



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Débora Carneiro da Silva

**Co-pirólise de borra oleosa com mistura de polietileno para produção de
óleo combustível.**

Rio de Janeiro

2017

Débora Carneiro da Silva

**Co-pirólise de borra oleosa com resíduos de polietileno para produção de óleo
combustível**

Tese apresentada, como requisito parcial
Para obtenção do título de Doutor, ao
Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade do Estado do
Rio de Janeiro. Área de concentração:
Química Ambiental

Orientador: Prof^ª. Dr.^a Mônica Regina da Costa Marques

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

S586 Silva, Débora Carneiro da

Co-pirólise de borra oleosa com mistura de resíduos de polietileno para produção de óleo combustível. / Débora Carneiro da Silva. – 2017.

106 f.

Orientador: Mônica Regina da Costa Marques

Co-orientador: Alessandro Araújo

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Pirólise- Teses. 2. Plásticos – Teses. 3. Óleo combustível – Teses. I. Marques, Mônica Regina da Costa. II. Araújo, Alessandro III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 66.092.1

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Débora Carneiro da Silva

**Co-pirólise de borra oleosa com resíduos de polietileno para produção de óleo
combustível**

Tese apresentada, como requisito parcial
Para obtenção do título de Doutor, ao
Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade do Estado do
Rio de Janeiro. Área de concentração:
Química Ambiental

Aprovada em 23 de fevereiro de 2017.

Banca Examinadora:

Prof.^a. Dr.^a Mônica Regina da Costa Marques (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Alexsandro Araújo da Silva (Co-Orientador)
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a. Dr.^a Maria de Fátima Vieira Marques
Instituto de Macromoléculas – UFRJ

Prof. Dr. Fábio Merçon
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Alexandre Cerqueira Andrade
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Paulo Sérgio Alves de Souza
Ministério da Defesa – Fundação Osório

Rio de Janeiro

2017

DEDICATÓRIA

À Deus pelo cuidado, pelo amor, pela vida, pelas oportunidades que me proporcionam aprendizado, amadurecimento e muita gratidão. A Ele toda honra e toda a Glória.

Aos meus pais por sempre acreditarem em mim, pelo incentivo e apoio aos meus estudos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado o privilégio de chegar até aqui, dando saúde, inteligência, sabedoria e perseverança para nunca desistir.

A querida orientadora Dra. Mônica Regina da Costa Marques pela orientação, competência, dedicação, amizade e por sempre acreditar em seus alunos, dando suporte, força, incentivo e seu exemplo.

Aos meus pais, pela educação que me deram incentivando sempre minhas escolhas pelo estudo.

Ao meu marido Vinicius Faria pelo carinho e paciência por muitos momentos que passamos nesses anos de curso.

Aos colegas do LABTAM: Eduardo Castello Branco, Dolores Ferreira, Delma Torquillo, Maria Elena Arcanjo, Rodrigo, Claudinei, Jacyra Faillace, Luíz Carlos, Alexandre, Mariana, Paulo, Julieta. Pela contribuição técnica, acadêmica e pela amizade de vocês.

A todos amigos que estão ou já passaram pelo grupo de pirólise:, Soraia, Jessica Martins, Guilherme Carmo, Ney Joppert, Murilo, Breno, Erika. Muito obrigada pela contribuição de cada um de vocês.

Ao professor Alessandro pela sua disponibilidade em ajudar.

Às técnicas Rita e Mônica pelas análises concedidas de FT-IR e TGA da borra oleosa e do polietileno.

Ao Ricardo Rezende da Empresa Alliance Ambiental pela doação da borra oleosa.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro.

O que darei eu ao Senhor, por todos os benefícios que me tem feito?

Salmos 116, versículo 12

RESUMO

SILVA, D. C. *Co-pirólise de borra oleosa com mistura de resíduos de polietileno para produção de óleo combustível*. 2017. 106f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017

A Borra oleosa offshore da Indústria do petróleo foi pirolizada para produção de óleos pirolíticos com potencial energético. Foi estudado o efeito da temperatura e adição do catalisador ácido (argila K-10) e resíduo de polietileno (PE) na produção de óleos pirolíticos. A qualidade do óleo gerado foi avaliada na composição de hidrocarbonetos determinado pela análise de RMN e CG-MS. Aumentando a temperatura de 450 para 500 °C, o rendimento do óleo pirolítico e gases aumentaram em 15% enquanto que os resíduos diminuíram em 50%. A produção de gás à 450 °C foi aumentada em 50% quando 10% de argila K-10 (5 ou 10% p/p) foi adicionada. As análises de CG-MS mostraram que a pirólise térmica e catalítica é viável para converter a borra oleosa em óleos com hidrocarbonetos leves superior a 95%. As análises dos tipos de hidrocarbonetos mostraram que ambas as pirólises térmicas e catalíticas produziram óleo com alto teor de parafinas (maior que 80% v/v) e baixo teor de olefinas e aromáticos (menor que 10% cada). A adição do resíduo de PE à borra oleosa diminuiu a produção de óleo pirolítico. O óleo da pirólise térmica da borra oleosa com PEAD (5% p/p) foi principalmente composto de hidrocarbonetos leves enquanto que usando PEBD foi composto de 64% de hidrocarbonetos pesados. A pirólise catalítica produziu uma fração com (i) alto teor de hidrocarbonetos leves maior do que o óleo da pirólise térmica e (ii) baixo teor de olefinas e aromáticos. O valor calorífico médio (44,1 MJ / kg) destes compostos pirolíticos foi semelhante ao valor calorífico para o óleo diesel (43,7 MJ / kg). Esse resultado demonstra que a pirólise térmica e catalítica pode ser potencialmente utilizada para converter a mistura de resíduos de PE e borra oleosa na fração do óleo diesel.

Palavras-chave: Borra oleosa offshore. Resíduos plásticos. Co-pirólise. Óleo pirolítico. Argila K-10. Caracterização química, fração diesel.

ABSTRACT

SILVA, D. C. *Co-pyrolysis of oily sludge with polyethylene waste mixture for the production of fuel oil*. 2017. 106 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Oil sludge from offshore petroleum industry in Brazil was pyrolyzed to produce oil with potential energetic use. It was studied the effect of the temperature and the addition of an acid catalyst (K-10® clay) and polyethylene (PE) wastes on the production of pyrolytic oil. The quality of the pyrolytic oil was evaluated based on the hydrocarbon composition determined by NMR and GC-MS analysis. Increasing the temperature from 450 to 500 °C, the yield of pyrolytic oil and gases was increased by 15% while the residues decreased by 50%. The production of gas at 450 °C was increased by 50% when K-10 clay (5 or 10% w/w) was added. GC-MS analysis showed that thermal and catalytic pyrolysis is able to convert the oil sludge into a pyrolytic oil with a light hydrocarbon content higher than 95%. Hydrocarbon-type analysis showed that both thermal and catalytic pyrolysis produced pyrolytic oil with high paraffin content (higher than 80% v/v) and low aromatics and olefins (lower than 10% of each). The addition of PE wastes to the oil sludge decreased the oil production. The pyrolytic oil from the thermal pyrolysis of oil sludge with HDPE (5% w/w) was mainly composed of light hydrocarbons while that using LDPE was composed of 64% heavy hydrocarbons. Catalytic pyrolysis produced an oil fraction with (i) a higher content of light hydrocarbons than the pyrolytic oil from thermal pyrolysis and (ii) a low content of aromatics and olefins. The mean calorific value (44.1 MJ/kg) of these pyrolytic oils was similar to the default caloric value for diesel (43.7 MJ/kg). That result demonstrates that the thermal and catalytic pyrolysis can be potentially used to convert the mixture PE wastes and oil sludge into a diesel fraction oil.

Keywords: Offshore oil sludge waste plastics. Co-pyrolysis. K-10 clay. Chemical Characterization. Diesel fraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Comparação entre quantitativos totais de resíduos gerados por tipo de atividade.....	19
Figura 2-	Reciclagem terciária e quaternária para PEBD e PEAD.....	31
Figura 3-	Estrutura lamelar da argila montmorilonita.....	40
Figura 4-	Modelo de uma etapa de iniciação de um craqueamento catalítico com polímero.....	45
Figura 5-	Reações no processo de pirólise catalítica.....	48
Figura 6-	Reações de ciclização e aromatização.....	49
Figura 7-	Borra oleosa offshore.....	52
Figura 8-	Argila Montmorilonita, K-10.....	53
Figura 9-	Unidade de pirólise de leito fixo.....	60
Figura 10-	Reatores de aço inox utilizados nos experimentos de pirólise.....	61
Figura 11-	Espectro do FT-IR da amostra da borra oleosa.....	63
Figura 12-	TG da Borra oleosa.....	64
Figura 13-	TG das amostras de (A) PEBD (B) PEAD.....	65
Figura 14-	Efeito da temperatura e adição da argila K-10 no rendimento das frações geradas.....	68
Figura 15-	Cromatograma de corrente de íons totais CG/ EM: (a) Borra oleosa, (b) padrão óleo diesel, (c) óleo de pirólise 500°C, (d) óleo de pirólise catalítica da borra oleosa (500°C, 10% K-10).....	70
Figura 16-	Efeito da adição de: (a) PEBD 450°C, (b) PEAD 500°C nas frações: resíduos, óleos pirolíticos e gases da co-pirólise. Desvio padrão foi calculado pelo teste de Tukey para todos os experimentos.....	72
Figura 17-	Cromatogramas de corrente de íons totais do óleo pirolítico da co-pirólise da borra oleosa e resíduos de PE (30%) à 500°C: (A) PEBD (B) PEAD.....	74
Figura 18-	Pirólise catalítica da borra oleosa com polietileno de baixa densidade...	77
Figura 19-	Pirólise catalítica da borra oleosa com polietileno de alta densidade....	79
Figura 20-	Cromatograma íon total do óleo pirolítico da co-pirólise catalítica da borra oleosa e 30% de resíduo de PE: (A) PEBD com 5% K-10 à 500°C, (B) PEBD com 10% K-10 à 500°C, (C) PEBD com 10% K-10 à 450°C, (D) PEAD com 5% K-10 à 500°C, (E) PEAD com 10% K-10 à 500°C, (F) PEAD com 10% K-10 à 450°C.....	81
Figura 21-	Distribuição de hidrocarbonetos e teor de hidrocarbonetos leves de óleos da pirólise térmica e catalítica da borra oleosa sem e com 30% de polietileno à 500°C.....	82
Figura 22-	Alta resolução de um espectro ¹ RMN do óleo pirolítico da borra oleosa à 450°C.....	84
Figura 23-	Alta resolução de um espectro de ¹ RMN do óleo diesel padrão.....	85
Figura 24-	Espectro do óleo pirolítico da co-pirólise catalítica da borra oleosa com polietileno.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Tipologias de resíduos em função da classificação.....	22
Tabela 2-	Resíduos sólidos em uma refinaria de petróleo de petróleo.....	24
Tabela 3-	Rendimento dos produtos da pirólise das borras oleosas.....	28
Tabela 4-	Resultados apresentados no estudo da pirólise de PEBD à 550°C.....	37
Tabela 5-	Etapas da energia na degradação de polímeros.....	45
Tabela 6-	Tipos de prótons do espectro ¹ RMN.....	57
Tabela 7-	Condições usadas na pirólise térmica e catalítica da borra oleosa.....	59
Tabela 8-	Análises químicas e texturais da argila K-10.....	66
Tabela 9-	Balanço de massas da co-pirólise catalítica da borra oleosa.....	75
Tabela 10-	Balanço de massas da co-pirólise catalítica da borra oleosa com resíduos plásticos.....	76

SIGLAS E ABREVIACÕES

BO	Borra oleosa
BO-PEBD	Borra oleosa com polietileno de baixa densidade
BO-PEAD	Borra oleosa com polietileno de alta densidade
GCAR-EM	Cromatografia Gasosa com detecção por Espectrometria de Massa
FT-IR	Espectroscopia do Infra Vermelho
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEAD	Polietileno de alta densidade
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
TG	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1	Resíduos da Indústria do Petróleo	18
1.2	Borra oleosa	25
1.3	Resíduos de polietileno (PEBD, PEAD)	28
1.4	Pirólise	32
1.5	Catalisadores utilizados na pirólise da borra oleosa com resíduos plásticos	38
1.5.1	<u>Argila K-10</u>	39
1.6	Mecanismos de degradação na pirólise	41
2	MATERIAIS E MÉTODOS	50
2.1	Produtos químicos	50
2.2	Equipamentos	51
2.3	Matérias primas	51
2.4	Procedimento Analítico	52
2.4.1	<u>FT-IR</u>	53
2.4.2	<u>TGA</u>	53
2.4.3	<u>Karl Fisher</u>	54
2.4.4	<u>Analisador elementar da borra oleosa – CHNS</u>	54
2.4.5	<u>ICP-MS</u>	54
2.4.6	<u>CG-MS</u>	55
2.4.7	<u>RMN</u>	55
2.4.8	<u>Calor calorífico</u>	57
2.4.9	<u>Teste estatístico (Teste de Tukey)</u>	57
2.5	Procedimentos experimentais	58
2.6	Unidade de Pirólise	60
3	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	63
3.1	Caracterização das matérias primas	63
3.1.1	<u>Caracterização da borra oleosa</u>	63
3.1.2	<u>Resíduos de Polietileno</u>	65

3.1.3	<u>Argila K-10</u>	66
3.2	Pirólise da borra oleosa offshore	67
3.3	Co-pirólises da borra oleosa e resíduos plásticos	71
3.4	Co-pirólises catalítica da borra oleosa	76
	CONCLUSÃO	87
	REFERENCIAS	89
	ANEXO A- Artigo publicado.....	97
	ANEXO B- Condições operacionais do equipamento ICP-MS.....	98
	ANEXO C- Cromatograma íon-total CG-MS: óleo de pirólise térmica da borra oleosa à 450°C.....	9
	ANEXO D- Cromatograma íon-total CG-MS: óleo da pirólise térmica da borra oleosa (5% PEBD à 450°C).....	100
	ANEXO E- Cromatograma íon-total CG-MS: óleo da pirólise térmica da borra oleosa (10% PEBD à 450°C).....	101
	ANEXO F - Cromatograma íon-total CG-MS: óleo da pirólise térmica da borra oleosa (30% PEBD à 500°C).....	102
	ANEXO G- Cromatograma íon-total CG-MS: óleo da pirólise catalítica da borra oleosa (10% PEBD, 5% K-10 à 500°C).....	103
	ANEXO H- Cromatograma íon-total CG-MS: óleo da pirólise catalítica da borra oleosa (10% PEAD, 5% K-10 à 500°C).....	104
	ANEXO I - Cromatograma íon-total CG-MS: óleo da pirólise catalítica da borra oleosa (10% PEBD, 10% K-10 à 500°C).....	105
	ANEXO J- Espectro ¹ RMN do óleo da pirólise da borra oleosa com PEAD à 500°C.....	106

INTRODUÇÃO

Durante décadas, o homem tem desenvolvido e aprimorado várias técnicas e atividades industriais, visando aumentar o seu potencial na produção, com melhor qualidade. Dessa produção em massa, resultam-se quase sempre resíduos industriais, ou seja, descartes que, muitas vezes, são lançados inadequadamente ao meio ambiente sem tratamento prévio, causando grandes degradações ambientais como: a contaminação do solo, do ar, da água e, conseqüentemente, da fauna, da flora, trazendo prejuízos econômicos e ambientais incalculáveis. A indústria do petróleo destaca-se como uma grande geradora de resíduos industriais, impulsionando grandes desafios para as áreas responsáveis pelas pesquisas em planejamento e operação do sistema de destino final desses resíduos perigosos (AYANOGLU, 2016).

Estudos afirmam que, diariamente, a indústria petrolífera produz enormes quantidades de resíduos com níveis de periculosidade em suas quatro áreas principais (extração de óleo cru, transporte para refinarias e centros de distribuição de produtos, refino de produtos acabados e venda dos produtos aos consumidores), que são basicamente constituídos de hidrocarbonetos na forma de óleo, água e sólidos em diferentes proporções de acordo com cada área. O resíduo mais abundante é o oleoso o qual apresenta capacidade abrasiva de aglomerar areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa de resíduo final entre 10-20 vezes maior que o resíduo inicial (SOMPRASONG SIRAMARD, 2016).

A destinação desses resíduos em aterros industriais sem nenhum tratamento específico pode agravar ainda mais a poluição, tornando a reciclagem desses resíduos uma forma sustentável para o seu tratamento e reaproveitamento (QIN L. et al, 2015).

Outras fontes de resíduos contaminados que são altamente impactantes e requerem tratamento e destinação diferenciado, são os resíduos plásticos de polietileno que compõem os artefatos que armazenam combustíveis e resíduos tóxicos na indústria do petróleo (JOPPERT Jr., 2015).

A reciclagem energética dos resíduos plásticos para a recuperação de insumos torna-se uma alternativa para a destinação correta desses resíduos, que sendo descartados incorretamente podem causar danos desastrosos ou geração de grandes passivos ambientais (MA, et al 2014).

Pesquisadores da área de resíduos confirmam a técnica de pirólise como sendo uma forma viável para tratar esses resíduos perigosos, com reaproveitamento das frações geradas para a própria indústria (ABOUKAS et al. 2012).

Devido a sua toxicidade, uma das formas de reciclagem desses resíduos perigosos, é o tratamento térmico e catalítico, através da aplicação da técnica de pirólise, onde esses resíduos serão convertidos em insumos (gás, líquido pirolítico e resíduos) que poderão ser reaproveitados na própria indústria química (MARCILLA et al, 2008).

A pirólise converte resíduos sólidos em três principais produtos: (i) o óleo pirolítico (fração líquida), (ii) resíduo (fração sólida) e (iii) fração gasosa. Todas essas frações podem ser reaproveitadas na própria indústria petroquímica ou como insumos para a indústria química (MA et al. 2014; DEMIRBAS et al. 2004; NGUYEN et al. 2008; LING et al. 2016).

A pirólise, térmica ou catalítica, de resíduos plásticos com outros materiais, conhecida como co-pirólise, favorece o efeito sinérgico influenciando diretamente na degradação e na qualidade do óleo pirolítico gerado. SIDDIQUI et al. (2009) obtiveram bons resultados quando co-processaram óleo pesado com mistura de resíduos plásticos.

A co-pirólise de resíduos plásticos com óleo pesado (LIN et al. 2016), carvão (LAZARO et al. 2001) e gasóleo pesado (JOPPERT Jr et al. 2015) influencia no mecanismo de degradação da composição química do óleo pirolítico.

A mistura de resíduos plásticos e fósseis resulta em uma produção elevada de óleo pirolítico em comparação com resíduos pirolizados separadamente. Uma das justificativas para a maior quantidade de líquido pirolítico gerado na mistura de resíduos, é o efeito sinérgico devido a alta quantidade de hidrogênio contido no resíduo plástico, em que favorece o craqueamento do óleo. Por outro lado, o óleo mineral proporciona uma boa solvência para as cadeias poliméricas, aumentando a quebra dessas macromoléculas em cadeias de peso moleculares menores (BOZKURT et al. 2017).

A argila K-10 neste trabalho foi utilizada como catalisador para craquear a mistura de borra oleosa com resíduos plásticos em óleo pirolítico caracterizado como óleo de características combustíveis semelhante ao óleo diesel. Por apresentar propriedades como alta capacidade de troca iônica e por apresentar sítios ácidos de Bronsted e Lewis, facilita o processo de craqueamento da mistura de resíduos (LIMA, 2015).

O tratamento de misturas de resíduos tem recebido muita atenção nos últimos anos, por fornecer uma maneira atraente de mitigar e converter resíduos plásticos e de outras fontes de hidrocarbonetos, tais como resíduos de petróleo e óleos pesados. A conversão desses resíduos em combustível é bem atrativa além dos benefícios como: redução do volume de resíduos, recuperação de produtos químicos e possibilidade da substituição de combustíveis fósseis (SIDDIQUI e REDWHI, 2009; ZHOU et al, 2009;. ONENÇ et al, 2012).

Assim, este trabalho tem como foco principal aumentar a fração líquida do óleo pirolítico de uma mistura de resíduos da indústria de petróleo a partir da co-pirólise térmica e catalítica de uma borra oleosa com resíduos de polietileno, tornando esta técnica promissora e atrativa para a destinação correta desses resíduos da indústria do petróleo.

Apresentação do problema e motivação

Os resíduos da indústria do petróleo são há muito tempo um grande vilão nas atividades de exploração e produção do petróleo e seus derivados. Altamente impactantes, de tratamento complexo, são considerados tóxicos e não reutilizável.

Tendo em vista estes fatos, torna-se urgente encontrar tecnologias desses resíduos que após serem submetidos ao tratamento específico, os produtos gerados possam ser reaproveitados na própria indústria química.

A borra oleosa é um resíduo de difícil tratamento que é altamente impactante negativamente ao meio ambiente (MARIANO E OUTROS, 2015).

Este resíduo pode ser tratado termicamente pois em sua composição química, apresentam estruturas complexas de hidrocarbonetos pesados que podem ser craqueados gerando moléculas menores, através de reações químicas. Também pode ser tratado com catalisador, onde ocorrem maiores degradações do resíduo através de reações químicas, gerando maiores quantidades de frações de peso moleculares menores no processo.

Em relação aos resíduos plásticos, no final do ciclo de vida, estes plásticos constituem um resíduo não biodegradável, ao qual deve ser dado um destino adequado e possivelmente diferenciado, pois são um caso particular devido: às elevadas quantidades envolvidas; ao elevado impacto ambiental associado; ao elevado valor econômico dos seus componentes energéticos e orgânicos.

A deposição em aterros é reconhecidamente, uma solução que não deve ser utilizada devido a grande dificuldade em encontrar locais adequados, da crescente oposição das populações e, ainda, pelo fato de existir o perigo de contaminação dos solos e dos recursos hídricos. Outro aspecto importante é que a deposição destes resíduos, em aterros sanitários, não permite o reaproveitamento dos materiais para futuras aplicações bem como recuperar o conteúdo energético e orgânico.

A reciclagem é uma atividade de enorme relevância pois enquadra aspectos de natureza ambiental, social e econômica. Sob o ponto de vista ambiental, a reciclagem apresenta-se como uma metodologia de gestão, com elevadas potencialidades na redução das quantidades de resíduos gerados e na racionalização dos recursos naturais.

A pirólise permite converter um resíduo em produtos de valor com potencialidade de utilização como combustível líquido (MARQUES, 2012). Aumentando a quantidade de resíduos a serem tratados pela co-pirólise, para esse estudo, a borra oleosa com poliolefinas, maiores possibilidades serão geradas na medida que as frações geradas na pirólise poderão ser inseridas novamente na indústria ou reaproveitadas como matéria-prima para a indústria química e/ou petroquímica (recuperação dos seus constituintes).

Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo converter resíduos da indústria do petróleo *offshore* em produtos com potencial energético através do tratamento por pirólise. Para esta proposta, foi avaliado o efeito das condições experimentais (temperatura e a adição de catalisador e resíduos de polietileno) para a produção de um óleo pirolítico com composição química e poder calorífico similar a fração diesel.

Como objetivo principal para o presente estudo estabeleceu-se a obtenção de fração de óleo diesel, caracterização da borra oleosa e resíduos plásticos. Neste sentido, foram definidos os objetivos parciais específicos:

- Estudo da pirólise térmica e catalítica;
- Estudo do efeito das condições experimentais (temperatura de reação, proporção de borra oleosa/resíduos plásticos, quantidade de catalisador) nas reações de degradação termo-catalítica das misturas, tendo em vista a obtenção de fração óleo diesel.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

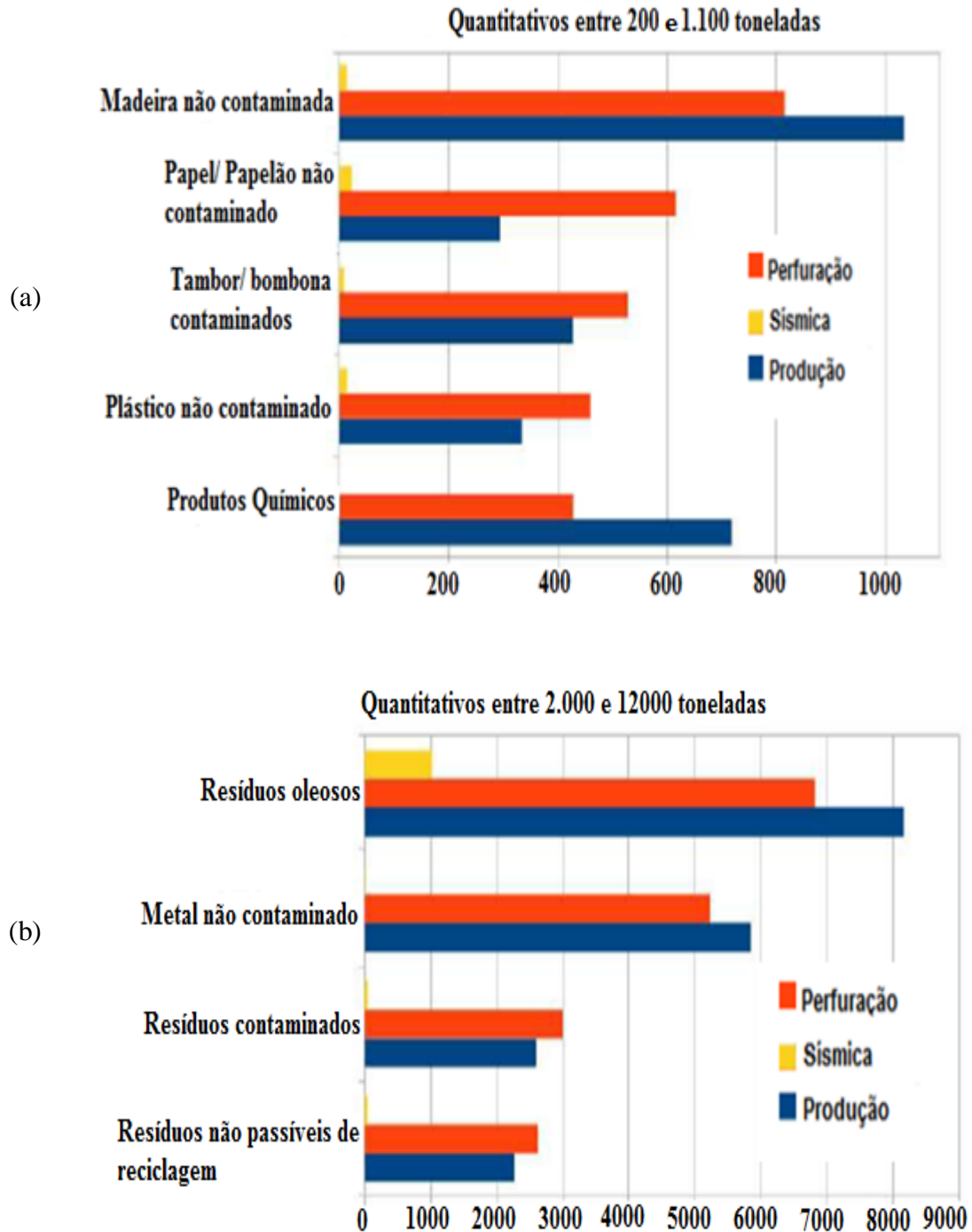
1.1- Resíduos da Indústria do Petróleo

Diversos resíduos sólidos são gerados a partir das atividades e processos da indústria do petróleo, a geração desses resíduos pode causar impactos adversos ao meio ambiente e à saúde humana. Portanto, é necessário considerar os tipos e fontes de resíduos sólidos, as características da borra oleosa, a toxicidade e o impacto dos resíduos sólidos na gestão de resíduos sólidos da indústria do petróleo. Entre os resíduos sólidos gerados na indústria do petróleo, deve ser dada atenção especial às borra oleosas mas todos os resíduos sólidos devem ser gerenciados (JAFARINEJAD, 2017).

