



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Instituto de Química

Programa de Pós Graduação em Química

Jônatas Vicente Milato


**Co-pirólise catalítica da borra oleosa de petróleo com poliolefinas:
aumento de mesoporos em zeólitas Y para tratamento de resíduos
e obtenção de produtos parafínicos**

Rio de Janeiro

2019

Jônatas Vicente Milato

Co-pirólise catalítica da borra oleosa de petróleo com poliolefinas: aumento de mesoporos em zeólitas Y para tratamento de resíduos e obtenção de produtos parafínicos



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

Orientadora: Prof.^a Dra. Mônica Regina da Costa Marques Calderari

Rio de Janeiro

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

M637 Milato, Jônatas Vicente.

Co-pirólise catalítica da borra oleosa de petróleo com poliolefinas: aumento de mesoporos em zeólitas Y para tratamento de resíduos e obtenção de produtos parafínicos. – 2019.

162 f.

Orientadora: Mônica Regina da Costa Marques Calderari
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Petróleo - Resíduos – Teses. 2. Zeólitas – Teses. I. Calderari, Mônica Regina da Costa Marques. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 665.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Jônatas Vicente Milato

Co-pirólise catalítica da borra oleosa de petróleo com poliolefinas: aumento de mesoporos em zeólitas Y para tratamento de resíduos e obtenção de produtos parafínicos

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

Aprovada em: 10/12/2019.

Banca examinadora:

Prof^a. Dra. Monica R. da C. Marques Calderari (Orientadora)
PPGQ – IQ – UERJ

Prof^a. Dr. Angela Sanches Rocha
PPGQ – IQ – UERJ

Prof^a. Dra. Celeste Yara dos Santos Siqueira
IQ – UFRJ

Prof^a. Dra. Luciana da Cunha Costa
PPGCTA-UEZO

Prof^a. Dra. Maria de Fátima Vieira Marques
IMA – UFRJ

Rio de Janeiro
2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos ESPECIAIS da MINHA VIDA:
meu pai Geraldo e minha mãe Elisa,
ao meu irmão André, minha irmã Késia
e a minha amada esposa Cleudiane.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus! Obrigado pela vida, pela sabedoria e pela força para completar mais essa etapa da minha vida. Mesmo em momentos difíceis, sempre colocana minha memória que haverá um bom futuro.

A minha esposa Cleudiane (Cléo), obrigado por ser essa menina guerreira, parceira, compreensível e amiga em todo tempo. Sempre me incentivou! Caminhamos juntos, voltando nas noites tardes, perigosas e cansativas da UERJ. Abrimos mão de tantas coisas, mas com a certeza de que já valeu a pena. Obrigado por ser essa MULHER BEM AVENTURADA! Eu fui presenteado por ter essa dádiva na minha vida. É impossível não te amar tanto assim.

Aos meus pais Geraldo e Elisa. Obrigado pelos ensinamentos pra vida, por acreditar e investir nos meus estudos. Sempre lutaram pra que não faltasse nada... e não faltou! Tivemos tudo o que precisávamos ter pra conquistar e enfrentar os desafios dessa vida.

Aos meus irmãos André e Késia: como é bom ter vocês na minha vida! Sempre me apoiaram com suas atitudes e palavras, vocês são os melhores irmãããooooossss!

A minha orientadora Mônica Regina Marques Calderari, agradeço pela oportunidade de ser orientado por essa pessoa fantástica e singular. Sempre pensando fora da caixa, positiva, com uma palavra de incentivo e sempre presente. Torce por seus alunos e incentiva nosso sucesso. Obrigado pelos projetos, comentários, dicas, sugestões, paciência, dedicação, correções (e pela forma como nos corrige), disponibilidade, compreensão, pela sua agilidade e seu modelo dinâmico de vida. No primeiro dia que conversamos sobre a possibilidade de ingressar no doutorado não tive dúvidas que seria uma jornada agradável ao seu lado. Foi muito bom ser orientado por você. Muito obrigado!

Aos meus colegas de disciplinas: Andreia, Diego, Emanuel, Fred, Gustavo, Jessica, Natalia e Camile, presentes em muitos momentos: na sala de aula, provas, e-mails, seminários, WhatsApp,... trilhar essa jornada com vocês foi um grande privilégio!

Aos integrantes do LABTAM. Obrigado pelos momentos de diálogo, reflexão e diversão! Cada aluno de IC, mestrando e doutorando que criam uma atmosfera agradável para trabalhar. Obrigado aos técnicos do laboratório: Dolores (a mulher do dinheiro), Maria Elena (a organização em pessoa), Rodrigo (de tão... tão distante), vocês fazem a engrenagem girar! A Thaísa por cada pedaço de bolo lembrado! Em especial as colegas Andreia e Natália pela diversão nas conversas e encontros e também ao Diego (Fala camarada!) que também realizava a bancada no turno da noite e me ajudou muito na ambientação no laboratório.

Ao técnico do GC-MS Rodrigo França, colaborador em nossos trabalhos, sempre executando a parte técnica com muita boa vontade e excelência. Obrigado também pelos diálogos sobre finanças e investimentos. Um dia a gente chega lá!

Ao time da pirólise no LABTAM: Dra. Jacyra Faillace, Dra. Debora Carneiro, Doutoranda Ana Serra e também Ma. Tahiana Parente (IMA-UFRJ), obrigado pela

ajuda de sempre, cada sugestão permitiu aprimorar o processo e chegar até a condição ideal.

Ao Rogério que em uma conversa em Itajaí-SC apresentou a ideia de secar a borra oleosa de petróleo, como isso adiantou nosso tempo na montagem do reator.

Aos colegas de trabalho na UFRJ. Obrigado Aline que muito me ajudou a conciliar o trabalho com estudo, sempre com uma palavra amiga de incentivo e sua plena calma. Aos queridos João Paulo, Cristiane, Camila, Marcos e também a Nivea que fez parte do grupo LABTAM e incentivou a conversar com a professora Monica Marques iniciando essa jornada. Aos colegas do LAPRONEB e Laboratório de fitoquímica pelos momentos de descontração e que sempre estão presentes e nunca deixam de oferecer café, mesmo eu não aceitando.

A professora Rosy Simas, que apesar de ter passado muito rápido pelo Rio de Janeiro, fez a nossa “chave girar” inúmeras vezes. Sua dedicação no que faz e a forma como faz são exemplos pra copiar e colar! Obrigado por acompanhar o meu ingresso no doutorado, contribuindo de forma muito positiva, sempre incentivando e respeitando as nossas escolhas.

Aos técnicos do CETEM que sempre me receberam muito bem. Antonieta Middea nas técnicas de DRX e Jaqueline Veloso juntamente com o André nas análises de FRX.

Aos solícitos do Polo de Xistoquímica na UFRJ, obrigado pelas análises. Em especial a pesquisadora Bianca Pinto e o técnico Lucas Meneses por realizar as análises de ASAP e ao Vinicius Kartnaller pela análise no MEV-EDS.

Ao laboratório de RMN de sólidos, com os técnicos Anderson e Leandro, assim como também a professora Rosane San Gil por seus comentários sobre os espectros obtidos.

A professora Angela Sanches que na etapa final do trabalho contribuiu de forma grandiosa. Ela que compreende os desafios de caracterizar os catalisadores nesse mundo acadêmico, onde os equipamentos e técnicas estão todos fragmentados por esse Rio de Janeiro. Obrigado pelas correções sempre muito educadas, pelas aulas de catálise sempre muito produtivas, descontraídas e pela disponibilidade de colaboração.

Aos técnicos que muito me ajudaram para os ensaios de TPD-NH₃ (que análise disputada no RJ!!!): Vivian Bridi (INT), Anacleto (NUCAT-COPPE-UFRJ, contato intermediado pela Laura) e ao laboratório do professor Lindoval Fernandes (UFRRJ).

Aos professores da banca examinadora que de muito bom grado se propuseram em dedicar-se a análise do presente trabalho, se deslocando para compor a banca e contribuir para o trabalho.

Ao corpo docente do PPGQ-UERJ que contribuiu para a minha formação.

Ao corpo técnico do PPGQ-UERJ, em especial os técnicos administrativos Rita (FT-IR), Monica (TGA), Luiz (ASAP) e Jéssica (MEV).

A coordenação do PPGQ-UERJ, Prof^a Juliana Lima, que sempre se mostrou muito simpática e solícita para nos atender.

Ao Luiz, da secretaria do PPGQ-UERJ, que sempre é muito cortês em nos ajudar.

A direção do IQ-UERJ pela estrutura do Instituto.

Aos órgãos de fomento Capes e Faperj que permitem a aquisição de materiais e equipamentos para o desenvolvimento da pesquisa.

A todos os familiares, amigos e incentivadores que de alguma forma contribuíram para essa conquista.

“Para que todos vejam, e saibam, e considerem, e
juntamente entendam que a mão do Senhor fez isso.”
Bíblia Sagrada - Isaías 41:20

RESUMO

MILATO, J. V. *Co-pirólise catalítica da borra de petróleo com poliolefinas: aumento de mesoporos em zeólitas Y para tratamento de resíduos e obtenção de produtos parafínicos*. 2019. 151 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

A borra de petróleo, um resíduo da indústria petrolífera foi submetida ao processo de pirólise a 450 °C na presença de três catalisadores zeolíticos (CBV-720, CBV-760 e CBV-780). Os catalisadores foram inicialmente escolhidos buscando a obtenção de óleo rico em parafina, com base em diferentes razões Sílica/Alumina (SAR), características texturais similares e presença de mesoporos. O óleo pirolítico foi analisado por CG-MS e o efeito dos diferentes catalisadores na composição do produto oleoso foi analisado à luz das suas características ácidas e texturais. Os produtos obtidos na presença de zeólitas com mesoporos e acidez menor que as zeólitas convencionais da literatura mostraram seletividade para a conversão de hidrocarbonetos leves. O perfil químico desses produtos incentivou o processo de co-pirólise da borra de petróleo com as principais poliolefinas encontradas nos resíduos sólidos urbanos (HDPE, LDPE e PP). Os resultados revelaram que a borra oleosa de petróleo favoreceu o craqueamento dos polímeros e a composição do óleo pirolítico está diretamente relacionada à estrutura polimérica, além de revelar que das três zeólitas testadas, a de maior acidez permitiu obter os melhores resultados. O catalisador CBV-720, que apresentou melhor desempenho na co-pirólise foi submetido a tratamentos de dessilicação e desaluminização, procurando obter mesoporos em sua superfície, assim como também alterar sua força ácida. O óleo pirolítico obtido com os catalisadores modificados foi analisado por método CG-SimDis ASTM 2887 e comparados com padrão de óleo diesel. Foi revelado que das modificações realizadas, os catalisadores Mod-10 (dessilicação) e Mod-Al (desaluminização) apresentaram propriedades ácidas e texturais semelhantes e ambas as conversões catalíticas permitiram obter óleo com cadeias carbônicas lineares rico em parafinas na faixa da fração diesel, revelando um produto com potencial valor combustível.

Palavras-chave: Resíduo de petróleo. Zeólitas. CBV-720. CBV-760. CBV-780

ABSTRACT

MILATO, J. V. *Catalytic co-pyrolysis of petroleum sludge with polyolefins: increase of Y zeolite mesopores for waste treatment and paraffinic products*. 2019. 151 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Oil sludge, a residue of the petroleum industry, was pyrolyzed at 450 ° C in the presence of three zeolitic catalysts (CBV-720, CBV-760 and CBV-780). The catalysts were initially chosen to obtain paraffin-rich oil based on different Silica / Alumina (SAR) ratios, similar textural characteristics and presence of mesopores. Pyrolytic oil was analyzed by GC-MS and the effect of different catalysts on the composition of the oily product was analyzed in light of their acid and textural characteristics. The products obtained in the presence of mesoporous zeolites with lower acidity than conventional literature zeolites showed selectivity for the conversion of light hydrocarbons. The chemical profile of these products encouraged the process of co-pyrolysis of oil sludge with the main polyolefins found in urban solid waste (HDPE, LDPE and PP). The results revealed that the oil oily sludge favors the cracking of the polymers and the composition of the pyrolytic oil is directly related to the polymeric structure, besides revealing that of the three zeolites tested, the one with the highest acidity allowed to obtain the best results. The catalyst that presented the best performance in co-pyrolysis was submitted to desilication and dealumination treatments, trying to obtain mesopores on its surface, as well as altering its acid force. The pyrolytic oil obtained with the modified catalysts was analyzed by GC-SimDis ASTM 2887 method and compared with diesel oil standard. It was revealed that from the modifications made, the Mod-10 (desilication) and Mod-Al (dealumination) catalysts showed similar acidic and textural properties and both catalytic conversions allowed to obtain paraffin-rich linear carbon chain oil in the diesel fraction range, revealing a product with potential fuel value.

Keywords: Petroleum waste. Zeolites. CBV-720. CBV-760. CBV-780

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3R's	Redução, Reaproveitamento e Reciclagem
ΔH_m	Calor de fusão
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
API	Instituto Americano de Petróleo do inglês <i>American Petroleum Institute</i>
ATR	Refletância Total Atenuada do inglês <i>Attenuated total reflection</i>
BET	Brunauer, Emmett and Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
Bpd	Barril por dia
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CGAR-EM	Cromatografia em fase gasosa de alta resolução acoplada com espectrometria de massas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DILIC	Diretoria de Licenciamento Ambiental
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
EUA	Estados Unidos da América
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido (do inglês <i>Fluid Catalytic Cracking</i>)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
HCPs	Hidrocarbonetos de petróleo
HDPE	Polietileno de alta densidade (do inglês <i>High-density polyethylene</i>)
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IMA	Associação Mineralógica Internacional
ISSO	Organização Internacional de Normatização
LABTAM	Laboratório de Tecnologia Ambiental
LDPE	Polietileno de baixa densidade (do inglês <i>Low-density polyethylene</i>)
LTC	Tecnologia de Conversão a Baixa Temperatura (do inglês <i>Low Temperature Conversion</i>)
NBR	Norma Técnica Brasileira
PE	Polietileno

PNRS	Plano Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PPGQ	Programa de Pós Graduação em Química
PS	Poliestireno
RSI	Resíduo Sólido Industrial
RSM	Resíduo Sólido Municipal
SAR	Razão Si/Al
SimDis	Destilação Simulada
T _c	Temperatura de cristalização
TGA	Análise termogravimétrica
TIC	Cromatograma de corrente de íons totais
T _m	Temperatura de fusão (do inglês <i>temperature melting</i>)
TPD	Dessorção por temperatura programada (do inglês <i>Temperature-Programmed Desorption</i>)
UCC	Unidades de construção compostas
UCP	Unidades de construção primária
UCS	Unidades de construção secundária
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
US	United States
USY	Zeólitas Y ultra estáveis (do inglês <i>ultrastable Y</i>)
X _c	Grau de cristalinidade
XRF	Fluorescência e Raios X (do inglês <i>X ray fluorescence</i>)
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01-	Produção mundial líquida de petróleo nas refinarias e seus insumos.....	20
Figura 02-	Imagens de acidentes ambientais oriundos da indústria petrolífera.....	21
Figura 03-	Produção de petróleo e gás no Brasil.....	23
Figura 04-	Dique alto do morro de Jericó/SE.....	24
Figura 05-	Arranjo tetraédrico das moléculas de SiO_4 e AlO_4 formando blocos unitários de uma zeólita.....	44
Figura 06-	Arranjo tetraédrico das ligações Si-O e Al-O (a) formando um bloco unitário de uma zeólita e uma (b) representação bidimensional da estrutura da zeólita, onde Me^{n+} representa os contra-íons.	44
Figura 07-	Unidades secundárias de construção.....	46
Figura 08-	Combinação de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ para formar unidades secundárias, cujo alinhamento resulta em uma cela formando poros de tamanhos diferentes representando canais e celas	47
Figura 09-	Desenvolvimento de estruturas zeólitas	47
Figura 10-	Processo de seletividade do reagente através dos poros de um catalisador de zeólita.	50
Figura 11-	Seletividade do produto através da estrutura microporosa de um catalisador de zeólita.....	51
Figura 12-	Seletividade de estado de transição restrita através da estrutura microporosa de um catalisador zeolítico	52
Figura 13-	Dessilicação e desaluminização de zeólitas	54
Figura 14-	Unidade de pirólise e esquema de montagem do reator na pirólise catalítica	68
Figura 15-	Secagem da borra oleosa de petróleo.....	74
Figura 16-	Análise termogravimétrica da borra seca	75
Figura 17-	Espectro de FTIR/ATR da borra seca.	76
Figura 18-	Espectro de ^1RMN da borra seca de petróleo	78
Figura 19-	Termogramas das zeólitas comerciais CBV-720, 760 e 780	79
Figura 20-	Padrão de difração das zeólitas comerciais CBV-780, CBV-760 e CBV-720.	80
Figura 21-	Perfis de NH_3 -TPD das zeólitas com diferentes SAR	81
Figura 22-	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para zeólitas CBV-720, CBV-760 e CBV-780.....	83
Figura 23-	Distribuição de área e volume dos poros 27 Å nas zeólitas comerciais	84

Figura 24-	Espectros de FTIR para as zeólitas.....	85
Figura 25-	Balço de massas para a pirólise térmica e catalítica da borra seca	86
Figura 26-	Cromatogramas de corrente de íons totais (TIC) dos produtos oleosos da pirólise com a borra seca (BS). (a) Crua, (b) Térmica, (c) CBV-720, (d) CBV- 760 e (e) CBV-780	87
Figura 27-	Óleo pirolítico da borra seca. Hidrocarbonetos leves e pesados.	88
Figura 28-	Perfil químico do óleo pirolítico gerado. Hidrocarbonetos leves e pesados. ..	89
Figura 29-	Termogramas (TG/DTG) dos materiais poliméricos. HDPE, LDPE ePP.....	91
Figura 30-	Espectro de FTIR para polietilenos de alta (HDPE) e baixa (LDPE) densidade	92
Figura 31-	Espectro de FTIR para polipropileno (PP)	93
Figura 32-	Curva DSC para amostras de polímeros	94
Figura 33-	Balço de massa das frações produzidas nos processos de co-pirólise.....	96
Figura 34-	Cromatogramas do material oleoso obtido nas co-pirólises da borra de petróleo com poliolefinas.....	99
Figura 35-	Hidrocarbonetos leves e pesados da fração oleosa das co-pirólises.....	100
Figura 36-	Distribuição de compostos aromáticos, parafínicos e cíclicos da fração oleosa obtida nas co-pirólises da borra de petróleo com poliolefinas.....	102
Figura 37-	Difratograma de zeólitas CBV-720 modificadas	106
Figura 38-	Espectros de RMN-MAS de ²⁹ Si das zeólitas modificadas	107
Figura 39-	Diferentes ambientes químicos do Si em relação ao Al.....	108
Figura 40-	Espectros de RMN-MAS de ²⁷ Al das zeólitas modificadas	109
Figura 41-	TPD-NH ₃ de zeólitas CBV-720 modificadas	111
Figura 42-	Isotermas de ad/desorção de N ₂ das zeólitas modificadas.....	113
Figura 43-	Espectros de FTIR/ATR das zeólitas modificadas.....	114
Figura 44-	Termogramas das zeólitas modificadas	115
Figura 45-	Balço de massa das frações obtidas na co-pirólise (Bora de petróleo + HDPE) com zeólitas modificadas	116
Figura 46-	Cromatogramas de corrente de íons totais dos produtos oleosos da co-pirólise com zeólitas modificadas.	117
Figura 47-	Avaliação de hidrocarbonetos leves e pesados no óleo pirolítico	118
Figura 48-	Distribuição do tipo de hidrocarbonetos na fração oleosa obtida na co-pirólise com zeólitas modificadas	119
Figura 49-	Distribuição de poros mais populosos nas zeólitas modificadas.....	120
Figura 50-	Curvas de destilação comparando amostras com padrão de diesel	121
Figura 51-	Conversão de hidrocarbonetos quanto ao número de carbonos na fração oleosa obtida na co-pirólise com zeólitas modificadas	123

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1-	Classificação de Resíduos Sólidos no Brasil.....	27
Tabela 1-	Principais tipos de pirólise.....	31
Quadro 2-	Tratamento térmico de polímeros.....	40
Tabela 2-	Classificação da acidez de zeólitas de acordo com o a razão Si/Al.....	48
Tabela 3-	Especificações das zeólitas conforme o fabricante	62
Tabela 4-	Condições de variação no processo de dessilicação	63
Tabela 5-	Condições experimentais para RMN de sólidos	67
Tabela 6-	Condições experimentais da etapa 01: Processo de pirólise catalítica da borra de petróleo.....	69
Tabela 7-	Condições experimentais da etapa 02: Processo de co-pirólise da borra de petróleo com poliolefinas.....	70
Tabela 8-	Condições experimentais da etapa 03: Processo de co-pirólise fazendo uso de zeólita CBV-720 modificada.	70
Tabela 9-	Tipos de prótons ¹ RMN	77
Tabela 10-	Resultado da distribuição do tipo de hidrocarbonetos na borra de petróleo...	78
Tabela 11-	Óxidos determinados por FRX	80
Tabela 12-	Propriedades texturais e distribuição de área e volume de poros das zeólitas	83
Tabela 13-	Rendimento das zeólitas modificadas	105
Tabela 14-	Resultados de RMN-MAS de ²⁹ Si.....	108
Tabela 15-	Resultados de RMN-MAS de ²⁷ Al.....	110
Tabela 16-	Propriedades texturais das zeólita modificadas.....	113

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	18
1	REVISÃO DA LITERATURA	20
1.1	Borra oleosa da indústria de petróleo	20
1.2	Tratamento da borra oleosa de petróleo pela legislação brasileira	25
1.3	Pirólise	29
1.4	Processo Térmico X Catalítico	32
1.4.1	<u>Craqueamento Térmico</u>	32
1.4.2	<u>Craqueamento Catalítico</u>	35
1.5	Pirólise de plásticos	39
1.6	Catalisadores na pirólise	41
1.7	Zeólitas	42
1.7.1	Composição química e estruturas de zeólitas.....	43
1.8	Propriedades que permitem a catálise em uma zeólita	48
1.8.1	<u>Acidez de zeólitas</u>	48
1.8.2	<u>Porosidade nas zeólitas</u>	50
1.9	Modificações em zeólitas	52
2	ESTADO DA ARTE	55
3	JUSTIFICATIVA	58
4	OBJETIVOS	60
4.1	Objetivo Geral	60
4.2	Objetivos Específicos	60
5	MATERIAIS E MÉTODOS	61
5.1	Materiais	61
5.2	Borra oleosa de petróleo: obtenção e preparo	62
5.3	Modificações da Zeólita comercial CBV-720	63
5.3.1	<u>Desaluminização</u>	63
5.3.2	<u>Dessilicação</u>	63
5.4	Técnicas de Caracterização	64
5.4.1	<u>Análise Termogravimétrica (TGA)</u>	64
5.4.2	<u>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</u>	64

5.4.3	<u>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</u>	65
5.4.4	<u>Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (ASAP)</u>	65
5.4.5	<u>Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH₃)</u>	65
5.4.6	<u>Difração de Raios X (XRD)</u>	66
5.4.7	<u>Fluorescência de Raios X (FRX)</u>	66
5.4.8	<u>Ressonância Magnética Nuclear ¹H</u>	67
5.4.9	<u>Ressonância Magnética Nuclear de sólidos de ²⁹Si e ²⁷Al</u>	67
5.5	Ensaio de Pirólise	68
5.5.1	<u>Unidade de Pirólise</u>	68
5.5.2	<u>Preparo do reator pirolítico</u>	68
5.6	Análises Cromatográficas	71
5.6.1	<u>Cromatografia em fase gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas (CGAR-EM)</u>	71
5.6.2	<u>Destilação Simulada (SimDis)</u>	72
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
6.1	Etapa 01 - Pirólise da borra de petróleo na presença de zeólitas Y	73
6.1.1	<u>Caracterização da borra oleosa de petróleo</u>	73
6.1.2	<u>Caracterização dos catalisadores comerciais Zeolyst</u>	78
6.1.3	<u>Pirólise da borra de petróleo</u>	85
6.2	Etapa 02 - Co-pirólise da borra de petróleo com poliolefinas	90
6.2.1	<u>Caracterização das poliolefinas</u>	90
6.2.2	<u>Efeito das poliolefinas e catalisadores no óleo pirolítico</u>	95
6.2.3	<u>Análise do óleo obtido nas co-pirólises</u>	98
6.3	Etapa 03 - Co-pirólise da borra de petróleo com HDPE na presença de zeólitas Y modificadas	104
6.3.1	<u>Caracterização das zeólitas modificadas</u>	105
6.3.2	<u>Uso de zeólitas modificadas na co-pirólise da borra de petróleo com HDPE</u> ...	115
6.3.3	<u>Avaliação do óleo pirolítico através de Destilação Simulada (SimDis)</u>	121
7	CONCLUSÕES	124
8	PERSPECTIVAS FUTURAS	126
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
	APÊNDICE A	146
	APÊNDICE B	155
	APÊNDICE C	156

APÊNDICE D	157
APÊNDICE E.....	162

INTRODUÇÃO

A incansável procura do homem pelo petróleo, que se tornou uma matéria-prima essencial para o desenvolvimento da humanidade, acabou gerando impactos prejudiciais na esfera ambiental, econômica e social. Uma situação problemática presente na indústria do petróleo é o gerenciamento inadequado de seus resíduos, que chegam à escala de toneladas com facilidade.

Os resíduos mais comuns na indústria petrolífera gerados em grandes quantidades são: lama produzida em diferentes etapas do processo de extração, sedimento do fundo dos tanques de armazenamento do petróleo e seus derivados, borras oleosas, sólidos emulsionados em óleo, além de outros resíduos.

A borra oleosa de petróleo, devido a sua composição complexa, é considerada um material de difícil tratamento. Uma maneira de utilizar a borra de petróleo seria através do seu craqueamento térmico em condições não oxidantes para a obtenção de produtos com maior valor agregado. Recentemente, SILVA *et al.*, 2017 relataram que na pirólise da borra oleosa, a adição de polietileno de alta densidade (HDPE) juntamente com catalisadores ácidos permitiu obter óleo pirolítico com fração de hidrocarbonetos leves, além do poder calorífico médio sugerir semelhança de um combustível. Dessa forma, um mesmo processo de pirólise permitiu tratar dois resíduos de difícil degradação, definindo a técnica de co-pirólise, que tem sido muito explorada para aproveitamento de resíduos plásticos.

A qualidade do líquido pirolítico depende de alguns parâmetros do processo. Pesquisas relacionadas à presença de catalisadores são relatadas, sempre buscando melhorar a eficiência do processo de pirólise e de seus produtos. Ao fazer uso de catalisadores, é possível consumir menos energia, reduzir o tempo de reação e obter boa seletividade para os produtos.

Os catalisadores zeolíticos se tornaram os mais utilizados na indústria química, se mostrando muito eficientes no refino de petróleo (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Uma limitação das zeólitas convencionais é o pequeno tamanho de seus poros, pois materiais microporosos (<20 Å) não são indicados como catalisadores em reações envolvendo moléculas volumosas, pois limitam o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos, limitam a formação de intermediários e

até mesmo a dessorção de produtos e podem promover a desativação do catalisador.

Para tentar contornar esse problema, zeólitas estão sendo sintetizadas com poros maiores, aumentando a acessibilidade de moléculas grandes ao interior dos poros. Além de modificações nas propriedades texturais, a modificação na acidez de zeólitas tem proporcionado propriedades extremamente atraentes. Esses ajustes interferem na natureza e quantidade dos sítios ativos que as zeólitas possuem, que podem ser sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.

Um levantamento no *Google Scholar* (setembro/2019) revelou diferentes trabalhos sobre a pirólise da borra de petróleo, entretanto não foram sinalizadas pesquisas na presença de zeólitas Y com mesoporos, investigando o efeito de suas propriedades ácidas e texturais para o tratamento desse resíduo da indústria petrolífera, o que abre a perspectiva para este tipo de investigação.

A investigação de catalisadores de diferentes acidez e propriedades texturais semelhantes permitirá investigar a influência destes parâmetros no craqueamento de moléculas pesadas de hidrocarbonetos. Também não se encontrou na literatura o estudo de influência destes mesmos parâmetros na co-pirólise dos resíduos da indústria de petróleo.

Assim, devido à falta de conhecimento sobre a pirólise da borra de petróleo utilizando zeólitas Y com propriedades texturais semelhantes, mas com uma força ácida diferente, acredita-se que a abordagem inovadora apresentada nesse projeto de pesquisa contribuirá para a área de química ambiental na discussão referente ao tratamento da borra oleosa de petróleo juntamente com material polimérico, para obter produto oleoso rico em parafinas.

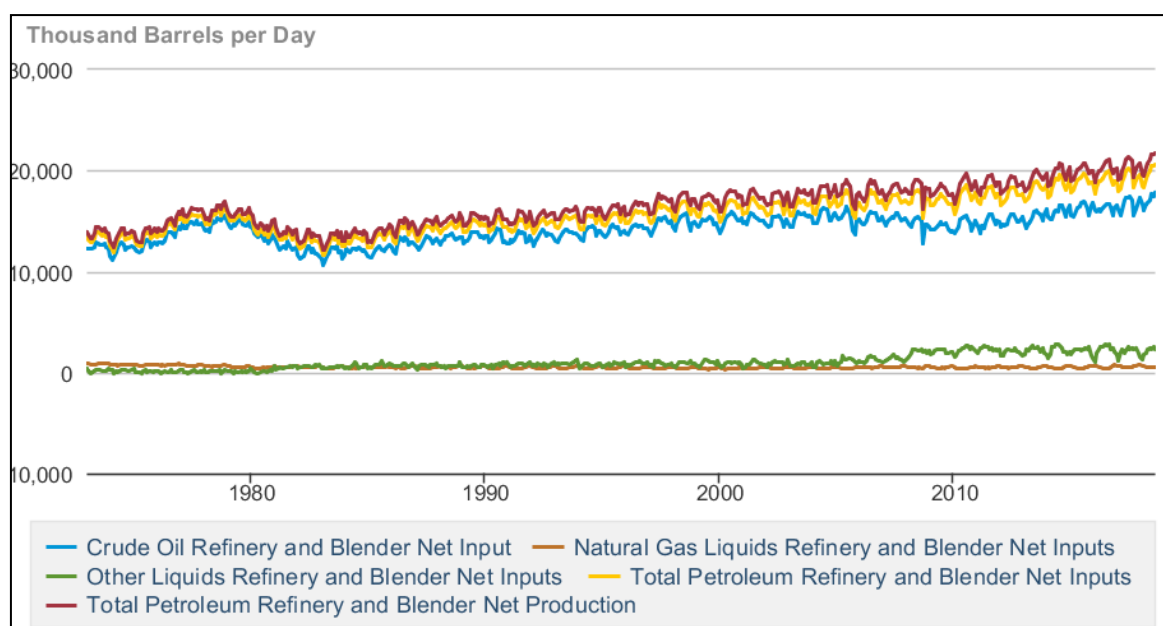
O trabalho aqui realizado será apresentado em diferentes etapas. Essas etapas foram se ajustando conforme os resultados obtidos nos estágios que as antecedem. Na primeira etapa do trabalho foi realizada a caracterização e o preparo da borra de petróleo para a pirólise na presença de zeólitas Y comerciais. Os resultados obtidos sugeriram a realização das co-pirólises da borra de petróleo na presença de poliolefinas, apresentados na etapa seguinte. Na última parte do trabalho, são apresentados os resultados da melhor condição de co-pirólise na presença de zeólitas modificadas através dos tratamentos de desaluminização e dessilicação.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Borra oleosa da indústria de petróleo

A demanda por petróleo, gás e outras fontes de energia cresce dramaticamente com o consumo mundial de energia (Figura 1), conforme alguns estudiosos haverá um aumento dessa demanda de 37% até 2035(HELMY; KARDENA, 2015).

Figura 1- Produção mundial líquida de petróleo nas refinarias e seus insumos



Fonte: U.S. Energy Information Administration, 2018.

Além de uma necessidade mundial, a exploração da matéria orgânica mais valiosa do planeta é responsável por vários acidentes ambientais em todo o mundo (Figura 2), como por exemplo: resíduos das operações de exploração; derramamentos de óleo durante o transporte e a distribuição; fluído de perfuração de resíduos/lama; resíduos proveniente de estações de tratamento; vazamento no armazenamento flutuante, tanques de armazenamento; água contaminada produzida no processo; assim como resíduo das atividades de limpeza dos tanques de armazenamento na forma de borra oleosa(JM, 1991; LIMA *et al.*, 2014).

Figura 2—Imagens de acidentes ambientais oriundos da indústria petrolífera



Fonte: Adaptado da Revista Exame. <http://exame.abril.com.br/mundo/majores-acidentes-petroliferos-historia-556774/>. Acesso em: 02 Jan. 2018.

Os resíduos gerados na indústria de petróleo são considerados de difícil tratamento e gerenciamento (ZHANG, Y. *et al.*, 2011). Se nenhum tratamento é efetuado antes da disposição desses resíduos, suas características tóxicas continuam em concentrações elevadas nos pontos de geração e disposição (SIVA *et al.*, 2013).

A borra oleosa (também denominada de lama oleosa ou lodo oleoso) é uma complexa mistura constituída tipicamente por óleo (30-50%), água (20-50%) e sólidos (10-12%) com variada composição, dificultando o seu reaproveitamento (ZHENG *et al.*, 2012). Esse material tem recebido atenção crescente durante o processo de refino de petróleo nos últimos anos, por conter uma alta concentração de hidrocarbonetos de petróleo. Considerado um resíduo perigoso em muitos países, o descarte inadequado ou o tratamento insuficiente da borra oleosa pode representar sérias ameaças ao meio ambiente e à saúde humana (DA ROCHA *et al.*, 2010 e AL-FUTAISI *et al.*, 2007). Portanto, o tratamento desse material se tornou um dos pontos focais da pesquisa atual, mas ainda assim é

considerado um tipo complexo de resíduo, sendo um desafio o seu tratamento(WANG, Y. *et al.*, 2017).

As borras oleosas são produzidas por diferentes processos de separação água-óleo (resultantes das estações de tratamento de efluentes); por derrames acidentais; durante a limpeza dos diferentes tipos de equipamentos usados para separação, conversão e tratamento de petróleo e em tanques de armazenamento para petróleo bruto e derivados densos, como óleos lubrificantes, óleos combustíveis e cimento asfáltico de petróleo (KRIIPSALU; MARQUES; MAASTIK, 2008).

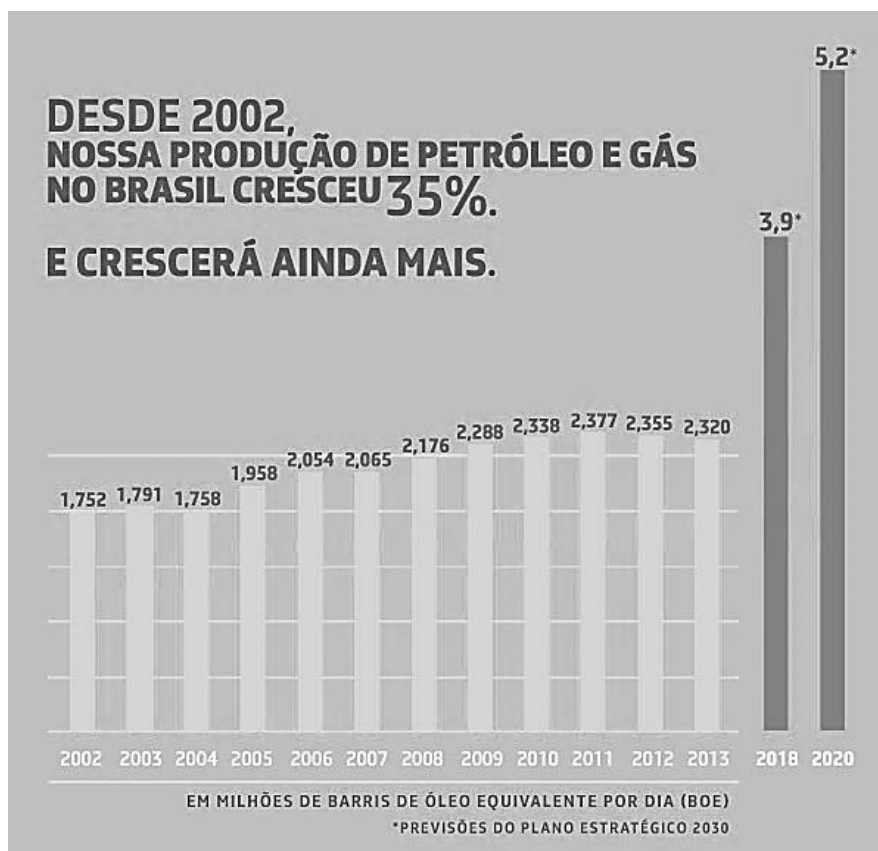
Os sedimentos do fundo em tanques de armazenamento de petróleo bruto representam o lodo oleoso mais intensamente estudado na literatura. Antes de ser refinado para produtos petrolíferos, o óleo cru é temporariamente abrigado em tanques de armazenamento, onde tem uma propensão a se separar em hidrocarbonetos de petróleo (HCsP) pesados e leves. Os HCsP mais pesados costumam decantar junto com partículas sólidas e água presente no sistema(AYOTAMUNO *et al.*, 2007).

