,1 kg por pessoa por dia, um valor ligeiramente inferior à média nacional [44]. Nas grandes cidades, como Belém, a capital e maior centro urbano do estado, a geração de resíduos é significativamente maior. Enquanto nos municípios do interior, especialmente os mais isolados, os volumes de resíduos são menores, porém enfrentam desafios mais acentuados na destinação adequada.

A composição dos resíduos sólidos urbanos no Pará segue um padrão semelhante ao observado em outras regiões do Brasil. Aproximadamente 50% dos resíduos gerados são de natureza orgânica, enquanto materiais recicláveis, como papel, plástico, metal e vidro, representam entre 25% e 30%. O restante é composto por rejeitos e resíduos não recicláveis [45].

A coleta de resíduos sólidos urbanos (RSU) no estado do Pará varia entre os municípios. Cidades maiores, como Belém, Santarém e Ananindeua, possuem uma cobertura de coleta relativamente alta, enquanto muitos municípios menores e áreas remotas enfrentam irregularidades nesse serviço [44]. Segundo o SNIS-RS, cerca de 80% da população urbana do estado é atendida pela coleta, deixando aproximadamente 20% sem acesso a esse serviço.

O principal desafio no Pará é a destinação final dos resíduos, pois a maioria dos municípios ainda carece de infraestrutura adequada, como aterros sanitários. A Figura 3 ilustra as unidades de disposição final, tratamento e recuperação energética de resíduos sólidos urbanos no estado.

Figura 3 - Unidades de Recuperação Energética, Tratamento e Disposição Final de RSU no Estado do Pará.



FONTE: FBRER, (2021)

Em 2021, cerca de 60% dos resíduos gerados no Pará foram destinados de forma inadequada, principalmente em lixões, contrariando a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que previa a erradicação dos lixões até 2014. A taxa de reciclagem no estado é baixa, com menos de 3% dos resíduos sendo reciclados, e a coleta seletiva está restrita aos grandes centros urbanos, como Belém [46]. Apesar desses desafios, o Pará tem implementado iniciativas como consórcios intermunicipais para compartilhar infraestrutura e recursos, além de projetos de compostagem e elaboração de Planos Municipais de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos, visando melhorar a gestão de resíduos e promover práticas mais sustentáveis.

No município de Belém, capital do Pará, que é objeto de nosso estudo, o município enfrenta grandes desafios na gestão de resíduos sólidos urbanos (RSU), comuns a grandes centros urbanos. Com uma população de cerca de 1,5 milhão de habitantes, a cidade gera aproximadamente 1.650 toneladas de resíduos por dia, o que corresponde a 1,1 kg por pessoa [44]. A composição dos resíduos segue o padrão nacional, com cerca de 50% de matéria orgânica, 30% de materiais recicláveis e o restante composto por rejeitos [45].

A coleta de RSU em Belém cobre cerca de 95% da população urbana, sendo regular na maior parte da cidade. No entanto, áreas periféricas e de difícil acesso ainda apresentam cobertura irregular [44;45].

A destinação final dos resíduos em Belém continua sendo um grande desafio. Atualmente, os resíduos são encaminhados para o Aterro Sanitário de Marituba, localizado a cerca de 18 km da cidade. No entanto, o aterro tem enfrentado problemas de capacidade e recebeu críticas por sua operação inadequada, como a emissão de odores que afetam as áreas vizinhas [47]. A situação gerou disputas legais e protestos, tornando a destinação final um tema sensível na região. Embora o uso de lixões tenha diminuído, ainda ocorrem

despejos clandestinos em algumas áreas da cidade, causando impactos ambientais e riscos à saúde pública [48].

Belém enfrenta grandes desafios na gestão de resíduos sólidos urbanos, com uma taxa de reciclagem inferior a 5% devido à infraestrutura limitada de coleta seletiva e à falta de conscientização da população [48]. O Aterro de Marituba, principal destino dos resíduos, já mostra sinais de saturação, exigindo alternativas para a disposição final. Além disso, a coleta seletiva é insuficiente, dificultando o reaproveitamento de materiais recicláveis. A cidade também carece de infraestrutura para o processamento de resíduos orgânicos e outras formas de tratamento além do aterro.

2.1.3 Disposição dos RSU

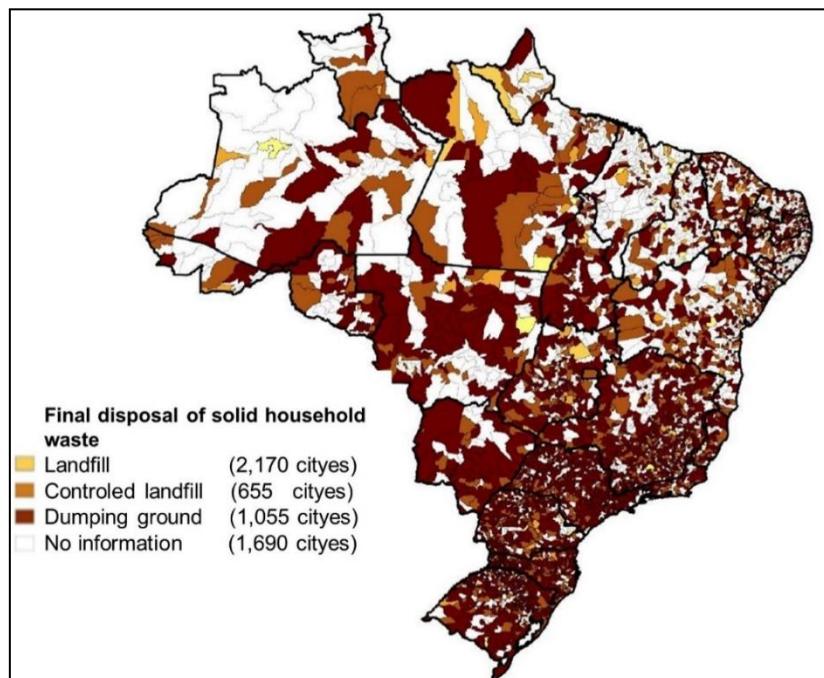
Uma enorme quantidade de produção de resíduos e sua gestão tornou-se um problema sério em áreas urbanas, particularmente no mundo em desenvolvimento, graças ao efeito nocivo de resíduos que são mortificantes na saúde humana em áreas densamente povoadas [49].

Mor *et al.* [50] relataram que a má gestão dos resíduos pode resultar em sérios problemas ambientais, como poluição das águas subterrâneas e explosão em aterros sanitários, além dos odores desagradáveis. Mais de noventa por cento do volume total de RSU é disposto de forma indevida em lixões a céu aberto, criando problemas ambientais e de saúde da comunidade. Os resíduos sólidos são um resultado principal e inevitável do desenvolvimento e da urbanização e surgiram como um perigo ambiental genuíno. O rápido crescimento da população urbana e dos modos de vida está mudando o caráter da gestão de resíduos sólidos nas nações em desenvolvimento de uma preocupação limitada para uma questão de rede mundial [51].

Hoje 98% da população brasileira vive em municípios com até 250 mil habitantes. A Figura 4 apresenta a destinação final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, mostrando que a maioria dos municípios brasileiros descarta seus

resíduos em aterros sanitários, seguidos de lixões e aterros controlados. Além disso, 36,8% dos municípios possuem coleta seletiva [52].

Figura 4 - Disposição final de resíduos sólidos domiciliares no Brasil



FONTE: [44]

No Brasil, a disposição final em aterros sanitários é comumente aplicada para o tratamento de resíduos sólidos urbanos [53]. Esse descarte muitas vezes é feito em áreas inadequadas, afetando negativamente o meio ambiente [58]. A maior parte desses aterros é administrada por empresas privadas contratadas pelos municípios, que pagam pela massa de material depositado [59]. Apenas 44,8% dos municípios cobram por esse serviço, o que cobre 57,2% dos custos relacionados ao descarte [44].

Estudos de viabilidade com estimativa de cobranças para destinação de resíduos em energia têm sido realizados no Brasil, com instalações de geração de energia, estimando valores mínimos de contribuição dos contribuintes [53], ou estimando mudanças nos valores de cobrança de energia, considerando, digestão

anaeróbica e incineração, ou incineração para diferentes grupos populacionais ou com gás de aterro sanitário [60].

2.1.4 Composição dos RSU

Para o gerenciamento de resíduos sólidos (RS), é fundamental realizar o levantamento de dados qualitativos e quantitativos sobre suas características, considerando também as variáveis socioeconômicas [56]. Isso inclui a caracterização física dos resíduos, que é definida como a "determinação de seus constituintes e suas respectivas porcentagens, em massa e volume, em uma amostra de resíduos sólidos, abrangendo aspectos físicos, químicos e biológicos" [11]. Conforme [57;58], a identificação dos resíduos na sua fonte geradora permite obter informações detalhadas sobre suas características físicas, químicas e biológicas, possibilitando uma melhor compreensão da destinação local dos RS e facilitando a definição de estratégias eficazes para seu gerenciamento.

Cada região deve, portanto, estabelecer sua própria composição gravimétrica, já que diversos fatores influenciam esses dados [59], como: localização geográfica, densidade populacional, variações sazonais/climáticas, atividades econômicas, hábitos alimentares, estações do ano e sistemas de coleta. As características dos resíduos sólidos urbanos (RSU) também dependem do tipo de coleta adotada para outros resíduos, como os resíduos sólidos domiciliares urbanos (RSDU) [60].

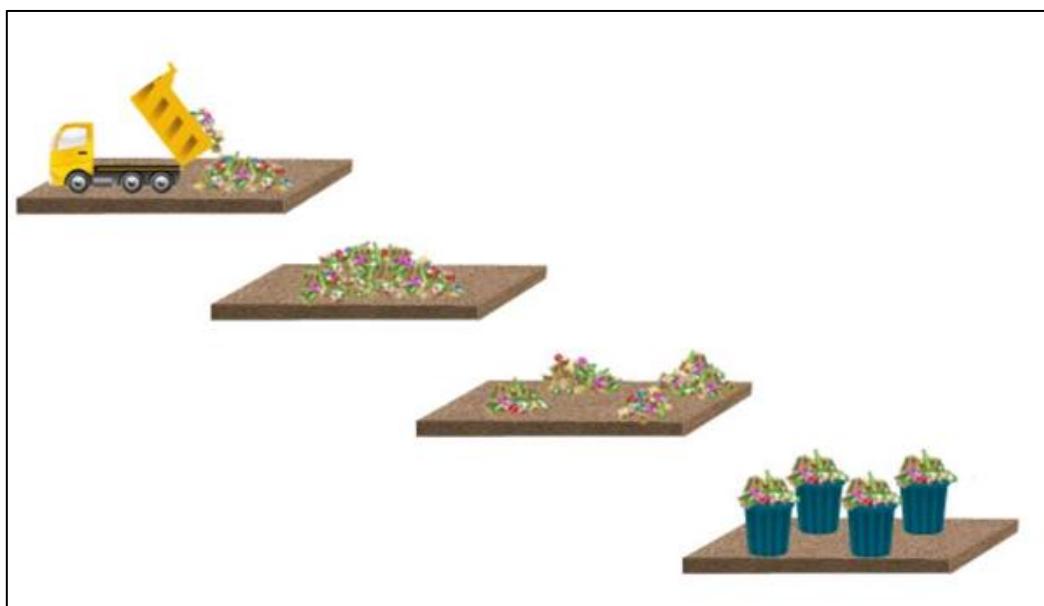
Nesse contexto, as principais características físicas dos resíduos sólidos gerados pela atividade humana incluem a composição gravimétrica, que representa o percentual de cada componente dos resíduos em relação à massa total da amostra. Essa característica é essencial para resíduos heterogêneos, como os RSU (Resíduos Sólidos Urbanos). Embora os resultados possam variar conforme a metodologia aplicada, o princípio básico é considerar os principais componentes dos resíduos (papel/papelão, plásticos, vidros, metais, matéria

orgânica, entre outros) e separá-los para calcular suas respectivas porcentagens em uma amostra total.

Outra característica importante é a amostragem de resíduos sólidos, regulamentada pela NBR 10007:2004 [14], que visa coletar uma quantidade representativa de resíduos para determinar suas características, classificação, métodos de tratamento, entre outros fatores. A norma sugere o quarteamento como método para realizar a composição gravimétrica. Esse processo consiste na divisão da amostra, previamente homogeneizada, em quatro partes iguais. Duas partes opostas são selecionadas para formar uma nova amostra, enquanto as demais são descartadas. As partes selecionadas são misturadas novamente, repetindo-se o processo até alcançar o volume desejado.

Pessin et al. [61] detalham o método de quarteamento, baseado em critérios de representatividade estatística, e aplicam a metodologia descrita em [14], que é amplamente utilizada na caracterização física de resíduos sólidos. A Figura 5 exemplifica essa metodologia.

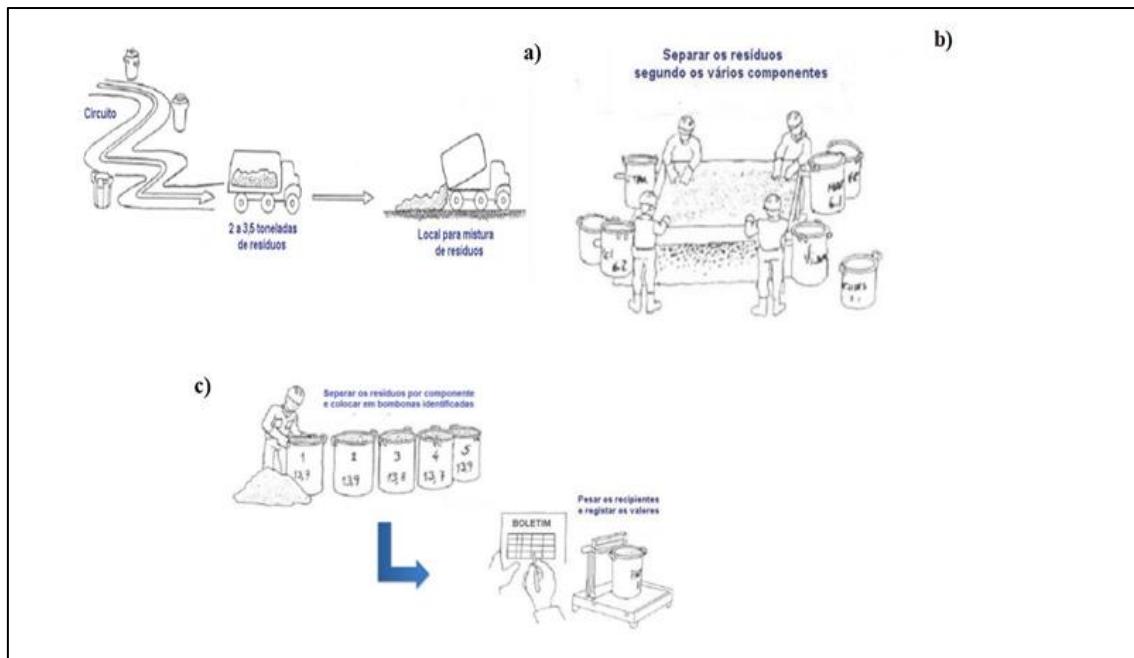
Figura 5 - Representação da coleta de amostra para análise de composição gravimétrica



FONTE: Adaptado [61]

Embora essa metodologia seja amplamente reconhecida, sua aplicação revela uma perda de informações durante o processo de homogeneização dos materiais para o quarteamento. Assim, uma alternativa proposta consiste em estabelecer um circuito de coleta de resíduos, percorrê-lo e coletar aleatoriamente um número de sacolas de resíduos em cada ponto de coleta, que serão então depositadas em um meio de transporte de apoio [62]. Para garantir uma amostragem representativa e homogeneizada, é fundamental percorrer circuitos de coleta que apresentem características distintas, ou seja, locais que refletem de forma geral a diversidade dos imóveis da área que será objeto da análise gravimétrica [62] (Figura 6).

Figura 6 - Metodologia para amostragem de análise para a composição gravimétrica



FONTE: [62].

Para a determinação da composição gravimétrica, os seguintes procedimentos devem ser seguidos:

- Definir a lista de resíduos de acordo com os objetivos da pesquisa.

- b) Espalhar o material coletado dos latões sobre uma lona em uma área plana.
- c) Separar os diferentes tipos de resíduos.
- d) Classificar como “outros” quaisquer materiais que não se enquadre na lista pré-definida.
- e) Pesar cada componente separadamente.
- f) Calcular a composição gravimétrica em termos percentuais, dividindo o peso de cada componente pelo peso total da amostra.

O percentual de cada material em relação ao peso de resíduos da amostra é calculado por meio da equação:

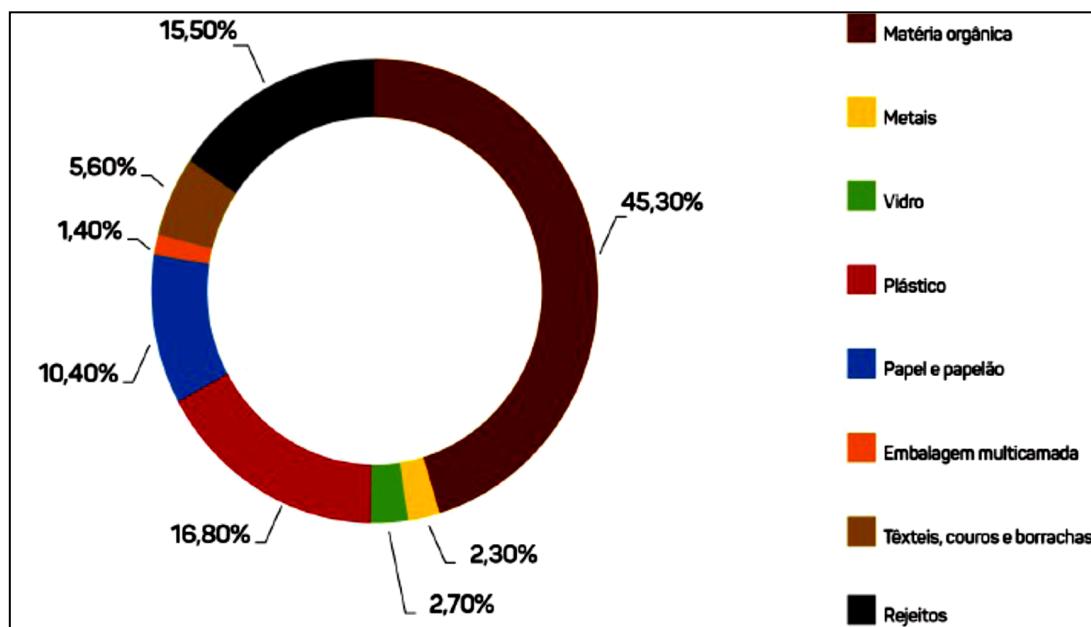
$$\text{Material \%} = \frac{\text{Peso da fração do material (kg)}}{\text{Peso total da amostra (kg)}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

A matéria orgânica (MO) é a fração em maior percentual presente nos RSU é composta por restos de alimentos, restos de podas e capinas e, por fim, microrganismos. Os resíduos alimentares são compostos por carboidratos, proteínas, lipídios, sais minerais, conservantes, vitaminas e fibras. A MO se decompõe gerando biogás e o percolado, que são fontes de poluição [63].

O Plano Nacional de Resíduos Sólidos – PLANARES (Decreto nº 11.043/2022) [43] apresentou uma estimativa da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos (RSU) coletados no Brasil em 2020 (Figura 7), de acordo com os dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais [45], dos quais 33,6% são resíduos recicláveis secos. Ainda na mesma lei, a fração orgânica (biomassa), abrange sobras e perdas de alimentos, resíduos verdes e madeiras e é a principal componente dos RSU, com 45,3%. A caracterização desses resíduos é importante para determinar a melhor forma de gerenciamento. De todo esse montante gerado, a maior parte é composta por

resíduos orgânicos, e o restante subdividindo-se em demais frações de resíduos secos e rejeitos, conforme ilustrado na figura 7.

Figura 7 – Composição Média dos RSU coletados no Brasil

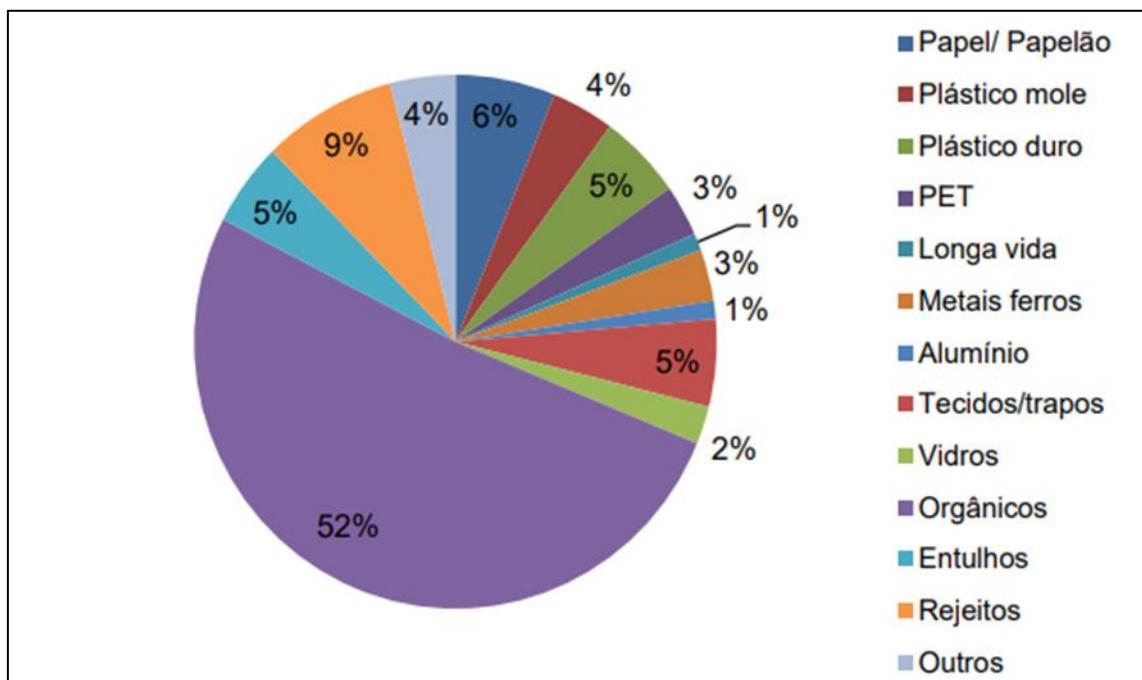


FONTE: [45]

O Plano de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos estimou a composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos (RSU) coletados em Belém em 2020, conforme os dados do Plano Municipal de Saneamento Básico. A fração orgânica representa a maior parte, com 45,3%. Essa caracterização é fundamental para identificar as melhores estratégias de gerenciamento dos resíduos. Além da

predominância de resíduos orgânicos, o restante dos RSU é composto por frações de resíduos secos e rejeitos, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Composição Média dos RSU coletados no município de Belém/PA.



FONTE: [47].

Várias pesquisas têm mostrado a biomassa como possibilidade para a geração de energia elétrica. De acordo com [64], a fração orgânica presente no RSU que é a biomassa, se apresenta como toda matéria orgânica que pode ser proveniente de origem animal ou vegetal podendo ser aplicada para a produção de energia. Atualmente existem diversas tecnologias para realizar a conversão da biomassa, liberando a energia diretamente (calor ou eletricidade) ou convertendo-a em outra forma (biocombustível líquido ou biogás), dentre elas a pirólise. A depender do tipo de biomassa pode ser aplicada uma ou diversas tecnologias de conversão energética, para diferentes usos [65].

2.2 BIOMASSA

A biomassa é uma mistura de materiais que possui em sua composição hidrocarbonetos com frações de carbono, hidrogênio, oxigênio e que apresenta

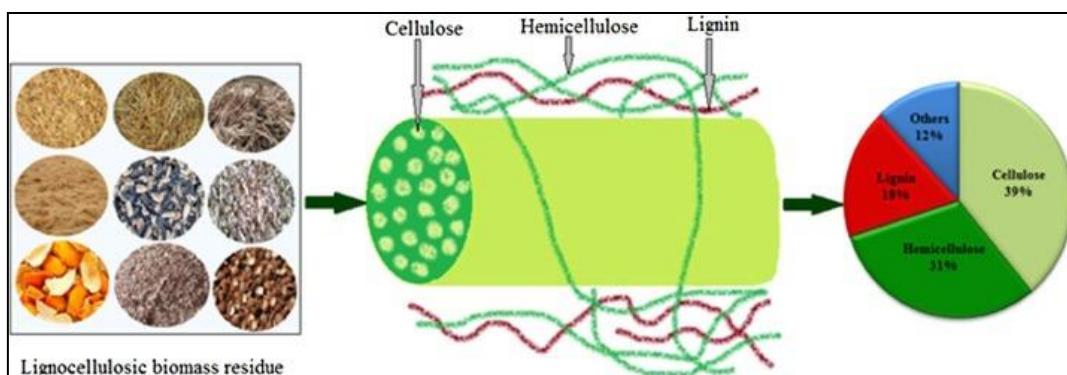
pequenos teores de enxofre e nitrogênio. Inclui diversos materiais *in natura* e derivados, como espécies lenhosas e herbáceas, resíduos de madeira, bagaço, serragem, resíduos agrícolas, biossólidos, gramíneas, plantas aquáticas, resíduos sólidos urbanos etc. [66].

A biomassa é geralmente composta por três grupos principais de materiais poliméricos: celulose (cerca de 50% em base seca), hemicelulose (10-30% em madeiras e 20-40% em biomassa herbácea em base seca) e lignina (20-40% em madeiras e 10-40% em biomassa herbácea em base seca). Outros componentes típicos são agrupados como extractivos (geralmente moléculas orgânicas menores ou polímeros como proteínas, ácidos, sais) e minerais [66] (compostos inorgânicos como metais alcalinos principalmente potássio, cálcio, sódio, silício, fósforo e magnésio e cloro em biomassa herbácea [67]. Os teores desses compostos inorgânicos variam de menos de 1% em madeiras a 15% em biomassa herbácea e matéria-prima e até 25% em resíduos agrícolas, florestais e resíduos sólidos domiciliares urbanos [68].

2.2.1 Biomassa lignocelulósica

Os principais constituintes químicos da biomassa lignocelulósica incluem celulose, hemicelulose, lignina e sua composição percentual de peso seco é de aproximadamente 39%, 31% e 18% em massa (Fig. 9), respectivamente [69;70;71;72; 73].

Figura 9 - Os principais constituintes do resíduo de biomassa lignocelulósica



FONTE: [69;70;71;72; 73]

A celulose é o principal constituinte da biomassa lignocelulósica que consiste em unidades de açúcar β -d-glucopiranose. A estrutura polimérica linear da celulose é derivada da desidratação da glicose. A celulose, o principal constituinte da parede celular da planta, fornece o suporte estrutural. A análise estrutural supramolecular da celulose mostrou que as fases cristalinas e não cristalina se entrelaçam entre si para formar o micro fibrilas. As hemiceluloses são polímeros polissacarídeos, apresentam menor grau de polimerização em comparação com a celulose. As hemiceluloses poliméricas não são cristalinas, a variação na estrutura e composição depende da fonte da biomassa lignocelulósica [74]. A lignina é uma estrutura molecular heterogênea, complexa e grande com polímero tridimensional de fenil-propano reticulado de monômeros fenólicos. A lignina é uma estrutura altamente ramificada, amorfa e intimamente associada a polímeros de celulose e hemicelulose [75].

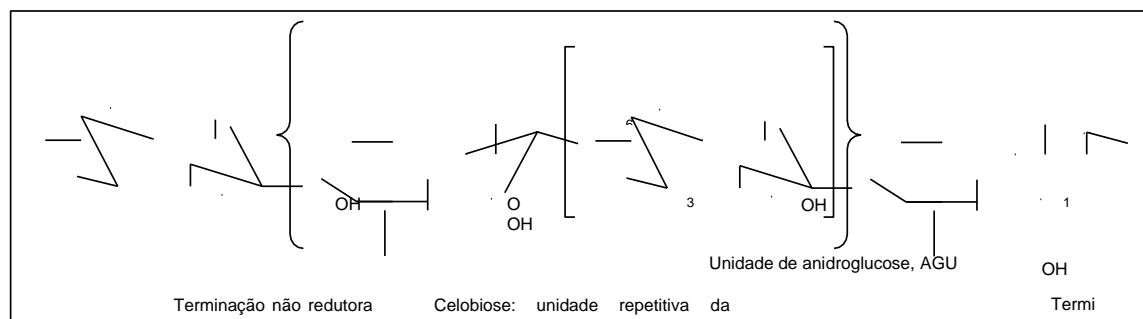
2.2.2 Celulose

A celulose é o principal componente das paredes celulares das plantas e acredita-se ser o biopolímero mais abundante na terra. As microfibras de celulose são estruturas insolúveis em forma de cabo, compostas por aproximadamente 24 cadeias ligadas a hidrogênio, contendo moléculas de glicose ligadas a β (1,4) [76;77]. Materiais à base de celulose microfibriladas, atraíram muito a atenção

para uso em compósitos, revestimentos e filmes por causa do precursor de fibra industrialmente abundante, renovabilidade, alta área superficial e propriedades mecânicas exclusivas [76;77] (Figura 10).

A celulose é uma reserva desejável de glicose. Uma variedade de produtos químicos industrialmente importantes pode ser produzida a partir da celulose, incluindo etanol combustível, álcool metílico e 5-hidroximetilfurfural [78]. A Figura 6 mostra a estrutura molecular da celulose que, como dito anteriormente, é um polímero de carboidrato gerado por moléculas de β -D-glucopiranose que estão covalentemente ligadas através de funções acetais entre o grupo hidroxila (OH) equatorial do átomo de carbono quatro (C4) e o átomo de carbono um (C1) (β -1,4-glucano), que é, em princípio, a maneira pela qual a celulose é formada biogeneticamente [78].

Figura 10 - Estrutura molecular da celulose



FONTE: [79;80]

A celulose é um importante homopolímero integral e estrutural da biomassa lignocelulósica com uma cadeia linear de unidades repetitivas de β -D-glucopiranose, ligadas covalentemente por ligações glicosídicas β -(1, 4) que dão rigidez e estabilidade à parede celular [81]. As ligações de hidrogênio e as forças de van der Waal ligam cadeias de celulose vizinhas, reforçando o alinhamento paralelo e formando uma estrutura cristalina com uma conformação helicoidal plana estendida de duas vezes, limitando a acessibilidade enzimática [82].

As estruturas amorfas têm redes de ligação de hidrogênio vagamente organizadas, por isso são 3-30 vezes mais fáceis de lisar do que a forma cristalina [83]. A celulose derivada do algodão tem aproximadamente 15.000 unidades de glucopiranose e o grau de polimerização é maior do que a celulose derivada da madeira com 10.000 unidades [84]. Uma pressão controlada de 25 MPa e temperatura da água de 320 °C em um biorreator pode converter celulose em um sólido amorfó [85]. Devido às características benéficas, como biocompatibilidade, estereoregularidade, hidrofilicidade e grupos hidroxila reativos, a celulose é um recurso flexível para materiais derivatizados, como filmes, compósitos, fibras, combustíveis e produtos químicos.

2.2.3 Hemicelulose

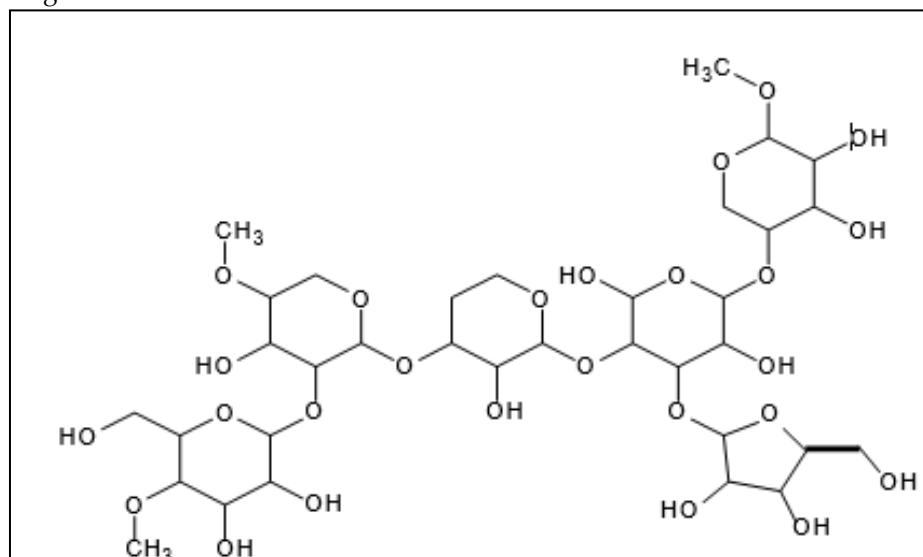
A hemicelulose é considerada um polímero amorfó, que é um aglomerado de polissacarídeos heterogêneos com uma mistura de monossacarídeos hexose e pentose (Figura 11). Quando produtos químicos e/ou calor são aplicados, a hemicelulose é relativamente mais fácil de dissociar em comparação com a celulose. Normalmente, a biomassa à base de madeira macia contém principalmente glucomananos e mananos, enquanto o homopolímero de xilana (β -(1,4) -ligado à xilose) é geralmente encontrado na biomassa à base de madeira de lei. Portanto, tanto a celulose quanto a hemicelulose contribuem para a maior parte do açúcar presente na biomassa [86; 87; 88].

A hemicelulose é uma designação geral para polissacarídeos da parede celular que não são celulose nem pectina. A maioria das hemiceluloses possui uma espinha dorsal de glucona, xilana, galactina, manana ou glucomanana ligada a β (1,4) que é ramificada com resíduos glicosil únicos ou mais longos como mostra a Figura 7 [89]. Os constituintes monossacarídeos da hemicelulose variam amplamente em sua adequação como fonte de carbonos para diferentes formas de fermentação microbiana, e as ligações que constituem as várias

estruturas da hemicelulose podem afetar a eficiência da hidrólise dos polímeros [90].

As hemiceluloses diferem da celulose por apresentarem várias unidades de diferentes açúcares que formam polímeros de cadeia mais curta e ramificada. A estrutura ramificada da hemicelulose diminui as energias de ligações e a cristalinidade, tornando-a mais facilmente hidrolisada que a celulose [91]. As hemiceluloses são facilmente fracionadas e extraídas da biomassa, devido a este fato, seu aproveitamento é amplamente estudado para produção de insumos combustíveis em biorrefinarias [92].

Figura 11 - Molécula de Hemicelulose



FONTE: Adaptado de [92].

2.2.4 Lignina

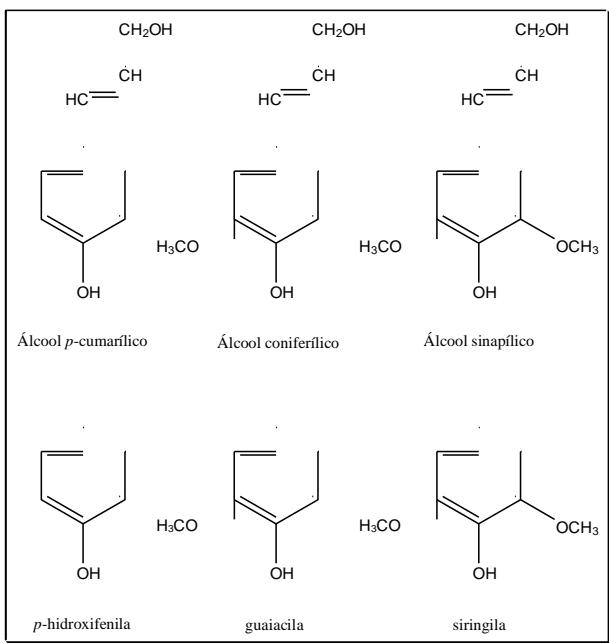
A lignina é um polímero hidrofóbico composto por vários polímeros reticulados de substâncias fenólicas [93], ligados à hemicelulose e celulose em uma matriz polimérica complexa que atua como uma barreira física contra o ataque microbiano, bem como fornece suporte estrutural à célula vegetal [87; 88; 94].

A lignina contém vários grupos funcionais, como hidroxila, carbonila e metoxila na matriz de lignina, que contribuem para a alta polaridade da macromolécula de lignina (Figura 12). Essas propriedades de recalcitrância da biomassa vegetal impedem que as enzimas acessem o substrato de carboidratos [49].

Em geral, os pré-tratamentos para superar a recalcitrância lignocelulósica são dispendiosos e, por vezes, envolvem inibidores da conversão de biocombustíveis, dificultando assim o desenvolvimento de um processo economicamente viável para converter biomassa em biocombustíveis ou outros produtos valiosos [95]. Muitas pesquisas revelaram o efeito negativo da lignina durante a digestão enzimática da biomassa. Portanto, uma extração ou ruptura efetiva da lignina poderia alterar significativamente a matriz estrutural e a cristalinidade da celulose e, finalmente, aumentar a sacarificação da biomassa na fermentação [87; 88; 94].

A lignina interfere na sacarificação da biomassa na natureza e na produção de biocombustíveis, protegendo as fibras de celulose da despolimerização [90]. É um polímero derivado de grupos fenilpropanóides, denominado C6C3 ou, simplesmente unidades C9, repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico, a Figura 8 mostra as principais unidades aromáticas presentes na lignina [96].

Figura 12 - Principais unidades aromáticas presentes na Lignina



FONTE: Adaptado [96].

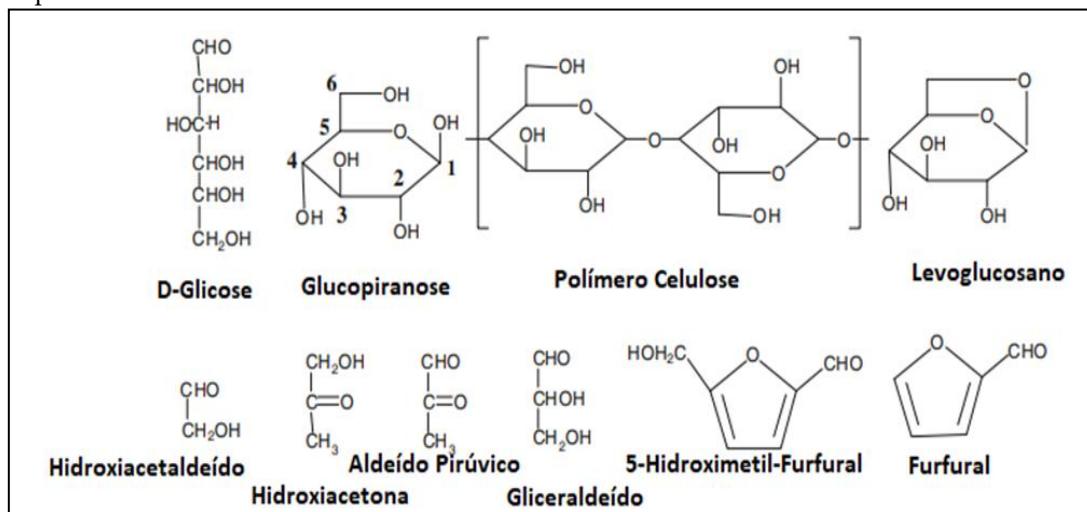
2.2.5 Rota de decomposição da biomassa

Durante o processo de decomposição ocorrem diversas reações químicas, tanto de degradação direta do substrato celulósico, reações primárias, quanto reações de decomposição de produtos intermediários, reações secundárias, [85; 97].

A biomassa e os resíduos representam cerca de 10% da demanda de energia primária em 2005. Para desenvolver a bioenergia a partir da biomassa, uma variedade de técnicas de conversão tais como física, térmica, química e métodos biológicos têm sido utilizados [98]. A compreensão do comportamento pirolítico da celulose é fundamental para as conversões termoquímicas da biomassa. Como mostra a Figura 13, verifica-se que baixa temperatura atrasa o processo inicial, correspondente a formação da chamada “anidrocelulose” ou “celulose ativa”. A pirólise em alta temperatura da celulose é expressa por duas

reações de degradação competitivas, as primeiras essencialmente a gás, a segunda em alcatrões [99].

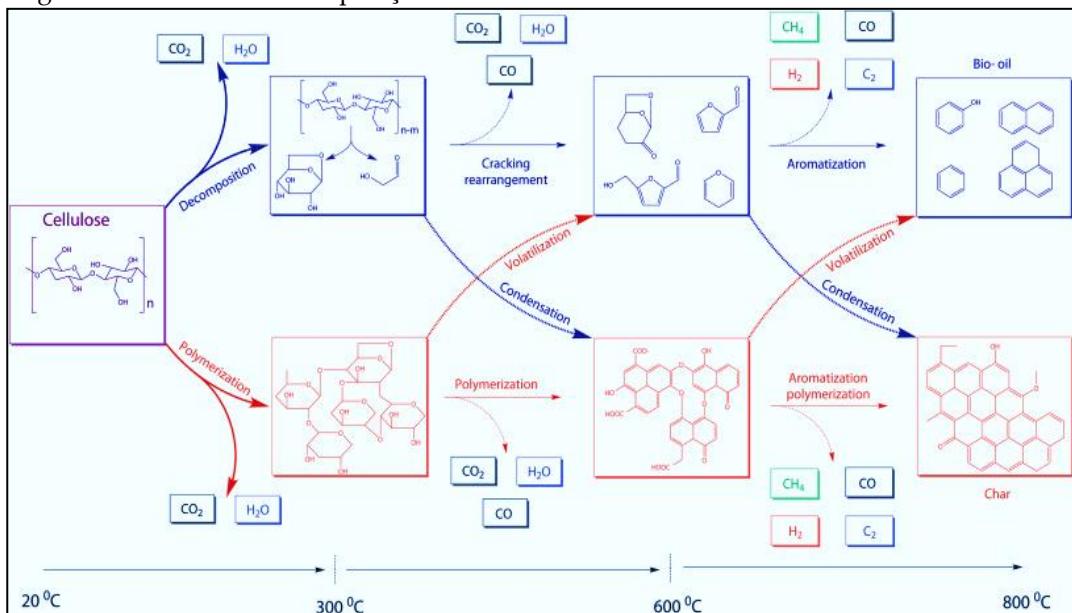
Figura 13 - Estruturas químicas da D-glicose, Glucopiranose e Polímero Celulose e os componentes do Bio-óleo



FONTE: Adaptado de [99].

A via de reação da pirólise à base de celulose é representada na Fig. 14. A etapa fundamental (reação primária) na pirólise de celulose ocorre a <300 °C que compreende reações de decomposição e polimerização e leva à formação de compostos moleculares baixos como glicoaldeído, furano, hidroxila acetaldeído, ácido fórmico, H₂O e CO₂ elementos etc. [100]. Quando a temperatura atinge acima de <800 °C, a biomassa de celulose se transforma em bio-óleo e biocarvão. Em geral, os anidros açúcares (principalmente levoglucosano) é o principal produto formado pelo vapor de pirólise devido à clivagem das ligações glicosídicas e reações de desidratação [100].

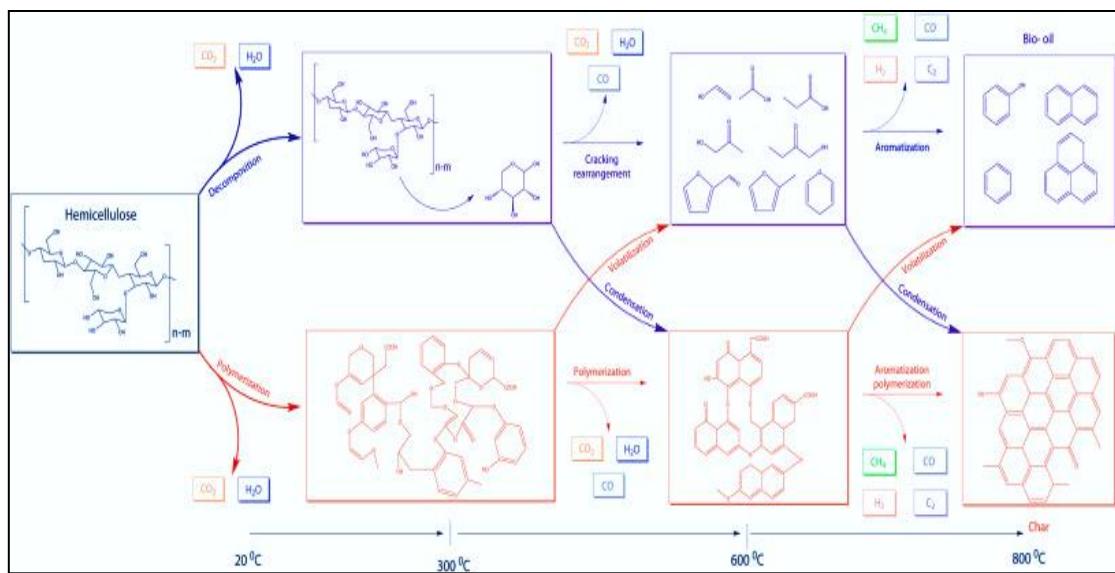
Figura 14 - Rotas de Decomposição da Celulose



FONTE: [100]

A hemicelulose por ser um composto com menor estabilidade inicia seu processo de desidratação em temperaturas inferiores a 280°C [101]. A via de reação da pirólise à base de hemicelulose é representada na Fig.15. A etapa fundamental da reação na pirólise da hemicelulose ocorre a <300°C que comprehende reações de decomposição e polimerização e leva à formação de compostos moleculares baixos como glicoaldeído, furano, hidroxila acetaldeído, ácido fórmico, H₂O e CO₂ elementos etc. [100]. Além disso, o aumento da temperatura causa clivagem da ligação glicosídica, resultando na formação de oligossacarídeos e se decompõe em xilose liberando água e CO₂. Quando a temperatura atinge acima de <800 °C, a biomassa de celulose se transforma em bio-óleo e biocarvão [102].

Figura 15 – Rotas de decomposição da hemicelulose

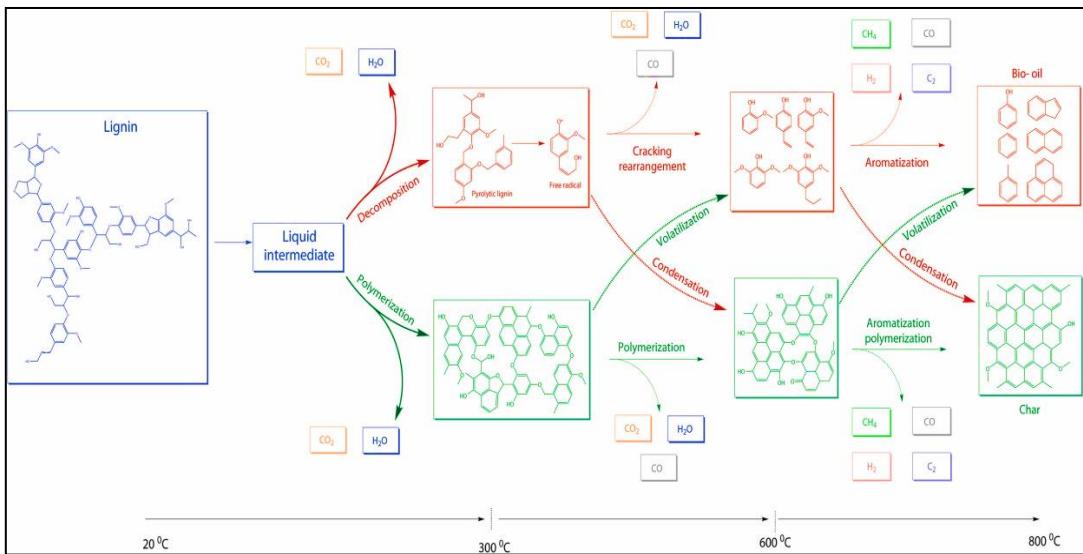


FONTE: [100]

A lignina pertence ao grupo de compostos aromáticos na biomassa lignocelulósica. É considerado como um substrato aromático renovável e sustentável para a economia de carbono [103]. Uma melhor compreensão da pirólise da lignina em diferentes faixas de temperatura é mostrada na Fig. 16. A Pirólise de lignina converte em anisol e, fenol, cresol, guaiacol, siringol etc., como produtos principais.

A lignina é um polímero amorfo irregular de monômeros finilpropanoides nas paredes celulares de plantas superiores que pode ser considerado um plástico natural. A lignina interfere na sacarificação da biomassa na natureza e na produção de biocombustíveis, protegendo as fibras de celulose da despolimerização [90].

Figura 16 - Rotas de decomposição da lignina



FONTE: [100]

2.3 TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO TÉRMICA

2.3.1 Pirólise de RSU

A pirólise é uma das tecnologias mais eficientes propostas para o gerenciamento de RSU de maneira sustentável, é considerada promissora devido à grande flexibilidade do processo que permite ser conduzido a fim de favorecer a obtenção de um ou mais produtos, ou seja, a reação de pirólise de biomassas gera materiais sólidos, líquidos e gasosos [104]. A possibilidade de produzir espécies químicas e produtos de maior valor agregado, fazem desse processo uma opção atraente diante das iniciativas atuais na busca de novas fontes de energia renovável [105;106; 107; 108; 109].

Pode ser definida como o processo de decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio, na presença (catalítica) ou ausência de catalisador (térmica) e tem a capacidade de converter o RSU em três subprodutos, a saber, fração orgânica (bio-óleo e água), carvão e gás não condensáveis [105;106; 107; 108; 109]. As proporções dos subprodutos dependem do tipo de pirólise empregada que, por sua vez, varia de acordo com as variáveis operacionais de

processo empregadas tais como a temperatura de reação, taxa de aquecimento e o tempo de residência dos vapores dentro do reator [110]. Na Tabela 1 verificam-se os rendimentos típicos dos produtos para os diferentes tipos de pirólise.

O processo usual, conhecido como pirólise lenta, que geralmente é usada para maximizar o rendimento do *biochar* em até 35% e é realizada na faixa de 400–600 °C, se caracteriza por ocorrer a baixas taxas de aquecimento ($\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a 30 $\text{^{\circ}\text{C min}^{-1}}$), elevados tempos de residência (dependente do próprio processo – minutos a horas, ou até mesmo dias) e pode ser utilizada partículas maiores de vários centímetros de dimensão. A pirólise rápida é o processo realizado, que é realizada a $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a elevadas taxas de aquecimento (entre $600\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $1200\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), pequenos tempos de residência (de 5 a 10 segundos) da biomassa no reator e requer finas partículas. Como resultado deste processo é produzido, em até 70% de rendimento de bio-óleo como produto principal, além de vapores e aerossóis e certa quantidade de carvão vegetal [111; 112].

Tabela 1 -- Rendimentos típicos dos produtos de diferentes tipos de pirólise

Pirólise	Especificações do processo	Líquido	Carvão	Gás
Rápida	Temperatura de processo moderada ($\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$), curtos tempos de residência dos vapores (< 2s)	75%	12%	13%
Intermediária	Temperatura moderada ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$), moderado tempo de residência de vapor (10-20s)	50%	20%	30%
Carbonização	Baixas temperaturas ($400\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$), curtos tempos de residência (horas ou dias).	30%	35%	35%
Gaseificação	Alta temperatura ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$), longos tempos de residência.	5%	10%	85%

FONTE: [Adaptado de 110].

Conforme a temperatura de reação empregada, tempos longos de residência dos vapores conduzem a diferentes proporções dos produtos. Enquanto baixas temperaturas favorecem a formação de carvão e altas temperaturas favorecem a geração de gás. Temperaturas moderadas e tempos de residência curtos são ideais para produção de líquidos. A pirólise é

particularmente interessante, pois o líquido produzido pode ser armazenado e transportado, além de ser usado como fonte de energia e de produtos químicos [105;110].

O processo de pirólise pode ser resumido em três etapas principais: A primeira etapa variando da temperatura ambiente até 180 °C com caráter fortemente endotérmico, a matéria orgânica absorve calor, liberando a umidade em forma de vapor de água. Entre 110 °C e 180 °C ocorrem reações de desidratação que envolve os grupos - OH presentes nas moléculas dos polissacarídeos. A segunda etapa (entre 180 °C e 370°C): entre 180 °C e 290 °C ocorre degradação parcial da hemicelulose em celulose e lignina, além da formação do composto intermediário levoglucosan e liberação de quantidades moderadas de CO, CO₂ e ácido acético em forma de voláteis. Aos 290 °C é alcançada a máxima taxa de degradação da hemicelulose, e em 370 °C para a celulose. Entre 290 °C e 370 °C ocorre a quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos, gerando-se uma grande emissão de voláteis, compostos por vapores orgânicos e altas concentrações de CO, H₂, CH₄ e CO₂, além da formação de ácido acético, metanol e acetona. Conforme o aumento da temperatura se torna predominante a geração do alcatrão, um líquido viscoso, de coloração escura e odor forte. Terceira etapa (acima de 370 °C): há a completa degradação da lignina, sendo esta responsável pela formação de cerca de 50% do carbono fixo no material sólido, principalmente sob a forma de estruturas aromáticas condensadas. Além da formação de alcatrões pesados e alguns hidrocarbonetos [113].

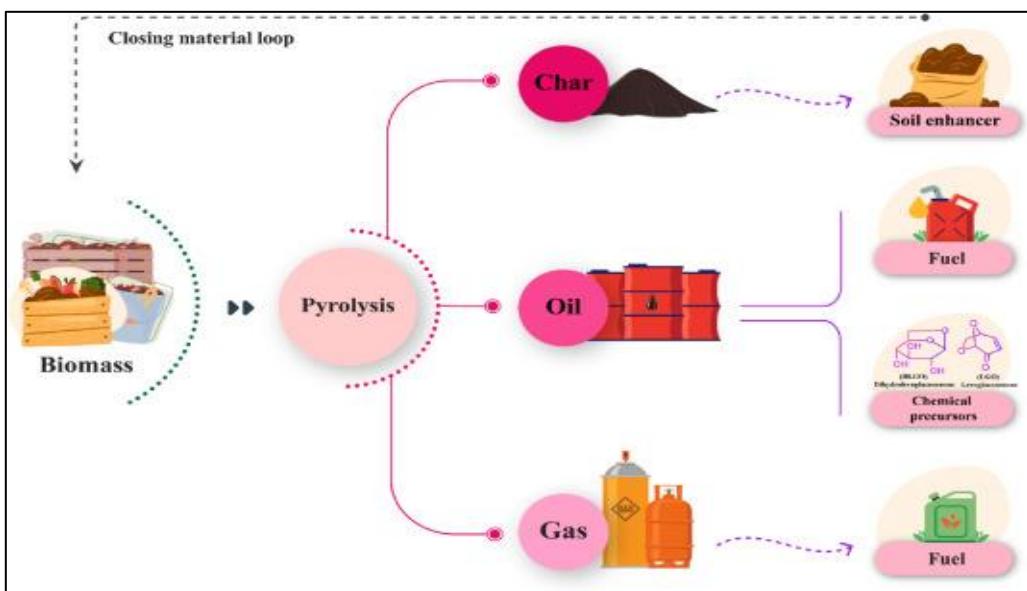
Esse alcatrão (bio-óleo) pode ser utilizado para geração de calor em caldeiras como óleo combustível. É usado na substituição de fenol petroquímico ou pode ser fracionado para produzir derivados da química fina, entre outras aplicações). Além disso, o produto líquido pode ser destinado para produção de adesivos, resinas, açúcares anidros como o levoglucosano, que é utilizado na

fabricação de fármacos, surfactantes e polímeros biodegradáveis; substituição de fenol petroquímico ou fracionado para dar origem a novos produtos químicos (fertilizantes, ácidos etc.) [113].