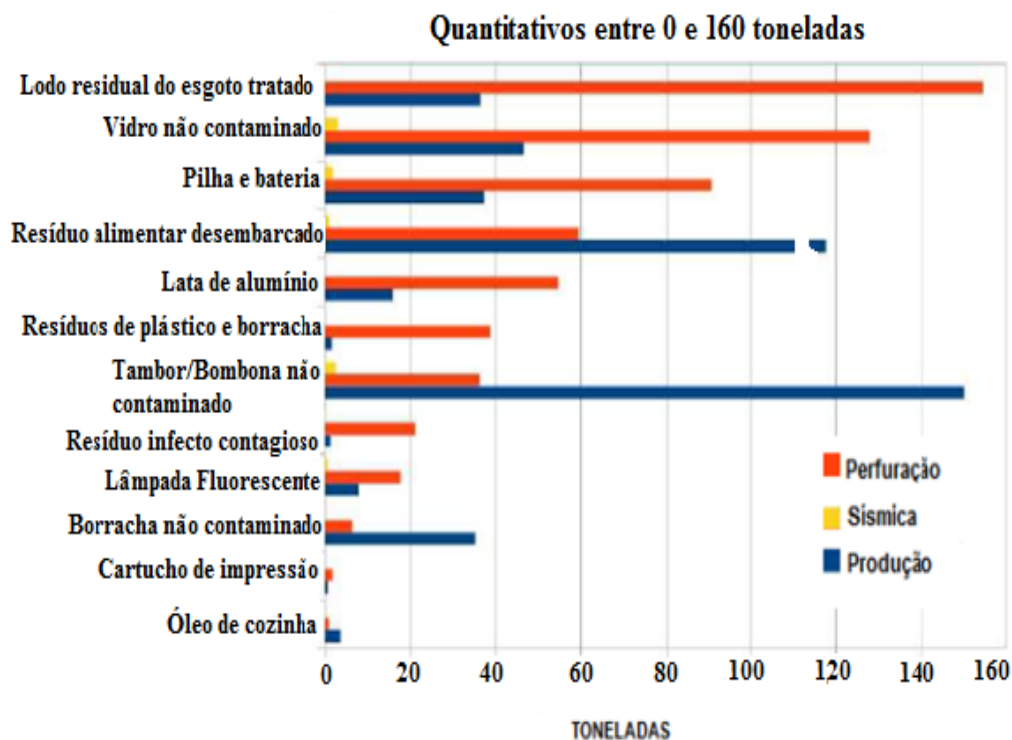
Em 2010 foi sancionada a Política Nacional de Resíduos Sólidos pela Lei nº 12.305/2010, após 20 anos de tramitação no Congresso Nacional. Posteriormente, foram publicadas as Notas Técnicas (NT) CGPEG/DILIC nº 01/2011 e nº 07/2011 (IBAMA), ambas sobre Projeto de Controle de Poluição (PCP). A NT 01/11 define diretrizes para a apresentação, implantação e para elaboração de relatórios nos processos de licenciamento ambiental dos empreendimentos marítimos de exploração e produção (E&P) de O&G e a NT 07/11 descreve os resultados de análises do órgão ambiental (Ibama) com dados referentes à geração e destinação de resíduos sólidos provenientes de atividades de E&P ao longo de toda a costa brasileira no ano de 2009.

A Figura 1 ilustra o dado fornecido pela NT 07/11 de que, com relação ao perfil dos resíduos gerados por plataformas de produção e perfuração em 2009, as atividades de perfuração marítima geram quantitativos de alguns tipos de resíduos, mesmo com a utilização de menor número de unidades marítimas e embarcações.

Figura 1: Comparação entre quantitativos totais de resíduos gerados por tipo de atividade. (a) Quantitativos entre 200 e 1100 toneladas; (b) Quantitativos entre 2000 e 1200 toneladas; (c) Entre 0 e 160 toneladas.



(c)



Fonte: IBAMA NT 07/2011.

As legislações salientaram a necessidade de reflexão sobre as operações de exploração marítima, também conhecida como *offshore*, da indústria de petróleo, que englobam uma série de atividades de alto risco associadas a possíveis impactos tanto na saúde, na segurança, no meio ambiente, de seus envolvidos e das comunidades que as cercam. Não somente no Brasil mas em todo o mundo, o gerenciamento de resíduos, efluentes e emissões é tido como parte integral das responsabilidades das atividades de E&P de O&G.

A *International Standards Organization - ISO 14040:20068 - Gerenciamento Ambiental — Avaliação do ciclo de vida — Princípios e enquadramento*, define resíduo como “substância ou objetos cuja disposição é requerida ao proprietário (a quem gera). Ambas as definições demonstram que resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões atmosféricas são componentes indesejáveis mas intrínsecos, não só às operações da indústria, mas ao nosso cotidiano. Por estarem cada vez mais presentes, demandam gerenciamento eficiente para mitigação de impactos indesejáveis à sua existência. No contexto internacional, o relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) de 21 de fevereiro de 2011, destaca Políticas Públicas Sustentáveis e Trajetória de Investimento Rumo a Rio +20 e prevê

que o mundo gerará 13 bilhões de toneladas de resíduos entre municípios e outros até 2050; e relata que atualmente, apenas 25% de todos os resíduos são recuperados ou reciclados.

Segundo EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (2017), um gerenciamento eficiente de resíduos, requer o entendimento e atendimento à legislação ambiental. Este atendimento às leis será garantido por procedimentos que permitam um fácil entendimento dos resíduos e suas características, das expectativas ambientais, monitoramento de performance e integração das operações à todos estes conceitos e ao conceito da sustentabilidade.

Nas atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural offshore são gerados resíduos oriundos tanto do processo, bem como de origem humana, referente aos tripulantes que trabalham nas plataformas e navios. Como medida de mitigação, bem como visando à reciclagem do maior quantitativo possível dos resíduos gerados, o órgão ambiental estabeleceu a implementação de programas de coleta seletiva a bordo dos locais de geração, de modo a segregar o maior quantitativo possível de resíduos recicláveis, possibilitando assim, o envio para o tratamento e destinação que causem menos impacto no ambiente e possibilitem o retorno do resíduo à cadeia de consumo, através do processo de logística reversa pós-consumo. Comparado ao quantitativo de resíduos perigosos gerados, os resíduos recicláveis, ou não perigosos representam uma parcela mínima do total de resíduos gerados. Entretanto, necessitam de igual atenção por parte das empresas operadoras. Uma vez desembarcados, a empresa responsável pelo empreendimento onde os resíduos foram gerados deverá assegurar que os mesmos sejam classificados e quantificados, registrando-se o local de geração dos mesmos.

O órgão ambiental pré-definiu a nomenclatura dos tipos de resíduos com maior frequência nas atividades de perfuração, produção e escoamento, assim de acordo com a Tabela 1, estima-se que sejam gerados os seguintes tipos de resíduos.

Tabela 1: Tipologia de resíduos em função da classificação.

Tipologia do resíduo	Classificação NBR 10004/ 2004
Resíduos oleosos	Resíduo Classe I (Resíduos perigosos)
Resíduos contaminados	
Tambor contaminado	
Lâmpada fluorescente	
Pilha e Bateria	
Resíduos infecto-contagioso	
Cartucho de impressão	
Fluido de perfuração	
Recicláveis (papel, plástico, madeira, vidro metal não contaminado, lata de alumínio, óleo de cozinha e Tetra pak); Não recicláveis: lixo comum não reciclável	Resíduo Classe IIA e IIB (Resíduos não perigosos)

Fonte: Estabelecida pela Norma Técnica NBR 10004/ 2004.

A Norma regulamentadora que fixa a classificação dos resíduos sólidos, com vistas ao processo de gerenciamento e não apenas a classificação para destinação. Os resíduos podem ser classificados de acordo com sua origem ou potencial de periculosidade, recebendo as seguintes nomenclaturas:

- Classe I – Resíduos Perigosos: aqueles que em função de sua periculosidade, poderão causar danos à saúde e ao ambiente;
- Classe II – Não perigosos, subdivididos em duas classes:
 - Classe IIA – Não inerte e com características de solubilidade, podendo causar alterações quando do contato com a água;
 - Classe IIB – Inerte e não solúvel em água;

A borra oleosa está na listagem dos resíduos perigosos (Classe I). Entretanto, recentes estudos envolvendo este resíduo oleoso, assim como outros compostos orgânicos alifáticos e aromáticos submetidos a processos de inertização ou encapsulamento, tem sido conduzido

para uma reclassificação. Em tais processos são utilizados adsorventes industriais, especialmente desenvolvidos para adsorção e encapsulamento deste tipo de resíduo de forma irreversível, tornando-se estáveis às condições de lixiviação e solubilização. Desses processos resulta o material adsorvente formalmente saturado, o qual, de acordo com os órgãos ambientais, pode ser disposto em aterros sanitários, sendo classificado como resíduo Classe II A (ACCHAR et al. 2006).

O órgão ambiental define que para fins de tratamento e/ou destinação de resíduos, deverá ser adotada a forma que menos impacte o ambiente, sugerindo como primeira alternativa a logística reversa pós-consumo, ao retornar aos respectivos fabricantes os resíduos originados na utilização de seus produtos. Seguindo essa diretriz, é sugerido então o reuso e acondicionamento dos resíduos, por serem consideradas formas de tratamento que visam à reutilização sem que haja a aplicação de tecnologias ou consumo de energia no processo de recuperação. Essas formas de tratamento são aplicadas principalmente aos resíduos de tambores e bombonas plásticas, por serem de baixo custo e operação simplificada, possibilitando seu retorno ao mercado consumidor com suas características originais, ou seja, serão reutilizados novamente para a finalidade com a qual foram fabricadas.

Mesmo com a destinação de uma considerável quantidade dos seus resíduos, a indústria de petróleo tem como resíduo mais abundante o material oleoso, o qual apresenta capacidade de aglomerar areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa de resíduo final maior de que a de resíduo inicial. Devido ao elevado teor de óleo, esse tipo de resíduo não pode ser simplesmente disposto em lagos ou diques, já que, sem o devido tratamento, pode causar danos ao meio ambiente.

Esse resíduo é proveniente de separação do óleo bruto de impurezas sólidas e líquidas nas plataformas de produção. É considerado um resíduo tóxico Classe I – perigoso, não pode ser lançado diretamente no meio ambiente ou comercializado.

Os campos de exploração e produção geram esse tipo de resíduo. Para REQUENA, et al. 2003, a quantidade de borra oleosa gerada varia de acordo com o local, não só no volume de petróleo produzido, mas também nas quantidades de resíduos gerados de outras operações e em decorrência de acidentes.

A análise e o tratamento desses resíduos dentro das normas técnicas nacionais fazem parte dos principais cuidados indicados para diminuir os impactos ambientais. Diante disso, faz-se necessária a conscientização dos impactos ambientais ocasionados pelas atividades de

exploração de petróleo, refino e tratamento de seus resíduos e a busca de soluções que possam minimizá-los. Os resíduos gerados na indústria de petróleo são de difícil tratamento e gerenciamento (SHANG et al. 2011). Estes constituem aspectos de grande relevância nas definições políticas de gestão sustentável. A Tabela 2 apresenta os principais resíduos sólidos produzidos em uma refinaria de petróleo.

Tabela 2: Resíduos sólidos em uma refinaria de petróleo.

Tipo de Resíduo	Fonte
Materiais oleosos (borras)	Borras dessalgadoras e de fundo de tanques, borras de tratamento de águas residuais e solos contaminados com óleo.
Materiais oleosos (sólidos)	Sólidos contaminados, carepas, argilas gastas de filtros contaminados com óleo, recheio de filtro de carvão.
Materiais não-oleosos	Catalisadores de processo de conversão e de hidrotreamento, resinas de troca iônica, Iodos de tratamento de água de caldeira, adsorventes, iodados neutralizados de unidade de alquilação.
Recipientes contaminados	Recipientes (metais, plásticos, vidros) de produtos químicos e insumos para manutenção industrial e predial e, para limpeza em geral.
Resíduos radioativos	Detectores usados oriundos de equipamentos de análise diversa classificados como fontes de baixa radioatividade.
Carepas	Produtos de corrosão de tanques e linhas: ferrugem principalmente que podem conter outros metais da constituição das chapas (chumbo, estanho, titânio, etc.).
Óleos usados	Óleos lubrificantes, graxas e óleos de transformador.
Entulhos de construção/ Demolição	Fragmentos de metais, concreto, asfalto, solo, amianto, fibras minerais, plástico, madeira.
Resíduos de produtos químicos	Resíduos de laboratório e de tratamentos industriais.

Fonte: (PEREIRA et al. 2011).

Os tratamentos de resíduos são realizados na indústria de petróleo com o objetivo de minimizar a geração de resíduos, técnicas de prevenção devem agir a evitar a poluição do

solo e da água subterrânea. A minimização do resíduo gerado deve ser realizada por meio de modificação no processo ou da utilização de tecnologias limpas, assim os resíduos depois de tratados podem ser reutilizados nas próprias unidades industriais. O resíduo tratado pode ser ainda reciclado, sendo uma forma de produzir energia com o mesmo. O resíduo tratado deve ser visado a reduzir seu volume, seguindo-se a disposição em local seguro e de forma que não cause contaminação ao meio ambiente (MIANDAD et al. 2017).

A descoberta de técnicas para determinar o grau de contaminação da indústria petrolífera está cada vez mais aprimorada, tanto na avaliação dos impactos ambientais decorrentes de vazamentos e na disposição inadequada dos resíduos oleosos quanto na análise da eficiência de novas tecnologias para a remoção de áreas atingidas e na própria degradação dos resíduos oleosos. Resolver o problema dos resíduos de petróleo requer a identificação da melhor solução do ponto de vista econômico e técnico e em conformidade com as normas ambientais. Nesse caso, insere-se a borra oleosa do petróleo.

1.2- Borra oleosa

Na maior bacia de exploração de petróleo brasileira, Bacia de Campos, responsável pela produção de aproximadamente 74% do petróleo produzido no país são geradas cerca de 80 ton\ mês de borra de petróleo e representa um material de difícil tratamento e disposição final para a indústria do petróleo (PETROBRAS, 2015).

Além de componentes de óleo, as borras oleosas incluem uma variedade de diferentes produtos químicos, principalmente compostos orgânicos pesados, água e partículas sólidas de vários tamanhos (PANÉK et al. 2014).

Conforme recomenda a lei nº 9966/ 2000, que dispõe a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional, define-se que óleo é qualquer forma de hidrocarboneto (petróleo e seus derivados), incluindo óleo cru, óleo combustível, borra, resíduos de petróleo e produtos refinados.

Segundo CONESA et al. (2014) a indústria petrolífera é uma das principais geradoras de resíduos considerados tóxicos e poluentes ao meio ambiente, e dentre estes está a borra oleosa formada nas etapas de produção, transporte e refino de petróleo. O material borra oleosa é formado por metais pesados, contendo em algumas borras oleosas apenas traços

desses metais (Pb- chumbo, Cr- cromo, Mn- manganês, Se- selênio, As- arsênio dentre outros), que se destacam por serem altamente danosos ao homem e ao meio ambiente, óleos, águas, óxidos e misturas de argila (calcita, quartzo, anidrita, hematita, entre outros que podem variar conforme a formação do solo no local perfurado), sendo que a variação do percentual de cada componente desta mistura dependerá da amostra analisada. O Conesa afirma ainda que durante anos, o material oleoso era descartado em diques, sobre o solo, trincheiras, ou em tambores para posterior aterro. O acúmulo deste resíduo pode contaminar corpos hídricos adjacentes, podendo ainda degradar o solo devido à alta contaminação do produto.

A geração de borra oleosa é um problema inevitável durante a operação da indústria de petróleo. Devido à sua toxicidade e efeito ambiental adverso, a borra oleosa precisa de um tratamento eficaz. Uma variedade de tecnologias estão sendo desenvolvidas para a recuperação de óleos e eliminação de lamas e alguns deles têm sido aplicados em escala industrial (GUANGJI, et al 2013), TYAGI, LO (2013).

Os autores FRANCO et al. (2013) em seus estudos sobre borra oleosa, analisaram as características físico-químicas oriundas de antigos poços localizados no município de São Francisco do Conde, Bahia. Foram obtidos resultados do ponto de fluidez, densidade e grau API. Os dados obtidos confirmaram a periculosidade da borra, assim como a necessidade de se descartar adequadamente a mesma, de forma a degradar o mínimo possível o meio ambiente.

A borra oleosa é uma complexa mistura constituída tipicamente por óleo (30-50%), água (30-50%) e sólidos (10-12%) com variada composição (ZHENG et al., 2012) dificultando o seu reaproveitamento, além de conferir-lhe significativa recalcitrância. Em 2013, a Petrobras produziu 2,1 milhões de barris de petróleo por dia (bpd) (PETROBRAS, 2014). Estima-se que o volume de borra oleosa gerado sobre essa carga refinada seja em torno de 2.940 t.dia. Com a expansão das refinarias no Brasil e o pré-sal nas próximas duas décadas, esse volume pode chegar a 8.190 t.dia. Dado a expressiva geração desse resíduo, tem crescido o interesse em encontrar métodos alternativos para lidar com esse resíduo industrial (ZUBAIDY & ABOUELNASR, 2010). Vários processos físicos e químicos, como desidratação e incineração, estabilização, extração por solvente, lavagem com água quente e surfactante, pirólise e biodegradação (JING et al., 2011) tem sido aplicados. Com as inovações tecnológicas, a reutilização do resíduo oleoso tem contribuído para a redução desse

passivo, beneficiando ao próprio setor industrial com a diminuição dos custos energéticos e mitigação dos impactos ambientais.

BARNETO et al. (2014) usaram a técnica de análise termogravimétrica (TGA) para caracterizar a borra oleosa de refinaria. O TGA mede a perda de massa de uma amostra submetida a um aquecimento programado sob condições específicas de um material inerte (pirólise) ou oxidativo (combustão). Esta técnica tem sido usada exaustivamente por esses autores para analisar a degradação térmica da borra de petróleo e também fins analíticos.

Nas borras oleosas, em fase oleosa, encontram-se 40 a 60% de hidrocarbonetos saturados, 25 a 40% de aromáticos, 10 a 15% de asfaltenos. Nos aromáticos, é frequente a presença de benzeno, parcialmente responsável pela inflamabilidade da borra oleosa, fazendo com que esta seja enquadrada na Classe I (resíduos perigosos) (GUIMARÃES, 2004).

A elevada estabilidade do sistema multifásico se deve à adsorção do óleo nas partículas sólidas, fenômeno responsável pela formação de uma camada altamente protetora, a qual leva à deposição da borra no fundo dos tanques de armazenamento. Esta estabilidade é acentuada pela presença de frações polares no óleo, em especial, resinas e asfaltenos, responsáveis, inclusive pelos altos valores de viscosidade (URURAHY, 2015).

As operações *upstream* e *dowstream* (fluxo a favor e contra fluxo) na indústria do petróleo podem gerar uma grande quantidade de resíduos oleosos. A operação *upstream* incluem os processos de extração, transporte e armazenamento de óleo cru, enquanto que a operação *dowstream* refere-se ao refino do óleo cru. Na operação *upstream*, as fontes de resíduos geradas incluem os despejos de óleo dos poços de petróleo, sedimentos de petróleo bruto do fundo de tanques e resíduos de lama de perfuração (DARA et al 2003).

Em seus estudos, KARAYILDRIRIM et al. (2006), investigaram através da pirólise de duas borras oleosas realizadas em reator de leito fixo a 500°C. O processo de degradação± por termogravimetria aplicada à espectrometria de massas (TG\MS) foi a técnica utilizada em seus estudos. A pirólise da borra oleosa 1 produziu uma grande quantidade de óleo contendo mais compostos alifáticos com alto poder calorífico. Na borra oleosa 1, observou-se após a pirólise, que os produtos gerados deram uma pequena quantidade de óleo ao contrário da borra oleosa 2 que foi mais que o dobro na quantidade de óleo. As frações gasosas consistiram em altas quantidades de gases combustíveis. Os autores também frisaram que o aterro pode ser a melhor alternativa para a disposição dos resíduos da pirólise obtido da pirólise das borras

oleosas. A Tabela 3 descreve o rendimento das frações geradas durante o processo de pirólise das duas borras estudadas.

Tabela 3: Rendimento dos produtos da pirólise das borras oleosas.

Tipo de borra	Borra 1	Borra 2
Gas ^a	20,9g ±2,3	14,9g ±2,8
Líquido:		
aquoso	26,0g ±1,5	14,1g ±1,2
óleo	13,2g ± 0,9	29,8g ±1,9
Resíduo	39,9g ±2,3	41,2g ±2,8

(a) Calculado por balanço de massas.

Fonte: (KARAYILDIRIM et al. 2006).

Como esperado pelos autores, os rendimentos mudaram conforme muda o tipo de cada borra.

1.3- Resíduos de Polietileno (PEBD e PEAD).

Anualmente são produzidos cerca de 280 milhões de toneladas de plásticos e muito desses são descartados no meio ambiente, prejudicando a vida marinha e outros ecossistemas. As ligações químicas tornam os plásticos duráveis e resistentes a processos naturais de degradação. Como a maioria dos plásticos não são biodegradáveis na natureza, é muito difícil eliminar os resíduos plásticos de forma convencional. Desde 1950, 1 bilhão de toneladas de plásticos foram descartados e podem persistir por centenas ou mesmo milhares de anos (SHAW et al., 2013).

A maioria dos resíduos plásticos são destinados para aterros sanitários e se tornam um impactante na decomposição de outros resíduos (DE OLIVEIRA, 2012).

A durabilidade do plástico é uma característica que se tornou nas últimas décadas um grande problema ao meio ambiente. Polímeros sintéticos puros são geralmente resistentes ao ataque microbiano devido a uma série de fatores, como dureza, absorção limitada de água e

tipo de estrutura química. Ainda que alguns polímeros usados comercialmente possuam componentes como plastificantes, pigmentos, antioxidantes e lubrificantes (constituintes não poliméricos), que proporcionam ao material uma pequena suscetibilidade biológica, quando se pensa em tempo de biodegradação isto não chega a ser significativo. O que se constata é que, depois de descartado, o plástico permanece sem se degradar durante décadas, ou mesmo séculos, agravando um dos sérios problemas da sociedade atual: o descarte de lixo (ABBAS-ABADE et al. 2014).

Os artefatos de plásticos vendidos, especialmente as embalagens e outros bens não-duráveis, tornam-se resíduo em menos de um ano, ou após um único uso. Ainda assim, os resíduos plásticos são valorosas fontes de matérias-primas, e podem ser transformados em energia ou em outros materiais poliméricos (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2010). O problema dos impactos dos plásticos torna-se ainda mais grave quando os plásticos são dispostos de forma inadequada e dispersos no meio ambiente. Isso tem feito com que técnicas de reciclagem e incineração venham sendo cada vez mais praticadas.

Um dos resíduos que causam grande impacto ao meio ambiente, são os artefatos de polietileno, que são na maioria plásticos não-biodegradáveis, o tempo de vida no meio ambiente desses tipos de resíduos pode ser superior a 100 anos. Os resíduos plásticos são na maioria das vezes descartados de maneira inadequada, potencializando o efeito da poluição. Ocupam grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica. Além disso, os resíduos poliméricos quando descartados em lugares inadequados, como lixões, rios, encostas, entre outros, causam um impacto ainda maior ao meio ambiente (PARASCHIV et al., 2015).

Segundo MARCILLA, et al. (2009), somente na Europa ocidental, o polietileno tem sido o polímero mais consumido nos últimos anos, e conseqüentemente, é o polímero mais comum presente nos resíduos plásticos. A reciclagem por degradação térmica desses resíduos com recuperação de produtos a base de hidrocarbonetos pode fornecer um meio alternativo para a eliminação dos resíduos plásticos.

As duas principais formas de reciclagem são a mecânica e a química. O resultado da reciclagem mecânica é um artefato ou grânulos que poderá ser moldado posteriormente. Na reciclagem química, o polímero é despolimerizado ou degradado a frações de hidrocarbonetos de mais baixo peso molecular.

A reciclagem química pode ser feita por dois processos distintos: por meio de uma reação química ou por pirólise. Na pirólise, os materiais poliméricos são submetidos ao calor em ausência de oxigênio, sendo transformados em produtos como óleos combustíveis ou insumos para a indústria petroquímica (LEE, 2005). A co-pirólise de poliolefinas com outros combustíveis tem se mostrado tecnicamente viável (MILLER et al., 2000).

Devido à imensa variedade de plásticos existentes no mercado e do grande volume descartado, a gestão de resíduos plásticos é complexa, e a destinação escolhida irá depender de diversos fatores, como do tipo de polímero ou do produto descartado, dentre outros (BOZKURT et al. 2016). Segundo a hierarquia da gestão de resíduos, apresentada na Figura 2, as opções adequadas de destino dos resíduos plásticos incluem redução, reuso, reciclagem, incineração e disposição em aterros. O polietileno de alta densidade (PEAD) é um termoplástico feito de petróleo que possui uma estrutura linear, com pouca ou nenhuma ramificação. O tamanho e a distribuição das regiões cristalinas são determinantes da força de tensão e da resistência ao craqueamento. O PEAD é composto de átomos de carbono e hidrogênio juntos formando produtos de alto peso molecular. Na fabricação de polietileno utilizam-se 1,75 kg de petróleo (em termos de energia e matéria prima) para produzir 1 kg de PEAD. O polietileno de alta densidade é reciclado possuindo o código n^o.2, com temperatura de fusão de 130 °C (KUMAR et al, 2011).

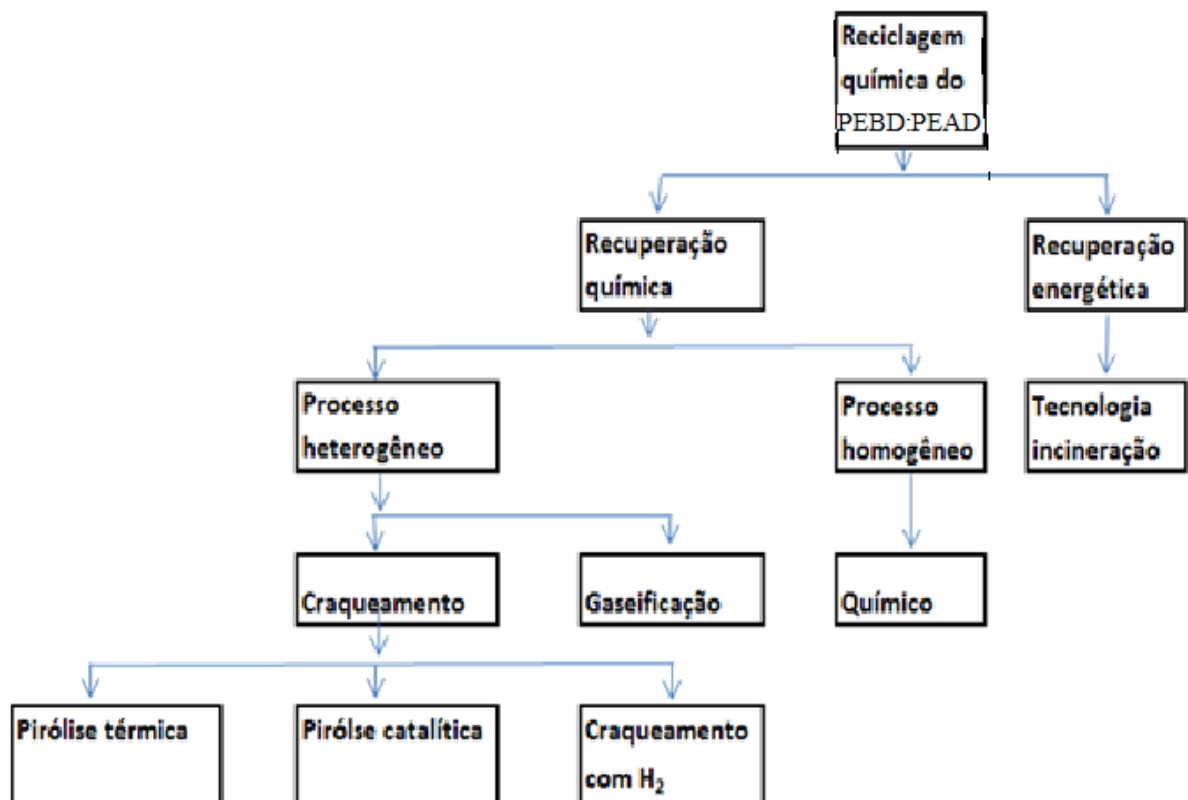
Este polímero possui uma estrutura apolar resultado de constituição química onde predominam as forças de *Van der Waals*. A baixa condutividade tende a originar gradientes de temperatura, fato esse sugestivo da coexistência das fases cristalina e amorfa, e que pode influenciar o comportamento de degradação (CEAMANOS et al., 2002). O polietileno de baixa densidade (PEBD) apresenta algumas ramificações (cerca de 2% dos átomos de carbono da estrutura das cadeias). Devido a esta diferença de estrutura, a degradação térmica do PEBD ocorre a temperaturas mais baixas que a do PEAD, uma vez que possui uma percentagem mais elevada de carbonos terciários (WONG et al. 2017).

Devido à enorme quantidade de resíduos plásticos e à pressão ambiental, a reciclagem de plástico tornou-se um tópico importante na indústria do plástico. O desenvolvimento de tecnologias para reduzir o desperdício de plástico, que é aceitável do ponto de vista ambiental e são efetivos em custos, tem mostrado ser um difícil desafio a ser alcançado, por causa da complexidade inerente no reuso desses polímeros. Estabelecer processos ótimos para o reuso/reciclagem de material plástico continuam a ser um desafio mundial. Materiais plásticos

encontraram aplicações tanto na agricultura como também em embalagens plásticas, que possuem um alto volume no mercado devido as muitas vantagens do plástico sobre os outros materiais tradicionais. Existem quatro principais aproximações para a reciclagem de plásticos: primária, secundária, terciária e quartenária. A reciclagem terciária e quartenária para PEBD e PEAD são apresentadas (Figura 2).

A reciclagem (designação utilizada no âmbito da separação e gestão de resíduos) corresponde ao reprocessamento dos resíduos com vista à recuperação e/ou regeneração das suas matérias constituintes em novos produtos. A reciclagem deve ser implementada em situações em que a produção de resíduos não pode ser evitada, devendo-se proceder à sua valorização, de acordo com uma hierarquia de processos. A viabilidade econômica (deste processo de gestão) está intimamente relacionada com a implementação de “rotas de reciclagem” dos resíduos (FORLIN e FARIA, 2002; JOPPERT Jr., 2015).