A quantidade de borra gerada pelos processos de refino de petróleo depende de vários fatores, como propriedades do petróleo (densidade e viscosidade), processamento na refinaria, método de armazenamento de óleo e capacidade de refino. De acordo com a *US Energy Information Administration – EIA* (U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2018) os EUA produziu em 2017 cerca de 9,321 milhões de barris de petróleo por dia (bpd), gerando uma média de 13 mil toneladas de borra oleosa por dia.

Em 2017 no Brasil, a PETROBRAS produziu 2,15 milhões de bpd(PETROBRAS, 2018), com expectativa de aumento até 2020 para 5,2 milhões (Figura 3).

Estima-se que uma tonelada de resíduos de borraoleosa é gerada para cada 500 toneladas de petróleo bruto processado (OUDENHOVEN *et al.*, 1995), com essa estimativa pode-se considerar que o volume de borra oleosa gerado pela PETROBRAS em 2017 sobre a carga refinada de petróleo seja em torno de 3000toneladas por dia. A estimativa é de que a quantidade total de produção de borra oleosa continue aumentando, como resultado da demanda crescente de produtos petrolíferos refinados em todo o mundo(BRITISH PETROLEUM, 2017).

Figura 3- Produção de petróleo e gás no Brasil



Fonte: PETROBRAS. <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/nossa-producao-de-petroleo-e-gas-no-brasil-cresceu-35-desde-2002-e-crescera-ainda-mais.htm>. Acesso em 03 Out. 2018.

Em geral, a borra oleosa é um resíduo resistente caracterizado como uma emulsão estável de água, sólidos, hidrocarbonetos pesados de petróleo e metais. A estabilidade das emulsões depende principalmente de uma película protetora que inibe a formação de gotículas de água entre si. Este filme interfacial é composto de muitos emulsionantes naturais, como alguns constituintes de HCsP (por exemplo, asfaltenos e resinas), sólidos finos, ácidos orgânicos solúveis em óleo e outros materiais de partículas pequenas (KRALOVA *et al.*, 2011; YANG; TAN; BU, 2009).

As propriedades obtidas de uma fonte de borra oleosa de petróleo não podem ser aplicadas a outra fonte ou a outra amostra de borra de etapas diferentes do processo de exploração, armazenamento e distribuição. Cada borra oleosa possui sua particularidade dependendo do tipo de petróleo e processamento do mesmo (PROGRAM., 2010).

De acordo com a norma NBR ISO 10004 (ABNT, 2004), a borra de petróleo é listada como resíduo perigoso. Esta classificação é devido à presença de componentes tóxicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e o

BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno). O risco de resíduos é definido como uma função das propriedades físicas, químicas ou patogênicas dos resíduos que podem representar um risco para a saúde pública e o meio ambiente.

A borra oleosa no fundo do tanque de armazenamento é removida durante as operações de limpeza e enviada para tratamento. O manuseio desse lodo oleoso é realizado de forma inadequada, sendo despejado em diques, no solo ou em valas, trincheiras ou barris para posterior enterramento sem qualquer preparação prévia da área (Figura 4). O acúmulo de borra oleosa resulta na contaminação de corpos d'água locais, o que ocasiona assoreamento dos rios, morte de espécies aquáticas, contaminação com metais pesados e danos às áreas de preservação ambiental (AYOTAMUNO *et al.*, 2007). Em alguns países a deficiência de atos legislativos, bem como o apoio do governo a projetos ligados a indústria petrolífera, militam contra suas implicações, justificando que o processo de exploração produz energia e movimentam a economia (KHAUSTOV; REDINA, 2012).

Figura 4- Dique alto do morro de Jericó/SE



Fonte: ALVES, 2003 *apud* MELO; CORIOLANO; ARAÚJO, 2013

A incineração ou o aterro geralmente são os tratamentos mais adotados para a borra oleosa (LI, G.; GUO; YE, 2015). Uma variedade de métodos de tratamento de borra oleosa de petróleo tem sido desenvolvida na literatura, como:

Incineração(LI, C.-T. *et al.*, 1995); extração por solvente(ZUBAIDY; ABOUELNASR, 2010), tratamento ultra-sônico(XU *et al.*, 2009),fotocatálise (DA ROCHA *et al.*, 2010), biodegradação (ROLDÁN-CARRILLO *et al.*, 2012)e a pirólise (LIU, J. *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2017).

Os resíduos que contêm a borra oleosa podem ser uma valiosa fonte de energia. A borra oleosa de petróleo por possuir em sua composição hidrocarbonetos pesados acaba tendo características e propriedades muito semelhantes desses óleos mais densos. De acordo com o Instituto Americano de Petróleo (API), a principal consideração ambiental no manuseio da borra oleosa deve ser a maximização da recuperação de hidrocarbonetos (API, 1989). Os métodos de processamento de borra oleosa através da decomposição térmica, como a pirólise(AIMIN LI, 2015; DEMIRBAS, 2009; LAM *et al.*, 2016) e a co-pirólise(DENG *et al.*, 2016; LIN *et al.*, 2016; UÇAR; ÖZKAN; KARAGÖZ, 2016; SILVA *et al.*, 2017), são investigadas na literatura buscando a obtenção de produto líquido com potencial energético de combustível.

O uso de termoprocessos permite obter valiosos produtos gasosos e líquidos, principalmente hidrocarbonetos,como relatado na literatura porALHUMAIDAN *et al.*, 2015; QIN *et al.*, 2015; CHENG *et al.*, 2016; CHENG *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2017.Ao empregar essas tecnologias, o conteúdo de constituintes perigosos pode ser reduzido ou eliminado, e seus impactos ambientais e de saúde podem ser minimizados (HU, G.; LI; ZENG, 2013).

1.2 Tratamento da borra oleosa de petróleo pela legislação brasileira

A indústria de petróleo é responsável por graves problemas socioambientais. No Brasil, os principais resíduos industriais gerados por esse setor são apontados como um dos grandes desafios em relação ao seu destino final.

A legislação ambiental brasileira não apresentava, até 1979, maiores preocupações com a disposição de resíduos sólidos. Somente a partir desta época é que apareceram de forma explícita as primeiras normas e regulamentações a respeito do tema, determinando o uso de técnicas de tratamento e disposição final mais adequada (AMARAL, S.P.; DOMINGUES, 1990). No entanto a acumulação

deste resíduo em diques de contenção contaminou os corpos hídricos adjacentes, degradou o solo devido à presença de água com elevada salinidade, que escorre para os rios e gera poluição, mortandade de peixes, contaminação pela presença de espécies metálicas e contamina águas subterrâneas(PUROHIT, H.J.; KHANNA, 1997).

Na década de 80, muito se utilizou a técnica de espalhamento dessas borras em grandes áreas (*landfarmings*). Para facilitar a degradação por organismos do solo, o resíduo era misturado no solo com nutrientes (N, P, K) e calcário. No início dos anos 90, a progressiva saturação dos *landfarmings* e os problemas causados por chuvas, aeração e homogeneização incorretas das misturas, começaram a impedir a expansão das refinarias, além de aumentar os riscos ambientais, pois a chuva lixiviava as espécies metálicas, assim como outros contaminantes presentes no óleo, que poluem as águas superficiais e subterrâneas(PUNNARUTTANAKUN *et al.*, 2003).

A principal norma de classificação de resíduos sólidos em nosso país é a NBR 10004, que define resíduo sólido e semi-sólido como aqueles que:

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

A classificação dos resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características, além da comparação com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser criteriosa e estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem, podendo ser necessário fazer uso de normas complementares, como a NBR 10005 (Procedimento laboratorial para a execução do ensaio de lixiviação de resíduos), a NBR 10006 (Solubilização de resíduos) e a NBR 10007 (Amostragem de resíduos). Basicamente os resíduos sólidos são classificados conforme o Quadro 1.

Quadro 1 – Classificação de Resíduos Sólidos no Brasil.

Resíduos classe I Perigosos	São aqueles resíduos que apresentam periculosidade ou alguma característica como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.	
Resíduos classe II Não perigosos	Esses resíduos são classificados através de grupos já definidos pela norma, como por exemplo, resíduo de restaurante (restos de alimentos), resíduo de papel e papelão, resíduos de plástico polimerizado, resíduo de madeira e etc.	
	Resíduos classe II-A Não inertes	Aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe II B - Inertes, nos termos desta Norma. Os resíduos classe II A – Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
Resíduos classe II-B Inertes	Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se o aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.	

Fonte: Adaptação de NBR 10004, 2004.

Devido a suas propriedades já apresentadas, a borra oleosa de petróleo é classificada como um resíduo sólido perigoso exigindo tratamento e disposição especiais em função de suas características e riscos à saúde pública e ao meio ambiente.

No Brasil, o Plano Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS (2010) define “resíduos industriais” como aqueles gerados nos processos produtivos e instalações industriais. De acordo com a Resolução CONAMA nº 313/2002, o Resíduo Sólido Industrial (RSI) é todo aquele que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi-sólido, líquido e gasoso (quando contido), e cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Ficam incluídos nesta definição os lodos

provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição. Nesta mesma resolução, no art. 4, diferentes setores industriais devem fornecer informações sobre geração, características, armazenamento, transporte e destinação de seus resíduos sólidos; dos diferentes setores incluem-se indústrias de fabricação de coque e refino de petróleo.

Com a implementação da Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA Nº 01/11(MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011), as exigências relacionadas ao licenciamento das atividades de exploração, produção e escoamento de petróleo no Brasil atrelou as formas de tratamento e disposição de resíduos, de modo a estabelecer a disposição permanente em aterro como sendo uma das últimas alternativas a serem utilizadas, mas ainda assim permitidas.

Conforme a classificação dos resíduos, eles podem receber como tipo de destinação: reuso, reciclagem, acondicionamento, re-refino, co-processamento, descontaminação, aterro sanitário, aterro industrial, incineração em terra, estação de tratamento e *Blend* de resíduos(IPEA, 2012).

Em relação aos resíduos sólidos, as refinarias devem possuir ou estimular a redução na fonte, Reaproveitamento e Reciclagem (3R's). Alguns destes resíduos são passíveis de comercialização com indústrias de outros segmentos, que os utilizarão como insumos de produção. Com a borra oleosa de petróleo, o que acontece atualmente é a contratação de empresas especializadas em gerenciamento de resíduos, isso por que o tratamento e gerenciamento desse resíduo pela indústria geradora demanda gasto energético não sendo viável financeiramente o seu reuso.

A borra oleosa de petróleo, dependendo de sua origem, pode ser definida como um “rico resíduo”. As borras oriundas de fundos de tanques de armazenamento possuem em sua composição óleo rico em hidrocarbonetos de interesse. As empresas terceirizadas pelo gerenciamento desse resíduo comercializam esse material para indústrias que realizam a extração do óleo de interesse, que pode ser incorporado na composição de óleos lubrificantes. O material final pode ser destinado a cimenteiras, ou ainda aterros.

1.3 Pirólise

O termo pirólise (do grego *PYROS*, “fogo”, *LYSIS*, “separação”) faz referência à decomposição térmica de materiais na ausência de oxigênio. Também são usados no mesmo sentido os termos termólise e craqueamento térmico. A pirólise tem sido utilizada desde a era antiga para produção de líquidos pirolíticos (usados no embalsamamento de múmias), esta técnica era conhecida como destilação da madeira (HEERMANN *et al.*, 2001).

A pirólise conceitual apareceu no século XIX, próximo de 1897, através de Max Planck. No início do século XX, o pesquisador C. Caratheodory, revisando os estudos de Max Planck, reestruturou a pirólise permitindo a construção de sistemas térmicos eficientes através do uso de reatores. As experiências iniciais práticas com reatores pirolíticos foram desenvolvidas na Alemanha em 1926 por F. Winkler. Próximo ao final da Segunda Guerra Mundial, os alemães, através da pirólise do lixo produziam gases combustíveis como o metano e o isobutano para movimentar suas frotas (NALINI, 2015).

O processo de pirólise é a degradação da matéria orgânica (*cracking*) apenas com calor na ausência de oxigênio, que fornece energia necessária para romper ligações nas estruturas das macromoléculas. No processo ocorre a formação basicamente de três produtos (MEIER; FAIX, 1999):

- **Resíduo sólido carbonoso** (conhecido como *char*): material inerte constituído basicamente de carbono;
- **Líquido oleoso pirolítico**: composto por hidrocarbonetos, álcoois e ácidos orgânicos.
- **Fração gasosa**: os principais componentes gasosos são o metano, hidrogênio, propano, propeno, eteno e butano.

É muito comum trabalhos utilizarem faixa de temperatura entre 500 e 800 °C, o que representa uma desvantagem para o processo por consumir muita energia (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2005). Com o uso de reatores mais sofisticados onde é permitido trabalhar com moderadas temperaturas e tempos de reações mais curtos, o processo ganhou interesse dos pesquisadores (BRIDGWATER, 2012).

Na década de 80 os pesquisadores alemães E. Bayer e M. Kutubuddin desenvolveram a tecnologia de Conversão a Baixa Temperatura (LTC – do inglês *Low Temperature Conversion*) que permite trabalhar com temperaturas mais baixas à atmosfera de gás nitrogênio sem a adição de catalisadores (BAYER; KUTUBUDDIN, 1988). A principal vantagem desse processo consiste na facilidade de armazenar a fração líquida em um condensador prático e a fração sólida no interior do reator (MENÉNDEZ *et al.*, 2004).

A pirólise se destaca, quando comparada com os tipos diferenciados de processos, por gerar produtos com valores agregados que podem ser usados como fonte de combustíveis. Apesar de todos os produtos apresentarem potencial valor, as pesquisas envolvendo pirólise possuem como principal objetivo a obtenção de hidrocarbonetos líquidos que possam ser usados como combustíveis ou matéria-prima para determinadas indústrias (HEERMANN *et al.*, 2001). Na maioria dos casos, os hidrocarbonetos leves são preferidos enquanto podem facilmente ser usados como combustíveis (SHEN; ZHANG, 2005).

Com a crise do petróleo a partir de 1973, os processos pirolíticos se tornaram mais expressivos na literatura, onde o foco era destinado à obtenção de combustível derivado de resíduo sólido municipal (RSM), resíduo polimérico industrial e a conversão de biomassa em bio-óleo (CAPUTO; PELAGAGGE, 2002; SHEN; ZHANG, 2005).

Basicamente existem três tipos de pirólise:

- pirólise lenta;
- pirólise convencional e
- pirólise rápida.

Estas se diferenciam entre si, através de: taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência das fases sólida e/ou gasosa e produtos desejados.

A pirólise rápida é caracterizada por altas taxas de aquecimento e tempos curtos de residência do vapor. Isso geralmente requer uma matéria-prima composta de pequenas partículas. Normalmente opera a temperaturas acima de 500 °C.

Por outro lado, a pirólise lenta é caracterizada por um aquecimento suave de partículas sólidas relativamente maiores para tempos de residência de vapor mais

longos e geralmente uma temperatura mais baixa que a pirólise rápida, tipicamente 400 °C.

A pirólise convencional é atuante na faixa intermediária entre a lenta e a rápida. Qualquer alteração nas condições de operação tem um efeito significativo no rendimento dos produtos (SHARMA, A.; PAREEK; ZHANG, 2015). A Tabela 1 faz um comparativo dos principais tipos de pirólise e rendimentos obtidos em cada processo.

Tabela 1– Principais tipos de pirólise

Tipo	Tempo	Temperatura
Lenta	> 1 Hora	300-500 °C
Convencional	5 – 30 min.	~500 °C
Rápida	~1s	600-900 °C

Fonte: Adaptado de SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015

Um sistema de pirólise possui basicamente três zonas térmicas específicas que garantem o sucesso do processo (AIRES; *et al.*, 2003):

- **Zona de secagem (100 – 150 °C):**o material no interior do reator passa pela secagem, nessa temperatura o material se desprende da água e hidrocarbonetos voláteis;
- **Zona de pirólise (>150 °C):** faixa de temperatura onde ocorre a volatilização, craqueamento, oxidação e fusão do material. Nesse patamar de temperatura é possível realizar a coleta dos produtos líquido e gasoso da pirólise;
- **Zona de resfriamento (decaimento da temperatura):** em temperaturas mais baixas é possível coletar no final do processo o resíduo sólido.

1.4 Processo Térmico X Catalítico

A pirólise pode ser realizada em diferentes temperaturas, tempos de reação, pressões, na presença ou ausência de catalisadores e gases reativos. O processo de pirólise envolve a quebra de ligações e é endotérmico, portanto, o fornecimento de calor é essencial para o sucesso do processo (BUEKENS, A., 2006). Com a elevada temperatura envolvida no processo, a excitação das moléculas torna-se tão alta que o material é decomposto permitindo as reações de craqueamento.

Durante a pirólise ocorrem várias reações químicas denominadas de primárias e secundárias (MEIER; FAIX, 1999). As que ocorrem diretamente sobre o substrato são denominadas reações primárias e as que acontecem na decomposição dos produtos intermediários, são denominadas reações secundárias (DEMIRBAS, 2009).

Em amostras poliméricas, o processo de decomposição é semelhante ao processo de craqueamento na indústria petrolífera, podendo ocorrer através da eliminação de moléculas pequenas, cisão da cadeia (despolimerização) ou clivagem aleatória (SILVÉRIO; BARBOSA; PILÓ-VELOSO, 2008).

O craqueamento térmico envolve a decomposição de materiais por meio da temperatura, quando aplicada em condições atmosféricas inertes. Este processo é normalmente realizado entre 350 e 900 °C. A pirólise catalisada promove essas reações de decomposição a temperaturas mais baixas e tempos mais curtos, devido à presença de catalisadores que auxiliam o processo (ACHILIAS *et al.*, 2007; AGUADO *et al.*, 2007; GARCÍA; SERRANO; OTERO, 2005; PANDA; SINGH; MISHRA, 2010; PARK *et al.*, 1999).

1.4.1 Craqueamento Térmico

Na degradação térmica os materiais são aquecidos a altas temperaturas e assim, suas macromoléculas são quebradas em moléculas menores, resultando na formação de uma ampla faixa de hidrocarbonetos. O craqueamento térmico geralmente produz uma mistura de hidrocarbonetos de cadeias carbônicas menores.

Em geral, quando a temperatura de pirólise é muito elevada, há aumento da produção de frações gasosas não condensáveis e menor fração líquida (ACHILIAS *et al.*, 2007; MARCILLA; BELTRÁN; NAVARRO, 2009; PARK *et al.*, 1999).

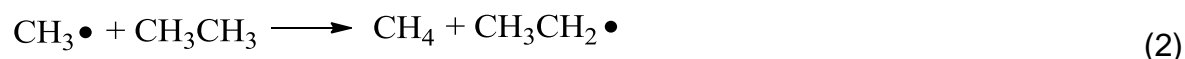
A pirólise térmica procede de acordo com as reações em cadeia radicalar em etapas de transferência de hidrogênio e a quebra gradual da cadeia principal. O mecanismo, muito discutido na literatura (ACHILIAS *et al.*, 2007; DONAJ *et al.*, 2012), envolve os estágios de:

- Iniciação;
- Transferência de Hidrogênio;
- Decomposição radicalar;
- Adição radicalar;
- Reação de terminação.

As reações de iniciação quebram a cadeia de carbono e formam moléculas e radicais livres menores (MARONGIU; FARAVELLI; RANZI, 2007). A etapa de iniciação compreende a quebra homolítica da ligação carbono-carbono, seja por cisão de cadeia aleatória, seja pela clivagem no final da cadeia, resultando em dois radicais. As reações de iniciação ocorrem aleatoriamente em algumas posições finais da cadeia:

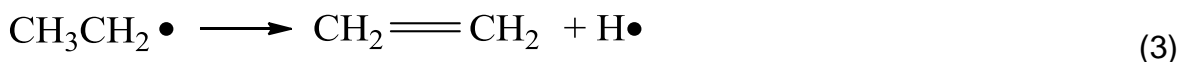


Os radicais livres são produzidos nas reações de iniciação e conseqüentemente as reações de propagação (decomposição e adição radicalar) e terminação são concretizadas com os radicais livres gerados nesse processo (MARONGIU; FARAVELLI; RANZI, 2007). Na etapa de transferência de hidrogênio, um radical livre remove um átomo de hidrogênio de outra molécula:



A etapa de decomposição radicalar é intermediária, ocorrendo a cisão dos radicais livres durante o processo de pirólise. Estes radicais intermediários podem ser submetidos à quebra da ligação carbono-carbono para produzir compostos saturados ou com radicais terminais gerando novos compostos insaturados. A cisão β foi relatada como sendo a principal reação de propagação que também inclui reações

de cisão do terminal da cadeia e reações de cisão aleatória no meio da cadeia (PARK *et al.*, 1999). Reações de propagação quebram os radicais livres maiores gerados a partir das reações de iniciação e produzem moléculas e radicais livres menores (ACHILIAS *et al.*, 2007).

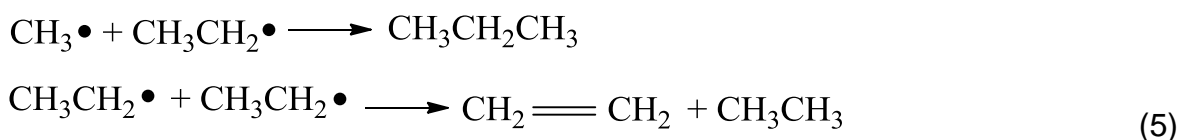


Na etapa de adição radicalar, um radical reage com um alceno para formar um único radical livre maior:



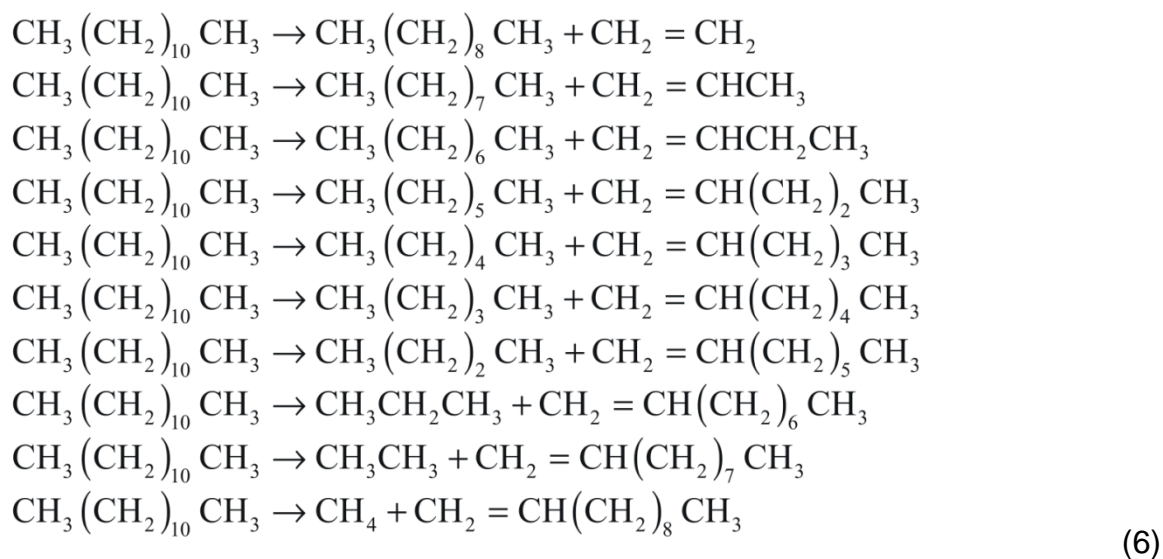
A transferência de hidrogênio é a etapa encontrada em muitos sistemas de polimerização (MARK, 2001). As reações de transferência de hidrogênio incluem reação intermolecular e intramolecular.

A reação de terminação ocorre pela desprotonação dos radicais livres ou pela combinação de dois radicais livres. Essa reação afeta diretamente o comprimento da cadeia do produto. Os produtos ramificados podem ser formados a partir da interação entre dois radicais secundários ou entre um radical secundário e um primário.

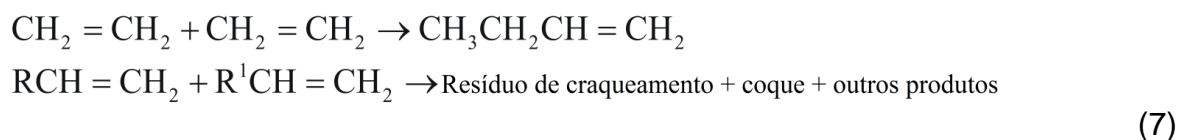


Conforme o peso molecular do material de origem aumenta, as reações se tornam muito mais complexas, levando a uma variedade de produtos maiores. Por exemplo, usando um hidrocarboneto mais complexo (dodecano, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) como exemplo, dois tipos gerais de reação ocorrem durante o craqueamento:

- 1) Decomposição de constituintes de alto peso molecular em constituintes de menor peso molecular (reações primárias):



2) Reações pelas quais alguns dos produtos primários interagem para formar materiais de maior peso molecular (reações secundárias):



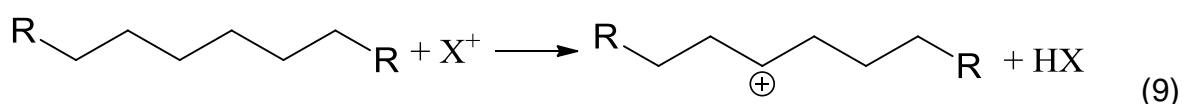
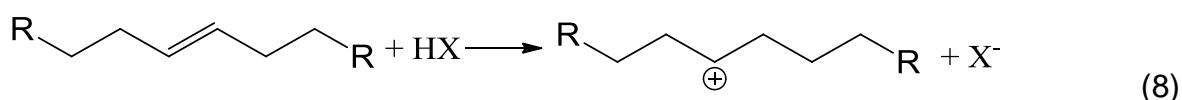
Como resultado da reação combinada, os produtos finais variam amplamente quando radicais de diferentes materiais estão presentes no processo de pirólise. No caso das poliolefinas, que compõem a maior parte dos plásticos residuais urbanos, o processo procede através de um mecanismo de clivagem aleatória que gera uma mistura heterogênea de parafinas e olefinas lineares em uma ampla faixa de massas (HEYDARIARAGHI *et al.*, 2016; WALENDZIEWSKI, 2005).

1.4.2 Craqueamento Catalítico

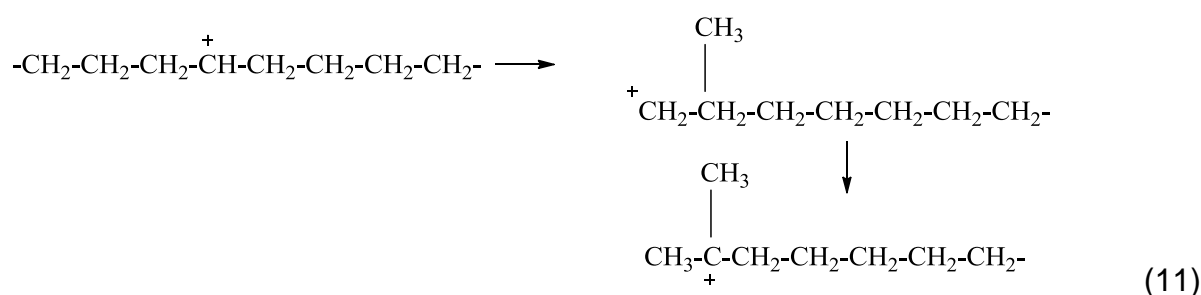
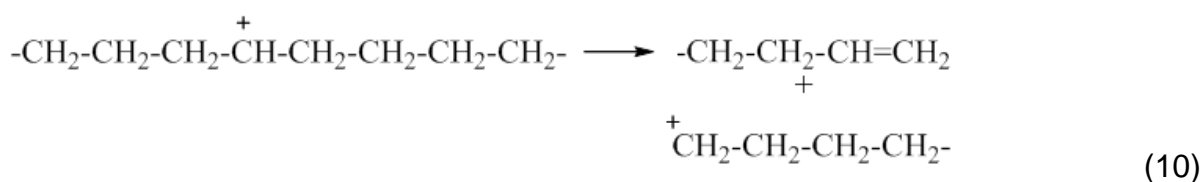
Buscando obter melhoramento na eficiência do processo de pirólise e de seus produtos, pesquisas na presença de catalisadores têm sido realizadas. Ao fazer uso de catalisadores, é possível:

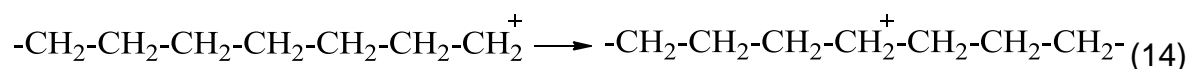
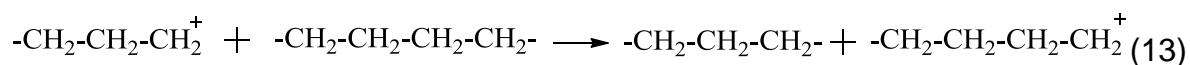
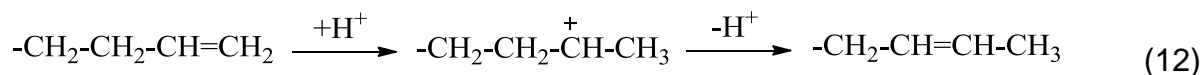
- consumir menos energia (reações de decomposição a baixas temperaturas);
- ter menor tempo de reação (reações de craqueamento mais rápidas) e
- formação de produtos com distribuição mais seletiva (inibindo a formação de produtos indesejáveis);

Os mecanismos de reações do craqueamento catalítico foram estudados por vários anos. O processo de craqueamento catalítico ocorre em temperaturas o suficiente para que ocorram reações de craqueamento térmico paralelamente (reações termocatalíticas). Enquanto as reações de craqueamento térmico seguem um mecanismo de radicais livres, quebrando ligações covalentes pela ação do calor produzindo espécies de radicais livres, os mecanismos catalíticos podem envolver a protonação de átomos de carbono (prótons dos sítios ácidos de Brønsted) ou pela abstração de um íon hidreto da cadeia polimérica, por sítios ácidos de Lewis (BUEKENS, A. G.; HUANG, 1998; PANDA; SINGH; MISHRA, 2010). Etapa de protonação e remoção de hidrogênio:

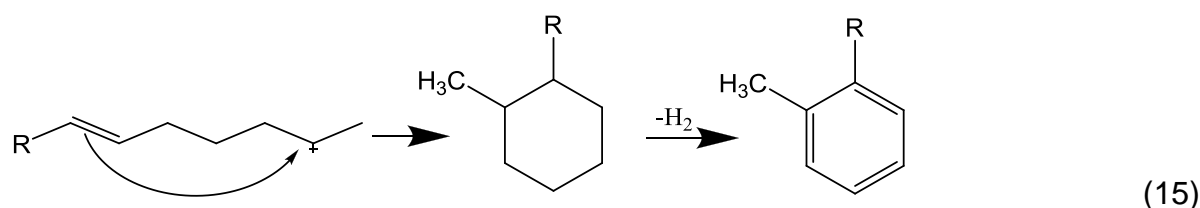


Os carbocátions resultantes podem ser estabilizados por reações de cisão β , isomerização ou transferência de hidrogênio (Kumar *et al.*, 2011). A quebra das cadeias começa na superfície externa do catalisador e seus fragmentos podem acessar os poros, onde podem ocorrer reações secundárias. Ao contrário do craqueamento térmico, um determinado catalisador pode promover a seletividade em relação a um determinado produto (Pinto *et al.*, 1999).





Na etapa de aromatização alguns intermediários de carbocátions sofrem reações de ciclização. O carbocátion pode ser atacado de forma intramolecular pela dupla ligação, fornecendo um caminho para a ciclização e formação de aromáticos.



A degradação tem um mecanismo muito complexo, portanto a descrição adequada da decomposição de uma mistura de materiais é difícil, ainda mais na presença de catalisadores que é um processo com vários estágios (LOPEZ-URIONABARRENECHEA *et al.*, 2012; MISKOLCZI; NAGY, 2012). A cinética de degradação e o mecanismo de pirólise ainda estão sendo estudados e discutidos na literatura.

Uma ampla variedade de catalisadores heterogêneos tem sido usado, sendo possível escolher o catalisador para o processo de craqueamento, de modo que este se adapte ao material processado e aos produtos desejados. Os catalisadores heterogêneos têm sido mais utilizados devido à facilidade de separação e recuperação (AGUADO *et al.*, 2007), os mais utilizados na pirólise são alumina e sílica-alumina, catalisadores FCC (Craqueamento Catalítico Fluido, do inglês *Fluid Catalytic Cracking*), zeólitas (alumino-silicatos), MCM-41 (material meso poroso) e argilas pilarizadas (BEZERRA *et al.*, 2016).

1.5 Co-Pirólise

A co-pirólise é um processo que envolve dois ou mais materiais diferentes como matéria-prima. Muitos estudos mostraram que a co-pirólise melhora com sucesso a quantidade e a qualidade do óleo pirolítico sem qualquer melhoria no processo do sistema, se mostrando promissora para aplicação futura na indústria por causa de suas atrativas taxas de desempenho/custo. Os mecanismos de co-pirólise e a pirólise normal são quase que os mesmos. Basicamente, o processo é realizado em um sistema de reator fechado com temperaturas operacionais moderadas e na ausência de oxigênio (ABNISA; WAN DAUD, 2014).

O que permite o sucesso da co-pirólise reside principalmente no efeito sinérgico que vem da reação de diferentes materiais interagindo durante o processo. Um estudo realizado por PANDA *et al.* (2010) revelou que o rendimento do óleo obtido da co-pirólise de biomassa incorporada por plástico foi maior do que o obtido apenas com a biomassa e também apresentou um valor calórico mais elevado.

Na teoria, a combinação de dois óleos de natureza distinta forma uma mistura instável, havendo separação de fases após um curto período de tempo. A técnica de co-pirólise é confiável para produzir óleo de pirólise homogênea do que o método de mistura de óleo obtida em processos separados. A sugestão de misturar materiais diferentes em um único processo pode sugerir aumentos nos custos operacionais, entretanto se a pirólise dos materiais ocorrer de forma independente ou separada, mais energia será necessária e o custo para a produção do produto aumentará significativamente.

A interação dos materiais durante a reação de co-pirólise pode promover a formação de um óleo de pirólise estável que evita a possível separação entre eles (MARTÍNEZ *et al.*, 2014). O principal benefício do uso do método de co-pirólise é o fato de que o volume de resíduos pode ser reduzido significativamente à medida que mais resíduos são consumidos (GARFORTH *et al.*, 2004).

KUPPENS *et al.*, (2010) investigaram as consequências econômicas dos efeitos sinérgicos da co-pirólise, concluindo que do ponto de vista econômico, a co-pirólise tem se mostrado uma opção promissora para uma técnica de conversão de um determinado resíduo para produzir óleo de pirólise, sendo mais lucrativo e com potencial para desenvolvimento comercial.