A fração gasosa é composta principalmente de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrocarbonetos leves como C₂, C₃, C₄, C₅ e C₆ [114] e hidrogênio molecular (H₂). Esses compostos gasosos são decorrentes das reações de descarboxilação, radicalares, desidrogenação e craqueamento que ocorrem durante o processo [113]. Os maiores teores de carbono são resultantes do processo de pirólise que preserva a maior parte dos compostos orgânicos. Além disso, o aumento do pH é resultado da maior concentração de elementos alcalinos, como sódio, cálcio e magnésio, concentração essa favorecida pela crescente volatilização dos elementos hidrogênio, oxigênio e nitrogênio por meio da pirólise [115; 116].

A fração sólida é composta de material inorgânico e um resíduo carbonoso de compostos orgânicos pesados que não craquearam ou não volatilizaram. Essa fração pode ser aplicada diretamente em fornos industriais para gerar energia elétrica. Segundo Vieira *et al.*, [117], o carvão pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, um excelente composto empregado na adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos [117]. A visão geral deste intem é ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Representação esquemática da pirólise de RSU (biomassa; fração orgânica)



FONTE: [118]

2.4 REATORES DE PIRÓLISE

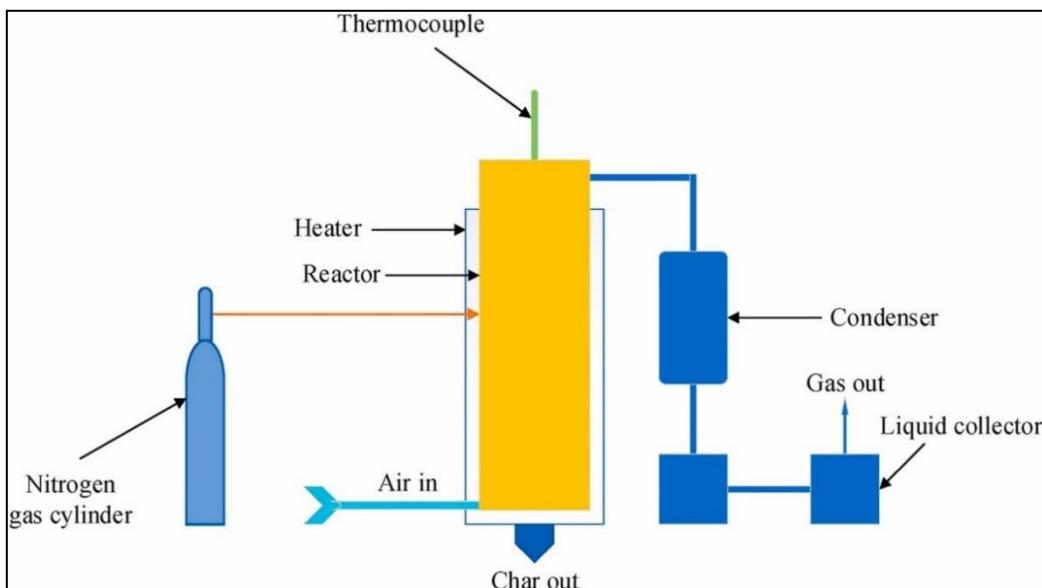
Vários tipos de reatores de pirólise são utilizados para a produção de bio-óleo, sendo os mais frequentes os reatores de leito fixo, leito fluidizado, forno rotativo, ablativo e helicoidal ou helicoidal. Dois parâmetros de projeto principais precisam ser considerados para que a pirólise seja eficiente, ou seja, que o reator deve garantir transferência de calor elevada para a matéria-prima e um tempo de residência curto. Grandes quantidades de biochar e gás de síntese podem ser produzidas se a taxa de transferência de calor for baixa e o tempo de residência for longo. Alguns dos reatores típicos usados para produzir produtos energéticos a partir de RSU através do processo de pirólise estão resumidos abaixo [119].

2.4.1 Reator de leito fixo

O tipo mais antigo de reator é o reator de pirólise de leito fixo, e geralmente é executado em modo de batelada. Este tipo de reator é fácil de construir e provou

ser eficaz para RSU de tamanho uniforme como matéria-prima. Um reator de leito fixo típico é ilustrado na Fig. 18.

Figura 18 – Layout de um reator de leito fixo



FONTE: [119]

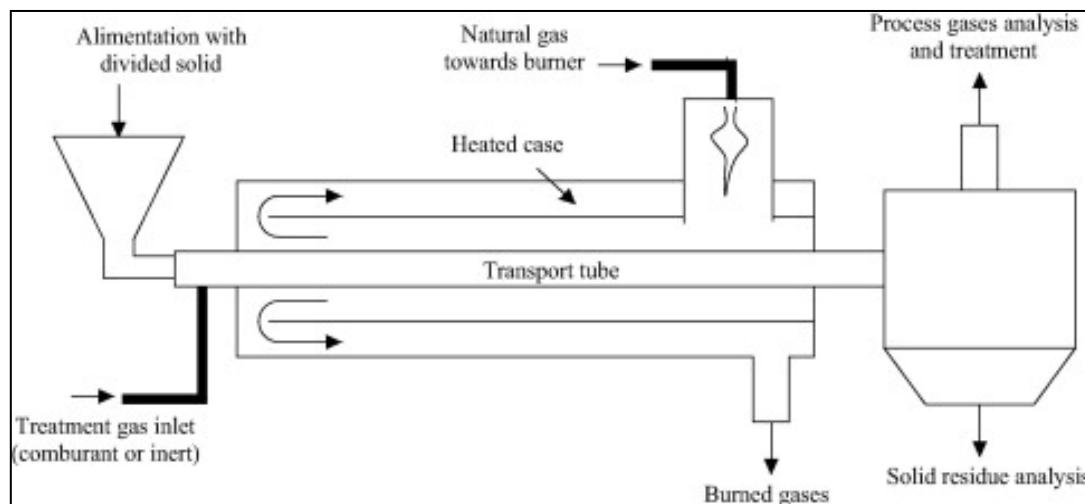
Neste tipo de reator, o calor é fornecido para a quebra térmica do RSU, seja de uma fonte externa ou permitindo uma combustão mínima. Devido à expansão do volume do material gasoso, o produto pode sair do pirolisador enquanto o biocarvão permanece no reator. Em alguns dos reatores de leito fixo modificados, um gás de varredura é frequentemente usado para remover efetivamente o gás de síntese do reator [120]. Este gás de síntese é geralmente livre de oxigênio e inerte. O biochar é o principal produto desse tipo de reator. Existem várias desvantagens neste tipo de reator, incluindo baixa taxa de aquecimento, longo tempo de residência e temperatura não uniforme da amostra dentro do reator quando grandes quantidades de amostra são processadas. Além disso, a natureza descontínua do reator de leito fixo o torna não econômico. Portanto, as aplicações adequadas desse tipo de reator estão no setor de pesquisa e para aquecimento e energia em pequena escala [119].

2.4.2 Reator de leito fluidizado

O reator de leito fluidizado (Figura 19) é o tipo mais comum de reator que possui uma ampla gama de aplicações, desde laboratório até escala industrial. Esses reatores são comumente usados nas indústrias de processamento de petróleo e produtos químicos. Os reatores de leito fluidizado são mais eficazes devido à natureza contínua de alimentação e produção de bio-óleo.

Os reatores de leito fluidizado são caracterizados por alta HR e boa mistura da matéria-prima. Portanto, tais reatores são mais frequentemente usados para descrever a influência da temperatura e do tempo de residência no comportamento e produtos da pirólise [121; 122]. Normalmente, os reatores de leito fluidizado são usados para investigar os comportamentos da pirólise rápida (ou pirólise instantânea) e para explorar o craqueamento secundário do alcatrão em tempos de residência mais longos.

Figura 19 – Layout de Reator Fluidizado



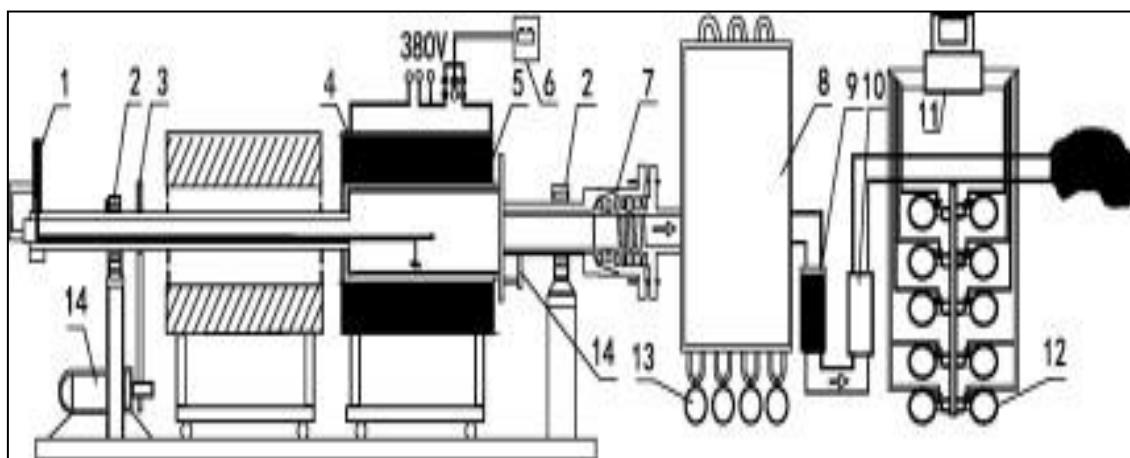
FONTE: [123]

2.4.3 Reator de Forno Rotativo

O reator de forno rotativo (Figura 20) fornece uma mistura eficiente de RSU devido ao seu cilindro inclinado revestido de cerâmica e rotação lenta. Tem

uma ampla gama de aplicações. No entanto, neste tipo de reator é usado o processo de pirólise lenta indicando que a taxa de aquecimento também é baixa. A taxa de aquecimento não excede 100°C/min e o tempo de residência é equivalente a 1 h [124]. Existem várias razões para a baixa taxa de aquecimento, a saber, que o transporte de calor para a matéria-prima de fora é realizado apenas pela parede do reator, a área de contato da superfície da parede com a matéria-prima é pequena e o tamanho da partícula é grosso. O RSU triturado é adicionado ao reator pela parte frontal e a rotação do forno ajuda a misturar o RSU de forma correta. Em seguida, é aquecido lentamente à medida que gases pirolíticos são liberados ao descer o cilindro e carbonizar. Devido a algumas vantagens exclusivas, o reator de forno rotativo é considerado o reator mais utilizado para pirólise de RSU [125]. Algumas das vantagens incluem mistura adequada de RSU, flexibilidade no ajuste do tempo de residência, facilidade de alimentação de materiais heterogêneos, não exigência de pré-tratamento de RSU e fácil manutenção.

Figura 20 – Layout de Reator de Pirólise tipo Forno Rotativo

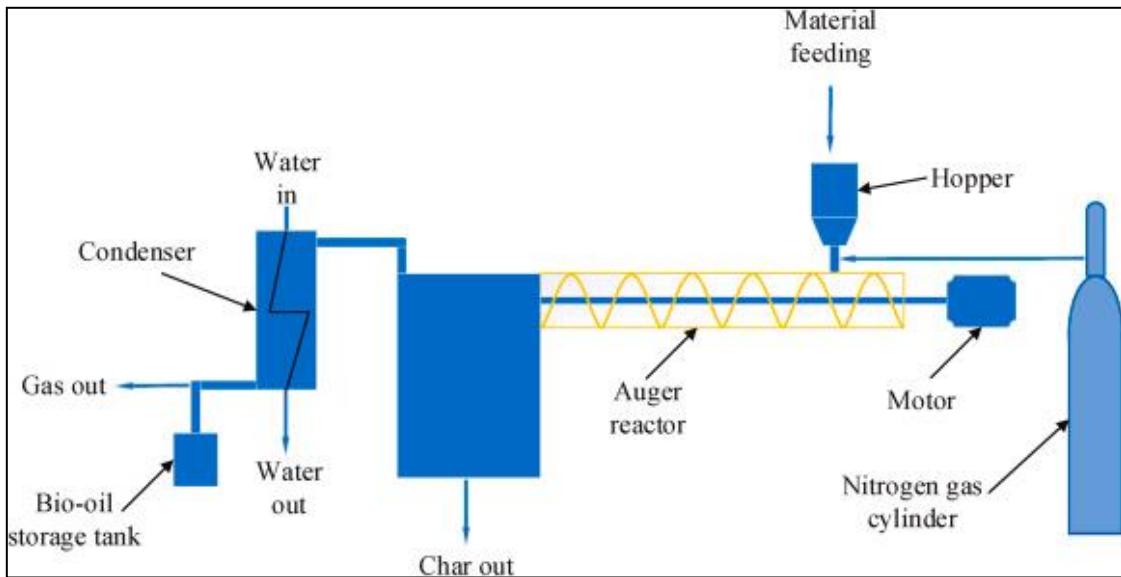


FONTE: [125].

2.4.4 Reator Helicoidal

O reator helicoidal (Figura 21) geralmente tem forma tubular e o modo de operação é contínuo. A rotação da rosca facilita o transporte da matéria-prima para dentro do reator e o calor necessário para a pirólise é transportado através da parede tubular do reator. Portanto, a rosca cumpre duas funções: primeiro, mistura a matéria-prima e segundo, regula o tempo de residência da matéria-prima no reator. O sistema de funil de alimentação geralmente é alimentado com um gás inerte para garantir que nenhum oxigênio chegue à matéria-prima. O gás inerte também produz uma pequena pressão positiva para o reator transferir os vapores da pirólise. Foi relatado que o calor fornecido de fora é suficiente para aquecer os tubos do reator com diâmetro menor [126]. No entanto, se forem esperados maiores volumes de produção, é necessário um transportador sólido quente preenchido com partículas de matéria-prima. Isso permite uma interação mais próxima das partículas de matéria-prima ao passar pelos tubos do reator. O suporte sólido pode ser feito de pelotas de aço e cerâmica. Os vapores produzidos a partir do processo de pirólise são arrastados para um condensador e comprimidos para produzir o bio-óleo. Um benefício importante de um reator helicoidal é que ele pode ser projetado para ser muito compacto e até portátil em certos casos; isso permite que o reator seja usado no local de geração de matéria-prima ou onde houver bastante matéria-prima disponível. O processamento de matéria-prima no local reduz os custos operacionais ao reduzir os custos de transporte de matéria-prima para a biorrefinaria [127].

Figura 21 – Layout do Reator Helicoidal



FONTE: [119]

2.5 CATALISADOR

A função de um catalisador, é acelerar ou retardar a formação de um produto particular, não alterando a composição final do equilíbrio do sistema, e apenas modificando a velocidade com que o sistema se aproxima do equilíbrio. Eles podem ser ácidos ou básicos [128].

O maior número de pesquisas se concentra nas zeólitas [128], que são catalisadores ácidos, elas formam produtos principalmente na faixa da gasolina. Já os básicos são amplamente utilizados nas reações para obtenção de biocombustíveis devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo, com a maioria das moléculas ficando na faixa de ebulição do combustível diesel, permitindo obter taxas de reação superiores às obtidas pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido [129].

2.5.1 Catalisador básico (Ca(OH)_2)

Os catalisadores básicos apresentam funções importantes, visto que as suas aplicações em processos industriais, indústria de química fina e

especialidades que utilizam a catálise, oferecem oportunidades para facilitar a separação dos compostos, evitar a corrosão e emissão de poluentes [130;131].

Além disso, permitem uma fácil separação e recuperação dos produtos dos sistemas de reação, menor formação de rejeitos, substituição de reagentes tóxicos e redução dos custos de produção [132;133]. Dessa forma, os catalisadores básicos oferecem uma via ambientalmente benigna e econômica para várias reações realizadas por meio básico.

A norma técnica 7175 [134] define a cal hidrata como sendo um pó seco proveniente da hidratação da cal virgem, constituída essencialmente de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) ou de uma mistura de Ca(OH)_2 e hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2), ou também, de uma mistura de hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2) e óxido de magnésio (MgO), sendo designada de acordo com os teores de óxido não hidratados e de carbonatos.

2.6 PRODUTOS DA PIRÓLISE DE RSU

2.6.1 Pirólise de Resíduos (fração orgânica)

A pirólise de RSU tem como principal objetivo a recuperação de energia, uma vez que os produtos resultantes de um processo de pirólise possuem, na maioria das vezes, propriedades semelhantes às dos combustíveis. O processo de pirólise tem o potencial de transformar RSU em fonte de energia para residência [135] e os produtos energéticos obtidos através do processo de pirólise podem ser usados para aumentar a eficiência operacional das plantas de pirólise de maior escala. A composição e propriedades diversas dos óleos e biochars extraídos do processo de pirólise podem torná-los adequados para uso como matéria-prima para alguns setores da indústria. Dado que a natureza heterogênea dos RSU e que a composição deles varia de um local para outro, o restante desta seção fornece uma breve visão geral dos produtos de pirólise de RSU. Isso também pode distinguir entre os tipos de produtos gerados a partir da pirólise de RSU.

Os RSU contêm proporções significativas de resíduos orgânicos, que incluem principalmente restos de alimentos, madeira e resíduos de jardim. Os resíduos alimentares contêm vários tipos de substâncias que contêm carbono, o que os torna uma valiosa fonte de combustível [136]. A pirólise de diferentes tipos de resíduos orgânicos tem sido estudada e publicada na literatura. Um resumo desses estudos é apresentado na Tabela 2. No entanto, devido à alta variabilidade em sua composição e alto teor de umidade, a pirólise da mistura de resíduos alimentares tem sido considerada em aplicações limitadas até agora [135].

Tabela 2 - Rendimento dos produtos da pirólise da fração orgânica de RSU

Rendimento do produto (%)			Processo de Pirólise	Tipo de Reator	Temperatura (°C)	Fonte
Bio-óleo	Biochar	Gás				
~40	~22	~38	Lenta	helicoidal	700	[137]
~56	~32	~12	Lenta	Tubular	500	[138]
~60	~32	~7	Lenta	Leito fixo	500	[139]
~60	~32	~7	Lenta	Leito fixo	500	[140]
~62	~23	~15	Lenta	Leito fixo	800	[136]
~75	~5	~20	Lenta	Leito fixo	500	[141]
~30	~24	~45	Lenta	Leito fixo	600	[142]
~36	~35	~29	Lenta	Microondas	600	[143]
~33	~26	~37	Lenta	Tubular/Híbrido	700	[144]
~30	~33	~37	Rápida	Tubular	700	[145]
Média ± DP						
~ 41	~ 31	~ 25				

Yang *et al.*, [137] realizaram um estudo sobre o rendimento dos subprodutos resultantes da pirólise de RSU (fração orgânica). Os resíduos orgânicos usados neste estudo foram coletados no Reino Unido, que foram primeiramente triturados e depois submetidos ao processo de secagem, e pode-se perceber que o teor de umidade teve uma variação de 12,7 a 45,8%. A pirólise foi realizada em um reator helicoidal a uma taxa de alimentação fixa de 300 g/h e temperaturas variando entre 450°C e 850 °C. Quando a temperatura alcançou 700 °C, foram obtidos cerca de 40% de bio-óleo, 22% de biochar e 38% de gás. Os autores observaram uma tendência oposta entre o rendimento do bio-óleo e o rendimento do gás com o aumento da temperatura.

Liu *et al.*, [143] avaliaram a pirólise de resíduos da fração orgânica que foram coletados em um município na China. Os resíduos da fração orgânica foram segregados por meio da separação de plásticos presentes em pequenas quantidades, cascas e frutas. Em seguida, três componentes das hortaliças, arroz e carnes estiveram presentes em proporções de 44,23%, 32,69% e 23,08%, respectivamente. Os testes de pirólise foram realizados em um forno micro-ondas que foi utilizado como reator nos experimentos. Um dos principais objetivos do estudo foi descobrir quais as melhores temperaturas dos resíduos alimentares em diferentes potências com o micro-ondas variando de 300 a 600W. A massa da amostra utilizada para cada experimento foi de 30 g. O rendimento do biochar diminuía gradualmente e o rendimento do gás aumentava gradualmente a medida que aumentava da potência de micro-ondas. O rendimento do bio-óleo subiu com o aumento da potência de micro-ondas até 400 W, ou seja, quanto maior a potência menor o rendimento do bio-óleo. O nível de potência ideal para a pirólise de resíduos alimentares foi identificado na potência de 400 W, no qual a temperatura do reator chegou a 600 °C, e foram obtidos 36% de bio-óleo, 35% de *biochar* e 29% de gás. Também foi observada

por alguns pesquisadores a existência de possíveis compostos perigosos nos subprodutos da pirólise em seus estudos [136; 146;147].

Grycova *et al.*, [136] realizaram uma investigação utilizando resíduos orgânicos constituídos por chips de amendoim e cereais em temperatura de pirólise de 800 °C. Nesta condição, o rendimento máximo de biochar obtido foi de 22% com poder calorífico de 31,44 MJ/kg. As propriedades do biochar foram analisadas, em uma pequena área pequena de biochar, inferior a 10 m²/g, onde foram encontradas baixas concentrações de metais pesados.

Foi realizado por Liu *et al.* [146] um estudo semelhante no qual o seu objetivo principal era produzir biochar a partir de resíduos alimentares desperdiçados. Foi utilizada uma ampla faixa de temperaturas variando de 400 a 800 °C com intervalo de 100 °C, e o biochar produzido em cada temperatura foi caracterizado. Embora a matéria-prima fosse desperdício de alimentos, baixas concentrações de metais pesados foram encontradas no biochar produzido em todas as temperaturas.

2.6.2 Pirólise de Resíduos (fração papel)

O grande uso de papel em residências, escritórios e estabelecimentos comerciais o torna um componente dominante da fração combustível dos RSU. É um bom material combustível, pois seus principais componentes são a hemicelulose e a celulose e possuem baixo teor de nitrogênio e enxofre. Serviria como uma boa matéria-prima para a utilização de energia elétrica [148]. Vários pesquisadores estudaram a extração de energia de RSU usando o processo de pirólise. Alguns dos resultados estão resumidos na Tabela 3.

A pirólise da fração de papel de RSU foi investigada por [149] em um reator de pirólise de forma tubular. O processo foi realizado em várias temperaturas e taxas de aquecimento para determinar a quantidade e a qualidade dos produtos de pirólise. Antes de alimentar o reator com o papel residual, a umidade do mesmo foi removida em um processo de secagem em estufa a 90 °C

por 12 horas. O maior rendimento de bio-óleo obtido em seu experimento foi de 49,1% quando a temperatura e a taxa de aquecimento foram mantidas a 420 °C e 30 °C/min, respectivamente. Eles observaram que a elevação da temperatura aumentou o rendimento do gás. Isso se deve aos incidentes de decomposição secundária e craqueamento secundário de biocarvão e gás de síntese, respectivamente em altas temperaturas. Eles também analisaram as composições do bio-óleo e encontraram quatro componentes principais de açúcares anidros, carboxila, carbonila e aromáticos. Foram encontrados (fenol, estireno, naftaleno e benzeno 1-etinil-4-metil) em um experimento semelhante realizado por [150] com resíduos de papel a 800 °C.

Tabela 3 - Rendimento dos produtos da pirólise de papel presente no RSU

Rendimento do produto (%)			Processo de Pirólise	Tipo de Reator	Temperatura (°C)	Fonte
Bio-óleo	Biochar	Gás				
~36	~32	~31	Lento	Forno infravermelho	700	[151]
~54	~33	~13	Lento	Leito fixo	500	[152]
~10	~53	~27	Lento	Leito fixo	900	[130]
~52	~33	~14	Lento	Leito fixo	400	[153]
~49	~36	~15	Lento	Tubular	420	[154]
~30	~25	~35	Lento	Tubular	417	[155]
~11	~53	~35	Lento	Leito fixo	600	[156]
~48	~27	~22	Lento	Leito Fixo	600	[157]
~39	~30	~31	Lento	Tubular	500	[158]
~46	~20	~33	Lento	Tubular	417	[159]
Média ± DP						
~38	~34	~25				

A pirólise de resíduos de papel foi estudada por [153] em um reator de pirólise do tipo semicontínuo a temperaturas variáveis. Verificou-se que quando a temperatura foi elevada de 325 °C para 425 °C, a duração da reação completa dentro do reator diminuiu de 24 minutos para 8 minutos. O maior rendimento de bio-óleo obtido foi de 52% quando a temperatura foi mantida em 400 °C. A partir da análise das propriedades físico-químicas do bio-óleo, descobriu-se que o mesmo tinha muitos compostos de hidrocarbonetos (C₆–C₁₈) e apresentava má qualidade em comparação com qualquer combustível comercial. O poder calorífico, teor de água e ponto de fulgor foram de 23 MJ/kg, 9,1% e -12 °C, respectivamente.

Wu *et al.*, [155] conduziram duas formas semelhantes de estudos com resíduos de papel a uma temperatura de 665 °C e uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Os resíduos de papel consistiam em jornais e papéis para imprimir e escrever. Observou-se que a decomposição foi iniciada a 215 °C e a decomposição da matriz foi concluída a 310°C. A produção de bio-óleo começou a 290 °C e o rendimento máximo foi obtido a 417 °C. A partir da análise das composições do bio-óleo, descobriu-se que o bio-óleo continha hidrocarbonetos e outros compostos, bem como quatro componentes principais açúcares anidros, carboxila, carbonila e aromáticos. As concentrações desses componentes e voláteis aumentavam com a elevação da temperatura.

2.6.3 Pirólise de Resíduos (fração mista)

Os resíduos sólidos urbanos domiciliares gerados nas residências geralmente são armazenados no mesmo local. Às vezes, as autoridades do município realizam a coleta dos mesmos sem segregá-los nos diferentes componentes presentes nos RSU. Portanto, é necessário um processo de pirólise para ser desenvolvido nos RSU mistos. Resíduos cujas composições coincidem

com as composições de fração orgânica são os materiais mais úteis para experimentos de pirólise. Este método contribui para o conhecimento da real composição e rendimento dos produtos de pirólise de RSU. Devido à complexidade do conteúdo da fração orgânica, a maioria dos estudos de pesquisa sobre pirólise foi realizada usando um único componente da mesma. No entanto, os componentes do RSU não podem atuar de forma independente no período do processo de pirólise. Tão, é crucial examinar o comportamento real dos RSU mistos. Vários pesquisadores estudaram o comportamento da pirólise de RSU misto. Alguns dos resultados desses estudos são tabulados em Tabela 4.

Luo *et al.*, [31] realizaram um experimento de pirólise usando RSU (fração mista) em um reator de leito fixo para avaliar o impacto do tamanho de partícula da matéria-prima. O RSU misto foi coletado de uma estação de resíduos localizada na China. A matéria-prima primeiramente passou pelo processo de secagem e depois foi triturada em três tamanhos diferentes de <5 mm, 5–10 mm e >10 mm. O processo de pirólise foi realizado em temperaturas entre 600°C e 900 °C. Observou-se que tanto o tamanho de partícula quanto a temperatura têm efeitos importantes na quantidade e qualidade dos produtos de pirólise de RSU misturados. O rendimento de gás aumentou e os rendimentos de bio-óleo e biochar diminuíram com o aumento da temperatura e diminuição do tamanho das partículas. Os produtos de pirólise produzidos a partir de matéria-prima de menor tamanho continham maiores quantidades de H₂ e CO. Assim, os autores sugeriram usar tamanhos de partículas menores para melhorar a qualidade do gás de síntese.

Wang *et al.*, [160] em seus estudos também conduziram um tipo similar de experimento com RSU misto em temperaturas variando de 500°C a 700 °C. Pode-se verificar que o aumento da temperatura diminuiu a produção de bio-óleo e biocarvão e aumentou a produção de gás. Os rendimentos de bio-óleo, biocarvão

e gás foram de 24%, 27% e 49%, respectivamente, na temperatura de 500 °C.

Verificou-se também que o valor

de pH do bio-óleo aumentou de 4,3 para 8,3 e o valor de aquecimento diminuiu de 19,8 MJ/kg para 10,2 MJ/kg quando a temperatura aumentou de 500 para 700 °C. Os maiores rendimentos de bio-óleo e biocarvão foram a 500°C.

Fang *et al.*, [161] pirolisou RSU misturado e lodo de papel industrial a 1000 °C, usando taxas de aquecimento variando de 30 a 50 °C/min com intervalos de 10 °C/min. A vazão do gás nitrogênio utilizado foi de 80 ml/min. Pode-se observar que o RSU misturado começou a se decompor a 267 °C e completou a decomposição a 927 °C, enquanto a decomposição do lodo de papel começou a 306 °C e terminou a 867 °C. Essas observações indicaram que o lodo de papel contém substâncias que não são adequadas para o processo de pirólise, entretanto, o uso de RSU e borra de papel melhora o desempenho da pirólise.

Tabela 4 - Rendimento dos produtos da pirólise de fração mista presente no RSU

Rendimento do produto (%)			Processo de Pirólise	Tipo de Reator	Temperatura (°C)	Fonte
Bio-óleo	Biochar	Gás				
~23	~50	~27	Rápida	Leito Fixo	700	[162]
~50	~20	~20	Rápida	Leito fluidizado	550	[163]
~9	~8	~83	Instantânea	Leito Fixo	800	[31]
~16	~41	~41	Lenta	Leito Fixo	400	[164]
~50	~18	~30	Lenta	Leito fluidizado	400	[165]
~6	~47	~46	Rápida	Forno Rotativo	750	[166]
~24	~49	~27	Lenta	Leito Fixo	500	[160]
~22	~40	~38	Rápida	Leito Fixo	750	[167]
~36	~34	~30	Lenta	Forno Rotativo	500	[168]
~21	~17	~62	Lenta	Leito Fixo	1000	[161]
Média ± DP						
~32	~34	~31				

3 CAPÍTULO 3 - ARTIGO 1: ANÁLISE SISTEMÁTICA DO PROCESSO DE COLETA, CARACTERIZAÇÃO, SEPARAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO TÉRMICA, VIA PIRÓLISE DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) NO MUNICÍPIO DE BELÉM/PA

Resumo: O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da temperatura do processo e da concentração de catalisador na pirólise térmica e catalítica da fração orgânica (matéria orgânica e papel) dos resíduos sólidos urbanos (RSU) sobre os rendimentos dos produtos de reação (bio-óleo, biochar, água e gás), bem como sobre o índice de acidez, composição química dos bio-óleos e caracterização do biochar, em escala laboratorial. A coleta dos RSU foi realizada em bairros do município de Belém, Pará, Brasil, selecionados com base em sua proximidade geográfica e características socioeconômicas. Após a coleta, os RSU foram transportados para uma área de segregação, onde foi realizada a análise gravimétrica e as frações separadas em: papel, papelão, Tetra Pak, plástico duro, plástico maleável, metal, vidro, matéria orgânica e inerte. As frações de matéria orgânica e papel foram então submetidas a um pré-tratamento que incluiu britagem, secagem e peneiramento. Os experimentos de pirólise foram conduzidos em modo descontínuo, nas temperaturas de 400, 450 e 475 °C e pressão de 1,0 atmosfera. Para a pirólise catalítica, a temperatura foi mantida em 475 °C, com variação da concentração de Ca(OH)₂ (5,0, 10,0 e 15,0% em massa). O bio-óleo obtido foi caracterizado quanto ao índice de acidez, as funções químicas foram identificadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), e a composição foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). A variação em massa das frações orgânicas dos RSU coletados ficou entre 56,21 e 67,45%, valores compatíveis com a faixa de 56 a 64% de RSU orgânicos em países de renda média

e baixa. Os rendimentos obtidos na pirólise da fração orgânica e papel variaram de 2,63 a 9,41% para bio-óleo, 28,58 a 35,08% para a fase aquosa, 35,29 a 45,75% para o biochar e 16,54 a 26,72% para o gás. O rendimento de bio-óleo aumentou com o aumento da temperatura de pirólise. Na pirólise catalítica, observou-se um ligeiro aumento nos rendimentos de bio-óleo e gás com o uso de Ca(OH)₂, enquanto o rendimento de biochar diminuiu, e a fase aquosa permaneceu estável. A análise de GC-MS dos produtos líquidos revelou a presença de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alcinos, cicloalcanos e aromáticos) e compostos oxigenados (ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, álcoois, fenóis e aldeídos), além de compostos contendo nitrogênio, como amidas e aminas. O índice de acidez do bio-óleo diminuiu com o aumento da temperatura e com o uso de Ca(OH)₂ como catalisador. A concentração de hidrocarbonetos no bio-óleo aumentou com o acréscimo de Ca(OH)₂, devido à desoxigenação catalítica de ácidos graxos, por meio de descarboxilação e descarbonilação, resultando na produção de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

Palavras-chave: RSU; fração orgânica de RSU; processamento térmico; caracterização de biocarvão; bio-óleo: hidrocarbonetos líquidos.

3.1 INTRODUÇÃO

Em uma sociedade global de consumo, a crescente produção de resíduos sólidos urbanos (RSU), como destacado por [169], apresenta um grande desafio para cidades de médio e grande porte. O gerenciamento adequado desses resíduos envolve uma logística complexa, além de considerações sobre segurança, meio ambiente e aspectos energéticos, como discutido por [170]. Este desafio não se restringe apenas a países de alta renda, mas afeta, de maneira significativa, também nações de média e baixa renda, conforme observado por [171;172].

Entre as tecnologias disponíveis para o tratamento e transformação adequadas de RSU, incluindo tratamento biológico, físico-químico e térmico [172;173;174], a pirólise apresenta um grande potencial não só para a transformação termoquímica de frações como biomassa residual [175], polímeros termoplásticos [176], plásticos (rígidos, maleáveis) [177;178], papelão [179;180], papel reciclado [181], papel não reciclado [182] e matéria orgânica [183;184], mas também para RSU de forma geral [172], no qual a literatura apresenta inúmeras pesquisas sobre o assunto [173; 119]. *As vantagens da pirólise em relação a outros processos termoquímicos incluem a produção de combustíveis líquidos que são semelhantes ao carbono, uma fase sólida com propriedades adsorventes, geração de gases não condensáveis com propriedades de combustão, além do processo operar em temperaturas elevadas e pressão ambiente* [164;175;176; 187; 190; 191].

Dentre os catalisadores utilizados na pirólise das frações de RSU (biomassa residual, polímeros termoplásticos, plásticos (rígidos, maleáveis), papelão, papel reciclado, papel não reciclado, matéria orgânica etc.), os mais utilizados são zeólita [164;167;187] , HZSM-5, FCC Y-zeólita ; \ominus -zeólito [177; 190;191] , Al(OH)₃, Ni-Mo e MoO₃ [190;191], ZSM-5 e NH₄ZSM-5 [177], CaO [125; 160], ZnO, Fe₂O₃, Al₂O₃, CuO, calcita calcinada (CaO) [162] e dolomita calcinada (MgO.CaO) [162;167].

O estado da arte, o progresso, os novos direcionamentos e as tendências em pirólise e pirólise catalítica de RSU foram descritos em detalhes nas revisões de [119; 125;94]. Além disso, os estudos/investigações foram focados nos rendimentos dos produtos das reações [172; 179; 180; 184; 185], caracterização do *biochar* [162;172; 182; 184;191], propriedades e composição do bio-óleo [125;164;178;179;184;185], composição da fase gasosa [162; 167; 179; 186; 188; 189; 190; 193], cinética da reação [177; 179; 185; 192], bem como o mecanismo/via de reação [184]. Além disso, a avaliação tecno-econômica e do ciclo de vida da pirólise de RSU também foi investigada nos últimos anos [196; 201].

Alguns autores investigaram a pirólise e a pirólise catalítica de RSU, como pirólise flash [125;162;177;183], bem como por pirólise a vácuo [185], reatores de leito fixo [164;173; 179; 182; 184; 185; 189; 190; 191], e reatores de leito fluidizado [186], e os experimentos foram realizados nas escalas micro [182, 177; 179; 181; 183; 189; 190; 193; 192; 162] e piloto [172; 175].

Outros estudaram processos que operaram em modo batelada [162;172; 177; 179; 185; 164; 189; 190; 193] e modo contínuo [186;188] e apenas um estudo operou utilizando reator de dois estágios [162].

Os produtos obtidos nas investigações das reações de pirólise e pirólise catalítica das frações de RSU foram (biomassa residual, polímeros termoplásticos, plásticos (rígidos e maleáveis), papelão, papel reciclado, papel não reciclado e matéria orgânica) [175; 184] e RSU [167; 191; 193; 160; 162], inclui o bio-óleo, uma fase ácida aquosa, uma fase gasosa e uma fase sólida (*biochar*) [175; 176; 178; 180; 183;189;190; 191; 193; 160; 162].

Os bio-óleos obtidos da pirólise das frações de RSU foram caracterizados físico-quimicamente quanto à densidade e viscosidade cinemática por [175; 176; 185; 187], ponto de fulgor, ponto de fluidez, teor de água, teor de óleo e teor de sólidos [185;187], teor de cinzas, teor de enxofre e teor de nitrogênio [185], número de cetano/octano [187], HHV [185], índice de acidez [167;185], índice de refração [176] e pH [185]. E são compostos por alcanos, alcenos, alcanos e alcenos contendo anéis, ciclo-alcanos, ciclo-alcenos, aromáticos e oxigenados incluindo fenóis, aldeídos, cetonas, açúcares, aminas, amidas, éteres, ésteres e álcoois [175; 178; 179; 184; 185;187; 125].

Além de operar em modo (batelada e contínuo), o tipo de processo de pirólise (flash, lenta e a vácuo), tipo de reatores (leito fixo e leito fluidizado), bem como esquema do processo (reator de dois estágios), outros parâmetros/variáveis do processo que podem afetar os rendimentos e a qualidade do bio-óleo por pirólise e pirólise catalítico das frações de RSU são

temperatura [146;179; 183; 167;185; 188;189; 190; 191;167], catalisador e propriedades físicas do material de alimentação [179; 182; 125].

Apesar de alguns estudos terem focado no efeito da temperatura e da proporção catalisador/RSU no rendimento e na composição química do bio-óleo produzido por pirólise e pirólise catalítica das frações de RSU realizado em micro [182], laboratorial [177; 179; 181; 183; 189; 190; 125; 146; 167], e escalas piloto [172; 175] até o momento, nenhum estudo sistemático investigou o efeito da temperatura e da razão catalisador/RSU/fração, na morfologia do biocarvão e na estrutura cristalina, bem como no rendimento dos produtos da reação , composição química e acidez de bio-óleos obtidos por pirólise e pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de frações RSU em escala de laboratório, utilizando o Ca(OH)_2 como catalisador.

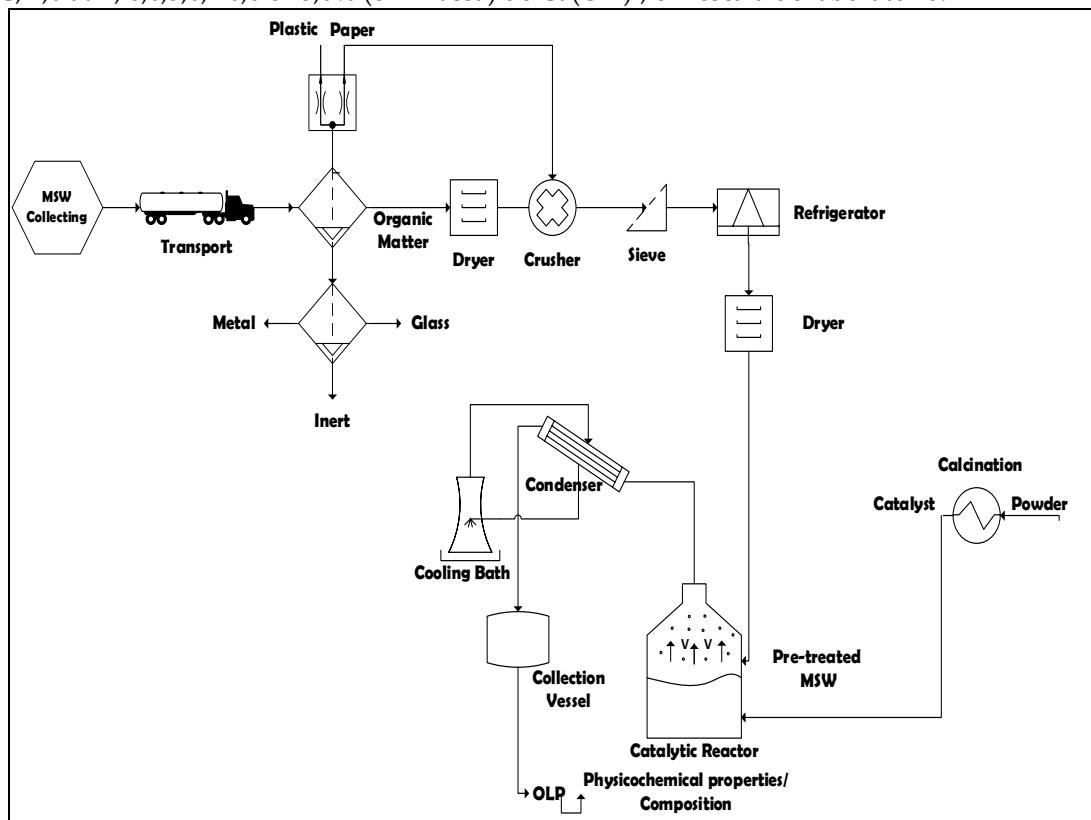
Neste contexto, este trabalho propõe investigar sistematicamente o efeito da temperatura e da razão catalisador/RSU/fração, por pirólise e pirólise catalítica das frações de (matéria orgânica e papel), utilizando o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) como catalisador em escala laboratorial, os rendimentos dos produtos das reações (bio-óleo, biocarvão, H_2O e gás), índice de acidez e composição química de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alcinos, anéis contendo alcanos e aromáticos) e oxigenados (ácidos carboxílicos, álcoois, aminas, amidas, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis, compostos nitrogenados, compostos clorados) presentes nos bio-óleos, bem como na morfologia do biocarvão e na estrutura cristalina.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma do processo ilustrado na Figura 22 resume a estratégia adotada, que descreve a metodologia aplicada como uma sequência lógica de ideias, métodos e procedimentos voltados para o tratamento térmico e disposição sustentável de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) em carvão ativado e bio-óleo, por

meio de pirólise e pirólise catalítica, em escala laboratorial. Inicialmente, os setores de coleta de RSU do município de Belém, Pará, Brasil, foram selecionados com base em dados geográficos e socioeconômicos [203]. Após essa seleção, os RSU foram coletados e transportados para a área de segregação. Em seguida, foi realizada a análise gravimétrica dos resíduos, com a separação das frações em papel, papelão, Tetra Pak, plástico duro, plástico mole, metal, vidro, matéria orgânica e inertes. As frações de matéria orgânica selecionadas foram submetidas ao processo de secagem. O papel selecionado foi triturado juntamente com a matéria orgânica seca. Esse material triturado passou por peneiramento e foi armazenado em *freezer* para posterior uso. Antes do processamento térmico, o material granulado foi seco novamente para garantir a remoção de umidade residual. Os experimentos de transformação térmica foram realizados em escala laboratorial, com o objetivo de avaliar os efeitos da temperatura e do uso de catalisadores sobre a fração composta por matéria orgânica e papel. Foram determinadas a densidade, o índice de acidez e a composição do bio-óleo obtido, além de realizar a caracterização da fase sólida (biochar), visando o potencial de aplicação desse material como carvão ativado.

Figura 22 - Fluxograma de processo da coleta, classificação/segregação e pré-tratamento de RSU e processamento térmico da matéria-prima pré tratado (matéria orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atm, 0,0,5,0, 10,0 e 15,0% (em massa) de Ca(OH)₂, em escala de laboratório.



3.2.1 Projeto Conceitual

O plano de ação desenvolvido para o estudo sistemático da disposição sustentável e do tratamento térmico de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) foi concebido como uma sequência lógica de ideias, conceitos e métodos. Esse plano inclui a escolha de uma rota estatisticamente representativa, baseada em dados socioeconômicos e geográficos, além da simulação de uma massa representativa de RSU coletada ao longo dessa rota. Foi realizada uma amostragem realista e/ou amostra real de RSU, com coleta porta a porta, seguida pelo transporte dos resíduos para um local específico de segregação. Os resíduos foram, então, classificados de acordo com a categoria de materiais: metal, vidro, polímeros, matéria orgânica (carboidratos, lipídios, proteínas e fibras), têxteis, e materiais compostos como Tetra Pak (papel alumínio, camadas plásticas, papelão, tampas

plásticas e bioplásticos), além de resíduos sanitários (lenços de papel, máscaras, fraldas descartáveis, absorventes). A fração orgânica foi submetida a uma caracterização centesimal e, posteriormente, passou por um pré-tratamento que incluiu secagem, Trituração, peneiramento, congelamento e nova secagem. O processamento termoquímico, envolveu pirólise térmica catalítica, os produtos de reação, como bio-óleo e biochar, foram caracterizados para avaliar seu potencial de reutilização e aplicação sustentável.

3.2.2 Seleção das Rotas

A estratégia utilizada para a seleção das rotas de coleta no município de Belém, Pará, Brasil, é descrita de forma resumida a seguir. A empresa Terraplena Ltda. é responsável pela coleta de resíduos sólidos urbanos no município de Belém, totalizando 37 rotas. Para otimizar o processo de amostragem, foi selecionada a rota número 1202, decodificação interna da empresa, que abrange os bairros da Cremação e Guamá. Esses bairros apresentam características socioeconômicas e demográficas distintas, sendo classificados nas Classes D e E, respectivamente, de acordo com os dados do IBGE de 2010, conforme Tabela 5. Além disso, ao somar a renda média per capita familiar das classes D e E em todos os bairros de Belém, obtém-se um percentual de 85,71%. Somando a população de todos os bairros do município, incluindo as classes D e E, chega-se a um percentual populacional de 92,01%, conforme apresentado na Tabela 6. Com base nesses dados, a rota 1202 foi escolhida com o objetivo de representar de forma significativa a análise gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos no município de Belém, Pará, Brasil.

Tabela 5 - Classificação socioeconômica do município de Belém-Pará-Brasil com base no mínimo salário [203].

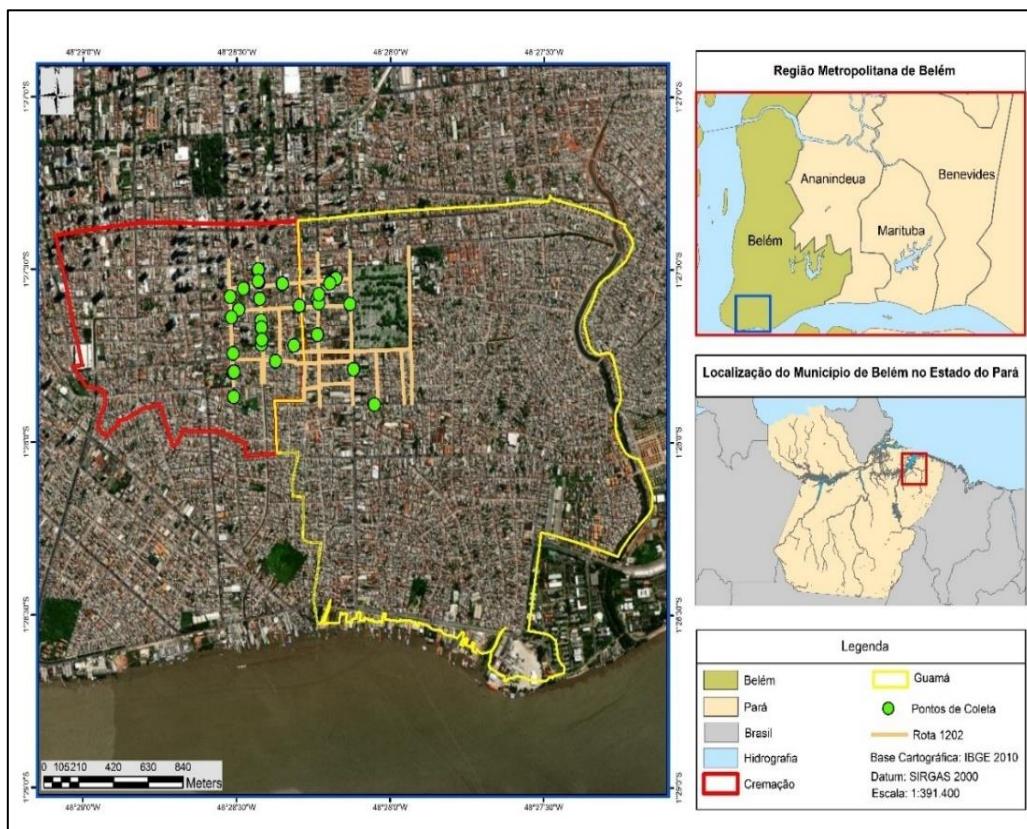
Classificação Socioeconômica	
Classe	Renda familiar (em salários-mínimos)
A	Acima de 20 salários-mínimos
B	de 10 a 20 salários-mínimos
C	de 4 a 10 salários-mínimos
D	de 2 a 4 salários-mínimos
E	até 2 salários-mínimos

Tabela 6 - Classificação socioeconômica, população e renda média familiar em reais (R\$) de todos os bairros do município de Belém-Pará-Brasil [203].

Bairros	Renda nominal média*	População	Classificação Socioeconômica
Aura	R\$ 354,51	1.827	E
Águas Lindas	R\$ 344,47	17.520	E
Curió-Utinga	R\$ 708,53	16.642	E
Guanabara	R\$ 381,58	1.588	E
Castanheira	R\$ 748,87	24.424	E
Souza	R\$ 1.291,02	13.190	D
Marco	R\$ 1.326,37	65.844	D
Canudos	R\$ 821,81	13.804	E
Terra Firme	R\$ 414,65	61.439	E
Guamá	R\$ 525,80	94.610	E
Condor	R\$ 483,06	42.758	E
Jurunas	R\$ 633,08	64.478	E
Fátima	R\$ 656,14	12.385	E
Umarizal	R\$ 1.991,17	30.090	D
São Brás	R\$ 1.971,37	19.936	D
Cremação	R\$ 1.093,94	31.264	D
Batista Campos	R\$ 2.537,63	19.136	C
Nazaré	R\$ 3.036,30	20.504	C
Reduto	R\$ 2.964,30	6.373	C
Campina	R\$ 2.035,60	6.156	D
Cidade Velha	R\$ 1.235,27	12.128	D
População Total:		576.096	

O bairro da Cremação está situado na área central de Belém e faz divisa com os bairros de Nazaré, São Brás e Batista Campos. Com uma população de 31.264 habitantes e uma renda per capita de R\$ 1.093,90, de acordo com o IBGE [203], pertence à classe socioeconômica D. Sua área inclui feiras, comércios, escolas, prédios residenciais e casas. Já o bairro do Guamá é o mais populoso de Belém, com 94.610 habitantes, e apresenta uma renda média per capita de R\$ 525,80, classificando-se na classe socioeconômica E. O Guamá é uma área diversificada, com setores comerciais, feiras, além de escolas e áreas residenciais. Os pontos de coleta de resíduos sólidos urbanos (RSU) nesses bairros, indicados como círculos verdes na Figura 23, foram detalhados com suas respectivas coordenadas espaciais (Longitude-X, Latitude-Y) no quadro 1. No total, foram selecionados 27 pontos de coleta de forma aleatória, com o intuito de diversificar a amostragem de RSU em cada bairro, seguindo a metodologia descrita por [204].

Figura 23 -Os pontos de coleta (círculos verdes) de resíduos sólidos domiciliares municipais (RSMS) nos bairros da Cremação e Guamá, na cidade de Belém, Pará, Brasil, foram estabelecidos nos dias 18/10/2021, 20/10/2021, 27/10/2021 e 29/10/2021.



Quadro 1 - As coordenadas espaciais (Longitude-X, Latitude-Y) de cada um dos pontos de coleta (círculos verdes) de resíduos sólidos urbanos (RSU) nos bairros da Cremação e Guamá, na cidade de Belém, Pará, Brasil, foram registradas nas seguintes datas: 18/10/2021, 20/10/2021, 27/10/2021 e 29/10/2021.

Data	Pontos Coletados	Coordenadas (UTM)	
		X	Y
18/10/2021	1	780950.42	9837973.32
	2	781119.90	9838278.16
	3	781009.64	9838551.67
	4	781568.34	9838605.03
	5	781463.30	9838472.94
20/10/2021	6	781103.21	9838585.31
	7	781117.53	9838342.88
	8	780928.98	9838507.28
	9	781010.98	9838551.89
	10	781242.17	9838575.64
	11	781244.84	9838577.52

	12	781098.10	9838591.18
27/10/2021	13	780980.57	9838439.40
	14	780946.68	9838204.78
	15	781116.87	9838252.38
	16	781099.50	9838652.80
29/10/2021	17	781455.46	9838305.47
	18	781800.80	9837931.59
	19	781453.34	9838493.90
	20	781560.25	9838606.52
	21	781652.42	9838468.44
	22	781673.83	9838119.49
	23	780947.53	9838102.46
	24	781115.51	9838380.92
	26	781107.30	9838497.16
	27	781096.49	9838642.49

3.2.3 Simulação da massa da amostra

Com o objetivo de calcular o volume de amostras necessário para a determinação da composição gravimétrica da massa total dos resíduos coletados, foi utilizado o software STATIDISK 13.0, que é uma ferramenta comumente utilizada para análises estatísticas, incluindo cálculos de tamanho de amostra em experimentos. Foram considerados como parâmetros fundamentais para a simulação a capacidade do caminhão coletores que é essencial para compreender a variabilidade e as características da população. Um volume de 15m³ foi considerado como o tamanho da população para cada rota, assim como o nível de significância de 5% foi adotado nos testes estatísticos e o nível de confiança de 95% foi escolhido, indicando a confiança desejada nos resultados. Por fim a margem de erro foi definida em 10%. Com base nos parâmetros adotados, a simulação resultou em uma massa de amostra aproximada de 100 kg [205]. A massa de amostra calculada é a quantidade representativa necessária para realizar uma análise precisa e confiável da composição gravimétrica dos resíduos. A escolha do nível de significância, nível de confiança e margem de erro reflete a preocupação com a validade estatística dos resultados [205].