Figura 2: Reciclagem terciária e quartenária para PEBD e PEAD.



Fonte: KUMAR et al., 2011) Adaptado.

1.4- Pirólise

A pirólise pode ser definida como um processo termoquímico em que um material carbonáceo, quando sujeito à ação da temperatura e na ausência de oxigênio, sofre uma ruptura da estrutura molecular original, através de um complexo conjunto de reações químicas. Como resultado obtém-se uma complexa mistura líquida (rica em carbono), gases e sólido (à temperatura e pressão ambiente). A proporção relativa dos diferentes compostos depende da composição elementar da mistura inicial e das condições experimentais em que ocorrem as reações. Para OJOLO e colaboradores (2014), o tratamento térmico por pirólise é definido como a degradação dos resíduos sólidos com aquecimento em atmosfera deficiente de oxigênio, abaixo do nível estequiométrico de combustão. Os processos pirolíticos são endotérmicos, ao contrário do processo de incineração, sendo assim necessário fornecer calor ao sistema (MISKOLCZI et al., 2016).

Genericamente, neste processo pode-se considerar dois tipos de pirólise. A pirólise lenta, que ocorre fundamentalmente a temperaturas baixas (até 500 °C), envolvendo reações mais lentas, o que tende a aumentar a formação de resíduo de carbono e de produtos gasosos. Por sua vez, a pirólise rápida (“*flash*”), que ocorre a temperaturas que variam de 450 a 550 °C mas com tempos de residência dos vapores muito curtos que tende a aumentar a fração líquida do resíduo pirolisado (CHIARAMOMTI et al., 2007; FIGUEIREDO et al., 2009).

Com o uso da pirólise rápida para diminuir tempo e energia nos processos de reaproveitamento de resíduos, novos processos foram desenvolvidos, como a pirólise catalítica, que pode ser bem aplicada no reaproveitamento de resíduos de petróleo. Esse processo utiliza alguns catalisadores, os quais podem ser seletivos nas reações de conversões e com isso aumentar os produtos de elevado valor agregado. Os produtos formados na pirólise apresentam uma distribuição de massa molecular para os resíduos e uma diminuição das frações mais pesadas do petróleo, entre eles estão os asfaltenos. Após as reações de pirólise, pode ser indicada a quebra das macromoléculas presentes. Estudos apresentam que a taxa de conversão da reação da pirólise pode depender da composição química do resíduo de petróleo e de cada catalisador utilizado de forma particular (CHEN et al., 2013, SEDDIQUI, 2009).

Com relação a formação de compostos líquidos (frequentemente denominados de líquido pirolítico), estes correspondem a uma complexa mistura de hidrocarbonetos (C₅ a C₂₅) com potencial de utilização como matéria-prima ou, em alternativa, como combustível líquido

(na totalidade ou não da fração líquida) na produção de energia (térmica, elétrica e motora) (CHIARAMONTI et al., 2007).

Além disso, como já citado anteriormente, com relação a materiais plásticos e outros resíduos, devido à sua baixa condutividade e a reação de decomposição ser endotérmica, esse processo consome uma alta quantidade de energia. Em processos que se utilizam ar, a oxidação parcial supre essa energia, porém os produtos da pirólise são diluídos pelos produtos da oxidação e da combustão (KAMINSKY et al., 2006).

Já os processos de incineração do lixo são energeticamente auto-sustentáveis (não necessitam de uma fonte externa contínua de energia), uma vez que a decomposição química pelo calor na presença de oxigênio produz mais energia do que consome. O processo de incineração utiliza o próprio poder calorífico do resíduo que é processado (DE PAOLI e SPINACÉ, 2005). A vantagem da pirólise em relação à incineração é a redução de 5 a 20 vezes no volume do produto gasoso, conduzindo a uma considerável economia na purificação do gás gerado (DE PAOLI e SPINACÉ, 2005).

De um modo geral, um sistema pirolítico possui três zonas específicas, a saber (MARQUES, 2012):

(i) zona de secagem, onde os resíduos que irão alimentar o reator passam por duas etapas, a pré-secagem e a secagem propriamente dita. Nesta zona, a temperatura é mantida na faixa de 100 ° a 150 °C pelos gases provenientes da zona de pirólise que são reaproveitados no sistema;

(ii) zona de pirólise, onde ocorrem a volatilização, a oxidação e a fusão. As temperaturas variam de 150 ° a 1600 °C, e onde são coletados os produtos (álcoois, óleo combustível, alcatrão, gases etc.); e,

(iii) zona de resfriamento, onde os resíduos gerados pelo processo são coletados no final do processo (*char*, cinzas e escória).

A principal vantagem da pirólise é a redução do volume dos resíduos, minimizando o problema da utilização de aterros sanitários acima da capacidade, problema esse que leva a uma diminuição da sua vida útil. A principal desvantagem é o custo operacional, relacionado principalmente ao reator e ao tratamento, necessário, dos gases efluentes (RECICLAGEM, 2000).

Na pirólise térmica, com materiais poliméricos ocorre um aquecimento na ausência de oxigênio. O processo é geralmente conduzido a temperaturas entre 500 e 800°C e resultam na

formação de um resíduo carbonizado e uma fração que pode ser separada em óleo pirolítico condensável alto valor calorífico e gases. A proporção de cada fração e sua composição depende principalmente da natureza dos resíduos tratados mas também das condições do processo.

A decomposição térmica de polímeros ocorre, fundamentalmente, através de um mecanismo radicalar que está associado a três processos:

I) quebra aleatória do polímero (em qualquer ponto da sua estrutura molecular) originando a formação de fragmentos (produtos primários), que por sua vez podem sofrer, igualmente, reações de craqueamento também aleatórias.

II) quebra das cadeias moleculares, nas suas extremidades, que por sua vez podem dar origem a pequenos fragmentos ou a novas cadeias de polímero (considerar despolimerização quando a formação de uma molécula é um monômero iniciador).

III) separação de estruturas moleculares (substitutos funcionais) que tendem a formar moléculas de reduzida massa molecular; situação em que a cadeia polimérica pode manter a sua extensão ou a liberação das moléculas de baixa massa molecular que é acompanhada pela clivagem da cadeia polimérica (AGUADO e SERRANO, 2006).

Os autores AGUADO e SERRANO, afirmam ainda que a degradação térmica de plásticos com atmosfera inerte, ocorre preferencialmente, através do mecanismo radicalar. A despolimerização destes resíduos advém da cisão na extremidade da molécula ou através da sua quebra aleatória. Verifica-se, na maioria das situações, a cisão aleatória na estrutura molecular conduzindo à formação de misturas muito complexas.

Os autores BOCKHORN et al. (1999), propuseram um mecanismo radicalar de degradação térmica do PE, onde explicam detalhadamente os passos (iniciação, propagação e terminação) de formação de radicais livres e remoção de hidrogênio por radicais. Nos processos de degradação térmica que envolvem a combinação de muitos produtos as reações de craqueamento resultam de uma sucessão de reações em série e em paralelo, podendo ser de diferentes tipos (das quais se destacam as reações de recombinação de espécies, ciclização, isomerização, ionização, alquilação e aromatização). Neste complexo conjunto de reações, os efeitos difusionais estão relacionados com a viscosidade do meio circundante e com a área superficial do material. A velocidade de degradação térmica do polímero é controlada pela difusão das espécies voláteis quando da transferência de massa do polímero fundido para a fase de vapor (AGUADO e SERRANO, 2006).

Com o avanço da tecnologia, a técnica de pirólise vem se tornando um instrumento de grande utilidade para a redução dos impactos ambientais causados pela disposição inadequada de resíduos e melhor aproveitamento do potencial energético contido nesses materiais.

Atualmente, vários países desenvolvidos vêm empregando o processo pirolítico, tendo como principal objetivo a obtenção de produtos líquidos de elevado potencial energético, visando substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo (CHEN et al., 2014).

A transformação dos resíduos em subprodutos ocorre gradualmente à medida que os resíduos sólidos passam pelas diversas zonas de calor que constituem o reator pirolítico. Estados Unidos, Japão e China são os países que mais têm investido em pesquisa na área de pirólise, destacando-se a China em número de patentes depositadas (LUO et al. 2010b).

Nos reatores de leito fixo em escala de bancada, o óleo pirolítico é coletado dentro de um condensador de vidro com vários trocadores de calor montados de modo a obter várias frações líquidas. Neste caso, os gases da pirólise são recolhidos em bolsa de teflon. A fração líquida recolhida é submetida às análises para caracterização. A unidade de leito fixo apresenta um reator, onde na parte superior encontra-se a amostra e na parte inferior o catalisador, ambos aquecidos por uma forno elétrico com termopares independentes tanto para a amostra quanto para o catalisador (JOPPERT Jr., 2014).

Fatores como tipo de resíduos, tamanho das partículas submetidas ao processo, tipo de reator, temperatura e velocidade de variação da temperatura, cinética do processo, umidade presente nos resíduos, dentre outros, têm sido estudados como fatores que influenciam no processo pirolítico e nos subprodutos obtidos pelo tratamento (JOPPERT Jr., 2014). Segue um breve resumo sobre o comportamento de cada fator:

- Temperatura: O teor de carbono residual (*char*) diminui com o aumento da temperatura devido à conversão do carbono em gases combustíveis; o percentual de água presente no meio (caso não tenha ocorrido a secagem prévia) diminui com o aumento da temperatura; os condensados orgânicos diminuem com o aumento da temperatura devido às reações de craqueamento, que resultam na formação de produtos orgânicos de baixo peso molecular (em altas temperaturas estes produtos são convertidos em H_2 , CO e CH_4) (MARQUES et al., 2009).

- Composição dos resíduos: São observadas interações químicas entre os componentes presentes nos resíduos sólidos, principalmente entre os resíduos plásticos, tais como resíduos

contendo misturas de poliolefinas e poliestireno; polipropileno, polietileno e poliestireno; PVC e celulose, dentre outros.

- Tamanho de partícula: BARBOOTI (2004), observaram que o tamanho das partículas processadas influencia mais significativamente o percentual de subprodutos formados do que a temperatura.

O objetivo do processo de pirólise é utilizar matérias-primas de baixo valor comercial, resíduos industriais e elevada problemática de deposição em aterros, para produzir frações com alto valor comercial agregado a sua intrínseca capacidade energética.

De acordo com BHASKAR e colaboradores (2003), a pirólise de resíduos plásticos, com elevado índice de hidrocarbonetos, é bastante favorecida devido às elevadas taxas de conversão em produto líquido (óleo pirolítico), que pode ser utilizado como combustível ou como insumo (*feedstock*) nas refinarias. Além disso, pode ser utilizado como fonte de matéria-prima para a obtenção de hidrocarbonetos tipo diesel ou gasolina, mediante o seu melhoramento através de processos de hidrogenação catalítica ou desoxigenação por tratamento com zeólitas (MARQUES et al. 2009).

Os produtos gasosos obtidos pelo processo também podem ser utilizados como combustível por causa do seu elevado poder calorífico. Segundo BHASKAR e colaboradores (2003), essa reciclagem é conhecida como recuperação direta.

WALLIS e BHATIA (2007) efetuaram a degradação térmica do PEAD num reator de extrusão com várias velocidades diferentes com temperatura de reação entre 400°C e 425°C. Um modelo cinético foi utilizado para descrever a degradação do PEAD na extrusora. A grande discrepância entre o modelo e os dados experimentais foi na região de moléculas de alto peso molecular com pequeno tempo de residência; entretanto isto só ocorreu para uma pequena parte da distribuição total e foi atribuído a presença de mecanismos de reações de iniciação rápidas que eram significantes somente em baixas concentrações.

KARAGOZ et al., 2003, estudaram a conversão de PEAD com gasóleo obtido da destilação a vácuo, para obtenção de combustíveis na ausência e presença de catalisadores. A mistura continha 20% de PEAD que foi co-processada na presença de nitrogênio à temperatura de 435 °C e 450 °C.

WALENDZIEWSKI e STEININGER (2001), reportaram a degradação térmica de polietileno na faixa de temperatura de 370 a 450 °C. Um aumento na temperatura de degradação dos resíduos levaram a um aumento da produção de gás e líquido e decréscimo do

resíduo. Entretanto, destacou-se a maior quantidade de líquido gerado na temperatura em estudo.

OLIVEIRA (2006) estudou a tecnologia de pirólise com reaproveitamento energético como proposta de tratamento e destinação final dos resíduos gerados pela atividade de Exploração e Produção (E&P) de petróleo e gás *offshore*. De acordo com esse estudo, outro fator que pode influenciar os resultados da pirólise é o perfil de temperatura nas reações de degradação dos compostos orgânicos. Os resíduos constituídos de material polimérico são maus condutores de calor, logo, a dinâmica de aquecimento do resíduo gera gradientes de temperaturas não desprezíveis dentro do material, que podem ser potencializados quando a pirólise é realizada em grande escala.

Segundo CARNEIRO et al., (2010), que estudou a pirólise de polietileno de baixa densidade (PEBD) na temperatura de 550 °C (Tabela 4), a formação de cera no líquido pirolítico pode levar à problemas na análise deste material. A formação de ceras também foi relatada por EKINCI, KIRAN e SNAPE (2000), quando o polietileno era pirolisado puro. Além disso, SHINB e SEO et al. (2002) observaram que dependendo do resíduo a ser pirolisado e da temperatura de pirólise, o líquido pirolítico pode ser composto por hidrocarbonetos de baixo peso molecular ou de cadeias longas como as ceras.

Tabela 4: Resultados apresentados no estudo da pirólise de PEBD, a 550°C.

massa (g)	Produtos da pirólise (%p) ^a			Fração diesel (%p) ^b
	Líquido	Sólido	Gas	
1	66	29	5	35

^a Determinado gravimetricamente (balanço de massas).

^b Análise por cromatografia gasosa de alta resolução (GC-MS) apenas da parte que foi solúvel a frio em n-hexano. (Fonte: CARNEIRO et al., 2010).

A borra oleosa e resíduos plásticos contaminados com produtos químicos são os resíduos mais estudados da indústria do petróleo e também os mais produzidos (LAM et al., 2012).

A co-pirólise de resíduos plásticos com óleo mineral, tal como óleo pesado (LIN et al, 2016), carvão (LAZARO et al., 2001) e gasóleo pesado (JOPPERT. Jr et al., 2015) mudam o mecanismo de degradação e tem influência na composição química do óleo pirolítico.

Baseado nesses estudos, sugere-se que a pirólise de resíduos plásticos com os resíduos da indústria do petróleo resultem numa produção elevada de óleo pirolítico em comparação com os resíduos pirolisados separadamente.

MISKOLCZI and ATES (2016) avaliaram o uso de diferentes zeólitas na co-pirólise de óleo pesado recuperado e um único resíduo plástico municipal. Este processo foi realizado em reator com agitação. A adição de catalisador no óleo pesado recuperado aumentou a fração de óleo pirolítico e gás, comparado com a pirólise de um único resíduo.

1.5- Catalisadores utilizados na pirólise da borra oleosa com resíduos plásticos

Os catalisadores são por definição, substâncias que aumentam a velocidade das reações químicas sem aparecer como um produto de reação. Isso acontece por meio da alteração do mecanismo de reação para outras rotas com menor energia de ativação (E_a). (LONGATI et al. 2014).

Em reações catalíticas, não há a contribuição estequiométrica dos catalisadores para a reação. Além disso, um catalisador não é capaz de alterar o equilíbrio ou favorecer termodinamicamente uma reação química (FOGLER et al., 2002).

O desenvolvimento de catalisadores mais seletivos e eficientes, bem como o emprego de novas tecnologias de processos, estão fortemente relacionados com a conservação do ambiente (HOELDERICH, 2000). Devido ao crescimento das preocupações ambientais, tem-se procurado desenvolver tecnologias cada vez mais limpas e com reduzido impacto ambiental. Obedecendo a estes fatores ecológicos, cresce a cada dia a aplicação de catalisadores ácidos, como óxidos mistos, os quais são amplamente utilizados como catalisadores ou suporte para espécies catalíticas ativas em diversos processos químicos e petroquímicos. O uso do catalisador durante a pirólise pode melhorar significativamente a composição do óleo pirolítico. A acidez do catalisador e o tamanho do poro afeta a formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. As reações de transferência de hidrogênio, essenciais para a formação de hidrocarbonetos são conhecidas por aumentar a acidez do catalisador (DERMIBAS et al. 2011). No entanto, a mistura e a qualidade dos produtos são

influenciadas por diversos fatores, tais como pré-tratamento de alimentação, taxa de aquecimento e temperatura.

Um catalisador efetivo deve ser ativo, seletivo e estável. Neste estudo, foi utilizado como catalisador, a argila comercial K-10.

1.5.1- Argila

Devido à sua importância industrial e comercial, muitos estudos de casos são realizados em torno da síntese destes materiais. Alguns dos trabalhos tratam da utilização de fontes alternativas de Si e Al. Estas fontes podem ser naturais, como argilas, ou podem ser resíduos sílico-aluminoso, por exemplo: cinzas do carvão mineral e da casca de arroz. Os materiais obtidos, dependendo do grau de pureza e rendimento, podem ser aplicados como adsorvente ou catalisadores (NERIS et al., 2015).

As argilas podem ser definidas como materiais sílico-aluminosos, sendo uma das razões para seu uso como matéria-prima na síntese de zeólita A, zeólita X, Y e zeólita ZSM-5 a partir do caulim e da montmorilonita (BIESEKI et al. 2013). Os constituintes principais das argilas são os argilominerais, na maioria filossilicatos, cuja organização das folhas tetraédricas e octaédricas e composição química produzem diferentes estruturas em camadas. Em muitos casos apresentam excelente capacidade de adsorção e troca catônica. Devido a estas porosidades, modificações estruturais nestes materiais por tratamento ácido (ativação ácida) e processo de pilarização são possíveis, para a formação de peneiras moleculares com boa capacidade de adsorção e atividade catalítica.

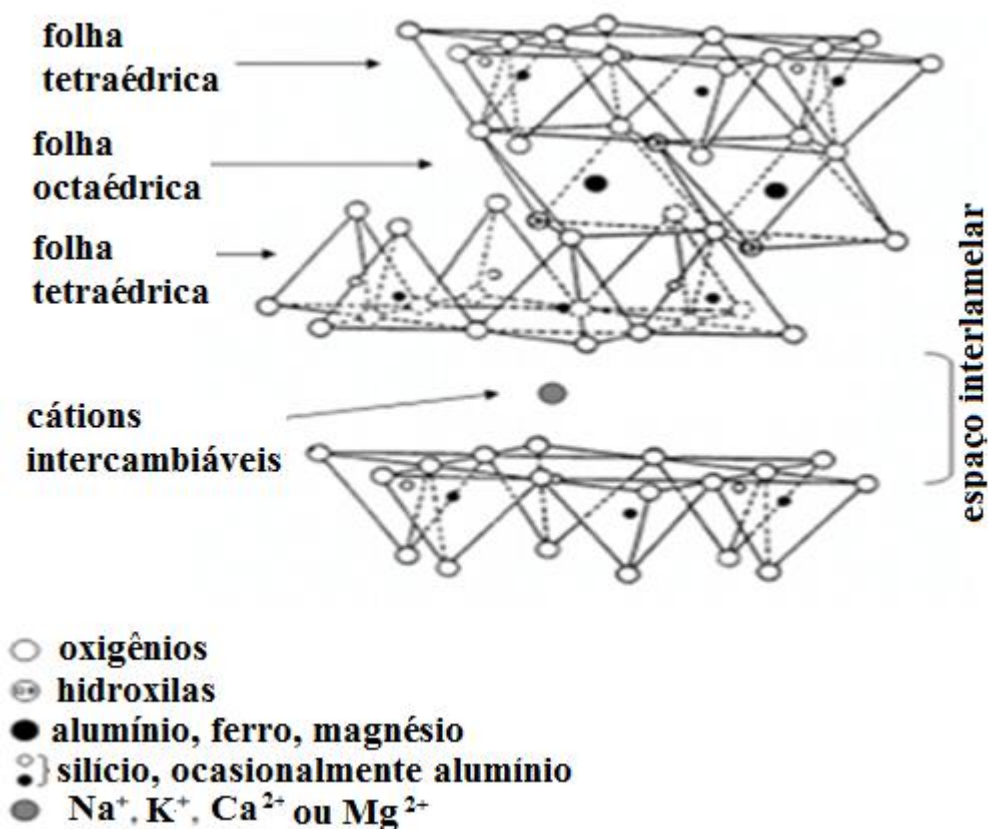
O tratamento ácido em argilas aumenta a porosidade e também a quantidade de sítios ácidos. Quanto mais severo for este tratamento, maior é a presença de sítios ácidos de Brønsted em relação aos sítios de Lewis no material (CHENG et al., 2006). O aumento da acidez possibilita o uso destes materiais em diferentes reações com uma maior seletividade em relação às moléculas de produtos e/ou reagentes.

Existem argilas ácidas comerciais, como: KSF e K-10. Estas argilas são obtidas a partir de tratamentos ácidos com diferentes graus de severidade, que podem desorganizar ou amorfizar o material de partida. A composição mineral e química da argila tratada pode levar a produção de materiais com características diferentes após a ativação ácida. Desta forma, é

importante um estudo do processo em relação ao material que se quer modificar para obtenção de determinadas características de acidez e porosidade.

Uma das argilas mais utilizadas em reações na química orgânica é a montmorilonita, K-10, que é um argilomineral, derivado de um mineral de hidrossilicato de alumínio. O K-10 apresenta uma estrutura em forma de “sanduíche”, na qual uma camada octaédrica é intercalada entre duas tetraédricas. Os tetraedros de silício da estrutura secundária estão ligados uns aos outros por meio de três vértices, formando uma rede hexagonal (Figura 3). O quarto vértice de cada tetraedro está associado a um vértice de um octaedro de alumínio da estrutura primária, formando uma camada em comum (Figura 3).

Figura 3: Estrutura lamelar da argila montmorilonita.



Fonte: Teixeira-Neto, 2009, f. 810.

Devido à unidade empilhada de sílica-alumina-sílica, os oxigênios de cada tetraedro ou octaedro são adjacentes aos oxigênios da camada vizinha e como consequência, tem uma fraca ligação e uma excelente clivagem entre as camadas. Uma das mais interessantes características da estrutura montmorilonita é a de que água e outras moléculas polares, como

certas moléculas orgânicas, podem penetrar entre as camadas, causando sua expansão. Os cátions trocáveis localizam-se entre essas camadas e o tamanho do espaço interlamelar da montmorilonita, completamente desidratada, depende somente do tamanho dos cátions interlamelares. Os principais cátions presentes na montmorilonita são: Na^+ , K^+ , H_3O^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} . A propriedade de expansão é reversível, a não ser que a estrutura seja completamente colapsada pela remoção de todas as moléculas polares interlamelares que podem dificultar ou impossibilitar a expansão da estrutura. Outra característica relevante da montmorilonita, K-10 refere-se a sua grande área superficial ($500\text{-}760\text{ m}^2/\text{g}$), que é decorrente da sua constituição por partículas muito finas com dimensões médias de 2μ . Outra propriedade do K-10 é a sua acidez superficial. Essa acidez é decorrente dos grupos hidroxilas terminais e da interação entre oxigênios, da estrutura secundária da montmorilonita, que lhe confere um caráter ácido de Brønsted.

A acidez também é resultante da estrutura primária da argila, devido à presença de cátions metálicos (Al^{3+} , Mg^{2+}), que atuam como sítios ácidos de Lewis. Além disso, outros cátions metálicos podem estar presentes na camada interlamelar da argila, agindo também como ácidos de Lewis.

A possibilidade de estabilizar intermediários de alta energia, de atuar como agente oxidante, redutor, bem como fotocatalíticos; e ainda, devido a sua estrutura lamelar aumentar a frequência de choques entre reagentes, na medida em que eles difundem-se na superfície da argila, são alguns aspectos que podem ser citados em relação à catálise promovida pela montmorilonita, K-10.

A superfície da argila com seus respectivos íons, forma uma dupla camada elétrica que é equivalente a um cátodo mergulhado em uma solução eletrolítica, faltando apenas a corrente elétrica contínua. Portanto, a reação de oxirredução, realmente, deve ocorrer nesta superfície, se a mesma contiver energia disponível, e essa energia tiver como fonte a reorganização do retículo cristalino da argila (BRAIBANTE et al., 2014).

1.6- Mecanismos de degradação na pirólise

O aumento da temperatura provoca a quebra das ligações covalentes dos compostos químicos, dando origem à formação de moléculas de menor massa molecular, com um elétron não emparelhado, que se denominam de radicais livres. Na presença de pressões baixas, os

radicais livres existentes no meio reacional encontram-se em quantidade reduzida, podendo voltar a reagir formando radicais ainda menores e chegando a formar hidrogênio. Quando estes radicais são formados em grande quantidade (elevadas pressões), podem combinar-se com o hidrogênio, dando origem a diferentes compostos gasosos. Em seguida estes radicais livres, por colisão, podem voltar a combinar-se originando compostos estáveis de maior massa molecular ou compostos líquidos. Estas moléculas podem continuar a recombinar, formando macromoléculas que dão origem ao resíduo de carbono, contendo pouco hidrogênio (COSTA, 2006).

Dado que a decomposição térmica de polímeros é um processo endotérmico, é necessário fornecer a energia para que ocorra a cisão das ligações C-C. Esta energia é um fator determinante na estabilidade do polímero, estando diretamente relacionada com a temperatura de decomposição. Contudo, pode-se verificar limitações ao nível da transferência de calor resultado dos polímeros fundidos apresentarem alta viscosidade e baixa condutividade térmica, originando grandes gradientes térmicos. Outro fator influenciador do processo de degradação resulta da estrutura polimérica conter defeitos ou impurezas (AGUADO e SERRANO, 1999).

O passo inicial na degradação térmica de polímeros tende a ocorrer nos pontos mais fracos da estrutura molecular promovendo a formação de radicais primários. Esses pontos são normalmente pequenas ramificações, ligações duplas, grupos oxigenados (entre outros), que permitem desencadear as reações de despolimerização. O controle da estrutura molecular é outro aspecto importante e amplamente utilizado. Esta técnica visa o controle da sequência dos monômeros de modo a obter um produto de aplicabilidade mais específica (AGUADO e SERRANO, 1999).

Os maiores efeitos em polímeros surgem da dissociação de ligações de valências primárias em radicais. A dissociação de ligações C-C e C-H leva a diferentes resultados e pode ocorrer simultaneamente. Alterações em estruturas moleculares do polímero surgem como alterações nas propriedades físicas e químicas. Como principais efeitos temos: a cisão da cadeia principal com a conseqüente redução da massa molecular; a tendência à cisão está relacionada com a ausência de átomos de hidrogênio terciário, a uma ligação mais fraca que a ligação C-C, a reticulação com conseqüente aumento do massa molecular, podendo formar uma rede tridimensional insolúvel; outras mudanças químicas como a formação de cadeias insaturadas (AGUADO E SERRANO, 1999).

Segundo AGUADO E SERRANO, a incorporação dos resíduos de plásticos em infra-estruturas petroquímicas deve ser levada em conta, resultado da semelhança na composição elementar com as frações do petróleo.

Contudo, não deverá ser descuidada a possibilidade da existência de elementos e/ou compostos indesejados (cloro, enxofre, metais pesados, entre outros) presentes nos resíduos e que podem representar um problema no seu processamento. MASTRAL et al., 2007, apresentaram um modelo teórico de distribuição dos produtos obtidos pela pirólise de PEAD. O modelo prevê a distribuição do produto obtido na pirólise do polietileno. Para isso, foi desenvolvido um modelo mecanicista baseado mecanismo de radicais. Este modelo utiliza um pequeno número de etapas cinéticas elementares, incluindo iniciação, cisão β , abstração de H, aromatização e combinação de radicais.

Os radicais obtidos foram validados com resultados experimentais obtidos em um reator de leito fluidizado no qual o processo de pirólise foi estudado em diferentes temperaturas (640-700 °C) e tempos de residência (0,8-2,6s). Os resultados mostraram que as tendências observadas experimentalmente para as diferentes temperaturas e tempos de residência estudados são indicados.

Os estudos de degradação térmica de plásticos permitem concluir que as condições experimentais (temperatura e tempo de reação), tipo de reator, taxa de aquecimento e granulometria são fatores fundamentais e explicativos das diferenças encontradas nos produtos finais (formação de gases, líquidos e sólidos). Os gases obtidos são fundamentalmente constituídos por hidrocarbonetos até cinco átomos de carbono, enquanto que a fração líquida é dividida em alcanos, alcenos e aromáticos (FONT et al., 2004; GONZALEZ et al., 2002; BAGRI & WILLIAMS, 2002).

Nos processos pirolíticos, uma proporção das espécies geradas diretamente a partir da degradação são transformadas em produtos secundários devido à ocorrência de reações intra e intermoleculares. A extensão e a natureza dessas reações dependem tanto da temperatura de reação como também no tempo de residência dos produtos na reação.

O craqueamento térmico e catalítico são considerados uma importante rota de conversão de matéria-primas para frações mais leves, que em sua maioria se enquadram na faixa de ebulição de combustíveis derivados do petróleo (XU et al., 2013).