Na literatura há muitos trabalhos de co-pirólise de biomassa (DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016; MARTÍNEZ *et al.*, 2014; MORGAN *et al.*, 2018), lodo de esgoto (AL-FUTAISI *et al.*, 2007; HU, Y. *et al.*, 2018; MENÉNDEZ *et al.*, 2004; SHEN; ZHANG, 2005; VIEIRA *et al.*, 2011) e poliolefinas (BEZERGIANNI *et al.*, 2017; DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016; FIVGA; DIMITRIOU, 2018; JIN *et al.*, 2017; KALARGARIS; TIAN; GU, 2017; MISKOLCZI *et al.*, 2009; MISKOLCZI; SÓJA; TULOK, 2017; ZHANG, X. *et al.*, 2015), relatando excelentes resultados quanto à quantidade e qualidade do óleo pirolítico obtido no processo envolvendo diferentes materiais.

1.6 Pirólise de plásticos

Plásticos são produzidos em grandes quantidades devido à alta demanda de seu uso na agricultura, residências, automóveis, materiais de embalagem, brinquedos, eletrônicos e uma variedade de outras aplicações. A procura de plásticos aumenta cerca de 5% todos os anos desde 1990 (KUNWAR *et al.*, 2016).

Até 2016, cerca de 50-70% do total de resíduos poliméricos são materiais de embalagem derivados de polietileno, polipropileno, poliestireno e policloreto de vinila. Polietileno de baixa (LDPE) e alta densidade (HDPE), assim como o polipropileno (PP) são os plásticos mais utilizados pela sociedade. Na indústria de embalagens, todos os três polímeros são amplamente utilizados (KUNWAR *et al.*, 2016).

Não é de hoje que o descarte de plástico é uma grande preocupação em muitos países; mais de 60% do total de resíduos sólidos plásticos produzidos são descartados em aterros sanitários em todo o mundo. Menos de 20% dos resíduos plásticos são reciclado, o que vem se tornando um problema já que esse resíduo representa uma grande ameaça nos ambientes aquáticos e terrestre devido ao seu acúmulo e à sua lenta degradação (WILLIAMS; SLANEY, 2007).





Métodos convencionais de reciclagem como triagem e moagem permitem reciclar entre 15 a 20% do total de resíduos plásticos (MIANDAD *et al.*, 2016). As tecnologias de recuperação de energia, como pirólise térmica e catalítica estão recebendo mais atenção como métodos alternativos de reciclagem para

esses resíduos (BEZERGIANNI *et al.*, 2017; KUNWAR *et al.*, 2016; PANDA; SINGH; MISHRA, 2010; PURWONO, 2018).

Na literatura é possível encontrar diferentes trabalhos e diferentes revisões sobre a pirólise de resíduos plásticos (AL-SALEM *et al.*, 2017; ANUAR SHARUDDIN *et al.*, 2016; CHEN, D. *et al.*, 2014, 2015; KUNWAR *et al.*, 2016). Além da questão ambiental, a crise energética mundial (pois os combustíveis estão sendo consumidos a uma taxa insustentavelmente alta) tem despertado a pesquisa com esses resíduos através de craqueamento térmico, uma vez que é possível a obtenção de produtos com propriedades semelhantes aos combustíveis fósseis (SHARMA, B. K. *et al.*, 2014).

O foco das pesquisas se concentra nos polímeros HDPE, LDPE e PP que em suas estruturas contém apenas átomos de carbono e hidrogênio, representando uma vantagem para o processo, pois a ausência de oxigênio torna o produto combustível não ácido e não corrosivo, além de tornar o poder calorífico mais alto (BELTRAME *et al.*, 1989; MISKOLCZI *et al.*, 2009; SHARMA, B. K. *et al.*, 2014). O quadro abaixo relaciona os polímeros utilizados na pirólise com as informações experimentais.

Quadro 2- Tratamento térmico de polímeros

Tipo de Polímero	Condição
 <p>Poliolefinas</p>	<p>Difícil degradação na pirólise térmica para HDPE e LDPE; Na pirólise catalítica ocorre a formação de cera no exterior do catalisador; O PP na pirólise catalítica produz rendimento líquido com compostos aromáticos elevados.</p>
<p>Poliestireno (PS)</p> 	<p>Baixa temperatura necessária em comparação com PP e PE; Produz óleo menos viscoso em comparação com PE e PP.</p>
<p>Poli-(cloreto de vinila) (PVC)</p> 	<p>Produz gás cloro perigoso; Descloração ocorre via baixa temperatura (250-320 °C) ou por adsorção física ou química; Na pirólise catalítica, a presença de cloro e a deposição de coque afetam a atividade catalítica do catalisador.</p>
<p>Poli-(tereftalato de etileno) (PET)</p> 	<p>Contém heteroátomos que prejudicam a qualidade do produto.</p>

Fonte: Adaptado de (MIANDAD *et al.*, 2016)

1.7 Catalisadores na pirólise

A adição de um bom catalisador na pirólise tem um grande potencial para encurtar o tempo de pirólise, diminuir a temperatura necessária, melhorar o rendimento de recuperação de óleo e a sua qualidade (EGAZAR'YANTS *et al.*, 2015).

Na fase inicial da pirólise catalítica, o craqueamento ocorre na superfície externa do catalisador. A estrutura interna porosa do catalisador atua como canais para o movimento seletivo e a quebra de compostos maiores em menores (LEE, 2009). A degradação de macromoléculas ocorre na superfície externa do catalisador, mas a seletividade de produtos ocorre nos poros internos (SAN YOU; KIM; SEO, 2000).

O catalisador sólido pode ser aplicado diretamente com a matéria-prima no reator, um contato direto melhora o processo de craqueamento, reduzindo a temperatura da reação e o tempo de residência (CHEN, D. *et al.*, 2014). No entanto, a recuperação do catalisador é difícil, uma vez que os poros do catalisador são bloqueados devido à natureza pegajosa da matéria-prima pirolisada (SYAMSIRO *et al.*, 2014). Alguns estudos relataram a regeneração do catalisador (AGUADO *et al.*, 2007; LÓPEZ; DE MARCO; CABALLERO; ADRADOS; *et al.*, 2011; MIANDAD *et al.*, 2016) e esse tipo de pesquisa tem se desenvolvido na literatura em busca de uma recuperação sustentável dos catalisadores.

Existem três tipos principais de catalisadores usados na pirólise de resíduos plásticos. Estes catalisadores incluem: FCC, catalisadores suportados em sílica-alumina e zeólitas.

Os catalisadores de FCC são conhecidos e utilizados nas refinarias de petróleo para craqueamento de óleo pesado e óleo de petróleo líquido. Estes catalisadores são utilizados com sucesso no processo de pirólise, apesar de conterem algumas impurezas, além do seu alto custo (ABBAS-ABADI *et al.*, 2014; DEGNAN, JR., 2000).

Os catalisadores de sílica-alumina são catalisadores amorfos tendo sítios de Brønsted como doadores de prótons (H^+) e sítios ácidos de Lewis como receptores de elétrons. A acidez desses catalisadores é determinada pela razão molar de SiO_2/Al_2O_3 que afeta a produção de óleo líquido. Quanto maior a acidez, menor será a produção de óleo líquido, que pode ser aumentada usando catalisadores de sílica-

alumina com baixa acidez e alta temperatura de processo(LUO *et al.*, 2000; SAKATA *et al.*, 1996).

As zeólitas são peneiras cristalinas de alumino-silicatos com estrutura tridimensional com cavidades e canais. As capacidades de troca iônica e os poros abertos são as principais características desses catalisadores. Esses catalisadores homogêneos possuem diferentes proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que determinam sua reatividade e também afetam os produtos finais do processo de pirólise. Zeólitas com alta acidez são mais ativas no processo de craqueamento, além disso, o uso desses catalisadores aumenta a produção de gases e diminui o rendimento do óleo líquido(ARTETXE *et al.*, 2013).

O craqueamento catalítico em catalisadores ácidos ocorre com a formação de carbocátions (mecanismo apresentado no tópico 1.4.2) que requer sítios ácidos. A força ácida e propriedades texturais (área específica BET, tamanho de poro, volume de poros, t-plot), e estabilidade térmica são as principais características dos catalisadores ácidos(ACHILIAS *et al.*, 2007).

A acidez do catalisador desempenha um papel vital na pirólise catalítica.O catalisador ácido aumenta a produção de hidrocarbonetos do óleo, além da porosidade que é outra característica do catalisador que afeta a atividade catalítica por mecanismo seletivo, quanto ao tamanho da cadeia carbônica gerada no processo(LÓPEZ; DE MARCO; CABALLERO; LARESGOITI; *et al.*, 2011; MIANDAD *et al.*, 2016).

O catalisador zeolítico vem sendo extensivamente estudado na literatura. As principais características das zeólitas são a força ácida, tamanho e distribuição de seus poros.

1.8 Zeólitas

A maioria das zeólitas naturais é formada como resultado da atividade vulcânica. Quando os vulcões entram em erupção, o magma (rocha fundida no interior da terra) rompe a crosta terrestre e flui na forma de lava acompanhada de gases, poeira e cinzas espessas. Vulcões ocorrem normalmente onde as placas tectônicas estão divergindo ou convergindo. Nos casos em que tais locais estão em uma ilha ou perto de um oceano, a lava expelida e as cinzas frequentemente fluem

para o mar. Ao chegar ao mar, a lava quente, a água e o sal do mar sofrem reações que, ao longo de milhares de anos, levaram à produção de sólidos cristalinos conhecidos como zeólitas (WECKHUUSEN; YU, 2015).

A palavra zeólita é formada por duas palavras gregas “ZEO” (ferver) e “LITOS” (pedra), significando pedras que ferve. O nome foi dado em 1756, por um mineralogista sueco chamado Axel Fredrik. Ele observou que, após o aquecimento, este mineral liberava um vapor, à medida que a água evaporava a zeólita parecia estar em ebulição devido à rápida perda de água (IIJIMA, 1980; WECKHUUSEN; YU, 2015).

As moléculas de água perdidas por aquecimento foram adsorvidas nos poros e cavidades presentes na estrutura cristalina das zeólitas. Essas cavidades resultam da composição estrutural das zeólitas, que é caracterizada por uma estrutura de tetraedros ligados, cada qual consistindo de quatro átomos de O em torno de um cátion, geralmente o Si. Essas ligações Si-O são dispostas numa estrutura tridimensional de tetraedros de silicato, provocando a presença de cavidades abertas, sob a forma de canais e de celas, que são normalmente ocupados por moléculas de H_2O e cátions que são comumente permutáveis (VALDÉS; PÉREZ-CORDOVES; DÍAZ-GARCÍA, 2006).

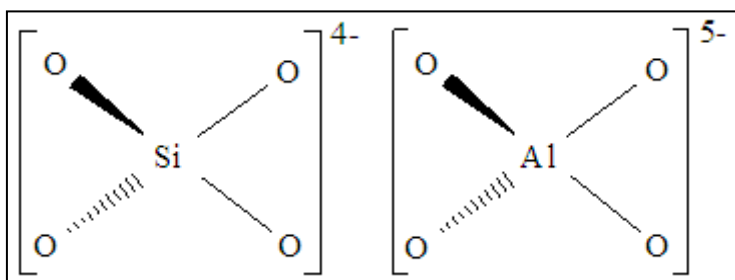
O aquecimento ou desidratação das zeólitas resulta em altos volumes vazios, que conferem a zeólita o nome de "peneira molecular" e garante suas propriedades adsorventes. Peneiras moleculares só permitem que moléculas de um determinado tamanho (igual ou menor que o tamanho do poro) passem pelos canais de entrada, enquanto moléculas maiores que o tamanho do poro são excluídas (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

1.8.1 Composição química e estruturas de zeólitas

Todas as zeólitas são compostas por uma estrutura elementar de aluminossilicatos que compreende um arranjo tetraédrico de cátions de silício (Si^{4+}) e cátions de alumínio (Al^{3+}), que são envolvidos por quatro ânions de oxigênio (O^{2-}). Cada íon de oxigênio dentro das ligações Si-O e Al-O conecta dois cátions e é compartilhado entre dois tetraedros (Figura 5), produzindo assim uma estrutura macromolecular tridimensional de blocos de construção tetraédricos de SiO_2 e AlO_2 . Neste arranjo de

átomos, cada tetraedro consiste de quatro átomos de O em torno de um cátion Si ou Al, resultando em uma estrutura tridimensional de tetraedros de silicato (DYER, 2002).

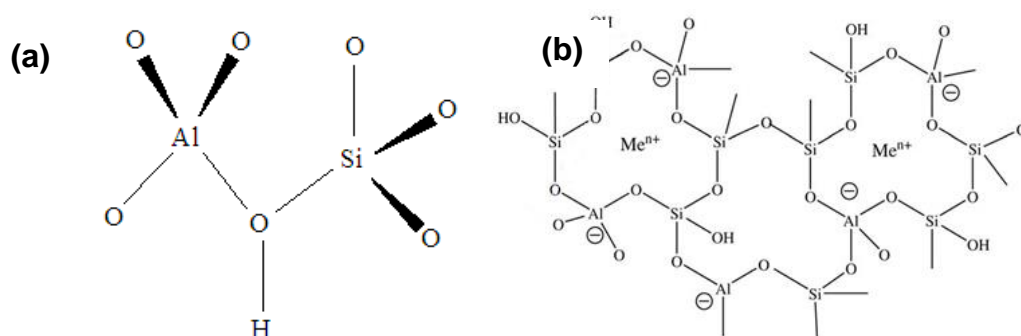
Figura 5 - Arranjo tetraédrico das moléculas de SiO_4 e AlO_4 formando blocos unitários de uma zeólita



Fonte: O autor, 2019.

Alguns íons Si^{4+} são substituídos por íons Al^{3+} , resultando em uma carga líquida negativa na estrutura (Figura 6). Essa carga decorre da diferença de valência formal entre os tetraedros $(\text{AlO}_4)^{5-}$ e $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e normalmente está localizada em um dos ânions de oxigênio conectados a um cátion de alumínio. Os locais negativos resultantes são equilibrados por contra-íons que são geralmente metais alcalinos ou alcalino-terrosos. Esses íons são ligados à estrutura do alumino-silicato por ligações eletrostáticas mais fracas (NIZAMI *et al.*, 2016; WIDIASTUTI *et al.*, 2011).

Figura 6 - Arranjo tetraédrico das ligações Si-O e Al-O (a) formando um bloco unitário de uma zeólita e uma (b) representação bidimensional da estrutura da zeólita, onde Me^{n+} representa os contra-íons.



Fonte: O autor, 2019.

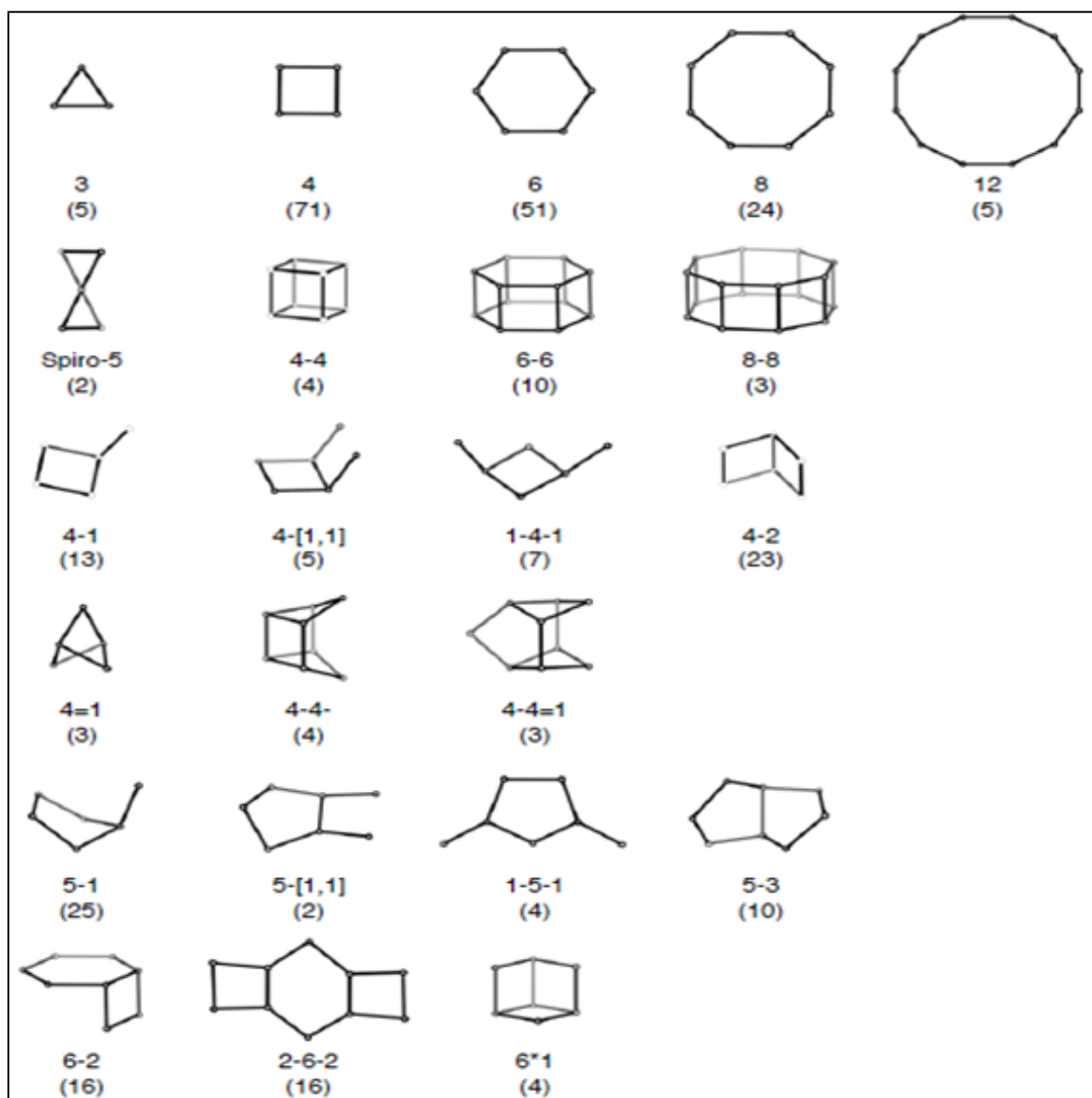
Estes contra-íons não estruturais são comumente trocáveis e estão situados em cavidades que resultam da estrutura de tetraedros da ligação Si-O/Al-O₃. Moléculas de H₂O são também encontradas nestas cavidades (que, quando alinhadas, tornam-se canais) e é a razão pela qual as zeólitas podem ser hidratadas a baixas temperaturas (NIZAMI *et al.*, 2016; ŠPONER *et al.*, 2001; VALDÉS; PÉREZ-CORDOVES; DÍAZ-GARCÍA, 2006).

Em 1997 o subcomitê sobre zeólitas da Associação Mineralógica Internacional (IMA – do inglês *International Mineralogical Association*), através da Comissão de Novos Minerais e Nomes Minerais aprovaram que qualquer substância com uma estrutura topologicamente equivalente, também possuindo características zeolíticas essenciais, isto é, uma estrutura com cavidades ocupadas por íons e moléculas de água com considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica, peneiramento molecular, absorção, difusão, desidratação, desidratação reversível e catálise, pode ser classificada como zeólita independentemente de seu conteúdo de Si e Al em sítios tetraédricos (COOMBS *et al.*, 1997). Posteriormente essa definição foi revisada e atualmente se resume a:

Um mineral zeólita é uma substância cristalina com estrutura caracterizada por uma estrutura de tetraedros ligados, cada um consistindo em quatro átomos de O que circundam um cátion. Esta estrutura contém cavidades abertas na forma de canais e celas. Estes são geralmente ocupado por moléculas de H₂O e cátions extras estruturais (contra-íons) que são facilmente permutáveis. Os canais são grandes o suficiente para permitir a passagem de espécies visitantes. Nas fases hidratadas, a desidratação ocorre em temperaturas abaixo de aproximadamente 400 °C e é amplamente reversível (RHODES, 2010).

As estruturas cristalinas das zeólitas são normalmente organizadas em unidades de construção primária (UCP) e unidades de construção secundária (UCS). As UCP são os tetraedros (SiO₄)⁴⁺ e (AlO₄)⁵⁺, estas unidades se combinam compartilhando oxigênios com o tetraedro adjacente para formar as UCS, um arranjo espacial de formas geométricas simples. As UCS se ligam de variadas formas para produzir um sistema único de canais. Atualmente, 23 tipos diferentes de UCS são conhecidos (Figura 7).

Figura 7 - Unidades secundárias de construção



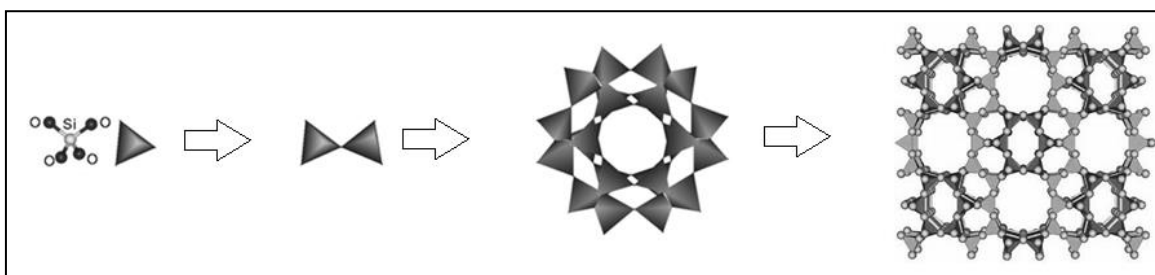
Fonte: ELEROĞLU; YALÇIN, 2005.

A Figura 8 mostra como as UCPs se juntam para formar UCS e diferentes formas dessas unidades.

O arranjo das UCS contribui para a estrutura cristalina, permitindo a formação de tipo e morfologia de diferentes espécies de zeólitas. Unidades secundárias de construção não são quirais e podem conter até 16 átomos. Como a cela unitária sempre contém um número inteiro deles, eles são derivados, assumindo que toda a estrutura é composta de apenas um tipo de UCS. Além das UCP e UCS, as zeólitas podem conter outros componentes, como anéis duplos e cavidades alfa. Estes são chamados de unidades de construção compostas (UCC). Ao contrário das UCS, as

UCC não são necessariamente aquirais e não podem ser usadas para construir toda a estrutura da zeólita (ELEROĞLU; YALÇIN, 2005).

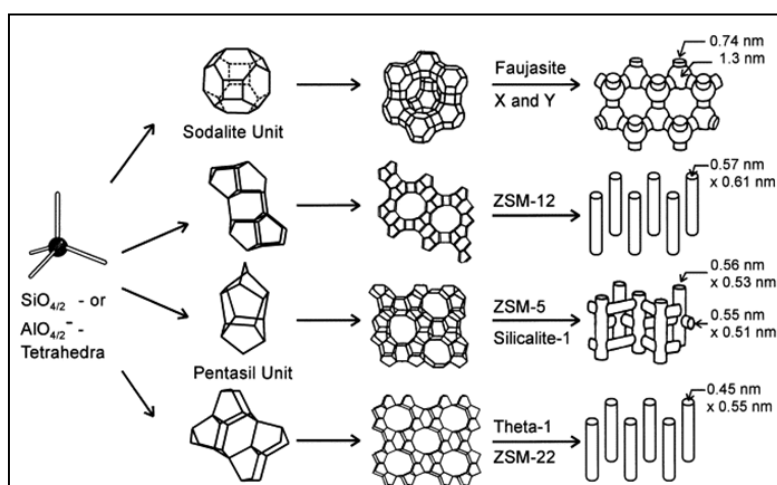
Figura 8 - Combinação de $(\text{SiO}_4)^{4+}$ para formar unidades secundárias, cujo alinhamento resulta em uma cela formando poros de tamanhos diferentes representando canais e celas .



Fonte: Adaptada de ELEROĞLU; YALÇIN, 2005.

De forma simples e geral, conforme BEDIUI(1995) definiu, a estrutura das zeólitas se resume a: UCP tetraédrica $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ou $(\text{AlO}_4)^{5-}$ conectadas através de seus átomos de oxigênio compartilhados para formar uma ampla gama de pequenas UCS. Estas são interconectadas para formar uma ampla gama de poliedros (UCC), que por sua vez se conectam para formar as estruturas infinitamente estendidas das várias estruturas de cristal de zeólita específicas (Figura 9).

Figura 9 - Desenvolvimento de estruturas zeólitas e seus sistemas microporos e dimensões



Fonte: WEITKAMP, 2000.

1.9 Propriedades que permitem a catálise em uma zeólita

O uso de zeólitas como catalisadores na maioria das reações é devido à propriedades, tais como, sua grande área específica, tamanho único de poro, cristalinidade e sua estabilidade térmica, juntamente com a possibilidade de ajuste do tamanho do poro em zeólitas sintéticas. Além disso, zeólitas são, por natureza, permutadores de íons - uma propriedade que lhes permite atuar como ácidos de Brønsted em reações catalíticas (MOHAU MOSHOESHOE, MISAEL SILAS NADIYE-TABBIRUKA, 2017).

1.9.1 Acidez de zeólitas

A acidez das zeólitas é dependente das razões molares Si/Al (SAR) e dos íons impregnados. A densidade de sítios ácidos de Brønsted diminui quando a razão Si/Al da estrutura zeolítica aumenta, uma vez que a capacidade de troca iônica corresponde ao teor de Al^{3+} das zeólitas. As zeólitas são classificadas de acordo com o aumento da SAR e as propriedades ácido/base associadas a elas (RAHIMI; KARIMZADEH, 2011). A Tabela 2 mostra essa classificação.

Tabela 2 - Classificação da acidez de zeólitas de acordo com o a razão Si/Al

SAR	Tipo de zeólita	Propriedades
Baixa (1 – 2)	A, X	Estabilidade da rede cristalina relativamente baixa; Baixa estabilidade em meio ácido; Alta estabilidade em meio básico; Alta concentração de grupos ácidos com força média
Média (2 – 5)	Erionita Chabasita Chinoptilolita Mordenita Faujasita (Y)	Propriedades intermediárias
Alta (10 - ∞)	ZSM-5 Zeólitas desaluminizadas Erionita Modernita Faujasita (Y)	Estabilidade da rede cristalina relativamente alta; Alta estabilidade em meio ácido; Baixa estabilidade em meio básico; Baixa concentração de grupos ácidos de força elevada

Fonte: Adaptada de RAHIMI; KARIMZADEH, 2011.

A força dos sítios de Brønsted depende da interação entre o próton e a estrutura zeolítica ou do ambiente da estrutura. Um tetraedro de Al completamente isolado criará o tipo de ácido mais forte de Brønsted. Os dois parâmetros principais que governam a força ácida dos sítios de Brønsted são as características estruturais da zeólita e sua composição química. A característica estrutural da zeólita está relacionada à labilidade do próton que vai depender do ângulo formado entre os dois tetraedros adjacentes no oxigênio que carrega o próton. Em relação ao fator composição química, a força do ácido depende do número de átomos de Al (aluminato tetraédrico) que são adjacentes a um grupo silanol (tetraedro de silicato). As maiores forças doadoras de prótons são exibidas por zeólitas com as menores concentrações de tetraedros AlO_4^- (GATES, 1991; HAGEN, 2015).

Reações de craqueamento através do uso de zeólitas são baseadas em reações iniciadas por transferência de prótons de hidrocarbonetos. A transferência de prótons “é apenas a etapa de iniciação de uma complexa matriz de reações competitivas e consecutivas que levam ao produto” (tópico 1.4.2) (FARNETH; GORTE, 1995). Estando centradas na formação de carbocátions, estas reações são, portanto, dependentes da acidez da superfície (BRONSTED, 1925). Devido à sua capacidade de trocar prótons, as zeólitas são capazes de catalisar essas reações, agindo como ácidos de Brønsted (espécies com tendência a doar um próton) na sequência de reações.

Além dos sítios ácidos de Brønsted, zeólitas podem apresentar sítios ácidos de Lewis (receptores de elétrons). Os sítios ácidos de Lewis estão relacionados à formação de óxidos carregados positivamente ou íons dentro das estruturas porosas das zeólitas (AMIN; AMMASI, 2006). Eles são geralmente associados com espécies formadas pela extração de alumínio da rede, ou íons metálicos trocados por prótons de sítios ácidos (CHRISTIAN, 2005; CORMA; ORCHILLÉS, 2000). Esses cátions metálicos, juntamente com os oxigênios da estrutura adjacente funcionam como um par de ácido/base de Lewis e podem polarizar as ligações em moléculas reagentes. A literatura sugere que a presença de sítios ácidos de Lewis pode aumentar a força e eficiência dos sítios ácidos de Brønsted próximos, devido a um efeito indutivo ou sinérgico entre os sítios ácidos (BABITZ *et al.*, 1999).

1.9.2 Porosidade nas zeólitas

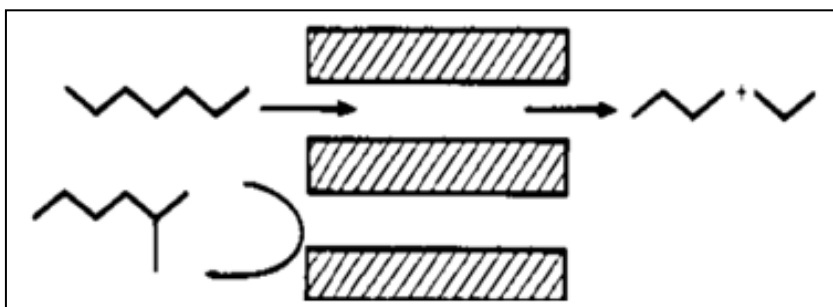
O tamanho dos poros em uma zeólita é resultado do número de tetraedros em um anel, juntamente com o tipo de cátion presente na zeólita (ATES *et al.*, 2011). Isso se deve ao fato de que os cátions ocupam posições que tendem a bloquear parte dos poros. Os cátions monovalentes ocupam todos os sítios catiônicos e levam a tamanhos menores de poros do que zeólitas com cátions bivalentes, que conseguem ocupar diferentes posições catiônicas deixando espaços maiores nos poros da zeólita (MOHAU MOSHOESHOE, MISAEL SILAS NADIYE-TABBIRUKA, 2017).

Conforme ZHU *et al.*(2005), a interação entre íons adsorvidos nas superfícies da zeólita é muito mais forte nos poros com pequenos diâmetros. O fato de que a catálise ocorre nos poros da zeólita(DEROUANE, Eric G., 1998), prova que o tamanho dos poros da zeólita tem um impacto direto no processo catalítico.

Reações de forma seletiva são categorizadas em três tipos, de acordo com seu mecanismo de ação (MOHAU MOSHOESHOE, MISAEL SILAS NADIYE-TABBIRUKA, 2017; RABO, 1976):

- **Seletividade dos reagentes:** algumas moléculas reagentes são muito volumosas para entrar nos poros das zeólitas e, portanto, são excluídas da reação (Figura 10).

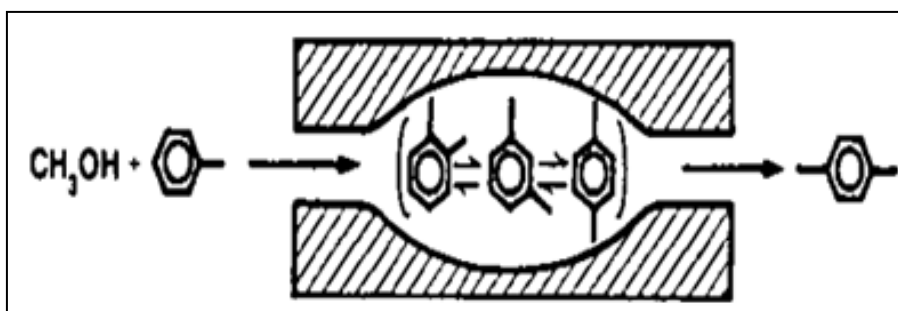
Figura 10 - Processo de seletividade do reagente através dos poros de um catalisador de zeólita. Moléculas volumosas não podem se difundir através dos poros da zeólita



Fonte: RABO, 1976.

- **Seletividade do produto:** resulta quando os produtos de reação formados dentro dos poros são impedidos de se difundir através destes poros devido a incompatibilidades causadas pelo seu tamanho e/ou forma. Moléculas de produto que são estereoquimicamente menos impedidas são capazes de se difundir para fora da estrutura microporosa da zeólita, enquanto os produtos volumosos são impedidos de se moverem através das cavidades da zeólita. Estes produtos podem ser convertidos em outras moléculas menos volumosas (através de equilíbrio) ou, por fim, acumular e bloquear todos os poros da zeólita, levando a desativação final do catalisador (Figura 11).

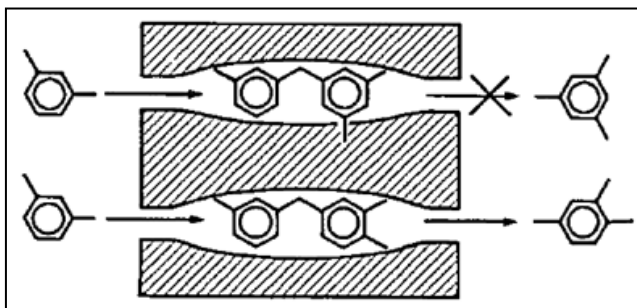
Figura 11 - Seletividade do produto através da estrutura microporosa de um catalisador de zeólita



Fonte: RABO, 1976.

- **Seletividade do estado de transição restrita:** ocorre quando determinadas reações são evitadas devido ao impedimento da formação de certos intermediários de reação e/ou estados de transição na via de reação, devido a uma limitação na forma e/ou tamanho da rede porosa. Os estados intermediários que necessitam de mais espaço que o disponível provavelmente não serão formados como resultado da forma e tamanho da rede porosa, permitindo o acesso das espécies formadas para interagir com os sítios ativos (Figura 12).

Figura 12 - Seletividade de estado de transição restrita através da estrutura microporosa de um catalisador zeolítico



Fonte: RABO, 1976.

A seletividade nas zeólitas varia com a diminuição do tamanho do poro, permitindo que as zeólitas com tamanhos de poro relativamente pequenos sejam capazes de suprimir reações que incluem a formação de intermediários volumosos, possibilitando que apenas determinados produtos sejam formados (ZHU *et al.*, 2005).

1.10 Modificações em zeólitas

Modificações em zeólitas têm sido abordadas na literatura em busca de melhorar a seletividade para obtenção de produtos de interesse. A intensidade da força ácida e as propriedades texturais de uma zeólita variam conforme sua modificação, como por exemplo: troca iônica, impregnação, desaluminização, dessilicação e substituição isomórfica dos átomos de Al e Si por cátions multivalentes.

Como já apresentado neste trabalho, a seletividade das zeólitas é fornecida pelos poros que podem variar em tamanho e forma. No caso dos microporos, é possível em alguns casos, que eles limitem o desempenho catalítico das zeólitas, devido ao seu microdiâmetro. Um exemplo dessa limitação foi apresentado no trabalho de revisão de MARCILLY (2000), que expõe a relação da limitação entre o tamanho dos hidrocarbonetos e o diâmetro do microporo. Reagentes e produtos com tamanhos além das dimensões dos microporos não podem se difundir dentro e fora dos cristais da zeólita. Mesmo no caso de moléculas menores, o desempenho

catalítico pode ser seriamente limitado pela difusão de reagentes ou produtos(NA; CHOI; RYOO, 2013).

Nas transformações de hidrocarbonetos em zeólitas, tanto o nível de conversão quanto a seletividade podem ser amplamente dependentes do tempo que as moléculas de hidrocarboneto acessam o poro da zeólita. Além disso, a difusão lenta pode causar polimerização de subprodutos ou intermediários de reação que cobrem sítios ativos catalíticos nos canais microporosos. Isso pode causar séria perda de atividade catalítica, ou seja, a desativação do catalisador. Para superar as limitações de difusão impostas pela estrutura microporosa, vários esforços têm sido realizado nos últimos tempos, entre eles a obtenção de mesoporos intracristalinos (definidos como poros com diâmetros variando de 2 a 50 nm), gerados através de um tratamento de degradação química pós-sintética usando ácido ou base(NA; CHOI; RYOO, 2013).Neste método, os constituintes da estrutura, Al e Si, são parcialmente extraídos da zeólita.