3.2.4 Amostragem, segregação e transporte de RSU

Para preservar as características originais do RSU, ou seja, o material antes da mistura e compactação, que não só provoca perda de massa por desidratação, mas também resulta em uma rápida degradação da matéria orgânica e na produção de lixiviado com altas concentrações de contaminantes, a coleta das amostras foi realizada porta a porta. As coletas de resíduos sólidos urbanos (RSU) na rota 1202 ocorreram nos dias 18, 20, 27 e 29 de outubro de 2021. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos com capacidade para 200 kg e transportadas em um veículo apropriado para evitar a compactação do material. Após o transporte, os sacos plásticos de RSU foram dispostos sobre uma superfície impermeabilizada dentro do Laboratório Experimental de Lodos e Compostagem da UFPA, conforme ilustrado na Figura 24. Em seguida, os RSU foram segregados e classificados manualmente, sendo pesados em uma balança digital modelo (Welmy, São Paulo, Brasil, Modelo: W200/50).

Figura 24 - Resíduos sólidos urbanos sobre superfície impermeabilizada no Laboratório Experimental de Lodo e Compostagem da UFPA



3.2.5 Materiais

A matéria orgânica, composta por uma mistura de carboidratos, lipídios, proteínas e fibras, foi selecionada a partir dos resíduos sólidos urbanos (RSU) e submetida a um pré-tratamento que incluiu secagem, Trituração e peneiramento.

Em seguida, o material foi acondicionado em freezer para prevenir a degradação físico-química e microbiológica.

3.2.6 Pré-Tratamento de Matéria Orgânica e Papel

A matéria orgânica, uma mistura de carboidratos, lipídios, proteínas e fibras, selecionada da análise gravimétrica dos resíduos sólidos domiciliares urbanos, com um teor de umidade (60%), devido ao seu descarte inadequado, uma vez que, as amostras apresentavam-se mal acondicionadas e expostas ao ambiente, foi submetida ao pré-tratamento (secagem, Trituração, peneiramento) e acondicionada em freezer para evitar degradação físico-química e microbiológica. O processo de secagem foi realizado em estufa térmica com recirculação de ar e controle analógico de temperatura Modelo De Leo Ltda, a 105°C por um período de 24 horas. Para determinar o teor de umidade das amostras, de toda massa coletada (100kg) foram separados 30 kg de matéria orgânica (úmida) e submetidos ao processo de secagem. O cálculo do teor de umidade foi determinado conforme a Equação 2.

$$U (\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad \text{Equação (2).}$$

Onde:

U = umidade relativa;

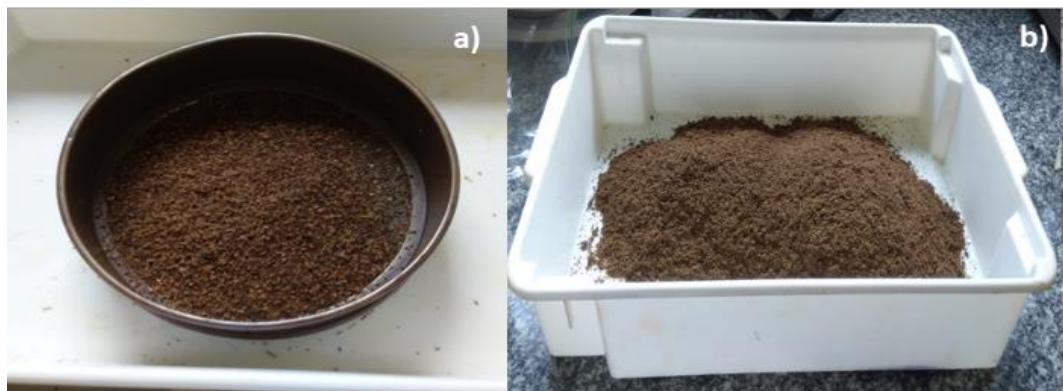
Mf = massa final;

Mi = massa inicial.

Após o processo de secagem térmica, foi realizada a Trituração de 10 kg de matéria orgânica seca e 1 kg de papel seco, com o auxílio de um moinho de facas modelo TRAPP TRF 600, no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Química USIMAT /UFPA. No processo foi utilizado uma peneira de diâmetro de abertura de 0,8 mm e para os demais foi utilizado uma peneira de 5 mm, e após a Trituração o material foi pesado em uma balança modelo WELMY CLASSE 3 W200/S max 200 kg min 1,0 kg. O peneiramento dos RSU triturado foi

realizado por meio um sistema de peneiras PRODUTEST Telastem peneiras para análises LTDA, utilizando as peneiras de abertura Mesh #14, #28, #35, #48, sendo realizado no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Química USIMAT /UFPA. Em seguida o material pré-tratado (matéria orgânica e papel) foi acondicionada em um freezer a uma temperatura de 0°C e foi utilizada como matéria-prima (Figura 25) para o processamento térmico (pirólise).

Figura 25 - Matéria orgânica pré-tratada e o papel foram utilizados como matéria-prima para o processamento térmico em escala laboratorial. A matéria orgânica, após o processo de britagem e peneiramento, foi retida na peneira de malha 12 (a), enquanto a mistura da matéria orgânica, após a peneiração nas malhas 4, 6, 12 e 14, é apresentada na imagem (b).



3.2.7 Caracterização Centesimal e Físico-Química de Matéria Orgânica e Papel

A matéria orgânica seca, triturada e peneirada foi submetida à caracterização centesimal para determinar os teores de lipídios, proteínas, umidade e cinzas, utilizando os métodos oficiais AOCS 963.15, AOCS 991.20, AOCS 935.29 e ASTM D 3174-04 [8,46]. Além disso, o pH e a condutividade elétrica foram medidas conforme as normas ASTM D1293-18 e ASTM D 1125-14 [47].

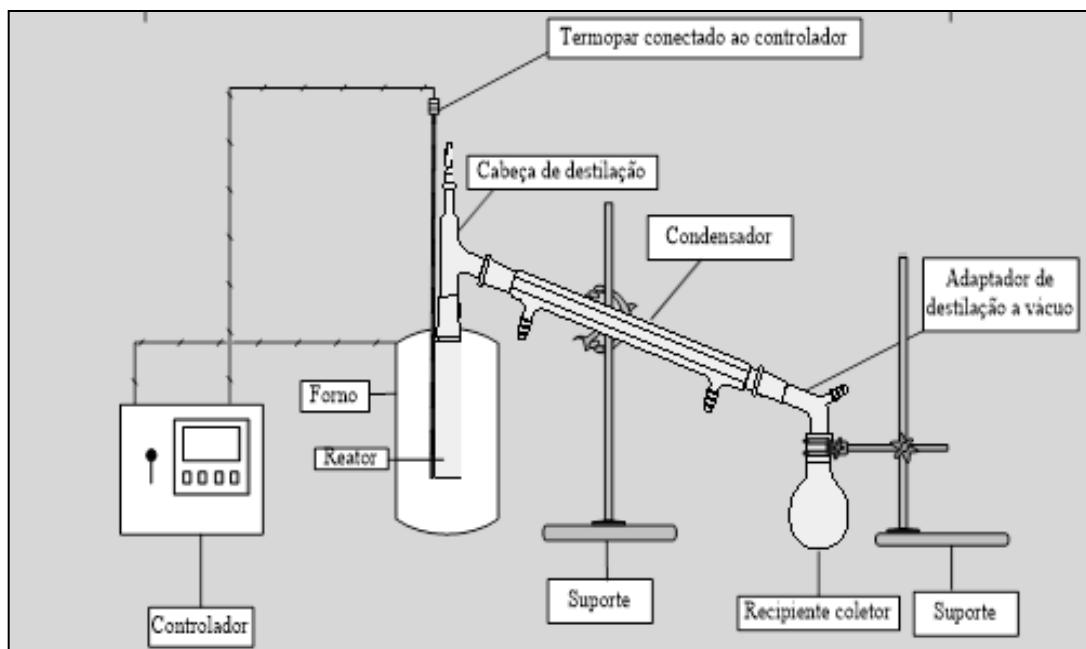
3.2.8 Mistura da matéria prima com Ca(OH)₂

O catalisador utilizado nos experimentos de pirólise foi o hidróxido de cálcio Ca(OH)₂, que passou por tratamento térmico de secagem em estufa de circulação de ar, a ± 105 °C, por 24 horas. No desenvolvimento do trabalho na unidade de bancada foram preparadas amostras da matéria prima (matéria orgânica e papel) que foram misturados de forma manual com Ca(OH)₂ nos percentuais de 5%, 10% e 15% (massa/massa), visando comparar e avaliar a variação do rendimento dos experimentos em escala de bancada nestas percentagens.

3.2.9 Aparato e Procedimento Experimental

Todos os experimentos de Pirólise em escala de bancada foram realizados no Laboratório de Processos Químicos, Seção 05 (Engenharia Química), do Instituto Militar de Engenharia, no Rio de Janeiro. O aparato experimental utilizado nas reações é ilustrado na Figura 26 , é constituído dos seguintes itens: Reator catalítico construído de vidro boro-silicato de geometria cilíndrica com 3,5 mm de diâmetro e 25,0 cm de comprimento, perfazendo um volume de 200 ml; Forno de aquecimento com resistências cerâmicas em geometria cilíndrica com potência de 800 W com controlador de temperatura (THERMA, Modelo: TH90DP202-000) e termopar tipo K (Ecil, Modelo: QK.2); Condensador construído de vidro boro-silicato tipo unha; Recipiente de coleta em vidro boro-silicato de 250 ml (elermeyer); Cilíndrico de nitrogênio com válvula reguladora de pressão em dois estágios (CEMPER, Modelo: CS-54 um medidor de fluxo de gás (N₂) (Omel, Modelo: 189- 162) calibrado para ar (1 atm, 21°C), faixa de vazão de 0-200 ml/m.

Figura 26 - Esquema do reator de vidro borossilicato em escala laboratorial



Os experimentos térmicos foram realizados, em modo semicontínuo, para as temperaturas até 400, 450 e 475 °C a 1,0 atm, e térmico-catalítico com 5, 10 e 15% de Ca(OH)₂ na temperatura de 475°C, a fim de se avaliar a influência dessa diferença de temperatura final de processo no rendimento dos produtos obtidos e nas características físico-químicas do produto líquido obtido (bio-óleo). A Tabela 7 apresenta as condições experimentais dos experimentos de Pirólise.

Tabela 7 - Experimentos na Unidade em Escala de Laboratório

Nº	Matéria-prima	Tipo de pirólise/ Temperatura (°C)	Tempo de Processo até Tfinal (min)	Catalisador (%)
1	F.O e papel	Térmico/400	30	-
2	F.O e papel	Térmico/450	30	-
3	F.O e papel	Térmico/475	30	-
4	F.O e papel	catalítico/475	30	5 % de Ca (OH) ₂
5	F.O e papel	catalítico/475	30	10 % de Ca (OH) ₂
6	F.O e papel	catalítico/475	30	15 % de Ca (OH) ₂

Legenda*:F. O: fração orgânica

As massas de material utilizadas para cada experimento foram inicialmente pesadas em uma balança semi-analítica (Marte, Brazil, Model: AL500) (Mars, AL500), sendo essa quantidade, em torno de 50 g. Em seguida foram depositadas no reator de vidro borosilicato de 200 mL. Com isso, o reator foi inserido no forno cilíndrico encamisado, e com o auxílio do sistema de controle (Controlador de temperatura) programou-se o tempo reacional, a taxa de aquecimento e a temperatura final de processo (set-point), a partir da Equação 3, ou seja, para cada temperatura pré-definida obtém-se tempos de processos distintos. Diante dos parâmetros estabelecidos, programou-se o tempo de 10 minutos para manter-se constante cada temperatura final de operação. O aparato experimental foi montado com a conexão do condensador de resfriamento no reator, onde o fluido refrigerante encontrava-se a 20 °C. Deste modo, a temperatura ambiente (25 °C), iniciou-se o processo de Pirólise lenta a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para o monitoramento e coleta dos parâmetros operacionais de processo como: elevação de temperatura (rampa de aquecimento); tempo e temperatura de formação dos produtos.

$$t = \frac{T_{operação} - T_{ambiente}}{TA} \quad (3)$$

Onde:

t = Tempo reacional (min);

$T_{operação}$ = Temperatura final de operação (°C);

$T_{ambiente}$ = Temperatura ambiente (°C); e

TA = Taxa de aquecimento (°C/min).

Após os tempos totais de processo de cada experimento, os produtos líquidos (bio-óleo e fase aquosa) recolhidos no erlemeyer de vidro borosilicato (125 ml) e os produtos sólidos (biocarvão) foram pesados para a obtenção dos rendimentos dos processos. Os rendimentos dos gases não condensáveis foram

obtidos pelas diferenças de massa entre as quantidades de produtos obtidos (fase líquida e fase sólida) e a carga de matéria-prima utilizada, desconsiderando perdas em massa dos processos. O produto líquido da reação foi submetido ao processo de decantação simples para a separação do sistema (fase aquosa / bio-óleo) para o cálculo de rendimento das fases. Os rendimentos dos produtos obtidos foram determinados pelas Equações 4, 5 e 6.

$$\text{Rendimento do PLO (\%)} = \frac{M_{plo}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{Rendimento do Coque (\%)} = \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{Rendimento d Gás (\%)} = \left(1 - \frac{M_{plo}}{M_{mp}} - \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \right) \times 100\% \quad (6)$$

Onde:

M_{plo} - Massa do Produto Líquido Orgânico (total e fases formadas);

M_{mp} - Massa da fração orgânica e papel (ou massa da matéria orgânica e papel e catalisador);

M_{coque} - Massa de coque com ou sem o catalisador

3.2.10 Composição físico-química do bio-óleo e da fase aquosa

O bio-óleo e a fase aquosa foram caracterizados quanto à acidez de acordo com o método AOCS Cd 3d-63.

3.2.11 Análise Composicional do bio-óleo e da fase aquosa

A composição química do bio-óleo e da fase aquosa foi determinada por GC-MS e o equipamento e procedimento foram descritos detalhadamente por [175]. As concentrações foram expressas em área, pois nenhum padrão interno foi injetado para comparação nas áreas de pico. Além disso, foi realizada uma análise qualitativa do bio-óleo por FT-IR [150;107;108].

3.2.12 Caracterização do Biochar - Análise MEV/EDS

A caracterização morfológica do bio-carvão foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio (Tescan GmbH, Brno, República Tcheca, Modelo: Vega 3). As amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro utilizando um Sputter Coater (Leica Biosystems, Nußloch, Alemanha, Modelo: Balzers SCD 050). A análise elementar e o mapeamento foram realizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), com instrumentos da Oxford (Abingdon, Reino Unido, Modelo: Aztec 4.3).

3.2.13 Análise DRX

A caracterização cristalina do biocarvão foi realizada por difração de raios X utilizando um difusor. fractômetro (Rigaku, Japão, Modelo: MiniFlex600) do Laboratório de Caracterização Estrutural (FEMAT/UNIFESSPA) e as especificações do equipamento descritas a seguir: gerador (potência máxima: 600 W; tensão no tubo: 40 kV; corrente no tubo: 15 mA ; tubo de raios X: Cu), óptica (divergência fixa, espalhamento e fenda de recepção; filtro; folha K β ; monocromador: grafite; fenda de Soller: 5,0°), goniômetro (modelo: vertical, raio: 150 mm, faixa de varredura: - 3 Å, 145° (2θ); velocidade de varredura: 0,01 a 100°/min (2θ precisão: ± 0,02°) e detector (fita de silicone de alta velocidade).

3.2.14 Método e Análise estatística

Na análise estatística dos dados gravimétricos das quatro amostras coletadas, foram aplicados o método de análise de variância (ANOVA) e o teste Tukey por meio do software Minitab. As populações analisadas são as diferentes frações de materiais de RSU da análise gravimétrica e as respostas são as porcentagens de cada material de fração de RSU em relação à massa total da amostra. A ANOVA investigou a hipótese de que as médias populacionais podem ser consideradas iguais e o teste de Tukey mostrou como as diferentes

frações de materiais de RSU são agrupadas de acordo com suas porcentagens de massa.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Análise Estatística dos Dados da Gravimetria dos Resíduos Sólidos Urbanos

A Tabela 8 apresenta os resultados das análises gravimétricas de RSU dos bairros (Cremação e Guamá) no período de 18/10/2021 a 29/10/2021. Ao analisar os dados, observa-se a heterogeneidade dos RSU e, consequentemente, a diferença na porcentagem das diferentes frações nos diferentes dias de coleta. Quanto à variação do % (percentual) em massa de cada fração RSU, a matéria orgânica foi maior em comparação com as outras frações, pois compõe mais da metade de todas as outras frações de RSU para todas as amostras, e a sua porcentagem em massa variou entre 54,44 e 76,40%.

Ao comparar os resultados ilustrados na Tabela 8 para a fração orgânica do RSU, com dados semelhantes relatados na literatura [221;222;223;143;212;225] (Tabela 9) observa-se que a variação do (%) percentual em massa para a fração orgânica dos resíduos sólidos domiciliares municipais está de acordo com os relatados na literatura.

Além disso, a variação do (%) percentual em massa para a fração orgânica dos resíduos sólidos domiciliares urbanos, entre 56,21 e 67,45% (em massa), situa-se entre o intervalo de 56% (em massa) e 64% (em massa) de RSU para os países de média e baixa renda [227], que é o caso dos estratos de renda da população dos bairros da Cremação e Guamá na cidade de Belém-Pará-Brasil.

Tabela 8 - Massa Total (Kg), Percentual em massa (%): Média ± Desvio-Padrão das Variáveis, dos RSU, coletados por campanha, Rota 1202- Cremação e Guamá

Rota:	1202		1202		1202		1202			
Data:	18/10/2021	Horário	20/10/2021	Horário	27/10/2021	Horári o	29/10/2021	Horári o		
Massa de RSU	102.00	07:30	106.50	07:30	107.25	07:30	113.50	07:30		
Classificação de RSU	Massa (kg)	(%)	Massa (kg)	(%)	Massa (kg)	(%)	Massa (kg)	(%)		
Média								Desvio Padrão (%)		
Papel	1.00	0.98	2.70	2.54	4.70	4.40	3.70	3.27	2.80	±1.24
Papelão	2.05	2.01	2.60	2.45	3.60	3.37	2.90	2.56	2.60	±0.49
Tetra Pak	1.10	1.08	1.10	1.04	2.05	1.92	0.30	0.26	1.08	±0.59
Plástico rígido	4.75	4.66	10.25	9.65	2.40	2.25	7.95	6.76	5.83	±2.72
Plástico Maleável	9.65	9.47	4.30	4.05	5.90	5.53	11.15	9.85	7.23	±2.49
Metal	4.80	4.71	1.75	1.65	5.50	5.16	1.60	1.41	3.23	±1.71
Matéria Orgânica	55.50	54.44	69.95	65.84	62.40	58.50	76.40	68.52	61.83	±5.62
Vidro	9.80	9.61	1.60	1.51	1.90	1.78	0.35	0.33	3.31	±3.68
Inerte	13.30	13.05	12.00	11.29	18.20	17.06	8.80	7.77	12.29	±3.35
Total	101.95	100.00	106.25	100.00	106.65	100.0	113.15	100.00		

Tabela 9 - Análise gravimétrica de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) relatados na literatura

	[221]	[222]	[223]		[143]		[212]		[225]		
RSU	RSU	(%)	RSU	(%)	RSU	(%)	RSU	(%)	RSU	(%)	
Matéria orgânica	38.79	Matéria orgânica	50.60	Matéria orgânica	68.67	Papel	5.45	Matéria orgânica	55.86	Metal	2.90
Inertes	10.80	Plástico	17.40	Plástico	11.45	Plástico	8.80	Madeira	2.94	Aço	2.30
Plástico	14.77	Papel	12.00	Vidro	1.41	Borracha	11.35	Papel	8.52	Alumínio	0.60
Papel	11.12	Papel cartão	6.60	Papel/ Papel cartão	6.43	Tecido	5.45	Tecido	3.16	Papel/ Papel cartão/ Tetrapak	13.10
Tecido	8.94	Tecido	1.93	Metal	2.71	Madeira	25.29	Plástico	11.15	Plástico maleável	8.90
Vidro/Metal/Areia	15.58	Madeira	2.00	Tecido	1.50	Matéria orgânica	39.71	Borracha	0.84	Plástico duro	4.60
-	Couro	0.13	Outros	7.83	Metal	0.10	Metal/ Vidro/ Areia	18.36	Vidro	2.40	
-	Vidro	2.90	-	-	Areia	3.85	-	-	Matéria Orgânica	51.40	
-	Metal	2.71	-	-	-	-	-	-	Outros	16.70	
-	Outros	3.73	-	-	-	-	-	-	-	-	
Total	100.00	Total	100.00	100.00	100.00	100.0	100.00	100.0	100.0	100.00	

Na Tabela 10 é apresentado o resultado da ANOVA aplicada aos dados percentuais dos tipos de materiais da composição gravimétrica em relação à massa total da amostra.

Tabela 10 – Resultados referentes a ANOVA

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor -F	Valor-P	F crítico
Fator	8	11926.3	97.54%	11926.3	1490.79	134.08	0.000	2.305
Erro	27	300.2	2.46%	300.2	11.12			
Total	35	12226.5	100.00%					

O Valor F (134,08) foi superior ao valor de F Crítico (2.305), significando que a hipótese nula, de que todas as médias populacionais das amostras são iguais, foi rejeitada. Dessa forma, os materiais apresentam considerável variação das médias de seus valores percentuais.

Além disso, como na análise foi utilizado 95% de grau de confiança, o fato do Valor-P ser inferior a 0,05 demonstra que o tipo de material é significativo, ou seja, influência nos valores percentuais desses materiais em relação à massa total das amostras.

Na figura 27 os gráficos ilustram que os resíduos se comportam semelhante a uma curva normal em forma de sino e na Figura 28 os valores dos resíduos recaem ao longo de uma linha aproximadamente reta, o que contribui com a afirmação de que os resíduos são normalmente distribuídos. Além disso, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi de 97,54%, indicando que os valores percentuais em relação à massa total da amostra são fortemente explicados pela variável “tipo de material”.

Figura 27 – Histograma dos RSU

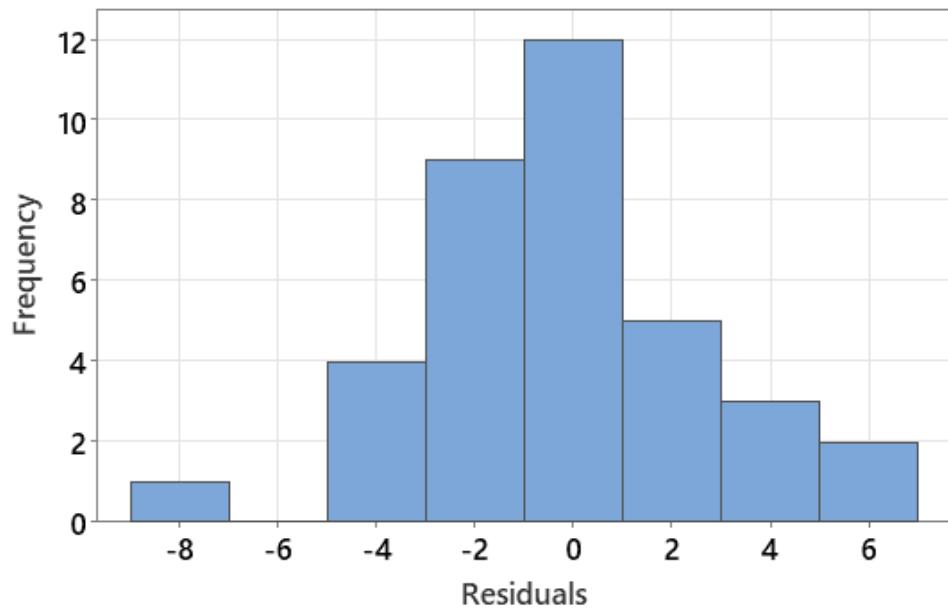
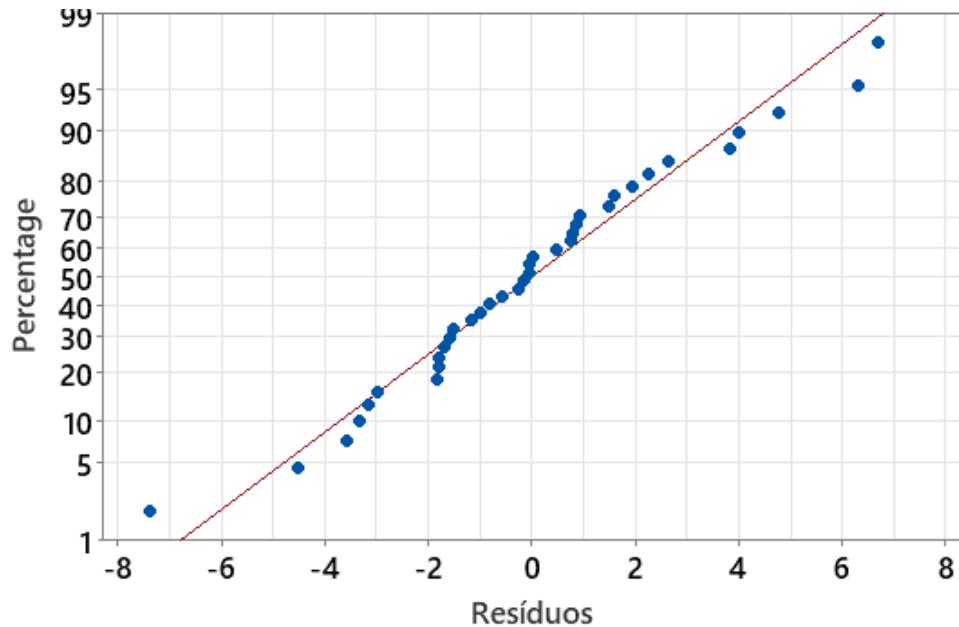


Figura 28 – Probabilidade normal



No quadro 2 é apresentado o resultado do teste de Tukey, demonstrando que as médias dos valores percentuais dos tipos de materiais não são iguais, agrupando-as em diferentes conjuntos.

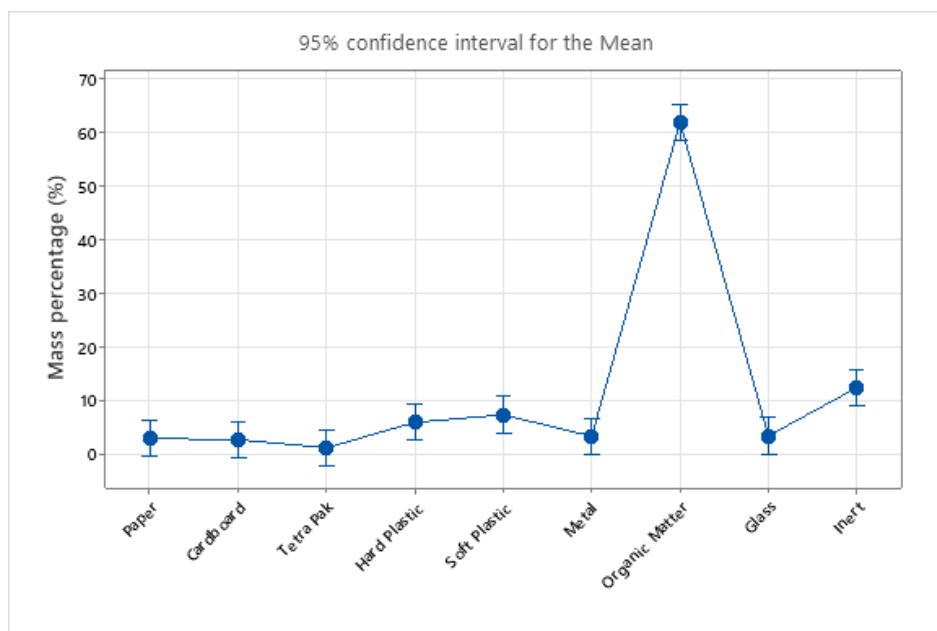
Quadro 2 - Informações de Agrupamento Usando Método de Tukey e 95% de Confiança

Fator	N	Média	Agrupamento		
Matéria Orgânica	4	61.83	A		
Inerte	4	12.29		B	C
Plástico maleável	4	7.22		B	C
Plástico duro	4	5.83		B	C
Vidro	4	3.31			C
Metal	4	3.23			C
Papel	4	2.80			C
Papelão	4	2.60			C
Tetrapak	4	1.08			C

O teste de Tukey gerou 3 diferentes grupos, sendo o Grupo A composto apenas pelos materiais orgânicos, que tiveram o maior valor médio percentual (61,83%), seguido pelo Grupo B, composto por materiais inertes (12,29%), plásticos leves (7,22%) e plásticos pesados (5,83%). Já o Grupo C é composto pelos materiais de menor representatividade percentual em relação à massa total das amostras (plásticos leves, plásticos pesados, vidro, metal, papel, papelão e tetra pak), que variou de 1,08% a 7,22%. Vale observar que os plásticos leves e pesados fizeram parte dos Grupos B e C em razão de estarem na intersecção da abrangência dos dois grupos.

Na Figura 29 é ilustrada a variação dos valores percentuais dos diferentes materiais em um intervalo de confiança de 95%.

Figura 29 - Intervalo de variação dos valores percentuais dos materiais em relação à massa da amostra



3.3.2 Caracterização centesimal do RSU (fração orgânica e papel)

A fração seca, triturada e peneirada de RSU (fração orgânica e papel) foi submetida à caracterização centesimal para lipídios, proteínas, umidade, cinzas, pH e condutividade elétrica de acordo com os métodos oficiais AOCS 963.15, AOCS 991.20, AOCS 935.29, ASTM D 3174-04, ASTM D1293-18 e ASTM D 1125-14 [175; 206], e os resultados descritos na Tabela 11 comparados com dados semelhantes relatados na literatura os mesmos mostraram que o teor de cinzas e umidade está próximo dos dados semelhantes para análise aproximada de RSU relatados por [182; 212].

Tabela 11 - Caracterização centesimal da fração seca de RSU (fração orgânica e papel).

Caracterização centesimal	(%)	[182]	[212]
Lipídios	10.41	-	-
Proteínas	11.33	-	-
Umidade	28.74	22.48	-
Cinzas	6.73	7.36	9.91
Matéria Volátil	-	-	-
Carbono Fixo	-	-	-
Caracterização Físico-química			
pH, 27.0 °C (-)	5.77	-	-
Condutividade Elétrica, 27.2 °C (S/m)	15.31	-	-

3.3.3 Condições de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (Influência da temperatura no processo de pirólise)

Os parâmetros de processo, balanços de massa e rendimentos dos produtos da reação (líquidos, sólidos, H₂O e gás) por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atmosfera, em escala de laboratório, está ilustrado na Tabela 12 e na Figura 30.

Tabela 12 - Parâmetros de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (líquidos, sólidos, H₂O e gás) por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atmosfera, em escala de laboratório.

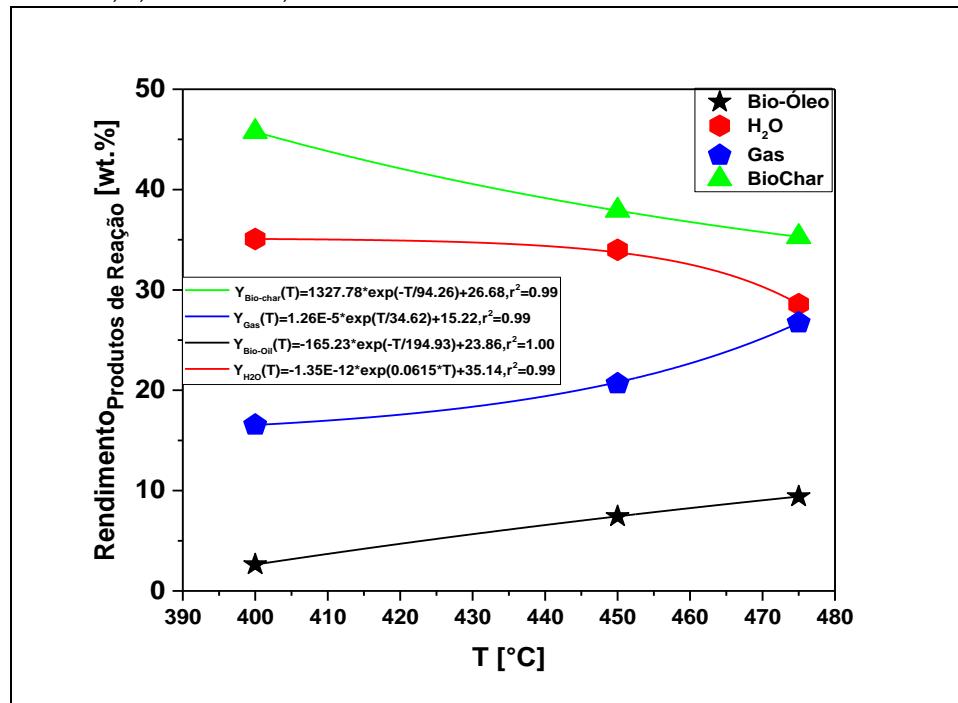
Parâmetro de Processo	Temperatura		
	400 °C	450 °C	475 °C
Massa de (F.O. e Papel) (g)	50.14	50.29	50.49
Tempo de Pirólise (min)	70	100	70
Temperatura inicial de Pirólise (°C)	397	348	318
Massa do sólido (kg)	22.94	19.07	17.82
Massa do líquido (Bio-óleo) (kg)	1.32	3.74	4.75
Massa de H ₂ O (kg)	17.59	17.10	14.43
Massa de Gás (kg)	8.29	10.09	13.49
Rendimento do Bio-óleo (%)	2.63	7.43	9.41
Rendimento da H ₂ O (%)	35.08	34.00	28.58
Rendimento do Biochar (%)	45.75	37.92	35.29
Rendimento do Gás (%)	16.54	20.65	26.72

De acordo com os resultados obtidos, foi possível constatar que o maior rendimento entre os experimentos térmicos realizados foi para a formação de *biochar*, (47,75%) a 400 °C, havendo consequentemente uma diminuição no rendimento do bio-óleo que obteve valor de (2,63%). Enquanto para a formação do bio-óleo o maior rendimento entre os experimentos foi de (9,41%) a temperatura de 475°C. Além disso, houve formação significativa para a fase aquosa e gasosa de (35,08% e 26,72%), para as temperaturas de 400°C e 475°C, respectivamente.

O rendimento do bio-óleo aumenta com a temperatura de pirólise, pois existe mais energia disponível para promover a fragmentação de fortes ligações químicas orgânicas, visto que a temperatura tem um grande efeito na distribuição dos produtos da reação. E o seu comportamento está de acordo com estudos semelhantes relatados na literatura para pirólise de RSU. E os mesmos descrevem que o rendimento do bio-óleo aumenta com a temperatura entre 350 e 600 °C, diminuindo após 600 °C, enquanto o do *biochar* diminui. Além disso, o rendimento do gás aumenta de maneira contínua [162;175; 179; 180; 188; 189; 190; 191].

Song *et. al.* [189], relataram para a pirólise de RSU que o rendimento do *biochar* aumenta entre 400 e 600 °C, atingindo uma temperatura máxima a 600 °C, diminuindo após 600 °C, enquanto o *biochar* diminui com o aumento da temperatura, e o rendimento do gás aumenta de forma contínua, de acordo com os rendimentos dos produtos da reação em função da temperatura plotados na Figura 30.

Figura 30 - Efeito da temperatura de pirólise nos rendimentos dos produtos da reação (bio-óleo, fase aquosa, biochar e gás) por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atmosfera, em escala de laboratório.



3.3.4 Influência do catalisador para a fração de RSU

A Tabela 13 destaca os parâmetros do processo, balanços de massa e rendimentos dos produtos da reação (líquidos, sólidos, H₂O e gás) por pirólise catalítica da fração RSU (fração orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 5,0%, 10,0% e 15,0% (em massa) de Ca(OH)₂ como catalisador, em escala de laboratório.

Tabela 13 - Parâmetros do processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (líquidos, sólidos, H₂O e gás) por pirólise catalítica da fração RSU (fração orgânica e papel) a 475°C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0 % (em massa) Ca(OH)₂, em escala de laboratório.

Parâmetros do Processo	475 (°C)			
	0.0 (%)	5.0 (%)	10.0 (%)	15.0 (%)
Massa de (F.O. e Papel) (g)	50.49	40.0	40.0	40.0
Tempo de Craqueamento (min)	70	75	70	70
Temperatura inicial de craqueamento (°C)	318	220	206	268
Massa do sólido (kg)	17.82	14.11	13.56	12.16
Massa do líquido (Bio-óleo) (kg)	4.75	2.21	2.27	3.16
Massa da H ₂ O (kg)	14.43	14.15	13.72	13.73
Massa do gás (kg)	13.49	9.53	10.45	10.95
Rendimento do Bio-óleo (%)	9.41	5.52	5.67	7.90
Rendimento da H ₂ O (%)	28.58	35.37	34.30	34.32
Rendimento do Biochar (%)	35.29	35.27	33.90	30.40
Rendimento do Gás (%)	26.72	23.82	26.12	27.37

Os experimentos de pirólise catalítica mostraram rendimentos de bio-óleo entre 5,52 e 7,90% (em massa), rendimentos de fase aquosa entre 34,30 e 35,37% (em massa), rendimentos de fase sólida entre 30,40 e 35,27% (em massa) e rendimentos de gás entre 23,82 e 27,37% (em massa).

Os rendimentos do bio-óleo e gás aumentaram com o teor de Ca(OH)₂, enquanto o de biochar diminuiu, e a fase H₂O permaneceu constante, sendo de acordo com os rendimentos dos produtos da reação em função do teor de Ca(OH)₂ plotados na Figura 31.

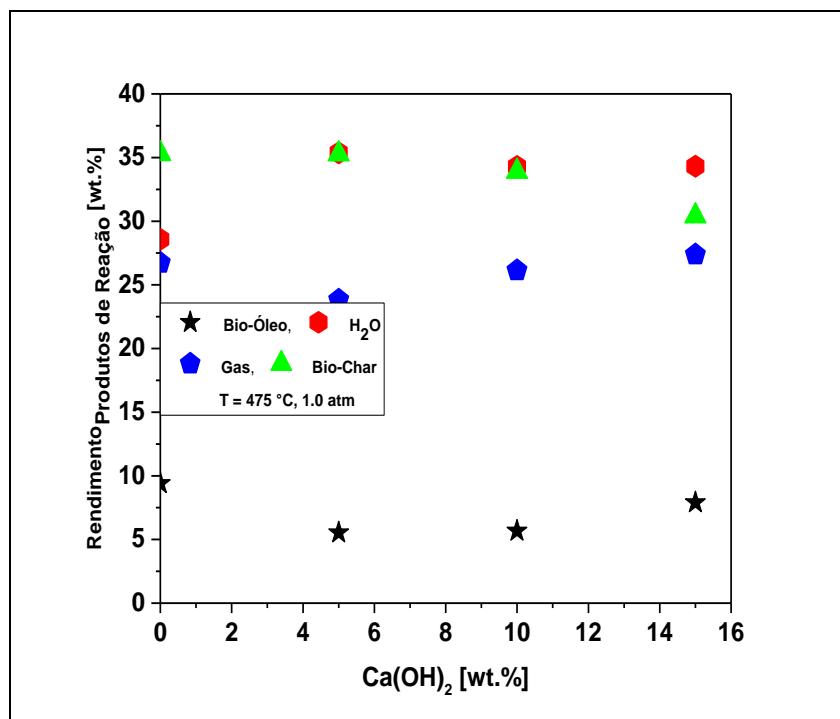
Com relação à influência do teor do catalisador Ca(OH)₂ a 475°C, os resultados mostraram que sua adição ao processo diminuiu o rendimento do bio-óleo, ao mesmo tempo em que as suas concentrações aumentaram o

rendimento do bio-óleo que teve uma variação entre 2,21% (em massa) e 3,16% (em massa).

Os resultados obtidos estão de acordo com Song *et. al.* (2018), que estudaram a pirólise catalítica de RSU com CaO como catalisador, relatando que aumentando o teor de CaO entre 0,0 e 7,0% (em massa), os rendimentos da fase aquosa (H_2O) e do biochar permanecem constantes, enquanto o do gás aumenta sucessivamente, e o rendimento do bio-óleo diminui.

De acordo com [216], o óxido de cálcio (CaO) é transformado em calcita ($CaCO_3$) devido à descarboxilação de compostos de vapor de pirólise RSU contendo grupos carboxila, como ácidos carboxílicos, por CaO [216]. Nesse contexto, espera-se que os bio-óleos formados pela pirólise catalítica de RSU utilizando CaO como catalisador não apenas sejam enriquecidos em hidrocarbonetos, mas também contenham menor acidez, pois o $CaCO_3$ é um álcali mais forte em comparação com o CaO.

Figura 31 - Efeito da razão $Ca(OH)_2$ -para RSU no rendimento das fases bio-óleo, bio-char, aquosa e gasosa por pirólise térmica catalítica da fração RSU (matéria orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0% (em massa) $Ca(OH)_2$, em escala de laboratório.



3.3.5 Índice de Acidez do bio-óleo

A Tabela 14 mostra o efeito da temperatura na acidez do bio-óleo por pirólise da fração RSU (matéria orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório. Os resultados mostraram que a acidez do bio-óleo diminui com o aumento da temperatura do processo, enquanto a da fase aquosa aumenta.

Tabela 14 - Efeito da temperatura no índice de acidez de bio-óleos e fase aquosa por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.

Propriedades Físico-químicas	Temperatura		
Índice de Acidez	400 °C	450 °C	475 °C
I.A.Bio-óleo [mg KOH/g]	113.15	97.78	71.24
I.A.Fase aquosa [mg KOH/g]	45.55	53.88	67.05

A acidez do bio-óleo obtido a 475 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório é semelhante à do bio-óleo ($70,25 \pm 1,0$ mg KOH/g) obtido pela

pirólise de caroços de açaí (*Euterpe oleraceae*, Mart) a 450 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.

Conforme descrito, temperaturas mais altas promovem a formação da calcita (CaCO_3), um álcali forte, por carbonatação de óxido de cálcio (CaO) com CO_2 em altas temperaturas (Da Silva et al., 2019), bem como por descarboxilação de compostos de vapor de pirólise RSU contendo grupos carboxílicos, como ácidos carboxílicos, por CaO [216] e a descarboxilação de ácidos carboxílicos produz bio-óleos com menor acidez. A Tabela 15 mostra o efeito do teor de Ca(OH)_2 na acidez do bio-óleo por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, com 5,0, 10,0 e 15,0% (em massa) Ca(OH)_2 , em escala de laboratório.

Tabela 15 - Efeito do teor de Ca(OH)_2 no índice de acidez de bio-óleos e na fase aquosa por pirólise catalítica da fração RSU (fração orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0% (em massa). Ca(OH)_2 , em escala de laboratório.

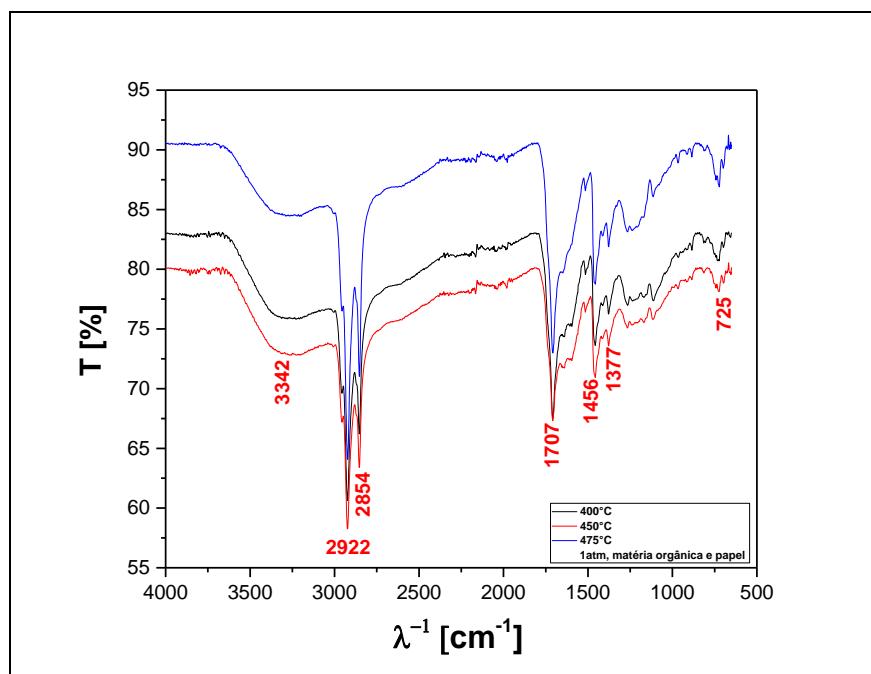
Propriedades Físico-químicas	475 °C		
	Ca(OH)_2		
Índice de Acidez	5.0% (wt.)	10.0% (wt.)	15.0% (wt.)
I.A _{Bio-óleo} [mg KOH/g]	36.26	34.43	37.52
I.A _{Fase aquosa} [mg KOH/g]	43.56	43.42	43.42

A adição de Ca(OH)_2 ao processo causou uma diminuição drástica na acidez do bio-óleo, pois a calcita é um álcali forte. No entanto, ao aumentar o teor de Ca(OH)_2 , a acidez tanto do bio-óleo quanto da fase aquosa permaneceram quase constantes, ou seja, o teor de Ca(OH)_2 tem pouco ou quase nenhum efeito sobre a acidez do bio-óleo, isto se deve provavelmente ao mecanismo de reação de descarboxilação [227]. Se o mecanismo de reação produzir H^+ como intermediário, um aumento na proporção da fração Ca(OH)_2 para RSU, ou seja, um aumento na concentração de álcalis tem um efeito limitado [227].

3.3.6 FT-IR no Bio-óleo

Na Figura 32 são apresentados os espectros FT-IR dos PLOs fase oleosa, dos experimentos obtidos nos experimentos pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.

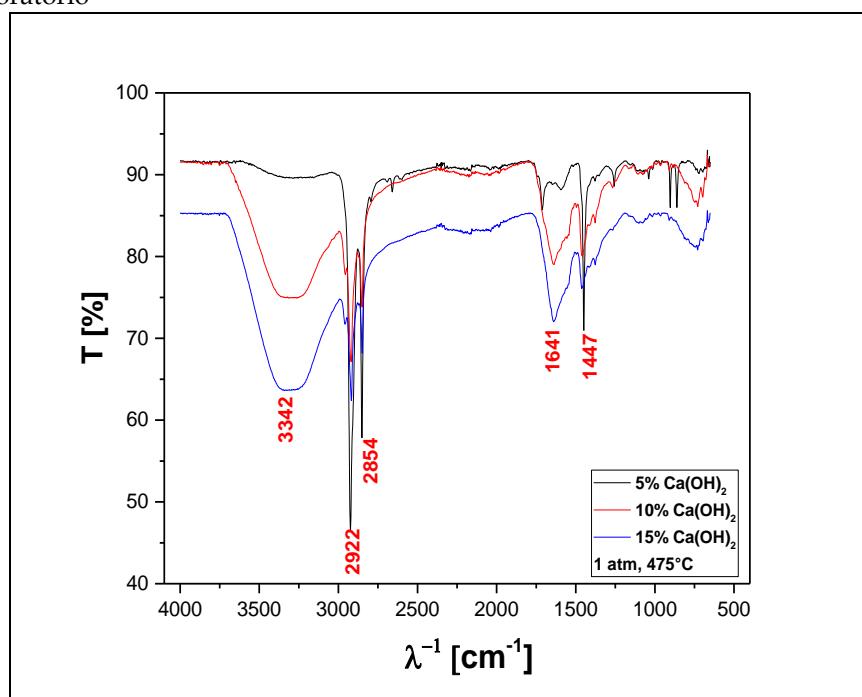
Figura 32 - FT-IR de bio-óleo obtido por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atmosfera, em escala de laboratório.



Observa-se uma ampla banda de vibração entre 3600–3200 cm⁻¹, característica da deformação angular O–H, associada à presença de H₂O. As bandas próximas a 2922 e 2854 cm⁻¹ referem-se às deformações axiais alifáticas das ligações C–H dos grupos metíleno (CH₂) e metil (CH₃). O pico de 1707 cm⁻¹ indica a presença de carbonilas de compostos oxigenados. A banda de 1456 cm⁻¹ pode ser atribuída a trechos de ligação CH₂ e a banda de 1377 cm⁻¹ é atribuída a trechos de CH₃ (metil). O pico da deformação angular assimétrica fora do plano da ligação C–H do grupo metíleno é observado em 725 cm⁻¹.

Para os experimentos de pirólise catalítica da fração RSU (fração orgânica e papel) a 475°C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0% (massa) utilizando Ca(OH)₂, em escala de laboratório, a análise qualitativa por FT-IR das funções químicas presentes nos bio-óleos identificou uma ampla banda de vibração entre 3600–3200 cm⁻¹, característica da deformação angular O–H, associada à presença de H₂O, conforme ilustrado na Figura 33.

Figura 33 - FT-IR de bio-óleo obtido por pirólise catalítica da fração RSU (matéria orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0% (massa) Ca(OH)₂, em escala de laboratório



As bandas próximas a 2922 e 2854 cm⁻¹ referem-se às deformações axiais alifáticas das ligações C–H dos grupos metíleno (CH₂) e metil (CH₃). Também pode ser observado, um trecho que ocorre em 1660-1600 cm⁻¹, a conjugação move o trecho C = C para frequências mais baixas e aumenta a intensidade. A banda de 1447 cm⁻¹ pode ser atribuída ao alongamento das ligações CH₂. O FT-IR é característico tanto de hidrocarbonetos alifáticos quanto de oxigenados, associado à presença de um grupo carboxila,

característico de ácidos carboxílicos, sendo conforme análise semelhante de bio-óleos por FT-IR relatado por outros autores [108; 209; 228].

3.3.7 Análise Composicional do Bio-óleo

A Tabela 20 e a Figura 34 mostram o efeito da temperatura no teor de hidrocarbonetos e oxigenados em bio-óleo obtido por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atmosfera, em escala de laboratório.

As funções químicas (alcanos, alcenos, alcinos, aromáticos, ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois, fenóis, aminas, amidas, aldeídos, nitrogenados e cetonas), soma das áreas dos picos, números CAS (*cas number*) e tempos de retenção de todas as moléculas identificadas alimentados em bio-óleo por GC-MS, são ilustrados nas Tabelas Suplementares em anexo.

As Figuras 35 e 36 e o quadro 3 mostram o efeito da proporção da fração Ca(OH)₂-para-RSU no teor de hidrocarbonetos e oxigenados no bio-óleo obtido por pirólise catalítica da fração (fração orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0% (massa) utilizando Ca(OH)₂, em escala de laboratório.

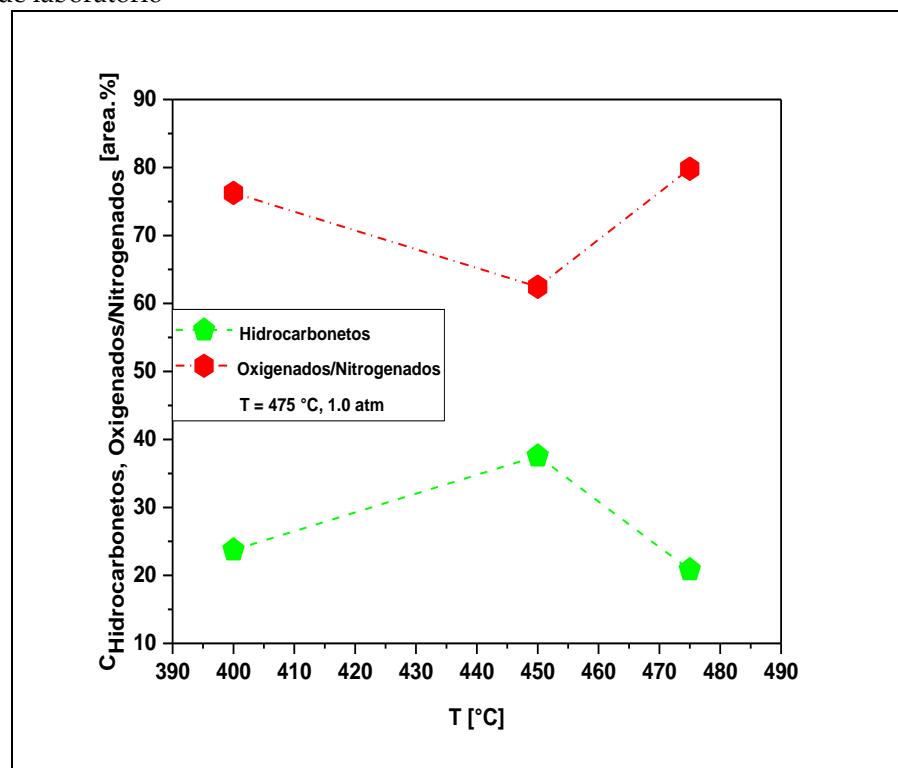
Quadro 3 - Efeito da temperatura na composição química, expressa em hidrocarbonetos e oxigenados/nitrogenados, de bio-óleos obtidos por pirólise da fração RSU (matéria orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório

Temperatura [°C]	Concentração [%area.]	
	Hidrocarbonetos	Oxigenados/Nitrogenados
400	23.74	76.26
450	37.54	62.50
475	20.81	79.81

No experimento a 450° C os hidrocarbonetos aparecem com uma concentração máxima e está consonante com a acidez dos bio-óleos ilustrados no quadro 3, onde o mesmo obtido por pirólise catalítica da fração RSU (fração orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 10,0% (em massa) Ca(OH)₂ apresenta valor baixo para acidez.

As funções químicas (alcanos, alcenos, alcinos, aromáticos, ésteres, ácidos carboxílicos, fenóis, aldeídos, álcoois, aminas, amidas, nitrogenados e cetonas), soma das áreas dos picos, números CAS (*cas number*) e tempos de retenção de todas as moléculas identificadas em bio-óleo por GC-MS, são ilustrados nas Tabelas Suplementares no anexo I.