No processo de craqueamento catalítico as reações conhecidas como primárias são: O craqueamento de n-parafinas, olefinas e naftênicos e a desalquilação de aromáticos. Estas

reações requerem altas temperaturas, ou seja, são endotérmicas, e são as primeiras a ocorrerem no processo (CORMA e ORCHILLÉS, 2000).

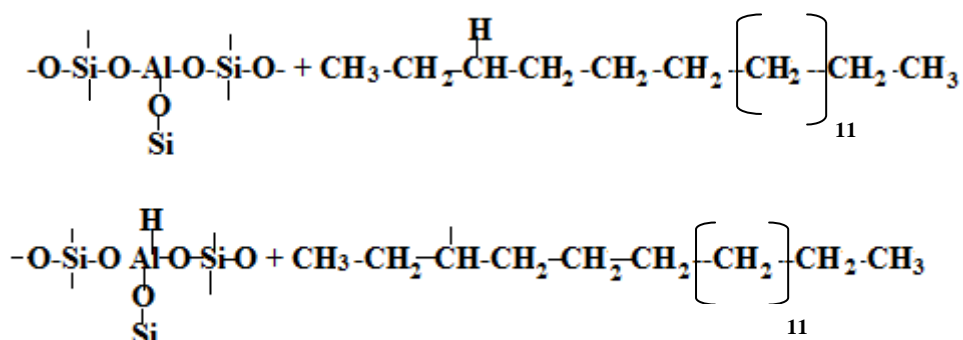
O mecanismo encadeado de craqueamento envolve três etapas elementares: iniciação, propagação e terminação. A etapa de iniciação é representada pelo ataque de um sítio ativo sobre uma molécula reagente para produzir um complexo ativado que corresponde à formação do carbocátion. A etapa da propagação é representada pela transferência de um íon hidreto de uma molécula reagente para um íon carbênio adsorvido. Finalmemnte, a fase de terminação corresponde a dessorção do íon carbênio gerando uma olefina enquanto o sítio ativo é restaurado (CORMA e ORCHILLÉS, 2000).

Na presença de catalisadores, o craqueamento catalítico heterogêneo ocorre na superfície do polímero fundido e dos catalisadores sólidos. As principais etapas das reações são as seguintes: difusão na superfície do catalisador, adsorção no catalisador, reação química, dessorção do catalisador, difusão para a fase líquida. As taxas das reações catalíticas são sempre determinadas pela reação da etapa mais lenta, que é a taxa dominante. A taxa dominante é controlada por reações elementares das ligações do polímero ao sítio ativo do catalisador. Mas a seletividade do catalisador sobre a matéria-prima são importantes. A seletividade é afetada pelo tamanho molecular e forma das matérias-primas, intermediários e produtos formados (TAKUMA et al., 2000).

(A) Iniciação: O mecanismo de iniciação é parcialmente a degradação termocatalítica do radical. O craqueamento das ligações C-C ocorre por craqueamento homolítico das ligações C-C, em regiões com falhas estruturais ou distorções da nuvem eletrônica.

A decomposição térmica do PEBD ou PEAD, inicialmente procede essencialmente por mecanismo de cisão aleatória mas o craqueamento catalítico geralmente ocorre através do íon carbênio, em que é considerado ocorrer para abstração do íon hidreto do polímero ou pela adição do próton na macromolécula do polímero na etapa inicial da reação (CHAN et al., 1997) como ilustrado na Figura 4.

Figura 4: Modelo de uma etapa de iniciação de um craqueamento catalítico com polímero.



A energia de dissociação das ligações de C-C e C-H são 347 kJ/ mol e 413 kJ/ mol, respectivamente. O craqueamento de ligações C-C tem menor consumo de energia do que o C-H, porque tem menor energia de ligação, por 40-60 kJ / mol, do que a ligação C-H. Assim, a dissociação da ligação C-C é mais provável para a iniciação das reações. Assim, a cisão aleatória para radicais de hidrocarbonetos instáveis é o passo de iniciação na degradação térmica (WILEY J, 1966).

A Tabela 5 mostra as energias de ativação das reações elementares para a degradação. É notável que as reações de iniciação têm a maior barreira energética. Essa barreira energética pode ser diminuída pelo uso de catalisadores que resulta em uma diminuição de 50-100 kJ/ mol em energia de ativação (MORIYA T et al., 1999).

Tabela 5: Etapas de energia na degradação de polímeros.

Etapas	Energia de ativação (kJ/ mol)
Iniciação	284-336
Propagação	21-77
Terminação ou recombinação	4-10

Fonte: (MORIYA T et al., 1999).

Na presença de catalisadores, o início do craqueamento das ligações C-C de macromoléculas de polímero ocorre em uma temperatura mais baixa do que na ausência de catalisadores. Este fenômeno pode ser explicado pelos sítios ácidos dos catalisadores que auxiliam na formação de maior número de fragmentos moleculares instáveis em temperaturas

mais baixas. Os produtos voláteis são formados a partir de polímeros com rendimentos adequados apenas acima de 450 °C sem catalisadores, mas a 300-400 °C utilizando catalisadores. Por outro lado, ocorre algum craqueamento não catalítico a 400-450 °C (TAKUMA K et al., 2000), porque os compostos preferidos são alifáticos. Sabe-se que acima de 450-460 °C a possibilidade de reações de ciclização, aromatização e policondensação aumenta consideravelmente, resultando em concentrações crescentes de naftenos e aromáticos.

Se as poliolefinas residuais (PEBD, PEAD) tiverem de ser convertidas em olefinas alifáticas e parafinas, em baixa temperatura é um parâmetro determinante.

Outro parâmetro importante é a concentração do catalisador. SCHIMER e colaboradores (2001) realizaram o craqueamento térmico e catalítico de PEAD e MDPE sobre os catalisadores HZSM-5 e Y-zeólito num reator rotativo. Verificaram que a temperatura de craqueamento requerida poderia ser diminuída em 2% usando uma baixa concentração de catalisadores e em 16-20% no caso de maior concentração de catalisador porque a taxa de reação aumentava com o aumento da concentração de catalisador.

Observaram-se diferenças menores entre as degradações térmicas em termos de rendimento e estrutura dos produtos em temperaturas mais elevadas (450-500 °C), do que em temperaturas mais baixas (400-420 °C).

(B) Formação dos compostos instáveis secundários

Os fragmentos moleculares instáveis (radicais e íons) formados na reação de iniciação, de reações de decomposição adicionais com macromoléculas não craqueadas de polímero ou radicais e íons, resultam, entre outros, compostos instáveis secundários de menor peso molecular. Na pirólise térmica, os diferentes radicais assim formados a partir da cisão aleatória são capazes de se estabilizarem quer pela captação de hidrogênio quer pela cisão, nas quais formam uma molécula estável.

A reação que seria favorecida para a estabilização depende da temperatura. A (200-300°C), onde não existe energia suficiente para a terminação dos radicais, a abstração é a via preferida para a estabilização radical que conduz a hidrocarbonetos maiores a estas baixas temperaturas. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, o aumento dos radicais H^+ diminui um pouco esta reacção. Portanto, a abstração provavelmente não é favorecida em alta temperatura.

Em altas temperaturas (300 °C), outras reações, tais como, intermolecular e intramolecular transferência de hidrogênio, cisão β , etc. tornam-se importantes. Na maior parte, ocorre a transferência de hidrogênio intermolecular a temperaturas mais elevadas, seguida da cisão β , o que justifica a formação de mais quantidades de hidrocarbonetos mais leves acima de 300 °C. Novamente, a transferência de 1,5-hidrogênio é importante na produção de produtos tais como dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros, etc. A 400-500 °C, a cisão α ou a despolimerização são responsáveis pela produção de moléculas menores (HUUJURI U et al., 2011).

Embora, a degradação térmica de PE tenha sido geralmente classificada como "cisão aleatória", a partir da análise dos produtos de degradação (SEEGER M et al., 1975, SEEGER M et al., 1977) nem todas as vias de degradação são de reações aleatórias. Por exemplo, Murata e colaboradores mediram os produtos da cisão de PE e PS em várias temperaturas e pressões e relataram que haviam dois caminhos de cisão do ponto de vista macroscópico. Uma é a cisão aleatória e outra é a cisão de cadeia final (MURATA K et al., 2002, MURATA K et al., 2004). Do ponto de vista microscópico, os radicais de extremidade da cadeia são ativos, o que causa uma reação de despolimerização e abstração de hidrogênio da cadeia principal. Outros pesquisadores relataram que a formação de compostos com anéis com seis carbonos era mais estável para o processo de transferência de radical (KIRAN et al., 1976).

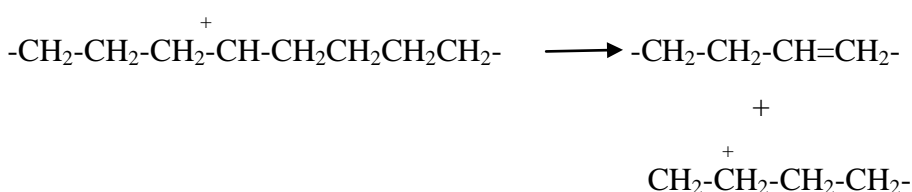
Ueno e colaboradores estudaram o padrão de degradação do PE em temperatura mais altas para quantificar as diferentes reações em diferentes temperaturas. Eles descobriram que a quantidade de produtos da cisão não depende do número de átomos de carbono a 590 °C, enquanto que a quantidade de compostos menores foi maior que a de compostos químicos maiores a 800 °C. Isto indica que o polietileno se decompõe apenas por decomposição primária a 590 °C e por decomposição secundária a 800 °C.

A distribuição característica observada em menor peso molecular poderia ser explicada pela cisão direta e cisão de transferência de radical em cinco etapas. Estes resultados mostraram que a cisão da cadeia aumentou juntamente com a temperatura. Em particular, a cisão direta e a transferência de radical de um passo aumentaram juntamente com a temperatura, o que indica que a cisão ocorre na extremidade da cadeia antes da transferência de radicais porque a taxa de cisão β se torna mais rápida à medida que a temperatura aumenta (UENO T et al., 2010).

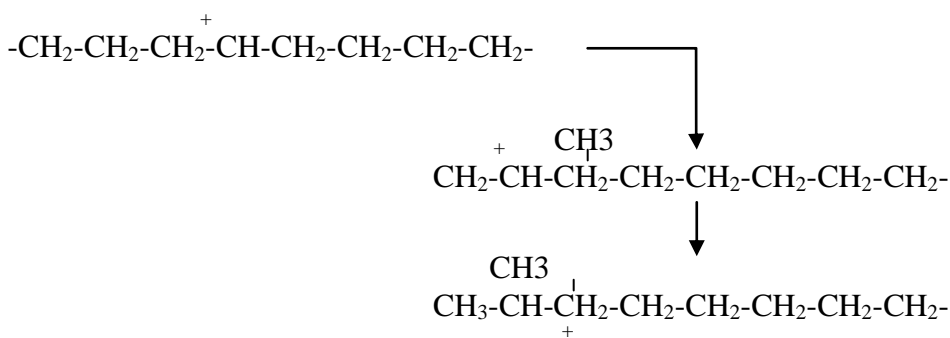
Adicionalmente, a uma temperatura mais elevada, a cadeia do polímero craqueou-se em proporções menores. Portanto os fragmentos instáveis primários reagem com alcanos. É importante notar que a probabilidade de formação de aromáticos pelas reações de Diels-Alder tornam-se maiores. Nestas reações podem ser os precursores do benzeno em temperatura mais altas. Nas olefinas verificam-se que a ligação dupla se move em direção à extremidade da armação no caso das estruturas não ramificadas e a de carbonos terciários de estruturas ramificadas. Ligações duplas terminais tornam-se internas no caso de craqueamento catalítico mas isto não é típico no craqueamento térmico. As diferentes reações que ocorrem no segundo passo são dadas a seguir (Figura 5).

Figura 5: Reações no processo de pirólise catalítica.

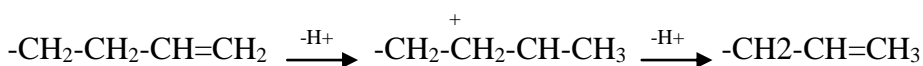
(*) Cisão β



(**) Isomerização da estrutura de carbono



Isomerização de ligação dupla

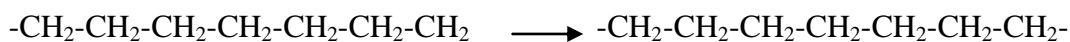


(***) Reações de transferência de hidrogênio

Reações de transferência de hidrogênio intermolecular

+₋

+



Geralmente a concentração de iso-parafinas e olefinas aumentou com porque o aumento na degradação adicional de hidrocarbonetos ramificados é maior do que o de hidrocarbonetos não ramificados com o aumento da temperatura. Um fenômeno semelhante pode ser observado no caso de catalisadores possuindo uma propriedade de hidrogenação fraca.

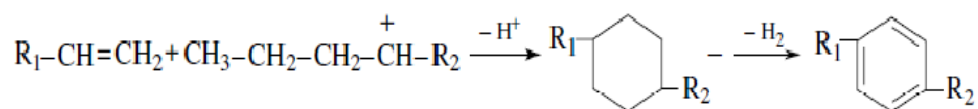
Acompanhado de uma acidez considerável, porque os intermediários de olefinas formadas são isomerizados em maior proporção nos sítios ácidos de catalisadores. Por outro lado, não só a probabilidade de isomerização mas a atividade do catalisador diminui com a diminuição da acidez dos catalisadores.

(C) Terminação com recombinação

Os fragmentos moleculares instáveis primários e secundários formados nas reações de craqueamento podem ser estabilizados de várias maneiras. A recombinação ou desproporção de fragmentos instáveis é uma maneira simples. Como resultado da recombinação, o peso molecular e a ramificação dos produtos podem ser significativamente aumentados. É importante notar que tanto a recombinação como a desproporção são reações de segunda ordem de acordo com a cinética de reação. A ciclização, aromatização ou policondensação são outras formas de terminação. Nestas reações formam-se basicamente alcenos cíclicos, alcenos, mono e polinucleares ou coque. As reações de terminação são principalmente controladas pelas propriedades dos polímeros e pela temperatura (Figura 6).

Figura 6: Reações de ciclização e aromatização.

(*) Ciclização e aromatização



2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, encontram-se descritos todos os procedimentos experimentais e material de consumo para que todos os resultados fossem alcançados. Em linhas gerais, a partir do estabelecimento do universo de estudo, foram realizados ensaios de caracterização química da borra oleosa e a da mistura (co-pirólise da borra oleosa com polietileno de baixa e alta densidade pós-consumo), variando-se a temperatura, a quantidade de resíduos plásticos e a quantidade de catalisador argila K-10.

2.1. Produtos Químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados durante as análises experimentais deste trabalho estão listadas a seguir:

- n-Hexano - procedência: Merck, grau de pureza: 99 % (min), usado como recebido;
- Nitrogênio - procedência: AGA S.A., grau de pureza: 99,9 %, usado como recebido.
- Hélio - procedência: 99,999% Grupo Linde (Fornecedor Tecgases)
- Argônio comercial – 99,9% - procedência: Grupo Linde (Fornecedor Tecgases)
- Oxigênio ultra puro – 99,999% – procedência: Grupo Linde (Fornecedor Tecgases)
- Hidrogênio ultra puro (gás de colisão) – 99,999% - procedência: Grupo Linde (Fornecedor Tecgases)
- Nitrogênio líquido – procedência: Grupo Linde (Fornecedor Tecgases)
- Lã de vidro - procedência: Proquimios; fibra média, pureza: 99,2%, usado como recebido.
- A argila K-10 – procedência: Sigma Aldrich Co.; usada como catalisador comercial, foi utilizada como recebido.
- KBr – procedência: Merk
- Metanol- procedência: Merk
- Clorofórmio Deuterado – procedência: Cambridge Isotope Laboratories Andover MA.
- Água Milli Q (recentemente recolhida).

- Ácido nítrico PA – procedência: Tedia.
- Peróxido de hidrogênio PA (H₂O₂) – procedência: Tedia

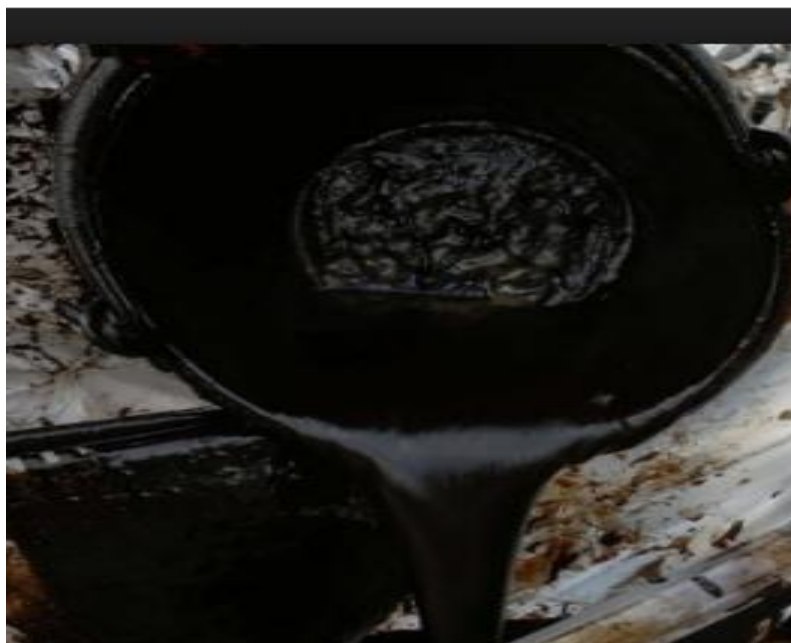
2.2- Equipamentos

- Aparelho de microondas: marca: Electrolux, 127V, 60Hz, 31L.
- Balança analítica de 3 casas decimais (Marca Marte Balanças e equipamentos).
- Capela de exaustão;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN), modelo: Agilent NMRS 500, 11, 74T;
- Forno de pirólise vertical de leito fixo;
- Análise Termogravimétrica (TG) – Análise realizada no Laboratório de Caracterização Instrumental da UERJ.
- Bomba calorimétrica – modelo IKA C-200.

2.3 Matérias-primas

A amostra de borra oleosa (Figura 5) foi doada pela Empresa Ambiental Alliance Ambiental, localizada no município de Duque de Caxias, Rio de Janeiro. A amostra foi caracterizada por: Espectrometria de absorção na região do infravermelho (FT-IR), Análise elementar CHNO/ S, Karl Fischer, Análise termogravimétrica (TGA), Cromatografia gasosa de alta resolução acoplada ao espectrômetro de massas (CGAR/EM), Ressonância magnética nuclear (¹H RMN), Espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

Figura 7: Borra oleosa *offshore*.



Fonte: O autor, 2016.

Amostras de polietileno de baixa e alta densidades, originárias de embalagens contaminadas de óleos da indústria do petróleo (informação do fabricante), foram doadas por uma empresa de petróleo. As embalagens de resíduos de polietileno foram cortadas manualmente em partículas na faixa de 1-2 mm, esses resíduos foram recebidos limpos. Os resíduos plásticos cortados foram analisados em equipamento TGA em atmosfera inerte de nitrogênio como na metodologia descrita para a borra oleosa.

A amostra de argila K-10 (Figura 6) usada neste estudo foi comprada da Sigma Aldrich co. Foi dada a continuidade pelo uso da argila K-10 pelo grupo de estudo usar esse mesmo material.

Figura 8: Argila montmorilonita, K-10.



Fonte: O autor, 2016.

2.4- Procedimento analítico

2.4.1- FT-IR

A análise por espectrometria de absorção na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais presentes na borra oleosa. O experimento foi realizado em um Espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier em equipamento *Number One Perkin-Elmer* com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 400 a 4000cm^{-1} usando pastilha de KBr como agente dispersante, no Laboratório de Caracterização Instrumental I da UERJ.

Antes das análises, as amostras foram previamente secas na estufa a 100°C por 2 horas, para diminuir a umidade e em seguida, homogeneizadas em um almofariz com o agente dispersante (KBr), numa concentração de aproximadamente 0,04% da amostra. O material

obtido foi prensado hidraulicamente a uma pressão de 4,5 ton por 3 minutos, formando uma pastilha fina e translúcida, que levada ao equipamento, a fim de obter os espectros.

2.4.2- TGA

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em equipamento Thermogravimetric Analyser (SDT 2960, Dupont, USA). A perda de massa e as taxas da perda de massa da amostra foi monitorada sob uma taxa de aquecimento $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ entre $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, com fluxo de gás nitrogênio de 100 ml min^{-1}

2.4.3- Karl Fischer

Titulador Potenciométrico automático com duas interfaces de medida com agitador e dosador automático – modelo Titrand 831 marca Metrohm;

A determinação do teor de água baseia-se na reação química de oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água. Nesta reação, emprega-se uma base para promover o deslocamento da reação e o reagente de Karl Fischer. O solvente de titulação utilizado foi uma mistura de metanol seco e clorofórmio seco na proporção molar 3:1. A reação de oxidação consome a água emulsionada presente na amostra, sendo finalizada após todo seu consumo. O teor de água é determinado através do volume de reagente de Karl Fischer gasto na titulação de uma quantidade conhecida de amostra. O ponto final da reação é observado através do aumento abrupto do potencial químico no meio reacional.

2.4.4- Analizador Elementar da borra oleosa – CHNS

A análise CHNS da borra oleosa foi realizada, em triplicata, no analisador CHNS (Elementar, Vario ELIII). Para a realização desta análise foi pesado aproximadamente 3 mg da amostra em uma cápsula de estanho e em seguida foi colocada no amostrador automático do equipamento.

2.4.5- ICP-MS

O ICP-MS usado foi da marca Bruker, modelo Aurora M80. Antes da análise foi realizada a abertura da amostra em microondas. A amostra de borra oleosa foi pesada diretamente na camisa utilizada no microondas, aproximadamente 0,100g da amostra. Em

seguida, adicionou-se 3 mL de ácido nítrico P.A. Foi adicionado também peróxido de hidrogênio P.A e em seguida o tubo foi fechado rapidamente. Em paralelo, foi preparado um branco, procedendo da mesma forma, apenas substituindo a massa da amostra pela massa de água Milli Q.

Foi acionado o microondas para digestão da amostra, durante um tempo de 10 minutos. Por ser uma reação altamente exotérmica, deve-se realizar a digestão interrompendo a reação a cada 2 minutos e aguardar o resfriamento total da amostra. Esse procedimento totaliza 10 minutos de digestão.

Ao término da digestão a amostra deverá apresentar características incolor e translúcida. Em seguida a amostra foi filtrada para um balão volumétrico de 100mL e rinsou-se o tubo com água Milli Q três vezes, assim como o papel de filtro empregado. Avolumou-se o balão com água Milli Q e homogenizou a mistura. Transferiu-se a amostra para um frasco limpo, seco e identificado. A amostra foi preservada em geladeira.

2.4.6- CG-MS

A borra oleosa e os óleos pirolíticos foram completamente solúveis em n-hexano (indicando ausência de frações de asfaltenos) e analisados por cromatógrafo à gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS) usando modelo Bruker Scion 456 CGAR-EM. As análises foram realizadas usando coluna BR-5ms, (30 m x 0.25mm x 0.25 µm) e seguindo a temperatura programada: temperatura inicial foi de 80°C até 270°C, a rampa de aquecimento foi de 4°C min⁻¹; aumentando para 300°C a 10°C min⁻¹ e mantido nesta temperatura por 25 minutos. O hélio foi o gás de arraste. O detector tinha uma faixa de massa de 40 a 400 amu e a identificação foi feita para encontrar o espectro da Base de dados do Nist em que combina com o espectro encontrado pelos picos cromatográficos das amostras. Os compostos do óleo pirolítico foram identificados pela comparação da base de dados do NIST pela comparação da base de dados dos espectros.

A distribuição de hidrocarbonetos do óleo pirolítico e borra oleosa foi determinado por um método semi-quantitativo baseado na área percentual de dois grupos de picos cromatográficos: (i) a fração leve contendo hidrocarbonetos de n-C₁₀ a nC₂₄, mostrando os picos com tempo de retenção na faixa de 0-54 min.; e (ii) a fração pesada, em que contém hidrocarbonetos com mais de 24 átomos de carbono. Correspondendo aos picos na faixa de 54 a 78 min.

2.4.7- RMN

A Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio é uma técnica que permite determinar os tipos de hidrogênios presentes em uma amostra. Foi utilizada para a determinação do percentual de compostos aromáticos, olefínicos e parafínicos nos líquidos pirolíticos.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) foram obtidos no aparelho Agilent VNMRS 500 MHz, 11,74 T. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm), tendo como referência interna o tetrametilsilano (0,00 ppm para o RMN ^1H). O solvente utilizado para solubilização das amostras foi o clorofórmio deuterado CDCl_3 (7,26 ppm para o RMN ^1H). Os parâmetros de aquisição para os espectros qualitativos foram: pulso de 30° , número de acumulação =128, intervalo entre os pulsos = 1 s e temperatura 25°C . Uma pequena quantidade de amostras de borra oleosa e líquidos pirolíticos foram dissolvidos cada uma separadamente dentro do tubo de RMN. Em cada tubo com amostra foi acrescentado 1ml de clorofórmio deuterado para solubilizar a amostra.

Para determinar o volume percentual dos tipos de hidrocarbonetos incluindo aromáticos, parafinas e olefinas, Meyers et al (1975) fez correções para as diferentes densidades dos diferente tipos de hidrocarbonetos (Eq. 1-3).

$$\text{Aromatics, vol. \%} = \frac{(A+C/3) 0,97 \times 10^2}{(A+C/3)0,97+(D-2B+E/2+F/3)1.02+3,33B} \quad (1)$$

$$\text{Parafinas, vol. \%} = \frac{D-2B+E/2+F/3)1.02 \times 10^2}{(A+C/3)0,97+(D-2B+E/2+F/3)1.02+3,33B} \quad (2)$$

$$\text{Olefinas, vol. \%} = \frac{3,33B \times 10^2}{(A+C/3)0,97+(D-2B+E/2+F/3)1.02+3,33B} \quad (3)$$

Onde os tipos de prótons estão representados para cada região química, conforme Tabela 6.

Tabela 6: Tipos de prótons do espectro ^1RMN .

A: H do anel aromático	6,6 a 8,0 ppm
B: H de olefínicos	4,5 a 6,0 ppm
C: α -alquil ligados a anéis aromáticos	2,0 a 3,0 ppm
D: alquil ligados a olefinas	1,5 a 2,0 ppm
E: CH_2 (parafinas)	1,0 a 1,5 ppm
F: CH_3 (parafinas)	0,6 a 1,0 ppm

Fonte: O autor, 2016.

2.4.8- Calor calorífico

Utilizando uma bomba calorimétrica IKA (modelo C-200) em modo dinâmico, a 25 °C e 15 bar de pressão de oxigênio, com precisão de 0,1%, foram conduzidas as medidas do poder calorífico de cada uma das amostras dos óleos pirolíticos.

2.4.9- Teste estatístico (Teste de Tukey)

O teste de Tukey permite testar qualquer contraste, sempre, entre duas médias de tratamentos, ou seja, não permite comparar grupos entre si. O teste baseia-se na Diferença Mínima Significativa (DMS) Δ . A estatística do teste é dada da seguinte forma:

$$\Delta = q \sqrt{\frac{\text{QMRes}}{r}}, \quad (1.0)$$

em que, q é a amplitude total, QMRes é o quadrado médio do resíduo, e r é o número de repetições. O valor de q depende do número de tratamentos e do número de graus de liberdade do resíduo. Também, em um teste de comparações de médias, deve-se determinar um nível de significância α para o teste. Normalmente, utiliza-se o nível de 5% ou 1% de significância.

2.5 Procedimentos experimentais

A borra oleosa bruta foi submetida a análise por Karl Fischer, para a determinação do teor de água na amostra. Foi identificado apenas 0.0463% de água.

Foi realizado o ensaio pela análise elementar CHNO/ S. O analisador elementar determina com excelente exatidão teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Considerando que o teor de oxigênio contido não pode ser determinado por esse método, o seu valor estimado, subtraindo pela soma dos outros constituintes de 100.00: % C-78.12, % H-11.62, % N- 0.64 e % O- 7.71.

Os procedimentos experimentais compreenderam: Executar os experimentos de pirólise e co-pirólise; identificar a produção de líquido pirolítico; identificar a fração de óleo diesel nas amostras de líquido pirolítico via análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa; caracterizar o líquido pirolítico via análise por ressonância magnética nuclear; identificar os efeitos das variáveis operacionais na produção da fração de óleo diesel e de líquido pirolítico.

Os estudos preliminares foram executados para determinar a faixa dos parâmetros para produção de líquido pirolítico. Foram examinadas as seguintes faixas das variáveis operacionais; temperatura de 450 °C a 500 °C, quantidade de borra oleosa de 2,00 g, quantidade de resíduos de PEBD e PEAD variando de 5% a 30%, argila K-10 variando de zero a 10%. Todas as composições das misturas de resíduos plásticos em diferentes proporções com borra oleosa, na presença ou não de argila K-10, nas temperaturas distintas, estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Condições usadas na pirólise térmica e catalítica da borra oleosa¹.