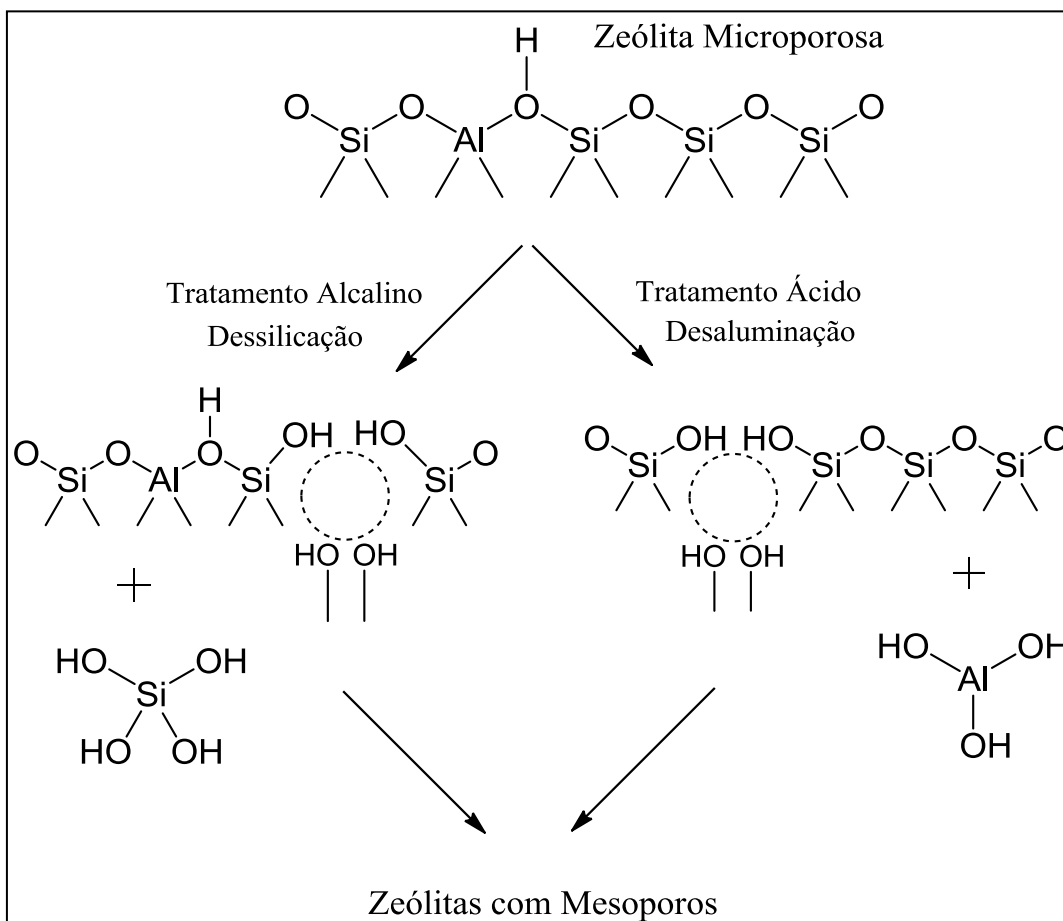
Após a síntese da zeólita, os tratamentos de desaluminização (tratamento ácido)e/ou a dessilicação (tratamento básico) de cristais de zeólita (Figura 13) podem ser usados para gerar mesoporos intracristalinos. No entanto, as amostras brutas de zeólita devem ser tratadas adequadamente, para evitar a dissolução completa ou a perda de cristalinidade(EGEBLAD *et al.*, 2008; TAO *et al.*, 2006).

A dessilicação é um dos métodos mais universais para gerar mesoporosidade em zeólitas. Este método é baseado na remoção preferencial de silício da estrutura da zeólita em um ambiente alcalino. A zeólita obtida nesse processo é caracterizada pela presença de um sistema secundário de mesoporos dentro de cada cristal. A introdução de um sistema adicional de poros por dessilicação afeta as propriedades estruturais e ácidas dos materiais obtidos. Essas novas propriedades afetam a atividade, seletividade e vida útil das zeólitas.

A desaluminização é um método conhecido para remover o alumínio da estrutura da zeólita com o uso de agentes químicos ou por tratamento hidrotérmico. O método mais utilizado é a eliminação do alumínio através de uma solução ácida. Em todos os casos, a extração do átomo de alumínio é acompanhada pela quebra parcial da estrutura da zeólita e formação de “regiões vagas”. Essas regiões vagas constituem porosidade adicionalna estrutura microporosada zeólita, principalmente na faixa de mesoporos. No entanto, também é preciso levar em consideração o fato

de que a extração de átomos de alumínio também pode ser uma causa de sérias alterações nas propriedades ácidas da zeólita (WEI *et al.*, 2015).

Figura 13 - Dessilicação e desaluminização de zeólitas



Fonte: Adaptada pelo autor de FELICZAK-GUZYK, 2018

2 ESTADO DA ARTE

A pirólise tem provado ser uma alternativa promissora para o tratamento da borra de petróleo. Esse resíduo da indústria petrolífera tem sido convertido em materiais úteis durante a pirólise. Vários estudos são relatados na literatura usando a pirólise térmica e catalítica para a recuperação de combustível a partir desse resíduo. Como já colocado na revisão bibliográfica, a pirólise da borra oleosa de petróleo depende muito da origem da matéria-prima e o tipo de petróleo e processo que originou o resíduo, justificando variações nos resultados publicados.

Um levantamento com a ferramenta de pesquisa *Google Scholama* base de (Setembro/2019) utilizando as palavras chaves “*pyrolysis*”, “*oil sludge*”, “*petroleum*” mostrou trabalhos publicados (artigos completos, artigos de revisão e *Short Communications*) com a pirólise da borra oleosa de petróleo. Os trabalhos encontrados na literatura serão brevemente citados a seguir mantendo a ordem cronológica de publicação a partir do ano 2000.

CHANG *et al.* (2000) aplicaram o processo de pirólise térmica no tratamento de borra oleosa de petróleo e observaram produção de hidrocarbonetos a 440 °C, com características de destilação do produto líquido da pirólise próximas às do óleo diesel.

SCHMIDT e KAMINSKY (2001) mostraram que a separação do óleo do lodo oleoso ocorria de 460 a 650 °C, e cerca de 70-84% do óleo podiam ser separados da borra oleosa por um reator de leito fluidizado.

SHIE *et al.* (2002) e SHIE *et al.* (2003) descobriram que aditivos de compostos de alumínio (Al, Al₂O₃ e AlCl₃), de ferro (Fe, Fe₂O₃, FeSO₄.7H₂O, FeCl₃ e Fe₂(SO₄)₃.nH₂O), de cálcio (CaO, Ca(OH)₂, CaCl₂ e CaCO₃), de sódio (NaOH, NaCl e Na₂CO₃) e de potássio (KCl, KOH e K₂CO₃) no processo de pirólise poderiam aumentar a taxa de reação dentro de uma faixa de temperatura de pirólise de 377-437 °C e o maior rendimento de combustível foi obtido com uso de KCl, enquanto que o efeito máximo na melhoria da qualidade do óleo de pirólise foi com uso de KOH.

SHEN e ZHANG, (2003) observaram que o rendimento de óleo aumentou com a temperatura de pirólise ocorrendo a 525 °C, mas diminuiu quando a temperatura estava acima de 525 °C devido às reações secundárias de

decomposição que favorecem o craqueamento do óleo em hidrocarbonetos mais leves e gasosos. Além disso, comparando com o processo de incineração, a pirólise de borra oleosa gera menor emissão de NO_x e SO_x , permitindo que metais pesados do resíduo sejam concentrados no produto sólido final.

PUNNARUTTANAKUN *et al.*, (2003) investigaram a influência de diferentes taxas de aquecimento na pirólise do lodo de petróleo, mas a taxa de aquecimento não afetou a quantidade de produtos.

SHIE *et al.* (2004) relataram que resíduos sólidos catalíticos (isto é, cinza da borra oleosa, zeólita microporosa residual e resíduos de polímero de poli-(álcool vinílico) podem afetar a conversão, taxa de reação, rendimento e qualidade dos produtos.

KARAYILDIRIM *et al.* (2006) ilustraram que a principal decomposição do lodo oleoso ocorreu na faixa de temperatura de 100–350 °C, enquanto os materiais inorgânicos começaram a se decompor quando a temperatura subiu para 400 °C e os resíduos carbonosos foram responsáveis por 38% em peso da matéria original na temperatura final de pirólise de 900 °C.

WANG, Z. *et al.* (2007) descobriram que a pirólise da borra oleosa iniciava a uma temperatura baixa de 200 °C e a produção máxima de hidrocarbonetos ocorre na faixa de 350 a 500 °C, com rendimento e qualidade de óleos melhorados mantendo a temperatura a 400 °C por 20 min. Usando catalisador FCC, NaOH e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi possível aumentar a conversão da pirólise com pouca melhora na qualidade do óleo.

LIU, J. *et al.* (2009) descobriram que cerca de 80% do conteúdo de carbono orgânico total da borra oleosa pode ser convertida em hidrocarbonetos de interesse quando utilizado em um processo de pirólise, com um rendimento significativo de hidrocarbonetos ocorrendo na faixa de temperatura de 327-450 °C.

PÁNEK *et al.* (2014) descobriram que o óxido de cálcio desempenha um papel importante na pirólise, atuando como corretor de pH da borra de petróleo.

AIMIN LI (2015) divulgou resultados mostrando que maiores rendimentos foram obtidos na pirólise com as cinzas da borra de petróleo como catalisador, o que pode ser parcialmente atribuído à natureza da presença do elemento Fe e do elemento S na matéria-prima.

CHEN, L. *et al.* (2016) revelaram que os catalisadores de CaO e NiO foram capazes de promover a pirólise rápida da borra de petróleo em hidrocarbonetos leves

de forma significativa. Em particular, o NiO foi capaz de aumentar significativamente a conversão de produtos aromáticos.

LIU, L. Z.; LI; QU (2016) mostraram que o catalisador TiO₂/MCM-41 ajudou a melhorar o rendimento de recuperação de óleo e reduzir a temperatura de pirólise. O rendimento de recuperação de petróleo foi aumentado em 10% em comparação com o processo não-catalítico.

LIN, B. *et al.* (2017) conseguiram reduzir o peso molecular médio do produto líquido e mais enxofre foi retido nos resíduos sólidos quando KOH foi adicionado na pirólise.

SILVA *et al.* (2017) realizaram a pirólise catalítica da borra oleosa com argila comercial K-10 e resíduos de polietileno, produzindo uma fração de óleo com maior teor de hidrocarbonetos leves e menor teor de aromáticos e olefinas.

É importante destacar que apesar dos diversos trabalhos de pirólise da borra de petróleo relatados nesse tópico, o resíduo a ser tratado possui particularidades que depende do tipo de petróleo e sua fonte de origem durante os processos indústrias.

No decorrer das pesquisas, o foco em obter um produto oleoso de maior valor agregado vem se tornando mais constantes na literatura. Não foi encontrado trabalho de pesquisa da pirólise da borra de petróleo na presença de diferentes zeólitas USY, avaliando suas propriedades texturais e ácidas assim como suas modificações.

3 JUSTIFICATIVA

Os resíduos de petróleo apresentam potencial energético elevado para ser tratado como um simples resíduo, nesse trabalho uma atenção especial foi direcionada para esse material de origem da indústria petrolífera. No caso de materiais poliolefínicos (um produto proveniente do petróleo), sua produção em larga escala origina grande quantidade de material que é resistente à degradação e tem despertado a preocupação ambiental na sociedade.

Para o tratamento desses resíduos a pirólise foi utilizada por ser um processo rápido que reduz o impacto ambiental como também agrega valor econômico ao produto obtido no processo. A co-pirólise da borra oleosa com poliolefinas (HDPE, LDPE e PP) foi realizada, em busca de um efeito sinérgico positivo na obtenção de produto oleoso rico em parafinas.

Nos testes catalíticos foram utilizadas zeólitas Y com presença de mesoporos, buscando obtenção de líquidos com potencial combustível na fração diesel. Como já apresentado no levantamento bibliográfico, zeólitas microporosas com baixa SAR favorecem a aromatização dos produtos comprometendo a fração diesel do produto oleoso.

O presente trabalho realizou experimentos utilizando zeólitas comercializadas com a presença de mesoporos (CBV-720, 760 e 780), com alta SAR e propriedades texturais semelhantes.

Esses três catalisadores foram selecionados por possuírem semelhantes áreas específicas, entretanto como as SAR são diferentes, as distintas densidades e forças dos sítios ácidos permitiu uma investigação da atividade do catalisador quanto a seletividade para obtenção de produtos parafínicos e avaliação dos compostos aromáticos.

Buscando aumentar a eficiência do catalisador, modificações em relação aos poros das zeólitas foram realizadas. Este trabalho permitiu um estudo da influência dos mesoporos avaliando o desempenho desses catalisadores na aplicação em processo de co-pirólise da borra oleosa com poliolefinas.

Como caráter inovador desse trabalho, enfatiza-se a co-pirólise da borra oleosa de petróleo com poliolefinas, testando a eficiência de zeólitas Y

com mesoporos, diferente SAR, acidez e propriedades texturais semelhantes, assim como suas modificações através de tratamentos de dessilicação e desaluminização, ainda não utilizados para a co-pirólise desses resíduos, conforme o estado da arte para esse assunto.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal tratar a borra oleosa proveniente da indústria de petróleo através dos processos de pirólise e co-pirólise com poliolefinas na presença de zeólitas Y na busca de produto oleoso rico em parafinas.

4.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar a pirólise da borra de petróleo seca na presença de zeólitas do tipo Y CBV-720, 760 e 780 de forças ácidas variadas, comercializadas com mesoporos e investigar a influência desses catalisadores na qualidade do óleo pirolítico;
- ✓ Analisar a capacidade catalítica de zeólitas Y comerciais e a influência no rendimento e qualidade do óleo pirolítico produzido a partir da co-pirólise da borra oleosa com as poliolefinas mais comuns nos resíduos sólidos urbanos (HDPE, LDPE e PP), avaliando a composição do óleo pirolítico relacionada à estrutura polimérica;
- ✓ Modificar zeólitas Y através de tratamentos de desaluminização e dessilicação para aumentar a mesoporosidade, investigando a relação dos mesoporos com a qualidade do óleo pirolítico.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada toda infraestrutura dos Laboratórios de Tecnologia Ambiental (LABTAM I e II) e laboratórios multiusuários do programa de pós-graduação em Química (PPGQ) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Algumas análises de caracterização foram realizadas em centros de pesquisas parceiros.

5.1 Materiais

- Lã de vidro - Fibra média e puríssima(PROQUÍMIOS);
- Hexano 95% PA – C₆H₆ (VETEC /Tedia);
- Hidróxido de Sódio (perolado) – NaOH (VETEC /Tedia)
- Ácido oxálico – C₂H₂O₄(PROQUÍMIOS)
- Cloreto de Metileno – CH₂Cl₂– Diclorometano (VETEC/Tedia);
- Gás Nitrogênio UP, 99,999% (LINDE);
- Balança digital semi-analítica com capela, modelo AL 500 (MARTE);
- Balança analítica, modelo AY220 (MARTE);
- Estufa, modelo RA-40 (RONI ALZI);
- Dessecador;
- Placa de aquecimento com agitador magnético (CORNING STIRRER HOT PLAT);
- Polietileno de alta densidade – HDPE. Material virgem fornecido pela empresa BRASKEM (Polietileno de alta densidade BF 4810), usado como fornecido;
- Polietileno de baixa densidade – LDPE. Recipiente pós-consumo de água para injeção hospitalar 2000 mL do laboratório B. BRAUN descartado pela empresa SILIMED;
- Polipropileno. Material virgem fornecido pelo Instituto de Macromoléculas (IMA-UFRJ). Polipropileno *grade* 516, usado como fornecido;
- Padrão de óleo diesel - fornecido pela PETROBRAS com 95% de pureza, contendo frações parafínicas de C9-C23;
- Padrão de misturas parafínicas BPCS - Agilent Technologies;

- Zeólitas comerciais - *Zeolyst International* (Tabela 3)

Tabela 3—Especificações das zeólitas conforme o fabricante

Zeólita	SAR	Forma Nominal	Área específica
CBV-720	30	H-Y	780 m ² .g ⁻¹
CBV-760	60	H-Y	720 m ² .g ⁻¹
CBV-780	80	H-Y	780 m ² .g ⁻¹

Fonte: <http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zeolite-y.html>. Acesso em 17 Mar. 2018.

Conforme o fabricante, as zeólitas utilizadas nesse trabalho são comercializadas contendo hidrogênio na sua forma de cátion nominal. Todos os catalisadores foram secos em estufa a 200 °C e armazenados para uso em dessecador com sílica gel como agente dessecante.

5.2 Borra oleosa de petróleo: obtenção e preparo

A borra oleosa utilizada nesse trabalho foi amostrada a partir dos tanques de armazenamento de petróleo bruto de uma plataforma *offshore* localizada na Bacia de Campos (costa norte do estado do Rio de Janeiro, estendendo-se até o sul do estado do Espírito Santo). O material foi cedido pela empresa Alliance Ambiental.

Para os ensaios de pirólise, a borra de petróleo foi seca em um recipiente de porcelana durante 3 horas a 170°C em placa de aquecimento. O material seco foi triturado com pistilo em temperatura ambiente e peneirado em uma peneira metálica com malha de 1mm.

5.3 Modificações da Zeólita comercial CBV-720

5.3.1 Desaluminização

A metodologia de lixiviação ácida foi adaptada de SILAGHI *et al.*, 2016. Aproximadamente 10 g de zeólita CBV-720 foram mantidas em solução de ácido oxálico 0,1M (pH 2) com agitação em temperatura constante de 70 °C durante 2 horas. A solução foi lavada com água destilada e filtrada à vácuo até obter pH neutro. O filtrado foi seco em estufa durante 12 horas a 120 °C. A zeólita desaluminada, identificada como Mod-AI, foi calcinada a 550 °C durante 8 horas.

5.3.2 Dessilicação

A metodologia de lixiviação básica foi adaptada de AHMADPOUR; TAGHIZADEH, 2015. Essa modificação somente foi realizada com a zeólita que apresentou os melhores resultados na etapa 02. Cerca de 10,000g de zeólita CBV-720 foi mantida em solução de NaOH 0,05M (pH 12) com agitação em temperatura constante de 70 °C durante 5 minutos. A solução foi filtrada à vácuo com água destilada até obter pH neutro. O filtrado foi seco em estufa durante 12 horas a 120 °C. A zeólita dessilicada foi calcinada a 550 °C durante 8 horas.

Esse procedimento foi realizado para produzir 3 tipos de zeólitas dessilicadas, o tempo em solução alcalina foi o fator variante, conforme a Tabela 4.

Tabela 4- Condições de variação no processo de dessilicação

Tratamento em solução de NaOH 0,05M	5 Min.	10 Min.	20 Min.
Identificação	Mod-5	Mod-10	Mod-20

Fonte: O autor, 2019.

5.4 Técnicas de Caracterização

5.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para estudar a degradação e a estabilidade térmica dos materiais. A amostra foi submetida ao aumento da temperatura, a fim de medir a variação de massa da amostra. A perda de massa está relacionada à eliminação de produtos voláteis originados do processo de degradação térmica.

Foi utilizada uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 50 a 600°C com vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gás nitrogênio sendo utilizados padrões de calibração Alumel ($154,2^{\circ}\text{C}$), Níquel ($354,4^{\circ}\text{C}$), Perkalloy ($596,0^{\circ}\text{C}$) e Ferro ($780,0^{\circ}\text{C}$) no analisador termogravimétrico SDT 2960 TGA/DSC (TA Instruments, Inc. - New Castle DE, USA). Todos os resultados foram processados utilizando-se o *software* Origin Pro versão 8.5.

5.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com a técnica de espectroscopia na região do infravermelho é possível identificar a presença de grupos funcionais existentes nas amostras através das vibrações moleculares associadas à da fração de energia absorvida por uma molécula. Essa técnica baseia-se na interação da luz de comprimento de onda da radiação infravermelha com a matéria. O comprimento de onda em que ocorre a absorção é correlacionado à presença de grupos de átomos na molécula, permitindo a identificação de um determinado grupo funcional.

Os espectros de FTIR foram obtidos com o espectrômetro Number One Perkin Elmer Fourier Transformed (Perkin Elmer, EUA) utilizando a técnica de pastilhamento em KBr. Os espectros de transmissão foram obtidos com resolução 4 cm^{-1} , ganho 1, região espectral $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ e 40 varreduras. Os espectros obtidos acoplados com acessório de reflexão total atenuada (ATR) foram

realizados nas mesmas condições. Todos os resultados foram processados utilizando-se o *software* Origin Pro versão 8.5.

5.4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O uso da técnica permite a obtenção da temperatura de cristalização (T_c), grau de cristalinidade (X_c) e temperatura de fusão (T_m) dos polímeros, obtidos em equipamento TA série Q – modelo Q 1000 (TA Instruments, EUA). Utilizou-se aproximadamente 5,0 mg de amostras aquecidas de 25 a 270 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O material foi aquecido e resfriado com vazão de nitrogênio duas vezes. Usou-se o elemento Índio (In) como padrão para calibração do equipamento. Todos os resultados foram processados utilizando-se o *software* TRIOS Software v4.4.0.

5.4.4 Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (ASAP)

As áreas específicas, tamanho e volume de poros foram determinados por isotermas de ad/dessorção à -196°C usando equipamento ASAP 2020 Plus Physisorption (MICROMERITICS, EUA). Cada catalisador (aproximadamente 0,5g) foi previamente seca durante 4 horas a 100°C sob vácuo. As propriedades físico-químicas dos materiais foram obtidas a partir das isotermas, fazendo uso de equações convencionais BET, BJH e t-plot através de *software* do próprio equipamento. Todos os resultados foram processados utilizando-se o *software* Origin Pro versão 8.0.

5.4.5 Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

A dessorção à temperatura programada com amônia (NH₃) foi utilizada para determinar a acidez total e a distribuição da força dos sítios ácidos dos catalisadores. No preparo da amostra aproximadamente 0,1g do catalisador foram

pré-tratados sob fluxo de hélio (He) com aquecimento até 600°C. Em seguida foi realizada a quimissorção da amônia a 100°C a partir de uma mistura de amônia em hélio (5% de amônia, em base molar) até que ocorra saturação da amostra. Em sequência passou-se hélio puro para remoção da amônia em excesso. O cálculo da acidez total foi realizado pela diferença entre as áreas obtidas nos dois sinais de adsorção. No final do processo a amostra foi submetida à dessorção à temperatura programada de 100 até 600°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob vazão constante de gás hélio (30 mL.min⁻¹). O quantitativo de amônia dessorvida em função da temperatura foi determinado através de espectrômetro de massas do tipo quadrupolo PrismaPlus modelo QMG220.

5.4.6 Difração de Raios X (XRD)

A estrutura cristalina das zeólitas estudadas foi verificada pela técnica de difratometria de raios X. A análise foi realizada no equipamento Bruker AXSDiffrac Plus através do método do pó, nas seguintes condições de operação: Co K α , $\lambda = 0.1543$ nm, velocidade do goniômetro de 0,02° (2 θ) com tempo de contagem de 1 segundo e adquiridos de 5 a 50° (2 θ). As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em *software* utilizando-se um difratômetro (Panalytical, Almelo, The Netherlands). Todos os resultados foram processados utilizando-se o *software* Origin Pro versão 8.0.

5.4.7 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores foi determinada por Fluorescência de Raios X em espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (BRUKER-AXS). A razão silício/alumínio (SAR) foi obtida e utilizada como indicativo da acidez do catalisador. As amostras foram preparadas através de pastilhas auto-suportadas de 20 mm, P = 20 t com duração de 30 segundos em prensa automática VANEON, sendo feito uso de ácido bórico (H₃BO₃) como aglomerante na proporção de 1:0,2 com amostra seca à 100 °C. Os resultados foram expressos em %,

calculados como óxidos normalizados a 100%. A determinação da perda por calcinação (PPC) foi realizada no equipamento LECO TGA-701 com duas rampas de aquecimento ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 a $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 107 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). O ensaio foi finalizado após 3 pesagens sequenciais idênticas

5.4.8 Ressonância Magnética Nuclear¹H

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos utilizando espectrômetro Bruker Avance DRX500 (Karlsruhe, Alemanha) a 25°C , operando a 500 MHz para ^1H . Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm). As áreas relativas aos sinais de absorção foram obtidas por integração eletrônica. A calibração dos espectros foi feita com o sinal do TMS. A amostra (10,0 mg) foi solubilizado em clorofórmio deuterado em tubo de 5 mm. O processamento dos espectros foi feito através do software MestReNova versão 6.0.4.

5.4.9 Ressonância Magnética Nuclear de sólidos de ^{29}Si e ^{27}Al

As análises de NMR foram realizadas a temperatura ambiente em um Espectrômetro BRUKER, Avance III, com condições específicas para cada núcleo conforme a Tabela 5. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm). As áreas relativas aos sinais de absorção foram obtidas por integração eletrônica. O processamento dos espectros foi feito através do *software* MestReNova versão 6.0.4.

Tabela 5 - Condições experimentais para RMN de sólidos

Condições de Aquisição	RMN ^{29}Si	RMN ^{27}Al
Sonda	7 mm	4 mm
Velocidade de rotação	5000 Hz	12000 Hz
Sequência de pulso	Polarização direta	Decaimento de Bloch
Intervalo entre pulsos	60 s	0,5 s
Número de acumulação	256	2048
Referência (ppm)	Caulinita (-91,5)	Solução $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1M (0,0)

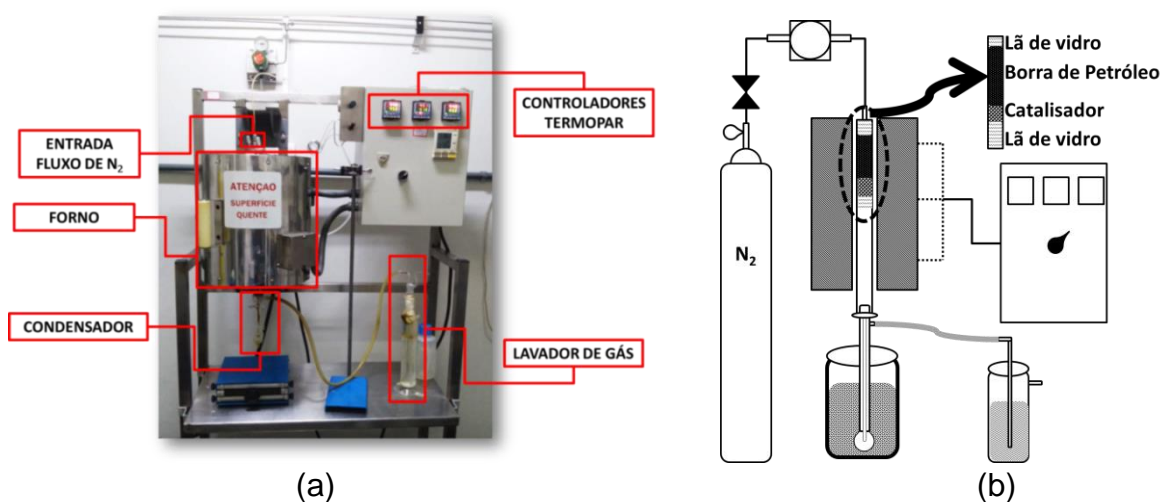
Fonte: O autor, 2019.

5.5 Ensaio de Pirólise

5.5.1 Unidade de Pirólise

Foi utilizado para a conversão dos resíduos um sistema de pirólise com leito fixo em pequena escala. O reator é feito de aço inoxidável e coberto com um circuito de aquecimento elétrico vertical com controladores de temperatura baseados em microprocessador localizados em 3 pontos diferentes (superior, médio e inferior) que permitem alcançar uma temperatura máxima homogênea de 500°C. O reator possui altura de 30 cm com 2 cm de diâmetro e uma capacidade de 50 mL. Um condensador de vidro imerso em banho de gelo foi acoplado no final do reator (Figura 14).

Figura 14 -Unidade de pirólise(a)e esquema de montagem do reator na pirólise catalítica(b)



Fonte: O autor, 2018.

5.5.2 Preparo do reator pirólítico

O reator foi preenchido com lã de vidro e carregado com aproximadamente 1,000 ±0,100 g de borra seca de petróleo (BS) juntamente com/sem a(s) poliolefina(s) e catalisador (na respectiva ordem) correspondentes ao planejamento

experimental para as pirólises e co-pirólises (Tabelas 6-8). O material no interior do reator é coberto com lã de vidro. O condensador de vidro é adaptado no fundo do reator e o sistema é purgado com gás nitrogênio durante 5 minutos ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), garantindo atmosfera inerte e ausência de agente oxidante. Todas as amostras foram pirolisadas a $450 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. O reator permaneceu sob aquecimento durante 15 minutos com vazão constante de gás nitrogênio. O gás liberado no processo de pirólise não foi armazenado, a corrente de gás que sai do condensador atravessa um lavador de gases contendo água para minimizar os poluentes sendo liberado em um sistema de exaustão.

Ao término do processo pirolítico o reator foi removido do forno para alcançar temperatura ambiente. O condensador e o reator foram pesados para realizar o balanço de massa. Os resíduos e as frações de óleo pirolítico foram determinados em massa e a fração de gás foi calculada por diferença.

Durante a pirólise, o óleo pirolítico foi obtido por imersão do condensador de vidro em um banho de gelo, com a quantificação do produto líquido por meio de pesagem. O estudo das frações sólido e gás estão além do escopo deste trabalho. A reprodutibilidade das experiências é aceitável, todos os ensaios foram realizados em triplicatas e os valores apresentados são a média com erro $<5\%$ (Apêndice A).

Tabela 6 – Condições experimentais da etapa 01: Processo de pirólise catalítica da borra de petróleo.

Identificação	Catalisador
BS	-
BS-720	10 % (m/m) CBV-720
BS-760	10 % (m/m) CBV-760
BS-780	10 % (m/m) CBV-780

Massa da borra seca de petróleo (BS) = $1,000 \pm 0,100\text{g}$

% (m/m) do catalisador sobre a borra seca de petróleo

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 7 - Condições experimentais da etapa 02: Processo de co-pirólise da borra de petróleo com poliolefinas.

Identificação	Poliolefinas*			Catalisador**
	HDPE	LDPE	PP	
HDPE	100%	***	***	***
LDPE	***	100%	***	
PP	***	***	100%	
BS-HDPE	10% (m/m)	***	***	***
BS-HDPE-720				10 % (m/m) CBV-720
BS-HDPE-760				10 % (m/m) CBV-760
BS-HDPE-780				10 % (m/m) CBV-780
BS-LDPE	***	10% (m/m)	***	***
BS-LDPE-720				10 % (m/m) CBV-720
BS-LDPE-760				10 % (m/m) CBV-760
BS-LDPE-780				10 % (m/m) CBV-780
BS-PP	***	***	10% (m/m)	***
BS-PP-720				10 % (m/m) CBV-720
BS-PP-760				10 % (m/m) CBV-760
BS-PP-780				10 % (m/m) CBV-780
BS-MIX	10% (1:1:1)			***
BS-MIX-720				10 % (m/m) CBV-720
BS-MIX-760				10 % (m/m) CBV-760
BS-MIX-780				10 % (m/m) CBV-780

Massa da borra seca de petróleo (BS) = 1,000 ± 0,100g

* % (m/m) do polímero sobre a borra seca de petróleo

** % (m/m) do catalisador sobre BS + polímero

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 8 - Condições experimentais da etapa 03: Processo de co-pirólise fazendo uso de zeólita CBV-720 modificada.

Identificação	HDPE	Catalisador	Modificação
BS-Mod-5	10% (m/m) sobre BS	Mod-5	Dessilicação
BS-Mod-10		Mod-10	
BS-Mod-20		Mod-20	
BS-Mod-Al		Mod-Al	Desaluminização

Massa da borra seca de petróleo (BS) = 1,000 ± 0,100g

% (m/m) do polímero sobre a borra seca de petróleo

% (m/m) do catalisador sobre BS + polímero

Fonte: O autor, 2019.

5.6 Análises Cromatográficas

5.6.1 Cromatografia em fase gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas (CGAR-EM)

As composições químicas de óleos líquidos de pirólise foram analisadas por CG-EM (Bruker Scion 456 GCAR-TQ, EUA). O CG possui uma coluna capilar de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro revestida com filme de 0,1 μm de fenilmetilpolissiloxano a 5% (BR-5). A temperatura inicial era de 80 °C e depois aumentada para 270 °C, a uma taxa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹; aumento para 300 °C a 10 °C.min⁻¹ e permaneceu nessa temperatura por 25 min. O hélio foi usado como gás de arraste com vazão de 1,0 mL.min⁻¹. O detector foi utilizado em uma faixa de massa de 40 a 400 Da e a identificação foi feita através de padrões e as porcentagens dos sinais foram determinadas por um método semiquantitativo baseado na área percentual de dois grupos de picos cromatográficos calculadas a partir da área do pico do cromatograma de íons (TIC): (a) a fração leve contendo hidrocarbonetos de n-C9 a n-C24, mostrando os sinais com tempo de retenção na faixa de 0– 50 min; e (b) a fração pesada, que contém hidrocarbonetos com mais de 24 átomos de carbono, correspondendo aos sinais na faixa de 50-80 min. A fração de diesel do óleo pirolítico foi determinada pela comparação do cromatograma da amostra com a fração diesel padrão C9-C24 (PETROBRAS Brasil Corp.) e óleo parafínico padrão (BPCS - Agilent Technologies) (Apêndice B). O rendimento aromático, parafínico e cíclico foi determinado através de cromatograma de íons reconstruídos, monitoramento os íons m/z 77, 85 e 191 Da, respectivamente. Os dados foram processados pelo *software* MS Data Review[®] versão 8.0 (Bruker Chemical Analysis). Todos os cromatogramas foram processados utilizando-se o *software* Origin Pro versão 8.5.

5.6.2 Destilação Simulada (SimDis)

Foi utilizado cromatógrafo 6890B com detector por ionização em chama (Agilent, EUA) acoplado a um auto injetor 7693A (Agilent, EUA). As injeções de 1 µl foram efetuadas em modo split 2:1 com temperatura do injetor a 350 °C. Uma coluna capilar DB-2887 (Agilent, EUA) foi utilizada. Nitrogênio (Up) foi usado como gás de arraste com vazão 45 mL.min⁻¹. A temperatura do detector foi fixada em 350 °C. Os dados foram obtidos e processados através do software SimDis A.02.02 versão 1.5.0.4 (Agilent, EUA). A condição de temperatura do forno foi inicialmente de 40 °C até 350 °C com taxa de 20 °C/min com isoterma final de 4 minutos. Todas as amostras foram solubilizadas em CS₂. Para a calibração do método ASTM 2887 foi utilizado padrão de n-parafinas (BPC - *Boiling Point Calibration*, Agilent) e óleo de referência (RGOS - *Reference Gas Oil Sample*, Agilent), apresentados no Apêndice C.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram desenvolvidos e discutidos em três grandes etapas, sendo elas: (1) Pirólise da borra de petróleo com as zeólitas comerciais; (2) Co-pirólise da borra de petróleo com poliolefinas (HDPE, LDPE e PP) na presença de zeólitas comerciais e (3) Uso de zeólitas comerciais modificadas na co-pirólise da borra de petróleo com polietileno de alta densidade, por ter revelado os melhores resultados na etapa anterior. As etapas de trabalho foram elaboradas e estruturadas através dos resultados obtidos nas etapas que as antecederam.