Figura 34- Efeito da temperatura na composição química, expressa em hidrocarbonetos e oxigenados/nitrogenados, de bio-óleos obtidos por pirólise da fração RSU (fração orgânica e papel) a 400, 450 e 475 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório

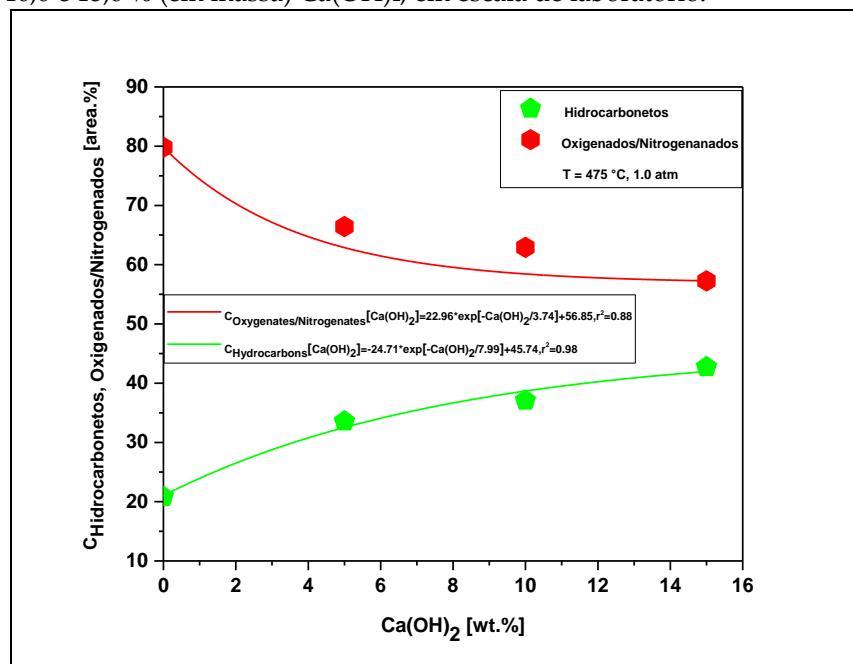


A concentração de hidrocarbonetos no bio-óleo aumenta de forma exponencial com o aumento da proporção de fração $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para RSU devido à desoxigenação catalítica de moléculas de ácidos graxos, por meio de descarboxilação/descarbonilação, produzindo alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos, conforme relatado na literatura [211], enquanto a dos oxigenados diminui exponencialmente.

As composições dos bio-óleos estão descritas nos anexos I e estão de acordo com as mencionadas na literatura para bio-óleos obtidos por pirólise de RSU [175; 178; 179; 184; 185]. A ocorrência de compostos contendo nitrogênio deve-se provavelmente à presença de nitrogênio em RSU determinada por análise elementar conforme relatado por [186], e por [219].

Com relação à influência do teor de catalisador na composição química, a Figura 35 ilustra que o aumento do teor de catalisador causa uma diminuição na concentração de oxigenados e um aumento na concentração de hidrocarbonetos.

Figura 35 - Efeito da razão $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{RSU}$ sobre o teor de oxigenados e hidrocarbonetos em bio-óleo obtido por pirólise catalítica da fração RSU (fração orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 5,0, 10,0 e 15,0 % (em massa) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em escala de laboratório.

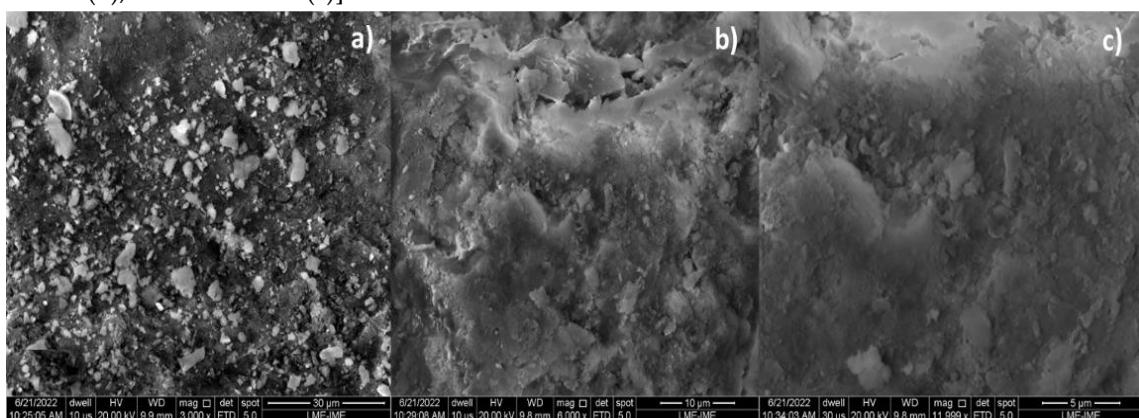


3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microscopias eletrônicas de varredura não metalizadas do biocarvão obtido pelo processo de pirólise catalítica de (matéria orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 5,0% (massa) de Ca(OH)₂ representado na Figura 36 (a), mostram uma superfície carbonizada (cor preta) com a presença de grânulos (cor branca) que possuem diferentes tamanhos espalhados pela superfície. A superfície carbonizada (preta) ocorre devido à transformação termoquímica da fração (orgânica e papel) de RSU, enquanto a superfície de cor branca é devido ao hidróxido de cálcio Ca(OH)₂ que foi adicionado ao processo e utilizado como catalisador.

Os grânulos (cor branca) de diferentes tamanhos espalhados sobre a superfície são semelhantes às imagens do MEV de CaCO₃ (calcita) relatadas por [213], assim como as imagens do MEV de Ca(OH)₂ obtidas por [214], e imagens do *biochar* obtidas por pirólise de RSU relatadas por [215].

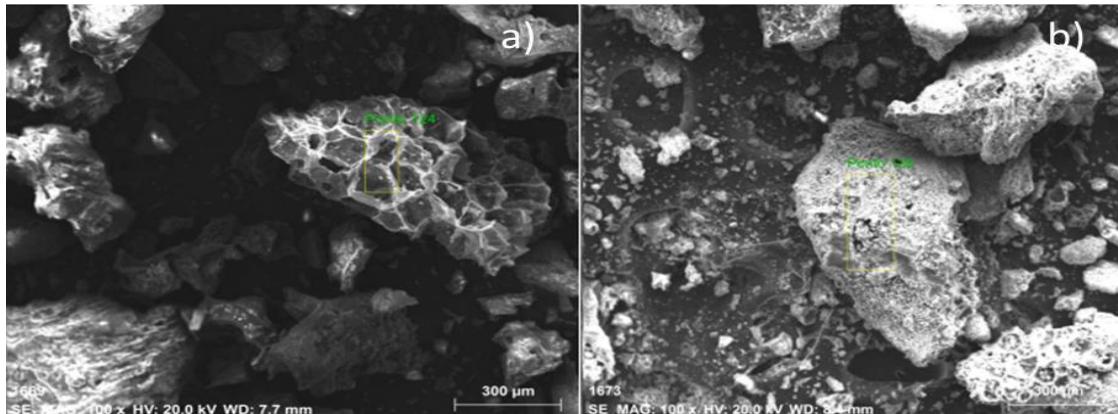
Figura 36- Imagens do MEV de biocarvão obtido por pirólise catalítica da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 5,0% (massa) de Ca(OH)₂ [MAG: 5999 x (a); MAG: 3000 x (b); MAG: 11999 x (c)].



As microscopias metalizadas, do biocarvão obtido por pirólise da fração (orgânica e papel) de RSU a 450 °C, 1,0 atmosfera, e por pirólise

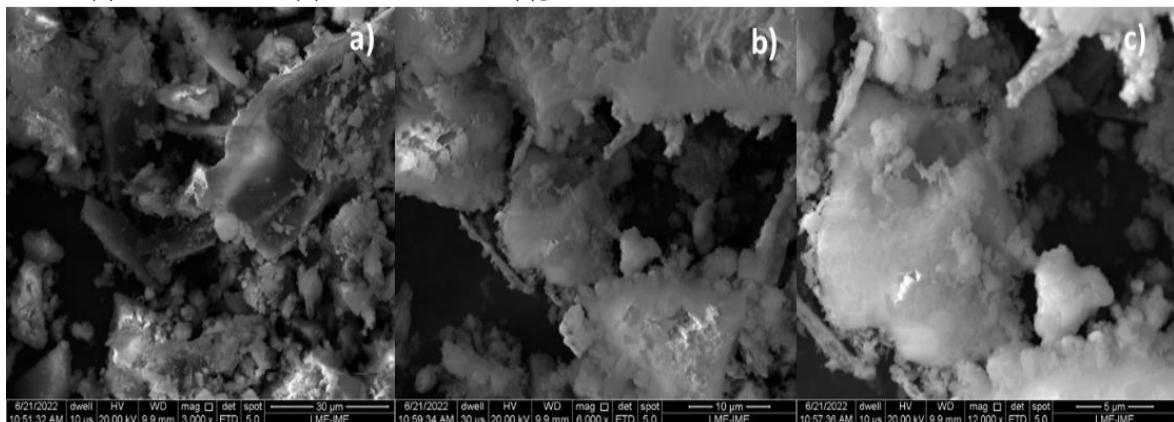
catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475°C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (massa) de Ca(OH)₂, em escala de laboratório, está ilustrado nas Figuras 37 e 38.

Figura 37 - Imagens do MEV de biocarvão obtido por pirólise térmica da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 450 °C, 1,0 atmosfera (a), e pirólise catalítica da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (massa) de Ca(OH)₂(b) [MAG: 100 x (a); MAG: 100 x (b)].



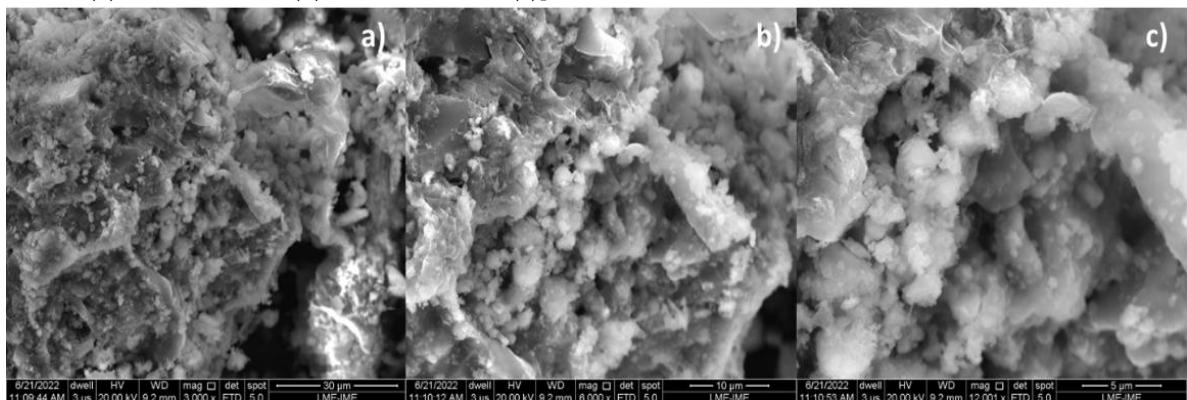
Ao aumentar o teor de Ca(OH)₂ para 10 e 15% (em massa), observa-se que os grânulos (cor branca) de diferentes tamanhos se espalham sobre a superfície, cobrindo a superfície carbonizada, conforme mostrado nas Figuras 38 (a) e 39 (a). Pode-se concluir que quanto maior o teor de Ca(OH)₂ utilizado no processo de craqueamento-catalítico de (matéria orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atmosfera, maior é a superfície da superfície carbonizada (cor preta) coberta pelos grânulos (cor branca).

Figura 38- Imagens do MEV de biocarvão obtido por pirólise catalítica da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (massa) de Ca(OH)₂ [MAG: 3000 x (a); MAG: 6000 x (b); MAG: 12000 x (c)].



Na Figura 39 (a), a imagem revela uma formação de estrutura porosa semelhante a uma colmeia de abelhas, provando que a pirólise alterou drasticamente a estrutura morfológica da fração (fração orgânica e papel) do RSU. Além disso, não foi observado o aparecimento de grânulos. No entanto, as imagens do MEV do biocarvão por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475°C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (massa) de Ca(OH)₂, mostra a formação de cavidades sobre a estrutura carbonizada do biocarvão, bem como o aparecimento de grânulos (brancos) na estrutura carbonizada do biocarvão. Isso se deve provavelmente a adição de Ca(OH)₂ ao processo.

Figura 39- Imagens do MEV de biocarvão obtido por pirólise catalítica da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 15,0% (massa) de Ca(OH)₂ [MAG: 3000 x (a); MAG: 6000 x (b); MAG: 12000 x (c)].



3.3.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Os resultados da análise elementar realizada por espectroscopia de energia dispersiva em um ponto para os biochars obtidos por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 450 °C, 1,0 atmosfera e por pirólise catalítica de (fração orgânica e papel) da fração de RSU a 475°C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (massa) de Ca(OH)₂ como catalisador, em escala laboratorial, são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 - Porcentagens em massa e massa atômica de biocarvões obtidos por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450 °C, 1,0 atmosfera e por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (massa) de Ca(OH)₂ como catalisador, em escala laboratorial.

Elementos químicos	Catalisador					
	Biochar, Pirólise a 450 °C		Biochar, pirólise catalítico 10% (massa) de Ca(OH) ₂			
	Massa [%]	Massa Atômica [%]	DP*	Massa [%]	Massa Atômica [%]	DP*
C	58.32	77.36	3.00	42.76	60.07	3.83
Ca	12.16	4.84	0.18	21.95	9.24	0.50
Cl	10.24	4.60	0.17	6.07	2.89	0.18
K	8.87	3.62	0.14	3.12	1.35	0.10
O	8.61	8.57	0.62	23.08	24.35	2.30
Na	0.71	0.50	0.05	2.42	1.77	0.14

Fe	0.41	0.12	0.04	--	---	---
Mg	0.33	0.22	0.03	0.01	0.00	0.03
S	0.19	0.10	0.03	0.08	0.04	0.03
Si	0.09	0.05	0.03	0.01	0.01	0.03
Al	0.06	0.03	0.03	0.10	0.06	0.03
P	---	---	---	0.40	0.22	0.04

*Desvio Padrão

O teor de carbono presente no biocarvão obtido por pirólise catalítico da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (em massa) de Ca(OH)₂ como catalisador diminuiu, enquanto houve um aumento no teor de oxigênio e cálcio. Isso se deve provavelmente à reação dos óxidos metálicos presentes na referida amostra, formando CaCO₃ (calcita) como proposto por [216], para a degradação térmica do PET, uma fração do RSU, na presença de Ca(OH)₂.

A CaCO₃ (calcita) presente em forma de grânulos de diferentes tamanhos são espalhadas sobre a superfície carbonizada do biocarvão durante o processo de pirólise catalítico da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475°C, 1,0 atmosfera, diminuindo a área de reação específica, e assim dificultando a carbonização da fração (matéria orgânica e papel) de RSU. A diminuição do teor de carbono na fase sólida (resíduo carbonáceo) pela pirólise do PET na presença de Ca(OH)₂ também foi observada/relatada por [216].

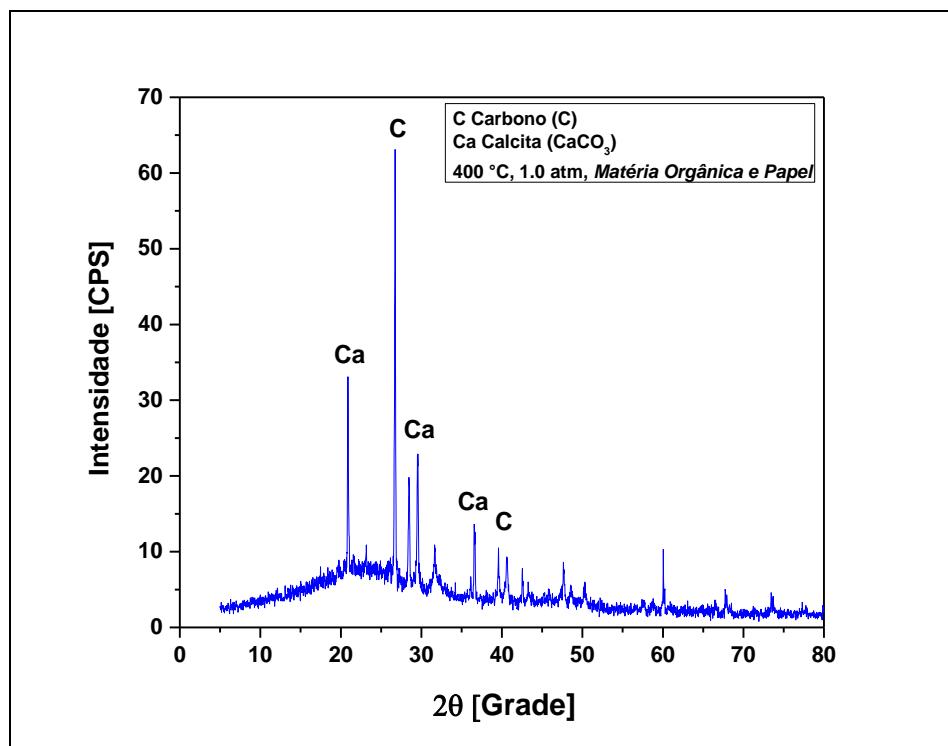
O teor de oxigênio aumentou devido à formação de CaCO₃ (calcita) pela descarboxilação do vapor de pirólise ocasionado pelo CaO (óxido de cálcio), um produto intermediário da reação obtido pela hidrólise do Ca(OH)₂ [216]. Por fim, o teor de cálcio aumentou com a adição de 10,0% (em massa) de Ca(OH)₂ como catalisador.

3.3.10 Difrataometria de Raios -x (DRX)

A análise de DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (matéria orgânica + papel) de RSU a 400 °C, 1,0 atmosfera é ilustrada na Figura 40. Por meio da análise pode-se identificar a presença de três picos associados à fase cristalina CaCO₃ (Calcita), um de alta intensidade na posição 2θ: 29,5 (100%), outro de média intensidade na posição 2θ: 20,8 (50%), e um terço de baixa intensidade na posição 2θ: 36,6 (16,2%).

E está consonante com a posição 2θ: 29,4 (100%), característica da fase romboédrica de CaCO₃ encontrado por [212]. De acordo com o referido autor, a fração orgânica dos resíduos sólidos domiciliares municipais contém 4,6 ± 0,6% (em massa) de cálcio (Ca) em sua composição centesimal. O cálcio reage com o oxigênio para formar óxido de cálcio (2Ca + O₂ → 2CaO). Durante a reação de pirólise da fração orgânica + papel dos resíduos sólidos domiciliares urbanos (RSU), o dióxido de carbono (CO₂) é o principal produto gasoso formado na reação [190].

Figura 40 - DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 400°C.



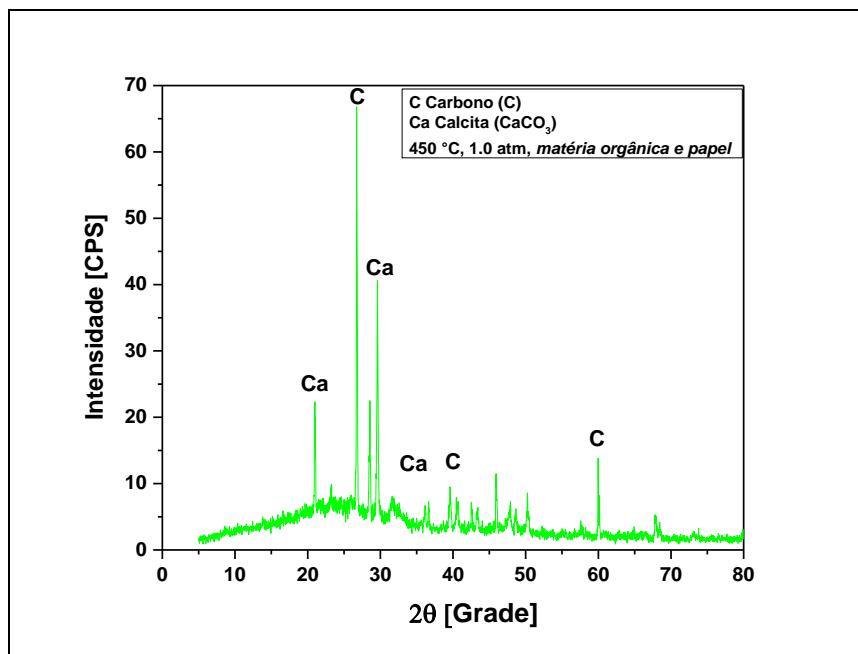
De acordo com [216], a calcita (CaCO_3) é formada pela descarboxilação de compostos produzidos pelo vapor de pirólise RSU contendo grupos carboxila, como ácidos carboxílicos, por CaO. Foram identificados dois picos e associados ao grafite da fase cristalina, o primeiro de alta intensidade observado na posição 2θ : 26,7 (100%), e o segundo de baixa intensidade identificado na posição 2θ : 42,5 (6,7%).

A análise DRX do bio-char obtido pela pirólise da fração (matéria orgânica e papel) do RSU a 450 °C, 1,0 atmosfera, ilustrado na Figura 41, também identificou a presença de duas fases cristalinas, CaCO_3 (Calcita) e grafite (C). A análise mostrou a presença de três picos associados à fase cristalina CaCO_3 (Calcita), um de alta intensidade na posição 2θ : 29,5 (100%), outro de média intensidade na posição 2θ : 20,8 (50,7%) e um terço de baixa intensidade na posição 2θ : 36,6 (16%).

Três picos foram associados ao carbono grafite da fase cristalina (C), um pico de alta intensidade observado na posição 2θ : 26,7 (100%) e dois picos

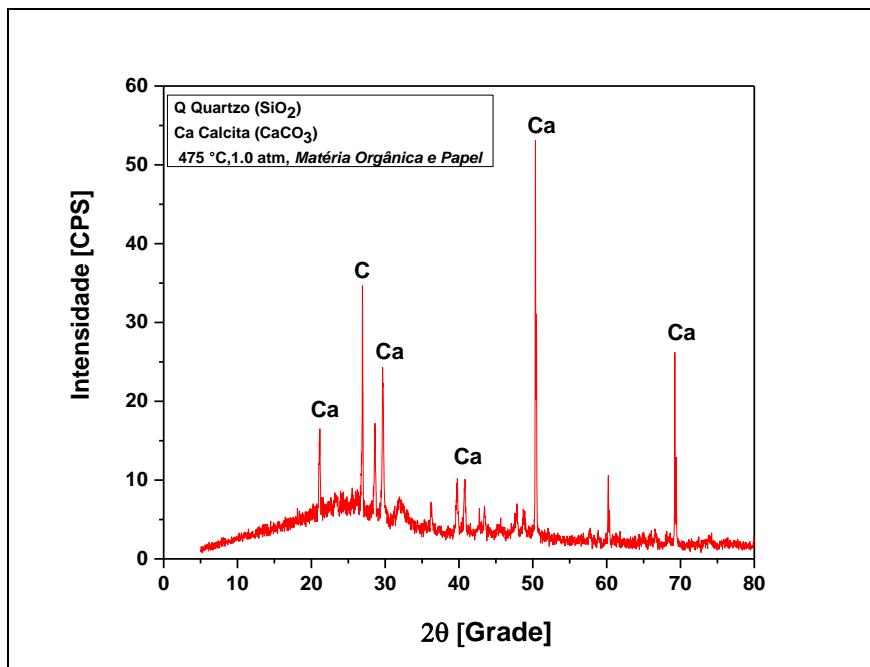
de baixa intensidade identificados nas posições 2θ : 42,5 (6,7%) e 2θ : 60,0 (15%).

Figura 41 - DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 450°C.



A análise DRX do biochar obtido por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) do RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, mostrado na Figura 42, identificou a presença de duas fases cristalinas, CaCO_3 (Calcita) e grafite (C). O DRX mostra a presença de quatro picos associados à fase cristalina CaCO_3 (Calcita), um de alta intensidade na posição 2θ : 50,3 (100%), um de média intensidade na posição 2θ : 69,2 (48,9%) e dois de baixa intensidade nas posições 2θ : 21,1 (22,2%) e 2θ : 29,6 (38,1%). Um pico de alta intensidade está associado ao grafite da fase cristalina, observado na posição 2θ : 26,6 (100%).

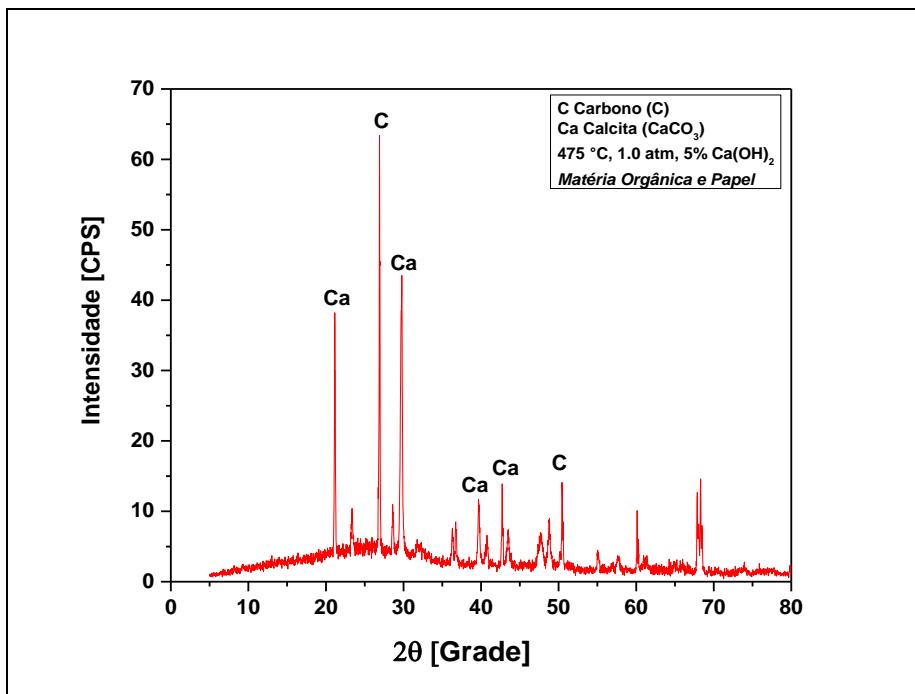
Figura 42 - DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475°C.



A análise de DRX do biochar obtido por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) do RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 5% (massa) de Ca(OH)₂, mostrado na Figura 43, identificou a presença de duas fases cristalinas, CaCO₃ (Calcita) e grafite (C). Três picos estão associados à fase cristalina CaCO₃ (Calcita), um de alta intensidade na posição 2θ: 29,7 (100%) e dois de baixa intensidade nas posições 2θ: 20,8 (50,7%) e um terceiro de baixa intensidade na posição 2θ: 39,8 (13,3%) e 2θ: 42,7 (19,4%).

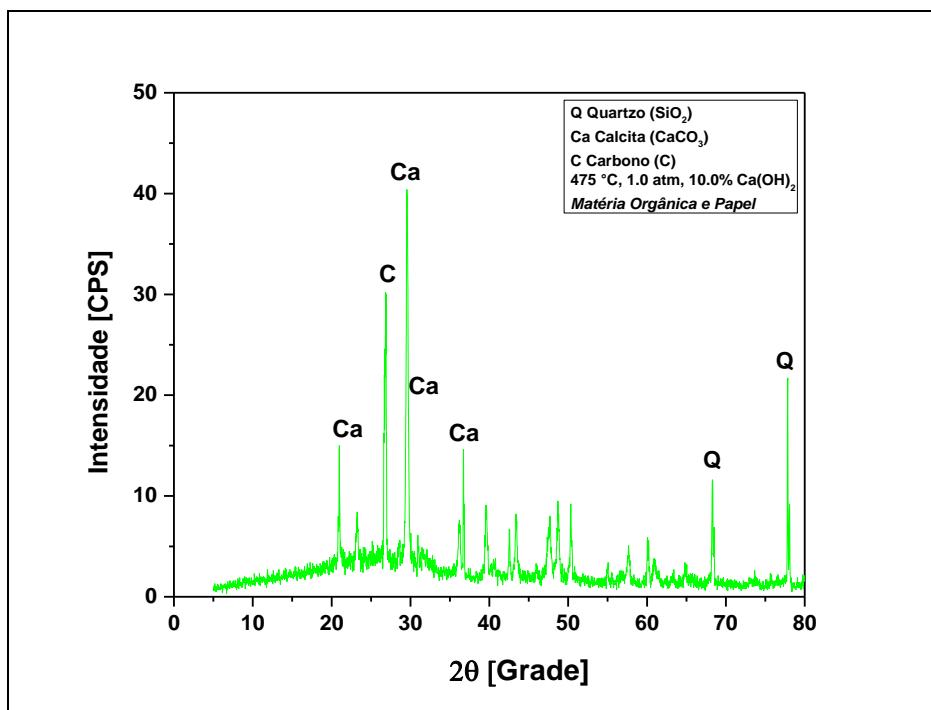
Dois picos foram associados ao grafite da fase cristalina (C), um pico de alta intensidade observado na posição 2θ: 26,9 (100%) e outro de baixa intensidade nas posições 2θ: 50,4 (19,5%). Observa-se um aumento na intensidade do pico de CaCO₃ (Calcita) devido ao uso de Ca(OH)₂ como catalisador. De fato, Ca(OH)₂ reage em altas temperaturas perdendo uma molécula de H₂O (Ca(OH)₂ → CaO + H₂O) [216] e CaCO₃ é formado por descarboxilação de compostos de vapor de pirólise de RSU contendo grupos carboxílicos, como ácidos carboxílicos, por CaO [216].

Figura 43 - DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475°C, 1,0 atm, com 5,0% (massa) Ca(OH)₂



A análise de DRX do biochar obtido por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) do RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 10% (massa) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mostrado na Figura 44, identificou a presença de três fases cristalinas, CaCO_3 (Calcita), grafite (C) e quartzo (SiO_2). A ocorrência de quartzo (SiO_2) provavelmente se deve à presença de pequenas partículas de areia dentro do RSU. Quatro picos estão associados à fase cristalina CaCO_3 (Calcita), um de alta intensidade na posição 2θ : 29,5 (100%) e três de baixa intensidade nas posições 2θ : 20,9 (31,6%), 2θ : 36,6 (33,3%) e 2θ : 39,5 (16%). Um pico de alta intensidade associado ao grafite da fase cristalina (C) na posição 2θ : 26,8 (100%).

Figura 44 - DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475°C, 1,0 atm, com 10,0% (massa) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

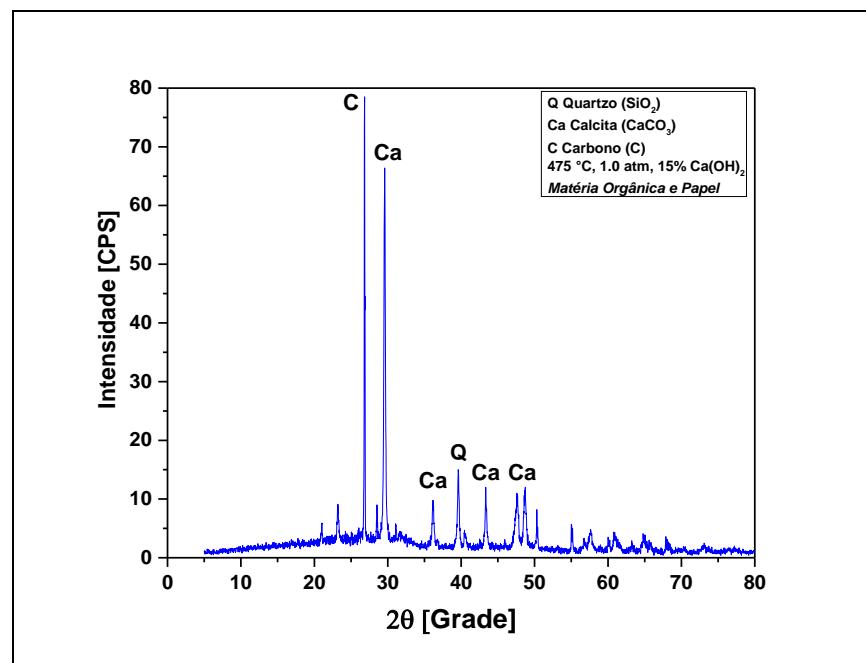


Um pico de média intensidade associado ao quartzo da fase cristalina (SiO_2) na posição 2θ : 77,8 (56,8%). Além disso, analisando o DRX, observa-se alta intensidade dos picos de CaCO_3 (Calcita), comprovando que maior teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, leva a maior intensidade de picos de CaCO_3 (Calcita). Isso causa uma diminuição no grau de carbonização, ou seja, o teor de carbono no biochar, estando de acordo com os achados relatados por [216].

A análise de DRX do biochar obtido por pirólise catalítico da fração (matéria orgânica e papel) do RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 15% (massa) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mostrado na Figura 45, identificou a presença de três fases cristalinas, CaCO_3 (Calcita), grafite (C) e quartzo (SiO_2). A ocorrência de quartzo (SiO_2) provavelmente se deve à presença de pequenas partículas de areia dentro do RSU. Três picos estão associados à fase cristalina CaCO_3 (Calcita), um de alta intensidade na posição 2θ : 29,5 (100%) e dois de baixa intensidade nas posições 2θ : 43,3 (12,1%) e 2θ : 36,1 (9%).

Um pico de alta intensidade associado ao grafite da fase cristalina (C) na posição 2θ : 26,8 (100%). Um pico de baixa intensidade associado ao quartzo da fase cristalina (SiO_2) na posição 2θ : 39,6 (30%).

Figura 45- DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (fração orgânica e papel) de RSU a 475°C, 1,0 atm, com 15% (massa) $\text{Ca}(\text{OH})_2$



3.4 CONCLUSÕES

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do biocarvão produzido por pirólise da fração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), composta por matéria orgânica e papel, a 450°C e 1 atmosfera, revelaram uma estrutura porosa semelhante à de uma colmeia, evidenciando que a pirólise alterou significativamente a morfologia dessa fração. A análise de Difração de Raios X (DRX) do biocarvão, obtido por pirólise catalítica da mesma fração a 450°C e 475°C, sob 1 atmosfera, e com adição de 5, 10 e 15% (em massa) de Ca(OH)₂, identificou as fases cristalinas de CaCO₃ (calcita) e carbono grafítico.

A pirólise da fração de RSU gerou um bio-óleo com rendimento variando entre 2,63 e 9,41% (em massa), sendo que o rendimento do bio-óleo aumentou conforme a temperatura do processo. Na pirólise catalítica, os rendimentos de bio-óleo e gás aumentaram com o teor de CaO, enquanto o rendimento de biocarvão diminuiu, e a fração aquosa permaneceu constante. A acidez do bio-óleo reduziu-se com o aumento da temperatura do processo e com a utilização de Ca(OH)₂ como catalisador. A concentração de hidrocarbonetos no bio-óleo aumentou à medida que a proporção de Ca(OH)₂ em relação à fração de RSU foi elevada, devido à desoxigenação catalítica de moléculas de ácidos graxos por descarboxilação e descarbonilação, resultando na formação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

4 CAPÍTULO 4 - ARTIGO 2: ANÁLISE DO PROCESSO DE PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA NAS REGIÕES DO MUNICÍPIO DE BELÉM COM BASE NA CLASSIFICAÇÃO SOCIOECONÔMICA

Resumo: Este trabalho tem como objetivo avaliar os subprodutos obtidos por pirólise térmica e catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de resíduos sólidos urbanos (RSU), em regiões socioeconômicas distintas, por meio dos rendimentos de produtos de reação (bio-óleo, biochar, H₂O e gases), índice de acidez e composição química de bio-óleos, e caracterização de bio-carvão, em escala laboratorial. A matéria orgânica e o papel segregados a partir da composição gravimétrica da amostra total dos resíduos foram submetidos a pré-tratamento de secagem, Trituração e peneiramento. Os experimentos foram realizados a 450 °C e a 400 °C e 475°C a 1,0 atmosfera, utilizando 10,0 % (em massa) do catalisador básico Ca(OH)₂, em modo descontínuo. O bio-óleo foi caracterizado por índice de acidez e pelas funções químicas presentes no bio-óleo identificadas por FT-IR, RMN e a composição por GC-MS. O biochar foi caracterizado por MEV/EDS e DRX. O rendimento do bio-óleo aumentou com a adição de catalisador. Para a pirólise catalítica, os rendimentos de biochar e gases aumentaram com o teor de Ca(OH)₂, enquanto o de bio-óleo e a fase H₂O permaneceram constantes. O GC-MS dos produtos de reação líquida identificaram a presença de hidrocarbonetos e oxigenados, bem como compostos contendo nitrogênio, incluindo amidas e aminas. O índice de acidez do bio-óleo diminuiu com a adição do catalisador no processo. A concentração de hidrocarbonetos no bio-óleo aumentou com a adição do catalisador no processo de pirólise catalítica pois ocorreu o processo de desoxigenação catalítica de moléculas de ácidos graxos, por meio de descarboxilação/descarbonilação, produzindo hidrocarbonetos de caráter alifáticos e aromáticos.

Palavras-chave: RSU; Fração orgânica e papel de RSU, processo térmico; caracterização de biochar e bio-óleo.

4.1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos sólidos está diretamente relacionada ao modo de vida, crescimento populacional e padrões de consumo e é, sem dúvida, um dos grandes desafios que os governos têm enfrentado. De acordo com [231] no ano de 2011 as cidades ao redor do mundo geraram 1,3 bilhão de toneladas de resíduos sólidos anualmente, um volume que deverá chegar a 2,2 bilhões de toneladas até 2025. Estima-se que os municípios que fazem parte dos países em desenvolvimento atualmente gastam de 20 a 50% de seus orçamentos na gestão e descarte de resíduos sólidos, com pouco ou nenhum valor derivado deles [232].

Os impactos dos resíduos sólidos urbanos não gerenciados vão além das cidades, afetando ecossistemas como os oceanos, onde milhões de toneladas de plásticos foram descartados em 2010, segundo [233]. Em 2022, o Brasil gerou 77,1 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU), recolhendo 71,72 milhões de toneladas. Destas, 43,8 milhões foram destinadas a aterros sanitários, e 27,97 milhões foram descartadas inadequadamente. Atividades de reciclagem processaram 1,12 milhão de toneladas, e a compostagem 127,5 mil toneladas, mas esses números ainda são insuficientes em comparação a outros países, resultando em perdas financeiras significativas para o gerenciamento eficiente dos RSU.

Em 2021, a Região Norte do Brasil gerou cerca de 35,8% (aproximadamente 1.773.927 toneladas/ano) de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) com disposição adequada, enquanto 64,4% (cerca de 3.209.013 toneladas/ano) foram destinados de forma inadequada [45]. Um aumento gradual na quantidade de resíduos sólidos leva a vários problemas no

transporte, armazenamento e descarte desses resíduos e torna complicado o gerenciamento eficiente de resíduos sólidos [234]. De acordo com o Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 11 (ODS 11) [235], a gestão adequada dos resíduos urbanos é criticamente significativa para o avanço da sustentabilidade e a garantia da preservação dos recursos naturais para as gerações futuras [236].

O RSU tem grande potencial econômico [237] e a eficiência dos sistemas de gerenciamento de resíduos afeta o valor econômico potencial do RSU. Os resíduos sólidos apresentam heterogeneidade, podendo ser constituídos por elementos de difícil degradação/tratabilidade e assimilação pelo meio ambiente, ocasionando riscos à proteção ambiental e consequências à saúde pública [238;239]. Entretanto, até que seja dada destinação adequada e tratamento do resíduo sólido, demais etapas são necessárias, seguindo diretrizes aplicáveis mediante elaboração de sistemas de gestão e gerenciamento de resíduos sólidos [240]. Para a implantação de um sistema eficiente integrado de RSU, é necessário conhecer a geração per capita e a composição gravimétrica do mesmo, o que tem atraído a atenção de pesquisadores nos últimos anos como [41;241;242], que são voltados a setorização de rotas de coleta de resíduos, a caracterização gravimétrica e a valoração energética da rota tecnológica de tratamento de RSU [234].

Diversas pesquisas indicam que a geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) é influenciada pela classe socioeconômica, como pelos estudos de como pelos autores [243;244;245]. Regiões de classe mais alta produzem mais resíduos, com maior diversidade e quantidade de materiais recicláveis, enquanto áreas de classe mais baixa geram menos resíduos, predominando os orgânicos. A destinação e o tratamento dos resíduos são mais eficientes em regiões de maior renda, enquanto a gestão inadequada em

áreas de menor renda pode agravar problemas ambientais e de saúde pública [246;247].

Carneiro [248] destacou-se como um dos pioneiros na exploração do potencial econômico dos RSU gerados nos municípios de Belém, que será a sede da COP 30 em 2025, e Ananindeua do estado do Pará/Brasil. Sua pesquisa permitiu a identificação de uma alteração média de 13% na quantidade de material reciclado entre 2000 e 2006, influenciada pelo perfil social da população Silva et al. [41]. Essas contribuições significativas fornecem insights valiosos para o desenvolvimento de estratégias abrangentes na gestão integrada de RSU, considerando aspectos econômicos, ambientais e sociais [249].

Em função da problemática associada ao tratamento e disposição final de resíduos sólidos, alternativas e propostas vêm sendo estudadas e aplicadas em diversos países. Dentre as alternativas estão as tecnologias termoquímicas que envolvem o tratamento dos RSU antes deles serem dispostos em aterros, e são divididas em três tecnologias, a combustão, a gaseificação e a pirólise. Dentre elas, a pirólise é um processo de conversão térmica da biomassa em energia, onde em um ambiente inerte, a possibilidade de produzir espécies químicas e produtos de maior valor agregado, fazem desse processo uma opção atraente diante das iniciativas atuais na busca de novas fontes de energia renovável. Pode ser definida como o processo de decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio, na presença (catalítica) ou ausência de catalisador (térmica) e tem a capacidade de converter o RSU em três subprodutos, a saber, fração orgânica (bio-óleo e água), (biochar) e biogás (gás não condensáveis) [105;106;107;108;109]. As proporções dos subprodutos dependem do tipo de pirólise empregada que, por sua vez, varia de acordo com as variáveis operacionais de processo empregadas tais como a temperatura de reação,

taxa de aquecimento e o tempo de residência dos vapores dentro do reator [110].

A pirólise de RSU tem como principal objetivo a recuperação de energia, uma vez que os produtos resultantes de um processo de pirólise possuem, na maioria das vezes, propriedades semelhantes às dos combustíveis. O processo de pirólise possui o potencial de converter resíduos sólidos urbanos (RSU) em uma fonte de energia utilizável para residências, conforme apontado por [135]. Além disso, os produtos energéticos gerados durante a pirólise podem ser aproveitados para otimizar a eficiência operacional de plantas de maior escala que utilizam essa tecnologia.

A composição e as propriedades dos óleos e biochars obtidos por meio da pirólise podem torná-los adequados como matéria-prima para diversos setores industriais. Considerando a natureza heterogênea dos resíduos sólidos urbanos (RSU) e a variação de sua composição de acordo com o local, esta seção oferece uma breve visão geral dos produtos resultantes da pirólise de RSU. Isso também permite distinguir entre os diferentes tipos de produtos gerados pelo processo. Os RSU possuem uma proporção significativa de resíduos orgânicos, compostos principalmente por restos alimentares, madeira e resíduos de jardim. Os resíduos alimentares contêm diversas substâncias ricas em carbono, o que os torna uma fonte valiosa para a produção de combustíveis [29].

A pirólise de diferentes tipos de resíduos orgânicos tem sido amplamente estudada e documentada na literatura por diversos pesquisadores, incluindo [137;139;141;142;143;144;145]. Além disso, outros estudos têm focado especificamente na pirólise de resíduos sólidos, como a fração de papel, conforme investigado por [151;152;125;153;154;155;156;157;158;159].

Os resíduos sólidos urbanos domiciliares gerados nas residências são geralmente armazenados em um único local. Em muitos casos, as autoridades municipais realizam a coleta sem a separação dos diferentes componentes presentes nos RSU. Portanto, é fundamental desenvolver um processo de pirólise capaz de tratar RSU mistos. Resíduos cuja composição se assemelha à fração orgânica são os mais adequados para experimentos de pirólise, contribuindo para uma melhor compreensão da composição real e do rendimento dos produtos gerados. Devido à complexidade dessa fração orgânica, a maioria dos estudos de pirólise tem se concentrado em componentes individuais. No entanto, os componentes dos RSU não atuam de forma independente durante o processo de pirólise, tornando crucial examinar o comportamento real dos RSU mistos. Diversos pesquisadores têm estudado a pirólise de RSU, combinando várias frações para compreender melhor esse comportamento dentre eles estão [162;163;31;164;166;160;167;168;161].

Alguns autores investigaram a pirólise térmica e a pirólise catalítica de RSU, como pirólise flash [177;183;125;162], bem como por reatores de leito fixo [172;179;182;164; 189;190;191], e reatores de leito fluidizado [186], e os experimentos foram realizados nas escalas micro [250], laboratorial [129; 167; 181; 183; 189; 190; 125; 192; 162] e piloto [172].

O maior número de pesquisas com catalisadores se concentra nas zeólicas [69], que são catalisadores ácidos, elas formam produtos principalmente na faixa da gasolina, como visto em [250]. Já os básicos são amplamente utilizados nas reações para obtenção de biocombustíveis devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo, com a maioria das moléculas ficando na faixa de ebulação do combustível diesel, permitindo obter taxas de reação superiores às obtidas pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido [129]. Dentre os catalisadores básicos

utilizados na pirólise das frações de RSU, estão os estudos de CaO [125]; calcita calcinada (CaO) [162], hidróxido de cálcio CaOH₂ [253] e dolomita calcinada (MgO.CaO) [167; 162].

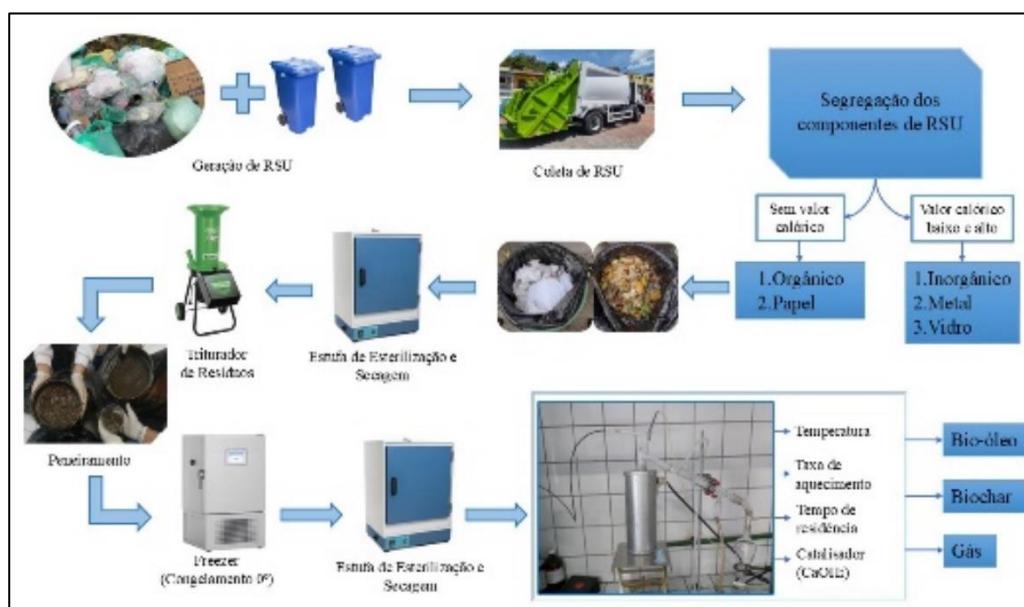
É importante destacar que a pirólise catalítica é um dos processos mais importantes na indústria de refino, principalmente quando se trata do processo de obtenção de uma gasolina de melhor qualidade e maior octanagem (através da otimização dos teores de aromáticos e olefinas [105;106;107;108;109]. Até o momento, nenhuma pesquisa investigou o efeito da temperatura e do percentual de catalisador do tipo CaOH₂ para a fração de RSU (matéria orgânica e papel) e suas implicações na morfologia do biochar e na estrutura cristalina, como bem como no rendimento dos produtos de reação, composição química e acidez dos bio-óleos obtidos por pirólise e pirólise catalítica, em diferentes regiões socioeconômicas no mesmo município.

Considerando o grande impacto causado pelos resíduos, torna-se imprescindível a discussão ampla sobre o seu tratamento e destinação final, abordando os aspectos tecnológicos, econômicos e ambientais, levando em consideração as diversas alternativas tecnológicas existentes e considerando, sobretudo as regionalidades de cada local, a valorização econômica dos materiais e sua valorização energética quando viável. Assim, com base no cenário apresentado e almejando contribuir para o desenvolvimento de tecnologia para a promoção da sustentabilidade do setor de tratamento de RSU, em síntese, o trabalho propõe investigar uma alternativa de uso do Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), por meio da pirólise, com a produção de materiais de interesse comercial, contrapondo-se às formas convencionais de descarte.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento da pesquisa, os procedimentos metodológicos foram estruturados em etapas de forma a se investigar todos os pontos relevantes da proposta, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 46. O início do desenvolvimento da pesquisa experimental foi desenvolvido no ano de 2021.

Figura 46 - Esquema metodológico adotado na pesquisa



Esta pesquisa adotou a metodologia de coleta, transporte, segregação, tratamento e disposição de resíduos sólidos urbanos das pesquisas de [251;63], na qual a área de estudo definida foram os 21 bairros do município de Belém/Pará, no qual a prestação de serviços de coleta de resíduos sólidos é realizada pela empresa TERRAPLENA LTDA, responsável pelo Lote 1, conforme descrito no Plano Municipal de Saneamento Básico de Belém [47], Figura 47. Compreender o contexto específico das condições de saneamento básico nessa região é essencial, considerando que a área abrange uma parte significativa da cidade e contam

com 37 itinerários (roteiros), refletindo a extensão da cobertura da empresa na prestação de serviços relacionados ao saneamento básico, como coleta de resíduos sólidos, tratamento de água e esgoto, terraplenagem entre outros. Essa informação é valiosa para avaliar a eficiência e a abrangência dos serviços de saneamento na região, bem como para identificar desafios ou áreas que necessitam de melhorias. A consideração da diversidade socioeconômica dos bairros é fundamental, pois impacta diretamente nas demandas e necessidades da população em relação aos serviços de saneamento básico. Ao analisar essa distribuição, é possível direcionar políticas públicas e investimentos de forma mais eficaz, com o objetivo de melhorar as condições de vida e saúde das comunidades locais. Essa abordagem estratégica permite uma alocação mais precisa de recursos, atendendo às necessidades específicas de cada grupo demográfico e promovendo uma distribuição equitativa dos benefícios do saneamento básico.

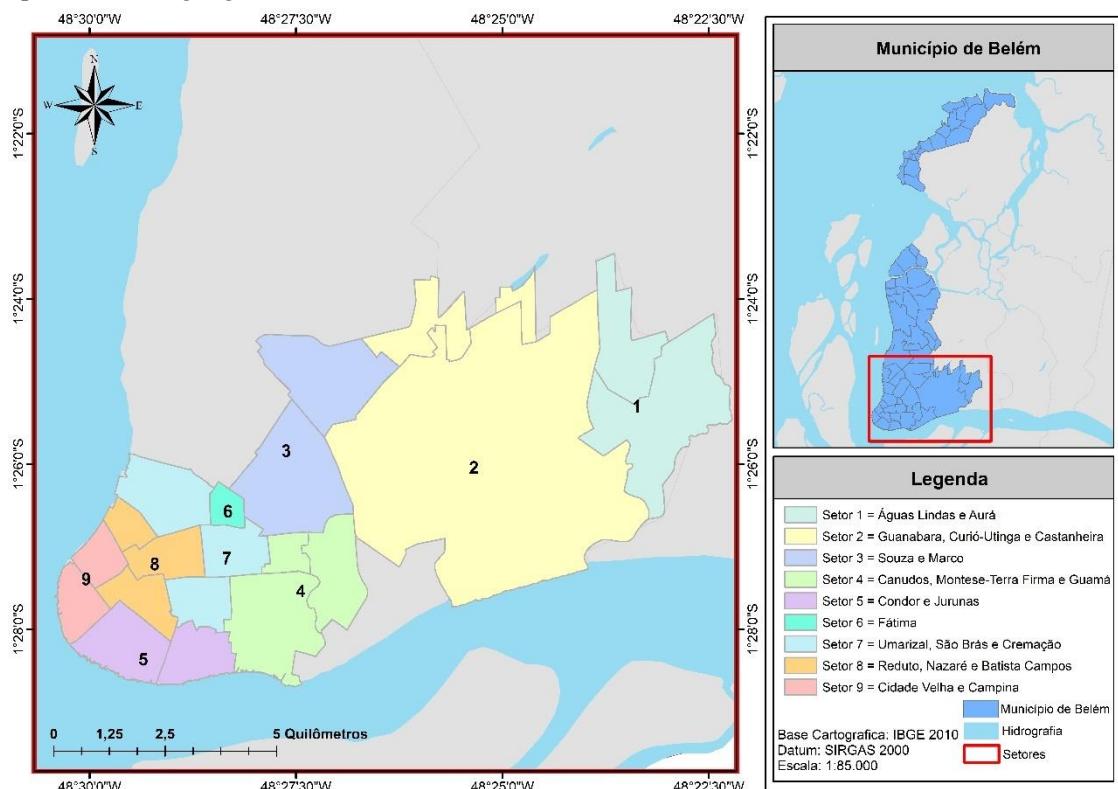
Figura 47 - Mapa de Setorização dos Bairros pertencentes ao Lote 1



Para realizar uma caracterização abrangente dos resíduos sólidos urbanos (RSU) nos 21 bairros atendidos pela empresa TERRAPLENA LTDA, foi desenvolvido um plano de trabalho detalhado e viável, composto por várias etapas que incluíram análises quantitativas e qualitativas dos resíduos. Inicialmente, foram realizadas visitas aos bairros para entender o fluxo de resíduos e determinar o volume a ser coletado. Em seguida, amostras dos resíduos recém-depositados foram coletadas e transportadas para locais específicos, onde a composição gravimétrica foi determinada. Posteriormente, as amostras foram preparadas para análises laboratoriais detalhadas. Esse plano abrangente proporcionou uma compreensão profunda da natureza e quantidade dos resíduos em cada bairro, estabelecendo uma base sólida para o desenvolvimento de estratégias futuras de gerenciamento de resíduos. Durante as visitas in loco, considerando a quantidade de roteiros e a área de abrangência, bem como a similaridade econômica entre alguns bairros, os 37 itinerários foram agrupados em nove

setores (Figura 48). Esses setores foram definidos com base em características socioeconômicas e na proximidade geográfica, facilitando a execução das campanhas de análise gravimétrica em toda a área de coleta e transporte operada pela TERRAPLENA no município de Belém.