Experimentos	Tipo PE	PE (%p/p)	K-10 (%p/p)
1		0	0
2		0	5
3		0	10
4	PEBD	5	0
5	PEBD	10	0
6	PEBD	30	0
7	PEAD	5	0
8	PEAD	10	0
9	PEAD	30	0
10	PEBD	5	5
11	PEBD	10	5
12	PEBD	10	10
13	PEBD	30	5
14	PEBD	30	10
15	PEAD	5	5
16	PEAD	5	10
17	PEAD	10	10
18	PEAD	30	5
19	PEAD	30	10

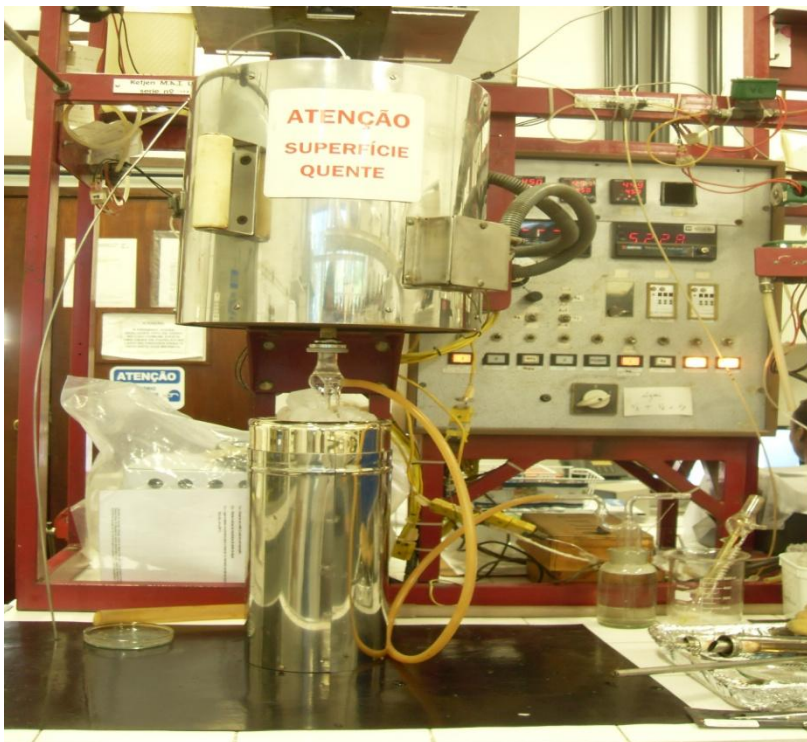
¹Cada experimento foi realizado à 450 e 500 °C. ² Cada experimento foi realizado em triplicatas. Foi realizado o teste de Tukey para o total de experimentos. Fonte: O autor, 2016.

Apesar destas variáveis serem consideradas como referência na realização dos ensaios para a definição das condições de operação, fatores como a granulometria e os procedimentos analíticos e a operação do equipamento de pirólise foram levados em consideração, pois podem influenciar os resultados.

2.6. Unidade de pirólise

O equipamento (Figura 9) consiste basicamente de um reator feito de um tubo de aço inoxidável (Figura 10), um forno elétrico vertical e um condensador de vidro. O reator é colocado no bloco de aquecimento do forno elétrico.

Figura 9: Unidade de Pirólise de leito fixo.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 10: Reatores de aço inox utilizados nos experimentos de pirólise.



Fonte: O autor, 2016.

A temperatura (450 ou 500 °C) é medida em três pontos no bloco de aquecimento (fundo, médio e topo) e é controlada por três microprocessadores. Durante a pirólise o líquido pirolítico é obtido ao mergulhar o condensador de vidro num banho de gelo. Depois de 15 minutos, o reator é removido do forno e mantido à temperatura ambiente. O tempo de pirólise foi seguido pelo tempo utilizado pela Petrobras para o craqueamento do petróleo em um reator do tipo Leito Fixo (CARNEIRO et al., 2010).

Os produtos líquidos condensáveis foram coletados através do condensador e pesados em balança analítica. O resíduo sólido deixado no interior do reator foi calculado, excluindo a argila K-10 e a lã de vidro (que não são amostras). Os produtos da reação foram calculados por análise gravimétrica, enquanto a produção de gás foi determinada por diferença.

Nos experimentos realizados com a argila K-10, esta foi ativada por aquecimento a 300°C por 2 horas. Após esse tempo ela foi retirada da mufla e colocada em dessecador até a temperatura ambiente.

Os dados experimentais apresentados neste trabalho correspondem ao valor médio de experiências executadas três vezes.

O líquido pirolítico solúvel em n-hexano (indicando a ausência de frações de asfalteno) foi retirado do condensador por esse mesmo solvente em que é solúvel e transferido

para um vial em uma concentração de aproximadamente 5% (0,1g do óleo pirolítico para 1 ml de solvente). Foi colocado o vial na balança, zerando o equipamento, para pesar aproximadamente 0,1g do óleo pirolítico. Após esse procedimento, foi acrescentando aos poucos a quantidade de 1ml de hexano, até homogeneizar o óleo pirolítico com o solvente.

Foram analisados por cromatografia a gasosa de alta resolução/ espectrometria de massas (CGAR/EM) e RMN. Os compostos foram identificados utilizando biblioteca de massas NIST. O poder calorífico das amostras foi determinado por combustão numa bomba calorimétrica C-200 IKA.

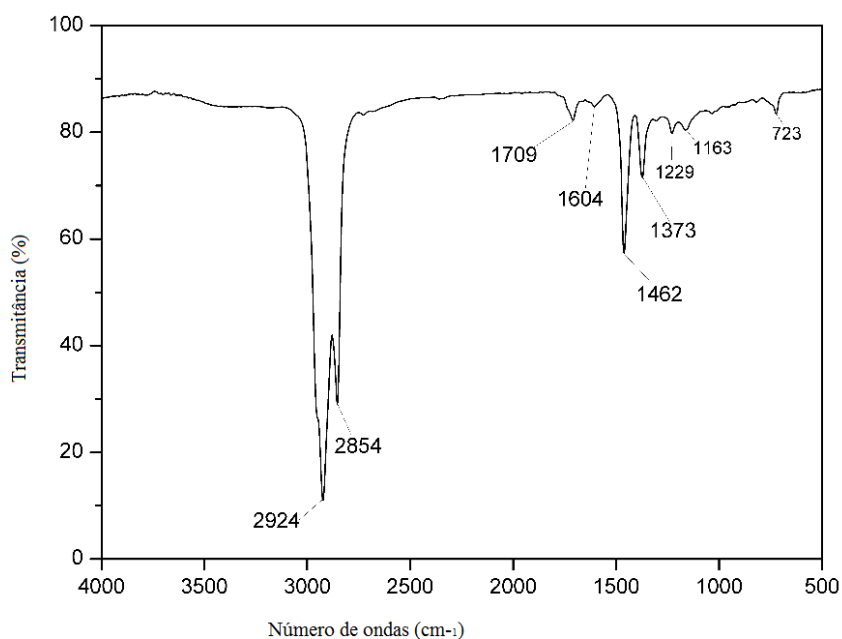
3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 Caracterização das matérias primas

3.1.1 Caracterização do Borra oleosa

A borra oleosa foi submetida à análise por FT-IR, visando determinar principalmente a composição química dessa amostra através da caracterização dos grupos funcionais presentes no borra oleosa (Figura 11).

Figura 11: Espectro do FT-IR da amostra da borra oleosa.



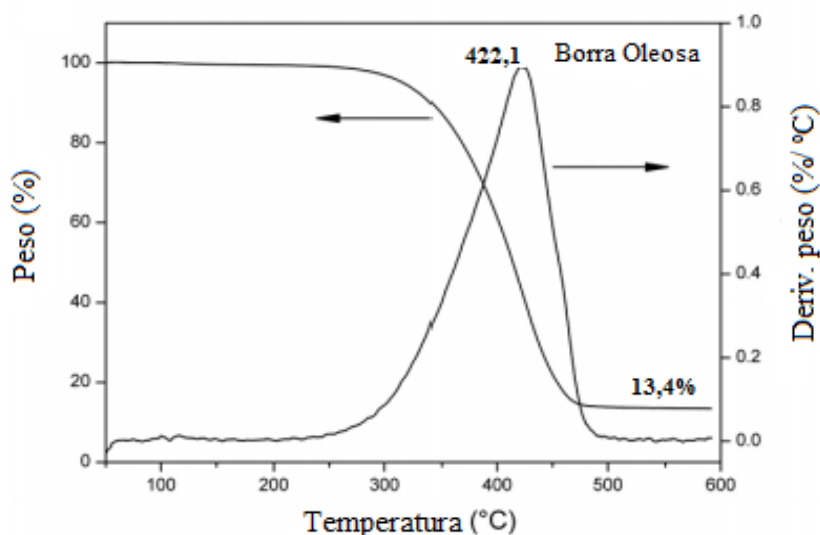
Fonte: O autor, 2016.

O espectro de infravermelho da borra oleosa apresenta uma região bem intensa em torno de 2924 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} , característico de compostos parafínicos, olefínicos. Compostos de menores intensidades também foram encontrados, como compostos aromáticos (SILVERSTEIN, 1994). A banda 1373 cm^{-1} corresponde à deformação angular simétrica do grupo metila. A banda na região de 1709 cm^{-1} é característica de deformação axial de grupo carbonila α, β insaturada, enquanto a banda em 1604 cm^{-1} de estiramento de grupo C=C. A

banda 723 cm^{-1} refere-se à deformação angular no plano assimétrico do grupo metileno. Em 1462 e 1373 cm^{-1} , aproximadamente, observa-se a banda de deformação axial dos grupos C–H alifáticos mais intensos. Esses resultados são confirmados nos estudos de MA et al., (2014), que analisaram o óleo pesado extraído em solvente e apresentaram o mesmo perfil do espectro FT-IR com presença de bandas intensas parafínicas e olefínicas.

O experimento de TGA da borra oleosa (Figura 12) foi realizado em balança termogravimétrica SDT 2960, utilizando cápsula de platina, sob as seguintes condições: aquecimento de temperatura ambiente até 1000 °C em atmosfera controlada de nitrogênio, fluxo de gás de 100 mL/min . e taxa de aquecimento de 20 °C/min .

Figura12: TG da Borra Oleosa



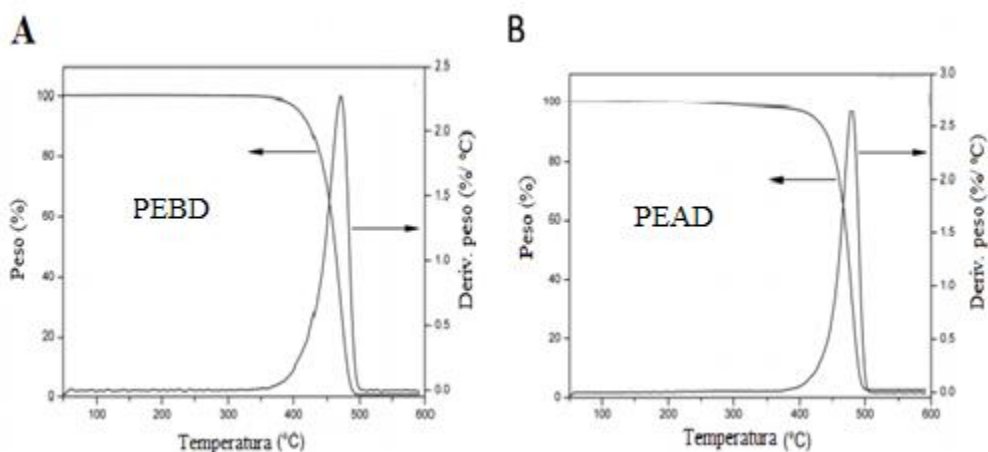
Fonte: O autor, 2016.

A curva de TG da amostra apresenta estabilidade térmica até aproximadamente em 250 °C . A partir desta temperatura, o início da degradação térmica com o primeiro estágio ocorre em torno de 420 °C . A perda de massa foi lenta até aproximadamente 400 °C e apresentou máximo de DTG posicionado em $422,1\text{ °C}$. O resíduo gerado foi de $13,4\%$ no final da corrida. Durante o aquecimento a amostra não apresentou perda de água intrínseca em sua estrutura, já que não houve nenhuma variação no gráfico durante o aquecimento até 250 °C . Essa análise foi importante para identificar a melhor temperatura de pirólise da borra oleosa para a geração mínima de resíduo durante o processo.

3.1.2. Resíduos de polietileno

Os dois resíduos de polietileno, um classificado como PEBD e outro como PEAD fornecido pelo fabricante, foram submetidos a análise termogravimétrica numa atmosfera inerte de nitrogênio conforme Figura 13. A curva de TG das amostras dos dois resíduos de polietileno apresentaram um típico comportamento observado para o PEBD e PEAD com um aparente único processo de decomposição. Para o PEAD, um único pico na curva de DTG, mostrando que o polímero inicia a degradação a 450 °C, apresenta um máximo na curva DTG em 479 °C e um resíduo a 600 °C de 3,9%, para PEAD.

Figura 13: TG das amostras de (A) PEBD e (B) PEAD.



Fonte: O autor, 2016.

A curva do resíduo de PEBD (Fig. 13a), apresentou um processo aparente de decomposição entre 400 e 525 °C, com um máximo de degradação em torno de 471,3 °C e o resíduo final à 600 °C foi de 0,7%.

O valor experimental do TG encontrado para o PEBD, confere com o que BUEKENS (1998) apresenta em seu estudo, no qual observou que na pirólise térmica de plásticos, a temperatura de operação varia de 400 a 600°C, dependendo do tipo de procedimento de análise.

Na Figura 13b, a decomposição do resíduo de PEAD ocorreu um aumento da temperatura ligeiramente maior que o resíduo de PEBD. Um ponto máximo no gráfico da derivada (DTG) foi observado à 480 °C e o resíduo à 600°C foi de 2,7%.

O PEAD não possui ramificações, a densidade do plástico fundido é maior que o PEBD, cujos emaranhados ramificados formam um novelo menos denso. Portanto, o material mais denso tende a formar maior teor de resíduos carbonáceos (char), dificultando a saída dos gases de decomposição (MARQUES et al., 2011).

Analisando os gráficos das Figuras 13a e 13b, observa-se que a borra oleosa se decompõe primeiro à 422 °C, em relação aos dois tipos de resíduos de polietileno. A menor temperatura de decomposição e a menor quantidade de resíduos podem permitir que a borra oleosa contribua na mistura durante o experimento de co-pirólise para melhorar a sua degradação.

3.1.3 Argila K-10

A argila K-10 é uma argila comercial ácida do fabricante Sigma-Aldrich. Na tabela 8, está descrito a caracterização química e textural da argila K-10 reportada por VILLEGAS (2005).

Tabela 8: Análises químicas e texturais da argila K-10.

Parâmetros físico-químicos da K-10	
Razão Si/Al	4,1
Superfície BET, área m ² /g*	254
Area superficial externa, m ² /g	238
Volume microporoso, cm ³ /g	0,005
Diâmetro médio do poro, A	55

*BET: Método Brunnauer-Emmet-Teller.

Fonte: O autor, 2016.

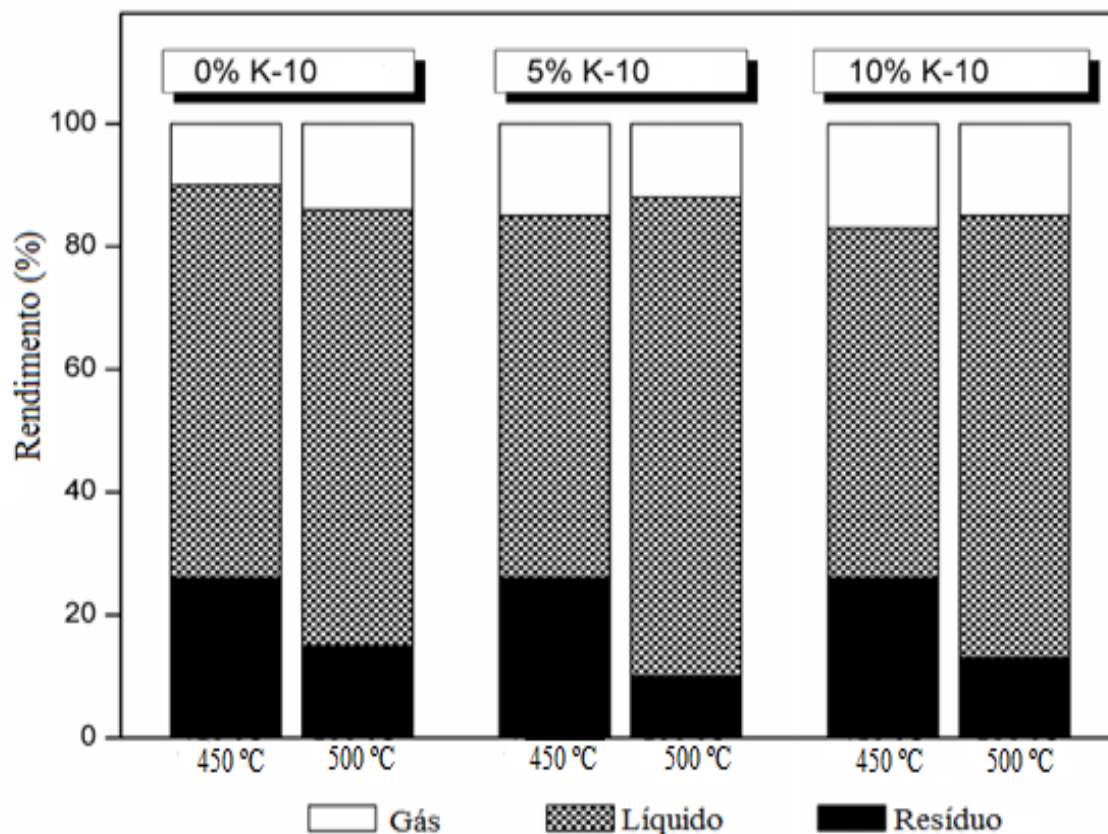
A argila K-10 contém alumina e sílica em quantidades consideráveis. Óxidos como: ferro, magnésio, cálcio, potássio e titânio estão presentes em pequenas quantidades (7%). A elevada quantidade de Si aumenta a estabilidade térmica de sua estrutura e a resistência a ácidos, propriedades fundamentais para aplicações catalíticas (MORENO, 2002; PETKOWICZ, 2009).

A argila K-10 apresenta elevada área superficial externa, semelhante à área superficial BET, indicando que não se trata de um catalisador microporoso e sim mesoporoso, confirmado pelo baixo volume de microporo ($0,005 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

3.2. Pirólise da borra oleosa offshore

Na primeira parte deste estudo após a pirólise, foram realizados os cálculos de balanço de massa de cada experimento. Foi avaliado o efeito da temperatura e da adição da argila K-10 no rendimento das frações geradas (gás, líquido pirolítico e resíduo da pirólise da borra oleosa) representado na Figura 14.

Figura 14: Efeito da temperatura e adição de argila K-10 na rendimento das frações geradas (gás, líquido, resíduo).



Fonte: O autor, 2016.

Aumentando a temperatura de 450 para 500 °C, o rendimento do óleo pirolítico e de gases foi elevado em 15% na pirólise térmica, enquanto que o rendimento dos resíduos diminuíram em 50% em todas as condições, tanto térmica como catalítica.

Pode-se observar que, o decréscimo dos resíduos nesses experimentos, foi em decorrência da alta geração de produtos mais voláteis como (óleo pirolítico e gases) ligado diretamente ao aumento da temperatura. Em outros estudos, pesquisadores (MA ET AL, 2014) também confirmaram que a temperatura é uma das principais variáveis que aumentam a degradação de um resíduo com uma alta carga orgânica. A fração do resíduo sólido (15%) da pirólise térmica à 500 °C foi similar ao resíduo final da análise de TG da borra oleosa, indicando que as condições operacionais do craqueamento térmico pode levar à degradação da borra oleosa. Em relação as duas pirólises catalíticas K-10 (5% ou 10%), o aumento do catalisador não influenciou no aumento da geração de gases e líquido pirolítico, observados na Figura 12. Na fração de resíduos, houve aumento quando aumentou-se de 5% para 10% de

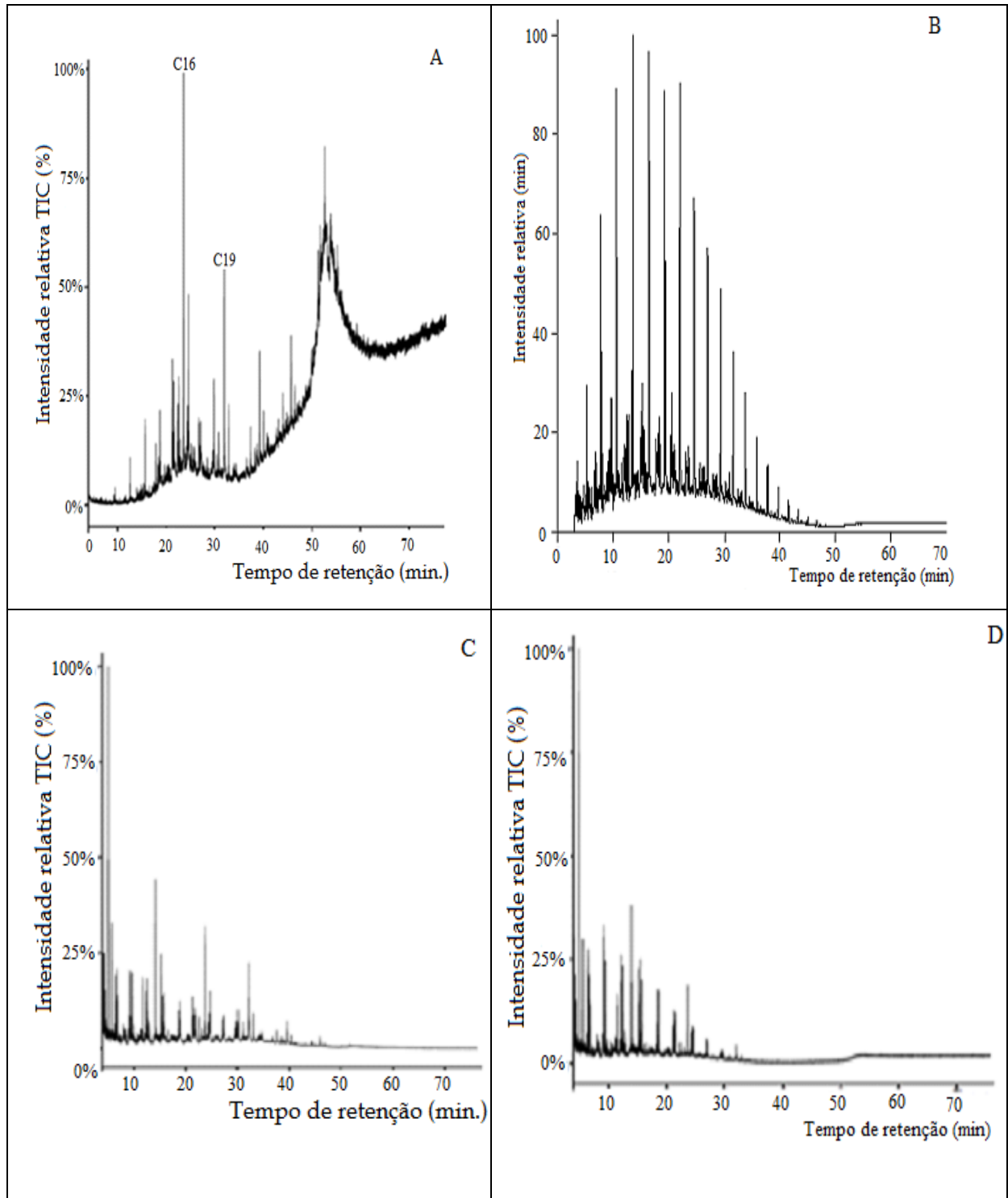
catalisador, indicando que o aumento da carga de catalisador dentro do reator aumentou a quantidade de resíduo. Levando em consideração também o custo do catalisador e diante dos resultados apresentados, 5% é a quantidade ideal nesse experimento para a pirólise catalítica.

Observa-se também que a fração gasosa da pirólise da borra oleosa à 450 °C foi elevada em 50% quando foi adicionado argila K-10 (5 ou 10%). Fica evidente que a adição do catalisador não apresenta um efeito sobre o rendimento dos resíduos nesta temperatura. Como um catalisador ácido, a argila favorece o craqueamento da borra oleosa em compostos de pesos moleculares menores, tais como hidrocarbonetos C₁ ao C₅ (MA et al., 2014).

Notavelmente, a pirólise da borra oleosa à 500 °C, usando 10% de K-10 mostrou um rendimento de 78% do óleo e um baixo teor de resíduos (10%). Em uma temperatura de 500 °C, a adição da argila K-10 praticamente não influencia na produção de óleo comparado com a pirólise térmica na mesma temperatura, a quantidade de resíduos são bem semelhantes. Mas em relação a geração de gases, quando há o aumento da temperatura e acréscimo de 5 ou 10% de argila, há um pouco de influência na obtenção de gases do processo de pirólise.

Foram caracterizados por CG/EM, todas as frações líquidas recolhidas dos experimentos da pirólise sendo apresentados na Figura 15 os cromatogramas de quatro experimentos representados pela borra bruta, o padrão óleo diesel, óleo da pirólise térmica e óleo da pirólise catalítica. Os cromatogramas encontram-se no anexo dessa Tese.

Figura 15: Cromatograma de corrente de íons totais CG/EM: (a) Borra oleosa, (b) padrão óleo diesel, (c) óleo de pirólise da borra oleosa 500 °C, (d) óleo de pirólise catalítica da borra oleosa (500°C, 10% K-10).



Fonte: O autor, 2016.

As análises por CG-EM mostraram que a composição da borra oleosa (Figura 15A) é mais complexa do que o óleo da pirólise térmica (Figura 15C) e catalítica (15D). Os seguintes compostos foram detectados na borra oleosa através da utilização da biblioteca do NIST: 1-deceno, 1 –metil-ciclo-undeceno, ciclo-dodecano, 1-trideceno, 1-tetradeceno, tetradecano, 1-heptadeceno, heptadecano, 1- nonadeceno, nonadecano, eicosano, 1-heneicoseno, docosano, pentacosano e heptacosano.

O óleo pirolítico contém quantidades significativas de n-alcenos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos ramificados. Foi comparado o seu cromatograma com a do padrão óleo diesel (Figura 15B). A fração pesada determinada por CG-EM foi de 64% (Figura 15C). Foi provado que a pirólise térmica e catalítica reduz significativamente a fração pesada da borra oleosa e produz óleo com frações leves acima de 95%.

O óleo da pirólise térmica à 450 °C, contém predominantemente hidrocarbonetos parafínicos (90% v/v, determinado por RMN) e baixa quantidade de olefinas (8% v/v, determinado por RMN). Por outro lado, o óleo pirolítico da pirólise catalítica (450 ou 500°C) e da pirólise térmica (500 °C) produziu um óleo com alta quantidades de hidrocarbonetos (80% v/v) e baixa quantidades de aromáticos (10% v/v).

Os compostos de peso moleculares elevados, tais como ceras e hidrocarbonetos pesados são gerados pela pirólise da borra oleosa através de mecanismos de cisão de cadeias aleatória. Enquanto que compostos de baixo peso molecular tais como gases e hidrocarbonetos leves, são formados por cisão da cadeia terminal do óleo. Estes produtos do craqueamento primário podem ser removidos do meio reacional ou submetidos a reações secundárias (como oligomerização, ciclização e aromatização) (HUANG et al., 2010).

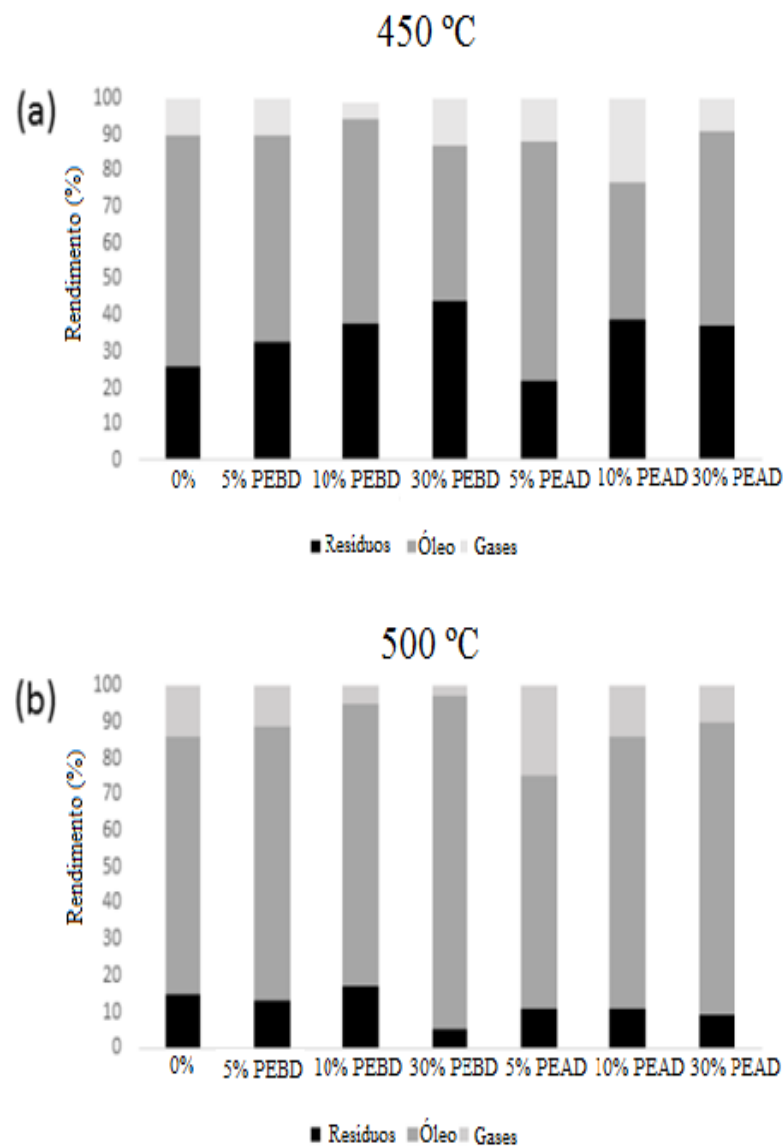
O objetivo da argila K-10 é promover o aumento do craqueamento dos hidrocarbonetos leves e pesados presentes na borra oleosa, de modo a obter um óleo pirolítico com alto teor de fração diesel. Considerando que a adição de argila K-10 não aumentou a fração diesel do óleo pirolítico (Figura 15D), foram realizadas nas amostras deste estudo, co-pirólises com resíduos plásticos para aumentar a fração diesel.