6.1 **Etapa 01 - Pirólise da borra de petróleo na presença de zeólitas Y**

6.1.1 Caracterização da borra oleosa de petróleo

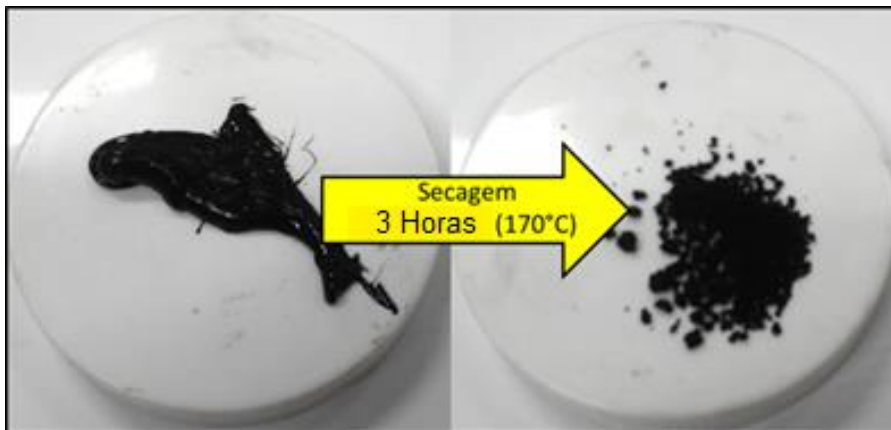
A borra oleosa passou por um processo de secagem (170 °C durante 3 horas), perdendo sua característica fluída e reduzindo-se a um sólido com aspecto resinoso, sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente e triturada através de um pistilo e peneirado sobre uma peneira metálica com 1 mm de abertura. Essa etapa de secagem da borra oleosa permitiu trabalhar com um material sólido de fácil manipulação (Figura 15).

Testes anteriores com a borra no seu estado oleoso foram considerados mais demorados para a montagem do reator. Foi observado que em alguns casos durante a pesagem da borra oleosa no reator, o material por ser muito fluído entrava em contato com a parede do reator e no decorrer do ensaio de pirólise essa pequena quantidade escorria para o condensador sem pirolisar, comprometendo a qualidade do produto líquido condensado.

Conforme relatado na literatura (LI, G.; GUO; YE, 2015; LIU, M.; DUAN; LI, 2013), a etapa de aquecimento da borra oleosa é utilizada na indústria petroquímica para retirada de água e outros componentes mais leves do petróleo presentes na

borra. Com este tratamento térmico a indústria consegue realizar a extração do óleo presente na borra e reutilizá-lo, além de reduzir a quantidade de resíduo.

Figura 15 - Secagem da borra oleosa de petróleo



Fonte: O autor, 2019.

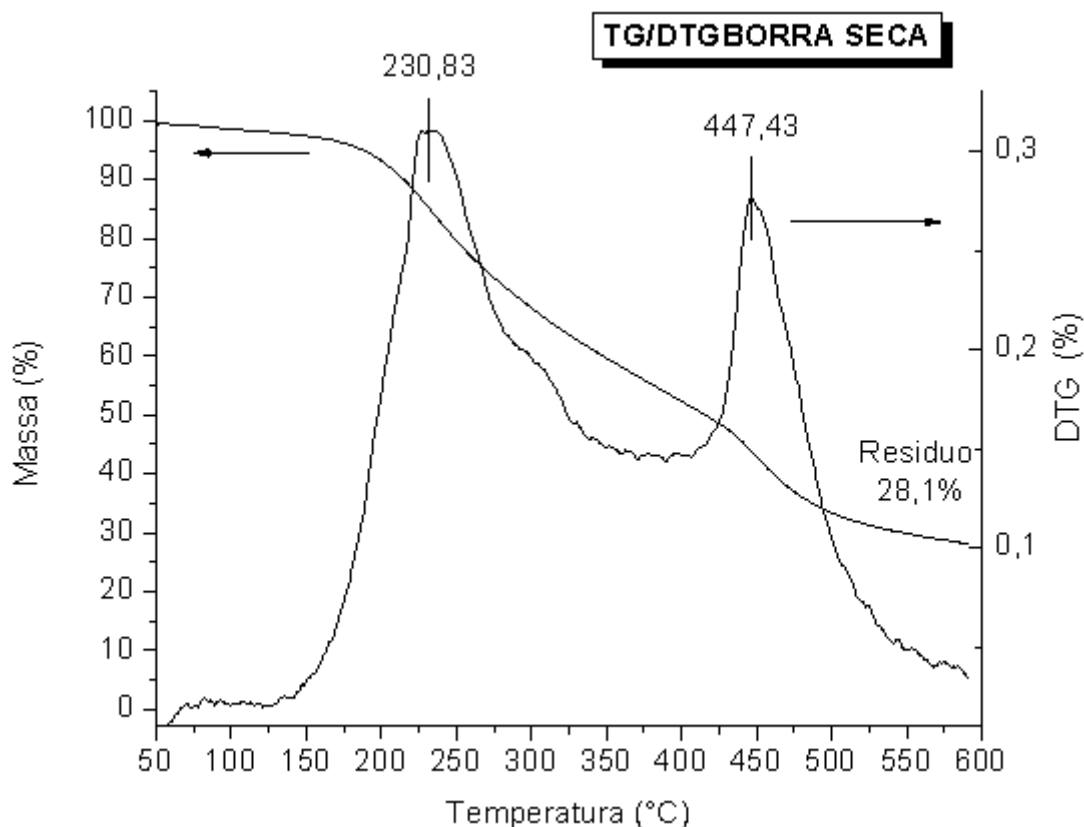
Após a secagem do material houve uma diferença variando entre 26-32% da massa total pesada inicialmente. Pela temperatura utilizada no aquecimento a água residual livre e os constituintes considerados leves na composição da borra de petróleo foram volatilizados, reduzindo a massa total do material.

A análise TG/DTG (Figura 16) da borra de petróleo seca permitiu o monitoramento das taxas e perda de massa da amostra. Nas curvas de TG/DTG da borra seca nenhuma perda de massa foi observada na faixa de 50-150 °C, a água e os hidrocarbonetos leves presentes na borra foram eliminados no processo de secagem. A perda de massa começou após 150 °C. Dois sinais com degradação térmica máxima foram identificados em 230 e 447 °C, com resíduo sólido final de 28,1%.

Os dois sinais bem pronunciados na curva de DTG indicam que o processo de degradação ocorre em duas etapas, sendo que a primeira ocorre em uma larga faixa de variação térmica (de 150 a 350 °C). Conforme HU *et al.* (2017), nessa primeira etapa ocorre a volatilização de hidrocarbonetos mais leves e a dessorção de gases orgânicos. A segunda etapa ocorre em temperaturas mais elevadas (máxima de 447°C), que pode ser explicado pela decomposição térmica de estruturas orgânicas maiores e mais complexas. As temperaturas indicadas nessa

análise sugerem que o processo de pirólise desse resíduo ocorra em uma temperatura a partir de 450 °C.

Figura 16 -Análise termogravimétrica da borra seca

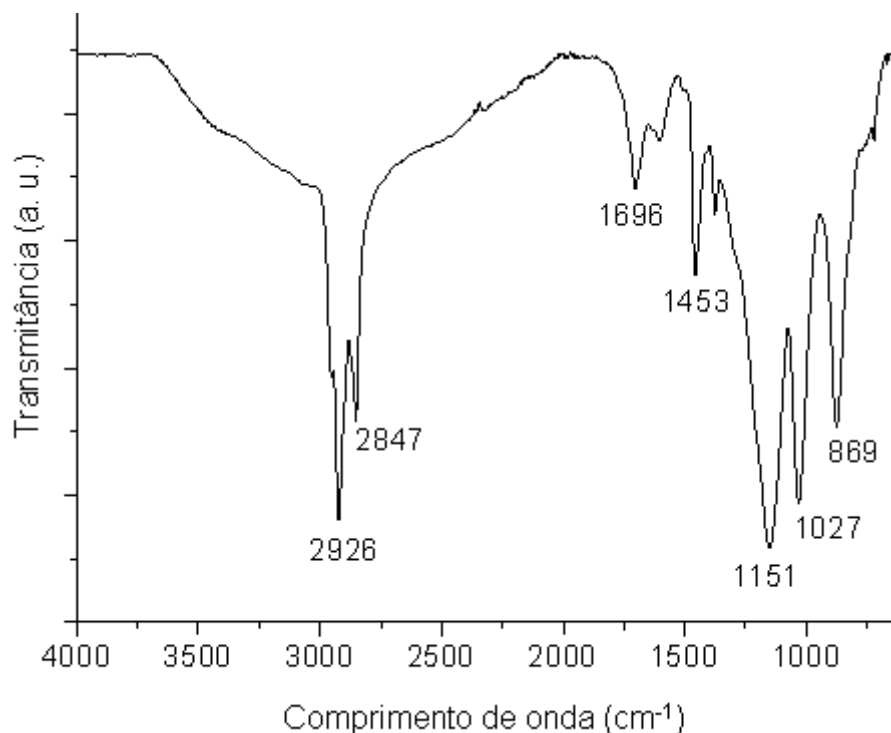


Fonte: O autor, 2019.

A borra de petróleo foi submetida à análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) por Refletância Total Atenuada (ATR). Com o uso do acessório de ATR a amostra pode ser analisada dispensando os preparos convencionais.

A principal zona de absorção máxima no espectro de ATR/FTIR (Figura 17) situa-se entre 500 e 1700 cm^{-1} e entre 2500 e 3000 cm^{-1} . O espectro mostra bandas de absorção na faixa de 2926–2847 cm^{-1} indicando a presença de -CH- e -CH₂-. As bandas 1453–1377 cm^{-1} são representativas para -CH₂- e -CH₃. Não foi observada vibração larga referente a OH na região de 3500–3100 cm^{-1} sugerindo a ausência de compostos hidroxilados (HU, G.; LI; ZENG, 2013), indicando que não há água residual livre presente na amostra. O sinal em 1693 cm^{-1} sugere a presença de compostos carbonilados.

Figura 17-Espectro de FTIR/ATR da borra seca.



Fonte: O autor, 2019.

A secagem da borra oleosa de petróleo permitiu obter um material de maior facilidade para manipulação e armazenamento. Foi possível remover a água residual livre do material, assim como seus compostos voláteis sem comprometer a caracterização do material, conforme as especificações da literatura.

As análises térmicas permitiram definir que processos de degradação possam ser realizados na faixa de 450 a 500 °C. A análise térmica mostrou maior degradação à baixa temperatura, mostrando que possivelmente o resíduo tem frações mais leves em sua composição.

Na literatura, a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) tem permitido determinar o percentual dos tipos de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e olefínicos (MYERS; STOLLSTEIMER; WIMS, 1975). Através da classificação de prótons (Tabela 9) do espectro de ^1RMN , com a integração desses sinais (Figura 18) e aplicação nas equações (16-18), foi possível determinar a distribuição dos tipos de hidrocarbonetos (Tabela 10), revelando que a borra seca de petróleo não possui compostos olefínicos.

Tabela 9 - Tipos de prótons ^1RMN

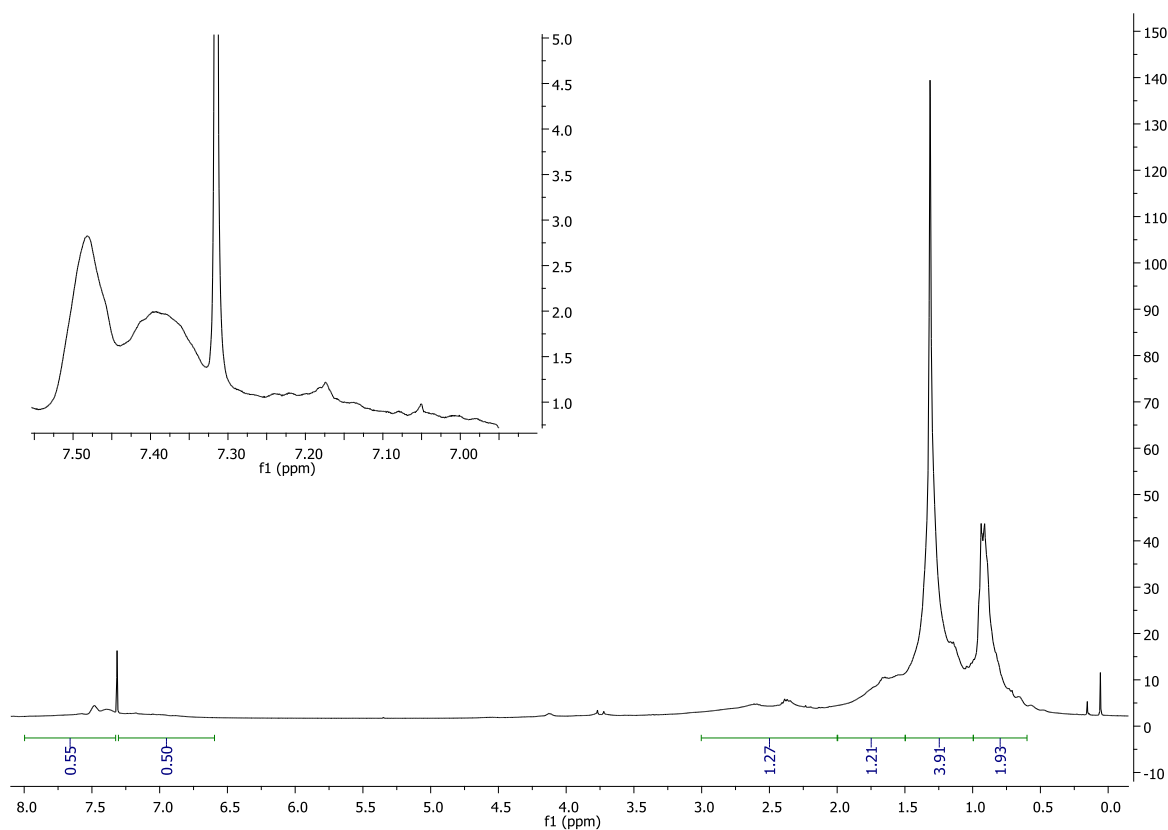
	Tipo de próton	Deslocamento
A	Anel aromático	6,6 – 8,0 ppm
B	Olefínicos	4,5 – 6,0 ppm
C	Alquil ligado a anéis aromáticos	2,0 – 3,0 ppm
D	Alquil ligado a olefinas	1,5 – 2,0 ppm
E	Parafínicos (CH_2)	1,0 – 1,5 ppm
F	Parafínicos (CH_3)	0,6 – 1,0 ppm

Fonte: Adaptado de MYERS; STOLLSTEIMER; WIMS, 1975.

$$\text{Aromáticos (\%)} = \frac{\left(A + \frac{C}{3}\right) \times 10^2}{\left(A + \frac{C}{3}\right) + \left(D + \frac{E}{2} + \frac{F}{3}\right) + B} \quad (16)$$

$$\text{Parafínicos (\%)} = \frac{\left(D + \frac{E}{2} + \frac{F}{3}\right) \times 10^2}{\left(A + \frac{C}{3}\right) + \left(D + \frac{E}{2} + \frac{F}{3}\right) + B} \quad (17)$$

$$\text{Olefínicos (\%)} = \frac{B \times 10^2}{\left(A + \frac{C}{3}\right) + \left(D + \frac{E}{2} + \frac{F}{3}\right) + B} \quad (18)$$

Figura 18 - Espectro de ^1RMN da borra seca de petróleo

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 10 - Resultado da distribuição do tipo de hidrocarbonetos na borra de petróleo

Aromáticos	32,32%
Olefínicos	0,00%
Parafínicos	67,68%

Fonte: O autor, 2019.

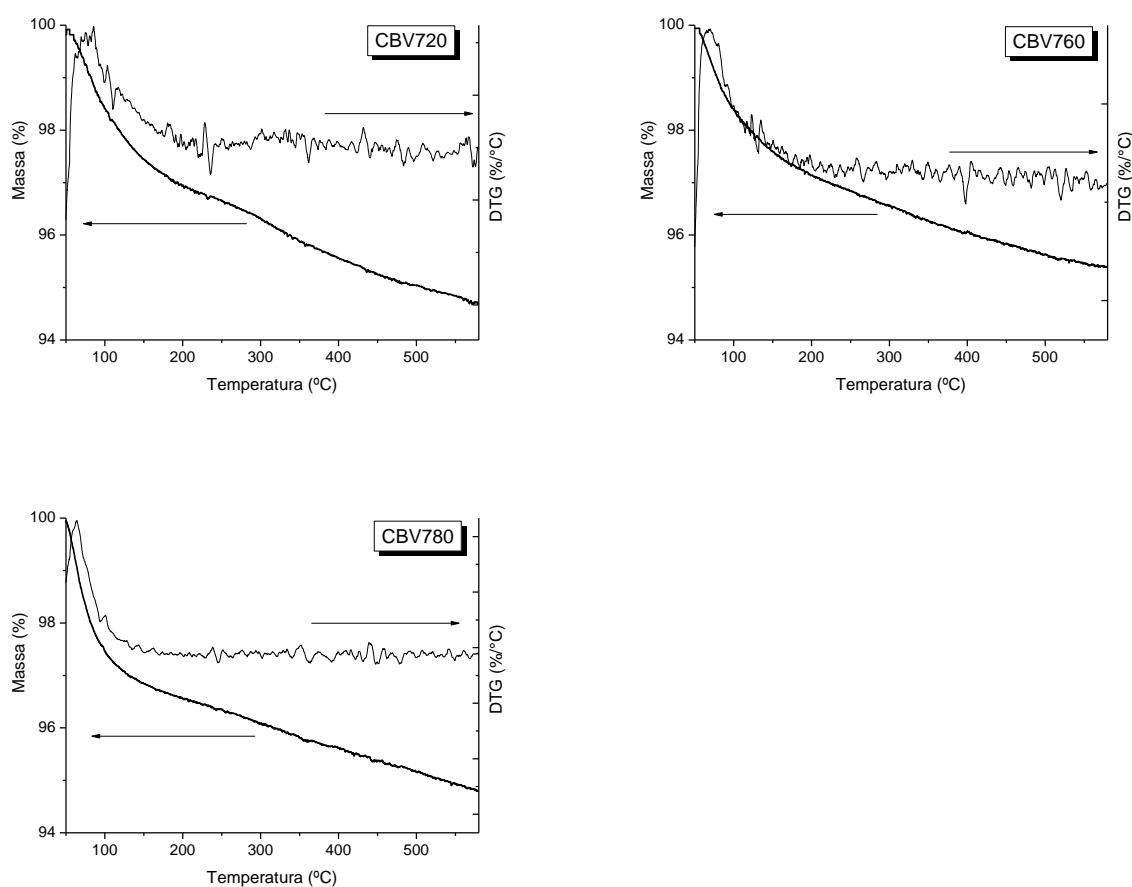
6.1.2 Caracterização dos catalisadores comerciais *Zeolyst*

Os catalisadores utilizados nesse trabalho são zeólitas comercial cedidas pela *Zeolyst International*, ainda não utilizadas em experimentos de pirólise com resíduos da indústria do petróleo. Conforme o fabricante, as zeólitas possuem morfologias semelhantes, com área específica de valores próximos e presença de mesoporos,

sendo distintas apenas pela razão sílica/alumina(SAR), permitindo trabalhar inicialmente com diferentes condições ácidas.

Termicamente, as zeólitas se mostraram estáveis para a faixa de temperatura na qual serão utilizadas na pirólise (≈ 450 °C). Nos termogramas (Figura19) não foi observado variação de massa que comprometesse a estabilidade térmica dos catalisadores, todas as variações de massa foram menores que 5%.

Figura 19– Termogramas das zeólitas comerciais CBV-720, 760 e 780



Fonte: O autor, 2019.

A análise da composição química realizada por fluorescência de raios X (XRF) permitiu determinar os percentuais de Si e Al na faixa de óxidos, possibilitando calcular a SAR (Tabela 11) e confirmando a diferença dessas razões, entre os catalisadores, como anunciado pelo fabricante.

Tabela 11– Óxidos determinados por FRX

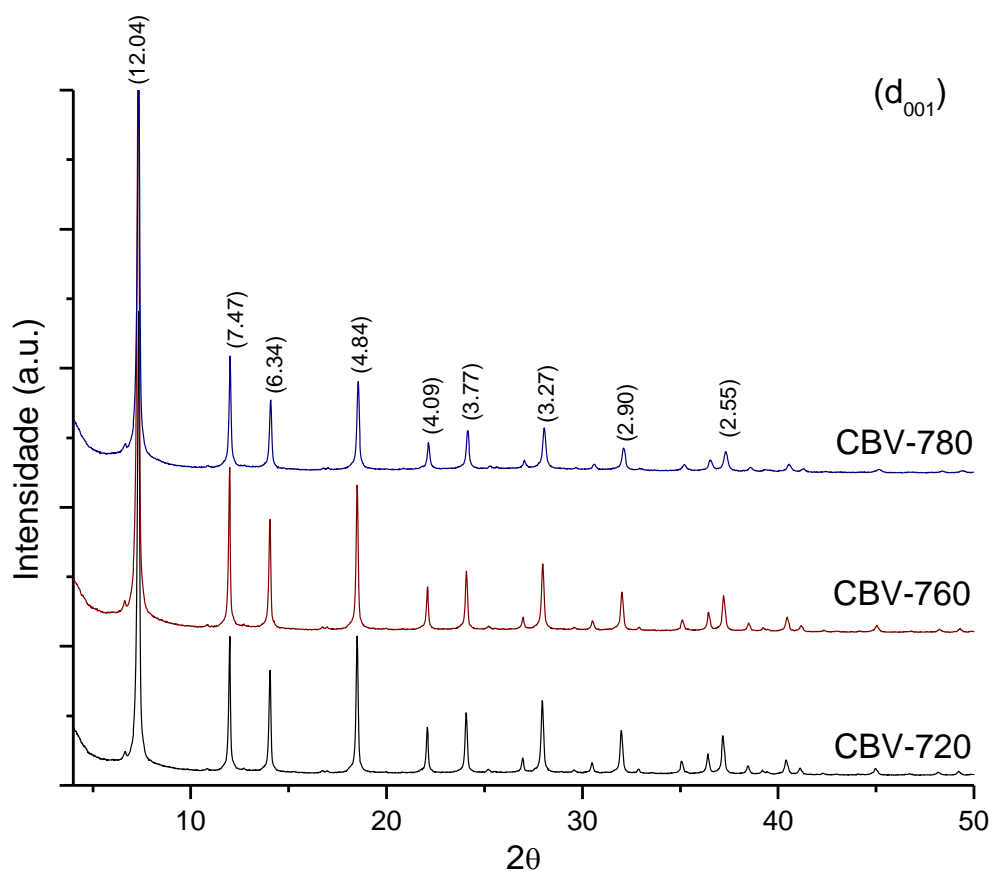
Zeólitas	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Outros*	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Razão Molar
CBV-720	4,9%	83,5%	11,6%	17,0
CBV-760	2,9%	86,6%	10,5%	29,8
CBV-780	1,7%	91,9%	6,4%	54,0

* somatório de óxidos com valores inferiores a 1%

Fonte: O autor, 2019.

A partir da análise dos difratogramas (Figura 20), é possível verificar que as amostras apresentam um padrão de difração de raios X com boa cristalinidade no intervalo de 5 a 45° (2θ) conforme relatado na literatura (LIU, Y. *et al.*, 2018; LUTZ, 2014; ØYGARDEN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2006; TREACY; HIGGINS, 2007) e confirmado pelo banco de dados do equipamento, como zeólita do tipo Y (Faujasita).

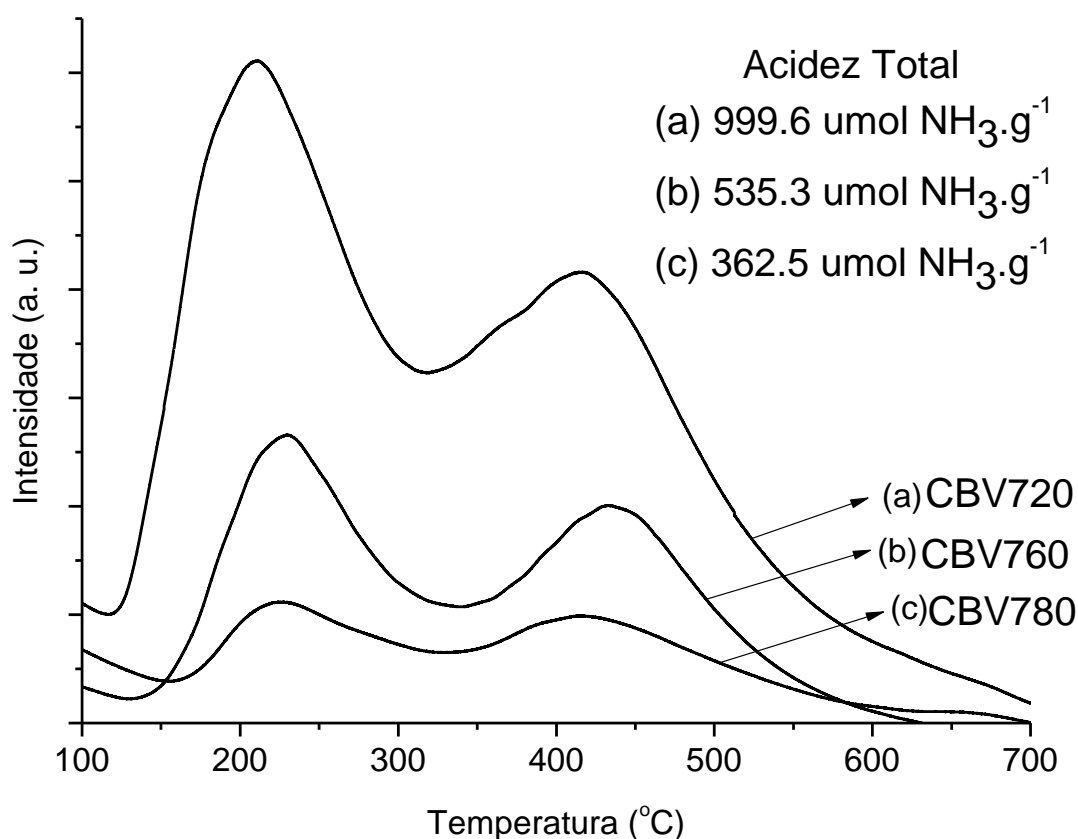
Figura 20 – Padrão de difração das zeólitas comerciais CBV-780, CBV-760 e CBV-720



Fonte: O autor, 2019.

O perfil de NH_3 -TPD das zeólitas comerciais (Figura 21) mostra que todas as amostras apresentaram dois tipos de sítios de dessorção. O sinal em baixa temperatura é associado a moléculas de amônia fracamente adsorvidas via ligação de hidrogênio e os de alta temperatura, provavelmente são atribuídos a sítios ácidos fortes de Brønsted (VAN AELST *et al.*, 2015).

Figura 21 – Perfis de NH_3 -TPD das zeólitas com diferentes SAR



Fonte: O autor, 2019.

A unidade tetraédrica desses aluminossilicatos gera uma carga negativa na rede zeolítica, essa carga quando é balanceada por um próton como contra-íon, o mesmo se liga ao oxigênio na ponte $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ formando grupos hidroxila, que agem como ácidos de Brønsted. A interação entre o átomo de alumínio com o átomo de oxigênio enfraquece a ligação O-H, aumentando a força ácida do próton. Quanto maior o número de átomos de alumínio (menor SAR), menos desbalanceada estará essa rede e menor será a força dos sítios ácidos.

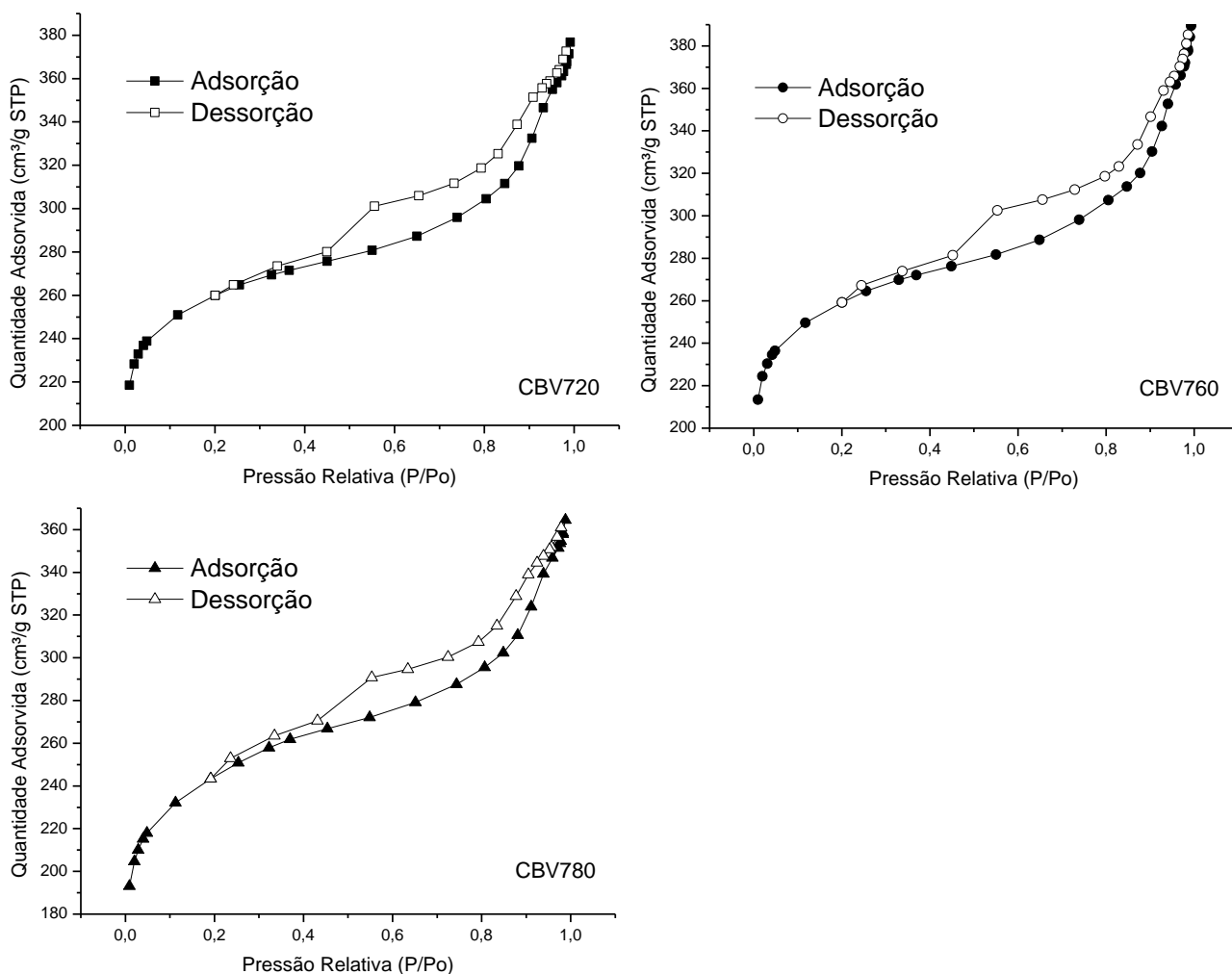
Pela análise de TPD-NH₃ a zeólita que possui maior SAR é a que apresenta menor acidez (DEROUANE, E.G. *et al.*, 2013; WECKHUYSEN; YU, 2015). Em conformidade com os valores das razões SAR já determinadas, a zeólita CBV-720 (SAR=17,0) apresentou maior acidez com quantidade de sítios ácidos fracos predominantes. O catalisador CBV-760 (SAR=29,8) de acidez intermediária apresentou sítios ácidos fracos levemente mais pronunciados e o catalisador CBV-780 (SAR=54,0) de menor acidez apresentou distribuição semelhantes entre seus sítios ácidos fortes e fracos.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ são mostradas na Figura 22. Em todas as amostras as isotermas apresentaram classificação conforme a IUPAC, como tipo IV (GREGG; SING; SALZBERG, 1967), com as curvas de dessorção não coincidentes com as curvas de adsorção, caracterizando um *loop* de histerese, sugerindo a presença mesoporosos. A histerese presente nas isotermas se apresenta de forma semelhante a uma histerese do tipo H3 (TOMPSETT *et al.*, 2005). Um decaimento horizontal da histerese pode ser associado à presença de microporos e mesoporos na faixa de 20-30Å (THOMMES *et al.*, 2015).

Em um material poroso, é possível encontrar regiões com diâmetros e volume de poros diferenciados, entretanto os resultados revelam uma distribuição da área e volume de micro e mesoporos muito semelhantes (Tabela 12) entre as zeólitas utilizadas. A diferença entre os valores registrados não é tão distante entre eles, contudo a diferença nas características dos poros e da superfície implica nas propriedades de adsorção e dessorção dos materiais porosos, assim como na ação catalítica (ANOVITZ; COLE, 2015).

A distribuição de poros determinada pelo método BJH (Apêndice D) permite avaliar de forma mais detalhada a distribuição de área e volume para os mesoporos presentes na zeólita (QI *et al.*, 2017). Em todos os três catalisadores o mesoporo mais representativo possui diâmetro médio de 27 Å, entretanto a colaboração desses mesoporos para a superfície das zeólitas é diferente entre elas. A contribuição percentual na área superficial foi de 27%, 29% e 41%, respectivamente para CBV-720, CBV-760 e CBV-780.

Figura 22 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para zeólitas CBV-720, CBV-760 e CBV-780.



Fonte: O autor, 2019.

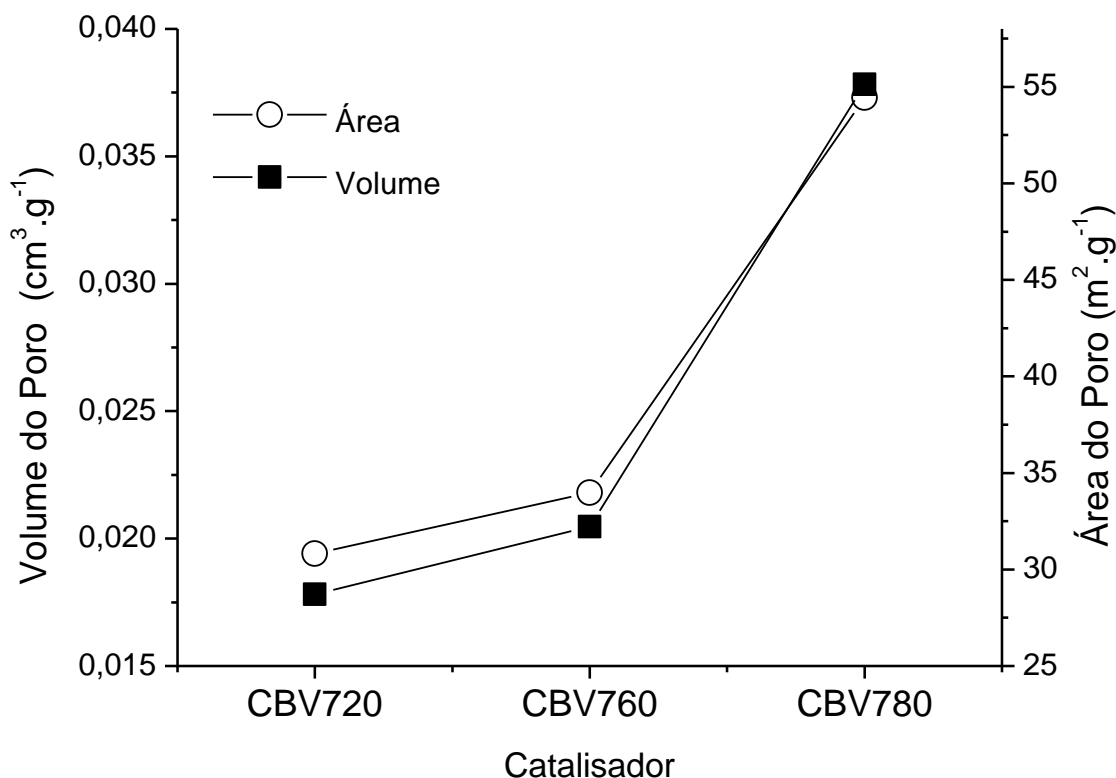
Tabela 12-Propriedades texturais e distribuição de área e volume de poros das zeólitas

	CBV-720	CBV-760	CBV-780
Área específica BET (m ² /g)	795	791	765
Área t-plot (m ² /g) MICRO	696	684	678
Área BJH (m ² /g) MESO	135	141	159
V _{t-plot} MICRO (cm ³ /g)	0,37	0,37	0,34
V _{BJH} MESO (cm ³ /g)	0,20	0,23	0,21

Fonte: O autor, 2019.

A Figura 23 mostra a distribuição dos mesoporos de 27 Å, permitindo verificar uma semelhança de ocupação de área e volume desses poros nas zeólitas CBV-720 e CBV-760. O catalisador CBV-780 é o que possui esses poros com ocupação de área e volume mais abundante em sua superfície.