Figura 48 - Agrupamento dos bairros em setores com base na classificação socioeconômica e proximidade geográfica



Os bairros foram categorizados conforme a renda familiar, utilizando uma metodologia adaptadas das diretrizes do IBGE [203] (Tabela 17). Essa metodologia classifica a população brasileira em cinco classes (A, B, C, D e E), com o salário-mínimo como referência. Vale destacar que, no município de Belém, não existem bairros classificados nas classes A e B. A maioria dos bairros, aproximadamente 61%, está enquadrada na classe E.

Tabela 17 - Classificação socioeconômica do município de Belém-Pará-Brasil com base no salário-mínimo [203].

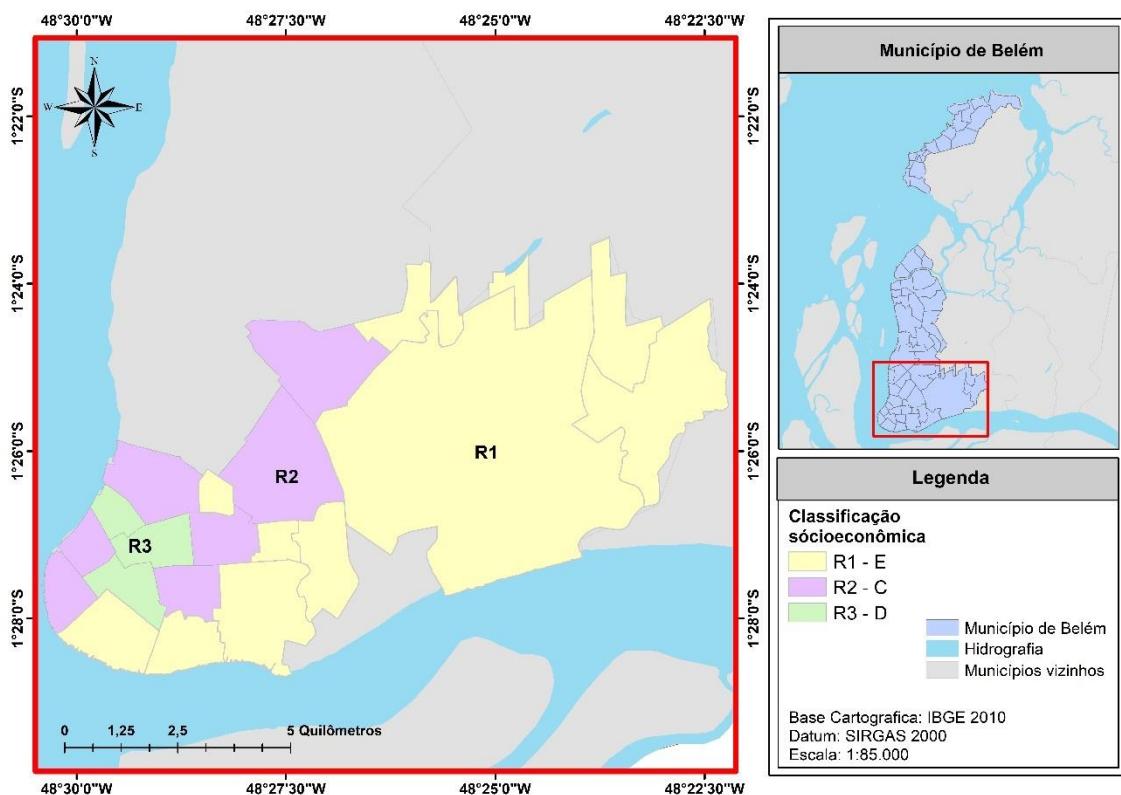
Classificação Socioeconômica	
Classe	Renda familiar (em salários-mínimos)
A	Acima de 20 salários-mínimos
B	de 10 a 20 salários-mínimos
C	de 4 a 10 salários-mínimos
D	de 2 a 4 salários-mínimos
E	até 2 salários-mínimos

Com a organização dos setores, conseguimos estabelecer a formação de regiões, que representam áreas maiores (Figura 49). Essas regiões foram consideradas como unidades para a amostragem de resíduos sólidos destinados às análises laboratoriais. Assim, determinamos a composição de três regiões, conforme apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 - Determinação do agrupamento dos setores em regiões

Região	Setores	Bairros
1	1, 2 e 3	Aurá, Águas Lindas, Curió-Utinga, Guanabara, Castanheira, Souza e Marco
2	4,5 e 6	Canudos, Terra Firme, Guamá, Condor, Jurunas e Fátima
3	7,8 e 9	Umarizal, São Brás, Cremação, Batista Campos, Nazaré, Reduto, Campina e Cidade Velha

Figura 49 – Agrupamento dos setores em Regiões Socioeconômicas



4.2.1 Composição Gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos

Para determinar a composição gravimétrica dos resíduos, foi utilizado o software STATIDISK 13.0 para calcular o volume necessário de amostras. Considerando a capacidade do caminhão coletor (15m^3 por rota), adotou-se um nível de significância de 5%, nível de confiança de 95% e margem de erro de 10%. A simulação resultou em uma massa de amostra de aproximadamente 100 kg, garantindo uma análise precisa e confiável dos resíduos. A escolha dos parâmetros reflete a preocupação com a validade estatística dos resultados, conforme [251].

A análise gravimétrica dos resíduos sólidos, foi dividida em frações como Papel, Papelão, Tetrapak, Plástico Rígido, Plástico Maleável, Vidro, Metal, Matéria Orgânica, Têxteis, Resíduos Sanitários e Rejeitos/Outros, sendo essencial para entender detalhadamente a composição dos resíduos gerados. Esse método fornece uma análise mais específica do que

caracterizações amplas, associando cada fração a diferentes fontes de resíduos e implicações para o gerenciamento de resíduos. O processo começa com a aferição da massa total dos resíduos para garantir a representatividade da amostra, seguindo uma metodologia detalhada como a de [251].

A coleta de resíduos sólidos ocorreu de novembro de 2021 a maio de 2022, utilizando o método porta-a-porta em vários pontos da cidade de Belém. As atividades foram planejadas para abranger uma extensa área urbana. Esse método garante que os resíduos sejam coletados em condições similares às de sua geração, preservando sua composição original, incluindo o grau de umidade. Os resíduos foram encaminhados para um espaço na Universidade Federal do Pará, onde a caracterização gravimétrica foi realizada imediatamente após sua chegada. Nas coletas realizadas à noite, a caracterização ocorreu na manhã seguinte. As coletas seguiram o cronograma das rotas internas da TERRAPLENA, sendo realizadas às segundas, quartas e sextas-feiras, no período da manhã. O processo de amostragem foi conduzido conforme as diretrizes de [207].

As amostras foram coletadas em sacos plásticos com capacidade de 200 kg, em pontos aleatórios ao longo da rota do caminhão compactador de resíduos sólidos, demonstrando um planejamento cuidadoso para obter dados representativos da composição dos resíduos domiciliares. A amostragem em pontos aleatórios é crucial para evitar viés na coleta, garantindo que os dados reflitam uma variedade de condições ao longo da rota. A priorização de locais residenciais contribui para capturar uma ampla gama de resíduos domiciliares, essencial para entender as práticas de descarte e orientar o gerenciamento de resíduos nesses contextos [252].

Posteriormente, o material foi transportado para a área de experimentos de Lodo e Compostagem da UFPA, uma área plana e livre de umidade de 100 m². Os resíduos foram pesados e dispostos sobre uma

superfície impermeabilizada por lonas de 6 x 6 m. Em seguida, os resíduos foram segregados e classificados manualmente em diversas frações: Paper, Cardboard, Tetrapak, Plástico Rígido, Plástico Maleável, Vidro, Metal, Matéria Orgânica, Tecidos, Resíduos Sanitários e Rejeitos/Outros. Cada fração foi pesada utilizando uma balança digital (Welmy, São Paulo-Brasil, Modelo: W200/50).

4.2.2 Pré-tratamento das amostras e determinações laboratoriais

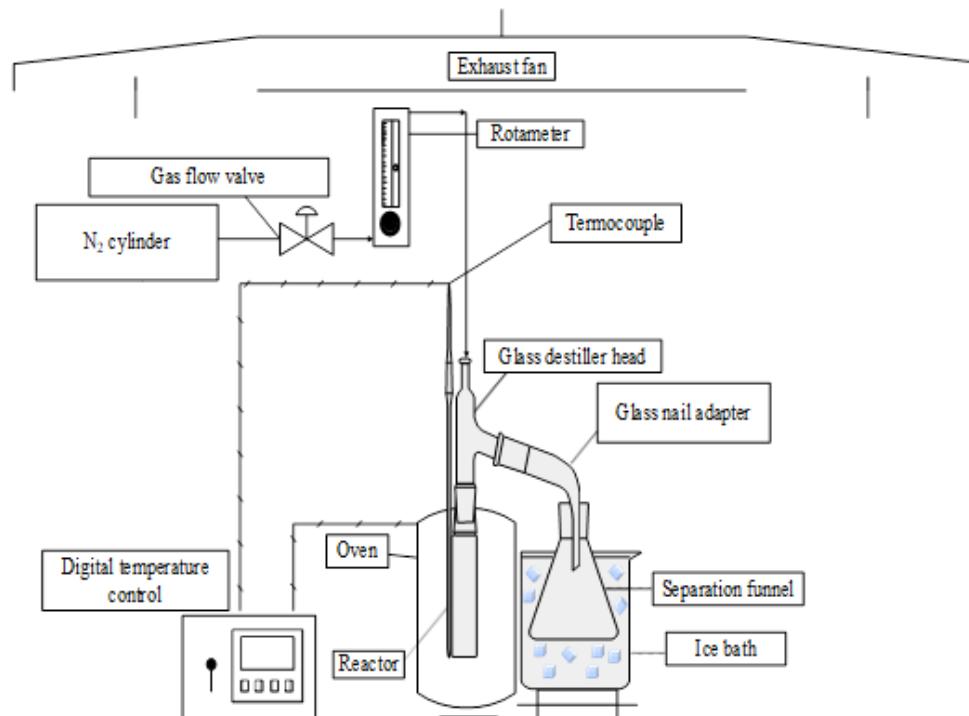
Os resíduos sólidos urbanos (RSU), devido ao descarte inadequado e à exposição ao ambiente, apresentavam um teor de umidade elevado, prejudicando o processo de pirólise. Para remediar isso, a fração orgânica passou por um processo de secagem em uma estufa térmica com recirculação de ar e controle analógico de temperatura (Modelo De Leo Ltda, 127V), a 105°C, por 24 horas. Após a secagem, os RSU foram triturados usando um moinho de facas modelo TRAPP TRF 600, utilizando peneiras de diferentes diâmetros (0,8 mm para a fração orgânica e 5 mm para as demais). O material triturado foi aferido em uma balança modelo WELMY CLASSE 3 W200/S (capacidade máxima de 200 kg e precisão mínima de 1,0 kg). A separação do material triturado foi realizada através de um sistema de peneiras PRODUTEST Telastem para análises LTDA. Finalmente, a fração orgânica pré-tratada foi armazenada em um freezer a 0°C para evitar degradação físico-química e microbiológica.

4.2.3 Procedimento Experimental

A unidade de pirólise em escala de laboratório é composta por um reator de borossilicato de formato cilíndrico, com capacidade volumétrica de aproximadamente 200 ml. Este reator é inserido em um forno cilíndrico equipado com uma resistência cerâmica do tipo coleira, com potência de 800 W. A resistência é conectada a um controlador digital de temperatura e taxa

de aquecimento (THERMA, modelo TH90DP202-000), que possui um sensor de temperatura do tipo K (Ecil, modelo QK.2), conforme descrito em detalhes por [251;175]. A Figura 50 ilustra a descrição da unidade laboratorial de pirólise.

Figura 50 – Layout do reator em escala de bancada



4.2.4 Procedimento Experimental

Na investigação em escala laboratorial foram realizados experimentos de pirólise térmica e catalítica para verificar a influência das variações de percentual do catalisador nos rendimentos e características dos produtos obtidos, sendo as temperaturas de 400°C, 450°C e 475°C, visando avaliar a influência dos parâmetros de processo, o rendimento e as características dos produtos obtidos, todos realizados a taxa de aquecimento de 10° C/min. Na Tabela 19 podem ser observadas as condições experimentais utilizadas nos processos de pirólise dos resíduos sólidos

urbanos (fração orgânica e papel), na ausência e presença de catalisador $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tabela 19 - Experimentos de pirólise térmica e catalítica na escala laboratorial

Experimentos	Matéria prima	Massa do catalisador $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)	Temperatura (°C)	Tempo de Retenção (min.)
Região 1 (1)	F.O + Papel	0	450	1h 20
Região 1 (2)	F. O+ Papel	0	450	1h 20
Região 1 (3)	F.O.+ Papel	0	450	1h 20
Região 2 (4)	F.O.+ Papel	10	400	1h 20
Região 2 (5)	F.O.+ Papel	10	400	1h 20
Região 2 (6)	F.O.+ Papel	10	400	1h 20
Região 3 (7)	F.O.+ Papel	10	475	1h20
Região 3 (8)	F.O.+ Papel	10	475	1h20
Região 3 (9)	F.O.+ Papel	10	475	1h20

Legenda*: F.O.: fração orgânica.

Os experimentos foram realizados em modo semicontínuo, nas temperaturas de 450°C e 475°C a 1,0 atm, com 10% de catalisador $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a fim de avaliar a influência dessa variação de temperatura final no rendimento e nas características físico-químicas do produto líquido obtido (bio-óleo). As massas das frações de RSU (orgânica e papel) foram inicialmente pesadas em uma balança semi-analítica (QUIMIS, Q – 500L210C), sendo aproximadamente 40 g para os experimentos térmicos e 30 g para as pirólises catalíticas.

Em seguida, as amostras foram colocadas no reator de vidro borossilicato de 200 mL, que foi inserido no forno cilíndrico encamisado. Utilizando o sistema de controle de temperatura, programou-se o tempo reacional, a taxa de aquecimento e a temperatura final do processo (set-point) a partir da Equação 3, resultando em diferentes tempos de processo para cada temperatura pré-definida. Foi estabelecido um tempo de 10 minutos para manter constante cada temperatura final de operação.

O aparato experimental foi montado conectando o condensador de resfriamento ao reator, com o fluido refrigerante mantido a 20°C. A partir da temperatura ambiente (25°C), iniciou-se o processo de pirólise lenta com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, monitorando-se e coletando-se os parâmetros operacionais do processo, como elevação de temperatura (rampa de aquecimento), tempo e temperatura de formação dos produtos.

4.2.5 Análise físico-química e composicional do bio-óleo

O bio-óleo e a fase aquosa foram caracterizados quanto à acidez segundo o método AOCS Cd 3d-63. Conforme descrito em, [108;175]. A análise composicional do bio-óleo foi determinada por GC-MS e o equipamento e os procedimentos descritos detalhadamente por [108;175]. As concentrações foram expressas em área, pois não foi injetado nenhum padrão interno para comparação das áreas dos picos. Os espectros de absorção na região de infra-vermelho (IV) foram obtidos com um espetrômetro FTIR (Shimadzu, Modelo: Prestige 21). As amostras líquidas foram adicionadas entre as placas de KBr utilizando-se pipetas e as placas eram montadas com uma leve pressão sobre o líquido, visando garantir a uniformidade da película formada. A resolução do espectro foi de 16 cm⁻¹ e a faixa de varredura foi de 400 a 4000 cm⁻¹. Os espectros de RMN foram obtidos em um espetrômetro VARIAN (modelo UNITY 300, 300 MHz), utilizando clorofórmio deuterado como solvente e TMS como referência interna. Para a aquisição dos dados de hidrogênio, foram utilizados os seguintes parâmetros: número de transientes (nt) 128, largura de pulso (pw) 7,16 µs e tempo de relaxação (d1) 1,666 s. Para os dados de carbono, os parâmetros empregados foram: número de transientes (nt) 3940, largura de pulso (pw) 8,7 µs e tempo de relaxação (d1) 0s.

4.2.6 Caracterização do Biochar

Análise de MEV/EDS

A caracterização morfológica dos biochars, obtidos por pirólise térmica e por pirólise catalítica com adição de 10,0% em massa do catalisador $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à matéria orgânica e papel, foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura. Utilizou-se um microscópio modelo Vega 3 (Tescan GmbH, República Tcheca), disponível no Laboratório de Física da Universidade Federal do Pará. As ampliações utilizadas foram 500x, 1.0 kx e 5.0 kx. As amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro usando um Sputter Coater (Leica Biosystems, Nußloch, Alemanha, Modelo: Balzers SCD 050). A análise elementar e o mapeamento foram realizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (instrumentos de Oxford, Abingdon, Reino Unido, Modelo: Aztec 4.3).

4.2.7 Análise de Difratometria de Raios – X (DRX)

A caracterização cristalográfica dos biocarvões obtidos por pirólise térmica e catalítica com 10.0 % (em massa) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de matéria orgânica e papel foi realizada por difração de raios X com difratômetro X'Pert Pro da fabricante PANalytical Empyrean, no laboratório do Instituto Militar de Engenharia. Foram utilizadas as seguintes condições de análise: faixa de varredura de 10° a 90° , com passe de $0,05^\circ$ e tempo de 150 segundos, utilizando tubo de cobalto, potência de 40 kv e corrente de 40 mA.

4.2.8 Rendimentos dos experimentos de pirólise térmica e catalítica em escala de bancada

O rendimento dos produtos líquidos condensáveis, incluindo as fases oleosas, aquosas e outras, bem como dos materiais carbonáceos formados (coques), foi calculado em termos percentuais em relação à massa inicial da amostra inserida no reator (RSU ou RSU + catalisador) em cada

experimento realizado em escala de bancada. O rendimento das fases gasosas não condensáveis foi determinado por diferença, considerando o rendimento total de 100%. Os rendimentos dos produtos obtidos foram determinados pelas Equações 7,8 e 9. O desempenho do processo foi avaliado calculando os rendimentos de bio-óleo, sólido (biochar) e gás, conforme definido pelas Equações 7 e 8, sendo o rendimento de gás determinado por diferença, utilizando a Equação 9.

$$\text{Rendimento do PLO (\%)} = \frac{M_{plo}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (7)$$

$$\text{Rendimento do Coque (\%)} = \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \times 100\% \quad (8)$$

$$\text{Rendimento d Gás (\%)} = \left(1 - \frac{M_{plo}}{M_{mp}} - \frac{M_{coque}}{M_{mp}} \right) \times 100\% \quad (9)$$

Onde:

M_{PLO} - Massa do Produto Líquido Orgânico (total e fases formadas);

M_{mp} - Massa da fração orgânica e papel (ou massa da matéria orgânica e papel e catalisador);

M_{coque} - Massa de coque com ou sem o catalisador

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Análise por Estatística Descritiva da Composição Gravimétrica

A composição dos resíduos sólidos urbanos (RSU) é influenciada por diversos fatores, tais como nível socioeconômico, aspectos culturais, hábitos alimentares, estação do ano e localização geográfica. Na Tabela 20, são apresentados os resultados da análise gravimétrica dos RSU para os nove setores urbanos do município de Belém, que correspondem a bairros agrupados conforme sua classificação socioeconômica. E na Tabela 20, foram calculadas diferentes variáveis estatísticas, incluindo média, mediana, valores mínimo e máximo, média ponderada e desvio padrão das massas coletadas.

Tabela 20 - Resultados da caracterização gravimétrica referentes aos nove setores, com base no percentual da massa de resíduos coletados nos municípios de Belém, estado do Pará, foram obtidos no período de 4 de novembro de 2021 a 13 de maio de 2022.

Classes de RSU	Setores								
	S1 (%)	S2 (%)	S3 (%)	S4 (%)	S5 (%)	S6 (%)	S7 (%)	S8 (%)	S9 (%)
Papel	1.24	2.30	6.38	6.13	5.01	1.67	4.70	6.45	11.95
Papelão	2.26	3.11	1.87	2.63	4.82	2.66	5.39	3.17	2.90
Tetra Pak	0.31	0.68	0.48	0.34	0.63	0.99	0.92	0.87	3.25
Plástico Rígido	3.72	3.29	3.98	2.25	4.10	3.25	4.53	3.37	3.70
Plástico Maleável	7.96	11.69	9.50	10.15	8.44	8.17	10.66	15.25	7.90
Metal	2.03	2.39	1.39	1.68	3.09	2.35	2.58	1.20	1.25
Matéria Orgânica	61.12	54.15	60.43	49.45	53.71	57.61	54.33	54.79	54.55
Vidro	2.87	4.29	0.53	0.00	0.43	2.93	0.63	1.39	3.65
Inerte (Resíduo Sanitário)	16.67	13.00	15.44	20.34	12.78	18.78	12.72	10.34	8.25
Tecidos	1.81	5.10	-	1.87	6.17	1.58	3.55	3.17	2.60
Rejeitos/Outros	-	-	-	5.17	0.82	-	-	-	-
Papel	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabela 21 - Média, desvio padrão, média ponderada, mediana, variância, valores máximo e mínimo das porcentagens das frações de resíduos coletadas em campanhas de coleta e resultados da caracterização gravimétrica

Classes de RSU	Média ± DP	Média Ponderada	Mediana	Variância	Máximo	Mínimo
Papel	5.09 ± 3.28	5.35	5.01	10.76	11.95	1.24
Papelão	3.20 ± 1.16	3.40	2.90	1.35	5.39	1.87
Tetra Pak	0.94 ± 0.90	0.64	0.68	0.81	3.25	0.31
Plástico Rígido	3.58 ± 0.65	3.43	3.70	0.42	4.53	2.25
Plástico Maleável	9.97 ± 2.38	10.17	9.50	5.68	15.25	7.90
Metal	2.00 ± 0.66	2.06	2.03	0.43	3.09	1.20
Matéria Orgânica	55.57 ± 3.62	53.94	54.55	13.09	61.12	49.45
Vidro	1.86 ± 1.59	0.92	1.39	2.53	4.29	0.00
Inerte (Resíduo Sanitário)	14.26 ± 3.91	15.38	13.00	15.29	20.34	8.25
Tecidos	3.23 ± 1.66	3.01	2.89	2.75	6.17	1.58
Rejeitos/Outros	3.00 ± 3.08	1.69	3.00	9.46	5.17	0.82

Analisando os resultados obtidos na caracterização, foi constatado que as frações que apresentaram o maior percentual em todos os nove setores, ou seja, os mais representativos, foram as de orgânicos, composta de restos de comida e poda, variando de 61,12% até 49,45% e a de inerte,

composta dos resíduos sanitários (papel higiênico, fraldas descartáveis, máscaras cirúrgicas etc.), variando entre 20,34% e 8,25%.

Seguida a essas frações, com maior percentual temos a fração de recicláveis, como os de papel variando (11,95% a 1,24%), papelão (5,39 % a 1,87%), plástico rígido (4,53% a 2,25%) e plástico maleável (11,69% a 7,90%).

Adiante foi calculado diversas variáveis estatísticas, como média, mediana, mínimo, máximo, coeficiente de variação e desvio padrão das massas coletadas (Tabela 6). Em relação aos resultados, pode-se observar um maior desvio nos valores referentes às frações de papel $\pm 3,28$, plástico maleável $\pm 2,38$, matéria orgânica $\pm 3,62$ e resíduos sanitários $\pm 3,91$. Valores mais baixos foram encontrados para as frações de plástico rígido $\pm 0,65$, metal $\pm 0,66$, Tetra Pak $\pm 0,90$ e papelão $\pm 1,16$. A heterogeneidade das frações de resíduos entre os setores torna os dados estatísticos muito sensíveis a mudanças e à presença de valores discrepantes.

Em geral, é possível verificar a proximidade entre os valores da média e da mediana (sem diferença superior a 3 unidades), o que representa uma boa distribuição dos dados dentro dos seus valores mínimo e máximo. É possível verificar, no entanto, uma proximidade entre os valores médios e os valores de cada composição, dado que, exceto pela composição 'outros', o valor do desvio padrão é sempre menor que o valor médio, o que é um indicador de homogeneidade das amostras coletadas.

4.3.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a realização da análise de microscopia eletrônica de varredura foi necessário realizar o recobrimento das amostras com ouro e paládio. A Figura 51 apresenta as ampliações em magnitude de [500 x e 1.0 kx] dos biocarvões dos experimentos realizados por pirólise térmica a 450°C para as diferentes regiões socioeconômicas.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do biochar obtido a partir da pirólise de resíduos sólidos urbanos (RSU), particularmente a fração orgânica e papel, processados a uma temperatura de 450°C, mostrou uma série de características morfológicas importantes. A temperatura de 450°C é moderada para a pirólise, resultando em biochar que apresenta propriedades estruturais específicas, influenciadas pela decomposição térmica incompleta da matéria orgânica. O biochar obtido a 450°C apresenta uma superfície porosa, com a formação de macroporos, que são poros menores que 50 nm, embora em menor quantidade comparada ao biochar produzido a temperaturas mais elevadas. A fração orgânica e o papel contêm fibras vegetais, celulose e lignina que, ao serem pirolisadas, geram estruturas carbonosas que mantêm alguma porosidade. A morfologia porosa é visível nas imagens de MEV, com poros de tamanho variado, que podem melhorar a capacidade de adsorção do biochar para contaminantes.

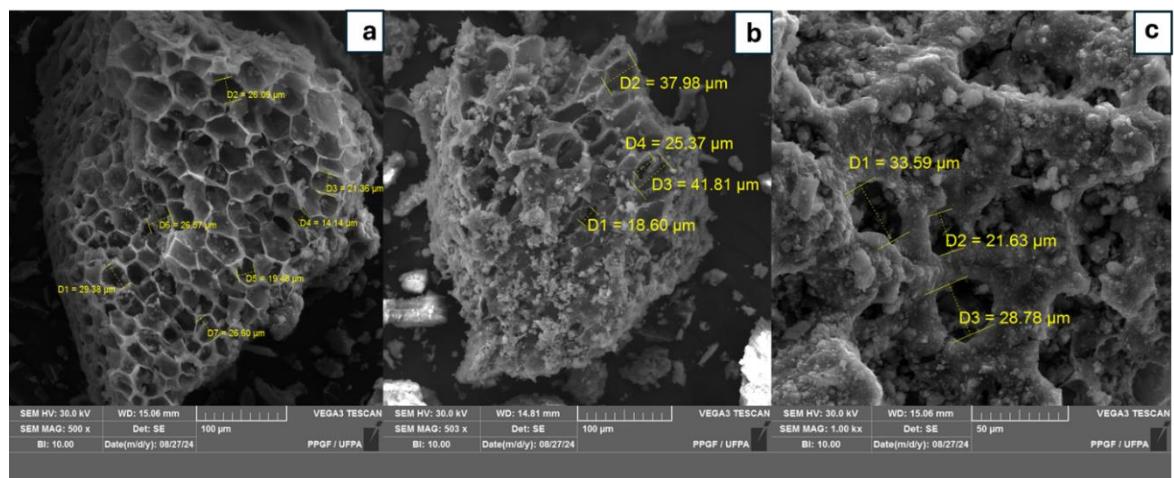
A presença de microfissuras no biochar, conforme observado em ambas as imagens do MEV, sugere que o material pode ser mais frágil e quebradiço, o que pode ser uma desvantagem para usos que exigem maior resistência estrutural, como na construção de filtros ou barreiras. No entanto, essas fissuras aumentam a área de superfície específica, o que pode compensar a fragilidade em termos de eficiência de adsorção.

Embora a fração orgânica e o papel sejam predominantemente compostos de material orgânico, ainda podem existir partículas inorgânicas, como traços de metais ou minerais, que não foram volatilizados durante a pirólise. O MEV pode capturar essas partículas como pontos brilhantes ou densos, incrustados na matriz de carbono. Estes componentes inorgânicos podem influenciar as propriedades de adsorção do biochar, dependendo da sua composição química. O biochar é composto principalmente de CO, e a

porção inorgânica contém principalmente minerais como Ca, Mg, K, P e carbonatos inorgânicos dependendo da matéria-prima [253].

Em ambas as imagens ilustradas para as diferentes regiões socioeconômicas mostram uma superfície carbonizada (cor preta) e grânulos (cor branca) de diferentes tamanhos espalhados pela superfície como relatado por [251], sendo semelhantes às imagens MEV de CaCO_3 (calcita) relatadas por [213; 214], e imagens do MEV de bio-carvão obtidas por pirólise de RSU relatadas por [215]. As partículas de biocarvão de RSU apresentaram forma e tamanho irregulares.

Figura 51 - MEV do biochar obtido por pirólise térmica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450°C (a) Região 1 (b) Região 2 (c) Região 3, 1,0 atmosfera [MAG: 500 x e 1.0 kx].



As imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura dos experimentos de pirólise catalítica mostraram semelhanças entre as temperaturas de 400°C (Figura 52) e 475°C (Figura 53), independentemente das diferentes regiões socioeconômicas.

Figura 52 - MEV do biochar obtido por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 400°C 10.0% (wt.) Ca(OH)₂ 1,0 atmosfera (d) Região 1 (e) Região 2 (f) Região 3, with [MAG: 1.0 kx].

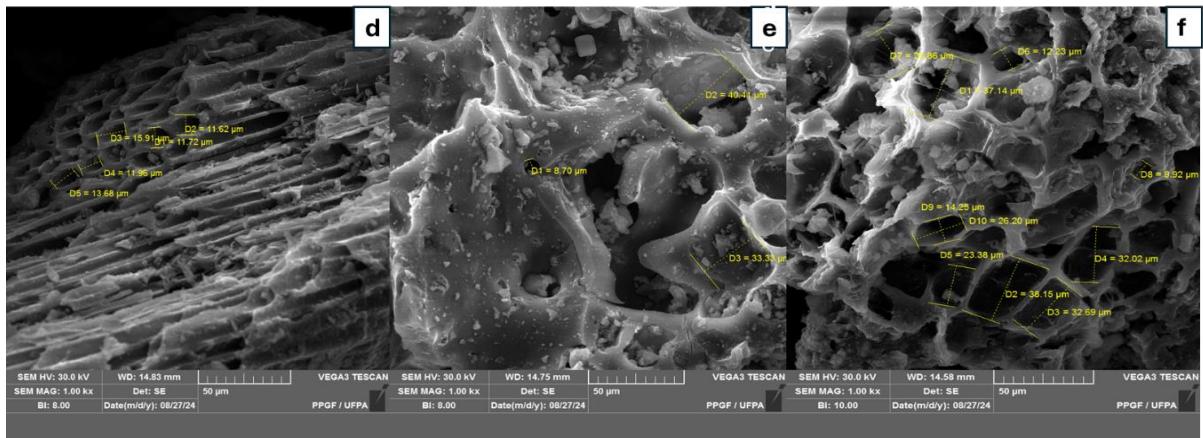
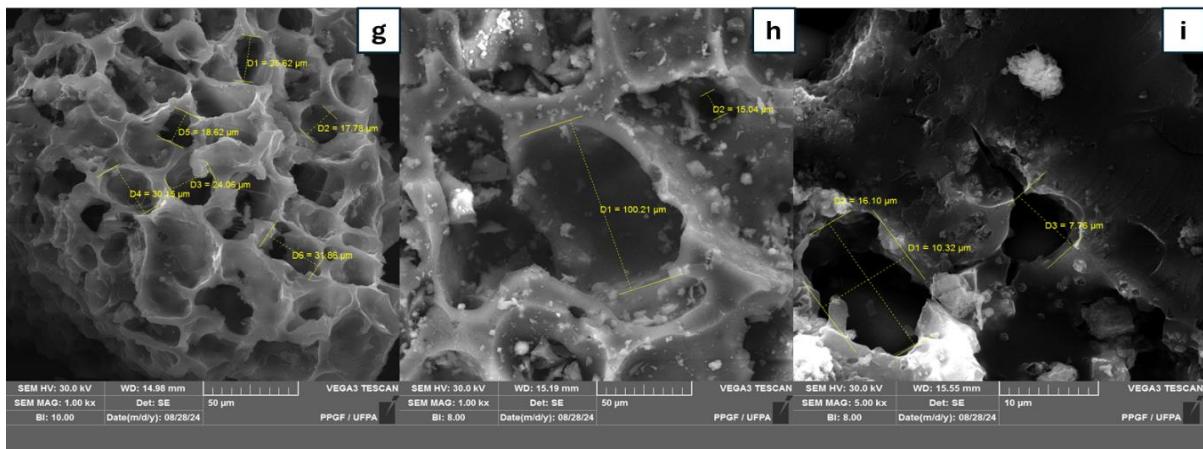


Figura 53 - MEV do biochar obtido por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475°C 10.0% (wt.) Ca(OH)₂ 1,0 atmosfera (g) Região 1 (h) Região 2 (i) Região 3, with [MAG: 1.0 kx e 5.0 kx].

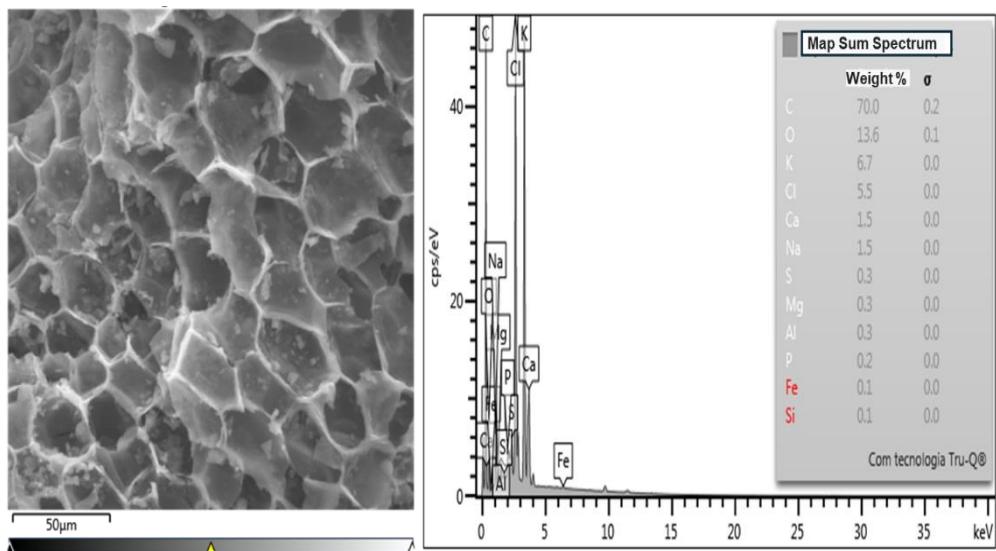


O biochar produzido com a adição de Ca(OH)₂ apresentou uma superfície altamente porosa, mas com uma morfologia irregular. A presença do catalisador favoreceu a formação de macroporos, mesmo em temperaturas relativamente baixas, como 400°C e em 475°C. As imagens de MEV revelam uma rede de poros interconectados, o que pode aumentar a área de superfície específica, melhorando as propriedades de adsorção do biochar. A microscopia eletrônica frequentemente revela aglomerados de

partículas inorgânicas, principalmente compostos de cálcio (Ca), como CaCO₃, que se formam pela reação do Ca(OH)₂ durante a pirólise. Essas partículas são visíveis como pontos brilhantes ou estruturas densas nas imagens de MEV, geralmente localizadas na superfície ou dentro da estrutura porosa do biochar. Esses aglomerados podem alterar as propriedades físicas e químicas do material, influenciando sua interação com poluentes. Fissuras e trincas, comuns no biochar, também aparecem na pirólise catalítica com Ca(OH)₂. Essas micro trincas aumentam a área de superfície específica, facilitando a adsorção de contaminantes, mas também podem indicar uma fragilidade estrutural, resultante da contração do material durante o resfriamento após a pirólise.

A morfologia da superfície do biochar após a pirólise de resíduos sólidos urbanos (RSU) é apresentada na Figura 54, que exibe uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um detector de elétrons retro espalhados. De acordo com os princípios desse detector, os componentes "leves" em forma cúbica correspondem a elementos com números atômicos mais altos em relação à área circundante. Por sua vez, as estruturas "escuras" representam os componentes carbonáceos do biochar.

Figura 54 - Morfologia do biochar obtido por pirólise térmica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450°C (a) Região 1 e resultados do EDS.



4.3.3 Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS

Os resultados da análise elementar realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raios - X em um ponto para biocarvões obtidos por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450 °C, 1,0 atmosfera está ilustrado na tabela 22 e por pirólise catalítica (matéria orgânica e papel) de RSU a 400°C e 475°C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (em massa) de Ca(OH)₂ como catalisador, em escala de laboratório, são ilustrados nas tabelas 23 e 24, respectivamente.

Pirólise						
Elementos Químicos	(R1)		(R2)		(R3)	
	450°C	Massa [wt.%]	450°C	Massa [wt.%]	450°C	SD
C	70.0	0.2	60.4	0.1	62.0	0.2
O	13.6	0.1	26.3	0.1	22.2	0.2
K	6.7	0.0	1.6	0.0	2.5	0.0
Cl	5.5	0.0	1.6	0.0	3.0	0.0
Ca	1.5	0.0	8.4	0.0	7.2	0.0

Tabela 22 - Porcentagens em massa e massa atômica de biocarvões obtidos por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450 °C, 1,0 atmosfera em escala de laboratório.

Na	1.5	0.0	1.5	0.0	1.6	0.0
S	0.3	0.0	-	-	-	0.0
Mg	0.3	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0
Al	0.3	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0
P	0.2	0.0	0.2	0.0	0.4	0.0
Fe	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0
Si	0.1	0.0	-	-	0.5	0.0
Cu	-	-	-	-	0.1	0.0

DP= Desvio Padrão

Os resultados obtidos para o processo de pirólise térmica a 450°C em regiões socioeconômicas distintas mostraram o carbono como o elemento predominante, uma vez que o processo de pirólise carboniza a matéria orgânica e o papel, concentrando o conteúdo de carbono no biochar. A presença de oxigênio foi significativa, embora em menor quantidade do que o carbono, devido à volatilização parcial de compostos oxigenados durante a pirólise. A proporção entre carbono e oxigênio tende a ser mais alta devido à remoção de compostos oxigenados voláteis durante a pirólise. O alto nível de carbonização nos biochars derivados de RSU os torna ricos em carbono, o que os torna resistentes à degradação no meio ambiente [125]. Essa recalcitrância dos biochars derivados de RSU pode ajudar a combater o aumento das emissões de carbono dos solos quando esses materiais são usados para sequestro de carbono [254]. A presença de Mg encontrado em algumas frações orgânicas ou na fração de papel, o magnésio é um componente comum de minerais ou aditivos presentes em RSU. O Si pode vir de diferentes fontes no RSU, como partículas de terra, vidro, areia ou impurezas minerais encontradas nos resíduos orgânicos. Em papéis, ele também pode estar presente devido ao uso de aditivos à base de silicato durante a fabricação. A presença Al pode aparecer no biochar se estiver presente na matéria orgânica ou no papel, geralmente como impurezas ou como parte de embalagens ou aditivos usados no processamento do papel. O ferro pode ser encontrado em pequenas quantidades como contaminante

na matéria orgânica ou no papel, especialmente se o RSU contiver partículas metálicas ou minerais contendo ferro. Em relação ao K o mesmo é comum na fração orgânica de RSU, pois é um nutriente essencial nas plantas e pode estar presente em resíduos de alimentos ou restos vegetais. Ele também é importante na formação de cinzas no biochar. A presença do Na pode vir de resíduos alimentares, papéis tratados com cloretos ou sais ou ainda de resíduos orgânicos que contêm sais minerais.

Na pirólise catalítica com 10% de Ca(OH)₂, realizada a temperaturas de 400°C e 475°C em diferentes regiões socioeconômicas, os resultados obtidos foram semelhantes. A maior formação foi observada para os elementos carbono (C) e oxigênio (O), sendo o carbono o componente mais abundante e representando a estrutura fundamental do biocarvão derivado da biomassa carbonizada. Além disso, o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), utilizado como catalisador, também contém oxigênio em sua estrutura, que pode ser detectado na análise EDS. O Ca(OH)₂ pode se converter em óxido de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO₃), ambos contendo oxigênio e contribuindo para a detecção desse elemento.

Pirólise						
Elementos Químicos	(R1) 400°C		(R2) 400°C		(R3) 400°C	
	Massa [wt.%]	DP	Massa [wt.%]	DP	Massa [wt.%]	DP
C	62.5	0.1	60.5	0.1	56.7	0.1
O	18.9	0.1	24.5	0.1	28.8	0.1
K	2.9	0.0	2.4	0.0	1.1	0.0

Cl	4.1	0.0	3.4	0.0	1.1	0.0
Ca	6.8	0.0	6.2	0.0	9.5	0.0
Na	2.3	0.0	2.3	0.0	1.4	0.0
S	0.2	0.0	-	0.0	-	0.0
Mg	0.4	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0
Al	0.2	0.0	-	0.0	0.6	0.0
P	0.6	0.0	-	0.0	0.3	0.0
Fe	0.7	0.0	0.4	0.0	-	0.0
Si	0.4	0.0	-	0.0	0.2	0.0

Tabela 23 - Porcentagens em massa e massa atômica de biocarvões obtidos por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 400 °C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (em massa) de Ca(OH)₂ como catalisador, em escala de laboratório.

Tabela 24 - Porcentagens em massa e massa atômica de biocarvões obtidos por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 10,0% (em massa) de Ca(OH)₂ como catalisador, em escala de laboratório.

Elementos Químicos	Pirólise					
	(R1)		(R2)		(R3)	
	475°C	Massa [wt.%]	475°C	Massa [wt.%]	475°C	DP
C	77.6	0.1	70.4	0.1	45.0	0.1
O	18.2	0.1	19.6	0.1	32.4	0.1
K	1.5	0.0	1.7	0.0	2.6	0.0
Cl	0.5	0.0	1.7	0.0	2.6	0.0
Ca	0.8	0.0	1.3	0.0	14.2	0.0
Na	0.9	0.0	1.2	0.0	1.5	0.0
S	-	-	-	-	0.1	0.0
Mg	0.4	0.0	0.1	0.0	0.4	0.0
Al	-	-	-	-	0.1	0.0
P	-	-	0.2	0.0	0.5	0.0
Fe	0.1	0.0	-	-	0.4	0.0
Si	-	-	0.1	0.0	0.2	0.0
Cu	-	-	0.1	0.0	0.1	0.0

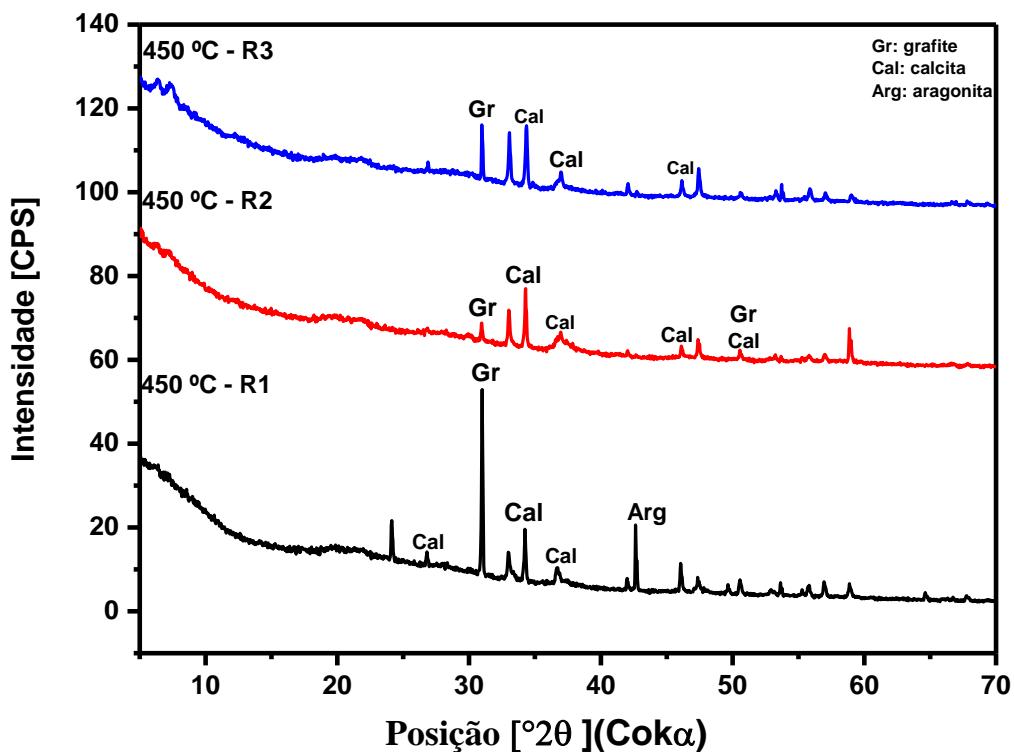
DP= Desvio Padrão

4.3.4 Análise de Difratometria de Raios – DRX

A análise de DRX do biocarvão obtido por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) do RSU a 450 °C, 1,0 atmosfera está ilustrada na Figura 55. As fases identificadas em diferentes quantidades para todas as amostras são descritas a seguir: grafite (pico principal a 0,335 nm, 30,9° 2θ CoKα), calcita

(pico principal em 0,213 nm, 50,5° 2θ CoK α) e aragonita (pico principal em 0,253 nm, 42,6° 2θ CoK α).

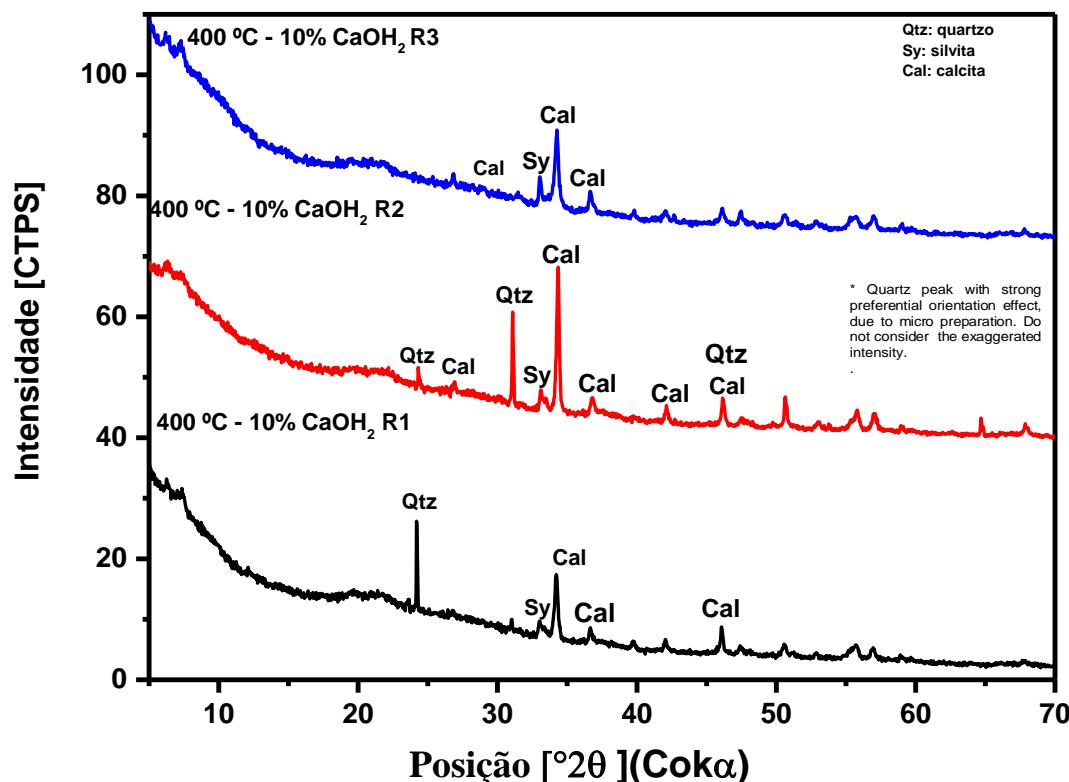
Figura 55 - DRX de produtos em fase sólida por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450°C e 1,0 atmosfera, utilizando reator de vidro borossilicato de 125 mL, em escala laboratorial, em regiões socioeconômicas diferentes.



A análise de DRX do biocarvão obtido por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) do RSU a 400 °C, 1,0 atmosfera, com 10% (em massa) de Ca(OH)₂ está ilustrada na Figura 56. As fases identificadas em diferentes quantidades para todas as amostras são descritas a seguir: quartzo (pico principal em 0,334 nm, 31,0° 2θ CoK α), além de silvita (pico principal em 0,315 nm, 32,9° 2θ CoK α) e calcita (pico principal em 0,303 nm, 34,3° 2θCoK α). A presença de quartzo (SiO_2) provavelmente se deve à presença de pequenas partículas de areia no interior do RSU. O carbono orgânico está principalmente na fase amorfa, que é a fase majoritária típica deste tipo de

material. O símbolo '*' indica o pico de quartzo com forte efeito de orientação preferencial, devido à micro preparação.

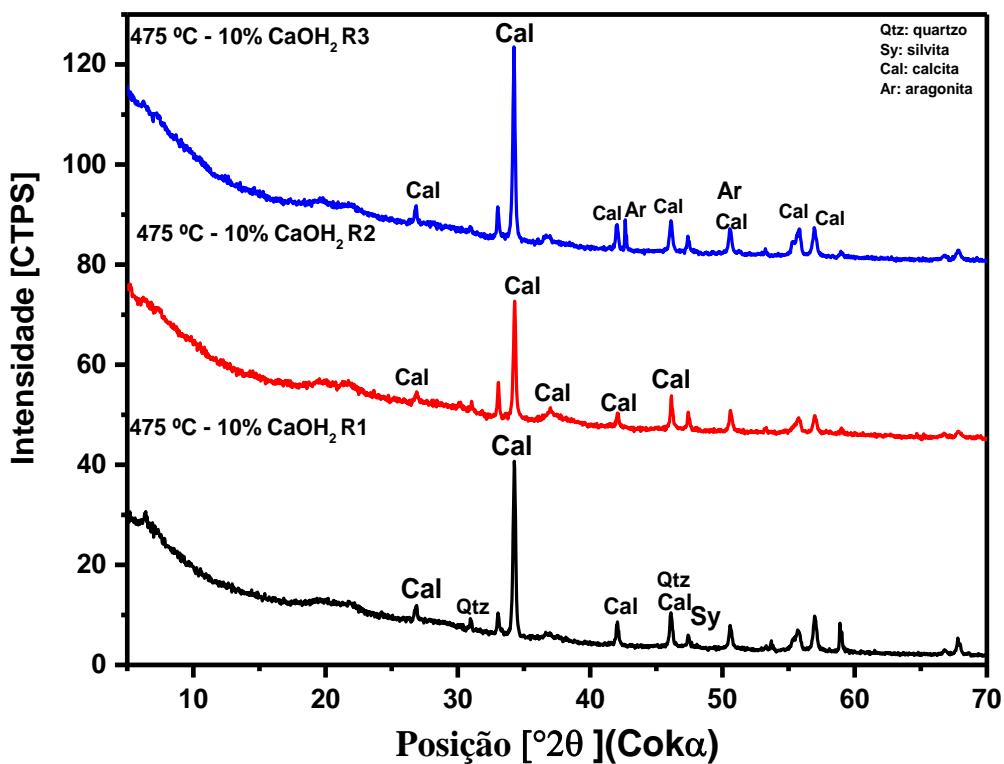
Figura 56 - DRX de produtos em fase sólida por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 400°C e 1,0 atmosfera, com 10 % (em massa) de CaOH₂ utilizando reator de vidro borossilicato de 125 mL, em escala laboratorial, em regiões socioeconômicas diferentes



A análise de DRX do biocarvão obtido por pirólise catalítica da fração (matéria orgânica e papel) do RSU a 475 °C, 1,0 atmosfera, com 10% (em massa) de Ca(OH)₂ está ilustrada na Figura 57. As fases identificadas em diferentes quantidades para todas as amostras são descritas a seguir: quartzo (pico principal em 0,335 nm, 30,9° 2θ CoKα), além de silvita (pico principal em 0,315 nm, 32,9° 2θ CoKα), calcita (pico principal em 0,303 nm, 34,3° 2θ CoKα) e aragonita (pico principal em 0,209 nm, 50,2° 2θ CoKα). A presença de quartzo (SiO₂) provavelmente se deve à presença de pequenas partículas

de areia no interior do RSU. O carbono orgânico está principalmente na fase amorfa, que é a fase majoritária típica deste tipo de material.

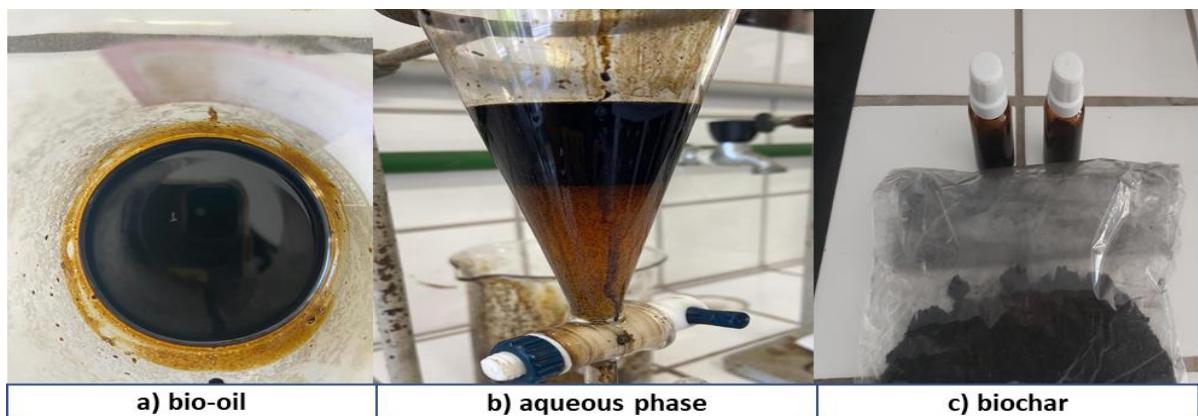
Figura 57 - DRX de produtos em fase sólida por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475°C e 1,0 atmosfera, com 10 % (em massa) de CaOH₂ utilizando reator de vidro borossilicato de 125 mL, em escala laboratorial, em regiões socioeconômicas diferentes



4.3.5 Pirólise da fração de RSU (matéria orgânica e papel) em reator de escala laboratorial, Condições de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação

A partir dos processos de pré-tratamento dos RSU aplicaram-se os processos de pirólise em escala de laboratório para avaliar os rendimentos e as especificações dos produtos formados, investigando a influência das Regiões Socioeconômicas. De acordo com a Figura 58, tem-se como produtos reacionais de Pirólise: geração do bio-óleo (a), fase aquosa (fase líquida) (b) e (c) e produção de biocarvão.