3.3- Co-pirólises da borra oleosa e resíduos de polietileno

Foram estudados o efeito da adição dos resíduos plásticos (PEBD e PEAD), no rendimento dos produtos (resíduos, óleos e gases) na co-pirólise térmica da borra oleosa

conforme apresentado na Figura 16. Todos os experimentos foram realizados à 450 °C e 500 °C, utilizando quantidades de 5, 10 ou 30% de resíduos de polietileno.

Figura 16: Efeito da adição de (a) PEBD, 450°C (b) PEAD, 500°C nas frações: Resíduos, óleo pirolítico e gases da co-pirólise. Desvio padrão foi calculado pelo teste de Tukey para todos os experimentos.



Fonte: O autor, 2016.

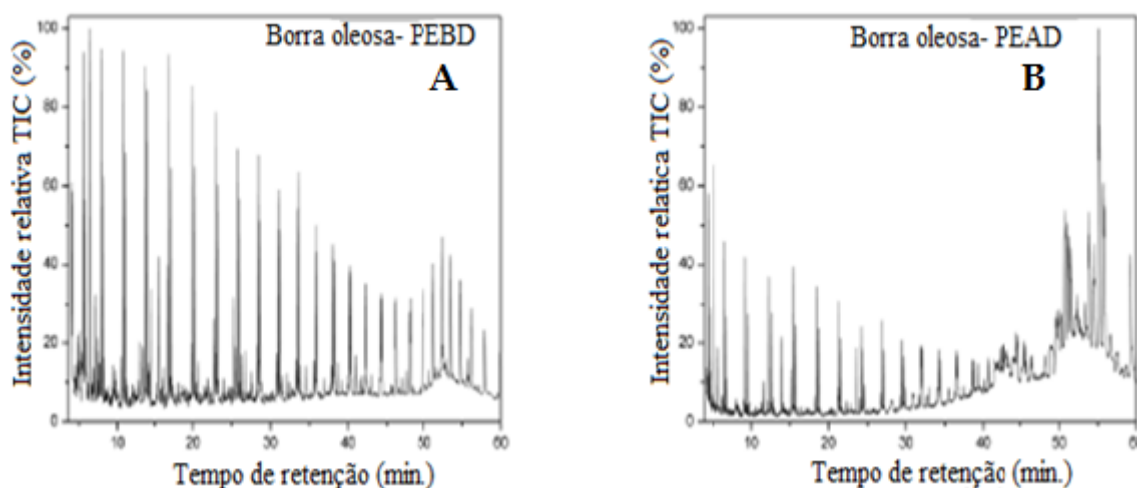
Foram realizados primeiramente a co-pirólise com PEBD (borra oleosa com o resíduo plástico). Os experimentos realizados à 450 °C revelaram que o rendimento do óleo pirolítico diminuiu em 25% quando a quantidade de PEBD foi elevada de 5 para 30%. Deve-se considerar que os experimentos foram realizados a uma temperatura inferior à temperatura máxima de degradação do PEBD. A produção de óleo pirolítico foi reduzida pelos resíduos de plásticos não degradados e pela recombinação dos radicais livres no meio reacional.

Para o experimento da co-pirólise com PEAD (borra oleosa com o resíduo plástico), foi observado uma tendência semelhante quando a quantidade de óleo pirolítico diminuiu de 66 para 54%, quando se aumentou a adição de PEAD de 5 para 30%. No entanto, o rendimento do óleo pirolítico da co-pirólise borra oleosa/ PEAD foi superior ao da co-pirólise da borra oleosa/ PEBD. Este não foi um resultado esperado, já que a temperatura de degradação da massa de resíduos de PEAD é superior a massa do resíduo de PEBD. Nessa temperatura de pirólise, o efeito sinérgico pode ocorrer devido a solvência da borra oleosa provocada pela separação das cadeias, em que favorece o craqueamento das moléculas de alto peso molecular. A estrutura do PEAD com poucas ramificações ou nenhuma (para os lineares), favorece esse efeito sinérgico na mistura (SOLAK et al., 2014).

A pirólise da borra oleosa na presença de resíduos de PE à 500 °C, gera uma quantidade de óleo pirolítico maior que a borra oleosa pura. Os maiores rendimentos de óleo pirolítico foram obtidos quando 30% (p/p) de resíduo de PE foram adicionados à borra oleosa: 92% de óleo para a co-pirólise de borra oleosa com 30% PEBD e 81% de óleo pirolítico de borra oleosa com 30% PEAD. Além disso, a quantidade de resíduos dos experimentos de co-pirólise à 500 °C foram menores que a conduzida à 450 °C, confirmando que a temperatura é um parâmetro determinante para a degradação de resíduos. Uma parte dos resíduos não degradados dos experimentos à 450 °C foram resíduos de PE e ceras formadas. Todos os cromatogramas referentes a co-pirólise com resíduos plásticos, estão no anexo desta Tese, exceto os ilustrados da Figura 16.

Embora os rendimentos do óleo pirolítico da co-pirólise com 30% de PEBD e PEAD à 500 °C, fossem semelhantes, a análise por CG-EM mostrou que os óleos são quimicamente diferentes (Figura 17).

Figura17: Cromatogramas de corrente de íons totais do óleo pirolítico da co-pirólise da borra oleosa e resíduos de PE (30%) à 500 °C: (A) PEBD; (B) PEAD.



Fonte: O autor, 2016.

Comparando a intensidade dos picos dos cromatogramas das Figuras 15 (a e b), observa-se que na co-pirólise com PEBD houve mais reações de craqueamento, porque o aumento da temperatura provoca a quebra das ligações covalentes dos compostos químicos, dando origem à formação de moléculas de menores pesos moleculares (AL SALEM et al., 2017). Na região das frações pesadas, acima de 50 minutos das Figuras 15 (a e b), os compostos da co-pirólise da borra oleosa com PEBD apresentaram um perfil cromatográfico mais definido, resultando em compostos mais separados, ao contrário da região dos compostos pesados da co-pirólise da borra oleosa com PEAD (Fig. 15b) onde não há definição na separação dos compostos. Este resíduo plástico apresenta em sua estrutura ramificações que favorecem a sua quebra devido à formação de radicais livres no processo de decomposição térmica (AL SALEM et al., 2017).

Segundo LUCAS (2001), o mecanismo de degradação de materiais poliméricos que se despolimerizam ocorre por meio de clivagem aleatória de cadeia, seguida por outras clivagens ao acaso, que levam a uma produção de monômeros de baixa e a um rápido decréscimo na massa molar. O processo de degradação do PEBD produz uma grande quantidade de mono-

olefinas, das quais as mais abundantes costumam ser o propeno e o 1-hexeno. O mecanismo principal de degradação é a cisão homolítica da cadeia e as reações de transferência de carbonos terciários. A cisão inicial envolve a quebra das ligações C-C nos pontos de ramificação (LUCAS, 2001).

Observa-se a intensidade dos picos no cromatograma da co-pirólise da borra oleosa com PEAD é menor (Figura 15b), podendo está diretamente ligada a estrutura linear do PE. A decomposição térmica do PEAD procede inicialmente por mecanismo de cisão aleatória, sendo as cisões ocorridas geralmente nas extremidades da estrutura do PE, devido sua baixa quantidade de ramificações. A geração de gases é devido às reações secundárias do processo de craqueamento. O óleo pirolítico da co-pirólise da borra oleosa com PEBD é predominantemente constituída de hidrocarbonetos leves. Contudo, quando a quantidade de PEBD aumenta, a fração pesada também aumenta devido a acumulação de hidrocarbonetos pesados da co-pirólise. Por outro lado, o óleo da co-pirólise da borra oleosa com 30% de PEAD foi predominantemente constituído de hidrocarbonetos pesados (64%). Na Tabela 9 estão ilustrados o balanço de massas das co-pirólises da borra oleosa com resíduos plásticos.

Tabela 9: Balanço de massas da co-pirólise de borra oleosa com resíduos de PE.

Temperatura	Polímero (%)	Óleo	Resíduos	Gases	Óleo leve	Óleo pesado
450	PEBD (5)	57	33	10	100	0
500	PEBD (5)	76	13	11	100	0
450	PEBD (10)	53	41	5	100	0
500	PEBD (10)	78	17	5	100	0
450	PEBD (30)	43	44	13	100	0
500	PEBD (30)	82	5	3	100	0
450	PEAD (5)	66	22	12	99	1
500	PEAD (5)	64	11	25	96	4
450	PEAD (10)	38	39	23	100	0
500	PEAD (10)	75	11	14	100	0
450	PEAD (30)	54	37	9	100	0
500	PEAD (30)	81	9	10	35	65
450	PEBD (5) PEAD (5)	52	35	13	100	0
500	PEBD (5) PEAD (5)	66	14	20	100	0

Fonte: O autor, 2016.

As pirólises realizadas com 5% de (PEBD e PEAD) nas duas temperaturas desse estudo, apresentaram em seus balanço de massas resultados similares às pirólises da borra oleosa com um único tipo de resíduo plástico (PEBD ou PEAD), este resultado foi expressivo pois há a degradação de dois tipos de resíduos plásticos com a borra oleosa no tratamento térmico.

3.4- Co-pirólises catalítica da borra oleosa.

Considerando que a argila K-10 é um material mesoporoso com menor acidez que as zeólitas, este catalisador pode conduzir a rendimentos elevados de óleo pirolítico contendo predominantemente hidrocarbonetos alifáticos. Isso pode ser explicado pela baixa ocorrência de transferência de hidrogênio de reações secundárias (CHENG ET AL., 2006).

O balanço de massas das co-pirólises catalíticas nas duas temperaturas (450 e 500 °C) realizadas neste estudo encontram-se descritas na Tabela 10.

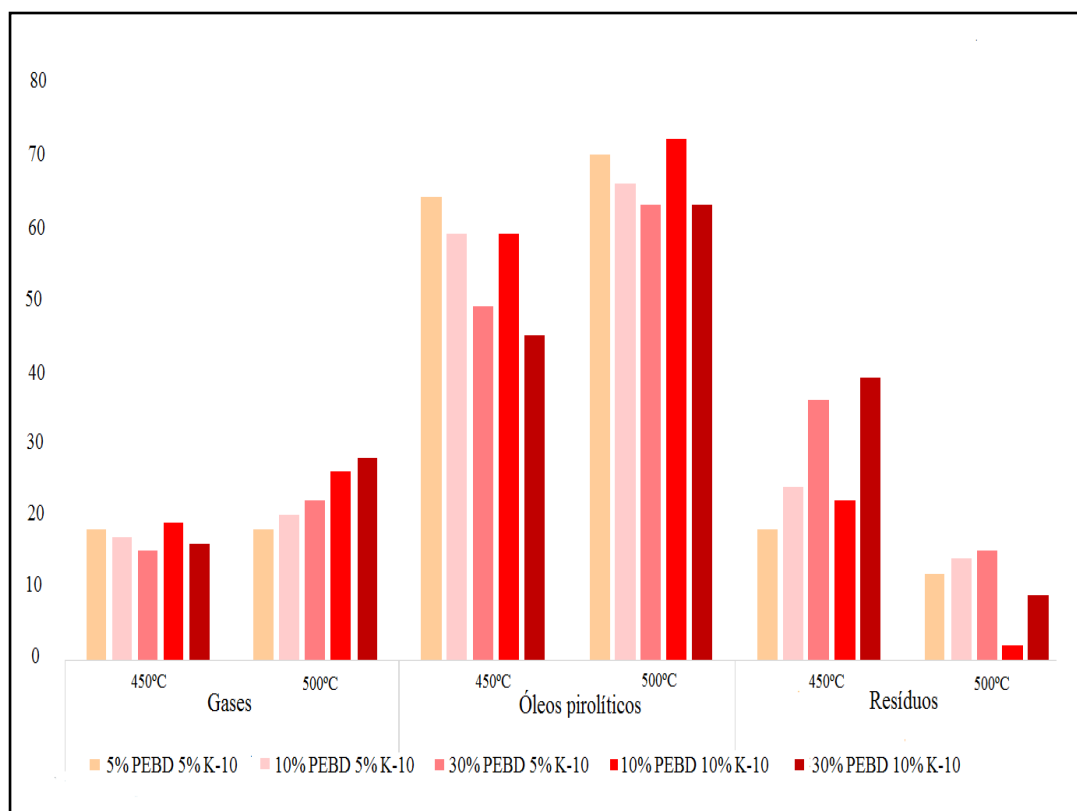
Tabela 10: Balanço de massas da co-pirolise catalítica da borra oleosa com resíduos plásticos.

T (°C)			Óleo	Resíduos	Gases	Óleo leve	Óleo pesado
450	PEBD (5)	K-10 (5)	64	18	18	100	-
500	PEBD (5)	K-10 (5)	70	12	18	100	-
450	PEBD (10)	K-10 (5)	59	24	17	100	-
500	PEBD (10)	K-10 (5)	66	14	20	100	-
450	PEBD (10)	K-10 (10)	59	22	19	100	-
500	PEBD (10)	K-10 (10)	72	26	2	100	-
450	PEBD (30)	K-10 (5)	49	36	15	97	3
500	PEBD (30)	K-10 (5)	63	15	22	98	2
450	PEBD (30)	K-10 (10)	45	39	16	99	1
500	PEBD (30)	K-10 (10)	63	9	28	100	-
450	PEAD (5)	K-10 (5)	63	20	17	100	0
500	PEAD (5)	K-10 (5)	71	12	17	100	0
450	PEAD (5)	K-10 (10)	46	32	22	100	0
500	PEAD (5)	K-10 (10)	68	9	23	100	0
450	PEAD (10)	K-10 (10)	50	34	16	100	0
500	PEAD (10)	K-10 (10)	68	17	15	100	0
450	PEAD (30)	K-10 (5)	41	41	18	95	5
500	PEAD (30)	K-10 (5)	69	14	17	90	10
450	PEAD (30)	K-10 (10)	41	45	14	97	3
500	PEAD (30)	K-10 (10)	69	11	20	98	2

Fonte: O autor, 2016.

Foi avaliada a influência da argila K-10 sobre a produção de gases, óleo pirolíticos e resíduos nas co-pirólises catalíticas com os resíduos: PEBD e PEAD (Figuras 18 e 19).

Figura 18: Pirólise catalítica da borra oleosa com polietileno de baixa densidade.



Fonte: O autor, 2016.

Em relação aos gases gerados na co-pirólise catalítica com PEBD da Figura 18, a medida que se aumenta a temperatura de 450 para 500°C, há uma elevação na quantidade de gases gerados. O aumento desse parâmetro foi confirmado por SALEM ET AL., (2017) que afirmaram que a temperatura é o principal parâmetro na degradação de materiais poliméricos comuns.

Quando há o aumento consecutivo de 5, 10 e 30% de PEBD mantendo 5% de K-10 na temperatura de 450°C, a quantidade de gases diminuiu, a quantidade de líquidos pirolíticos diminuíram e a quantidade de resíduos aumentaram. Esses resultados à 450°C conferem com o resultado da temperatura do TGA do polietileno de baixa densidade que apresenta uma temperatura de degradação próxima a temperatura do experimento, não sendo o resíduo

degradado totalmente conforme os resultados obtidos. Nesse caso, a quantidade de 5% de K-10 não influenciou nos resultados nessa concentração de polietileno de baixa densidade.

Na concentração de 10 e 30% de PEBD aumentando a quantidade de argila para 10% à 450°C, a quantidade de gases em relação a concentração anterior (30% PEBD, 5% K-10) aumentou. O catalisador favoreceu maior degradação do resíduo gerando mais gases no experimento de 10% PEBD com 10% K-10. Observa-se na Figura 18, que ao aumentar a concentração de PEBD para 30% com a mesma quantidade de argila, a degradação diminuiu, porque a carga de resíduo plástico aumentou no sistema não sendo totalmente degradado, conseqüentemente há uma queda na geração de gases.

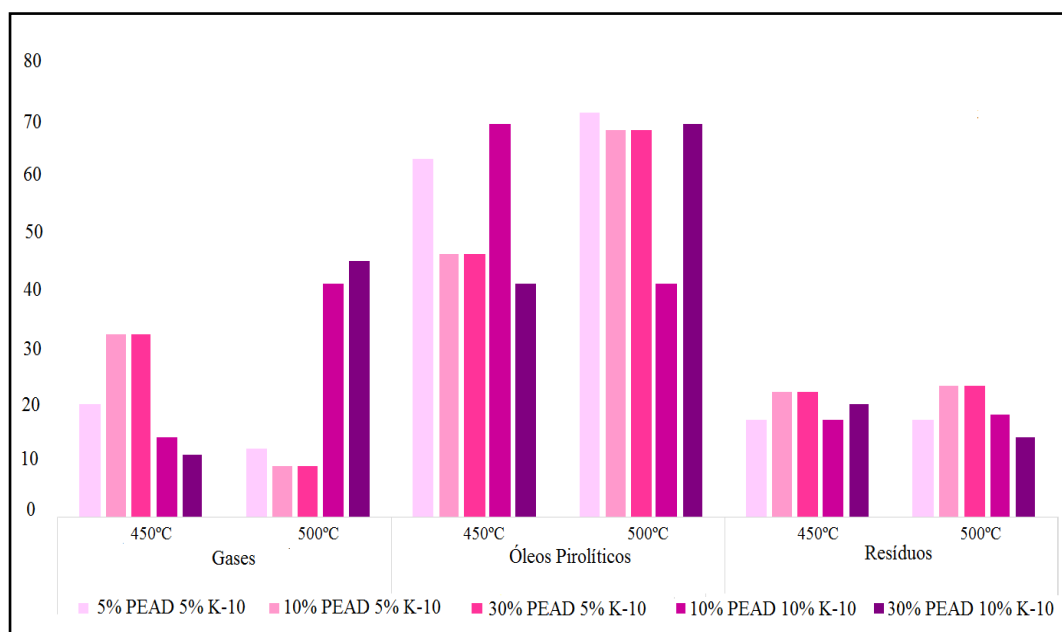
Na temperatura de 500°C, as frações geradas (gases, líquidos pirolíticos) foram maiores que as frações geradas à 450°C e os resíduos gerados foram reduzidos devido uma maior degradação da borra oleosa com o plástico na co-pirólise catalítica.

Quando há o aumento consecutivo de 5, 10 e 30% de PEBD mantendo 5% de K-10 à 500°C, observa-se que há uma diminuição na quantidade de líquido pirolítico gerada e aumento na quantidade de gases, inferindo que a argila contribui para a quebra das macromoléculas dos resíduos em conjunto com a temperatura mais elevada, a estrutura ramificada do polietileno, favorece maior quebra quando submetidos a temperaturas elevadas e catalisador.

Em seguida, na concentração de 10% PEBD com 10% K-10 a quantidade de líquido pirolítico aumentou, a quantidade de gases também aumentou e a quantidade de resíduos diminuiu consideravelmente. Ao aumentar a concentração da mistura da co-pirólise para 30% PEBD com 10% de K-10, há uma ligeira queda na quantidade de líquido pirolítico, aumento na quantidade de gases, devido as reações secundárias no meio reacional e uma elevação na quantidade de resíduos.

A temperatura de 500°C é um parâmetro importante na degradação dos resíduos nesse estudo mas a argila K-10 contribui também na degradação do resíduo na temperatura de 450°C como observado na Figura 16. A melhor concentração da co-pirólise da borra oleosa com PEBD, foi a de 10% PEBD com 10% K-10 onde gerou-se elevadas frações de gases, líquido pirolítico e menos resíduos.

Figura 19: Pirólise catalítica da borra oleosa com polietileno de alta densidade.



Fonte: O autor, 2016.

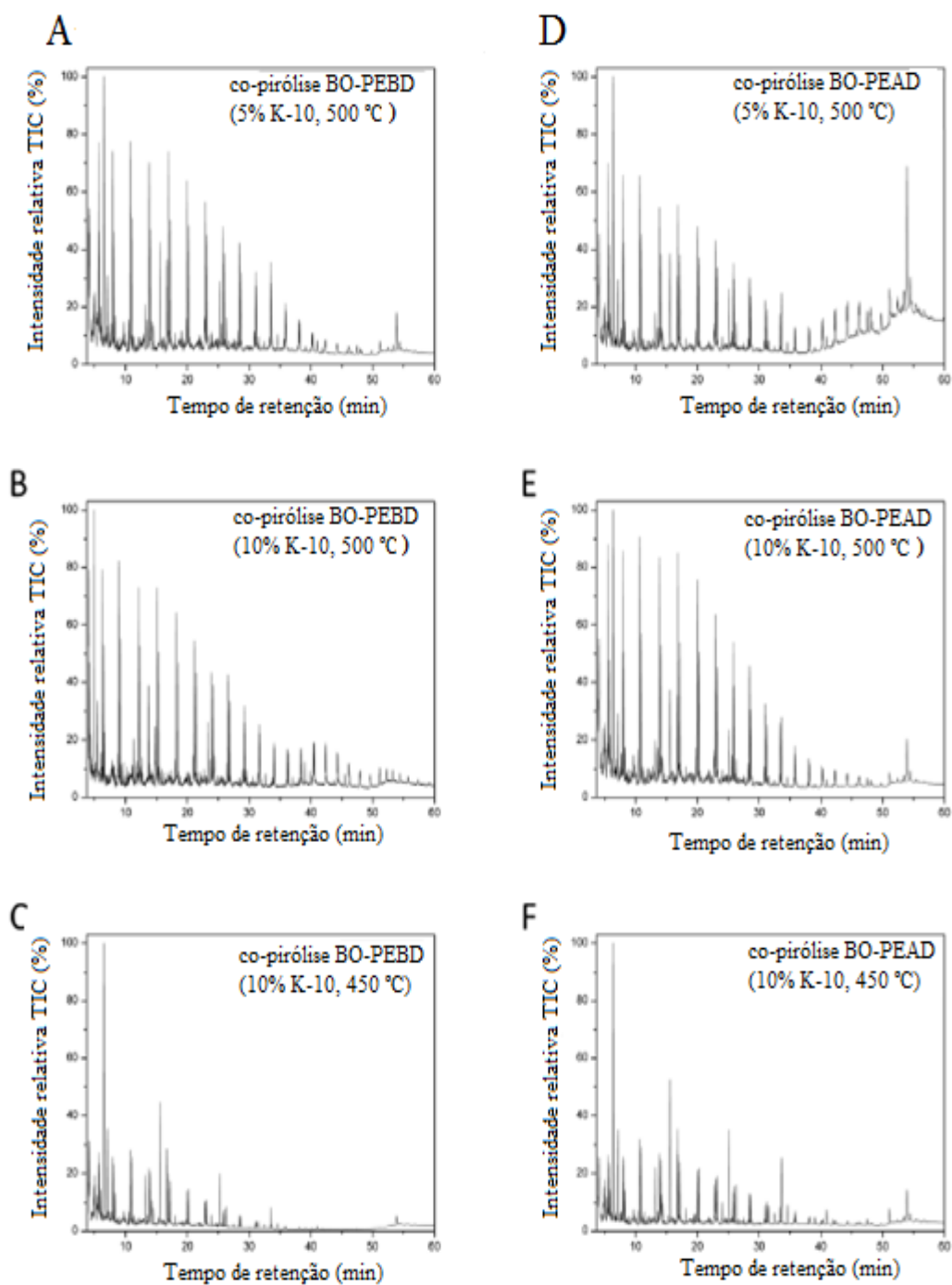
Na co-pirólise catalítica da borra oleosa com polietileno de alta densidade, ao elevar a quantidade de PEAD de 5 para 10%, mantendo a quantidade de argila à 450°C, observa-se um aumento na quantidade de gás, um decréscimo na quantidade de líquido pirolítico gerado e um pequeno aumento na quantidade de resíduos. A estrutura linear do polietileno de alta densidade, com poucas ramificações favorece as degradações nas extremidades do polímero. O catalisador na temperatura de 450°C contribui para o craqueamento e elevação da fração gasosa. Observa-se na Figura 19 que não há diferença na fração gasosa quando eleva-se a quantidade de PEAD de 10 para 30% do resíduo plástico mantendo o catalisador. Quando aumenta-se a quantidade de argila K-10 para 10%, a quantidade de gases sofrem uma pequena queda, porém na mesma temperatura, a quantidade de líquido foi levada na concentração 10% PEAD e 10% K-10, confirmando que o catalisador influenciou na degradação do resíduo. O catalisador não influenciou na redução dos resíduos gerados, sendo observado seu aumento quando eleva-se a quantidade de resíduos plásticos de 10 para 30%.

Na temperatura à 500°C, observa-se obtenção favorável para líquido pirolítico e nas concentrações onde há 10% K-10, aumento na quantidade de gases, indicando que a argila K-10 está catalisando o resíduo em compostos de baixo peso molecular. Nas concentrações 10%

PEAD com 10% K-10 e 30% PEAD com 10% K-10 à 500°C, a geração de gases foi superior a 40%, confirmando que a argila como catalisador contribuiu para degradar a mistura de resíduos. A quantidade de resíduos gerados não foi reduzida a menos que 10%, principalmente quando a quantidade de argila foi de 5% na mistura, Quando eleva-se para 10% a quantidade de argila, observa-se uma diminuição no resíduo gerado, indicando um aumento na degradação do resíduo.

Foi avaliada a influência da argila K-10 sobre a fração diesel no óleo pirolítico da borra oleosa com PE. Os cromatogramas das amostras do óleo pirolítico da co-pirólise catalítica à 500°C com 5% de argila K-10, mostraram um perfil semelhante ao óleo diesel padrão. Quando a quantidade de catalisador foi aumentada para 10% de argila K-10, o teor de hidrocarbonetos leves no óleo pirolítico aumentou. Por outro lado, a fração leve no óleo da pirólise catalítica a 450 °C foi um pouco maior do que a fração no óleo pirolítico da pirólise térmica na mesma temperatura (Figura 19), a argila K-10 contribuiu para catalisar o resíduo e no cromatograma os picos dos compostos apresentados mais separados que o cromatograma do óleo da pirólise térmica (Figura 20).

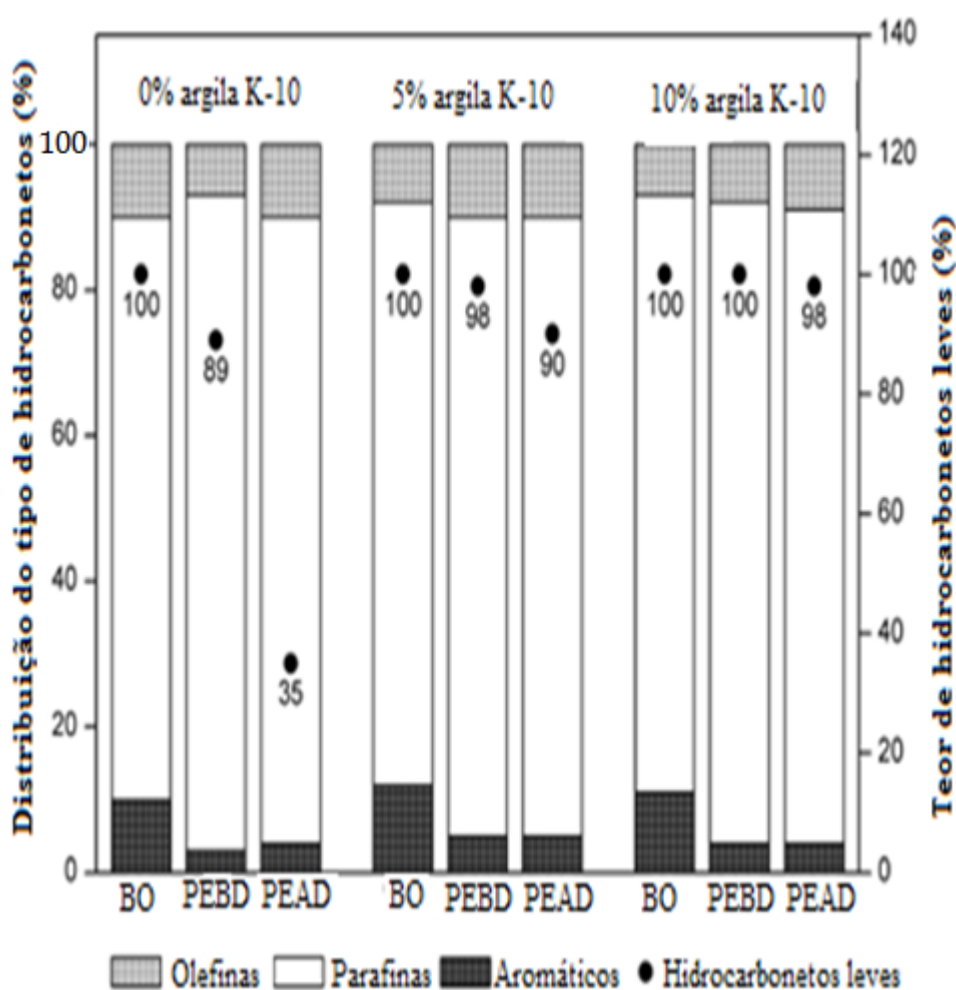
Figura 20: Cromatograma íon total do óleo pirolítico da co-pirólise catalítica da borra oleosa (BO) e 30% de resíduo de PE: (A) PEBD com 5% K-10 à 500 °C; (B) PEBD com 10% K-10 à 500 °C; (C) PEBD com 10% K-10 à 450 °C, (D) PEAD com 5% K-10 à 500 °C; (E) PEAD com 10% K-10 à 500 °C; (F) PEAD com 10% K-10 à 450 °C.