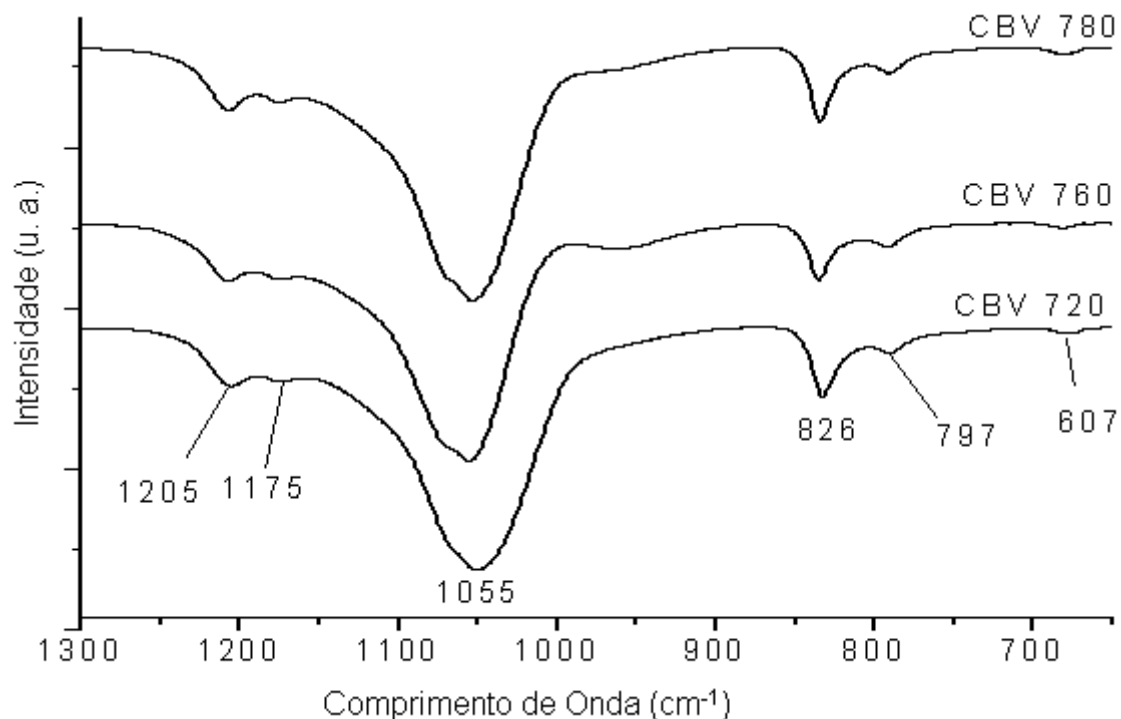
Figura 23 – Distribuição de área e volume dos poros 27 Å nas zeólitas comerciais



Fonte: O autor, 2019.

Os espectros de FTIR/ATR (Figura 24) foram muito semelhantes entre as zeólitas, exibindo bandas características conforme registros na literatura. As bandas de absorção mais importantes relacionadas ao silício estão na faixa de $800\text{-}1300\text{cm}^{-1}$. Frequências na região entre $1300\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ são relacionadas a estiramentos assimétricos de ligações dos grupos siloxanos Si-O-Si e/ou Al-O-Si (HUO *et al.*, 2013; TAUFUQURRAHMI; MOHAMED; BHATIA, 2011).

Figura 24 – Espectros de FTIR para as zeólitas



Fonte: O autor, 2019.

6.1.3 Pirólise da borra de petróleo

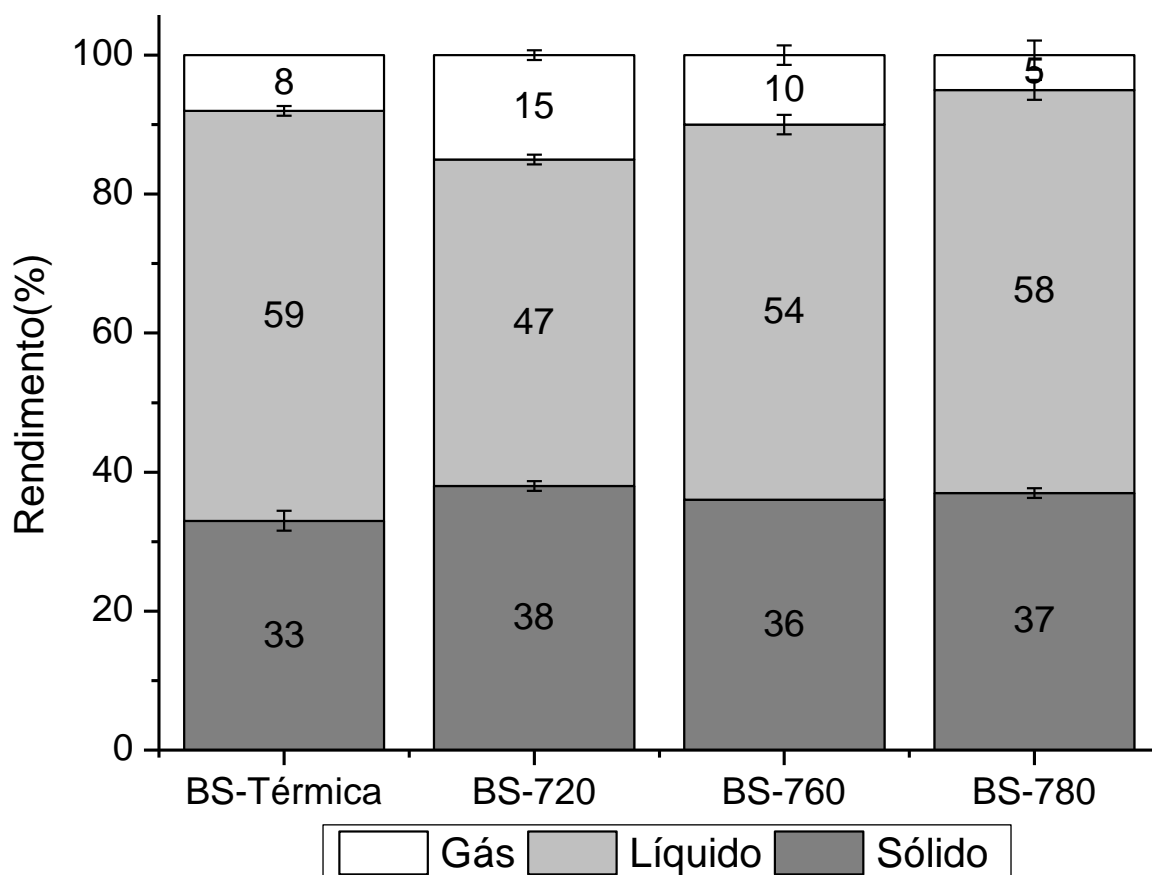
A pirólise da borra de petróleo forneceu basicamente três frações (Figura 25): fração sólida, oleosa e gasosa. A fração sólida da pirólise térmica foi representativa, semelhante ao obtido pela análise termogravimétrica. O uso das zeólitas Y como catalisadores para a pirólise da borra oleosa foi avaliado.

A zeólita CBV-720 por possuir maior acidez foi o catalisador do processo de craqueamento que favoreceu a maior formação de compostos pirolíticos não condensáveis (fração gasosa), o que levou a diminuição do rendimento da fração oleosa. Os catalisadores CBV-760 e CBV-780 produziram respectivamente 54% e 58% de fração oleosa e também 10% e 5% de fração gás.

O uso das zeólitas não permitiu observar aumento de resíduo sólido acima de 5%. Na literatura, experimentos de pirólise com o uso de catalisadores zeolíticos tem aumentado consideravelmente a quantidade da fração sólida (MIHALCIK; MULLEN; BOATENG, 2011; MUHAMMAD; ONWUDILI; WILLIAMS, 2015) devido à possível

desativação de poros na superfície do catalisador, sugerindo a formação de coque (SHEN, B. *et al.*, 2006; XUE; JOHNSTON; BAI, 2017).

Figura 25 – Balanço de massas para a pirólise térmica e catalítica da borra seca

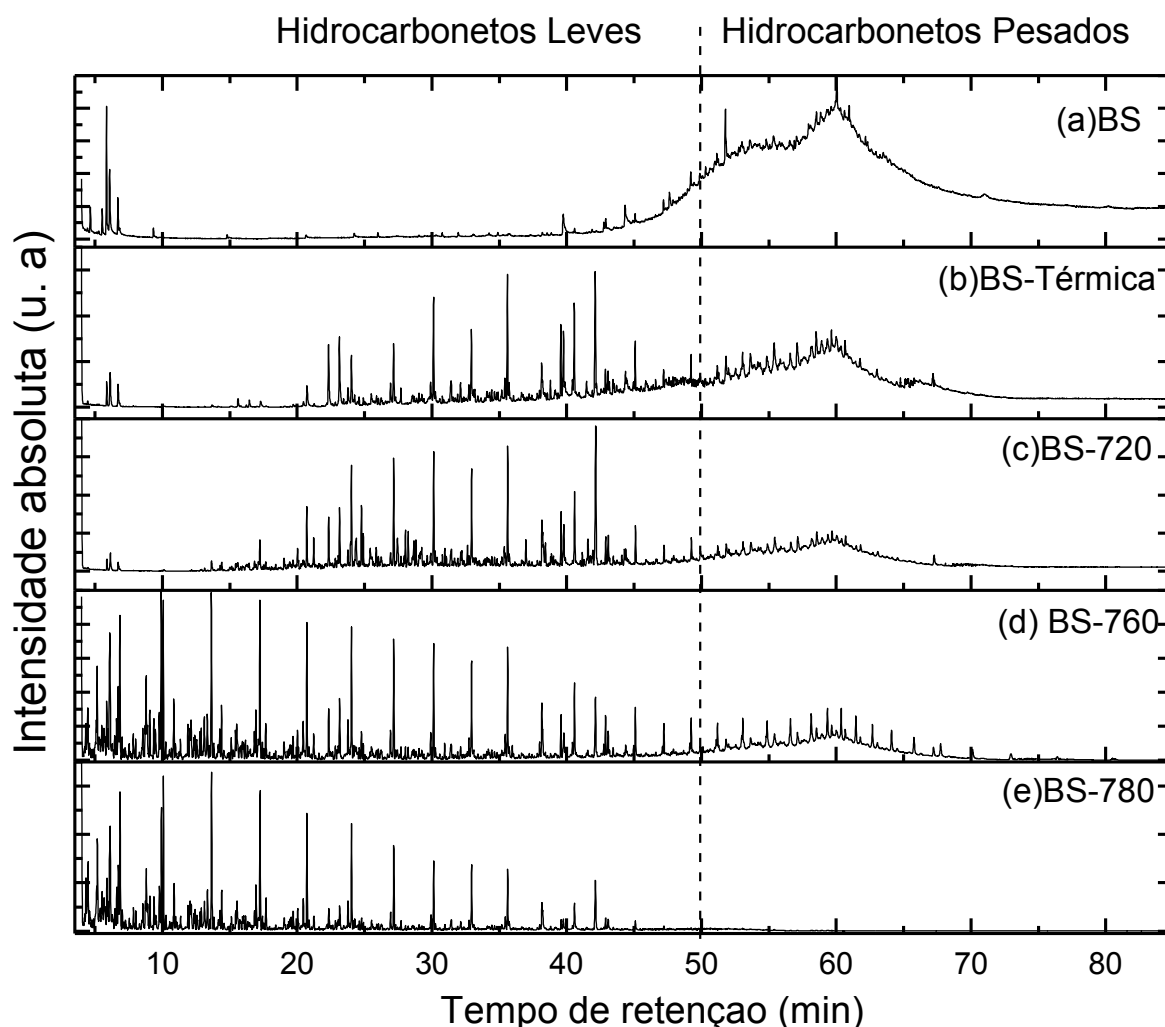


Fonte: O autor, 2019.

Os óleos pirolíticos foram caracterizados por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada por espectrometria de massas (CGAR-EM). Nos cromatogramas (Figura 26), foi demonstrado que os craqueamentos térmico e catalítico reduziram significativamente a fração pesada da borra de petróleo e produziram óleo pirolítico com uma fração leve superior ao material de origem.

Uma análise semiquantitativa (item 5.6.1) permitiu verificar a composição dos produtos oleosos da pirólise (Figura 27), comparando-os com a borra oleosa inicial que possui 79% de HC pesados. O craqueamento térmico possibilitou aumento dos HC leves. Os catalisadores utilizados se mostraram eficientes para obtenção de HC leves, com recuperação de 62%, 66% e 82%, respectivamente para as zeólitas CBV-720, CBV-760 e CBV-780.

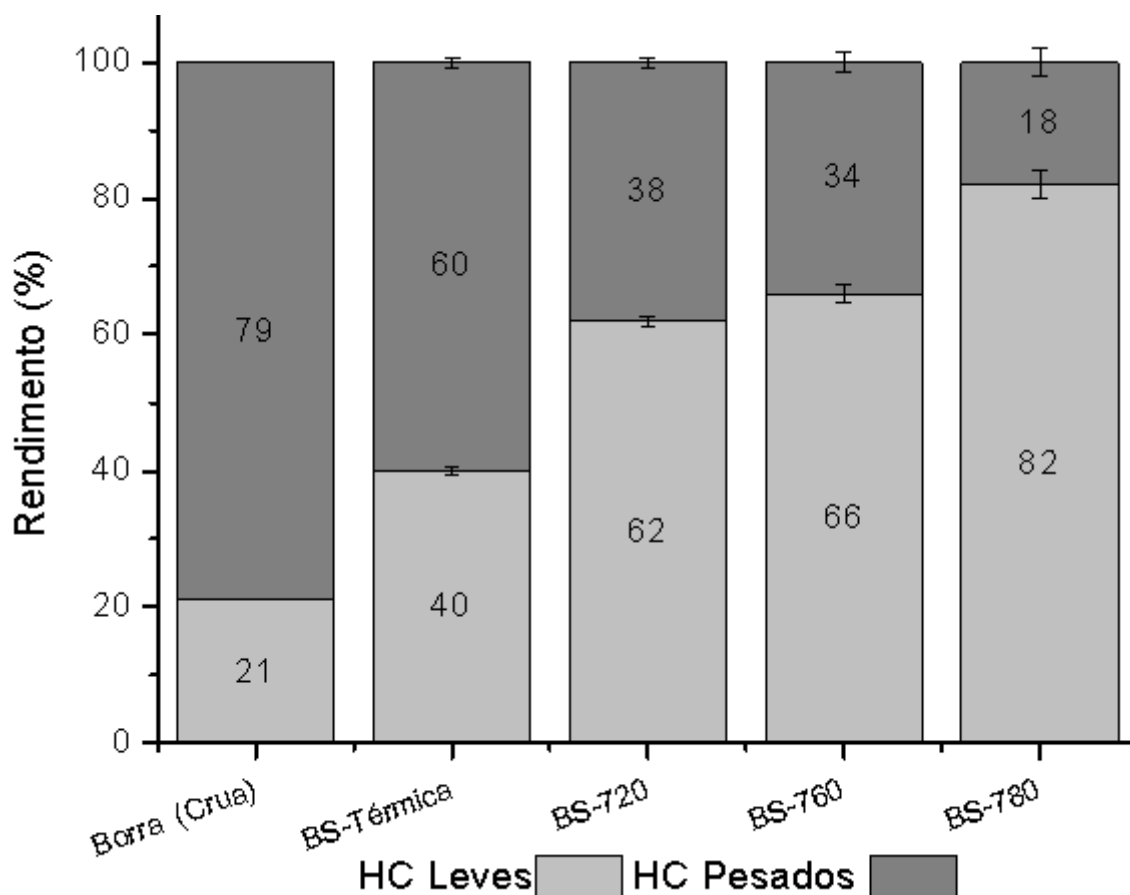
Figura 26 – Cromatogramas de corrente de íons totais (TIC) dos produtos oleosos da pirólise com a borra seca (BS). (a) Crua, (b) Térmica, (c) CBV-720, (d) CBV-760 e (e) CBV-780



Fonte: O autor, 2019.

A diferença de acidez dos catalisadores se mostrou significativa na promoção de reações de craqueamento. A zeólita CBV-720 foi a que gerou óleo com menor rendimento de hidrocarbonetos leves. Devido à elevada acidez dessa zeólita (entre as utilizadas), foi possível obter compostos, formados no processo de craqueamento, mais leves e que não são condensáveis, influenciando na diminuição dos HC leves. Entretanto, o catalisador CBV-780, de menor acidez, apresentou melhor desempenho no processo, gerando somente 18% de HC pesados.

Figura 27 – Óleo pirolítico da borra seca. Hidrocarbonetos leves e pesados.



Fonte: O autor, 2019.

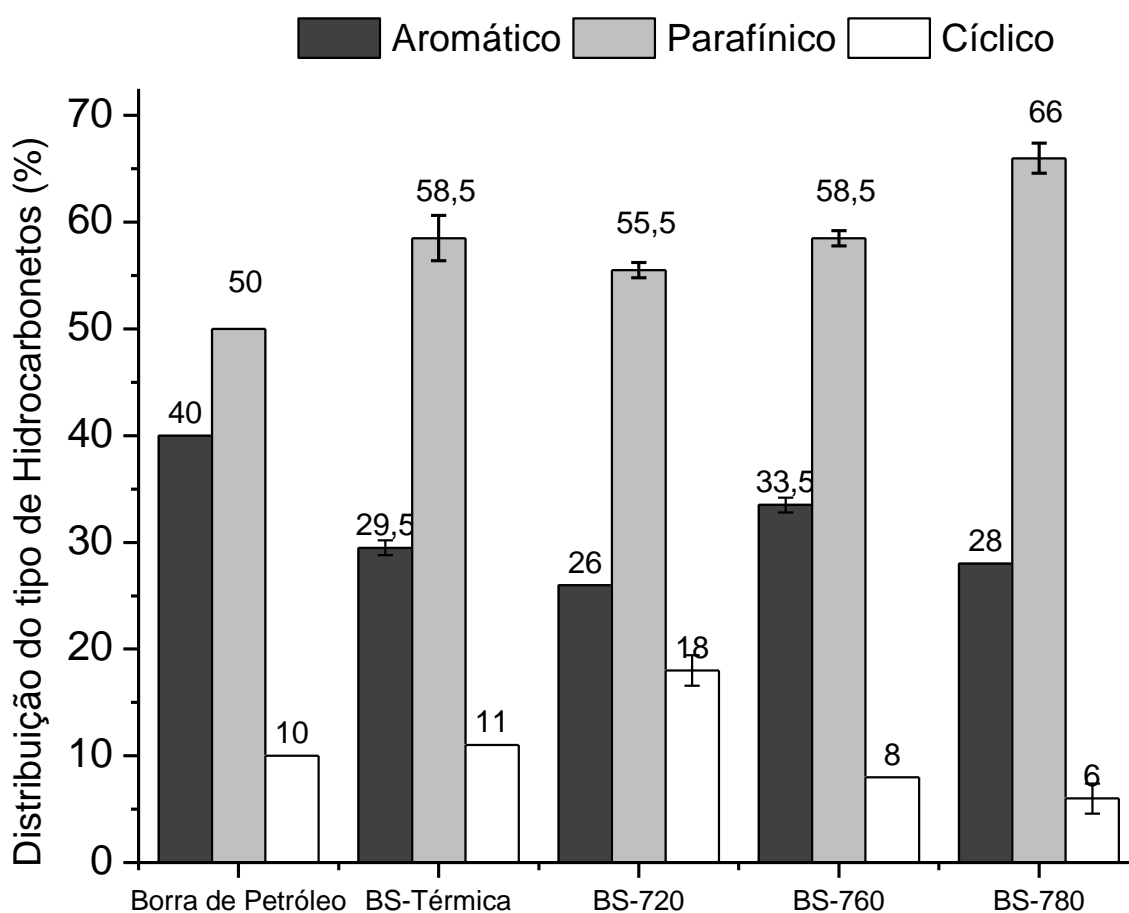
Como já discutido na seção 6.1.2, a CBV-780 é o catalisador que possui maior distribuição de poros com diâmetro médio de 27 Å, permitindo que cadeias mais longas tenham melhor acesso aos sítios ativos da superfície interna, possibilitando as reações secundárias. Nas CBV-720 e CBV-760 a distribuição mais heterogênea de seus mesoporos pode potencialmente resultar em menor contato com os substratos pirolíticos e, portanto, diminuir a eficiência das reações de craqueamento da superfície interna (HEUCHEL *et al.*, 2018; MIHALCIK; MULLEN; BOATENG, 2011).

Por possuírem propriedades texturais semelhantes (apresentadas na Tabela 12), as zeólitas CBV-720 e CBV-760 apresentaram distribuição similar de hidrocarbonetos leves na fração oleosa.

A avaliação dos compostos presentes na fração oleosa é mostrada na Figura 28. A borra de petróleo possui em sua composição hidrocarbonetos aromáticos, sendo representativo com 40%. Provavelmente o uso de zeólitas com mesoporos não gerou o aumento desses compostos no produto oleoso da pirólise. A

elevada estabilidade de HC aromáticos não permite fácil hidrogenação, o craqueamento para esses compostos requer um mecanismo mais eficiente envolvendo a presença de sítios com acidez mais elevada para gerar parafinas e olefinas (REHAN *et al.*, 2017), a CBV-720, por ter maior densidade de sítios ácidos, foi a que gerou menor quantidade desses compostos.

Figura 28 - Perfil químico do óleo pirolítico gerado. Hidrocarbonetos leves e pesados.



Fonte: O autor, 2019.

O aumento na geração de hidrocarbonetos parafínicos foi observado, tendo maior recuperação no uso da CBV-780 (66%), o que sugere que a baixa acidez associada com uma distribuição mais homogênea dos poros favoreceu o predomínio de produtos parafínicos gerados por reações secundárias no interior desses mesoporos.

É possível que, com o uso das CBV-720 e 760, reações secundárias aleatórias podem ter sido beneficiadas. Essas reações secundárias são promovidas

pelos sítios ácidos zeolíticos, que podem estar localizados na superfície externa ou dentro do sistema de poros (AGUADO *et al.*, 2001), entretanto a distribuição heterogênea dos mesoporos nessas zeólitas não influenciou nessas reações secundárias.

Os resultados obtidos, baseados em desfechos de Aguado *et al.* (AGUADO *et al.*, 2009) e Pierella *et al.* (PIERELLA; RENZINI; ANUNZIATA, 2005) sugerem que os produtos primários de craqueamento, gerados na superfície externa tanto por cisão aleatória quanto por cisão no final de cadeia, sofrem subseqüentes reações secundárias aleatórias de ciclização, oligomerização ou aromatização; já a homogeneidade de poros influencia em reações secundárias seletivas na superfície interna desses mesoporos para produtos parafínicos.

6.2 **Etapa 02 - Co-pirólise da borra de petróleo com poliolefinas**

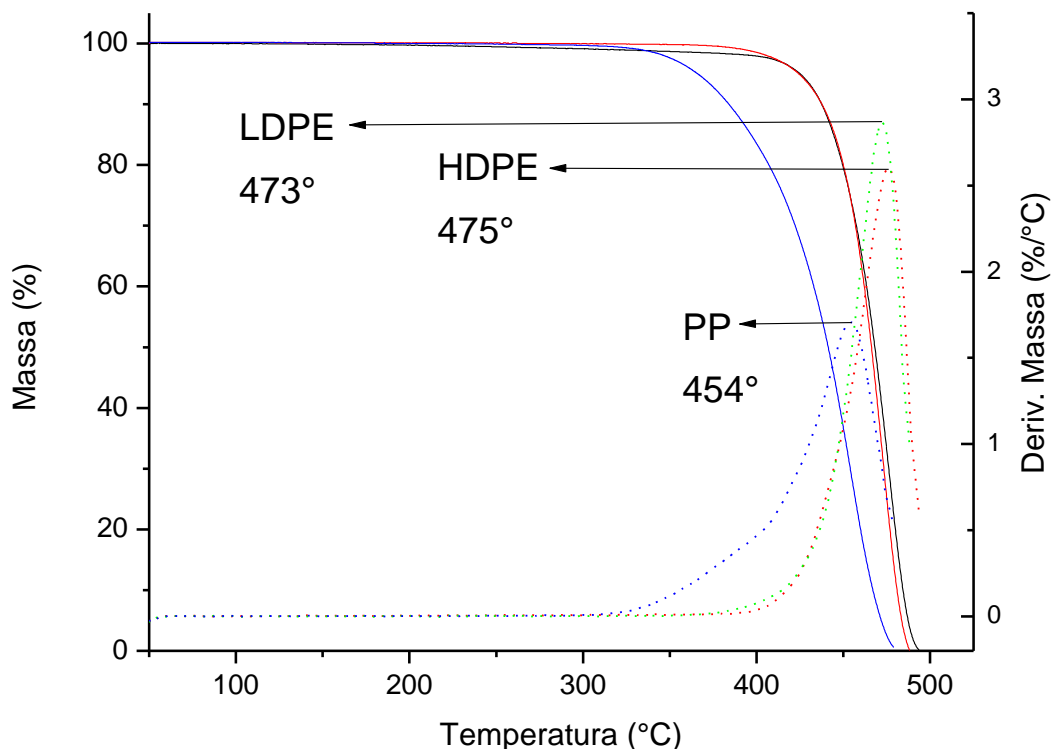
Com os resultados obtidos através do desempenho dos catalisadores, a iniciativa de realizar a co-pirólise catalítica da borra de petróleo foi realizada nesse trabalho com polietileno (HDPE e LDPE) e polipropileno (PP), que são materiais que compõem os principais resíduos sólidos urbanos (REHAN *et al.*, 2017).

6.2.1 Caracterização das poliolefinas

O material polimérico (Polietileno de alta densidade – HDPE e polipropileno – PP) utilizado nesse projeto de pesquisa foram cedidos comercialmente com caráter de material virgem.

Somente o polietileno de baixa densidade (LDPE) foi obtido como material pós-consumo através de recipientes de água para injeção hospitalar processado industrialmente. As análises de TGA/DTG produziram termogramas e as derivadas das curvas de perda de massa obtidas para as amostras poliméricas são apresentados na Figura 29.

Figura 29– Termogramas (TG/DTG) dos materiais poliméricos. (a) HDPE, (b) LDPE e (c) PP.



Fonte: O autor, 2019.

Todas as poliolefinas exibiram apenas uma etapa de decomposição, em que praticamente todo o polímero é degradado. Esse perfil era esperado para materiais virgens comerciais, ausentes de aditivos e contaminantes.

A análise de TG/DTG foi realizada para cada tipo de resíduo plástico individualmente para descobrir sua temperatura de degradação térmica. A degradação térmica do PP iniciou em 340 °C, com temperatura de degradação térmica máxima em 454 °C. HDPE e LDPE mostraram um início da degradação em torno de 400 °C alcançando degradação térmica máxima próximo de 470 °C. Wu *et al.* (2014) descreveram que para a degradação térmica completa do PE é necessário temperatura maior em relação ao PP, isso porque a estrutura mais empacotada desse polímero e pela menor quantidade de carbonos terciários influenciam em seu processo de degradação.

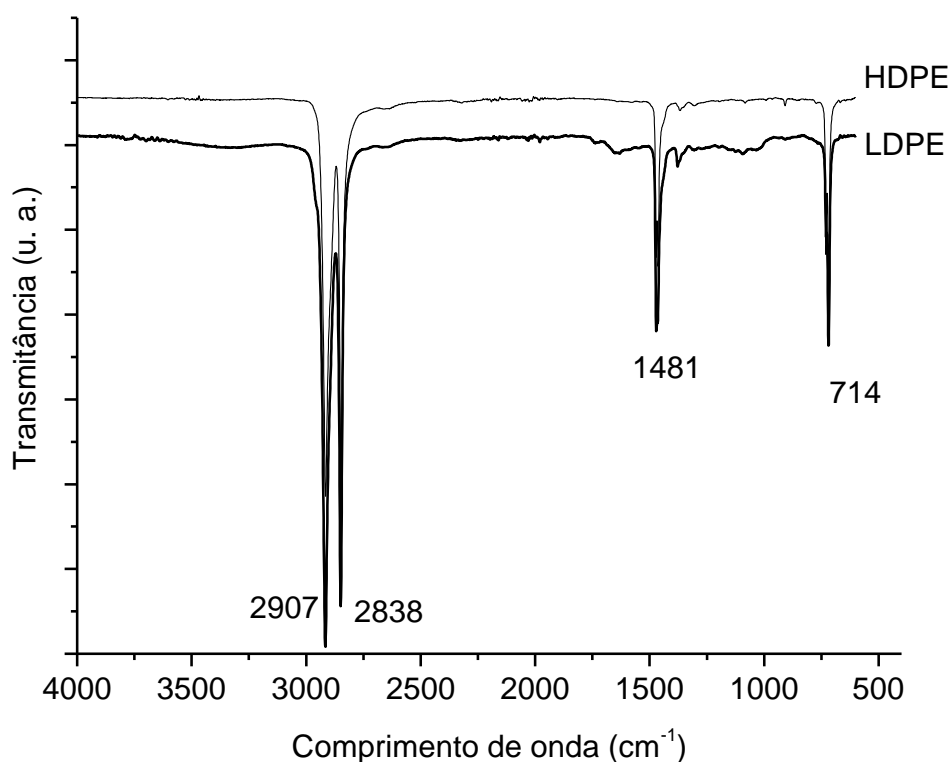
O LDPE utilizado, mesmo sendo um material de pós-consumo, apresentou uma curva da perda de massa coerente com curvas encontradas na literatura para o LDPE comercial virgem (ROY *et al.*, 2007). O frasco de LDPE, usado nesse trabalho, por se tratar de um recipiente para armazenamento de água de injeção apresenta

elevada pureza, o recipiente é basicamente o LDPE moldado para armazenar a água usada em preparações farmacêuticas, o que restringe ainda mais a presença de aditivos/impurezas na embalagem.

Com a técnica de FTIR/ATR foi possível determinar a natureza dos hidrocarbonetos presentes nas poliolefinas. A Figura 30 apresenta os espectros de PE de alta e baixa densidade. Para esses materiais poliméricos não há uma diferença significativa no espectro de infravermelho. As bandas de absorção para o polietileno de baixa são os mesmos para o de alta.

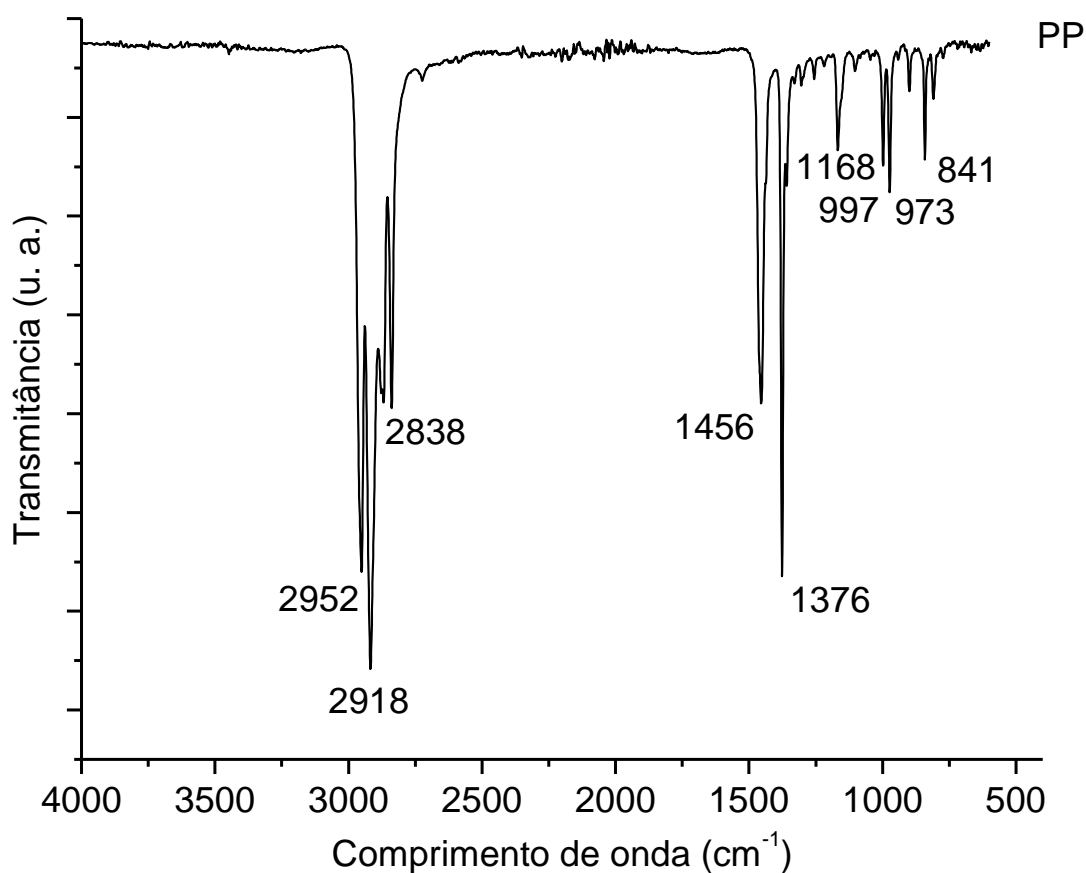
As bandas de FTIR características para o polietileno são posicionadas em 2907 e 2838 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C–H em grupos CH_2 , respectivamente. As bandas localizadas em 1481 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de deformação angular de C–H dos grupos CH_2 , enquanto as bandas posicionadas em 714 cm^{-1} estão relacionadas às oscilações da sequência de grupos CH_2 na estrutura parafínica (CHEN, Y. *et al.*, 2016; WOO; SUK, 2002). As bandas em 1481 e 714 cm^{-1} , corresponde ao conteúdo amorfo do polietileno (PENG *et al.*, 2013).

Figura 30 - Espectro de FTIR para polietilenos de alta (HDPE) e baixa (LDPE) densidade



No espectro do PP (Figura 31) as bandas na faixa entre 2952 e 2838 cm^{-1} são atribuídas às vibrações características de estiramento assimétrico e simétrico em CH_3 e CH_2 (SOCRATES, 2001). A banda em 1456 cm^{-1} é causada por vibrações de deformação assimétrica da ligação C–H em CH_3 ou vibrações de deformação angular de C–H em grupos CH_2 , enquanto o sinal localizado em 1376 cm^{-1} é atribuído a vibrações de deformação simétrica de C–H em CH_3 (TROMBETTA; FLORES-SAHAGUN; SATYANARAYANA, 2010). Os pequenos sinais na faixa de 1250 a 500 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento assimétrico da ligação C–C, à oscilação assimétrica de CH_3 , às vibrações da ligação C–H. Ainda nessa região a banda 973 cm^{-1} pode ser atribuída à oscilação assimétrica de CH_3 e às vibrações de estiramento assimétrico da ligação C–C (MORENT *et al.*, 2008).