Figura 58 - Produtos de formação do processo de pirólise



A Tabela 25 apresenta os rendimentos mássicos dos produtos obtidos (líquidos, sólidos, água e gás) a partir das frações de resíduos sólidos urbanos (RSU) – matéria orgânica e papel – submetidos a uma temperatura final de 450 °C, 1,0 atmosfera de pressão, em escala laboratorial. Os experimentos térmicos foram conduzidos com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, abrangendo diferentes regiões socioeconômicas. A pirólise térmica e catalítica de resíduos sólidos urbanos (RSU) teve como objetivo a obtenção de misturas de hidrocarbonetos e outros compostos com potencial para uso como combustível. Nos experimentos térmicos, o rendimento de bio-óleo foi maior na Região 1, classificada socioeconomicamente como E, atingindo 23,57% (em massa). Enquanto na Região 3, com classificação socioeconômica C, esse rendimento caiu para 16,12% (em massa). Observou-se que a variação na classificação socioeconômica teve uma influência significativa nos resultados, com o aumento da renda associado a uma menor fração de resíduos orgânicos, resultando em uma menor produção de bio-óleo [246].

Os rendimentos de biochar apresentaram uma relação inversa aos rendimentos do produto condensado, sendo o maior rendimento de biochar observado na Região 3, alcançando 45,52% (em massa). A fração aquosa

variou de 18,49% (em massa) na Região 2 para 16,46% (em massa.) na Região 3, enquanto a fração gasosa teve seu maior percentual na Região 1, com 19,95% (em massa). Ao comparar os três experimentos, foi possível inferir que os maiores rendimentos foram obtidos na formação de biochar. Durante o processo de pirólise, diferentes temperaturas resultam em distribuições distintas de produtos. Temperaturas mais elevadas favorecem a produção de bio-óleo e gás de síntese, enquanto temperaturas mais baixas promovem a formação de biochar. As temperaturas ideais para a produção de biochar a partir de resíduos sólidos urbanos (RSU) geralmente variam entre 300 °C e 600 °C.

Tabela 25 - Parâmetros de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (líquidos, sólidos, H₂O e gases) por pirólise da fração de RSU (matéria orgânica e papel) a 450 °C, 1,0 atmosfera, em escala laboratorial para as regiões socioeconômicas.

Parâmetros do Processo	Região 1	Região 2	Região 3
	450 [°C]	450 [°C]	450 [°C]
	0.0 (wt.)	0.0 (wt.)	0.0 (wt.)
Massa de Resíduos Sólidos Urbanos [g]	40.1	40.11	40.57
Tempo de Pirólise [min]	20	20	20
Temperatura Inicial de Pirólise [°C]	334	363	364
Massa de sólidos (biochar) [g]	16.11	16.61	19.28
Massa de bio-óleo [g]	9.45	9.19	6.54
Massa de H ₂ O [g]	6.54	7.42	6.68
Massa de gas [g]	8.00	6.89	8.07
Rendimento do bio-óleo [%]	23.57	22.91	16.12
Rendimento da H ₂ O [%]	16.31	18.49	16.46
Rendimento do biochar [%]	40.17	41.41	45.52
Rendimento do gas [%]	19.95	17.21	19.89

Nos experimentos de pirólise catalítica, foram utilizadas temperaturas finais de 400 °C (tabela 26) e 475 °C (tabela 27), sob pressão constante de 1,0 atmosfera, com a adição de 10% de catalisador Ca(OH)₂ em escala laboratorial. A figura 13 apresenta um gráfico com os rendimentos dos

subprodutos de todas as pirólises realizadas neste estudo. O processo foi realizado com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, abrangendo diferentes regiões socioeconômicas. O rendimento em bio-óleo foi mais elevado a temperatura de 450°C para a Região 1, alcançando 28,28% em massa (em massa), enquanto o menor rendimento foi observado na Região 2, que possui a maior classificação socioeconômica, com 18,88% em massa (em massa.). A menor geração de bio-óleo pode ser explicada pela constatação de que, quanto maior a renda, menor é a fração de resíduos orgânicos sugere uma relação entre o poder aquisitivo e os padrões de descarte. Pessoas com maior renda tendem a adotar comportamentos de consumo diferentes, como a compra de alimentos processados, que geram menos resíduos orgânicos. Esse resultado também pode estar relacionado ao fato de que famílias com maior poder aquisitivo frequentemente fazem suas refeições fora de casa. Em contraste, famílias de menor renda geralmente preparam suas refeições em casa, o que explica os altos percentuais de resíduos orgânicos encontrados entre seus descartes [237,246,254,255,256].

Além disso, observou-se que a adição do catalisador básico Ca(OH)₂ aumentou o rendimento de bio-óleo apenas na temperatura de 475°C. Segundo Lu et al. (2009), a introdução de catalisadores no processo de pirólise da celulose favorece tanto a conversão de polímeros em compostos voláteis quanto a pirólise secundária desses compostos. A primeira ação resulta no aumento da área total dos picos, enquanto a segunda a reduz. Assim, pode-se inferir que a adição de Ca(OH)₂ intensifica significativamente a conversão secundária dos compostos voláteis gerados durante a pirólise dos componentes.

Tabela 26 - Parâmetros de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (líquidos, sólidos, H₂O e gás) por pirólise térmica e pirólise catalítica de resíduos sólidos urbanos (matéria orgânica e papel) a 400 °C, 1,0 atm, 10,0% (em massa) de Ca(OH)₂, em escala laboratorial.

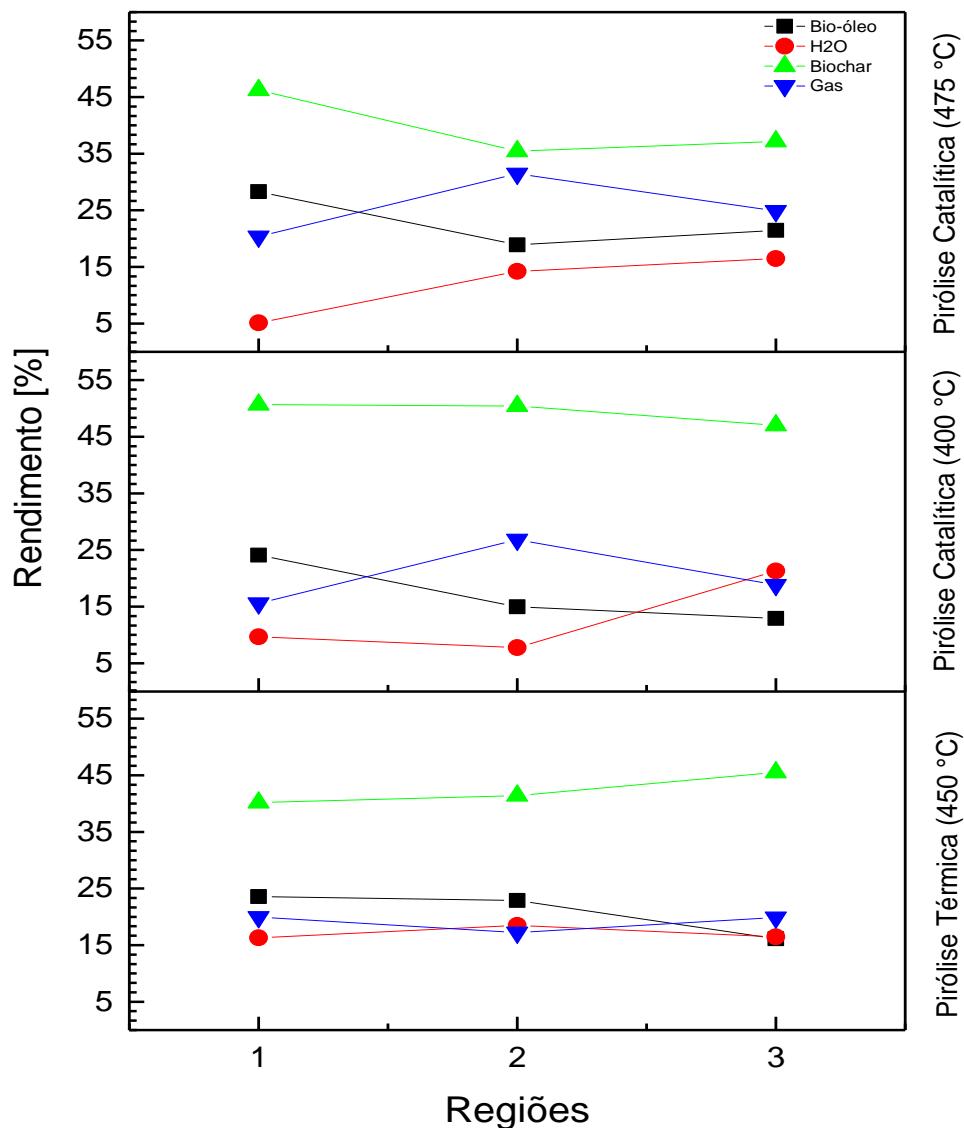
Parâmetros do Processo	Região 1	Região 2	Região 3
	400 [°C]	400 [°C]	400 [°C]
	10.0 (wt.)	10.0 (wt.)	10.0 (wt.)
Massa de Resíduos Sólidos Urbanos [g]	30.0	30.0	30.03
Massa de Ca(OH) ₂ [g]	3.0	3.0	3.0
Tempo de pirólise [min]	20	20	20
Temperatura Inicial de Pirólise [°C]	351	327	328
Massa de sólidos (biochar) [g]	15.2	15.13	14.12
Massa de bio-óleo [g]	7.23	4.49	3.88
Massa de H ₂ O [g]	2.90	2.33	6.39
Massa de gas [g]	4.67	8.05	5.65
Rendimento do bio-óleo [%]	24.10	14.97	12.92
Rendimento da H ₂ O [%]	9.66	7.77	21.27
Rendimento do biochar [%]	50.67	50.43	47.01
Rendimento do gas [%]	15.57	26.83	18.81

Tabela 27 - Parâmetros de processo, balanços de massa e rendimentos de produtos de reação (líquidos, sólidos, H₂O e gás) por pirólise térmica e pirólise catalítico de resíduos sólidos urbanos (matéria orgânica e papel) a 475 °C, 1,0 atm, 10,0% (em massa) de Ca(OH)₂, em escala laboratorial.

Parâmetros do Processo	Região 1	Região 2	Região 3
	475 [°C]	475 [°C]	475 [°C]
	10.0 (wt.)	10.0 (wt.)	10.0 (wt.)
Massa de Resíduos Sólidos Urbanos [g]	30.0	30.08	30.06
Massa de Ca(OH) ₂ [g]	3.0	3.02	3.00
Tempo de pirólise [min]	20	20	20
Temperatura Inicial de Pirólise [°C]	364	381	340
Massa de sólidos (biochar) [g]	13.87	10.66	11.18
Massa de bio-óleo [g]	8.48	5.68	6.45
Massa de H ₂ O [g]	1.53	4.28	4.95
Massa de gas [g]	6.10	9.47	7.48
Rendimento do bio-óleo [%]	28.28	18.88	21.45
Rendimento da H ₂ O [%]	5.11	14.22	16.46
Rendimento do biochar [%]	46.24	35.43	37.19
Rendimento do gas [%]	20.35	31.48	24.88

Em todos os estudos revisados, observou-se um aumento no rendimento do bio-óleo dentro da faixa de temperatura entre 450°C a 600°C. No entanto, este rendimento tende a diminuir após ultrapassar os 600°C. Por outro lado, o rendimento do bio-carvão mostra um padrão inverso, diminuindo na faixa de 400°C a 600°C após alcançar um pico, enquanto o rendimento do gás apresenta um aumento contínuo ao longo de todo o intervalo de temperatura mencionado. Em um estudo específico conduzido por [257], focado na pirólise de resíduos sólidos urbanos (RSU), foi relatado que o rendimento do bio-carvão atinge o seu máximo a 400°C, para então declinar após ultrapassar esse ponto. Por outro lado, o rendimento do bio-óleo aumenta em temperaturas mais elevadas, tingindo o seu máximo em 700°C. Mais uma vez, o rendimento do gás continua a aumentar de forma consistente, mantendo-se em conformidade com os padrões gerais de rendimento dos produtos da reação em relação à temperatura, conforme evidenciado na Figura 59 do estudo mencionado, também relatado por [251]. Os resultados para os subprodutos obtidos por meio da pirólise estão em consonância com os estudos relatados na literatura para pirólise de RSU [155,156, 157,158,159].

Figura 59 - Efeito da temperatura de pirólise nos rendimentos de produtos de reação (bio-óleo, fase aquosa, biocarvão e gás) por pirólise da fração de RSU (matéria orgânica e papel).



4.3.6 Caracterização físico-química e composicional do bio-óleo

Índice de acidez do bio-óleo e da fase aquosa

A Tabela 28 mostra o efeito da temperatura sobre a acidez do bio-óleo e da fase aquosa obtidos por pirólise térmica a 450°C e pirólise catalítica da fração RSU a 400 e 475 °C, 1,0 atm, 10,0 % (em massa) de Ca(OH)₂ em escala de laboratório. O índice de acidez do bio-óleo e da fase aquosa obtido

a partir da pirólise catalítica utilizando Ca(OH)_2 como catalisador foi significativamente reduzido em comparação com o bio-óleo e com a fase aquosa obtidos por pirólise térmica. Isso ocorre devido ao efeito neutralizante do catalisador sobre os ácidos orgânicos, como os ácidos carboxílicos, formados durante a decomposição térmica dos resíduos. Durante a pirólise térmica de resíduos contendo componentes orgânicos, como a fração orgânica e papel, uma série de reações de degradação térmica ocorrem, como a quebra de ligações de celulose (presente no papel) e hemicelulose, que resulta na formação de produtos voláteis ricos em oxigênio, como ácidos carboxílicos (principalmente ácido acético e fórmico), aldeídos e fenóis. Enquanto a lignina (presente no papel), por sua vez, gera compostos aromáticos, como fenóis, que também contribuem para a acidez do bio-óleo. Esses ácidos carboxílicos, devido à sua elevada concentração, são responsáveis pelo alto índice de acidez do bio-óleo. Essa forte acidez indicada do bio-óleo constitui uma desvantagem que limita seu uso direto como combustível no setor de transportes. Pode causar problemas de corrosão nos componentes mecânicos dos motores. Para evitar esses problemas causados pela alta acidez dos bio-óleos, recomenda-se o uso de craqueamento catalítico [141].

Com a adição de Ca(OH)_2 a neutralização de ácidos carboxílicos ocorre rapidamente, reduzindo diretamente o índice de acidez, além de ocorrer também a desoxigenação catalítica que facilita a remoção de oxigênio em forma de CO_2 e H_2O , diminuindo a quantidade de compostos oxigenados que poderiam formar novos ácidos.

Tabela 28 - Efeito da temperatura no índice de acidez de bio-óleos e fase aquosa obtido por pirólise térmica a 450°C e pirólise catalítica da fração RSU a 400 e 475 °C, 1,0 atm, 10,0 % (em massa) de Ca (OH)₂ em escala de laboratório.

Propriedades Físico-química	Temperatura								
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Índice de Acidez	450 °C	450 °C	450 °C	400°C Ca(OH) ₂	400°C Ca(OH) ₂	400°C Ca(OH) ₂	475°C Ca(OH) ₂	475°C Ca(OH) ₂	475°C Ca(OH) ₂
I.A _{Bio-óleo} [mg KOH/g]	116.8	115.1	115.3	34.45	34.41	40.0	36.36	36.31	37.20
I.A. fase aquosa [mg KOH/g]	69.01	65.55	76.23	42.3	42.1	42.0	43.4	4.2	40.0

4.3.7 Transformada de Fourier no Infravermelho de bio-óleo

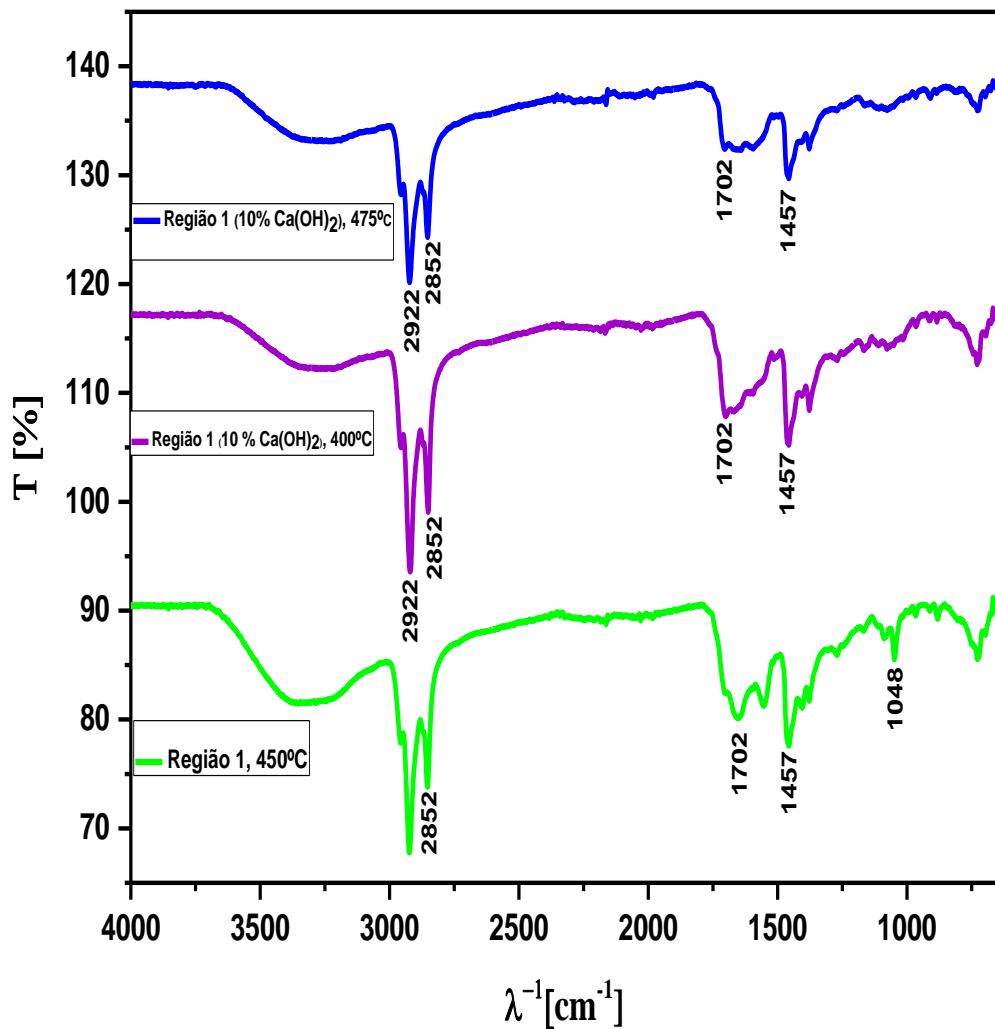
Como os espectros de infravermelho das diferentes regiões socioeconômicas se mostraram semelhantes, decidiu-se apresentar um espectro representativo do bio-óleo de cada experimento realizado na Região 1 (Figura 60). A análise qualitativa por FT-IR das funções químicas presentes nos bio-óleos, obtidos pela pirólise térmica da fração de RSU (matéria orgânica e papel) a 450°C e pela pirólise catalítica a 400°C e 475°C, 1,0 atm, com 10% em massa de Ca(OH)₂, em escala de laboratório, é ilustrada na Figura 13. É importante destacar que todos os espectros das amostras analisadas exibem vibrações características de hidrocarbonetos insaturados.

As bandas na faixa de 2922-2852 cm⁻¹ no espectro de FTIR correspondem geralmente às vibrações de estiramento das ligações C-H em grupos metila (CH₃) e metileno (-CH₂-) presentes em hidrocarbonetos alifáticos. Essas bandas indicam a presença de cadeias de hidrocarbonetos saturados (alcanos) na amostra analisada. A banda em 1702 cm⁻¹ no espectro de FTIR é tipicamente atribuída à vibração de estiramento da ligação C=O (carbonila) em compostos como cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e

ésteres. Essa banda indica a presença de grupos carboxílicos na amostra, que são comuns em muitos compostos orgânicos, como bio-óleos.

A banda em 1457 cm^{-1} no espectro de FTIR geralmente está associada às vibrações de flexão (ou deformação) das ligações C-H em grupos metila (-CH₃) e metileno (-CH₂-) em hidrocarbonetos alifáticos. Essa banda também pode indicar a presença de grupos aromáticos, relacionados às vibrações de deformação no anel benzênico. Ela é comum em compostos orgânicos que contêm essas estruturas, como hidrocarbonetos e compostos aromáticos presentes em bio-óleos. A banda em 1408 cm^{-1} no espectro é geralmente atribuída à vibração de flexão simétrica das ligações C-H em grupos metila (-CH₃). Também pode estar associada à vibração de deformação da ligação O-H em ácidos carboxílicos. Além disso, essa banda pode indicar a presença de sais de ácidos carboxílicos, como carboxilatos, que exibem absorções nessa região.

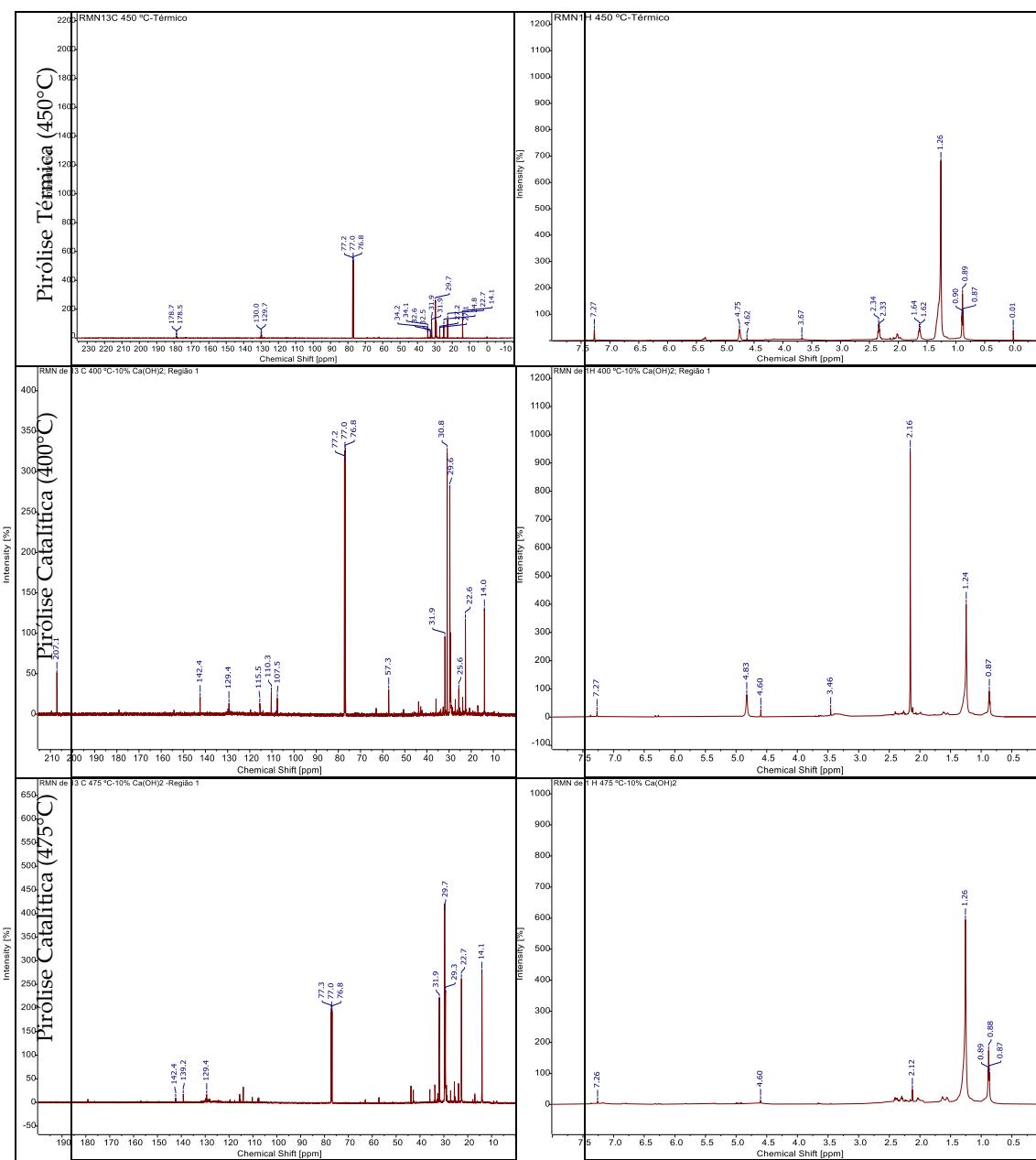
Figura 60 - FT-IR de bio-óleo obtido por pirólise da fração de RSU (matéria orgânica e papel) a 450°C e catalítica a 10% (em massa) a 400 °C e 475 °C, 1,0 atmosfera, em escala laboratorial, para a Região Socioeconómica 1.



4.3.8 RMN do Bio-óleo

Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H da amostra dos bio-óleos térmicos e catalíticos de RSU da Região 1 estão ilustrados na Figura 61.

Figura 61 - Espectro de RMN de ^{13}C e ^1H dos bio-óleos obtidos pelo processo de Pirólise térmica e catalítica.



Nos espectros de RMN de ^{13}C do bio-óleo do experimento referente a pirólise térmica a 450°C , notou-se a presença de deslocamentos químicos relativos a carbonos na faixa de 178.7 a 178.5 ppm que é geralmente atribuída a carbonos de grupos carboxílicos ($\text{C}=\text{O}$), como em ácidos carboxílicos, ésteres, amidas. Os espectros de RMN da amostra apresentam sinais característicos de hidrocarbonetos olefínicos com deslocamentos químicos de

carbonos com duplas ligações observadas em 115.5 e 139.2 ppm no espectro de RMN de ^{13}C e hidrocarbonetos alifáticos lineares com deslocamentos químicos típicos de carbonos de cadeia longas CH_2 (metíleno) e CH_3 (grupo metil) entre 14 a 31.9 ppm no espectro de RMN de ^{13}C . O mesmo pode ser observado no espectro de RMN de ^1H com picos (deslocamento químico) em 0.87 a 1.26 ppm, confirmando a presença de hidrocarbonetos alifáticos, enquanto os picos entre 1.62 a 2.16 e próximos de 4.83 ppm, confirmam a presença de hidrocarbonetos olefínicos, corroborado pelos espectros de infravermelho apresentados. O deslocamento químico de 7,27 ppm é característico de prótons ligados a anéis aromáticos, como no benzeno e em seus derivados. Esse valor indica que os prótons estão desprotegidos devido à circulação de elétrons nos sistemas aromáticos, o que aumenta o deslocamento químico.

4.3.9 Análise de Cromatografia Gasosa do bio-óleo

A Tabela 29 e a Figura 62 ilustram o efeito da temperatura na composição química, expressa em hidrocarbonetos, oxigenados e nitrogenados, dos bio-óleos obtidos por pirólise térmica a 450°C e pirólise catalítica da fração RSU a 400 e 475 °C, 1,0 atm, 10,0 % (em massa) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, avaliando as regiões socioeconômicas 1, 2 e 3, em escala de laboratório. As funções químicas (álcoois, ácidos carboxílicos, oxigenados e nitrogenados), soma das áreas dos picos, números CAS e tempos de retenção de todas as moléculas identificados no bio-óleo por GC-MS, estão ilustrados nas Tabelas Suplementares S1-S9.

A partir da análise de CG-MS do bio-óleo obtido por pirólise de resíduos sólidos urbanos a 450 °C, os compostos químicos identificados foram hidrocarbonetos alifáticos (alcanos, alcenos, cicloalcanos e cicloalcenos) e aromáticos (benzenos, indenos e naftalenos) com

concentração total de percentual em área de 44.34, 49.34 e 40.07 % para R1, R2 e R3, respectivamente. Os compostos oxigenados (ésteres, éteres, fenóis, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos) apresentaram um percentual em área de 42.09, 39.04 e 42.91% para R1, R2 e R3, respectivamente, além disso foram identificados compostos orgânicos contendo nitrogênio 9,22%, 7,22% e 12,40% e cloro 4.34, % para R1, R2 e R3 em percentuais de área. Os resultados encontrados estão em consonância com a literatura [39;67;88;89;90]. Com isso, a diferença constatada entre as regiões R1, R2 e R3 foi inferior a 4,0 % isso pode ser explicado, devido a composição gravimétrica dos resíduos sólidos coletados e/ou a classificação socioeconômica de cada região.

A partir da análise de CG-MS do bio-óleo obtido por pirólise de resíduos sólidos urbanos a 400 °C, utilizando catalisador, hidrocarbonetos alifáticos (alcanos, alcenos, cicloalcanos e cicloalcenos) e aromáticos (benzenos, indenos e naftalenos) com concentração total de percentual em área de 71,32%, 68.16% e 69.70 % para R1, R2 e R3, respectivamente. Os compostos oxigenados (ésteres, ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e fenóis) apresentaram um percentual em área de 22.85%, 25.48% e 23.83 % para R1, R2 e R3, respectivamente, além disso foram identificados compostos orgânicos contendo nitrogênio em percentuais em área de 5.82%, 6.36% e 6.47 % para R1, R2 e R3, respectivamente. Os resultados encontrados estão em consonância com a literatura [39;67;88;89;90]. Com isso, nota-se uma diferença abaixo de 3 % na composição de hidrocarbonetos entre as regiões R1, R2 e R3 tomando R1 como referência, destacando-se a diferença constatada entre as regiões R1 e R3 que foi inferior a 1.0 % isso pode ser explicado, devido a adição do catalisador Ca(OH)₂. Vale ressaltar, ainda, o aumento da concentração [% área] dos hidrocarbonetos em relação aos experimentos sem catalisador a 450°C, e a diminuição dos compostos oxigenados, nitrogenados e clorados. Diante disto, verifica-se que o

catalisador Ca(OH)_2 diminui a formação desses compostos no bio-óleos produzidos independentemente da classificação socioeconômica da região.

A partir da análise de CG-MS do bio-óleo obtido por pirólise de resíduos sólidos urbanos a 475 °C, utilizando catalisador, os compostos químicos identificados hidrocarbonetos alifáticos (alcanos, alcenos, cicloalcanos e cicloalcenos) e aromáticos (benzenos, indenos e naftalenos) com concentração total de percentual em área de 65.69%, 67.53% e 66.77% para R1, R2 e R3, respectivamente. Os compostos oxigenados (ésteres, ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e fenóis) apresentaram um percentual em área de 28.48%, 26.63% e 26.40% para R1, R2 e R3, respectivamente, além disso foram identificados compostos orgânicos contendo nitrogênio em percentuais em área de 5.82%, 5.83% e 6.82 % para R1, R2 e R3, respectivamente. Os resultados encontrados estão em consonância com a literatura [39;67;88;89;90]. Com isso, nota-se uma diferença inferior a 2,0 % na composição de hidrocarbonetos entre as regiões R1, R2 e R3 tomando R2 como referência, além disso, foi observado uma diminuição na produção de oxigenados e nitrogenados em relação aos experimentos sem catalisador, ou seja, independente da temperatura utilizada e da classificação socioeconômica de cada região, a aplicação do catalisador Ca(OH)_2 favoreceu a formação de hidrocarbonetos.

De acordo com a quantificação e identificação dos compostos presentes nas amostras de bio-óleo, constatou -se a presença de compostos majoritários como: Benzeno, (1-metiletil) - D- Limoneno para as regiões R1 e R2 , o-xileno para as regiões R1, R2 e R3 nos experimentos a 450°C; Ácido dodecanóico, ácido 9-octadecenóico, éster etílico e o-xileno para região R1, Fenol, Fenol, 4-etil-2-metoxi-e Fenol para região R2 e 2-Heptadecanona para região R3 nos experimentos 400 °C com específicos Ca(OH)_2 ; 2-Metil-Z,Z-3,13-octadecadienol e ácido 10-octadecenóico, éster metílico, éster bis(2-

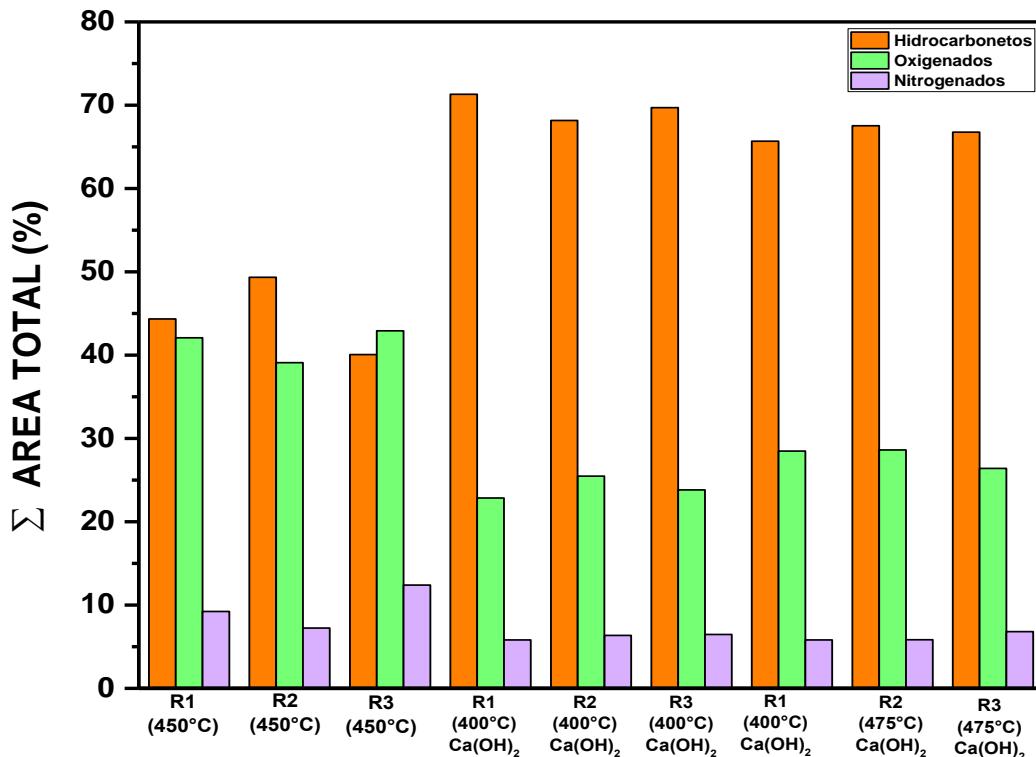
etilhexil) o-cimeno para a região R1, 9-Octadeceno, 1-metoxi-, (E)- e Ácido hexadecanóico, éster metílico, ácido 10-octadecenóico, éster metílico para a região R2, Pentadecano e 2-Heptadecanona para a região R3. Os compostos majoritários podem ser aplicados, pelas indústrias químicas e petroquímicas, para produção de insumos, fármacos e polímeros, além de líquidos combustíveis, devido a concentração em percentual em área abaixo de 30 %, em todos os experimentos realizados [39;67;88;89;90].

Diante disto, constata-se que a aplicação de catalisador Ca(OH)_2 favorece a formação de hidrocarbonetos diminuindo a concentração em área de oxigenados, nitrogenados e clorados nos bio-óleos, independentemente, da temperatura utilizada no processo e da classificação socioeconômica de cada região.

Tabela 29 - Efeito da temperatura na composição química, expressa em hidrocarbonetos, oxigenados e nitrogenados, dos bio-óleos obtidos por obtidos por pirólise térmica a 450°C e pirólise catalítica da fração RSU a 400 e 475 °C, 1,0 atm, 10,0 % (em massa) de Ca(OH)_2 em escala de laboratório.

Temperatura [°C]	Concentração [%area.]			
	Hidrocarbonetos	Oxigenados	Nitrogenados	Clorados
450 (R1)	44.34	42.09	9.23	4.34
450 (R2)	49.34	39.09	7.23	4.34
450 (R3)	40.07	42.91	12.40	4.34
400 (R1)	71.32	22.85	5.82	-
400 (R2)	68.16	25.48	6.36	-
400 (R3)	69.70	23.83	6.47	-
475 (R1)	65.69	28.48	5.82	-
475 (R2)	67.53	28.63	5.84	-
475 (R3)	66.77	26.40	6.82	-

Figura 62 - Composição química, expressa em hidrocarbonetos, oxigenados e nitrogenados de bio-óleos obtidos por pirólise térmica a 450°C e pirólise catalítica da fração RSU a 400 e 475°C, 1,0 atm, 10,0 % (em massa) de Ca(OH)₂ em escala de laboratório.



5 CONCLUSÕES

A pirólise térmica e catalítica resultou em um biochar com morfologia porosa e enriquecida com compostos de cálcio, conforme evidenciado pela análise de MEV. Embora a carbonização seja parcial, as propriedades porosas e a presença de partículas de cálcio tornam o biochar promissor para aplicações em re-mediação ambiental, como a adsorção de metais pesados e a neutralização de ácidos. No entanto, a fragilidade estrutural e a distribuição heterogênea do catalisador podem limitar sua eficiência em certas condições. Para otimizar o uso desse biochar, seria importante considerar ajustes no processo de pirólise ou uma temperatura mais elevada para aumentar a carbonização completa e melhorar a uniformidade do material.

Em relação ao DRX A pirólise catalítica com Ca(OH)₂ resultou na formação de compostos inorgânicos cristalinos, como quartzo, silvita e

calcita. O carbono da fração orgânica do RSU está predominantemente em forma amorfa, que é característica de biocarvões produzidos a temperaturas moderadas. A presença de quartzo confirma a contaminação do RSU por materiais minerais (areia), enquanto silvita e calcita indicam a interação do Ca(OH)₂ com os componentes presentes nos resíduos durante o processo. Isso sugere que o processo de pirólise foi eficiente em transformar a matéria orgânica e papel em biocarvão, enquanto os minerais presentes podem influenciar as propriedades do produto.

O perfil socioeconômico das regiões exerce uma influência direta na composição dos resíduos sólidos urbanos, impactando os rendimentos dos subprodutos da pirólise. Em regiões de menor renda, a maior fração de resíduos orgânicos favorece a produção de bio-óleo. Já em regiões de maior renda, onde os resíduos são menos orgânicos, observa-se um aumento na produção de biochar. A temperatura é outro fator crucial na distribuição dos produtos da pirólise. O equilíbrio entre a produção de biochar e bio-óleo ocorre em torno de 450 °C. Temperaturas mais baixas tendem a favorecer a formação de biochar, enquanto temperaturas mais elevadas promovem maior rendimento de bio-óleo e gás de síntese.

A adição de Ca(OH)₂ como catalisador foi mais eficaz em temperaturas mais elevadas (475 °C), onde contribuiu para aumentar o rendimento de bio-óleo por intensificar a pirólise secundária dos compostos voláteis. A escolha da temperatura e do catalisador é, portanto, crucial para otimizar a produção de bio-óleo no processo de pirólise.

A adição de Ca(OH)₂ na pirólise catalítica não só reduz o índice de acidez do bio-óleo e da fase aquosa, mas também promove a desoxigenação, melhorando a qualidade do bio-óleo. Esses efeitos tornam o processo catalítico essencial para a obtenção de bio-óleos com propriedades mais

favoráveis ao uso como combustível, reduzindo problemas de corrosão e aumentando a estabilidade do produto.

O espectro FT-IR confirma a presença de hidrocarbonetos saturados e insaturados, além de grupos carboxílicos, que indicam a formação de compostos típicos da decomposição térmica de resíduos orgânicos e papel.

A presença de grupos aromáticos e sais de ácidos carboxílicos também sugere que o bio-óleo contém uma mistura complexa de compostos orgânicos, muitos dos quais podem ser úteis como combustíveis, mas cuja acidez pode precisar de tratamento adicional para evitar problemas de corrosão em aplicações práticas.

O uso de catalisadores, como Ca(OH)₂, parece influenciar a formação de carboxilatos e neutralizar parte dos ácidos formados, melhorando a qualidade final do bio-óleo. O RMN identificou a presença de hidrocarbonetos saturados e insaturados sugerindo que o bio-óleo possui potencial para ser utilizado como fonte de combustível, com componentes alifáticos e olefínicos adequados para esse fim.

A análise de CG-MS dos bio-óleos obtidos por pirólise de resíduos sólidos urbanos (RSU) revela que a aplicação do catalisador Ca(OH)₂ favoreceu a formação de hidrocarbonetos, independentemente da temperatura (400°C, 450°C, 475°C) e da classificação socioeconómica das regiões estudadas. Observou-se um aumento na concentração de hidrocarbonetos e uma redução significativa dos compostos oxigenados, nitrogenados e clorados, que são menos desejáveis devido à sua menor eficiência energética e problemas de corrosão.

Além disso, a variação entre as composições químicas das diferentes regiões foi inferior a 4%, sugerindo que a classificação socioeconómica tem pouco impacto na qualidade do bio-óleo quando se utiliza o catalisador. Os compostos majoritários identificados, como benzeno, d-limoneno, ácidos

graxos e ésteres, podem ser aplicados na indústria química, petroquímica e de combustíveis, reforçando o valor econômico dos bio-óleos.

Em conclusão, a adição de Ca(OH)_2 é benéfica para o processo de pirólise, melhorando a produção de hidrocarbonetos e minimizando compostos indesejados, independentemente da origem socioeconômica dos RSU.

6 CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO ENTRE OS DOIS ARTIGOS

A correlação entre as duas conclusões evidencia como os processos de pirólise térmica e catalítica interagem para modificar de maneira significativa a estrutura e a composição dos produtos derivados de resíduos sólidos urbanos (RSU), particularmente o biocarvão e o bio-óleo. Ao aprofundar a discussão, torna-se claro que os processos analisados em ambas as conclusões compartilham fatores-chave que influenciam as propriedades finais dos materiais obtidos, enquanto trazem aspectos distintos que se complementam.

Em relação a morfologia e a composição do biocarvão, no primeiro estudo (artigo 1), o foco está na morfologia do biocarvão, destacando a transformação da matéria orgânica e papel dos RSU em uma estrutura porosa, semelhante à de uma colmeia, devido à pirólise térmica. Essa alteração estrutural é crucial para aplicações como adsorção de poluentes e remediação ambiental, devido à alta área superficial e a estrutura porosa resultante. Enquanto que o segundo estudo (artigo 2) expande essa ideia ao introduzir a pirólise catalítica com Ca(OH)_2 , que não apenas reforça a porosidade do biocarvão, mas também o enriquece com compostos inorgânicos de cálcio, como calcita, o que pode potencializar ainda mais suas propriedades de adsorção. Aqui, a presença de calcita e outros compostos

inorgânicos, como quartzo e silvita, é um diferencial da pirólise catalítica em comparação à pirólise térmica. Isso confere ao biocarvão características adicionais, como maior potencial de neutralização de ácidos e adsorção de metais pesados, o que pode ser uma vantagem para aplicações de remediação ambiental. No entanto, no segundo estudo, é apontada a necessidade de otimizações no processo (por exemplo, ajuste de temperatura ou homogeneização do catalisador), devido à fragilidade estrutural e à distribuição heterogênea do catalisador no biocarvão.

Esse contraste entre as duas conclusões sugere que, enquanto a pirólise térmica pode gerar biocarvão com propriedades promissoras, a pirólise catalítica pode melhorar significativamente suas características, desde que sejam feitos ajustes no processo. Isso leva a uma discussão mais ampla sobre a importância de otimizar as condições de pirólise para atingir a máxima eficiência no material final, seja para uso em remediação ou em outras aplicações, como a agricultura ou o tratamento de efluentes.

Em relação ao rendimento e a qualidade do bio-óleo também emergem como um ponto central de correlação entre as conclusões. No primeiro estudo, é observado que a pirólise térmica da fração de RSU gera bio-óleo com rendimentos crescentes à medida que a temperatura do processo aumenta, variando entre 2,63 e 9,41% em massa. A adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como catalisador melhora ainda mais a produção de bio-óleo e gás, embora o rendimento do biocarvão diminua.

Enquanto que para o segundo estudo vai além, detalhando como a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ não só aumenta o rendimento do bio-óleo, mas também melhora sua qualidade, reduzindo a acidez e promovendo a desoxigenação de compostos indesejáveis. A pirólise catalítica, ao intensificar a decomposição secundária dos compostos voláteis, favorece a formação de hidrocarbonetos mais estáveis, como alifáticos e aromáticos, que são

componentes desejáveis no bio-óleo para uso como combustível. Além disso, o segundo estudo observa que a pirólise catalítica é mais eficaz em temperaturas mais altas, como 475°C, promovendo a formação de hidrocarbonetos enquanto reduz compostos oxigenados, nitrogenados e clorados, que tendem a causar problemas de corrosão e baixa eficiência energética.

Essa correlação entre as duas conclusões ressalta que, enquanto o aumento da temperatura na pirólise térmica já melhora os rendimentos de bio-óleo, a pirólise catalítica se destaca por elevar tanto a qualidade quanto a quantidade dos hidrocarbonetos produzidos, tornando o bio-óleo mais adequado para aplicações energéticas e industriais. Isso implica que, para maximizar a eficiência energética do bio-óleo e minimizar problemas associados à sua corrosividade, o uso de catalisadores e temperaturas mais altas devem ser priorizados.

Outro ponto de interseção está relacionado ao perfil socioeconômico das regiões de onde os RSU são coletados e seu impacto nos subprodutos da pirólise. O segundo estudo explora como as diferenças na composição dos RSU, determinadas por fatores socioeconômicos, influenciam a distribuição dos produtos da pirólise. Em regiões de menor renda, onde há maior proporção de resíduos orgânicos, o rendimento de bio-óleo tende a ser maior. Em contraste, regiões de maior renda, com menor conteúdo orgânico, favorecem a produção de biocarvão.

Embora o primeiro estudo não trate diretamente dessa relação socioeconômica, o impacto das diferenças regionais é implícito quando se analisa a variação no rendimento dos subprodutos. Ambas as conclusões sugerem que, independentemente da origem dos RSU, a adição de Ca(OH)₂ como catalisador desempenha um papel crucial na melhoria dos rendimentos e na qualidade dos produtos. O segundo estudo destaca que,

apesar da variação na composição dos RSU, o catalisador conseguiu minimizar as diferenças nos resultados, mostrando que o uso de catalisadores pode uniformizar a qualidade dos subprodutos da pirólise, independentemente da origem dos resíduos.

Por fim, uma discussão relevante que surge da correlação entre as duas conclusões é a necessidade de otimização do processo de pirólise. Ambas as conclusões indicam que ajustes nas condições operacionais, como temperatura, tipo e quantidade de catalisador, são fundamentais para maximizar os rendimentos desejáveis (bio-óleo e hidrocarbonetos) e as propriedades finais dos produtos (biocarvão e bio-óleo). O primeiro estudo menciona que a temperatura influencia diretamente os rendimentos, enquanto o segundo estudo amplia essa análise ao afirmar que a pirólise secundária e a desoxigenação catalítica são processos chave para melhorar a qualidade do bio-óleo. Esse ponto sugere que o processo ideal de pirólise deve ser cuidadosamente ajustado para atingir um equilíbrio entre os diferentes produtos (biocarvão, bio-óleo e gás) e suas possíveis aplicações.

Portanto, a correlação entre as duas conclusões sugere que a pirólise térmica e catalítica são processos complementares que podem ser otimizados para maximizar tanto a quantidade quanto a qualidade dos subprodutos gerados a partir de RSU. O uso de Ca(OH)₂ como catalisador se mostra essencial para melhorar a eficiência do processo, não apenas aumentando o rendimento de bio-óleo e gás, mas também aprimorando a estrutura e as propriedades do biocarvão. Ao ajustar variáveis como temperatura e distribuição do catalisador, é possível obter produtos com características superiores, adequados para aplicações energéticas, ambientais e industriais, ampliando o valor agregado dos RSU como matéria-prima para processos sustentáveis.

7 REFERENCIAS

- CHICAIZA-ORTIZ, Cristhian; PEÑAFIEL-ARCOS, Pedro; HERRERA-FEIJOO, Robinson J.; MA, Wenchao; LOGROÑO, Washington; TIAN, Hailin; YUAN, Wang. Waste-to-Energy technologies for municipal solid waste management: Bibliometric review, life cycle assessment, and energy potential case study. *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 143993, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.143993>.
- [2] Shrestha, Prasesh Pote, Anish Ghimire, Mohan B. Dangi, and Michael A. Urynowicz. 2023. "Development of a Municipal Solid Waste Management Life Cycle Assessment Tool for Banepa Municipality, Nepal" *Sustainability* 15, no. 13: 9954. <https://doi.org/10.3390/su15139954>;
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Relatório de Sustentabilidade ABREMA 2023. São Paulo: ABES, 2023.
- [4] BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, DF: D.O.U., 03.08.2010.
- [5] BRASIL. Lei nº 11.445, de 05 de janeiro de 2007. Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico; cria o Comitê Interministerial de Saneamento Básico; altera as Leis nº 6.766, de 19 de dezembro de 1979;
- [6] EUROPEAN COMISSION. EMARS – Release of substances and fire in a vinyl chloride installation. 1999. Disponível em: < <https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/92bf0e85-25ed-d3653bda-c3f02e39c725> >. Acesso em: 03 ago. 2022.
- [7] OLIVEIRA, Alex de Oliveira e. Avaliação ambiental de plantas de pirólise de poliolefinas. 2023, 180 f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.
- [8] AL-SALEM, S.M.; ANTELAVA, A.; CONSTANTINOU, A.; MANOS, G.; DUTTA, A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management* v.197, p.177-198, 2017.
- [9] BRASIL. Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 8 jan. 2007;
- [10] LUCCARELLI, A. C. M. Procedimento para Roteirização da Coleta de Resíduos Sólidos Urbanos. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.
- [11] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- [12] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- [13] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

- [14] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- [15] MARSHALL, R. E.; FARAHBAKHSH, K. Systems approaches integrated solid waste management in developing countries. *Waste Management*, v. 33, n. 4, p. 988-1003, 2013.
- [16] UNITED NATIONS, Department of Economic and Social Affairs. *World Urbanization Prospects: The 2018 Revision*. New York: United Nations, 2018.
- [17] SHAH, A. V.; SRIVASTAVA, V. K.; MOHANTY, S. S.; VARJANI, S. Municipal solid waste as a sustainable resource for energy production: state-of-the-art review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, 2021. Artigo 105717. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105717>.
- [18] NGUYEN, T.-T.; BUI, X.-T.; NGO, H. H.; NGUYEN, T.-T.-D.; NGUYEN, K.-Q.; NGUYEN, H.-H.; et al. Nutrient recovery and microalgae biomass production from urine by membrane photobioreactor at low biomass retention times. *Science of The Total Environment*, v. 785, p. 147423, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147423>. Acesso em: 25 out. 2024.
- [19] VARJANI, S. J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresource Technology*, v. 223, p. 277-286, 2017.
- [20] SOHEILIVAND, S.; et al. Molecular detection of nematicidal crystalliferous *Bacillus thuringiensis* strains of Iran and evaluation of their toxicity on free-living and plant-parasitic nematodes. *Canadian Journal of Microbiology*, v. 54, n. 10, p. 812-822, 2008.
- [21] YE, Y.; NGO, H. H.; GUO, W.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; VARJANI, S.; et al. Bio-membrane based integrated systems for nitrogen recovery in wastewater treatment: current applications and future perspectives. *Chemosphere*, v. 265, p. 129076, 2021.
- [22] COBAN, A.; ERTIS, I. F.; CAVDAROGLU, N. A. Municipal solid waste management via multi-criteria decision-making methods: a case study in Istanbul, Turkey. *Journal of Cleaner Production*, v. 180, p. 159-167, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.130>.
- [23] NABAVI-PELESARAEI, A.; BAYAT, R.; HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; AFRASYABI, H.; CHAU, K. Modeling of energy consumption and environmental life cycle assessment for incineration and landfill systems of municipal solid waste management: a case study in Tehran Metropolis of Iran. *Journal of Cleaner Production*, v. 148, p. 427-440, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.172>
- [24] HOSSEINALIZADEH, R.; IZADBAKHS, H.; SHAKOURI, G. H. A planning model for using municipal solid waste management technologies: considering energy, economic, and environmental impacts in Tehran, Iran. *Sustainable Cities and Society*, v. 65, 2021. Artigo 102566. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2020.102566>.
- [25] AYELERU, O. O.; OKONTA, F. N.; NTULI, F. Municipal solid waste generation and characterization in the City of Johannesburg: a pathway for the implementation of zero waste. *Waste Management*, v. 79, p. 87-97, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.07.026>.
- [26] DONG, J.; CHI, Y.; TANG, Y.; NI, M.; NZIHOU, A.; WEISS-HORTALA, E.; et al. Effect of operating parameters and moisture content on municipal solid waste pyrolysis and gasification. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 5, p. 3994-4001, 2016.
- [27] HARRIS-LOVETT, S.; LIENERT, J.; SEDLAK, D. A mixed-methods approach to strategic planning for multi-benefit regional water infrastructure. *Journal of Environmental Management*, v. 233, p. 218-237, 2019.
- [28] WORLD ENERGY COUNCIL (WEC). *World Energy Resources 2016*. London: WEC, 2016.
- [29] GRUPO BANCO MUNDIAL. *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. Washington, DC: Banco Mundial, 2018. Acesso em: 25 out. 2024.
- [30] VARJANI, S.; UPASANI, V. N. Bioaugmentation of *Pseudomonas aeruginosa* NCIM 5514 – A novel oily waste degrader for treatment of petroleum hydrocarbons. *Bioresource Technology*, v. 319, 2021. Artigo 124240.
- [31] LUO, S.; XIAO, B.; HU, Z.; LIU, S.; GUAN, Y.; CAI, L. Influence of particle size on pyrolysis and gasification performance of municipal solid waste in a fixed bed reactor. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6517-6520, 2010.
- [32] KUMAR, G.; REDDY, K. R.; MCDOUGALL, J. Numerical modeling of coupled biochemical and thermal behavior of municipal solid waste in landfills. *Computers and Geotechnics*, v. 128, 2020. Artigo 103836.
- [33] RAMAIAH, B. J.; RAMANA, G. V.; DATTA, M. Mechanical characterization of municipal solid waste from two waste dumps at Delhi, India. *Waste Management*, v. 68, p. 275-291, 2017.