Fonte: O autor, 2016.

O teor de hidrocarbonetos leves (determinado pelo GC-MS) no óleo pirolítico da co-pirólise catalítica BO-PE à 500°C foi maior do que o da pirólise térmica. O óleo pirolítico tinha uma alta quantidade de parafinas e baixa quantidade de olefinas e aromáticos, como determinado por RMN (Figura 21).

Figura 21: Distribuição de hidrocarbonetos e teor de hidrocarbonetos leves de óleos da pirólise térmica e catalítica da borra oleosa sem e com 30% de polietileno à 500°C.



Fonte: O autor, 2016.

É amplamente aceito que a degradação térmica de hidrocarbonetos de cadeias longas, tais como borra oleosa e polietileno, ocorra mecanismos de radicais livres, onde há a transferência de um átomo de hidrogênio de um carbono terciário da cadeia de um

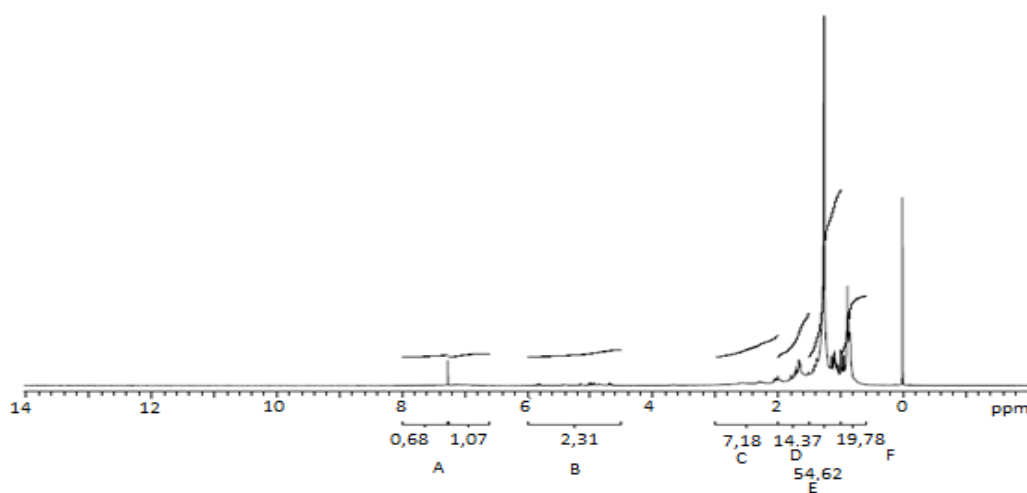
hidrocarboneto formando oligômeros de diferente comprimentos de cadeia. Além da degradação térmica, na presença de um catalisador ácido, a degradação de hidrocarbonetos pode também proceder através de um mecanismo intermediário. A etapa inicial é a transferência de prótons dos sítio ácidos de Brønsted na argila K-10 para as ligações C=C da molécula de hidrocarboneto. Em seguida, ocorre o craqueamento por carbocátions prosseguindo sistematicamente em hidrocarbonetos de baixo peso molecular. A estrutura porosa do catalisador restringe a entrada de moléculas baseada em seu tamanho, moléculas grandes formadas na superfície externa não pode entrar nos mesoporos do catalisador. Conseqüentemente, os sítios ácidos superficiais catalisam os hidrocarbonetos mais pesados. As reações de transferência de hidrogênio, envolvendo a formação de intermediários de reações bimoleculares volumosas, são principalmente controladas por restrições dentro do poro. As parafinas ramificadas e lineares são exemplos de produtos de reações bimoleculares não limitadas por restrições dos poros. No caso da argila K-10, um catalisador mesoporoso, a borra oleosa e o PE são craqueados na superfície dos sítios ácidos. Alguns destes produtos podem difundir dentro da superfície interna através dos poros, onde são mais craqueados em compostos mais leves que os resíduos do craqueamento externo. Devido as dimensões da sua porosidade, a argila K-10 não inibe reações bimoleculares, pelas quais as parafinas são formadas. Os produtos da reação tem concentrações elevadas de hidrocarbonetos C₁₀-C₂₃ (hidrocarbonetos leves), o que corresponde à fração do óleo diesel (TANG ET AL., 2016). Nos estudos (LEE ET AL., 2002; MANOS, 2004), obtiveram resultados de acordo com os dados encontrados na literatura, concluindo que a acidez de catalisadores favorecem a geração de compostos mais leves e age na redução da temperatura de degradação dos polímeros. VALLE ET AL., et al. (2004) em estudos de decomposição térmica de polímeros afirmaram que catalisadores contendo sítios ácidos de Brønsted têm possibilitado um maior controle na formação de moléculas menores durante a pirólise de poliolefinas. Para avaliar o potencial energético, o poder calorífico dos óleos pirolíticos da borra oleosa e resíduos de polietileno foram avaliados. O valor médio do poder calorífico dos óleos pirolíticos foi de 44.1 MJ/ Kg, foi similar ao valor do poder calorífico do diesel (43,7 MJ/ Kg), o que demonstra seu potencial de uso energético.

Observou-se através da caracterização por RMN ¹H que a composição principal do óleo pirolítico gerado são hidrocarbonetos lineares na faixa do óleo diesel.

Nos espectros RMN ^1H a região de 1 a 5 ppm foi atribuída à região de prótons de natureza alifática e a região de 6 a 8 ppm foi atribuída à região de natureza aromática (SHAKIRULLAH et al. 2006), sendo a região de aromáticos mais difícil de analisar devido a grande superposição dos picos. Este mesmo comportamento é observado em outros estudos. A análise dos espectros da borra oleosa não apresentou picos bem definidos. A razão é devido à natureza das amostras apresentarem uma mistura complexa de compostos orgânicos. Como consequência, não são observadas diferenças estruturais quando da comparação das amostras.

Um espectro de ^1H NMR típico de uma amostra de óleo pirolítico está apresentado na Figura 22. O percentual de espécies parafínicas (C, D, E e F), olefínicas (B) e aromáticas (A) da borra oleosa bruta e dos óleos pirolíticos foram determinadas a partir da integração destes sinais e calculada pela fórmula de Meyers, em que é usado para a caracterização da gasolina e destilados médios (MEYERS, 1975). As regiões de cada grupo químico e o tipo de próton estão detalhadas na Tabela 8.

Figura 22: Alta resolução de um espectro ^1RMN do óleo pirolítico da borra oleosa à 450 °C.



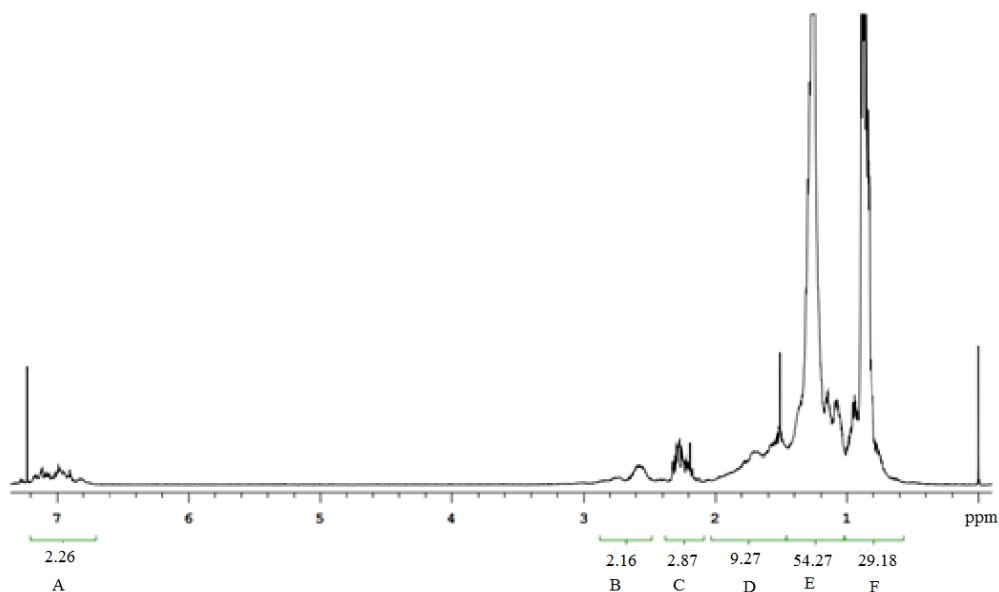
Fonte: O autor, 2016.

O líquido pirolítico da borra oleosa apresenta 97% de parafinas e 3% de aromáticos. O perfil de distribuição dos produtos de pirólises caracterizados por RMN ^1H foram

semelhantes, independente das condições reacionais, sendo observado elevado teor de parafina (> 85%), pequena quantidade de aromáticos (<15%) e traços de olefinas (<5%).

Na Figura 23 apresenta o espectro do óleo diesel usado como padrão para comparação de todos os experimentos.

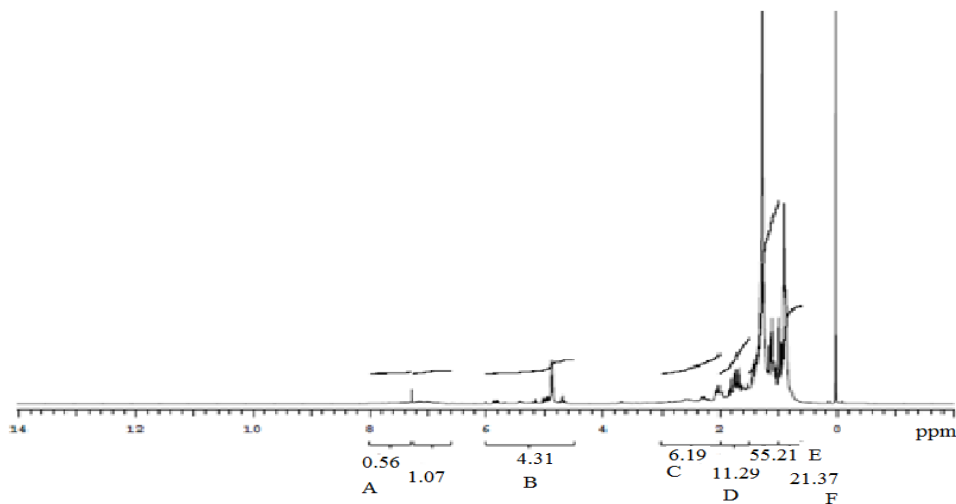
Figura 23: Alta resolução de um espectro ^1RMN do óleo diesel padrão.



Fonte: O autor, 2016.

A adição de resíduos de polietileno em borra oleosa no processo de pirólise, aumenta o teor parafínico e diminui o teor de olefínicos e aromáticos no processo de pirólise nos produtos líquidos. O espectro da Figura 24 corresponde ao óleo pirolítico da co-pirólise da borra oleosa com polietileno.

Figura 24: Espectro do óleo pirolítico da co-pirólise catalítica da borra oleosa com polietileno.



Fonte: O autor, 2016.

No espectro da Figura 24, confirma o aumento da intensidade da região de parafínicos quando a quantidade de resíduos de polietileno é adicionada à borra oleosa no processo de co-pirólise, comparando com o espectro da Figura 22, somente o líquido pirolítico da borra oleosa, observou-se que a região dos parafínicos foi menos intensa em todas as regiões do espectro em relação ao espectro do líquido pirolítico da co-pirólise da borra oleosa com resíduos de polietileno, realçando a sua eficácia no tratamento desses resíduos em estudo.

CONCLUSÃO

Este trabalho confirma o potencial da técnica de pirólise para a degradação da borra oleosa de tanques de armazenamento de petróleo bruto de uma plataforma offshore para a produção de óleos com hidrocarbonetos de baixo peso molecular e alto teor de hidrocarbonetos parafínicos.

A adição de argila K-10, à 450 °C, aumenta a produção de gás da pirólise da borra oleosa. Como catalisador ácido, a argila K-10 favorece a degradação da borra oleosa em compostos de baixo peso molecular, tais como hidrocarbonetos C₁ a C₅. A produção de óleo pirolítico da pirólise da borra com PEAD foi maior do que a produção da pirólise usando borra oleosa com PEBD. A quantidade de resíduos da co-pirólise foi significativamente reduzida pelo aumento da temperatura de 450 a 500 °C, demonstrando que a temperatura é um parâmetro crucial para a degradação dos resíduos. O teor de hidrocarbonetos leves no óleo pirolítico a partir da pirólise catalítica da borra oleosa de PE foi superior ao do óleo pirolítico por pirólise térmica. O óleo pirolítico da co-pirólise catalítica pode ser um combustível adequado, uma vez que é composto principalmente por parafinas, com baixo teor de olefinas e aromáticos. Além disso, o valor calorífico médio dos óleos pirolíticos foi semelhante ao do valor calórico padrão do diesel, sugerindo seu potencial para uso energético.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sugere-se caracterizar os gases e char gerados durante cada mistura de resíduos em diferentes temperaturas.
- Em relação ao catalisador, sugere-se o estudo com outros catalisadores além da argila K-10 em temperaturas nas faixas de 450 °C a 550 °C.
- Propõe-se outros estudos envolvendo outros catalisadores com outras razões Si/Al, de maneira a se obter uma razão mais apropriada para obtenção de fração diesel com menor quantidade de catalisador.

REFERÊNCIAS

AYANOGLU, A. ROTARY KILN AND BATCH PYROLYSIS OF WASTE TIRE TO PRODUCE GASOLINE AND DIESEL LIKE FUELS. *Energy Conversion and Management*. V.111, p.261-270, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.12.070>>.

ABOULKAS, A.; MAKAYSSI, T.; BILALI, L.; HARFI, K. E.; NADIFIYINE, M.; BENCHANNA, M. Co-pyrolysis of oil shale and high density polyethylene: Structural characterization of the oil. *Fuel Processing Technology*. v.96, p203-208, 2012. doi:10.1016/j.fuproc.2011.12.003

ACCHAR, W.; VIEIRA, F. A.; SEGADÃES, A. M. Using ornamental stone cutting rejects as raw materials for red clay ceramic products: Properties an microstructure development. *Materials Science and Engineering: A*. v. 435-436, p.606-610, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.091>

AGUADO, J.; SERRANO, D. P. Thermal and catalytic conversion of used tyre rubber and its polymeric constituents using Py-GC/ MS. *Applied Catalysis B: Environmental*. V.64, p.209-219, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.004>>.

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*. 29, 2625–2643, 2009.

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*. 36, 103–129, 2010.

AL-SALEM, S. M.; ANTELAVA, A.; CONSTANTINOU, A.; MANOS, G.; DUTTA, A. A review on thermal and catalytic purolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*. n.197, p.177-198, 2017.

BARBOOTI, M.M.; MOHAMED, T. J.; HUSSAIN, A.A.; ABAS, F.O. Optimization of Pyrolysis Conditions of Scrap Tires under Inert Gas Atmosphere, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 165-170, 2004

BARNETO, A. G.; MOLTÓ, J.; ARIZA, J.; CONESA, J. A. Thermogravimetric monitoring of oil refinery sludge. *Journal od Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 105, p-8-13, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.007>

BHASKAR, T.; UDDIN, M. A.; MURAI, K.; KANEKO, J.; HAMANO, K.; KUSABA, T.; MUTO, A.; SAKATA, Y. Comparison of thermal degradation products from real municipal waste plastic and model mixed plastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 70, 579-587, 2003.

BIESEKI, L.; RIBEIRO, D. B.; SOBRINHO, E. V. MELO, D. M.A.; PERGHER, S. B. C. Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio. *Cerâmica*.n.351, v.59, setembro, 2013.

BOCKHORN, H.; HORNING, A.; HORNING, U.; SCHAWALLER, D. Kinetic Study on the Thermal Degradation of Polypropylene and Polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 48, 93-109, 1999.

BOZKURT, P. A.; TOSUN, O.; CANEL, MUAMMER. The synergistic effect of co-pyrolysis of oil shale and low density polyethylene mixtures and characterization of pyrolysis liquid. *Journal of the Energy Institute*. V.90, p-355-362. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.04.007>>.

BRAIBANTE, H. T. S.; BRAIBANTE, M. E. F. A versatilidade do K-10, como suporte sólido, em reações orgânicas. *Ciência e Natura. Universidade de Santa Maria*. v.36, p. 724-731, 2014. DOI: 10.5902/2179460X13156.

C.-Y. Tang, D.-X. Zhang, Mechanisms of aliphatic hydrocarbon formation during co-pyrolysis of coal and cotton stalk, *Chinese Chem. Lett.* (2016). Disponível em: <[10.1016/j.ccllet.2016.03.037](https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.03.037)>.

CARNEIRO, D. S; MARQUES, M. R. C. Co-Pirólise de resíduos de polietileno da Bacia de Campos. *Periódico Tchê Química* (Impresso), v.07, p.16-21, 2010.

CARNEIRO, D. S.; MELO, C. F.; SILVA, A. A.; DA COSTA MARQUES, M. R. Production of oil with potential energetic use by catalytic co-pyrolysis of oil sludge from offshore petroleum industry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (Print), 2017.

LING, T. R.; CHANG, J. S.; CHIOU, Y. J.; CHERN, J. M.; CHOU, T. C. Characterization of high acid value waste cottonseed oil by temperature programmed pyrolysis in a batch reactor. V.120, p.222-232, 2016. Disponível em:<<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.05.009>>.

CHEN, D., YIN, L., WANG, H., HE, P. Pyrolysis Technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Management*.n.12, v. 34, p. 2466-2486, Dezembro, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.004>>.

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power Generation using Fast Pyrolysis Liquids from Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11, 1056-1086, 2007.

CONESA, J. A.; MOLTÓ, J.; ARIZA, J.; ARIZA, M.; BARNETO, A. G. Study of the thermal decomposition of petrochemical sludge in a pilot plant reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. n.107, p. 102-106, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.02.009>

DE PAOLI, M. A.; SPINACÉ, M. A. S. A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. *Química Nova*. 28, n. 1, 65-72, 2005.

DEMIRBAS, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 72, 97–102, 2004.

DEMIRBAS, A. Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes. *Energy Conversion and Management*. V.52, p1280-1287, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.09.025>>.

De Oliveira, M. C. B. R. *Gestão de Resíduos Plásticos Pós-consumo: Perspectivas para a Reciclagem no Brasil*. 2012. 91p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético.

NGUYEN, D.; HONNERY, D. Combustion of bio-oil ethanol blends at elevated pressure. *Fuel*. V.87, p. 232-243, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.023>>.

EKINCI, E.; KIRAN, N.; SNAPE, C. E. Recycling of plastics wastes via pyrolysis. *Resources Conservation e Recycling*. Turkey, 2000.

FIGUEIREDO, M.K.-K.; ROMEIRO, G.A.; DÁVILA, L.A.; AMASCENO, R.N.; FRANCO, A.P. The isolation of pyrolysis oil from cator seeds via a low temperature conversion (LTC) process and its use in a pyrolysis oil-diesel blend. *Fuel* 88, 2193-2198, 2009.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. FOGLE, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

FONT, R.; ARACIL, I.; FULLANA, A.; CONESA, J. Semivolatile and Volatile Compounds in Combustion of Polyethylene., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 57, 615-627, 2004.

FORLIN, F.; FARIA, A. Considerações sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12, 1-10, 2001.

FRANCO, C. A.; CORTÉS, F. B. ; NASSAR, N. N. Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum cadium residue. *Journal of Colloid and Interface Science*. V.425, p.168-177, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.051>>.

GUAGJI, H.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Material*. V. 261, p-470-490, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>

GUIMARÃES, M. J. O. C.; SAMPAIO, C. M. S.; VALLE, M. L. M. Degradação de poliolefinas utilizando catalisadores zeolíticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, SP, 14, 1, 2004.

HUANG, W.-C.; HUANG, M.-S.; HUANG, C.-F.; CHEN, C. -C.; OU, K. -L. Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts. *Fuel*, [S.I.], v.89, n.9, p. 2305-2316, 2010.

HUJURI, U.; GHOSHAL, A. K.; GUMMA, S. Temperature- dependent pyrolytic product evolution profile for polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 119, n.4, p.2318-2325. DOI: 10.1002/app.32904.

HUJURI, U.; GHOSHAL, A. K.; GUMMA, S. Temperature-dependent pyrolytic product evolution profile for low-density polyethylene from gas chromatographic study. *Waste management*. V.30, p.814-820, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.12.013>>.

JAFARINEJAD, S. Solid Waste Management in the Petroleum Industry. *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control*. p. 269-345, Janeiro, 2017.

N. Joppert Jr, A. A, daSilva, M. R. M. da Costa, Enhanced diesel fuel fraction from waste high-density polyethylene and heavy gas oil pyrolysis using Factorial Design Methodology. 36, (2015) 166-176.

JING, T.; YU, S.; WU, T. Review of china's bioethanol development and a case study of fuel supply, demand and distribution of bioethanol expansion by national application of E10. *Biomass and Bioenergy*. V.35, p.3810-3829, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.039>>.

JOSSERT, Jr. N.; SILVA, A.A.; MARQUES, M.R.C. Enhanced diesel fuel fraction from waste high-density polyethylene and heavy gas oil pyrolysis using factorial design methodology. *Waste Management*. Article in Press , 2014.

JOSSERT, NEY; DA SILVA, A. A.; DA COSTA MARQUES, M. R. Enhanced diesel fuel fraction from waste high-density polyethylene and heavy gas oil pyrolysis using factorial design methodology. *Waste Management*. v.36, p.166-176, 2015.

KAMINSKY, W.; SCHEIRS, J. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Ed. John Wiley & Sons, 2006.

KIRAN, N.; EKINCI, E.; SNAPE, C. E. Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene. *Waste management*. V. 24, p.173-181, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2003.06.002>

KUMAR, S.; PANDA, A.K.; SINGH,R.K. 2011. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*. 55, 893–910, 2011.

KUMAR, S.; SINGH, R.K. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian Journal Chemical Engineering*. 28 (4), 659–667, 2011.

KUMAR, S.; SINGH, R.K. Optimization of process parameters by response surface methodology (RSM) for catalytic pyrolysis of waste high-density polyethylene to liquid fuel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2, 115-122, 2014.

LAZARO, M. J.; MOLINER, R.; SUELVES, I.; HEROD, A. A.; KANDIYOTI. Characterisation of tars from the co-pyrolysis of waste lubricating oils with coal. *Fuel*. V. 80, p.179-194, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00084-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00084-3)

LEE, K.H. Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 85, 372–379, 2009.

LEE, K.H.; NOH, N. S.; SHIN, D.H.; SEO, Y. Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst. *Polymer Degradation and Stability*, [S.I.], v.78, n.3, p.539-544, 2002.

LIMA, Jaciane Cabral de Lima. *Desativação Regeneração de catalisadores zeolíticos*. 2015. 99f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

LIN, Y.; LIAO, Y.; YU, ZHAOSHENG.; FANG, S. Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and oil shale thermal decomposition using TGA-FTIR analysis. *Energy conversion and management*. V.118, p-345-352, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.004>>.

LUO, S. Y, XIAO, B. HU, Z. Q., LIU, S. M., GUN, Y. W., CAI, L. Influence of particle size on pyrolysis and gasification performance of municipal solid waste in a fixed bed reactor. *Bioresour. Technol.* n.101, p,6517-6520, 2010-b.

LONGATI, A. A.; FERREIRA, W. C.; QUINTÃO, C. M. F.; MALONCY, M. L.; BATISTA, M. S. Conversão química de no e co sobre catalisadores à base de óxidos de cobalto ou de ferro. *Química Nova*. v.37, n.2, São Paulo, abril, 2014.

MANOS, G.; A. Garforth, J. Dwyer, Degradation of high density polyethylene on different zeolitic structures. *Ind Eng Chem Res*. 39 (2008) 1196–1198.

MARIANO, Francisco Alexandre; COUCEIRO, Paulo Rogério. Compósitos à base de carvão ativado de borra oleosa e óxidos de ferro para remoção de contaminantes em meio aquoso. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 6, p. 2202–2220, 2015.

MARCILLA, A.; GARCIA-QUESADA, J.C.; GÓMEZ, A.; ODJO, A.O.; MARTINEZ, R.N.; BERENGUER, D. Flow properties of vacuum gas oil-low density polyethylene blends. *Fuel Processing Technology* 89, 83-89, 2008.

MARQUES, M.R.C. Tratamento energético de resíduos sólidos. Laboratório de Tecnologia Ambiental – Instituto de Química –UERJ, 1-14, 2012.

MARQUES, M.R.C.; CARBONELL, M. M.; De ASSUMPÇÃO, L. C. F. N. Estudo da co-pirólise de polipropileno pós-consumo com gásóleo da Bacia de Campos. *Periódico Tchê Química* (Impresso), v.6, p.23-30, 2009.

MASTRAL, J.F.; BERRUECO, C.; CEAMANOS, J. Modelling of the pyrolysis of high density polyethylene Product distribution in a fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 79, 313–322, 2007.

MIANDAD, R.; BARAKAT, M. A.; ABURIAZAIZA, A. S.; REHAN, M.; ISMAIL, I. M. L.; NIZAMI, A. S. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *Internacional Biodeterioration & Biodegradation*. V.119, p.239-252, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017>>.

MILLER, M. S.; VANDERHOFF. Absorption diagnostics and modeling investigations of RDX flame structure. *Combustion and Flame*. V.120, p.301-317, 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00097-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00097-8)>.

MISKOLCZI, M.; ATES, F. Thermo catalytic co-pyrolysis of recovered heavy oil and municipal plastic wastes. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*. n.117, p.273-281, 2016. Disponível em :<Doi: 10 1016/j.jaap.2015.11.005>.

MORENO, E. L. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Química Nova*. v.32, nº2, p.538-542, 2009.

MYRAYYAN, B.; BATTIKHI, M.N. Biodegradation of total organic carbon (TOC) in Jordanian petroleum sludge, *Journal Hazardous Material*. 120 (2005) 127–134.

MURATA, S. Structural analysis of coal through RICO reaction: detailed analysis of heavy fractions. *Fuel and Energy Abstracts*. V. 43, p235, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0140-6701\(02\)86059-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6701(02)86059-3)

QIN, L.; HAN, J.; HE, XIANG.; ZHAN, Y.; YU, FEI. Recovery of energy and iron from oily sludge pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Management*. v.154, p.177-182, 2015. Disponível em:<<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.030>>.

OLIVEIRA, E. P.; MAGALHÃES, O. I. B. Direct determination of vanadium in high saline produced waters from offshore petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*. V. 69, p.48-54. Disponível em : <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.08.046>>.

ONENÇ, S.; M. Brebu, C. Vasile, J. Yanik, Copyrolysis of scrap tires with oily wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 94 (2012) 184-189.

PARASCHIV, M.; KUNCSEK, R.; TAZEROUT, M.; PRISECARU, T. New energy value chain through pyrolysis of hospital plastic waste. *Applied Thermal Engineering*. V.87, p.424-433, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.04.070>>.

PEREIRA, R. G.; TULCAN, O. E. P. T.; FELLOWS, C. E.; LAMEIRA, V. J.; QUELHAS, O. L. G.; AGUIAR, M. E.; FILHO, D. M. E. S. Sustainability and mitigation of greenhouse gases using ethyl beef tallow biodiesel in energy generation. *Journal of Cleaner Production*. V.29-30, p.269-276, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.007>>.

REQUENA, J. F. S.; GUIMARÃES, A. C.; ALPERA, S. Q.; GANGAS, E. R.; NAVARRO, H.; GRACIA, L. M. N.; MARTIN-GIL, J.; CUESTA, H. F. Life cycle assessment (LCA) of the biofuel production process from sunflower oil, rapessed oil and soybean oil. *Fuel Processing Technology*. v. 92, p.190-199, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.03.004>>.