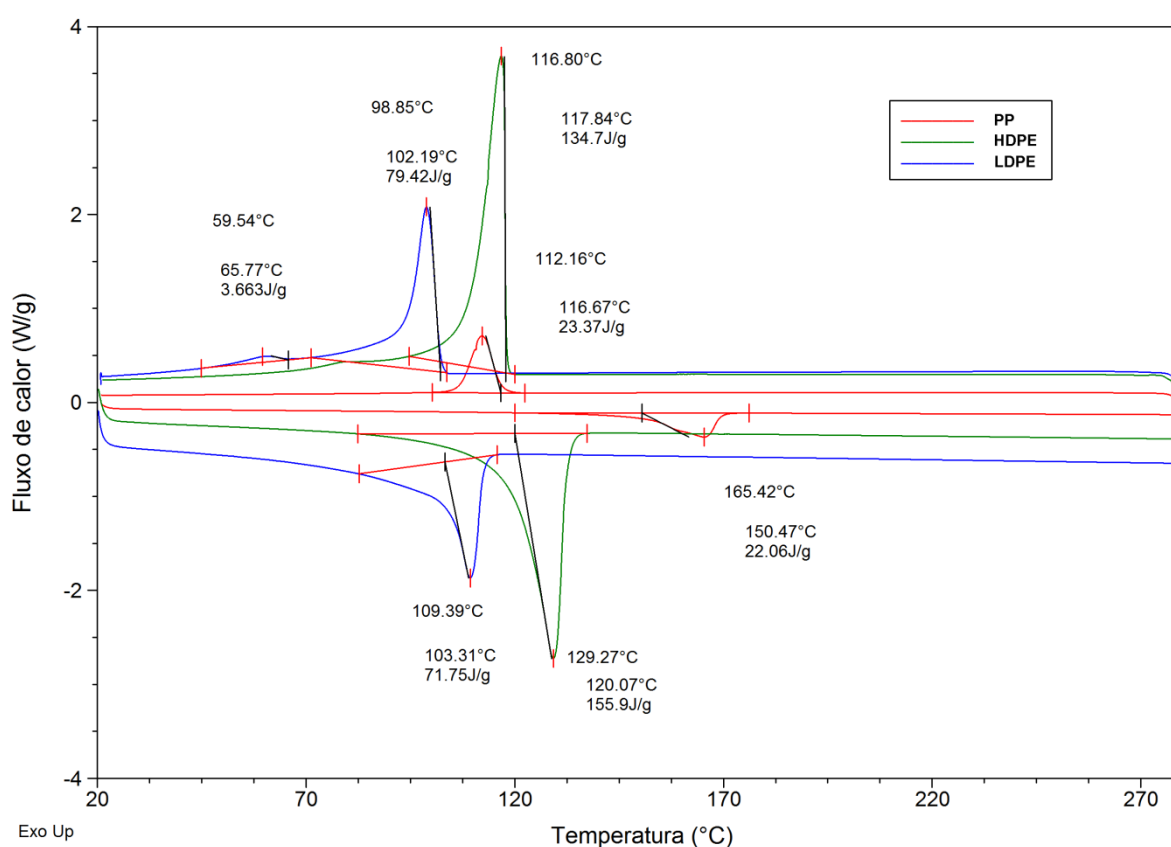
Figura 31 - Espectro de FTIR para polipropileno (PP)



Fonte: O autor, 2019.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) permitiu estudar o perfil dos polímeros quando eles são aquecidos, sendo possível medir as transições térmicas de cada um, conforme a Figura 32. Para os polietilenos de diferentes densidades, a técnica de DSC permite diferenciá-los, isso porque a temperatura de fusão e cristalização do HDPE é maior que a do LDPE, devido ao HDPE possuir muito menos ramificações e estas reduzem a perfeição cristalina, aumentando a temperatura de fusão (ASHRAF, 2015).

Figura 32 - Curva DSC para amostras de polímeros



Fonte: O autor, 2019.

De acordo com a varredura de aquecimento, a temperatura de fusão segue a ordem PP>HDPE>LDPE. Entre os polietilenos, o HDPE possui a maior temperatura de fusão e cristalização em relação ao LDPE devido a menor quantidade de carbono terciário, sendo necessário um gasto energético maior devido sua cadeia estrutural mais empacotada e por não possuir ramificações. PP exibe uma temperatura de fusão de 165 °C, o mesmo determinado para um homopolímero típico de PP.

A faixa de fusão (T_m) do LDPE é de 109 °C, um pouco abaixo de um típico polietileno de baixa densidade, cuja T_m é 115 °C. Na curva de cristalização são observados dois sinais, o primeiro aparece em 59 °C com uma intensidade baixa e o segundo a 98 °C. O primeiro pico, ainda que em uma intensidade baixa, provavelmente indica maior dispersidade de massa molar da amostra de LDPE pós-consumida.

O calor de fusão (ΔH_m), determinado através da área do sinal da T_m , se refere à energia necessária para elevar a estrutura cristalina de seu estado sólido até seu estado líquido. A fusão dos polímeros é um processo bem discutido na literatura (ALBRECHT; STROBL, 1995; STROBL, 2007), onde as cadeias poliméricas ganham alta mobilidade, devido à diminuição nas forças de interação intermolecular, gerando um estado de menor ordenação das cadeias carbônicas. De acordo com os valores determinados, o PP é a poliolefina que necessita de menor calor latente de fusão (PP << LDPE < HDPE). O perfil desse resultado é relacionado à cadeia estrutural dos polímeros, já mencionado na discussão das curvas TG/DTG.

6.2.2 Efeito das poliolefinas e catalisadores no óleo pirolítico

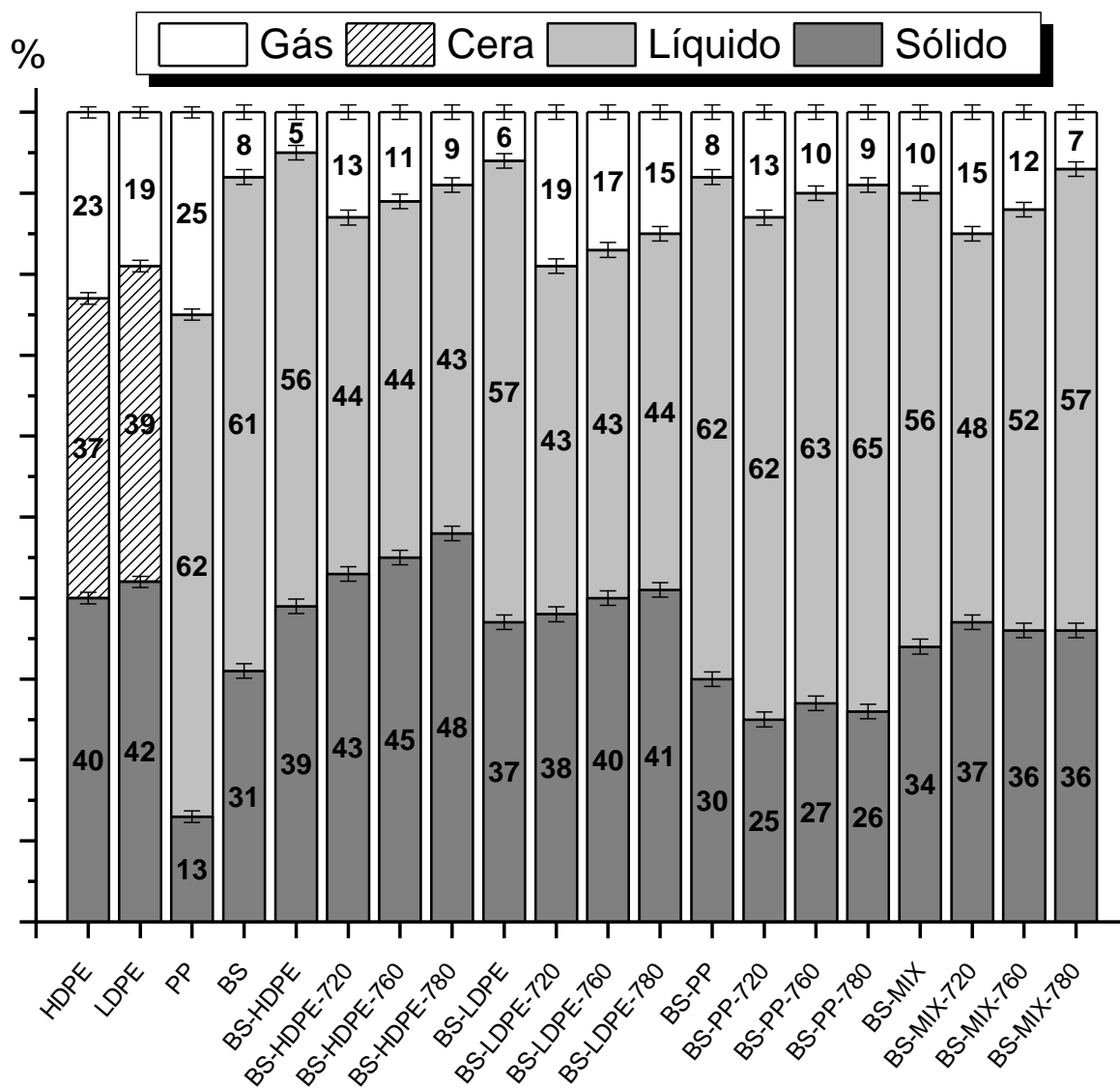
A Figura 33 mostra o rendimento de cada fração (gasosa, oleosa e sólida) da pirólise da borra oleosa, de cada poliolefina (HDPE, LDPE e PP) bem como as co-pirólises da borra oleosa com as diferentes poliolefinas realizadas a 450°C na ausência ou presença de catalisadores com mesoporos (zeólitas CBV-720, 760 e 780), conforme condições apresentadas no Quadro 8.

A pirólise de HDPE e LDPE não gerou fração oleosa, sendo observada a formação de cera na parte superior do condensador. Nas co-pirólises com a borra oleosa, BS-HDPE e BS-LDPE, não foi observada formação de cera, sugerindo que a presença da borra de petróleo permitiu um melhor craqueamento do polímero, promovendo um efeito sinérgico positivo, como relatado em outros trabalhos de co-pirólise de poliolefinas (DEWANGAN; PRADHAN; SINGH, 2016; FIVGA; DIMITRIOU, 2018; JOPPERT; DA SILVA; DA COSTA MARQUES, 2015; SILVA *et al.*, 2017).

De todos os ensaios, somente o PP permitiu maior rendimento de óleo pirolítico (62%) e a sua co-pirólise (BS-PP) forneceu produto oleoso com elevado rendimento, comparado com as outras poliolefinas (BS-HDPE e BS-LDPE).

HINSKEN *et al.*, (1991) estudou o mecanismo de degradação do PP a altas temperaturas concluindo que devido ao seu baixo ΔH_m , durante as cisões da cadeia polimérica, ocorre uma diminuição da viscosidade permitindo maior fluidez dos materiais no reator.

Figura 33 – Balanço de massa das frações produzidas nos processos de co-pirólise



Fonte: O autor, 2019.

Nos ensaios envolvendo a mistura de poliolefinas (BS-MIX), o perfil do rendimento das frações apresentou discreto aumento da fração sólida. Fazendo uma avaliação comparativa da degradação térmica da borra de petróleo seca (BS) na presença das poliolefinas, a fração sólida apresenta uma ordem de rendimento

HDPE=LDPE>MIX>BS=PP. Essa fração aumenta ao fazer uso de HDPE e LDPE, já que essa poliolefina não pirolisa bem a 450 °C. Siddiqui *et al.* (SIDDQUI; REDHWI, 2009) também reportaram aumento da fração sólida em todos os ensaios de pirólise da mistura de poliolefinas ao fazer uso de PE a 450 °C, devido ao fato desse material ter dificuldade em pirolisar na temperatura do experimento.

A fração oleosa apresenta a seguinte ordem de rendimento BS=PP>HDPE=LDPE=MIX. Somente na co-pirólise com o PP o rendimento da fração oleosa foi semelhante ao da borra de petróleo. Em todos os testes de co-pirólise com a presença de PE foi observada uma redução significativa do produto oleoso. Para a fração gasosa, as diferenças entre as co-pirólises foram muito discretas, os valores encontrados nos processos térmicos são semelhantes à borra de petróleo (BS) pirolisada isoladamente.

Nos experimentos de co-pirólise catalíticas, à produção da fração gás está diretamente relacionada à força ácida dos catalisadores, como também foi observado na etapa 01 desse trabalho. A força ácida das zeólitas é classificada como CBV-720>CBV-760>CBV-780 (Figura 21). Essas zeólitas contendo mesoporos possuem baixa acidez quando comparadas com zeólitas microporosas descritas na literatura (BEN; RAGAUSKAS, 2013). Com sua maior densidade de sítios ácidos, entre as zeólitas utilizadas, o catalisador CBV-720 forneceu a produção de maior quantidade de produtos não condensáveis (fração gasosa) comparado à degradação térmica. As zeólitas CBV-760 e 780 mostraram diferenças discretas, provavelmente devido a sua baixa densidade de sítios ácidos.

Nas co-pirólises da borra oleosa com HDPE (BS-HDPE), a presença dos catalisadores revelou um aumento significativo da fração sólida, já nos ensaios catalíticos com polietileno de baixa densidade (BS-LDPE), o aumento da fração sólida não foi tão expressivo. UDDIN *et al.*, (1997a) em seu estudo de degradação térmica e catalítica de diferentes polietilenos relatou que a cadeia linear do HDPE não facilita a sua degradação em temperaturas abaixo de 500 °C, gerando uma cera mais pesada comparada com o LDPE.

Como já discutido anteriormente, nos testes envolvendo o PP foi possível ter maior fluidez entre a borra de petróleo e a poliolefina, assim como também entre o catalisador, facilitando o contato entre a borra de petróleo, o polímero e os sítios ácidos do catalisador, aumentando o tempo na superfície de contato entre os reagentes e o catalisador, antes destes sofrerem degradação térmica. Os

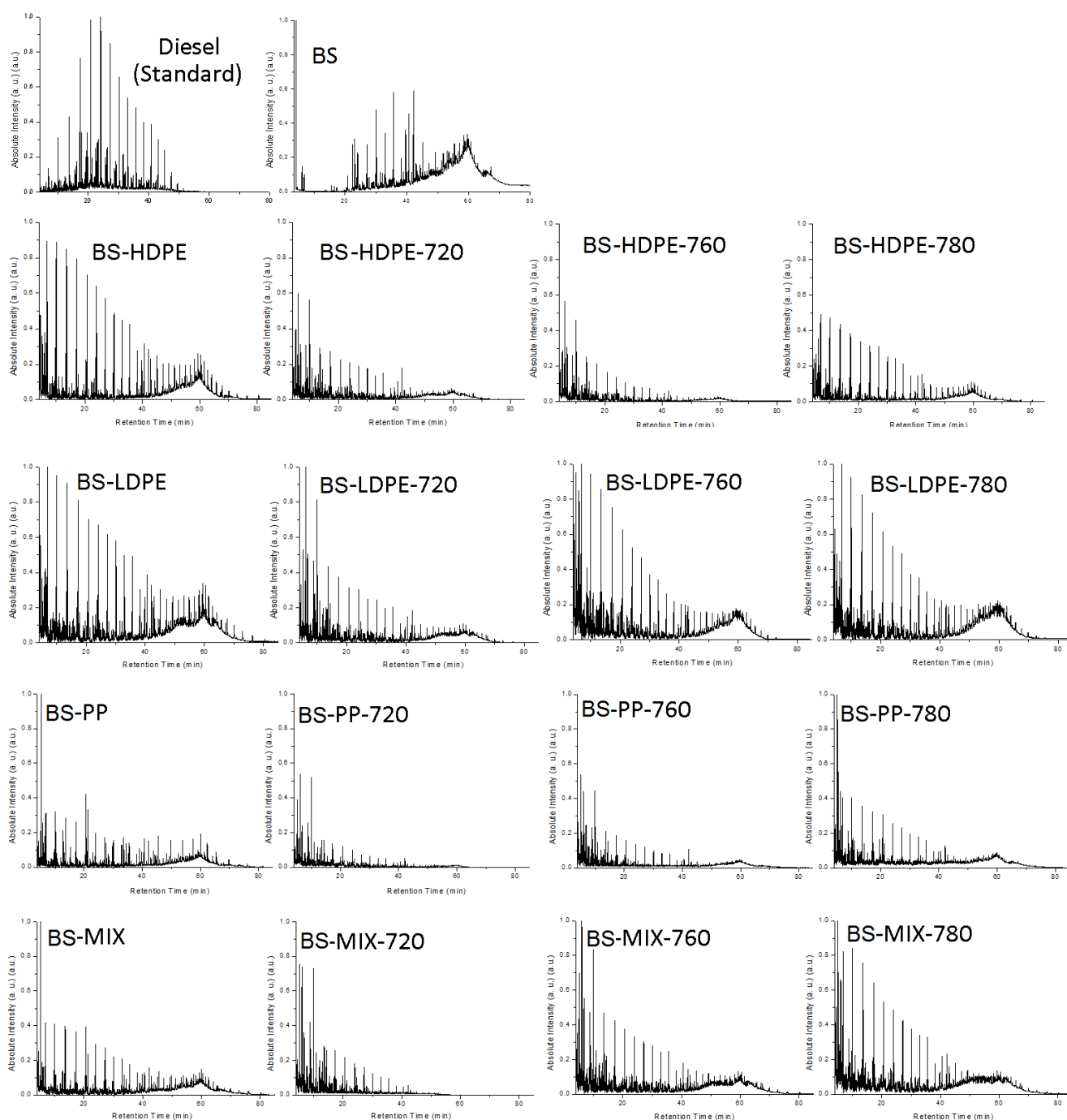
catalisadores não mostraram efeito representativo no rendimento dos produtos durante os experimentos com a mistura de poliolefinas (BS-MIX), somente o catalisador mais ácido gerou ligeiro aumento da fração gás.

6.2.3 Análise do óleo obtido nas co-pirólises

As frações líquidas produzidas nos processos de co-pirólise foram analisadas por CG-EM. A Figura 34 mostra os cromatogramas gerados e seus perfis cromatográficos foram comparados com o padrão de diesel e com o óleo pirolítico gerado na degradação térmica da borra de petróleo (BS). Uma análise semiquantitativa do óleo pirolítico permitiu determinar as frações leves e pesadas, representadas na Figura 35.

A degradação térmica da borra de petróleo sem poliolefinas apresentou 37% de HC leves. Com exceção do LDPE, a presença das poliolefinas no processo permitiu aumento expressivo da fração de interesse na ordem MIX>PP>HDPE. Com o uso do HDPE e LDPE, o perfil cromatográfico gerou aumento de sinais na região de HC leves com perfil semelhante de uma série de compostos orgânicos homólogos. O processo de co-pirólise dessas poliolefinas com a borra de petróleo permitiu quebrar suas longas cadeias alifáticas em fragmentos mais leves, diferente do relatado na literatura quando essa poliolefina é pirolisada individualmente a 450°C, sugerindo um efeito sinérgico da borra de petróleo no craqueamento desses polímeros. A diferença perceptível entre essas duas poliolefinas é a fração de HC pesados de 47% e 67% para HDPE e LDPE, respectivamente. O LDPE foi o material que mais produziu fração pesada, a presença de alguns carbonos terciários oriundos das longas ramificações dessa poliolefina possibilita um mecanismo de cisão aleatória durante o processo de craqueamento primário, conforme Onwudili *et al*(2009) esse fator permite produzir moléculas de cadeia longa com até 114 átomos de carbono.

Figura 34 – Cromatogramas do material oleoso obtido nas co-pirólises da borra de petróleo com poliolefinas

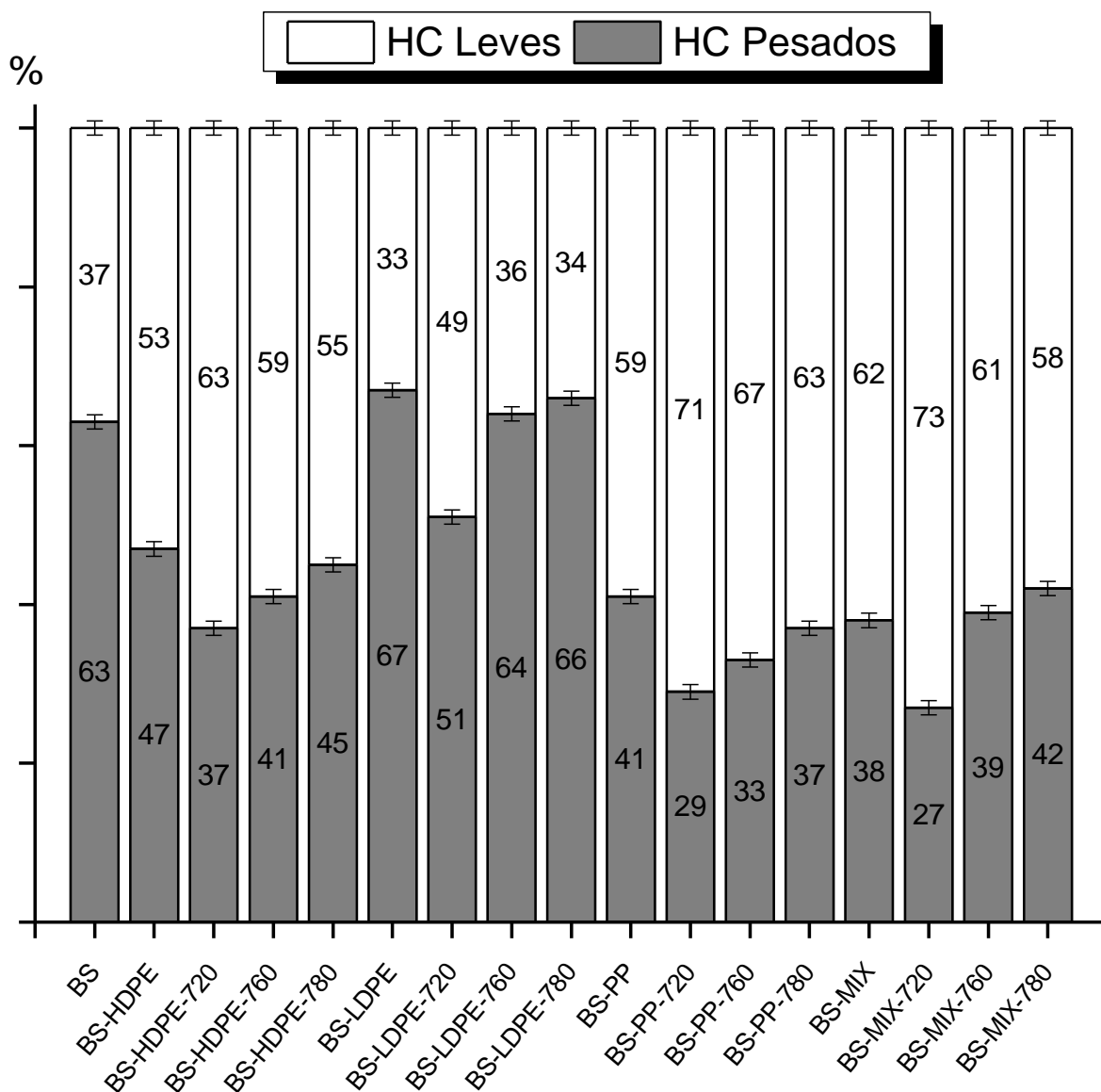


Fonte: O autor, 2019.

Apesar de gerar mais HC leves, os experimentos com PP apresentaram o perfil que mais divergiu da série homóloga do padrão de diesel. Resultados semelhantes foram relatados por Ciliz *et al.* (2004), o PP por possuir mais carbonos terciários em sua estrutura, a clivagem da ligação C-C é aleatória em toda a cadeia

estrutural, gerando mais fração de HC leves, mas sem relação com uma série homóloga, favorecendo a formação de hidrocarbonetos ramificados.

Figura 35 – Hidrocarbonetos leves e pesados da fração oleosa das co-pirólises



Fonte: O autor, 2019.

Na mistura de poliolefinas, a presença do PP alterou significativamente o perfil cromatográfico quando comparada com as co-pirólises usando somente PE ou somente PP. Na mistura de poliolefinas (MIX) foi possível obter 62% de fração de HC leves. Em uma mistura PP/PE a presença de PP facilita a degradação do PE,

uma vez que íons de carbono terciário gerados na pirólise de PP induzem o craqueamento do PE (SANTOS *et al.*, 2019).

Como já apresentado neste trabalho, as zeólitas possuem mesoporos, e têm propriedades texturais muito semelhantes entre elas e com a SAR sendo o fator diferenciado. É de conhecimento que, quanto menor o teor de alumínio, menor é a concentração de sítios ácidos de Brønsted de uma zeólita, diminuindo a densidade de sítios ácidos totais do catalisador (UDDIN *et al.*, 1997). Nas co-pirólises catalíticas realizadas nesse trabalho, o catalisador de maior acidez (CBV-720) mostrou os melhores resultados, com fração de HC leves alcançando 71% em BS-PP-720. Os catalisadores CBV-760 e 780 revelaram desempenho muito semelhante entre eles, por possuírem baixa densidade de sítios ácidos; em alguns ensaios a fração de HC leves foi semelhante ou até mesmo menor ao obtido no processo sem os catalisadores.

Apesar da semelhança textural dos catalisadores utilizados nesse trabalho, a seleção dessas zeólitas com mesoporos foi um importante requisito para avaliar o perfil dos produtos gerados durante o processo de pirólise. Os poros específicos de uma zeólita são responsáveis pelo acesso das moléculas aos sítios reativos do catalisador, assim como também determinam os produtos finais pela limitação do tamanho dos poros (DEL REMEDIO HERNÁNDEZ; GARCÍA; MARCILLA, 2007); este fato permite que compostos com tamanho restrito sejam obtidos. Qin *et al.* (2013) e Li *et al.* (2014) em seus estudos de catálise com zeólitas verificaram uma redução na formação de compostos aromáticos devido ao tamanho dos mesoporos, que permitiu obter hidrocarbonetos lineares.

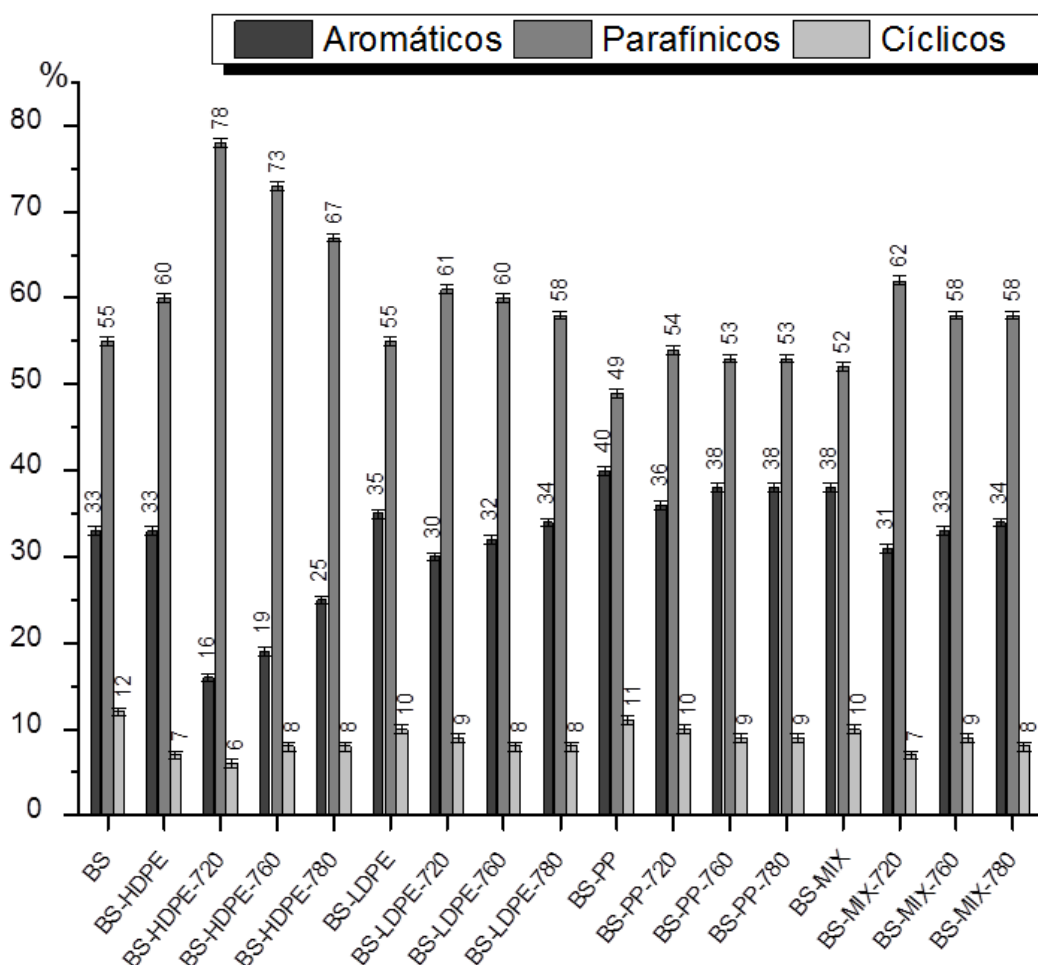
Uma análise de CG-EM permitiu fazer uma avaliação da natureza do produto oleoso quanto à presença de compostos aromáticos, parafínicos e cíclicos. A Figura 36 mostra os resultados para cada um destes compostos presentes na fração de interesse.

A degradação térmica da borra de petróleo permite obter 51% de compostos parafínicos. Com a introdução das poliolefinas no processo, foi observado aumento desses compostos lineares seguindo a ordem HDPE > LDPE = MIX > PP. Ao fazer uso do HDPE foi possível obter maior composição de parafínicos (60%) e redução de compostos aromáticos. A estrutura linear desse polímero favorece um produto de craqueamento parafínico. Com as poliolefinas LDPE, PP e a mistura (MIX), a presença de carbonos terciários na cadeia estrutural, como já discutido

anteriormente, interferem na formação de compostos lineares durante o craqueamento.

Neste trabalho a escolha de zeólitas de elevada SAR, com baixa acidez (comparada com outras da literatura), foi relevante para a composição química dos produtos. Essa condição possibilitou gerar menos compostos aromáticos, isso porque com a redução da densidade a efetividade do craqueamento catalítico diminui (BEN; RAGAUSKAS, 2013), sugerindo que há menor atividade para promover reações de Diels-Alder de ciclização seguida de aromatização. Entretanto os ensaios catalíticos revelaram que a densidade dos sítios dos catalisadores CBV-760 e 780 não permite um bom desempenho no processo, o que refletiu no rendimento dos compostos.

Figura 36 – Distribuição de compostos aromáticos, parafínicos e cíclicos da fração oleosa obtida nas co-pirólises da borra de petróleo com poliolefinas



Fonte: O autor, 2019.

O aumento significativo de produtos parafínicos com baixa composição de aromáticos só é observado com HDPE. Apesar desse polímero não pirolisar bem a 450 °C, Bagri *et al*(2002) detalharam que o processo de craqueamento na presença de catalisador ácido ocorre através de reações subseqüentes com o carbocátion intermediário, gerado por esses catalisadores. Essa etapa primária quebra as macromoléculas em moléculas menores que acessam os poros do catalisador podendo sofrer reações de oligomerização, aromatização e ciclização, dependendo das propriedades texturais de cada catalisador.

Na etapa primária, a degradação catalítica de poliolefinas segue um mecanismo com duas possíveis vias: a cisão terminal da cadeia e a clivagem aleatória das moléculas do polímero em qualquer ligação na cadeia. A estrutura altamente linear do HDPE permite a cisão doterminal da cadeia, gerando intermediários que acessam os poros do catalisador. Esse mesmo raciocínio é válido para os resultados com o LDPE, entretanto suas longas ramificações permitem gerar intermediários com possível impedimento estérico aos poros, gerando resultados de rendimentos parafínicos inferiores ao HDPE.

O uso de PP revelou valores semelhantes ao da borra de petróleo isolada, mostrando que o efeito da borra de petróleo e dos catalisadores não influenciaram significativamente no processo para se obter compostos parafínicos na fração líquida. Um estudo sobre a pirólise de PP realizado por Ciliz *et al*(KIRAN CILIZ; EKINCI; SNAPE, 2004) na presença de diferentes catalisadores revela que a estrutura dessa poliolefina com diversos grupos metílicos em sua cadeia principal promove intermediários ramificados, que dificulta o acesso ao sítio catalítico dentro dos poros da zeólita. Mesmo o processo catalítico ocorrendo na superfície externa do catalisador, a etapa de cisão é aleatória sem garantia de seletividade para produtos parafínicos.

Com a mistura de poliolefinas a presença do HDPE possibilitou um efeito positivo, mesmo com a presença de LDPE e PP, foi possível obter um produto oleoso com expressiva composição de compostos parafínicos (62%), resultado esse que é melhor que nos ensaios realizados nas co-pirólises BS-LDPE e BS-PP. Esse resultado somente foi possível com o uso do catalisador CBV-720.

A pirólise dos resíduos tratados nessa etapa do trabalho permitiu a obtenção de produto oleoso com rendimentos e composições variadas, dependentes do efeito

do tipo de poliolefina utilizada no processo, da propriedade textural das zeólitas (distribuição de poros), assim como também da densidade de sítios ácidos do catalisador.

Com os ensaios catalíticos foi possível obter produtos parafínicos, entretanto resultados significativos só foram revelados ao fazer uso da poliolefina de cadeia estrutural linear. A distribuição homogênea dos poros do catalisador CBV-780 (discutido na etapa 01) não promoveu efeito representativo ao inserir poliolefinas nos experimentos; para testes com mais de um resíduo no processo de pirólise, pode ser sugerido um aumento do tamanho do poro, assim como também sua distribuição na superfície. Nessa etapa 02 do trabalho a densidade dos sítios ácidos do catalisador CBV-720 refletiu com destaque no rendimento dos processos pirolíticos. Os catalisadores CBV-760 e 780 revelaram resultados mais discretos e não se mostraram potencialmente eficientes na produção de produtos parafínicos na fração de hidrocarbonetos leves quando o processo envolve poliolefinas.

6.3 Etapa 03 - Co-pirólise da borra de petróleo com HDPE na presença de zeólitas Y modificadas.

Os resultados da etapa de co-pirólise revelaram que o craqueamento catalítico da borra de petróleo com HDPE na presença da zeólita CBV-720 revelou resultados muito positivos em relação à obtenção de produtos parafínicos na fração oleosa. Nessa última etapa do trabalho, o catalisador CBV-720 foi submetido a processos de modificações em sua estrutura através de tratamentos de dessilicação e desaluminização, buscando aumento de seus mesoporos, com o propósito de obter maior rendimento de hidrocarbonetos parafínicos da fração diesel. A zeólita CBV-720 foi selecionada devido ao seu melhor desempenho na etapa anterior e também por sua densidade de sítios ácidos, já que modificações alteram de forma considerável a acidez de zeólitas.

Como descrito na seção 1.10, modificações na estrutura através de tratamentos ácidos e básicos precisam ser realizadas de forma adequada, para evitar a dissolução completa ou a perda de cristalinidade. SILAGHI; CHIZALLET; RAYBAUD, (2014) publicamos desafios dessas modificações em

aluminossilicatos, afirmando que os tratamentos em meios alcalinos são mais agressivos para a estrutura cristalina da zeólita.

Nesse trabalho de pesquisa, os métodos para obter mesoporos foram adaptados da literatura e na dessilicalização foram realizadas variações em relação ao tempo de contato com a solução de NaOH 0,05M. Já para o tratamento ácido não foram realizadas variações durante o preparo. Durante os processos de modificação, com as etapas de filtração a vácuo e calcinação é comum haver redução da massa, como detalhado na Tabela 13.

Tabela 13 - Rendimento das zeólitas modificadas

Código	Zeólita de partida	Processo	Zeólita modificada	Rendimento
Mod-5	10,065g	Dessilicação-05min	7,694g	76,44%
Mod-10	10,070g	Dessilicação-10min	7,776g	77,22%
Mod-20	10,063g	Dessilicação-20min	7,636g	75,88%
Mod-AI	10,075g	Desaluminização-2H	7,693g	76,36%

Fonte: O autor, 2019.