- [34] REN, X.; LIU, T.; AWASTHI, M. K.; VARJANI, S.; PANDEY, A.; ZHANG, Z. Municipal solid waste biorefineries: A case study in China. In: Waste Biorefinery. Elsevier, 2021. p. 439-457.
- [35] GALLARDO, A.; CARLOS, M.; PERIS, M.; COLOMER, F. J. Methodology to design a municipal solid waste pre-collection system: a case study. *Waste Management*, v. 36, p. 1-11, 2015.
- [36] GUPTA, N.; YADAV, K. K.; KUMAR, V. A review on status of municipal solid waste management in India. *Journal of Environmental Sciences*, v. 37, p. 206-217, 2015.
- [37] JOSHI, R.; AHMED, S.; NG, C. A. Status and challenges of municipal solid waste management in India: A review. *Cogent Environmental Science*, v. 2, n. 1, p. 1139434, 2016.
- [38] RAMACHANDRA, T. V.; BHARATH, H. A.; KULKARNI, G.; HAN, S. S. Municipal solid waste: Generation, composition and GHG emissions in Bangalore, India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 1122-1136, 2018.
- [39] SONI, A.; PATIL, D.; ARGADE, K. Municipal solid waste management. *Procedia Environmental Sciences*, v. 35, p. 119-126, 2016.
- [40] DAS, S.; BHATTACHARYYA, B. K. R. Optimization of municipal solid waste collection and transportation routes. *Waste Management*, v. 43, p. 9-18, 2015.
- [41] SILVA, Rodrigo Cândido Passos da; COSTA, Amanda Rodrigues Santos; ELDEIR, Soraya Giovanetti; JUCÁ, José Fernando Thomé. Setorização de rotas de coleta de resíduos sólidos domiciliares por técnicas multivariadas: estudo de caso da cidade do Recife, Brasil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 25, n. 6, p. 821-832, 2020.;
- [42] ABRELPE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2019. São Paulo: Abrelpe, 2019.
- [43] BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE; SECRETARIA DE QUALIDADE AMBIENTAL. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Coordenação de André Luiz Felisberto França et al. Brasília, DF: MMA/SQA, 2022.
- [44] BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL. SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Manejo dos Resíduos Sólidos Urbanos – 2020. 2020.
- [45] ABRELPE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2021. São Paulo: Abrelpe, 2021.
- [46] INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). Resíduos sólidos urbanos no Brasil: desafios tecnológicos, políticos e econômicos. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/cts/pt/central-de-conteudo/artigos/artigos/217-residuos-solidos-urbanos-no-brasil-desafios-tecnologicos-politicos-e-economicos>.
- [47] BELÉM. Lei Municipal nº 9.656, de 30 de dezembro de 2020. Institui a Política Municipal de Saneamento Básico do Município de Belém, o Plano Municipal de Saneamento Básico (PMSB) e o Plano de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos (PGIRS), em atenção ao disposto no art. 9º da Lei Federal nº 11.445/2007, com as atualizações trazidas pela Lei nº 14.026/2020, o novo marco do saneamento básico, e dá outras providências. Belém, PA, 30 dez. 2020. Disponível em: <https://arbel.belem.pa.gov.br/wp-content/uploads/2022/05/PMGIRS-INTEGRAL.pdf>. Acesso em: 1 ago. 2022.
- [48] SANTOS, V. C. P. Gestão dos resíduos sólidos em Belém: coleta seletiva, impactos ambientais e a utilização dos métodos de valoração econômica. In: Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade - 2º CONRESOL, 2019, Foz do Iguaçu - PR. ANAIS... Vol. 2. Bauru - SP: IBEAS - Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2019. p. 1-9.
- [49] DÍAZ, A. B.; BLANDINO, A.; BELLELI, C.; CARO, I. An effective process for pretreating rice husk to enhance enzyme hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 10870-10875, 2014.
- [50] MOR, S.; RAVINDRA, K. Municipal solid waste landfills in lower- and middle-income countries: environmental impacts, challenges and sustainable management practices. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 174, p. 510-530, 2023. doi: 10.1016/j.psep.2023.04.014.
- [51] RAWAL, Nekram; SINGH, Raj; VAISHYA, Rakesh. Metodologia ótima de gestão de resíduos sólidos em áreas urbanas. *Jornal de Resíduos Perigosos, Tóxicos e Radioativos*, v. 16, 2012. DOI: 10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000104.
- [52] BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL. SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Manejo dos Resíduos Sólidos Urbanos – 2021. 2021.
- [53] LUZ, F. C.; ROCHA, M. H.; LORA, E. E. S.; et al. Techno-economic analysis of municipal solid waste gasification for electricity generation in Brazil. *Energy Conversion and Management*, v. 103, p. 321-337, 2015.

- [54] ALFAIA, R. G. de S. M.; COSTA, A. M.; CAMPOS, J. C. Municipal solid waste in Brazil: A review. *Waste Management & Research*, v. 35, n. 12, p. 1195-1209, 2017. doi: 10.1177/0734242X17735375.
- [55] SELUR. Três anos após a regulamentação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS): seus gargalos e superações. 2014. Disponível em: http://www.selur.com.br/wordpress/wp-content/uploads/2014/08/Estudo_Selur_2014-final.pdf.
- [56] DA SILVA, E. R.; TONELI, J. T. de C. L.; PALACIOS-BERECHE, R. Estimation of municipal solid waste energy recovery potential using mathematical models of anaerobic biodigestion and incineration. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, n. 2, p. 347-357, 2019. doi: 10.1590/s1413-41522019179023.
- [57] BUENROSTRO, O.; BOCCO, G. Solid waste management in municipalities in Mexico: goals and perspectives. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 39, n. 3, p. 251-263, out. 2003.
- [58] SCHALCH, V. Análise comparativa do comportamento de dois aterros sanitários semelhantes e correlações dos parâmetros do processo de digestão anaeróbia. 1992. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) — Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo;
- [59] ANDRADE, J. B. L. de. Análise do fluxo e das características físicas, químicas e microbiológicas dos resíduos de serviço de saúde: proposta de metodologia para gerenciamento em unidades hospitalares. 1997. Tese (Doutorado) — Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil. [60] VIANA, Ednilson; SILVEIRA, Ana Isabel; MARTINHO, Graça. Caracterização de resíduos sólidos: uma abordagem metodológica e propositiva. São Paulo: Biblioteca 24 Horas, 2023. Acesso em: 27 abr. 2023.
- [61] CAMPUZANO, R.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, S. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. *Waste Management*, v. 54, p. 3-12, 2016.
- [62] PESSIN, N.; DE CONTO, S. M.; QUISSINI, C. S. Diagnóstico preliminar da geração de resíduos sólidos em sete municípios de pequeno porte da região do Vale do Caí, RS. In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Anais... Porto Alegre: PUCRS, 2002.
- [63] PREFEITURA MUNICIPAL DE MARITUBA, PA. Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos (PGIRS) de Marituba, PA. Marituba, PA, 2019.
- [64] PEREIRA, D.O.; DA COSTA ASSUNÇÃO, F.P.; DA SILVA, J.C.C.; FERREIRA, J.F.H.; FERREIRA, R.B.P.; LOLA, Á.L.; DO NASCIMENTO, Í.C.P.; CHAVES, J.P.; DO NASCIMENTO, M.S.C.; DA SILVA GOUVÉA, T.; et al. Prediction of leachate characteristics via an analysis of the solubilized extract of the organic fraction of domestic solid waste from the municipality of Belém, PA. *Sustainability*, v. 15, p. 15456, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su152115456>.
- [65] SILVA, Christian Luiz da; RABELO, Josélia Maria de Oliveira; RAMAZZOTTE, Vládia das Chagas Bezerra; ROSSI, Luciano Fernando dos Santos; BOLLAMANN, Harry Alberto. A cadeia de biogás e a sustentabilidade local: uma análise socioeconômica ambiental da energia de resíduos sólidos urbanos do aterro da Caximba em Curitiba. *Revista Innovar*, v. 19, n. 34, p. 45-58, maio/ago. 2009.
- [66] KONRAD, O. et al. Atlas das biomassas do RS para produção de biogás e biometano. Lajeado: Editora da Univates, 2016.
- [67] YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, v. 45, p. 651-671, 2004.
- [68] ZABANIOTOU, A.A. Pyrolysis of forestry biomass by-products in Greece. *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 21, p. 395-403, 1999.
- [69] FITZ, H.C.; DEBELLEVUE, E.B.; COSTANZA, R.; BOUMANS, R.; MAXWELL, T.; WAINGER, L. Development of a general ecosystem model for a range of scales and ecosystems. *Ecological Modelling*, v. 88, p. 263-295, 1996.
- [70] GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chemical Society Reviews*, v. 41, p. 1538-1558, 2012.
- [71] BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Burlington, MA: Elsevier, 2010.
- [72] ABDOLALI, A.; GUO, W. S.; NGO, H. H.; CHEN, S. S.; NGUYEN, N. C.; TUNG, K. L. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 57-66, 2014.
- [73] SONIL, N.; JAVEED, M.; SIVAMOHAN, N. R.; JANUSZ, A. K.; AJAY, K. D. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 4, p. 157-191, 2014.
- [74] YU, J.; PATERSON, N.; BLAMEY, J.; MILLAN, M. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*, v. 191, p. 140-149, 2017.

- [75] ANDRES, A. C. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 53, p. 41-79, 2016.
- [76] RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 398-414, 2014.
- [77] YANG, D.-P. et al. Biomass-derived carbonaceous materials: recent progress in synthetic approaches, advantages, and applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 7, p. 4564-4585, 2019.
- [78] Varma, R.S. Biomass-Derived Renewable Carbonaceous Materials for Sustainable Chemical and Environmental Applications. *ACSSustain. Chem. Eng.* 2019, 7, 6458–6470;
- [79] Esa, F.; Tasirin, S.M.; Rahman, N.A. Overview of bacterial cellulose production and application. *Agric. Agric. Sci. Procedia* 2014, 2, 113–119;
- [80] KLEMM D., HEUBLEIN B., FINK H.P., BOHN A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005.44, 3358-3393;
- [81] CASTRO, Douglas Alberto Rocha de. Estudo do processo de pirólise de sementes de açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) para produção de biocombustíveis. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2019.
- [82] V. Kumar, P. Binod, R. Sindhu, E. Gnansounou, V. Ahluwali. Bioconversion of pentose sugars to value added chemicals and fuels: Recent trends, challenges and possibilities. *Bioresour. Technol.*, 269 (2018), pp. 443-451;
- [83] K.S. Baig. Interaction of enzymes with lignocellulosic materials: causes, mechanism and influencing factors. *Bioresources and Bioprocessing*, 7 (1) (2020), p. 21;
- [84] J. Yang, Y. Ching, C. Chuah. Applications of lignocellulosic fibers and lignin in bioplastics: a review. *Polymers*, 11 (5) (2019), p. 751;
- [85] Yi T, Zhao H, Mo Q, Pan D, Liu Y, Huang L, Xu H, Hu B, Song H (2020) From cellulose-to-cellulose nanofibrils—A comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils. *Materials* 13(22):5062;
- [86] Yousuf A, Pirozzi D, Sannino F (2020) Fundamentals of lignocellulosic biomass. In 'Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels'. pp. 1–15;
- [87] J. Jia, B. Yu, L. Wu, H. Wang, Z. Wu, M. Li, et al. Biomass enzymatic saccharification is determined by the non-KOH-extractable wall polymer features that predominately affect cellulose crystallinity in corn. *PLoS One*, 9 (2014).
- [88] S. Si, Y. Chen, C. Fan, H. Hu, Y. Li, J. Huang, et al. Lignin extraction distinctively enhances biomass enzymatic saccharification in hemicelluloses-rich *Miscanthus* species under various alkali and acid pretreatments. *Bioresour Technol*, 183 (2015), pp. 248-254.
- [89] M. Li, S. Si, B. Hao, Y. Zha, C. Wan, S. Hong, et al. Mild alkali-pretreatment effectively extracts guaiacyl-rich lignin for high lignocellulose digestibility coupled with largely diminishing yeast fermentation inhibitors in *Miscanthus*. *Bioresour Technol*, 169 (2014), pp. 447-454
- [90] PAULY, Markus; GILLE, Sascha; LIU, Lifeng; MANSOORI, Nasim; DE SOUZA, Amancio; SCHULTINK, Alex; XIONG, Guangyan. Hemicellulose biosynthesis. *Planta*, v. 238, n. 4, p. 627-642, 2013. DOI: 10.1007/s00425-013-1921-1;
- [91] SOREK, N. et al. The implications of Lignocellulosic Biomass Chemical Composition to Produce Advanced Biofuels. *BioScience Advance*, v. 64, n. 3, p. 192-201, 2014;
- [92] CANETTIERI, E. V. Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos resíduos florestais de eucalipto. 2004. 145 f. Tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá – SP, 2004.
- [93] SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M.L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima. *Química nova*, v. 24, n.2, p. 247-251, 2001.
- [94] KUMAR, R., MAGO, G., BALAN, V., & WYMAN, C. E. (2009). Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, 100(17), 3948-3962;
- [95] XU, F.; YU, J.; TESSO, T.; DOWELL, F.; WANG, D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review. *Applied Energy*, v. 104, p. 801-809, 2013.
- [96] ALVAREZ-VASCO, C.; ZHANG, X. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of softwood: hemicellulose degradation pathways. *Bioresource technology*, v. 150, p. 321-327, 2013.

- [97] BUDZIAK, C.R; MAIA, C.M.B.F; MANGRICH, A.S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. *Química Nova*, v.27, n.3, p.399-403,2004;
- [98] LUENGO, C.A.; FELFLI, F.E.F.; BEZZON, G. Pirólise e torrefação. In: CORTEZ, L.A.; LORA, E.E.S.; GOMEZ, E.O. Biomassa para energia. Campinas, SP: Editora Unicamp, p.333-352, 2008;
- [99] HINRICHES, R. A.; KLEINBACH, M. Energia e Meio Ambiente. [S.l.]: Thomson, 2003;
- [100] SHEN, D.K., GU, S., 2009, "The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products", *Bioresource Technology*, v. 100, pp. 6496-6504;
- [101] M. Zheng, Z. Wang, X. Li, X. Qiao, W. Song, L. Guo. Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics. *Fuel*, 177 (2016), pp. 130-141;
- [102] VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy*, v. 35, p. 232 242, 2010;
- [103] Yogalakshmi K N, Poornima Devi T, Sivashanmugam P, Kavitha S, Yukesh Kannah R, Sunita Varjani, S. AdishKumar, Gopalakrishnan Kumar, Rajesh Banu J, Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, 286 (2022).;
- [104] Cui et al., 2019 Y. Cui, W. Wang, J. Chang Study on the product characteristics of pyrolysis lignin with calcium salt additives Mater. (Basel, Switzerland), 12 (2019), p. 1609, 10.3390/ma12101609;
- [105] Vibhuti Chhabra, Sankar Bhattacharya, Yogendra Shastri. Pyrolysis of mixed municipal solid waste: Characterisation, interaction effect and kinetic modelling using the thermogravimetric approach. *Waste Management*. Vol.90,2019, Pages 152-167,ISSN 0956-053X;
- [106] da Mota, S.; Mancio, A.; Lhamas, D.; de Abreu, D.; da Silva, M.; dos Santos, W.; de Castro, D.; de Oliveira, R.; Araújo, M.; Borges, L.E.; et al. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2014, 110, 1–11.
- [107] LHAMAS, D. E. L. et al. Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*) Neutralizado em Escala Semi-Piloto e Escala Laboratorial. In: 4º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 2011, Rio de Janeiro.
- [108] SANTOS, M.C. Estudo do processo de craqueamento termocalítico da borra de neutralização do óleo de palma para produção de biocombustível. 2015. 241 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.
- [109] Almeida, H.D.S.; Corrêa, O.; Ferreira, C.; Ribeiro, H.; de Castro, D.; Pereira, M.; Mâncio, A.D.A.; Santos, M.; da Mota, S.; Souza, J.D.S.; et al. Diesel-like hydrocarbon fuels by catalytic cracking of fat, oils, and grease (FOG) from grease traps. *J. Energy Inst.* 2016, 90, 337–354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.04.008>;
- [110] PEREIRA, L. M. Estudo do processo de craqueamento de lodo de esgoto, em diferentes escalas, visando alternativas de aproveitamento - Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará. Instituto de tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Belém, 2019.
- [111] BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass Bioenergy*, 38, 68 – 94, 2012.
- [112] LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: an Introduction. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). Biochar for environmental management: science and technology. London: Earthscan, 2009. p. 1-12;
- [113] Gunaratne et al., 2020 T. Gunaratne, J. Krook, H. Andersson, M. Eklund Potential valorisation of shredder fines: Towards integrated processes for material upgrading and resource recovery. *Resour. Conserv. Recycl.*, 154 (2020), p. 104590, 10.1016/j.resconrec.2019.104590.
- [114] VIEIRA, G. E. G. Fontes alternativas de energia – Processo aperfeiçado de conversão térmica. 2004. p. 181 . Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2004.
- [115] PEDROZA, M. M. et al. Produção e tratamento de lodo de esgoto: uma revisão. *Revista Liberato*, v. 11, n. 16, p. 147-157, 2010;
- [116] HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92: 233-228, 2011;
- [117] ZHANG, J.; TIAN, Y.; CUI, Y.; ZUO, W.; TAN, T. Key intermediates in nitrogen transformation during microwave pyrolysis of sewage sludge: A protein model compound study. *Bioresource Technol.*, v. 132, p. 57-63, 2013;
- [118] VIEIRA G. E. G., CASTILHO A. P. DE, TEIXEIRA J. & L. F. Pirolisis: an alternative technology for sustainable energi Dweck. From sewage sludge. 2nd International Conference nd on Energi Production and Management, WIT Conferences. Transactions On Ecologi and The Environment (EQ 2016), WIT Press, Vol. 5, pag. 243-255, 2016;

- [119] R. Ktori, P. Kamaterou, A. Zabaniotou, Spent coffee grounds valorization through pyrolysis for energy and materials production in the concept of circular economy. *Materials Today: Proceedings*, Volume 5, Issue 14, Part 1, 2018, Pages 27582-27588, ISSN 2214-7853;
- [120] Hasan, M.; Rasul, M.; Khan, M.; Ashwath, N.; Jahirul, M. Energy recovery from municipal solid waste using pyrolysis technology: A review on current status and developments. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021, 145, 111073;
- [121] Onay O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Process Technol* 2007; 88:523–31;
- [122] Williams PT, Besler S. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renew Energy* 1996;7:233–50;
- [123] Mastral FJ, Esperanza E, Garcia P, Juste M. Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *J Anal Appl Pyrol* 2002;63:1–15;
- [124] Marculescu et al., 2007. C. Marculescu, G. Antonini, A. Badea, T. Apostol. Pilot installation for the thermo-chemical characterization of solid waste. *Waste Manage.*, 27 (2007), pp. 367-374;
- [125] Fantozzi F, Colantoni S, Bartocci P, Desideri U. Rotary kiln slow pyrolysis for syngas and char production from biomass and waste—Part I: working envelope of the reactor. *J Eng Gas Turbines Power* 2007; 129:901–7;
- [126] Chen C, Jin Y, Chi Y. Effects of moisture content and CaO on municipal solid waste pyrolysis in a fixed bed reactor. *J Anal Appl Pyrol* 2014; 110:108–12;
- [131] Bortolamasi M, Fottner J. Design and sizing of screw feeders. *Partec* 20012001;
- [127] Badger PC, Fransham P. Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs—a preliminary assessment. *Biomass Bioenergy* 2006;30:321–5~;
- [128] FOGLER, S. C. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 4. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002;
- [134] KONWER, D; TAYLOR, S.E; GORDON, B.E; OTVOS, J.W; E CLVIN, M.Liquid fuels from Messuafera L. seed oil. *J.Am. Oil Chem. Soc* 1989;66:223-226;
- [129] FABA, L.; DIAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Improvement of the stability of basic mixed oxides used as catalysts for aldol condensation of bio-derived compounds by palladium addition. *Biomass and Bioenergy*, v.56, p. 592-599, 2013;
- [130] C. Shen, Y.J. Wang, J.H. Xu, Y.C. Lu, G.S. Luo. Preparation and the hydrogenation performance of a novel catalyst-Pd nanoparticles loaded on glass beads with an egg-shell structure. *Chemical Engineering Journal*, Volume 173, Issue 1, 2011, Pages 226-232;
- [131] KANDEL, K., ANDERECK, J. W., NELSON, N. C., et al. “Supported iron nanoparticles for the hydrodeoxygenation of microalgal oil to green diesel”, *Journal of Catalysis*, v. 314, pp. 142–148, 2012;
- [132] BAI, R., LIU, P., YANG, J., LIU, C., GU, Y. Facile synthesis of 2-Aminothiophenes using NaAlO₂ as an eco-effective and recyclable catalyst. *ACS Sus. Chem. Eng.*, 3 (2015), pp. 1292-1297;
- [133] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7175: Cal hidratada – Definição e especificações. Rio de Janeiro, 2003;
- [134] D. Czajczyńska, L. Anguilano, H. Ghazal, R. Krzyżyńska, A.J. Reynolds, N. Spencer, H. Jouhara, Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress*, Volume 3, 2017, Pages 171-197;
- [135] B. Grycová, I. Koufník, A. Pryszcz. Pyrolysis process for the treatment of food waste. *Bioresour Technol*, 218 (2016), pp. 1203-1207;
- [136] Y. Yang, S. Heaven, N. Venetsaneas, C.J. Banks, A.V. Bridgwater. Slow pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): characterisation of products and screening of the aqueous liquid product for anaerobic digestion. *Appl Energy*, 213 (2018), pp. 158-168;
- [137] C. Park, N. Lee, J. Kim, J. Lee. Co-pyrolysis of food waste and wood bark to produce hydrogen with minimizing pollutant emissions. *Environ Pollut*, 270 (2021), p. 116045;
- [138] S.A. Opatokun, V. Strezov, T. Kan. Product based evaluation of pyrolysis of food waste and its digestate. *Energy*, 92 (2015), pp. 349-354;
- [139] S.A. Opatokun, T. Kan. Al shoaibi A, srinivasakannan C, strezov V. Characterization of food waste and its digestate as feedstock for thermochemical processing. *Energy Fuels*, 30 (2016), pp. 1589-1597;
- [140] Ben Hassen-Trabelsi A, Kraiem T, Naoui S, Belayouni H. Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: production and characterization of bio-oil and bio-char. *Waste Manag* 2014;34:210–8;
- [141] J.F. González, S. Román, J.M. Encinar, G. Martínez. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *J Anal Appl Pyrol*, 85 (2009), pp. 134-141;
- [142] H. Liu, X. Ma, L. Li, Z. Hu, P. Guo, Y. Jiang. The catalytic pyrolysis of food waste by microwave heating. *Bioresour Technol*, 166 (2014), pp. 45-50;

- [143] M. Serio, E. Kroo, E. Florczak, M. Wójtowicz, K. Wignarajah, J. Hogan, et al.. Pyrolysis of mixed solid food, paper, and packaging wastes. SAE International (2008);
- [144] F. Xu, X. Ming, R. Jia, M. Zhao, B. Wang, Y. Qiao, et al.. Effects of operating parameters on products yield and volatiles composition during fast pyrolysis of food waste in the presence of hydrogen. *Fuel Process Technol*, 210 (2020), p. 106558;
- [145] J. Liu, S. Huang, K. Chen, T. Wang, M. Mei, J. Li. Preparation of biochar from food waste digestate: pyrolysis behavior and product properties. *Bioresour Technol*, 302 (2020), p. 122841;
- [146] N.R. Schwartz, A.D. Paulsen, M.J. Blaise, A.L. Wagner, P.E. Yelvington. Analysis of emissions from combusting pyrolysis products. *Fuel*, 274 (2020), p. 117863;
- [147] P. Khongkrapan, P. Thanompongchart, N. Tippayawong, T. Kiatsiriroat. Fuel gas and char from pyrolysis of waste paper in a microwave plasma reactor. *Int J Energy Environ*, 4 (2013), pp. 969-974;
- [148] M. Li, S. Feng, L. Wu, Y. Li, C. Fan, R. Zhang, et al. Sugar-rich sweet sorghum is distinctively affected by wall polymer features for biomass digestibility and ethanol fermentation in bagasse. *Bioresour Technol*, 167 (2014), pp. 14-23;
- [149] Zheng X, Chen C, Ying Z, Wang B, Chi Y. Py-GC/MS study on tar formation characteristics of MSW key component pyrolysis. *Waste and Biomass Valorization* 2017;8:313-9;
- [150] V. Strezov, T.J. Evans. Thermal processing of paper sludge and characterisation of its pyrolysis products. *Waste Manag*, 29 (2009), pp. 1644-1648;
- [151] M. Nurul Islam, M. Nurul Islam. Rafiqul Alam Beg M, Rafiqul Islam M. Pyrolytic oil from fixed bed pyrolysis of municipal solid waste and its characterization. *Renew Energy*, 30 (2005), pp. 413-420;
- [152] Biswal B, Kumar S, Singh RK. Production of hydrocarbon liquid by thermal pyrolysis of paper cup waste. *Journal of Waste Management* 2013;2013:7
- [153] L. Li, H. Zhang, X. Zhuang. Pyrolysis of waste paper: characterization and composition of pyrolysis oil. *Energy Sources*, 27 (2005), pp. 867-873;
- [154] C.-H. Wu, C.-Y. Chang, C.-H. Tseng. Pyrolysis products of uncoated printing and writing paper of MSW. *Fuel*, 81 (2002), pp. 719-725;
- [155] M. Jk, S. Namjoshi, S. Channiwala. Kinetics and pyrolysis of glossy paper waste. *Int J Eng Res Gen Sci*, 2 (2012), pp. 1067-1074;
- [156] Sarkar A, Chowdhury R. Co-pyrolysis of paper waste and mustard press cake in a semi-batch pyrolyzer—optimization and bio-oil characterization. *Int J Green Energy* 2016;13:373–82.
- [157] M. Bhuiyan, K. Murakami, M. Ota. On thermal stability and chemical kinetics of waste newspaper by thermogravimetric and pyrolysis analysis. *J Environ Eng*, 3 (2008), pp. 1-12;
- [158] C.-H. Wu, C.-Y. Chang, C.-H. Tseng, J.-P. Lin. Pyrolysis product distribution of waste newspaper in MSW. *J Anal Appl Pyrol*, 67 (2003), pp. 41-53;
- [159] N. Wang, K. Qian, D. Chen, H. Zhao, L. Yin. Upgrading gas and oil products of the municipal solid waste pyrolysis process by exploiting in-situ interactions between the volatile compounds and the char. *Waste Manag*, 102 (2020), pp. 380-390;
- [160] S. Fang, Z. Yu, Y. Lin, S. Hu, Y. Liao, X. Ma. Thermogravimetric analysis of the co-pyrolysis of paper sludge and municipal solid waste. *Energy Convers Manag*, 101 (2015), pp. 626-631;
- [161] A. Veses, O. Sanahuja-Parejo, M.S. Callén, R. Murillo, T. García. A combined two-stage process of pyrolysis and catalytic cracking of municipal solid waste for the production of syngas and solid refuse-derived fuels. *Waste Manag*, 101 (2020), pp. 171-179;
- [162] K. Ding, Z. Zhong, D. Zhong, B. Zhang, X. Qian. Pyrolysis of municipal solid waste in a fluidized bed for producing valuable pyrolytic oils. *Clean Technol Environ Policy*, 18 (2016), pp. 1111-1121.
- [163] Mamad Gandidi, M.D. Susila, N. Agung Pambudi. Production of valuable pyrolytic oils from mixed Municipal Solid Waste (MSW) in Indonesia using non-isothermal and isothermal experimental Case Studies in Thermal Engineering, 10 (2017), pp. 357-361;
- [164] Li S, Sanna A, Andresen JM. Influence of temperature on pyrolysis of recycled organic matter from municipal solid waste using an activated olivine fluidized bed. *Fuel Process Technol* 2011; 92:1776-82;
- [165] Zhang A, Xiao L, Wu D. Anaerobic pyrolysis characteristics of municipal solid waste under high temperature heat source. *Energy Procedia* 2015;66:197-200;
- [166] O. Tursunov. A comparison of catalysts zeolite and calcined dolomite for gas production from pyrolysis of municipal solid waste (MSW). *Ecol Eng*, 69 (2014), pp. 237-243;
- [173] Baggio P, Baratieri M, Gasparella A, Longo GA. Energy and environmental analysis of an innovative system based on municipal solid waste (MSW) pyrolysis and combined cycle. *Appl Therm Eng* 2008; 28:136-44;

- [167] Mia, S.; Uddin, E.; Kader, A.; Ahsan, A.; Mannan, M.; Hossain, M.M.; Solaiman, Z.M. Pyrolysis and co-composting of municipal organic waste in Bangladesh: A quantitative estimate of recyclable nutrients, greenhouse gas emissions, and economic benefits. *Waste Manag.* 2018, 75, 503–513;
- [168] Balcazar, J.G.C.; Dias, R.A.; Balestieri, J.A.P. Analysis of hybrid waste-to-energy for medium-sized cities. *Energy* 2013, 55, 728–741;
- [169] Srivastava, V.; Ismail, S.A.; Singh, P.; Singh, R.P. Urban solid waste management in the developing world with emphasis on India: Challenges and opportunities. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* 2014, 14, 317–337;
- [170] Lohri, C.R.; Faraji, A.; Ephata, E.; Rajabu, H.M.; Zurbrügg, C. Urban biowaste for solid fuel production: Waste suitability assessment and experimental carbonization in Dar es Salaam, Tanzania. *Waste Manag. Res. J. A Sustain. Circ. Econ.* 2015, 33, 175–182;
- [171] Lohri, C.R.; Diener, S.; Zabaleta, I.; Mertenat, A.; Zurbrügg, C. Treatment technologies for urban solid biowaste to create value products: A review with focus on low- and middle-income settings. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* 2017, 16, 81–130;
- [172] Ding, Y.; Zhao, J.; Liu, J.-W.; Zhou, J.; Cheng, L.; Zhao, J.; Shao, Z.; Iris, Ç.; Pan, B.; Li, X.; et al. A review of China's municipal solid waste (MSW) and comparison with international regions: Management and technologies in treatment and resource utilization. *J. Clean. Prod.* 2021, 293, 126144;
- [173] de Castro, D.R.; Ribeiro, H.D.S.; Guerreiro, L.H.; Bernar, L.P.; Bremer, S.J.; Santo, M.C.; Almeida, H.D.S.; Duvoisin, S.; Borges, L.P.; Machado, N.T. Production of Fuel-Like Fractions by Fractional Distillation of Bio-Oil from Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) Seeds Pyrolysis. *Energies* 2021, 14, 3713;
- [174] dos Santos, P.B.; Ribeiro, H.J.D.S.; Ferreira, A.C.; Ferreira, C.C.; Bernar, L.P.; Assunção, F.P.D.C.; de Castro, D.A.R.; Santos, M.C.; Duvoisin, S.; Borges, L.E.P.; et al. Process Analysis of PMMA-Based Dental Resins Residues Depolymerization: Optimization of Reaction Time and Temperature. *Energies* 2021, 15, 91.
- [175] Paula, T.P.; Marques, M.F.V.; Marques, M.R.D.C. Influence of mesoporous structure ZSM-5 zeolite on the degradation of Urban plastics waste. *J. Therm. Anal.* 2019, 138, 3689–3699;
- [176] Quesada, L.; Calero, M.; Martín-Lara, M.A.; Pérez, A.; Blázquez, G. Characterization of fuel produced by pyrolysis of plastic film obtained of municipal solid waste. *Energy* 2019, 186, 115874;
- [177] Phan, A.N.; Ryu, C.; Sharifi, V.N.; Swithenbank, J. Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2008, 81, 65–71.
- [178] Bin Yang, Y.; Phan, A.N.; Ryu, C.; Sharifi, V.; Swithenbank, J. Mathematical modelling of slow pyrolysis of segregated solid wastes in a packed-bed pyrolyser. *Fuel* 2006, 86, 169–180;
- [179] Sørum, L.; Grønli, M.G.; Hustad, J.E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel* 2001, 80, 1217–1227;
- [180] Shi, H.; Mahinpey, N.; Aqsha, A.; Silbermann, R. Characterization, thermochemical conversion studies, and heating value modeling of municipal solid waste. *Waste Manag.* 2016, 48, 34–47.
- [181] Vakalis, S.; Sotiropoulos, A.; Moustakas, K.; Malamis, D.; Vekkos, K.; Baratieri, M. Thermochemical valorization and characterization of household biowaste. *J. Environ. Manag.* 2017, 203, 648–654;
- [182] Peng, C.; Feng, W.; Zhang, Y.; Guo, S.; Yang, Z.; Liu, X.; Wang, T.; Zhai, Y. Low temperature co-pyrolysis of food waste with PVC-derived char: Products distributions, char properties and mechanism of bio-oil upgrading. *Energy* 2020, 219, 119670;
- [183] Islam, M.S.; Miah, M.Y.; Ismail, M.; Jamal, M.S.; Banik, S.K.; Saha, M. Production of Bio-Oil from Municipal Solid Waste by Pyrolysis. *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 1970, 45, 91–94;
- [184] AlDayyat, E.; Saidan, M.; Al-Hamamre, Z.; Al-Addous, M.; Alkasrawi, M. Pyrolysis of Solid Waste for Bio-Oil and Char Production in Refugees' Camp: A Case Study. *Energies* 2021, 14, 3861.
- [185] Gandidi, I.M.; Susila, M.D.; Rustamaji, H. Effect of natural zeolite and kaolin as a catalyst in the isothermal-catalytic cracking of real municipal solid waste (MSW) for bio-oil production. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2018, 160, 012018;
- [186] Velghe, I.; Carleer, R.; Yperman, J.; Schreurs, S. Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2011, 92, 366–375;
- [187] Song, Q.; Zhao, H.-Y.; Xing, W.-L.; Song, L.-H.; Yang, L.; Yang, D.; Shu, X. Effects of various additives on the pyrolysis characteristics of municipal solid waste. *Waste Manag.* 2018, 78, 621–629;
- [188] Ates, F.; Miskolczi, N.; Borsodi, N. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties. *Bioresour. Technol.* 2013, 133, 443–454;
- [189] Miskolczi, N.; Ate, s, F.; Borsodi, N. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part II: Contaminants, char and pyrolysis oil properties. *Bioresour. Technol.* 2013, 144, 370–379.

- [190] Liu, G.; Liao, Y.; Guo, S.; Ma, X.; Zeng, C.; Wu, J. Thermal behavior and kinetics of municipal solid waste during pyrolysis and combustion process. *Appl. Therm. Eng.* 2016, 98, 400–408.
- [191] Chen, D.; Yin, L.; Wang, H.; He, P. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Manag.* 2014, 34, 2466–2486.
- [192] Sipra, A.T.; Gao, N.; Sarwar, H. Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts. *Fuel Process. Technol.* 2018, 175, 131–147.
- [193] Lu, J.-S.; Chang, Y.; Poon, C.-S.; Lee, D.-J. Slow pyrolysis of municipal solid waste (MSW): A review. *Bioresour. Technol.* 2020, 312, 123615;
- [194] Wang, H.; Wang, L.; Shahbazi, A. Life cycle assessment of fast pyrolysis of municipal solid waste in North Carolina of USA. *J. Clean. Prod.* 2015, 87, 511–519;
- [195] Chhabra, V.; Parashar, A.; Shastri, Y.; Bhattacharya, S. Techno-Economic and Life Cycle Assessment of Pyrolysis of Unsegregated Urban Municipal Solid Waste in India. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021, 60, 1473–1482;
- [196] Zaman, A.U. Life cycle assessment of pyrolysis–gasification as an emerging municipal solid waste treatment technology. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2013, 10, 1029–1038;
- [197] Samolada, M.C.; Zabaniotou, A.A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. *Waste Manag.* 2014, 34, 411–420.
- [198] Mostashari-Rad, F.; Ghasemi-Mobtaker, H.; Taki, M.; Ghahderijani, M.; Saber, Z.; Chau, K.-W.; Nabavi-Peleesarai, A. Data supporting midpoint-weighting life cycle assessment and energy forms of cumulative exergy demand for horticultural crops. *Data Brief* 2020, 33, 106490.
- [199] Nabavi-Peleesarai, A.; Rafiee, S.; Mohammadkashi, N.; Chau, K.-W.; Mostashari-Rad, F. Principle of Life Cycle Assessment and Cumulative Exergy Demand for Biodiesel Production: Farm-to-Combustion Approach. In *Synergy Development in Renewables Assisted Multi-Carrier Systems. Green Energy and Technology*; Amidpour, M., Ebadollahi, M., Jabari, F., Kolahi, M.-R., Ghaebi, H., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2022; pp. 127–169.
- [200] Nabavi-Peleesarai, A.; Mohammadkashi, N.; Naderloo, L.; Abbasi, M.; Chau, K.-W. Principal of environmental life cycle assessment for medical waste during COVID-19 outbreak to support sustainable development goals. *Sci. Total Environ.* 2022, 827, 154416;
- [201] IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Brasileiro de 2010; IBGE: Rio de Janeiro, Brazil, 2012. Available online: <https://censo2010.ibge.gov.br/> (accessed on 1 August 2022).
- [202] Nunes, L.R.S. Caracterização Física de Resíduos Sólidos no Porto de Belém e Terminal Petroquímico de Miramar. Master's Thesis, Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, Brazil, 2015. Available online: <https://ppgec.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/2015/lailanunes.pdf> (accessed on 1 August 2022);
- [203] Fesseha, S.N.; Bin, F. The Assessment of Solid Waste Products Management in Ethiopians Municipal Urban Areas. *Int. J. Soc. Sci. Manag.* 2015, 2, 165–179.
- [204] de Andrade Cordeiro, M.; de Almeida, O.; de Castro, D.A.; da Silva Ribeiro, H.J.; Machado, N.T. Produção de Etanol através da Hidrólise Enzimática do Caroço de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart). *Rev. Bras. Energ. Renov.* 2019, 8, 122–152. 47.
- [205] NBR10.007; Amostragem de Resíduos Sólidos. ABNT—Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, Brazil, 2004.
- [206] Almeida, H.D.S.; Corrêa, O.; Eid, J.; Ribeiro, H.; de Castro, D.; Pereira, M.; Pereira, L.; Aâncio, A.D.A.; Santos, M.; da Mota, S.; et al. Performance of thermochemical conversion of fat, oils, and grease into kerosene-like hydrocarbons in different production scales. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2016, 120, 126–143.
- [207] Ferreira, C.; Costa, E.; de Castro, D.; Pereira, M.; Mâncio, A.; Santos, M.; Lhamas, D.; da Mota, S.; Leão, A.; Duvoisin, S., Jr.; et al. Deacidification of organic liquid products by fractional distillation in laboratory and pilot scales. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2017, 127, 468–489.
- [208] Bernar, L.P.; Ferreira, C.C.; Costa, A.F.d.F.; Ribeiro, H.J.D.S.; dos Santos, W.G.; Pereira, L.M.; Pereira, A.M.; Moraes, N.L.; Assunção, F.P.D.C.; da Mota, S.A.P.; et al. Catalytic Upgrading of Residual Fat Pyrolysis Vapors over Activated Carbon Pellets into Hydrocarbons-like Fuels in a Two-Stage Reactor: Analysis of Hydrocarbons Composition and Physical-Chemistry Properties. *Energies* 2022, 15, 4587.
- [209] Ferreira, C.C.; Bernar, L.P.; Costa, A.F.d.F.; Ribeiro, H.J.D.S.; Santos, M.C.; Moraes, N.L.; Costa, Y.S.; Baia, A.C.F.; Mendonça, N.M.; da Mota, S.A.P.; et al. Improving Fuel Properties and Hydrocarbon Content from Residual Fat Pyrolysis Vapors over Activated Red Mud Pellets in Two-Stage Reactor: Optimization of Reaction Time and Catalyst Content. *Energies* 2022, 15, 5595.
- [210] Zhou, H.; Long, Y.; Meng, A.; Li, Q.; Zhang, Y. Classification of municipal solid waste components for thermal conversion in waste-to-energy research. *Fuel* 2015, 145, 151–157.

- [211] Cabrera-Penna, M.; Rodríguez-Páez, J. Calcium oxyhydroxide ($\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanoparticles: Synthesis, characterization and evaluation of their capacity to degrade glyphosate-based herbicides (GBH). *Adv. Powder Technol.* 2020, 32, 237–253.
- [212] Hassani, E.; Feyzbar-Khalkhali-Nejad, F.; Rashti, A.; Oh, T.-S. Carbonation, Regeneration, and Cycle Stability of the Mechanically Activated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Sorbents for CO_2 Capture: An In Situ X ray Diffraction Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59, 11402–11411.
- [213] Gopu, C.; Gao, L.; Volpe, M.; Fiori, L.; Goldfarb, J.L. Valorizing municipal solid waste: Waste to energy and activated carbons for water treatment via pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2018, 133, 48–58.
- [214] Kumagai, S.; Grause, G.; Kameda, T.; Yoshioka, T. Recovery of benzene-rich oil from the degradation of metal- and metal oxide-containing poly(ethylene terephthalate) composites. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2013, 16, 282–290.
- [215] Tas, A.C.; Aldinger, F. Formation of apatitic calcium phosphates in a Na-K-phosphate solution of pH 7.4. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2005, 16, 167–174.
- [216] Wang, X.; Xu, X.; Ye, Y.; Wang, C.; Liu, D.; Shi, X.; Wang, S.; Zhu, X. In-situ High-Temperature XRD and FTIR for Calcite, Dolomite and Magnesite: Anharmonic Contribution to the Thermodynamic Properties. *J. Earth Sci.* 2019, 30, 964–976.
- [217] Ghanavati, H.; Nahvi, I.; Karimi, K. Organic fraction of municipal solid waste as a suitable feedstock for the production of lipid by oleaginous yeast *Cryptococcus aerius*. *Waste Manag.* 2015, 38, 141–148.
- [218] Li, Z.-S.; Fang, F.; Tang, X.-Y.; Cai, N.-S. Effect of Temperature on the Carbonation Reaction of CaO with CO_2 . *Energy Fuels* 2012, 26, 2473–2482.
- [219] Drudi, K.C.; Drudi, R.; Martins, G.; Antonio, G.C.; Leite, J.T.C. Statistical model for heating value of municipal solid waste in Brazil based on gravimetric composition. *Waste Manag.* 2019, 87, 782–790.
- [220] Nizami, A.; Shahzad, K.; Rehan, M.; Ouda, O.; Khan, M.; Ismail, I.; Almeelbi, T.; Basahi, J.; Demirbas, A. Developing waste biorefinery in Makkah: A way forward to convert urban waste into renewable energy. *Appl. Energy* 2017, 186, 189–196.
- [221] Singh, R.P.; Singh, P.; Araujo, A.; Ibrahim, M.H.; Sulaiman, O. Management of urban solid waste: Vermicomposting a sustainable option. *Resour. Conserv. Recycl.* 2011, 55, 719–729.
- [222] Zhou, H.; Long, Y.; Meng, A.; Li, Q.; Zhang, Y. Interactions of three municipal solid waste components during co-pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2015, 111, 265–271.
- [223] Da Silva, L.J.d.V.B.; dos Santos, I.F.S.; Mensah, J.H.R.; Gonçalves, A.T.T.; Barros, R.M. Incineration of municipal solid waste in Brazil: An analysis of the economically viable energy potential. *Renew. Energy* 2019, 149, 1386–1394.
- [224] Kumar, A.; Samadder, S.R. A review on technological options of waste to energy for effective management of municipal solid waste. *Waste Manag.* 2017, 69, 407–422.
- [225] Renz, M. Ketonization of Carboxylic Acids by Decarboxylation: Mechanism and Scope. *Eur. J. Org. Chem.* 2005, 2005, 979–988.
- [226] Maniscalco, M.; Infurna, G.; Caputo, G.; Botta, L.; Dintcheva, N.T. Slow Pyrolysis as a Method for Biochar Production from Carob Waste: Process Investigation and Products' Characterization. *Energies* 2021, 14, 8457.
- [227] Mati, A.; Buffi, M.; Dell'Orco, S.; Lombardi, G.; Ramiro, P.M.R.; Kersten, S.R.A.; Chiaramonti, D. Fractional Condensation of Fast Pyrolysis Bio-Oil to Improve Biocrude Quality towards Alternative Fuels Production. *Appl. Sci.* 2022, 12, 4822.
- [228] Belbessai, S.; Azara, A.; Abatzoglou, N. Recent Advances in the Decontamination and Upgrading of Waste Plastic Pyrolysis Products: An Overview. *Processes* 2022, 10, 733.
- [229] Hoornweg, D.; Bhada-Tata, P. What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management; World Bank: New York, NY, USA, 2012;
- [230] Kaza, S.; Yao, L.; Bhada-Tata, P.; Van Woerden, F. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050; The World Bank: Washington, DC, USA, 2018
- [231] JAMBECK, J. R. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, v. 347, p. 768-771, 2015
- [232] SILVA, Diego Rodrigues Borges da; COSTA FILHO, Itair da Silva; SOUZA, Waryson Carlos Silva de; SANTOS, Filipe Vilhena dos; MACHADO, Paulo Christian de Freitas; BRANDÃO, Isaque Wilkson de Sousa; PEREIRA, Filipe Castro; ASSUNÇÃO, Maurilo André da Cunha; SILVA, Rafael Haruo Yoshida; RUSSO, Mario Augusto Tavares; MENDONÇA, Neyson Martins. Aspectos Quantitativos e Qualitativos de Resíduos Sólidos Urbanos nos Municípios de Ananindeua, Belém e Marituba. In: PEREIRA, Christiane; FRICKE, Klaus (coord.). Cooperação Intersetorial e Inovação: ferramentas para a gestão sustentável de resíduos sólidos. Braunschweig: Technische Universität Braunschweig, 2022.

- [233] PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO (PNUD). Acompanhando a agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável: subsídios iniciais do Sistema Nações Unidas no Brasil sobre a identificação de indicadores nacionais referentes aos objetivos de desenvolvimento sustentável/ Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Brasília: PNUD, 2015. Disponível em <<http://www.br.undp.org/content/brazil/pt/home/library/ods/acompanhando-a-agenda2030.html>> Acesso em 10.mar.2018.
- [234] S. Alam, K.S. Rahman, M. Rokonuzzaman, P.A. Salam, M.S. Miah, N. Das, S. Chowdhury, S. Channumsin, S. Sreesawet, M. Channumsin. Selection of Waste to Energy Technologies for Municipal Solid Waste Management—Towards Achieving Sustainable Development Goals. *Sustainability*, 14 (19) (2022), p. 11913; doi: <https://doi.org/10.3390/su141911913>;
- [235] MENEZES, Rosana Oliveira; CASTRO, Samuel Rodrigues; SILVA, Jonathas Batista Gonçalves; TEIXEIRA, Gisele Pereira; SILVA, Marco Aurélio Miguel. Análise estatística da caracterização gravimétrica de resíduos sólidos domiciliares: estudo de caso do município de Juiz de Fora, Minas Gerais. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, n. 2, p. 271-282. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522019177437>.
- [236] BRENNAN, R. B. et al. Management of landfill leachate: the legacy of European Union Directives. *Waste Management*, 2015.
- [237] SAMADDER, S. R. et al. Analysis of the contaminants released from municipal solid waste landfill site: A case study. *Science Total Environmental*, [S.I.], 2016.
- [238] UNEP – Finance Initiative. Financing Circularity: Demystifying Finance for Circular Economies. 2020. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/report/financing-circularity-demystifying-finance-circular-economy>. Acesso em: 12 out. 2022.
- [239] LENZ, S.; BÖHM, K.; OTTNER, R.; HUBER-HUMER, M. (2016) Determination of leachate compounds relevant for landfill aftercare using FT-IR spectroscopy. *Waste Management*, v. 55, p. 321-329. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.034>;
- [240] Alsayed Alsobky, Mostafa Ahmed, Sherien Al Agroudy, Khaled El Araby. A smart framework for municipal solid waste collection management: A case study in Greater Cairo Region. *Ain Shams Engineering Journal*. Volume 14, Issue 6. 2023. 102183. ISSN 2090-4479. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2023.102183>;
- [241] BANAR, M.; ÖZCAN, A. (2008). Characterization of the Municipal Solid Waste in Eskisehir City, Turkey. *Environmental Engineering Science*, v. 25, n. 8, p. 1213-1219. <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0164>
- [242] MIEZAH, K.; OBIRI-DANSO, K.; KÁDÁR, Z.; FEI-BAFFOE, B.; MENSAH, M. (2015) Municipal solid waste characterization and quantification as a measure towards effective waste management in Ghana, *Waste Management*, v. 46, p. 15-27. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.009>
- [243] OGWUELEKA, T.C. (2013) Survey of household waste composition and quantities in Abuja, Nigeria. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 77, p. 52-60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.05.011>
- [244] COSTA, L.E.B.; COSTA, S.K.; REGO, N.A.C.; SILVA JÚNIOR, M.F. (2012) Gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos domiciliares e perfil socioeconômico no município de Salinas, Minas Gerais. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 3, n. 2, p. 73-90. <https://doi.org/10.6008/ESS2179-6858.2012.002.0005>
- [245] OZCAN, H.K.; GUVENC, S.Y.; GUVENC, L.; DEMIR, G. (2016) Municipal Solid Waste Characterization according to Different Income Levels: A Case Study. *Sustainability*, v. 8, n. 10, p. 1044. <https://doi.org/10.3390/su8101044>
- [246] Carneiro, Paulo Fernando Norat. Caracterização e avaliação da potencialidade econômica da coleta seletiva e reciclagem dos resíduos sólidos domiciliares gerados nos municípios de Belém e Ananindeua - PA. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC), Instituto de Tecnologia (ITEC), Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 2006. Disponível em: <http://www.repositorio.ufpa.br:8080/jspui/handle/2011/1899>;
- [247] Frishammar, J., & Parida, V. (2019). Circular Business Model Transformation: A Roadmap for Incumbent Firms. *California Management Review*, 61(2), 5-29. <https://doi.org/10.1177/0008125618811926>;
- [248] CHEW, T. L; BHATIA, S. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. *Bioresource Technology*, v. 100, p.2540–2545, 2009.
- [249] Assunção, F.P.d.C.; Pereira, D.O.; da Silva, J.C.C.; Ferreira, J.F.H.; Bezerra, K.C.A.; Bernar, L.P.; Ferreira, C.C.; Costa, A.F.d.F.; Pereira, L.M.; da Paz, S.P.A.; et al. A Systematic Approach to Thermochemical Treatment of Municipal Household Solid Waste into Valuable Products: Analysis of

- Routes, Gravimetric Analysis, Pre-Treatment of Solid Mixtures, Thermochemical Processes, and Characterization of Bio-Oils and Bio-Adsorbents. Energies 2022, 15, 7971.
- [250] L. Botti, D. Battini, F. Sgarbossa, C. Mora Door-to-Door Waste Collection : Analysis and Recommendations for Improving Ergonomics in an Italian Case Study. Waste Manag., 109 (2020), pp. 149-160, 10.1016/j.wasman.2020.04.027;
- [251] Trazzi, P. A., Higa, A. R., Dieckow, J., Mangrich, A. S., & Higa, R. C. V. (2018). BIOCARVÃO:REALIDADE E POTENCIAL DE USO NO MEIO FLORESTAL. Ciência Florestal, 28(2), 875–887.<https://doi.org/10.5902/1980509832128>;
- [252] Lefebvre, David; Williams, Adrian; Meersmans, Jeroen; Kirk, Guy J. D.; Sohi, Saran; Goglio, Pietro; Smith, Pete (2020): Modelling the potential for soil carbon sequestration using biochar from sugarcane residues in Brazil. In Sci Rep 10 (1), p. 19479. DOI: 10.1038/s41598-020-76470-y.
- [253] TRANG, P.T.T.; DONG, H.Q.; TOAN, D.Q.; HANH, N.T.X.; THU, N.T. (2017) The Effects of Socio-economic Factors on Household Solid Waste Generation and Composition: A Case Study in Thu Dau Mot, Vietnam. Energy Procedia, v. 107, p. 253-258. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.144>
- [254] Da Silva, G.P.C.; Assunção, F.P.d.C.; Pereira, D.O.; Ferreira, J.F.H.; Mathews, J.C.; Sandim, D.P.R.; Borges, H.R.; do Nascimento, M.S.C.; Mendonça, N.M.; de Sousa Brandão, I.W.; et al. Analysis of the Gravimetric Composition of Urban Solid Waste from the Municipality of Belém/PA. Sustainability 2024, 16, 5438. <https://doi.org/10.3390/su16135438>
- [255] BUAH, W.K.; CUNLIFFE, A.M.; WILLIAMS, P.T. Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste. Process safety and Environmental Protection, v. 85 (B5), p. 450-457, 2007;

ANEXO I

Tabela 30 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 400 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.