SHANG, J.; ZHANG, Y.; ZHOU, F.; LV, F.; HAN, F.; LU, J.; MENG, X.; YE, Z.; XING, J. Analysis of hazardous organic residues from sodium hydrosulfite industry and utilization as raw materias in a novel solid lubricant production. *Journal of Hazardous Materials*. V. 198, p.65-69, 2011. Disponível em : <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.013>>.

SHAW, A.; AL-SHAMMA, A.; SWEETMAN, A. J. Gas evolution and syngas heating value from advanced thermal treatment of waste using microwave-induced plasma. *Renewable Energy*. V.50, p.1065-1072, 2013. Disponível em : <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.09.006>>.

SHINB, D., SEO, Y. Determination of paraffin and aromatic hydrocarbon type chemicals in liquid distillates produced from the pyrolysis process of waste plastics by isotope-dilution mass spectrometry. *Fuel*. 81, 2103-2112, 2002.

SIDDIQUI, M.N.; REDHWI, H.R. Catalytic coprocessing of waste plastic and petroleum residue into liquid fuel oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86, 141–147, 2009

SIVA, M.; ONENC, S.; UÇAR, S.; YANIK, JALE. Influence of oily wastes on the pyrolysis of scrap tire. *Energy Conversion and Management*. V.75, p474-481, 2013. Disponível em : <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.06.055>>.

SIRAMARD, S.; , LIN, L.; ZHANG, D.; LAI, D.; CHENG, S. Oil shale pyrolysis in indirectly heated fixed bed with internals under reduced pressure. *Fuel Processing*, v.148, p. 248-255, 2016.

SOMPRASONG, S.; LIN, L.; ZHANG, C.; LAI, D.; CHENG, S.; XU, G. Oil shale pyrolysis in indirectly heated fixed bed with internals under reduced pressure. *Fuel Processing Technology*. v.148, p.248-255, 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.033>>.

TAKUMA, K.; UEMICHI, Y.; AYAME, A. Product distribution from catalytic degradation of polyethylene over H-gallosilicate. *Applied Catalysis A: General*. V. 192, p.272-280, 2000. Disponível em : <[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00399-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00399-3)>.

TYAGI, V. K.; LO, S. L. Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V.25, p.708-728, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.029>>.

URURAHY, A. S.; MARTINS, L. F.; VENTURA, E. S. A. Microbiological aspects of and biodieseldiesel blends biodeterioration. *International Biodeterioration & Biodegradation*. V. 99, p-102-114, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.11.014>>.

VALLE, M.L.M.; GUIMARAES, M.J.O.C.; SAMPAIO, C.M.S. Degradação de poliolefinas utilizando catalisadores zeólitas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v.14. n.1, p.17-21, 2004.

VILLEGAS, R. A. S.; J. L. D. E. Santo, M. C. S. Mattos, M. R. Marques, A. W. S. Guarino, Characterization of a natural Brazilian clays and their utilization as catalysis in the coiodination of alkenes with water and alcohols. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 16, 3 (2005) 565-570.

WALENDZIEWSKI,J.; STEININGER, M. *Thermal and catalytic conversion of waste polyolefins .Catalalysis today*, 65, 323–30, 2001.

WONG, M. Y.; LAM, S. S.; MA, L. N. Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange oeel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent. *Journal of cleaner production*. V. 162, p.1376-1387, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.131>>.

ZHOU, H.; Zhou, Y. Long, A. Meng, Q. Li, Y. Zhang, Interactions of three municipal solid waste components during co-pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 111, (2015) 265-271.

ZHENG, C.; WANG, M.; WANG, Y.; HUANG, Z. Optimization of biosurfactant-mediated oil extraction from oil sludge. *Bioresource Tecchnology*. V.110, p-338-342, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.073>>.

ZUBAIDY, E. A. H.; ABOUELNASR, D. M. Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*. V.88, p.318-326, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.04.001>>.

ANEXO A- Artigo publicado

Artigo aceito em 2017.

Accepted Manuscript

Title: Production of oil with potential energetic use by catalytic co-pyrolysis of oil sludge
From offshore petroleum industry

Authors: D.C. Silva, A.A. Silva, C.F. Melo, M.R.C. Marques

PII: S0165-2370(16)30514-9

DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jaap.2017.01.021>

Reference: JAAP 3945

To appear in: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*

Received date: 1-9-2016

Revised date: 18-1-2017

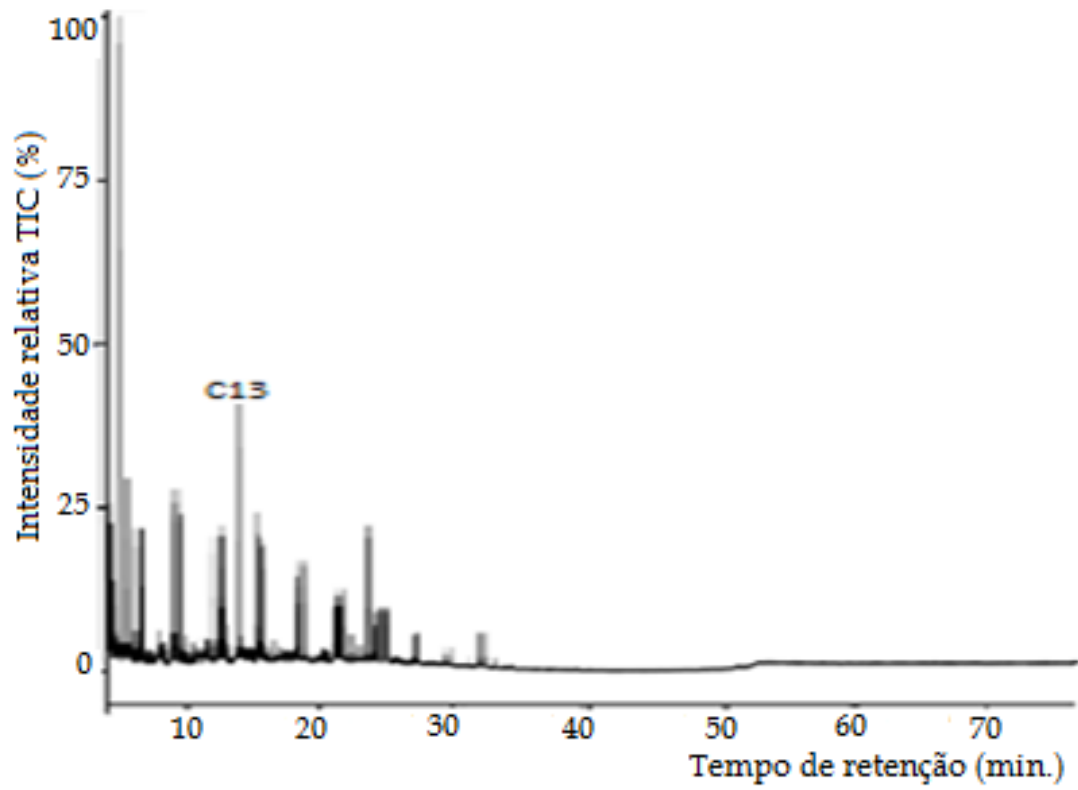
Accepted date: 19-1-2017

Please cite this article as: D.C.Silva, A.A.Silva, C.F.Melo, M.R.C.Marques, Production of oil with potential energetic use by catalytic co-pyrolysis of oil sludge from offshore petroleum industry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.021>

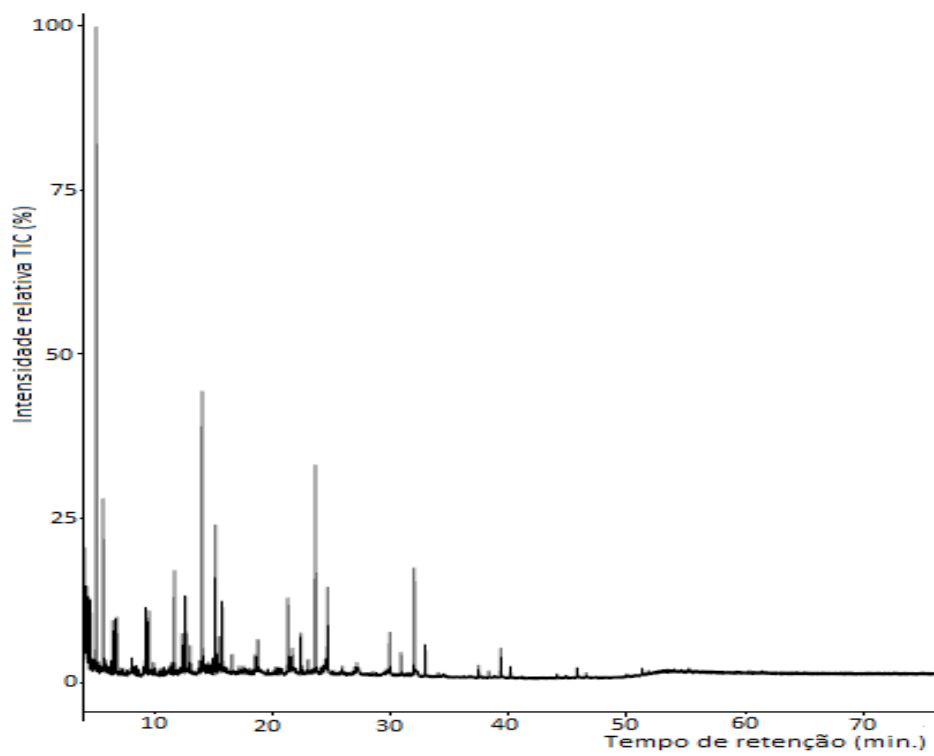
ANEXO B- Condições operacionais do equipamento ICP-MS.

Condições operacionais do ICP-MS				
Analitos	Be, V,Cr, Ni, Cu, As, Se, Ag, Cd, Ba, Pb, Th	Hg, Al	Z, Cu, U, Mn	Mg, K, Fe, Ca
Fluxo (L/min)				
Fluxo plasma	15	15	15	15
Fluxo auxiliar	1.65	1.65	1.65	1.5
Gás de revestimento da tocha	0.15	0.15	0.15	0.15
Fluxo nebulizador	0.75	0.71	0.75	0.8
Alinhamento da Tocha (mm)				
Amostragem Profundidade	5	5	5	5
RF Power (KW)	1.4	1.4	1.4	1.4
Taxa da bomba	12	12	12	12
Atraso da estabilização	15	15	15	15
Íon óptico				
1º lente extração	-60	-60	-60	-60
2º lente extração	-300	-300	-300	-300
3º lente extração	-280	-280	-280	-280
Canto da lente	-340	-340	-340	-340
Lente a esquerda	30	30	30	30
Lente a direita	40	40	40	40
Lente de espelho inferior	35	35	35	35
Entrada da lente	2	2	2	2
Tendência de franja	-2	-2	-2	-2
Placa de entrada	-20	-20	-20	-20
Polarização de pólo	0	0	0	0
CRI	OFF	OFF	OFF	H ₂
Q(mL/min)				91
Varredura	20	20	20	20
Replicatas	5	5	5	5

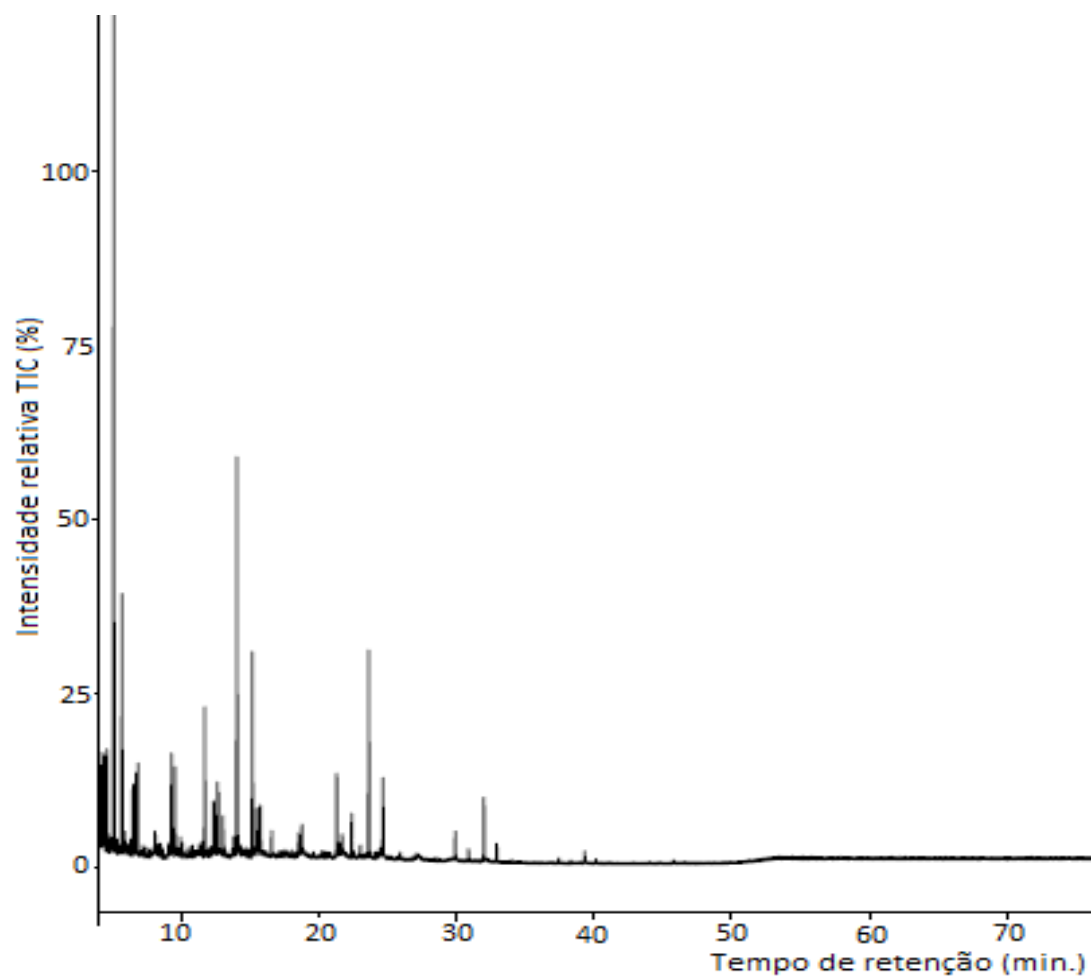
ANEXO C: Cromatograma íon-total cg-ms: óleo da pirólise térmica da borra oleosa a 450°C.



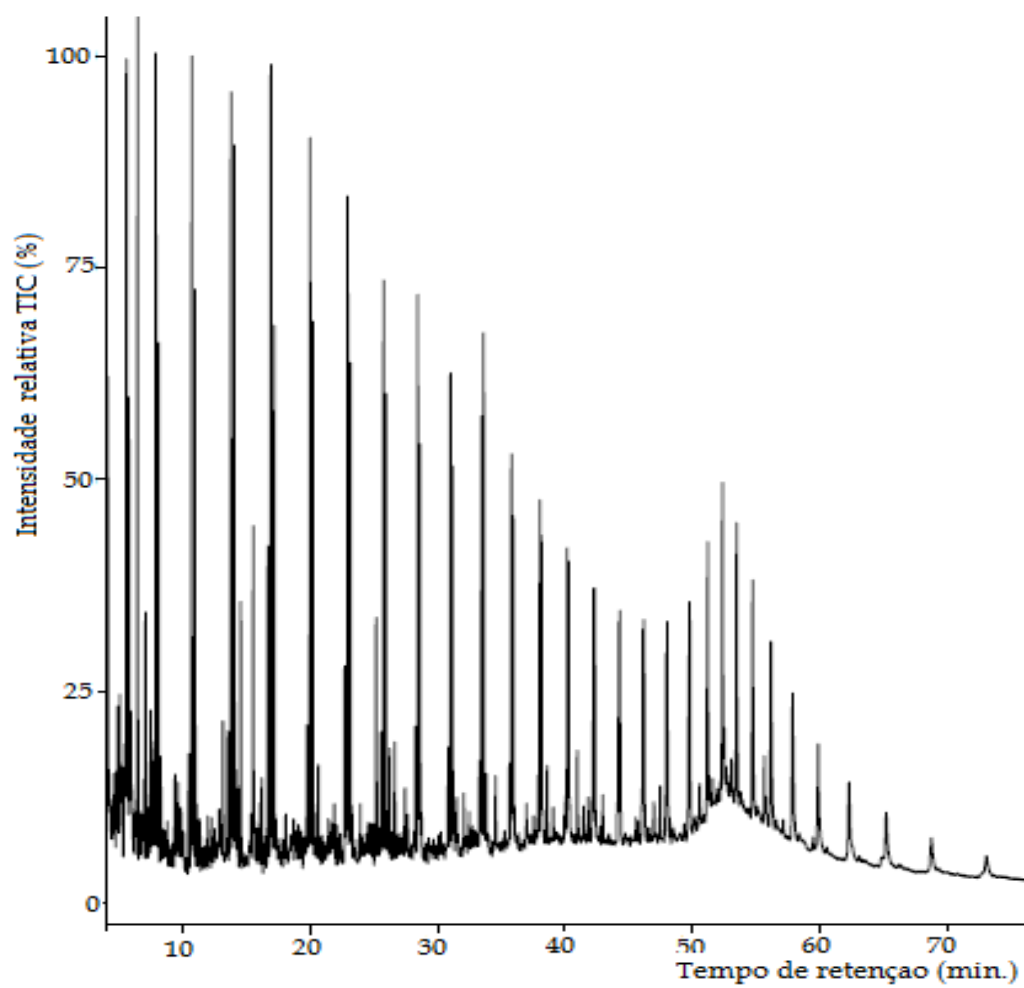
ANEXO D- Cromatograma íon-total cg-ms: óleo da pirólise térmica da borra oleosa (5% PEBD A 450°C).



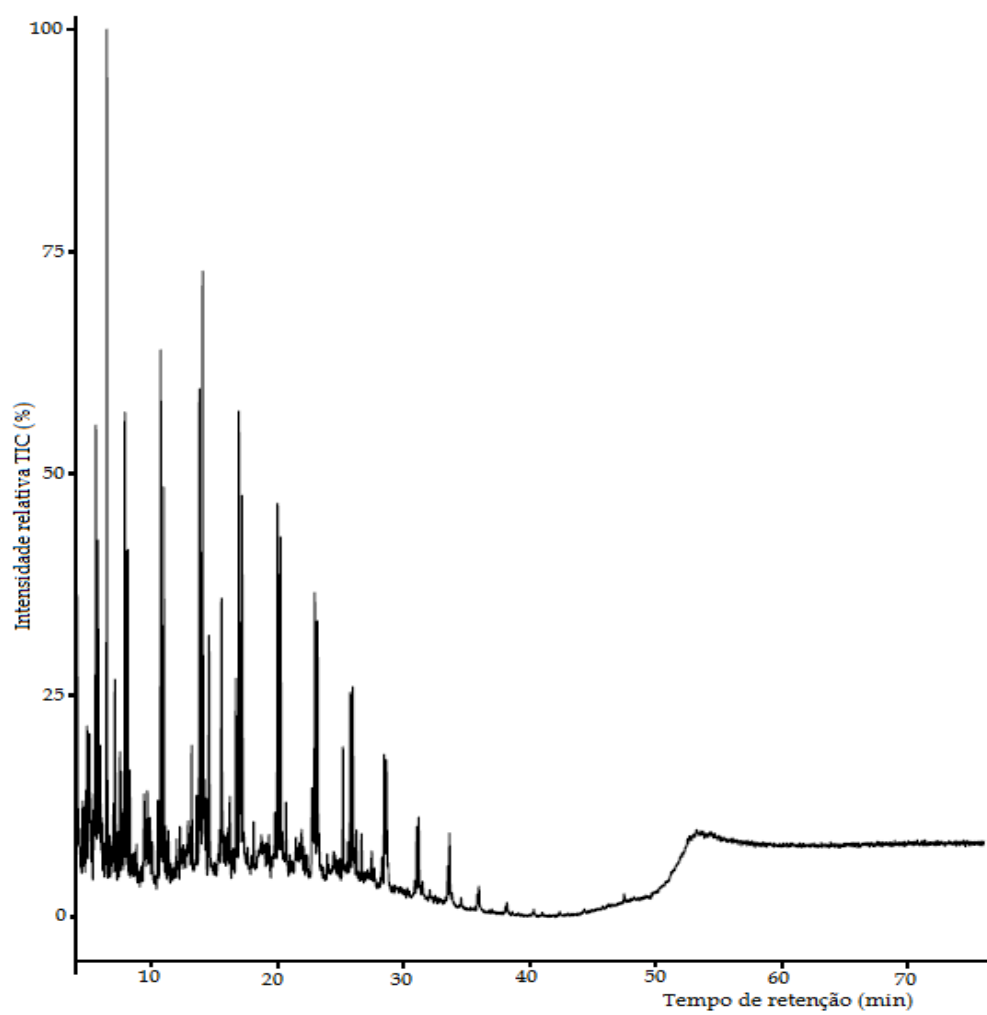
ANEXO E- Cromatograma íon-total cg-ms: óleo da pirólise térmica da borra oleosa (10% PEBD A 450°C).



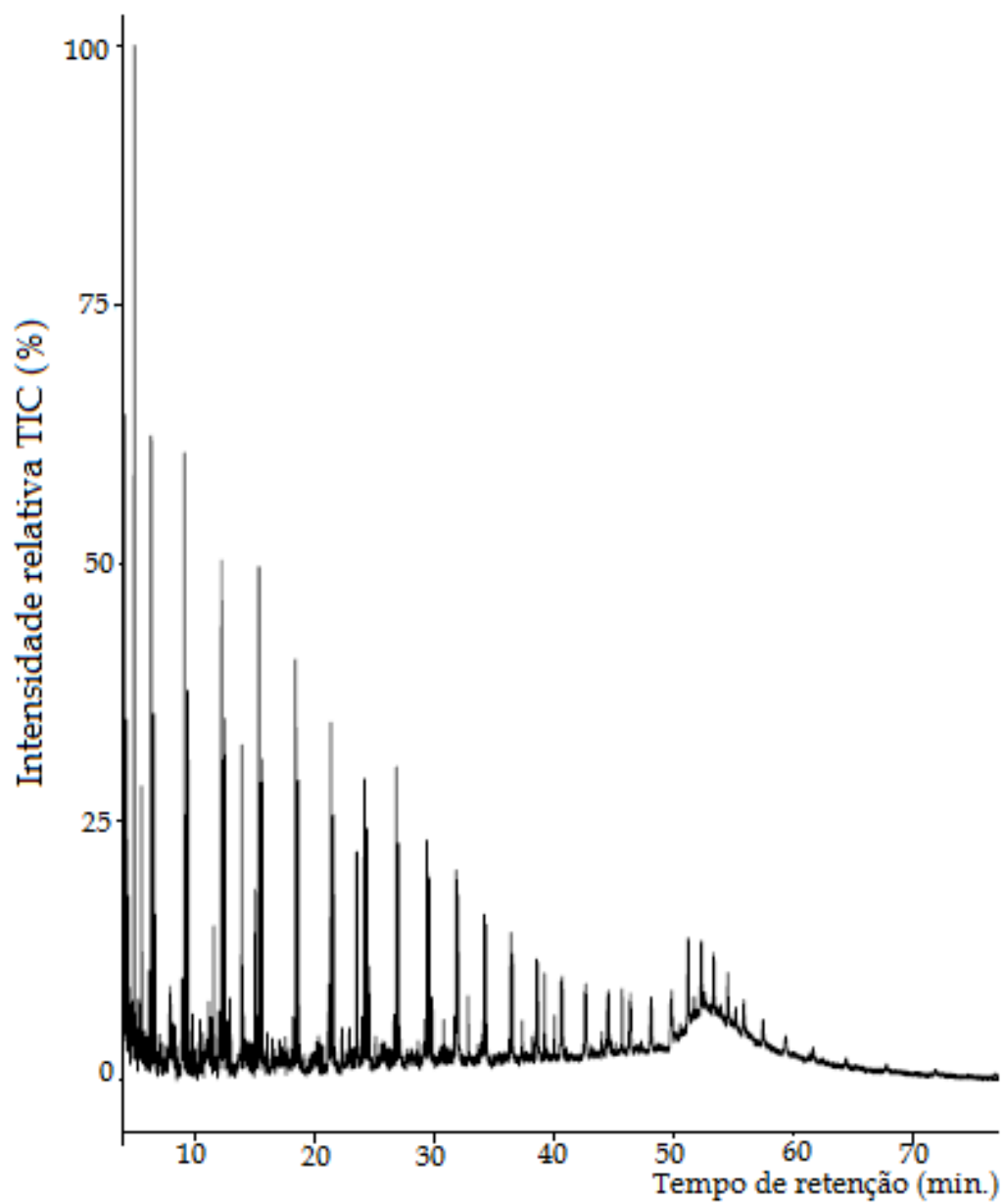
ANEXO F: Cromatograma íon-total cg-ms: óleo da pirólise térmica da borra oleosa (30% PEBD A 500°C).



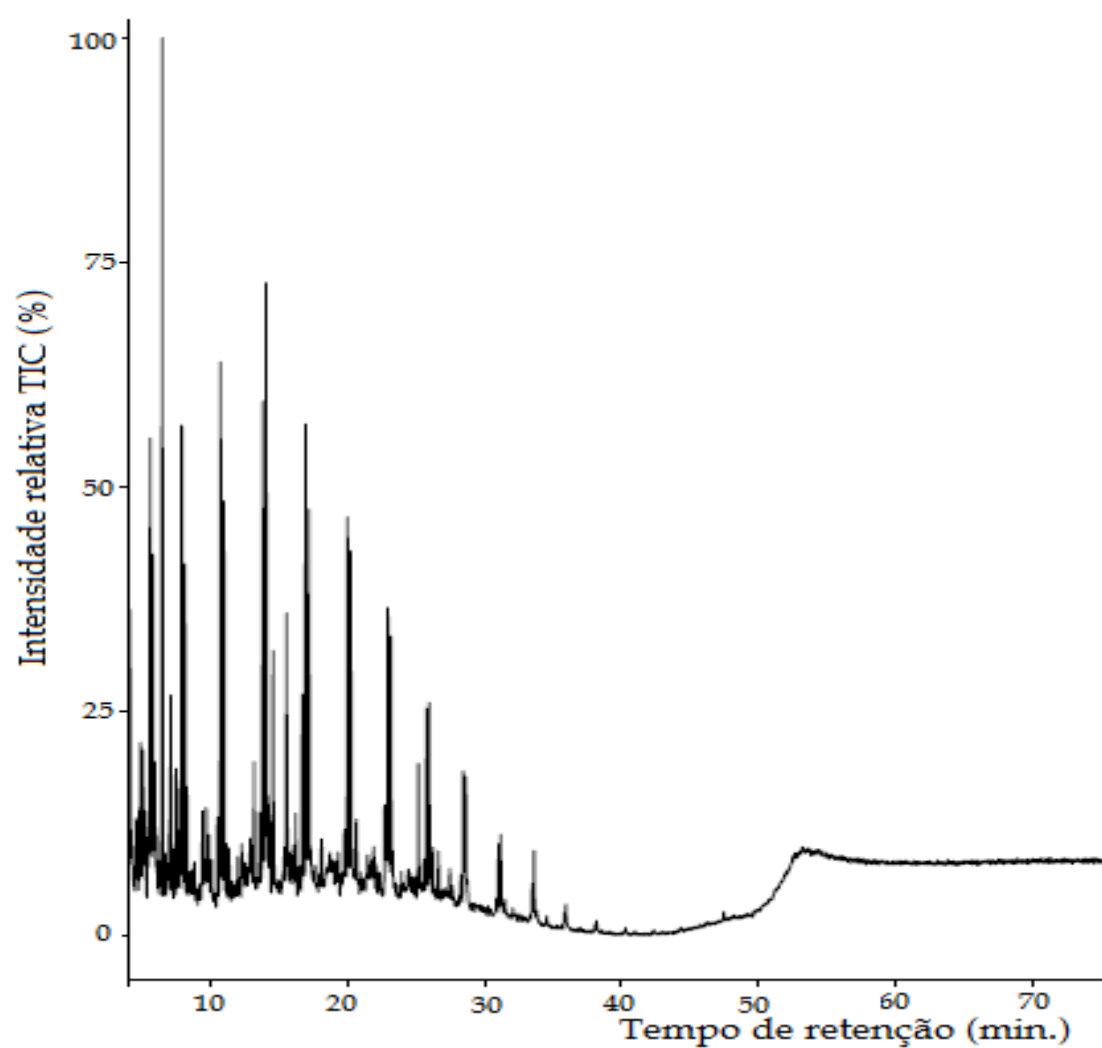
ANEXO G: Cromatograma íon-total cg-ms: óleo da pirólise catalítica da borra oleosa (10% PEBD, 5%K-10 A 500°C).



ANEXO H: Cromatograma íon-total cg-ms: óleo da pirólise catalítica da borra oleosa (10% PEAD, 5%K-10 A 500°C).



ANEXO I: Cromatograma íon-total cg-ms: óleo da pirólise catalítica da borra oleosa (10% PEBD, 10% K-10 A 500°C).



ANEXO J- Espectro rmn do líquido pirolítico da borra oleosa com PEAD À 500°C.