400°C			
Class of Compounds:	Chemical Compounds	RT [min]	CAS
Alkanes			
7-methylene- Tridecane		21.849	19780-80-4
Tridecane		22.082	629-50-5
Tetradecane		24.833	629-59-4
Pentadecane		27.439	629-62-9
Tetradecane		29.945	629-59-4
Σ (Area.%) =			0.77
			6.64
Alkenes			
7-Metilenocicloocta-1,3,5-trieno		12.576	2570-13-0
trans--4-Nonene		16.807	10405-85-3
3-Hexadecene, (Z)-		24.641	34303-81-6
7-Hexadecene, (Z)-		32.014	35507-09-06
Σ (Area.%) =			0.86%
			0.88%
			0.87%
			0.85%
			3.46
Alkynes			
1-Tridecyne		33.512	26186-02-07
Σ (Area.%) =			2.01
			2,01
Ring-containing Hydrocarbons			
Cyclohexane		4.031	110-82-7
Cyclohexadecane		27.252	295-65-8
1H-3a,7-Methanoazulene, octahydro-			
1,9,9-trimethyl-4-methylene-,		27.993	508-55-4
(1 α ,3a α ,7 α ,8a β)-			1.00
1,3-dimetil-Benzene		8.770	108-38-3
Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene		9.726	694-87-1
Limonene		14.155	138-86-3
7-Methylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene		24.181	86067-59-6
Toluene		6.153	108-88-3
Σ (Area.%) =			1.58
			11.63
Carboxylic Acids			
2-(aminoxy)-propanoic acid		5.890	2786-22-3
Octanoic acid		17.996	0124-07-02
Dodecanoic acid		28.855	0143-07-07
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-		38.024	60-33-3
17-Octadecynoic acid		44.633	34450-18-5
Σ (Area.%) =			0.65
			4.43
			4.14
			0.63
			11.13
Ketones			
4-methyl-3-Penten-2-one		6.741	141-79-7
4-amino-4-methyl-2-pentanone		8.542	0625-04-07
3-Methyl-2-Cyclopenten-1-one		10.005	2758-18-1
3-methyil-1,2-Ciclopentanodione		13.811	765-70-8
2,3-dimethyl-2-Ciclopenten-1-one		14.260	1121-05-07

4,4-dimethyl-2-Ciclohexen-1-one	16.277	1073-13-8	1.32
Maltool	16.673	118-71-8	1.14
2,5-Cyclohexadien-1-one, 4-ethyl-3,4-dimethyl-	18.230	17429-35-5	1.95
2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-	32.282	195194-80-0	0.64
3,4,5-trimethyl-2-Ciclopenten-1-one	15.951	55683-21-1	1,62
Σ (Area.%) =			14.59
Alcohols			
2-furanmethanol	8.257	98-00-0	2.74
Bicyclo[3.3.1]nonan-9-ol	13.089	15598-80-8	0.76
Carveol	15.001	99-48-9	1.20
2,6-Octadien-1-ol, 2,7-dimethyl-	19.914	22410-74-8	0.65
6,6-Dimethyl-2-methylenebicyclo[3.2.0]heptan-3-ol	29.560	1005276-05-0	0.62
Isopinocarveol	32.096	6712-79-4	0.76
Σ (Area.%) =			6.73
Aldehydes			
E-11-Hexadecenal	42.214	---	1.65%
Hexadecanal	43.036	629-80-1	0.83%
13-Octadecenal, (Z)-	44.010	58594-45-9	0.89%
Σ (Area.%) =			3.37
Amines			
Pyridine	5.535	110-86-1	0.68
4-metil-Pyridine	7.324	108-89-4	0.53
R(-)-1-cyano-2-methylpyrrolidine	10.116	---	0.88
4-Piperidinone, 2,2,6,6-tetramethyl-	18.422	826-36-8	1.45
Pyrrolidine,1-cyclohexyl-	18.678	04-02-7731	0.62
2,6-Octadien-1-amine, 3,7-dimethyl-	18.981	35278-77-4	1.22
Σ (Area.%) =			5.38
Phenol			
Phenol	12.179	108-95-2	1.68
2-Methyl-Phenol	14.674	95-48-7	1.06
p-Cresol	15.304	106-44-5	2.13
3-ethyl- Phenol	17.297	620-17-7	0.77
2,5-dimethyl- Phenol,	17.711	95-87-4	1.77
Creosol	19.156	93-51-6	1.24
6-Methyl-4-indanol	20.281	20294-32-0	0.60
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	21.692	2785-89-9	0.99
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	26.530	97-54-1	0.78
Σ (Area.%) =			11.02
Ester			
Formic acid, 2,6-dimethoxyphenyl ester	23.703	---	111
Ethylene diacrylate	29.764	05-11-2274	0.72
6-Bromohexanoic acid, 2,2-dimethylpropyl ester	32.894	91304-02-08	0.83
Hexadecanoic acid, methyl ester	37.033	112-39-0	1.81
Hexadecanoic acid, ethyl ester	38.886	628-97-7	0.91
(E,E)- 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	42.518	2566-97-4	0.78
13-Octadecenoic acid, methyl ester	42.727	56554-47-3	1.64
Methyl stearate	43.555	112-61-8	1.02
Ethyl Oleate	44.767	111-62-6	1.01
Σ (Area.%) =			9.83
Nitrogenous			

4,5-di-hidro-2,4,4-trimetil-Oxazol	6.374	1772-43-6	3.07
2,2,4,5-tetrametil-2H-Imidazol	6.642	---	0.73
Benzonitrile	12.687	100-47-0	0.65
2-Ethyl-3-Methyl-Pyrazine	12.949	15707-23-0	0.71
N-(3-Oxobutyl)-2-methylazetidine	15.438	---	1.58
4-Piperidinone, 2,2,6,6-tetramethyl-	16.906	826-36-8	2.10
Hydroxylamine, O-decyl-	32.405	29812-79-1	1.27
Pentadecanenitrile	36.572	18300-91-9	2.23
Σ (Area.%) =			12.34
Amide			
Hexadecanamide	45.205	629-54-9	1.16
Σ (Area.%) =			1.16
Non-identified compounds			0.76
Total			100.00

Tabela 31 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 450 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.

450°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT [min]	CAS	⊕ _i (area.%)
Alkanes			
Tridecane	22.082	629-50-5	1.621
Tetradecane	24.833	629-59-4	1.605
Pentadecane	27.439	629-62-9	2.995
Tetradecane	29.945	629-59-4	1.356
Nonadecane	32.399	629-92-5	2.409
2,6-Dimethyldecane	12.896	13150-81-7	0.755
Dodecane	16.090	112-40-3	1.031
Dodecane	19.168	112-40-3	1.749
Σ (Area.%) =			13.521
Alkenes			
4-Tridecene, (Z)-	18.923	41446-54-2	1.348
4-Tetradecene, (Z)-	24.641	41446-65-5	1.805
1-Tridecene	32.282	2437-56-1	0.997
1,E-11,Z-13-Octadecatriene	44.627	80625-36-1	1.253
1-Dodecene	15.811	112-41-4	0.886
Σ (Area.%) =			6.289
Alkynes			
4-Tridecyne	16.265	60186-79-0	1.043
Σ (Area.%) =			1.043
Ring-containing Hydrocarbons			
Cyclohexane	4.031	110-82-7	2.903
Toluene	6.153	108-88-3	1.642
Benzene, 1,3-dimethyl-	8.770	108-38-3	2.240
Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	9.720	694-87-1	2.961
D-Limonene	14.161	5989-27-5	2.373
Cyclododecane	21.855	294-62-2	1.246
1-Cyclohexylnonene	33.518	114614-84-5	2.217
1-Cyclohexylnonene	33.518	114614-84-5	1.108
Σ (Area.%) =			16.690
Carboxylic Acids			
Dodecanoic acid	28.855	0143-07-07	2.191
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	37.994	60-33-3	6.804
Σ (Area.%) =			8.995
Ketones			
2-Pentanone, 4-amino-4-methyl-	8.560	0625-04-07	0.856
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	10.110	1192-62-7	0.750
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	13.811	765-70-8	1.100
2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one,	14.272	1121-05-07	0.753
2,3-dimethyl-			
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	16.796	21835-01-08	0,807
Cyclopentadecanone, 4-methyl-	42.931	34894-60-5	0,793
Σ (Area.%) =			5.059
Alcohols			
2-furanmethanol	8.257	98-00-0	1.872
3-Thujen-2-ol, stereoisomer	15.000	3310-03-0	1.182

1-Octanol, 2-butyl-	29.759	08-02-3913	1.217
Σ (Area.%) =			4.271
Phenol			
Phenol	12.174	108-95-2	1.907
2-Methyl-Phenol	14.657	95-48-7	1.318
p-Cresol	15.309	106-44-5	4.568
Phenol, 2-methoxy-	15.933	90-05-1	1.126
Phenol, 2-ethyl-	17.291	90-00-6	0.947
Phenol, 3,4-dimethyl-	17.699	95-65-8	1.772
Phenol, 3-ethyl-	18.218	620-17-7	2.091
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	21.703	2785-89-9	1.044
Phenol, 2,6-dimethoxy-	23.697	91-10-1	1.062
Phenol, 3-phenoxy-	33.273	713-68-8	0.752
Σ (Area.%) =			16.587
Ester			
Oxalic acid, allyl nonyl ester	34.235	---	0.751
Hexadecanoic acid, methyl ester	37.027	112-39-0	1.902
Eicosanoic acid, ethyl ester	38.869	18281-05-05	1.192
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	42.739	112-62-9	1.899
Methyl stearate	43.555	112-61-8	1.002
9-Octadecenoic acid, ethyl ester	44.756	6512-99-8	1.160
Σ (Area.%) =			7.906
Nitrogenous			
Azetidine, 3-methyl-3-phenyl-	12.593	5961-33-1	1.461
Tridecanenitrile	27.264	629-60-7	1.401
Hexadecanenitrile	36.572	629-79-8	4.149
Oleanitrile	42.203	---	2.325
Nonadecanenitrile	43.048	28623-46-3	1.887
Σ (Area.%) =			11.223
Amide			
2-Methyl-6-propylpiperidine	18.434	68170-79-6	1.135
13-Docosenamide, (Z)-	45.204	112-84-5	1.959
Σ (Area.%) =			3.094
Chlorinated			
1,10-Dichlorodecane	32.102	2162-98-3	2.487
3-Chloropropionic acid, pentadecyl ester	38.309	---	1.855
Σ (Area.%) =			4.342
Total			100.00

Tabela 32 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 1,0 atm, em escala de laboratório.

475°C			
Class of Compounds:	Chemical Compounds	RT [min]	CAS
			\otimes_i (area.%)
Alkanes			
Decane		24.839	124-18-5
Tetradecane		27.433	629-59-4
Σ (Area.%) =			3.323
Alkenes			
Benzene, (1-methylethyl)-		10.717	98-82-8
1-Undecene, 4-methyl-		22.082	74630-39-0
Σ (Area.%) =			1.692
Alkynes			
1-Octadecyne		42.046	629-89-0
Σ (Area.%) =			1.138
Ring-containing Hydrocarbons			
Cyclohexane		4.025	110-82-7
Toluene		6.153	108-88-3
Benzene, 1,3-dimethyl-		8.770	108-38-3
Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene		9.726	694-87-1
Cyclohexene, 4-ethenyl-1,4-dimethyl-		14.155	1743-61-9
1-Cyclohexylnonene		33.501	114614-84-5
Σ (Area.%) =			14.426
Carboxylic Acids			
Dodecanoic acid		28.855	0143-07-07
Oleic Acid		38.000	112-80-1
Σ (Area.%) =			13.589
Ketones			
3-Penten-2-one, 4-methyl-		6.736	141-79-7
2-Pentanone, 4-amino-4-methyl-		8.548	0625-04-07
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-		10.005	1120-73-6
4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one		10.116	22748-16-9
3-Methylcyclopentane-1,2-dione		13.806	---
2-Nonadecanone		42.908	629-66-3
Σ (Area.%) =			9.644
Alcohols			
2-Furanmethanol		8.257	98-00-0
Cyclopentanol,	1-	14.995	86951-58-8
(methyleneencyclopropyl)-			
1-Decanol		24.641	112-30-1
2-Hexyl-1-octanol		32.411	19780-79-1
Σ (Area.%) =			6.494
Phenol			
Phenol		12.185	108-95-2
Phenol, 2-methyl-		14.663	95-48-7
p-Cresol		15.310	106-44-5
Phenol, 2-methoxy-		15.939	90-05-1
Phenol, 3,5-dimethyl-		17.705	108-68-9
Phenol, 2-ethyl-		18.218	90-00-6
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-		21.692	2785-89-9
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-		26.536	97-54-1
Σ (Area.%) =			10.078
Ester			

Hexadecanoic acid, methyl ester	37.027	112-39-0	2.975
Hexadecanoic acid, ethyl ester	38.869	628-97-7	1.027
Methyl stearate	43.543	112-61-8	1.616
8-Octadecenoic acid, methyl ester	42.727	2345-29-1	2.141
Σ (Area.%) =			7.759
Nitrogenous			
Oxazole, 4,5-dihydro-2,4,4-trimethyl-	6.380	1772-43-6	0.445
Azetidine, 3-methyl-3-phenyl-	12.576	5961-33-1	1.324
Benzonitrile	12.687	100-47-0	0.823
1,2,3-Trimethylpiperidin-4-one	15.432	---	2.829
2,4-Dimethoxy-5-methyl pyrimidine	23.691	5151-34-8	1.074
1,2,4,4,6-Pentamethyl-1,4-dihdropyridine-3,5-dicarbonitrile	33.262	32136-89-3	0.862
Hexadecanenitrile	36.567	629-79-8	5.269
Oleanitrile	42.209	---	3.562
Eicosanenitrile	43.048	4616-73-3	1.797
Σ (Area.%) =			17.985
Amide			
2-(2-Isopropenyl-5-methyl-cyclopentyl)-acetamide	19.162	---	1.072
Nonadecanamide	45.199	58185-32-3	3.515
Σ (Area.%) =			4.587
Amine			
Piperidin-4-one, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	18.428	---	1.529
4-Piperidinone, 2,2,6,6-tetramethyl-	16.907	826-36-8	4.683
Σ (Area.%) =			6.212
Chlorinated			
1,10-Dichlorodecane	32.114	2162-98-3	2.438
Σ (Area.%) =			2.438
Non-identified compounds			0.637
Total			100.00

Tabela 33 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 5% de Ca(OH)₂, 1,0 atm, em escala de laboratório.

5% Ca(OH) ₂ ; 475°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT [min]	CAS	⊕ _i (area.%)
Alkanes			
Octane, 3,5-dimethyl-	19.162	15869-93-9	1.026
Tridecane	22.077	629-50-5	1.62
Tetradecane	24.834	629-59-4	1.40
Pentadecane	27.439	629-62-9	2.84
Hexadecane	29.939	544-76-3	1.33
Heptadecane	32.405	629-78-7	2.78
Σ (Area.%) =			11.23
Alkenes			
2-Pentene, 2,4-dimethyl-	6.736	625-65-0	2.00
1-Octene, 3,7-dimethyl-	12.174	04-01-4984	1.82
1-Tetradecene	24.635	1120-36-1	1.72
Z,Z,Z-1,4,6,9-Nonadecatetraene	32.102	---	1.81
Σ (Area.%) =			7.35
Ring-containing Hydrocarbons			
Cyclohexane	4.031	110-82-7	2.31
Toluene	6.153	108-88-3	1.45
Ethylbenzene	8.537	100-41-4	8.06
1,3,5,7-Cyclooctatetraene	8.77	629-20-9	1.69
Cyclododecane	21.849	294-62-2	1.48
Σ (Area.%) =			14.99
Ketones			
2-Cyclopenten-1-one, 3,4,4-trimethyl-	15.315	30434-65-2	2.52
2-Cyclopenten-1-one, 3,4,4-trimethyl-	15.945	30434-65-2	1.18
2-Heptadecanone	36.537	2922-51-2	11.68
2-Nonadecanone	42.908	629-66-3	4.50
Σ (Area.%) =			19.88
Alcohols			
2-Furanmethanol	8.053	98-00-0	1.32
2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol	42.215	---	5.28
Σ (Area.%) =			6.60
Phenol			
Phenol	9.726	108-95-2	2.16
Phenol, 3-methyl-	13.042	108-39-4	2.90
Phenol, 2,5-dimethyl-	17.699	95-87-4	1.93
Phenol, 3-ethyl-	18.218	620-17-7	1.53
Σ (Area.%) =			8.52
Ester			
Hexadecanoic acid, methyl ester	37.021	112-39-0	1.34
9-Octadecene, 1-methoxy-, (E)-	42.016	56847-01-09	2.65
10-Octadecenoic acid, methyl ester	42.727	13481-95-3	1.17
Σ (Area.%) =			5.16
Nitrogenous			
Piperidine, 1-methyl-	7.913	626-67-5	3.71
Piperidine, 1,2-dimethyl-	12.611	671-36-3	1.26
4-Piperidinone, 2,2,6,6-tetramethyl-	16.907	826-36-8	6.27
Octadecanenitrile	43.054	638-65-3	3.12
Σ (Area.%) =			14.36

Amide			
Acetamide, N-(aminocarbonyl)-	5.541	0591-07-01	1.28
Nonadecanamide	45.205	58185-32-3	1.66
cis-11-Eicosenamide	48.725	10436-08-05	1.40
Σ (Area.%) =			4.34
Amine			
2-Pentanone, 4-amino-4-methyl-	8.257	0625-04-07	2.31
Σ (Area.%) =			2.31
Aldehyde			
10-Undecen-1-al, 2-methyl-	18.923		1.22
cis-7-Decen-1-al	19.908	21661-97-2	1.23
2-Isopropylidene-5-methylhex-4-enal	21.692	3304-28-7	1.45
(E)-Tetradec-2-enal	27.258	51534-36-2	1.38
Σ (Area.%) =			5.28
Total			100.00

Tabela 34 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 10% de Ca(OH)₂, 1,0 atm, em escala de laboratório.

10% Ca(OH) ₂ ; 475°C				
Class of Compounds:	Chemical Compounds	RT [min]	CAS	\oplus_i (area.%)
Alkanes				
2,6-Dimethyldecane		19.162	13150-81-7	1.761
Tridecane		22.076	629-50-5	1.729
Tetradecane		24.833	629-59-4	1.825
Pentadecane		27.439	629-62-9	3.654
Hexadecane		29.939	544-76-3	1.672
Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-		32.411	14905-56-7	4.300
Octane, 4-ethyl-		16.085	15869-86-0	3.721
Σ (Area.%) =				18.662
Alkenes				
1-Decene		12.611	0872-05-09	2.478
2-Dodecene, (E)-		18.923	7206-13-5	1.894
1-Tetradecene		24.629	1120-36-1	2.577
Σ (Area.%) =				6.949
Ring-containing Hydrocarbons				
Cyclohexane		4.031	110-82-7	2.279
Toluene		6.153	108-88-3	1.822
Ethylbenzene		8.770	100-41-4	1.897
Styrene		9.720	100-42-5	2.705
Limonene		14.161	138-86-3	1.049
Cyclododecane		21.855	294-62-2	1.720
Σ (Area.%) =				11.472
Ketones				
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-		14.266	1121-05-07	0.814
2-Heptadecanone		36.531	2922-51-2	15.176
2-Nonadecanone		42.914	629-66-3	6.442
Σ (Area.%) =				22.432
Alcohols				
2-Furanmethanol		8.251	98-00-0	2.152
1-Hexadecanol, 2-methyl-		32.277	2490-48-4	1.685
2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol		42.197	---	6.723
1-Tetradecanol		29.759	112-72-1	2.039
Σ (Area.%) =				12.599
Phenol				
Phenol		12.179	108-95-2	2.200
Phenol, 2-methyl-		14.662	95-48-7	1.242
p-Cresol		15.304	106-44-5	2.457
Phenol, 2,5-dimethyl-		17.693	95-87-4	3.375
Phenol, 2-ethyl-		18.218	90-00-6	2.334
Σ (Area.%) =				11.608
Ether				
Caryophyllene oxide		32.096	1139-30-6	2.334
9-Octadecene, 1,1-dimethoxy-, (Z)-		42.016	15677-71-1	3.407
Σ (Area.%) =				5.741
Nitrogenous				

Indolizine	22.438	274-40-8	1.633
Eicosanenitrile	43.048	4616-73-3	3.195
Σ (<i>Area.%</i>) =			4.828
Amide			
cis-9,10-Epoxyoctadecanamide	45.199	172995-07-2	2.269
Σ (<i>Area.%</i>) =			2.269
Aldehyde			
(E)-Tetradec-2-enal	27.252	51534-36-2	1.970
Σ (<i>Area.%</i>) =			1.970
Oxygenated			
2-Oxatricyclo[4.3.1.0(3,8)]decane	13.036	16710-57-9	1.469
Σ (<i>Area.%</i>) =			1.469
Non-identified compounds			0.001
Total			100.00

Tabela 35 - Classificação dos compostos, soma das áreas dos picos, CAS number, tempo de retenção de compostos químicos identificados por CG-MS em bio-óleo por pirólise da fração (matéria orgânica e papel) de RSU a 475 °C, 15% de Ca(OH)2, 1,0 atm, em escala de laboratório.

15% Ca(OH)2; 475°C				
Class of Compounds:	Chemical Compounds	RT [min]	CAS	\otimes_i (area.%)
Alkanes				
1-Decene		12.617	0872-05-09	2.267
Decane		12.891	124-18-5	1.070
Undecane		16.085	1120-21-4	1.367
Dodecane		19.156	112-40-3	1.781
Tridecane		22.082	629-50-5	1.937
Tetradecane		24.839	629-59-4	1.824
Pentadecane		27.439	629-62-9	3.632
Hexadecane		29.939	544-76-3	1.725
Heptadecane		32.405	629-78-7	3.891
Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-		34.229	14905-56-7	1.863
Σ (Area.%) =				20.287
Alkenes				
1-Nonene		9.440	0124-11-8	0.565
Styrene		9.720	100-42-5	2.630
1-Undecene		15.817	821-95-4	1.630
3-Dodecene, (E)-		18.923	7239-23-8	2.075
6-Tridecene, (Z)-		21.861	6508-77-6	2.005
7-Tetradecene		24.635	10374-74-0	2.700
3-Hexadecene, (Z)-		29.753	34303-81-6	1.804
8-Heptadecene		32.282	06-04-2579	1.659
Σ (Area.%) =				12.438
Ring-containing Hydrocarbons				
Cyclohexane		4.025	110-82-7	2.921
Toluene		6.153	108-88-3	1.985
Ethylbenzene		8.764	100-41-4	2.089
D-Limonene		14.161	5989-27-5	0.968
Cyclopentadecane		27.252	295-48-7	2.043
Σ (Area.%) =				10.006
Ketones				
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-		14.272	1121-05-07	0.771
2-Heptadecanone		36.532	2922-51-2	13.925
3-Octadecanone		39.137	18261-92-2	1.482
2-Nonadecanone		42.902	629-66-3	6.517
Σ (Area.%) =				22.695
Alcohols				
2-Furanmethanol		8.257	98-00-0	1.888
p-Mentha-1(7),8-dien-2-ol		15.001	35907-10-9	0.626
2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol		42.197	-	6.178
Σ (Area.%) =				8.692
Phenol				
Phenol		12.174	108-95-2	1.678
Phenol, 2-methyl-		14.662	95-48-7	1.195

p-Cresol	15.304	106-44-5	2.336
Phenol, 2,5-dimethyl-	17.705	95-87-4	1.883
Phenol, 2-ethyl-	18.212	90-00-6	2.042
Σ (Area.%) =			9.134
Ester			
Hexadecanoic acid, methyl ester	37.027	112-39-0	0.978
Σ (Area.%) =			0.978
Ether			
9-Octadecene, 1-methoxy-, (E)-	42.016	56847-01-09	3.109
Σ (Area.%) =			3.109
Nitrogenous			
Benzene propanoic acid, α -	22.432	3682-17-5	1.415
(hydroxyimino)-			
Octadecanenitrile	43.042	638-65-3	2.318
Σ (Area.%) =			3.733
Amide			
9-Octadecenamide, (Z)-	45.199	301-02-0	1.891
9-Octadecenamide, (Z)-	48.713	301-02-0	1.627
Σ (Area.%) =			3.518
Aldehyde			
2-((2R,4aR,8aS)-4a-Methyl-8-methylenedecahydronaphthalen-2-yl)acrylaldehyde	32.113	3650-40-6	1.711
Σ (Area.%) =			1.711
Non-identified compounds			3.699
Total			100.00

ANEXO II

Table S1: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by pyrolysis of (organic matter and paper) fraction from MSW at 450 °C, 1.0 atm, in laboratory scale.

Region 1; 450 °C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	RT [min]	CAS	⊕ _i (area.%)
Alkanes			
Tridecane	22.082	629-50-5	1.601
Tetradecane	24.833	629-59-4	1.605
Pentadecane	27.439	629-62-9	2.895
Tetradecane	29.945	629-59-4	2.356
Nonadecane	32.399	629-92-5	1.409
2,6-Dimethyldecane	12.896	13150-81-7	0.745
Dodecane	16.090	112-40-3	1.031
Dodecane	19.168	112-40-3	0.829
Σ (Area.%) =			12.471
Alkenes			
4-Tridecene, (Z)-	18.923	41446-54-2	0.348
4-Tetradecene, (Z)-	24.641	41446-65-5	1.805
1-Tridecene	32.282	2437-56-1	0.997
1,E-11,Z-13-Octadecatriene	44.627	80625-36-1	1.253
1-Dodecene	15.811	112-41-4	0.886
Σ (Area.%) =			5.289
Alkynes			
4-Tridecyne	16.265	60186-79-0	1.043
Σ (Area.%) =			1.043
Ring-containing Hydrocarbons			
o-Xylene	3386	95-47-6	5.88
Benzene, (1-methylethyl) -	3955	98-82-8	5.64
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	4726	526-73-8	6.56
Mesitylene	6160	108-67-8	1.52
D-Limonene	14.161	5989-27-5	1.371
Cyclododecane	21.855	294-62-2	1.246
1-Cyclohexylnonene	33.518	114614-84-5	2.217
1-Cyclohexylnonene	33.518	114614-84-5	1.108
Σ (Area.%) =			25.542
Carboxylic Acids			
Dodecanoic acid	28.855	0143-07-07	2.191
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	37.994	60-33-3	6.804
Σ (Area.%) =			8.995
Ketones			
2-Pentanone, 4-amino-4-methyl-	8.560	0625-04-07	1.034
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	10.110	1192-62-7	0.750
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	13.811	765-70-8	1.100
2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one,	14.272	1121-05-07	0.753
2,3-dimethyl-			
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	16.796	21835-01-08	0,807
Cyclopentadecanone, 4-methyl-	42.931	34894-60-5	0,793
Σ (Area.%) =			5.237
Alcohols			

2-furanmethanol	8.257	98-00-0	1.872
3-Thujen-2-ol, stereoisomer	15.000	3310-03-0	1.182
1-Octanol, 2-butyl-	29.759	08-02-3913	1.217
Σ (Area.%) =			4.271
Phenol			
Phenol	12.174	108-95-2	1.907
2-Methyl-Phenol	14.657	95-48-7	1.318
p-Cresol	15.309	106-44-5	3.568
Phenol, 2-methoxy-	15.933	90-05-1	1.126
Phenol, 2-ethyl-	17.291	90-00-6	0.947
Phenol, 3,4-dimethyl-	17.699	95-65-8	1.772
Phenol, 3-ethyl-	18.218	620-17-7	3.091
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	21.703	2785-89-9	1.044
Phenol, 2,6-dimethoxy-	23.697	91-10-1	1.062
Phenol, 3-phenoxy-	33.273	713-68-8	0.752
Σ (Area.%) =			14.587
Ester			
Oxalic acid, allyl nonyl ester	34.235	---	0.751
Hexadecanoic acid, methyl ester	37.027	112-39-0	1.902
Eicosanoic acid, ethyl ester	38.869	18281-05-05	1.192
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	42.739	112-62-9	0.899
Methyl stearate	43.555	112-61-8	1.002
9-Octadecenoic acid, ethyl ester	44.756	6512-99-8	0.160
Σ (Area.%) =			5.906
Nitrogenous			
Azetidine, 3-methyl-3-phenyl-	12.593	5961-33-1	1.461
Tridecanenitrile	27.264	629-60-7	1.401
Hexadecanenitrile	36.572	629-79-8	3.149
Oleanitrile	42.203	---	1.325
Nonadecanenitrile	43.048	28623-46-3	1.887
Σ (Area.%) =			9.223
Amide			
2-Methyl-6-propylpiperidine	18.434	68170-79-6	1.135
13-Docosenamide, (Z)-	45.204	112-84-5	1.959
Σ (Area.%) =			3.094
Chlorinated			
1,10-Dichlorodecane	32.102	2162-98-3	2.487
3-Chloropropionic acid, pentadecyl ester	38.309	---	1.855
Σ (Area.%) =			4.342
Total			100.00

Table S2: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by pyrolysis of (organic matter and paper) fraction from MSW at 450 °C, 1.0 atm, in laboratory scale.

Region 2; 450 °C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	Class of Compounds: Chemical Compounds	CAS	Σ i (area.%)
Alkanes			
Tridecane	22.082	629-50-5	1.621
Tetradecane	24.833	629-59-4	1.605
Pentadecane	27.439	629-62-9	2.995
Tetradecane	29.945	629-59-4	1.356
Nonadecane	32.399	629-92-5	2.409
2,6-Dimethyldecane	12.896	13150-81-7	0.755
Dodecane	16.090	112-40-3	1.031
Dodecane	19.168	112-40-3	1.749
Σ (Area.%) =			13.521
Alkenes			
4-Tridecene, (Z)-	18.923	41446-54-2	1.348
4-Tetradecene, (Z)-	24.641	41446-65-5	1.805
1-Tridecene	32.282	2437-56-1	0.997
1,E-11,Z-13-Octadecatriene	44.627	80625-36-1	1.253
1-Dodecene	15.811	112-41-4	0.886
Σ (Area.%) =			6.289
Alkynes			
4-Tridecyne	16.265	60186-79-0	1.043
Σ (Area.%) =			1.043
Ring-containing Hydrocarbons			
o-Xylene	3,400	95-47-6	9.88
Benzene, (1-methylethyl) -	3,968	98-82-8	2.95
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	4,740	620-14-4	2.78
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	4,770	611-14-3	2.62
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	5,470	526-73-8	2.66
Mesitylene	6,175	108-67-8	1.85
o-Cymene	6,232	527-84-4	4.64
1-Cyclohexylnonene	33.518	114614-84-5	1.108
Σ (Area.%) =			28.488
Carboxylic Acids			
Dodecanoic acid	28.855	0143-07-07	2.191
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	37.994	60-33-3	6.804
Σ (Area.%) =			8.995
Ketones			
2-Pentanone, 4-amino-4-methyl-	8.560	0625-04-07	1.038
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	10.110	1192-62-7	0.750
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	13.811	765-70-8	1.100
2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one,	14.272	1121-05-07	0.753
2,3-dimethyl-			
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	16.796	21835-01-08	0,807
Cyclopentadecanone, 4-methyl-	42.931	34894-60-5	0,793
Σ (Area.%) =			5.241
Alcohols			
2-furanmethanol	8.257	98-00-0	1.872

3-Thujen-2-ol, stereoisomer	15.000	3310-03-0	1.182
1-Octanol, 2-butyl-	29.759	08-02-3913	1.217
Σ (Area.%) =	4.271		
Phenol			
Phenol	12.174	108-95-2	1.907
2-Methyl-Phenol	14.657	95-48-7	1.318
p-Cresol	15.309	106-44-5	3.568
Phenol, 2-methoxy-	15.933	90-05-1	1.126
Phenol, 2-ethyl-	17.291	90-00-6	0.947
Phenol, 3,4-dimethyl-	17.699	95-65-8	1.772
Phenol, 3-ethyl-	18.218	620-17-7	1.091
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	21.703	2785-89-9	0.044
Phenol, 2,6-dimethoxy-	23.697	91-10-1	0.062
Phenol, 3-phenoxy-	33.273	713-68-8	0.752
Σ (Area.%) =	12.587		
Ester			
Oxalic acid, allyl nonyl ester	34.235	---	0.751
Hexadecanoic acid, methyl ester	37.027	112-39-0	0.902
Eicosanoic acid, ethyl ester	38.869	18281-05-05	0.192
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	42.739	112-62-9	0.899
Methyl stearate	43.555	112-61-8	1.002
9-Octadecenoic acid, ethyl ester	44.756	6512-99-8	1.160
Σ (Area.%) =	4.906		
Nitrogenous			
Azetidine, 3-methyl-3-phenyl-	12.593	5961-33-1	0.643
Tridecanenitrile	27.264	629-60-7	0.401
Hexadecanenitrile	36.572	629-79-8	2.149
Oleanitrile	42.203	---	2.325
Nonadecanenitrile	43.048	28623-46-3	1.887
Σ (Area.%) =	7.223		
Amide			
2-Methyl-6-propylpiperidine	18.434	68170-79-6	1.135
13-Docosenamide, (Z)-	45.204	112-84-5	1.959
Σ (Area.%) =	3.094		
Chlorinated			
1,10-Dichlorodecane	32.102	2162-98-3	2.487
3-Chloropropionic acid, pentadecyl ester	38.309	---	1.855
Σ (Area.%) =	4.342		
Total	100.00		

Table S3: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by pyrolysis of (organic matter and paper) fraction from MSW at 450 °C, 1.0 atm, in laboratory scale.

Region 3; 450 °C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	Class of Compounds: Chemical Compounds	CAS	ΣA_i (area.%)
Alkanes			
Tridecane	22.082	629-50-5	1.621
Tetradecane	24.833	629-59-4	1.605
Pentadecane	27.439	629-62-9	1.995
Tetradecane	29.945	629-59-4	1.356
Nonadecane	32.399	629-92-5	1.409
2,6-Dimethyldecane	12.896	13150-81-7	0.755
Dodecane	16.090	112-40-3	1.031
Dodecane	19.168	112-40-3	1.749
Σ (Area.%) =			11.521
Alkenes			
4-Tridecene, (Z)-	18.923	41446-54-2	1.348
4-Tetradecene, (Z)-	24.641	41446-65-5	1.805
1-Tridecene	32.282	2437-56-1	0.997
1,E-11,Z-13-Octadecatriene	44.627	80625-36-1	0.253
1-Dodecene	15.811	112-41-4	0.886
Σ (Area.%) =			5.289
Alkynes			
4-Tridecyne	16.265	60186-79-0	1.043
Σ (Area.%) =			1.043
Ring-containing Hydrocarbons			
o-Xylene	3,400	95-47-6	5,88
Benzene, (1-methylethyl) -	3,968	98-82-8	2.95
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	4,740	620-14-4	1.78
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	4,770	611-14-3	1.62
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	5,470	526-73-8	2.66
Mesitylene	6,175	108-67-8	1.85
o-Cymene	6,232	527-84-4	4.64
1-Cyclohexylnonene	33.518	114614-84-5	1.108
Σ (Area.%) =			22.488
Carboxylic Acids			
Dodecanoic acid	28.855	0143-07-07	2.191
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	37.994	60-33-3	6.804
Σ (Area.%) =			8.995
Ketones			
2-Pentanone, 4-amino-4-methyl-	8.560	0625-04-07	0.856
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	10.110	1192-62-7	0.750
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	13.811	765-70-8	1.100
2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one,	14.272	1121-05-07	0.753
2,3-dimethyl-			
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	16.796	21835-01-08	0,807
Cyclopentadecanone, 4-methyl-	42.931	34894-60-5	0,793
Σ (Area.%) =			5.059
Alcohols			
2-furanmethanol	8.257	98-00-0	1.872

3-Thujen-2-ol, stereoisomer	15.000	3310-03-0	1.182
1-Octanol, 2-butyl-	29.759	08-02-3913	1.217
Σ (Area.%) =	4.271		
Phenol			
Phenol	12.174	108-95-2	1.907
2-Methyl-Phenol	14.657	95-48-7	1.318
p-Cresol	15.309	106-44-5	2.568
Phenol, 2-methoxy-	15.933	90-05-1	1.126
Phenol, 2-ethyl-	17.291	90-00-6	0.947
Phenol, 3,4-dimethyl-	17.699	95-65-8	1.772
Phenol, 3-ethyl-	18.218	620-17-7	2.091
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	21.703	2785-89-9	1.044
Phenol, 2,6-dimethoxy-	23.697	91-10-1	1.062
Phenol, 3-phenoxy-	33.273	713-68-8	0.752
Σ (Area.%) =	14.587		
Ester			
Oxalic acid, allyl nonyl ester	34.235	---	0.751
Hexadecanoic acid, methyl ester	37.027	112-39-0	1.902
Eicosanoic acid, ethyl ester	38.869	18281-05-05	1.192
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	42.739	112-62-9	0.899
Methyl stearate	43.555	112-61-8	1.002
9-Octadecenoic acid, ethyl ester	44.756	6512-99-8	1.160
Σ (Area.%) =	6.906		
Nitrogenous			
Octadecanenitrile	32.652	638-65-3	3.47
Tridecanenitrile	27.264	629-60-7	1.401
Hexadecanenitrile	36.572	629-79-8	3.322
Oleanitrile	42.203	---	2.325
Nonadecanenitrile	43.048	28623-46-3	1.887
Σ (Area.%) =	12.405		
Amide			
2-Methyl-6-propylpiperidine	18.434	68170-79-6	1.135
13-Docosenamide, (Z)-	45.204	112-84-5	1.959
Σ (Area.%) =	3.094		
Chlorinated			
1,10-Dichlorodecane	32.102	2162-98-3	2.487
3-Chloropropionic acid, pentadecyl ester	38.309	---	1.855
Σ (Area.%) =	4.342		
Total	100.00		

Table 4: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by pyrolysis of (organic matter and paper) fraction from MSW at 400 °C, 1.0 atm, 10.0% (wt.) of Ca(OH)₂ in laboratory scale.

Region 1; 400°C				
Class of Compounds:	Chemical Compounds	RT [min]	CAS	\oplus_i (area.%)
Alkanes				
Octane, 3,5-dimethyl-		19.162	15869-93-9	4.026
Tridecane		22.077	629-50-5	4.62
Tetradecane		24.834	629-59-4	6.05
Pentadecane		27.439	629-62-9	4.84
Hexadecane		29.939	544-76-3	4.33
Heptadecane		32.405	629-78-7	2.78
Σ (Area.%) =				26.644
Alkenes				
2-Pentene, 2,4-dimethyl-		6.736	625-65-0	4.00
1-Octene, 3,7-dimethyl-		12.174	04-01-4984	4.82
1-Tetradecene		24.635	1120-36-1	4.72
Z,Z,Z-1,4,6,9-Nonadecatetraene		32.102	---	6.81
Σ (Area.%) =				20.35
Ring-containing Hydrocarbons				
o-Xylene		3,400	95-47-6	8.88
o-Cymene		6,235	527-84-4	5.17
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-		4,770	611-14-3	4.62
Benzene, 1,2,3-trimethyl-		5,470	526-73-8	5.66
Σ (Area.%) =				24.33
Ketones				
2-Cyclopenten-1-one, 3,4,4-trimethyl-		15.315	30434-65-2	1.52
2-Cyclopenten-1-one, 3,4,4-trimethyl-		15.945	30434-65-2	0.18
2-Heptadecanone		36.537	2922-51-2	1.68
2-Nonadecanone		42.908	629-66-3	2.50
Σ (Area.%) =				5.88
Alcohols				
2-Furanmethanol		8.053	98-00-0	1.32
2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol		42.215	---	4.28
Σ (Area.%) =				5.60
Phenol				
Phenol		9.726	108-95-2	1.16
Phenol, 3-methyl-		13.042	108-39-4	1.90
Phenol, 2,5-dimethyl-		17.699	95-87-4	1.93
Phenol, 3-ethyl-		18.218	620-17-7	0.53
Σ (Area.%) =				5.52
Ester				
Hexadecanoic acid, methyl ester		37.021	112-39-0	0.34
9-Octadecene, 1-methoxy-, (E)-		42.016	56847-01-09	0.65
10-Octadecenoic acid, methyl ester		42.727	13481-95-3	0.17
Σ (Area.%) =				1.16
Nitrogenous				
Dodecanenitrile		18,910	2437-25-4	0.99
Hexadecanenitrile		28,300	629-79-8	2.18
Octadecanenitrile		32,652	638-65-3	1.47
Hexadecanenitrile		28,300	629-79-8	1.18
Σ (Area.%) =				5.82
Amide				

Acetamide, N-(aminocarbonyl)-	5.541	0591-07-01	0.28
Nonadecanamide	45.205	58185-32-3	0.66
cis-11-Eicosenamide	48.725	10436-08-05	0.40
Σ (Area.%) =			1.06
Amine			
2-Pentanone, 4-amino-4-methyl-	8.257	0625-04-07	0.27
Σ (Area.%) =			0.27
Aldehyde			
10-Undecen-1-al, 2-methyl-	18.923		0.22
cis-7-Decen-1-al	19.908	21661-97-2	0.45
2-Isopropylidene-5-methylhex-4-enal	21.692	3304-28-7	1.45
(E)-Tetradec-2-enal	27.258	51534-36-2	1.24
Σ (Area.%) =			3.36
Total			100.00

Table S5: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by thermal catalytic cracking of (organic matter and paper) fraction from MSW at 475 °C, 1.0 atm, 10.0% (wt.) of Ca(OH)₂, in laboratory scale.

Region 2; 400°C			
Class of Compounds: Chemical Compounds	Class of Compounds: Chemical Compounds	Class of Compounds: Chemical Compounds	oi (area.%)
Alkanes			
Nonane	3.454	111-84-2	4.15
Undecane	8.218	1120-21-4	3.20
Tridecane	13.843	629-50-5	3.44
Tetradecane	16.547	629-59-4	4.12
Pentadecane	19.126	629-62-9	6.81
Hexadecane	21.574	544-76-3	6.10
Σ (Area.%) =			27.820
Alkenes			
1-Nonene	3.310	124-11-8	5.00
1-Decene	5.382	872-5-9	4.82
D-Limonene	6.338	5989-27-5	4.72
Z,Z,Z-1,4,6,9-Nonadecatetraene	32.102	---	4.81
Σ (Area.%) =			19.35
Ring-containing Hydrocarbons			
Cyclohexane	4.031	110-82-7	3.31
Toluene	6.153	108-88-3	2.45
Ethylbenzene	8.537	100-41-4	8.06
1,3,5,7-Cyclooctatetraene	8.77	629-20-9	3.69
Cyclododecane	21.849	294-62-2	3.48
Σ (Area.%) =			20.99
Ketones			
2-Cyclopenten-1-one, trimethyl-	3,4,4-	15.315	0.52
2-Cyclopenten-1-one, trimethyl-	3,4,4-	15.945	30434-65-2
2-Heptadecanone		36.537	1.18
2-Nonadecanone		42.908	2.29
Σ (Area.%) =			1.45
Alcohols			
2-Furanmethanol		8.053	5.44
2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol		42.215	98-00-0
Σ (Area.%) =			1.98
Phenol			
Phenol		42.215	5.28
Phenol, 3-methyl-			98-00-0
Phenol, 2,5-dimethyl-			1.39
Phenol, 3-ethyl-			1.93
Σ (Area.%) =			1.53
Ester			
Hexadecanoic acid, methyl ester		37.021	6.30
9-Octadecene, 1-methoxy-, (E)-		42.016	112-39-0
10-Octadecenoic acid, methyl ester		42.727	56847-01-09
Σ (Area.%) =			1.17
Nitrogenous			2.85

Piperidine, 1-methyl-	7.913	626-67-5	2.71	
Piperidine, 1,2-dimethyl-	12.611	671-36-3	1.26	
4-Piperidinone,	2,2,6,6-tetramethyl-	16.907	826-36-8	1.27
Octadecanenitrile		43.054	638-65-3	1.12
Σ (Area.%) =			6.36	
Amide				
Acetamide, N-(aminocarbonyl)-	5.541	0591-07-01	0.28	
Nonadecanamide	45.205	58185-32-3	0.47	
cis-11-Eicosenamide	48.725	10436-08-05	0.45	
Σ (Area.%) =			1.20	
Amine				
2-Pentanone, 4-amino-4-methyl-	8.257	0625-04-07	1.31	
Σ (Area.%) =			1.31	
Aldehyde				
10-Undecen-1-al, 2-methyl-	18.923		0.22	
cis-7-Decen-1-al	19.908	21661-97-2	0.27	
2-Isopropylidene-5-methylhex-4-enal	21.692	3304-28-7	0.34	
(E)-Tetradec-2-enal	27.258	51534-36-2	0.29	
Σ (Area.%) =			1.12	
Total			100.00	

Table S6: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by thermal catalytic cracking of (organic matter and paper) fraction from MSW at 400 °C, 1.0 atm, 10.0% (wt.) of Ca(OH)2, in laboratory scale.

Region 3; 400°C				
Class of Compounds:	Chemical Compounds	RT [min]	CAS	ω_i (area.%)
Alkanes				
Nonane		3452	111-84-2	2.18
Undecane		5582	1120-21-4	1.32
Undecane		8219	1120-21-4	1.95
Dodecane		11039	112-40-3	2.57
Tridecane		13842	629-50-5	3.64
Tetradecane		16545	629-59-4	4.64
Pentadecane		19125	629-62-9	7.25
Hexadecane		21573	544-76-3	3.16
Σ (Area. %) =				26.71
Alkene				
1-Nonene		3,310	124-11-8	5.78
1-Decene		5,382	872-5-9	6.64
D-Limonene		6,338	5989-27-5	6.22
Σ (Area. %) =				18.64
Ring-containing Hydrocarbons				
Styrene		3358	100-42-5	8.81
o-Xylene		3397	95-47-6	2.65
Benzene, (1-methylethyl) -		3968	98-82-8	1.2
Benzene, propyl-		4564	103-65-1	1.25
D-Limonene		4639	5989-27-5	1.37
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-		4766	620-14-4	4.18
o-Cymene		6230	527-84-4	2.06
D-Limonene		6335	5989-27-5	2.83
Σ (Area.%) =				24.35
Oxygenated				
Phenol		5195	108-95-2	3.42
Phenol, 2-methyl-		7054	95-48-7	1.41
2-Heptadecanone		28307	2922-51-2	10.95
2-Nonadecanone		32642	629-66-3	5.18
Σ (Area.%) =				20.96
Nitrogenous				
Indole		13729	120-72-9	1.55
Hexadecanamide		33742	629-54-9	1.53
9-Octadecenamide, (Z)-		36665	301-2-0	3.39
Σ (Area.%) =				6.47
Alcohol				
p-Cresol		7602	106-44-5	1.48
n-Tridecan-1-ol		13610	112-70-9	1.39
Σ (Area.%) =				2.87
Total				100.03

Table S7: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by thermal catalytic cracking of (organic matter and paper) fraction from MSW at 475 °C, 1.0 atm, 10.0% (wt.) of Ca(OH)2, in laboratory scale.

Region 1 ; 475°C				
Class of Compounds:	Chemical Compounds	RT [min]	CAS	\otimes_i (area.%)
Alkanes				
Nonane		3,455	111-84-2	4,10
Undecane		5,583	1120-21-4	4.51
Undecane		8,221	1120-21-4	3.38
Dodecane		11,041	112-40-3	4.66
Tridecane		13,845	629-50-5	3.24
Pentadecane		16,549	629-62-9	3.12
Pentadecane		19,130	629-62-9	6.36
Σ (Area.%) =				29.37
Alkenes				
1-Nonene		3,310	124-11-8	6.89
1-Decene		5,382	872-5-9	7.02
D-Limonene		6,338	5989-27-5	4,94
Σ (Area.%) =				18.85
Ring-containing Hydrocarbons				
Cyclohexane		4.031	110-82-7	3.279
Toluene		6.153	108-88-3	3.822
Ethylbenzene		8.770	100-41-4	2.897
Styrene		9.720	100-42-5	2.705
Limonene		14.161	138-86-3	3.049
Cyclododecane		21.855	294-62-2	2.720
Σ (Area.%) =				17.472
Ketones				
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-		14.266	1121-05-07	0.814
2-Heptadecanone		36.531	2922-51-2	1.176
2-Nonadecanone		42.914	629-66-3	3.442
Σ (Area.%) =				5.432
Alcohols				
2-Furanmethanol		8.251	98-00-0	1.152
1-Hexadecanol, 2-methyl-		32.277	2490-48-4	1.685
2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol		42.197	---	5.723
1-Tetradecanol		29.759	112-72-1	1.906
Σ (Area.%) =				10.466
Phenol				
Phenol		12.179	108-95-2	1.200
Phenol, 2-methyl-		14.662	95-48-7	1.242
p-Cresol		15.304	106-44-5	0.457
Phenol, 2,5-dimethyl-		17.693	95-87-4	1.375
Phenol, 2-ethyl-		18.218	90-00-6	1.334
Σ (Area.%) =				5.608
Ether				
Caryophyllene oxide		32.096	1139-30-6	1.334
9-Octadecene, 1,1-dimethoxy-, (Z)-		42.016	15677-71-1	2.407
Σ (Area.%) =				5.741
Nitrogenous				
Indolizine		22.438	274-40-8	2.633

Eicosanenitrile	43.048	4616-73-3	3.195
Σ (<i>Area. %</i>) =			5.828
Amide			
cis-9,10-Epoxyoctadecanamide	45.199	172995-07-2	0.269
Σ (<i>Area. %</i>) =			0.269
Aldehyde			
(E)-Tetradec-2-enal	27.252	51534-36-2	0.845
Σ (<i>Area. %</i>) =			0.845
Oxygenated			
2-Oxatricyclo[4.3.1.0(3,8)]decane	13.036	16710-57-9	0.119
Σ (<i>Area. %</i>) =			0.119
Non-identified compounds			0.001
Total			100.00

Table S8: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by thermal catalytic cracking of (organic matter and paper) fraction from MSW at 475 °C, 1.0 atm, 10.0% (wt.) of Ca(OH)₂, in laboratory scale.

Region 2; 475°C				
Class of Compounds:	Chemical Compounds	RT [min]	CAS	⊕ _i (area.%)
Alkanes				
Nonane		3,455	111-84-2	6.75
Undecane		5,583	1120-21-4	4.51
Undecane		8,221	1120-21-4	2.38
Dodecane		11,041	112-40-3	4.66
Tridecane		13,845	629-50-5	3.24
Pentadecane		16,549	629-62-9	3.12
Pentadecane		19,130	629-62-9	6.36
Σ (Area.%) =				31.02
Alkenes				
1-Decene		12.611	0872-05-09	5.478
2-Dodecene, (E)-		18.923	7206-13-5	4.894
1-Tetradecene		24.629	1120-36-1	4.668
Σ (Area.%) =				15.04
Ring-containing Hydrocarbons				
Cyclohexane		4.031	110-82-7	3.279
Toluene		6.153	108-88-3	4.822
Ethylbenzene		8.770	100-41-4	4.897
Styrene		9.720	100-42-5	2.705
Limonene		14.161	138-86-3	2.049
Cyclododecane		21.855	294-62-2	3.720
Σ (Area.%) =				21.472
Ketones				
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-		14.266	1121-05-07	0.814
2-Heptadecanone		36.531	2922-51-2	3.176
2-Nonadecanone		42.914	629-66-3	2.442
Σ (Area.%) =				6.432
Alcohols				
2-Furanmethanol		8.251	98-00-0	2.152
1-Hexadecanol, 2-methyl-		32.277	2490-48-4	1.685
2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol		42.197	---	4.723
1-Tetradecanol		29.759	112-72-1	1.039
Σ (Area.%) =				9.599
Phenol				
Phenol		12.179	108-95-2	1.200
Phenol, 2-methyl-		14.662	95-48-7	0.242
p-Cresol		15.304	106-44-5	1.457
Phenol, 2,5-dimethyl-		17.693	95-87-4	1.375
Phenol, 2-ethyl-		18.218	90-00-6	1.334
Σ (Area.%) =				5.608
Ether				
Caryophyllene oxide		32.096	1139-30-6	1.334
9-Octadecene, 1,1-dimethoxy-, (Z)-		42.016	15677-71-1	1.407
Σ (Area.%) =				2.741
Nitrogenous				
Indolizine		22.438	274-40-8	1.644

Eicosanenitrile	43.048	4616-73-3	4.195
Σ (<i>Area. %</i>) =			5.839
Amide			
cis-9,10-Epoxyoctadecanamide	45.199	172995-07-2	0.412
Σ (<i>Area. %</i>) =			0.412
Aldehyde			
(E)-Tetradec-2-enal	27.252	51534-36-2	0.970
Σ (<i>Area. %</i>) =			0.970
Oxygenated			
2-Oxatricyclo[4.3.1.0(3,8)]decane	13.036	16710-57-9	0.869
Σ (<i>Area. %</i>) =			0.869
Non-identified compounds			0.001
Total			100.00

Table S9: Classes of compounds, summation of peak areas, CAS number, and retention times of chemical compounds identified by CG-MS in bio-oil by thermal catalytic cracking of (organic matter and paper) fraction from MSW at 475 °C, 1.0 atm, 10.0% (wt.) of Ca(OH)₂, in laboratory scale.

Region 3; 475°C			
Class of Compounds:	Chemical Compounds	RT [min]	CAS
Alkanes			
Nonane	3,455	111-84-2	7.24
Undecane	5,583	1120-21-4	4.51
Undecane	8,221	1120-21-4	2.38
Dodecane	11,041	112-40-3	4.66
Tridecane	13,845	629-50-5	4.08
Pentadecane	16,549	629-62-9	3.12
Pentadecane	19,130	629-62-9	6.36
Σ (Area.%) =			32.35
Alkenes			
1-Decene	12.611	0872-05-09	4.478
2-Dodecene, (E)-	18.923	7206-13-5	4.894
1-Tetradecene	24.629	1120-36-1	3.577
Σ (Area.%) =			12.949
Ring-containing Hydrocarbons			
Cyclohexane	4.031	110-82-7	4.279
Toluene	6.153	108-88-3	4.822
Ethylbenzene	8.770	100-41-4	2.897
Styrene	9.720	100-42-5	3.705
Limonene	14.161	138-86-3	3.049
Cyclododecane	21.855	294-62-2	2.720
Σ (Area.%) =			21.472
Ketones			
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	14.266	1121-05-07	1.814
2-Heptadecanone	36.531	2922-51-2	3.551
2-Nonadecanone	42.914	629-66-3	2.88
Σ (Area.%) =			8.245
Alcohols			
2-Furanmethanol	8.251	98-00-0	1.152
1-Hexadecanol, 2-methyl-	32.277	2490-48-4	2.685
2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol	42.197	---	3.723
1-Tetradecanol	29.759	112-72-1	0.039
Σ (Area.%) =			7.599
Phenol			
Phenol	12.179	108-95-2	0.200
Phenol, 2-methyl-	14.662	95-48-7	1.025
p-Cresol	15.304	106-44-5	1.300
Phenol, 2,5-dimethyl-	17.693	95-87-4	1.375
Phenol, 2-ethyl-	18.218	90-00-6	0.334
Σ (Area.%) =			4.234
Ether			
Caryophyllene oxide	32.096	1139-30-6	1.334
9-Octadecene, 1,1-dimethoxy-, (Z)-	42.016	15677-71-1	2.407
Σ (Area.%) =			3.741
Nitrogenous			

Indolizine	22.438	274-40-8	3.632
Eicosanenitrile	43.048	4616-73-3	3.195
Σ (Area.%) =			6.827
Amide			
cis-9,10-Epoxyoctadecanamide	45.199	172995-07-2	1.269
Σ (Area.%) =			1.269
Aldehyde			
(E)-Tetradec-2-enal	27.252	51534-36-2	0.845
Σ (Area.%) =			0.845
Oxygenated			
2-Oxatricyclo[4.3.1.0(3,8)]decane	13.036	16710-57-9	0.469
Σ (Area.%) =			0.469
Non-identified compounds			0.001
Total			100.00