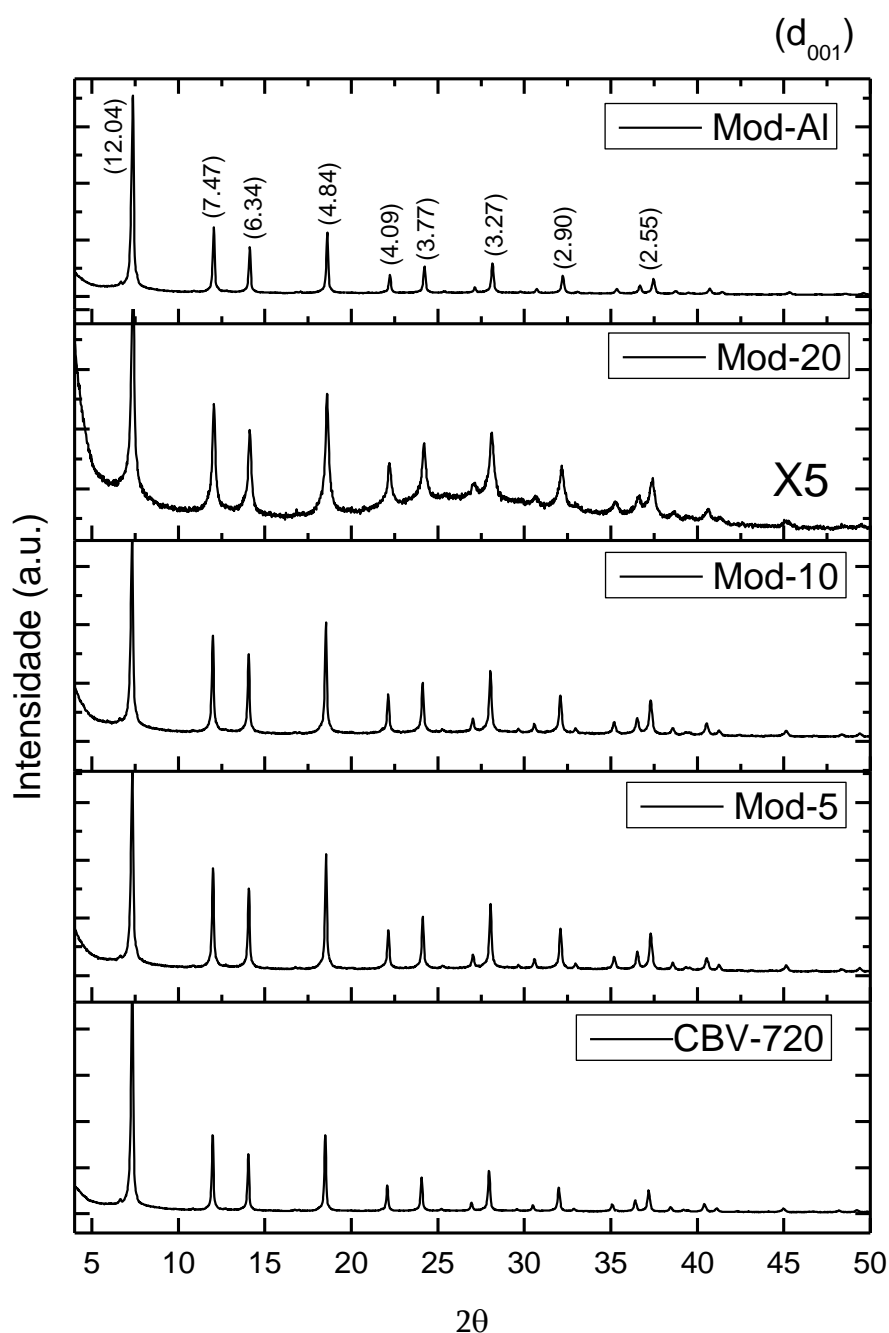
6.3.1 Caracterização das zeólitas modificadas

As zeólita modificadas através de dessilicação e desaluminização foram caracterizadas e comparadas com a zeólita comercial de origem (CBV-720). A Figura 37 apresenta os difratogramas de raios X da zeólita comercial CBV-720 e das zeólitas resultantes após a dessilicação e desaluminização. Na faixa de interesse de caracterização de zeólitas Y (5° a 45° θ) são observadas variações nas intensidades dos sinais.

Com exceção da zeólita dessilicada durante 20 minutos (Mod-20), todas as zeólitas modificadas apresentaram boa cristalinidade. É possível observar perda de resolução dos sinais e isto sugere a existência de cristais menores ou um maior número de defeitos na estrutura cristalina. A menor cristalinidade da zeólita Mod-20 é proposta na literatura devido à lixiviação parcial da estrutura do sólido ocasionado pelo tratamento alcalino (YOU; PARK, 2014). Pode-se verificar que o tempo de

contato com a solução de NaOH 0,05M é fator diretamente determinante para a desestruturação da cristalinidade. No processo de desaluminização, diferentemente do tratamento básico, a cristalinidade pode aumentar; isso ocorre em virtude da lixiviação de alumínio extra-rede que se encontra na superfície dos cristais ou no interior dos poros da zeólita (YOU; PARK, 2014).

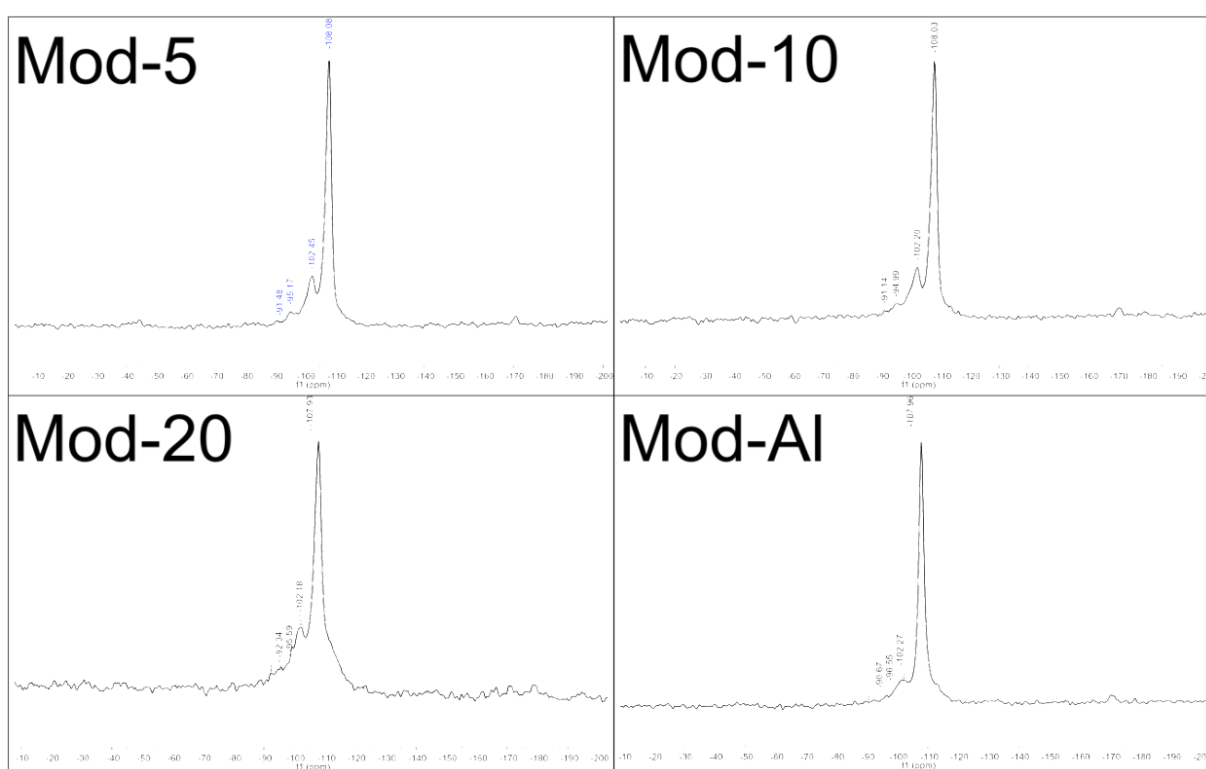
Figura 37 – Difratoograma de zeólitas CBV-720 modificadas



Fonte: O autor, 2019.

Análises de RMN de sólidos (RMN-MAS) foram realizadas para os núcleos de silício (^{29}Si) e alumínio (^{27}Al) dos catalisadores modificados. Os tratamentos de dessilicação e desaluminização podem influenciar diretamente a coordenação do Si e Al na estrutura zeolítica, através da técnica é possível verificar as mudanças estruturais causadas por esses tratamentos químicos (XIN *et al*, 2014a). Os espectros de RMN-MAS de ^{29}Si estão representados na Figura 38, permitindo obter os dados da Tabela 14.

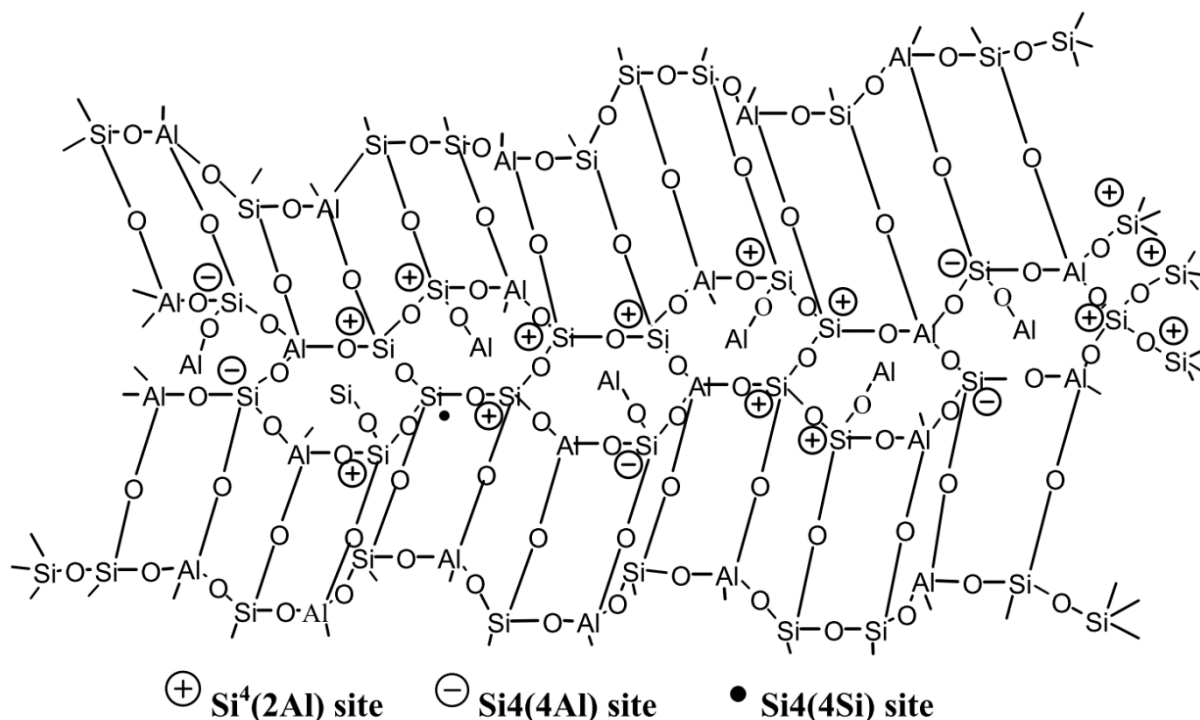
Figura 38 - Espectros de RMN-MAS de ^{29}Si das zeólitas modificadas



Fonte: O autor, 2019.

Na estrutura de uma zeólita, o Si possui coordenação tetraédrica, o que permite diferentes ambientes em relação ao número de átomos de alumínio ligados via oxigênio (Figura 39): $\text{Si}^4(4\text{Al})$, $\text{Si}^4(3\text{Al})$, $\text{Si}^4(2\text{Al})$, $\text{Si}^4(1\text{Al})$ e $\text{Si}^4(0\text{Al})$. Cada tipo de bloco de combinação corresponde a uma faixa definida de desvio químico e essa diferença é percebida na técnica de RMN de sólido. Essa relação de ligação observada no espectro de RMN-MAS do ^{29}Si permite calcular a razão Si/Al na rede zeolítica, utilizando a equação 19 (J. KLINOWSKI, 1989).

Figura 39 - Diferentes ambientes químicos do Si em relação ao Al.



Fonte: ZONGJIN LI, ZHU DING, 2004.

$$Si/Al_{RMN}Si^{29} = \frac{\sum_{n=0}^4 I Si(nAl)}{\sum_{n=0}^4 0,25n I Si(nAl)} \quad (19)$$

Onde, I é a intensidade dos sinais correspondentes a $Si^4(nAl)$, enquanto n equivale a quantidade de alumínio ligados ao silício por intermédio do oxigênio.

Tabela 14 - Resultados de RMN-MAS de ²⁹Si

Amostra	Si ⁴ (3Al)		Si ⁴ (2Al)		Si ⁴ (1Al)		Si ⁴ (0Al)		SAR	Sílica Amorfa*
	δ ppm	Área %	δ ppm	Área %	δ ppm	Área %	δ ppm	Área %		
Mod-5	-90,3	1,2	-94,9	5,7	-102,1	18,5	-107,9	67,5	27,2	7,1%
Mod-10	-90,8	1,2	-94,7	5,4	-101,9	18,6	-107,9	67,1	22,4	7,7%
Mod-20	-92,2	1,9	-95,3	7,3	-101,6	19,7	-107,8	54,7	16,7	16,4%
Mod-Al	-90	1,1	-96,2	3,5	-101,2	12,4	-107,8	68,9	30,3	8,1%

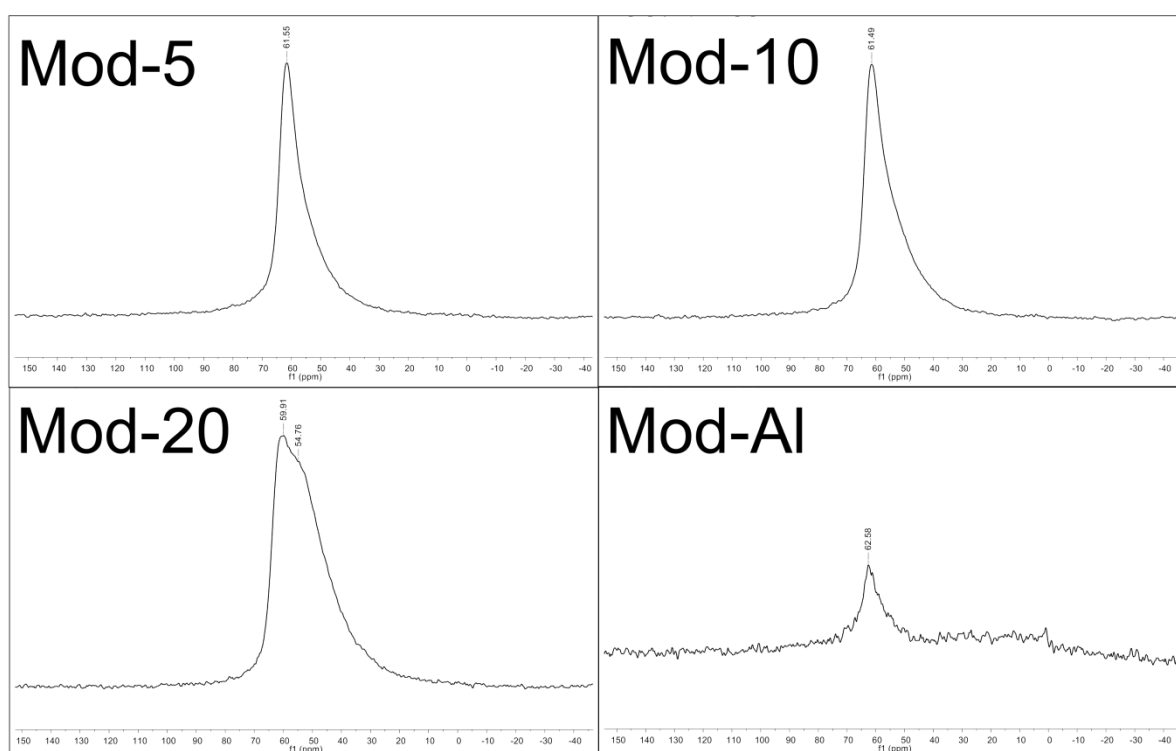
(*) detectada na região de -110 a -125

Fonte: O autor, 2019.

Todas as amostras apresentaram sinais de Si com boa resolução, permitindo comparar com os dados da literatura (HAYASHI; KOJIMA, 2011). Não foi identificado sinal para a combinação $\text{Si}^4(4\text{Al})$. A SAR calculada a partir dos espectros indica que a dessilicação permitiu a remoção de Si diretamente relacionada com o tempo do tratamento químico, o que foi verificado com a diminuição da SAR. A zeólita Mod-20 foi a que apresentou menor SAR com maior quantidade de sílica amorfa e menor intensidade do sinal $\text{Si}^4(0\text{Al})$; isso porque o maior contato com a solução alcalina nas espécies $\text{Si}^4(0\text{Al})$, que são Si não ligados com Al, podem ser facilmente lixiviadas. Já o Si ligado ao Al carregado negativamente no tetraedro (AlO_4) são mais difíceis de ser removidos, porque a hidrólise da ligação Si-O-Al em solução alcalina é mais difícil (XIN *et al*, 2014b).

A única zeólita que passou por tratamento de desaluminação teve seu SAR aumentado, ou seja, apresentou menor quantidade de Al estrutural e comum teor de sílica amorfa na grandeza das zeólitas Mod-5 e Mod-10. Os espectros de RMN-MAS de ^{27}Al estão representados na Figura 40, permitindo obter os dados da tabela 15.

Figura 40 - Espectros de RMN-MAS de ^{27}Al das zeólitas modificadas



Fonte: O autor, 2019.

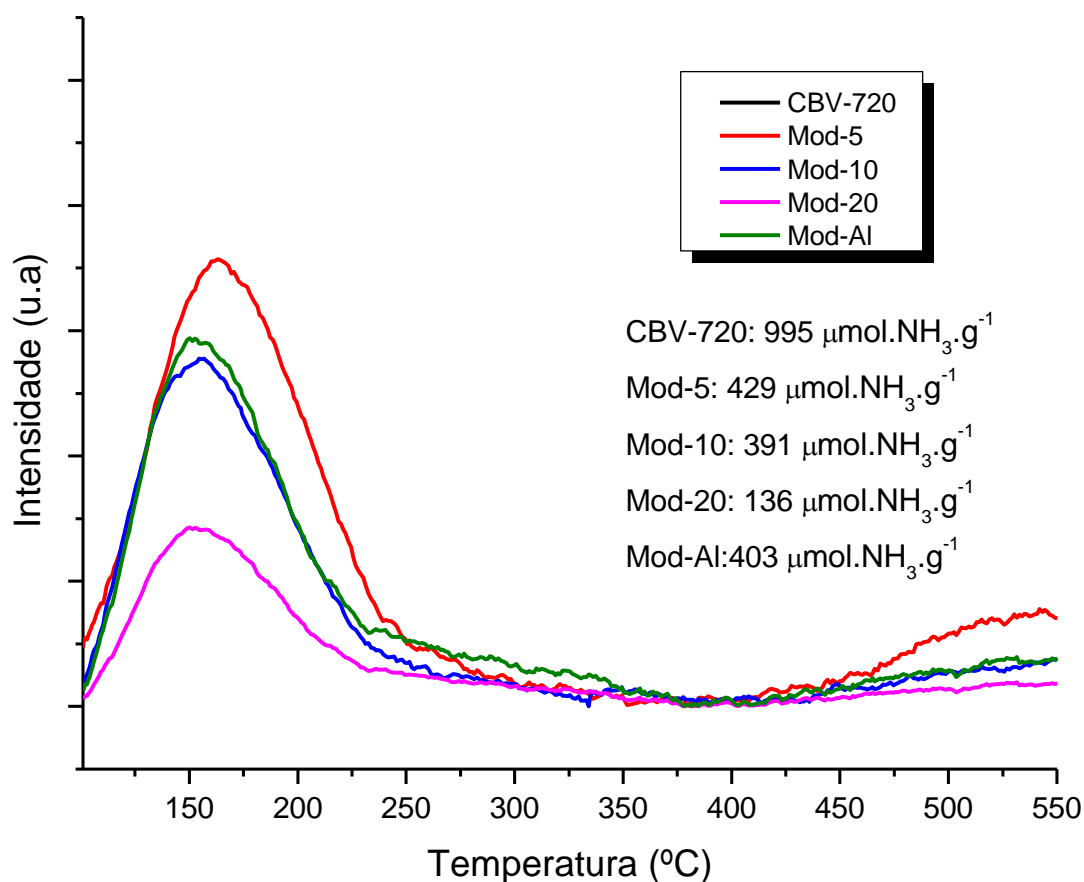
Em uma estrutura zeolítica, o Al tetraédrico (Al^{IV}) é denominado de alumínio estrutural e apresenta deslocamento químico na região entre 60 ppm. Além do Al^{IV} é possível encontrar alumínio não estrutural (extra-rede), com deslocamento na região próximo de zero ppm, que está muito associado à acidez de Lewis, devido a sua coordenação octaédrica, onde o alumínio é um receptor de elétrons (REULE; SAWADA; SEMAGINA, 2017). Os espectros apresentaram somente um único sinal em todas as zeólitas modificadas na região de Al estrutural de aluminosilicatos. A zeólita Mod-20 mostrou dois máximos, que podem corresponder a Al^{IV} em ambientes químicos distintos, coerentes com o observado na região de $\text{Si}^4(1\text{Al})$ em -99, -101,2 e -102 ppm no espectro de RMN-MAS de ^{29}Si dessa amostra. Já para a zeólita desaluminizada, o espectro foi totalmente distinto, tanto pela intensidade do sinal referente de Al^{IV} , quanto pela baixa relação sinal/ruído. Esse perfil é um indicativo de menor teor de Al nessa zeólita, coerente com sua maior SAR.

Tabela 15 - Resultados de RMN-MAS de ^{27}Al

Amostra	δ ppm	Área %	Assinalamento
Mod-5	62,1	100%	Al^{IV} estrutural
Mod-10	62,1	100%	Al^{IV} estrutural
Mod-20	60,7	100%	Al^{IV} estrutural
Mod-AI	63,0	***	Espectro com sinal/ruído baixo

Fonte: O autor, 2019

As informações referentes à acidez total e à força dos sítios ácidos foram determinadas por dessorção de amônia à temperatura programada, conforme apresentado na Figura 41. Todas as zeólitas tiveram redução da acidez total e diferentemente da zeólita comercial de partida, com as modificações realizadas não foram identificados sinais para sítios ácidos fortes ($T \geq 250$ °C). Com os tratamentos químicos, é sugerido que ocorreu o processo de lixiviação do alumínio extra-rede, que podem estar associados com os sítios ácidos fortes nessa espécie.

Figura 41 - TPD-NH₃ de zeólitas CBV-720 modificadas

Fonte: O autor, 2019.

Para as zeólitas dessilicadas, a redução dos sítios ácidos está relacionada, conforme GROENet *al* (2007), com a intensa extração de Si em meio alcalino, que pode danificar a estrutura do material, permitindo a extração também do Al^{IV} que é o responsável pela formação dos sítios ácidos de Brønsted e também pela fácil remoção de alumínio não estrutural extra-rede, muito associado com os sítios ácidos de Lewis. A remoção de átomos de silício estruturais tornaria menos estáveis as ligações envolvendo os átomos de alumínio da rede, localizados nas proximidades do Si a ser removido, tornando assim mais fácil a remoção de alumínio (SONG *et al.*, 2004). O tempo de contato com a solução de NaOH 0,05M refletiu mais uma vez em uma propriedade do catalisador; é possível observar uma redução expressiva na acidez total conforme Mod-5 > Mod-10 > Mod-20.

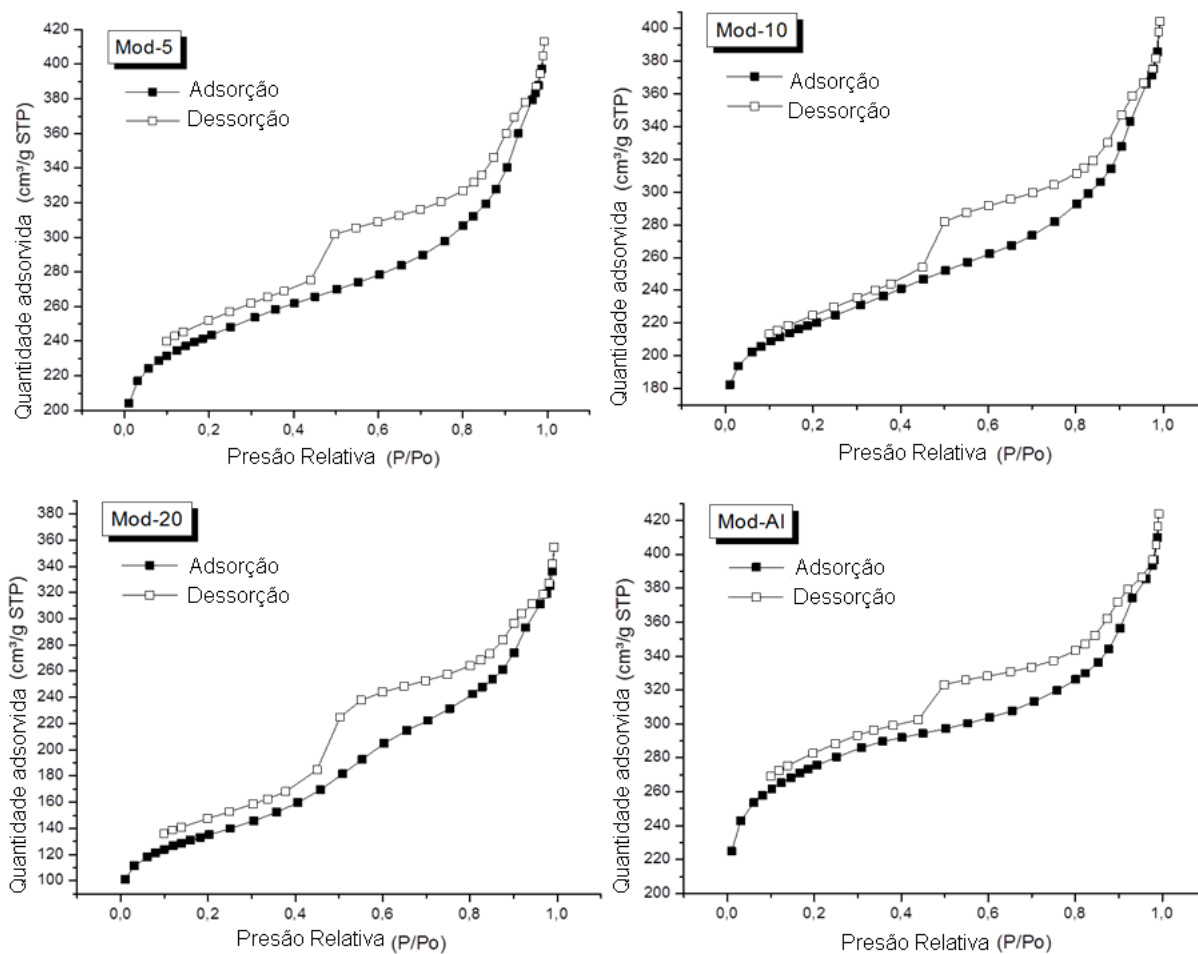
No tratamento de desaluminização, também houve redução da acidez total, no entanto, esse tratamento garantiu uma acidez total semelhante à zeólita Mod-10. Apesar da lixiviação ácida, preferencialmente extrair os átomos de Al das

camadas mais externas, segundo KUMAR *et al.*, (2000), esse tratamento também remove os Al extra-rede, os quais podem bloquear os poros da zeólita e com o desbloqueio desses poros, os sítios ácidos internos ficam mais expostos e compensam os sítios ácidos removidos com a lixiviação do Al (KIM *et al.*, 2012).

Na Figura 42 estão representadas as isotermas de ad/desorção para as zeólitas modificadas. É possível observar que o perfil das isotermas não apresentou variação representativa, comparada com a zeólita de origem (Figura 22), mantendo uma combinação de isotermas do tipo I e IV. Quanto à presença do *loop* de histerese na faixa de 0,45 a 0,90, é sugerida a presença de mesoporos em todas as modificações (BAI *et al.*, 2009).

A Tabela 16 detalha as propriedades texturais das zeólita modificadas. Nos processos de dessilicação houve redução da área específica BET, sendo muito expressiva no ensaio em que a solução de NaOH 0,05M ficou em contato com a zeólita durante 20 minutos. Essa redução de área está relacionada com a redução da cristalinidade do material (MOCHIZUKI *et al.*, 2012), como mostraram os resultados de XRD. Com a desaluminização houve um aumento da área específica, esse aumento é explicado pela capacidade do alumínio extra-rede ser eliminado na lixiviação ácida, liberando o acesso aos poros (MOCHIZUKI *et al.*, 2012). Todas as outras modificações se mostraram eficientes na redução da área de microporos e aumento da área de mesoporos, assim como também, um aumento do volume desses mesoporos gerados.

As zeólitas modificadas foram analisadas por FTIR para identificação dos grupos funcionais presentes. A Figura 43 destaca as bandas de absorção (1300-500 cm^{-1}) relacionadas aos grupos com silício e alumínio. Na faixa entre 1300 e 1000 cm^{-1} , associada aos grupos siloxanos, observam-se somente com a amostra Mod-20 estiramentos descaracterizados da zeólita de origem e esse perfil também se repete em outras faixas de absorção. O tratamento de dessilicação com solução de hidróxido de sódio com contato durante 20 minutos comprometeu os grupos funcionais da estrutura zeolítica.

Figura 42 - Isotermas de ad/desorção de N₂ das zeólitas modificadas

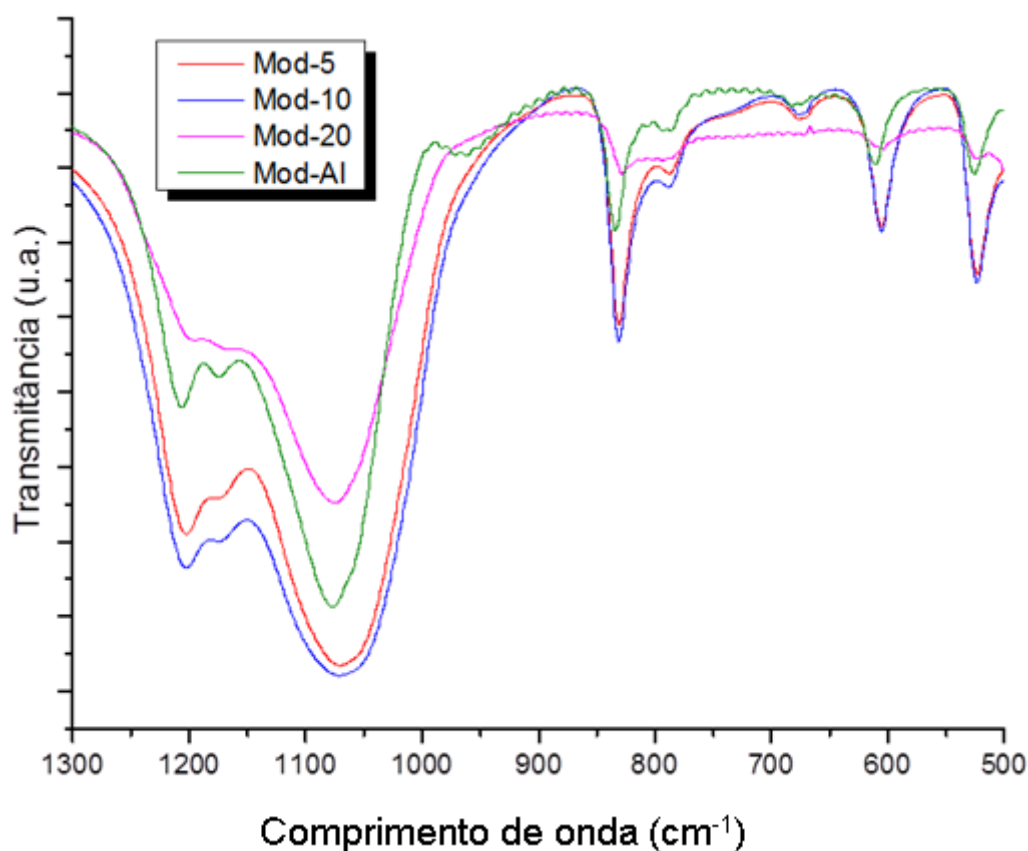
Fonte: O autor, 2019.

Tabela 16 – Propriedades texturais das zeólita modificadas

	CBV-720	Mod-5	Mod-10	Mod-20	Mod-AI
Área específica BET(m ² /g)	795	784	712	449	884
Área t-plot(m ² /g) MICRO	696	528	461	204	586
Área BJH (m ² /g) MESO	135	292	307	160	292
V _{t-plot} MICRO (cm ³ /g)	0,37	0,26	0,23	0,10	0,29
V _{BJH} MESO (cm ³ /g)	0,20	0,38	0,42	0,28	0,35

Fonte: O autor, 2019.

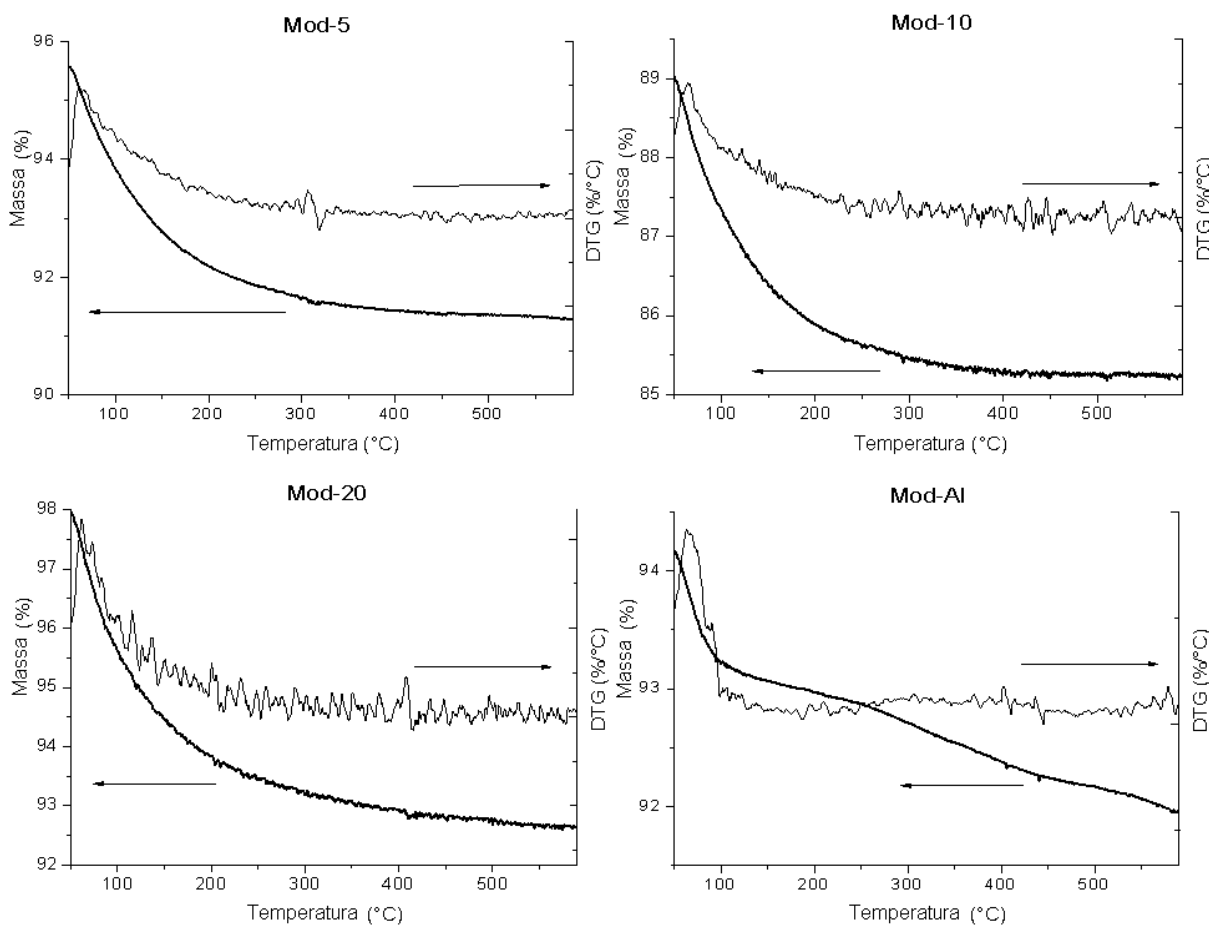
Figura 43 - Espectros de FTIR/ATR das zeólitas modificadas



Fonte: O autor, 2019.

Com os processos de modificação, as zeólitas podem perder sua alta estabilidade estrutural, propriedade muito valorizada das zeólitas Y. Como os testes pirolíticos são realizados em temperaturas elevadas, a estabilidade térmica desses materiais modificados foi avaliada através de análise termogravimétrica, como mostra a Figura 44. A análise térmica revelou que as zeólitas modificadas se mostraram estáveis em relação à perda de massa na faixa de temperatura que serão utilizadas, a variação de massa não foi significativa.

Figura 44 - Termogramas das zeólitas modificadas

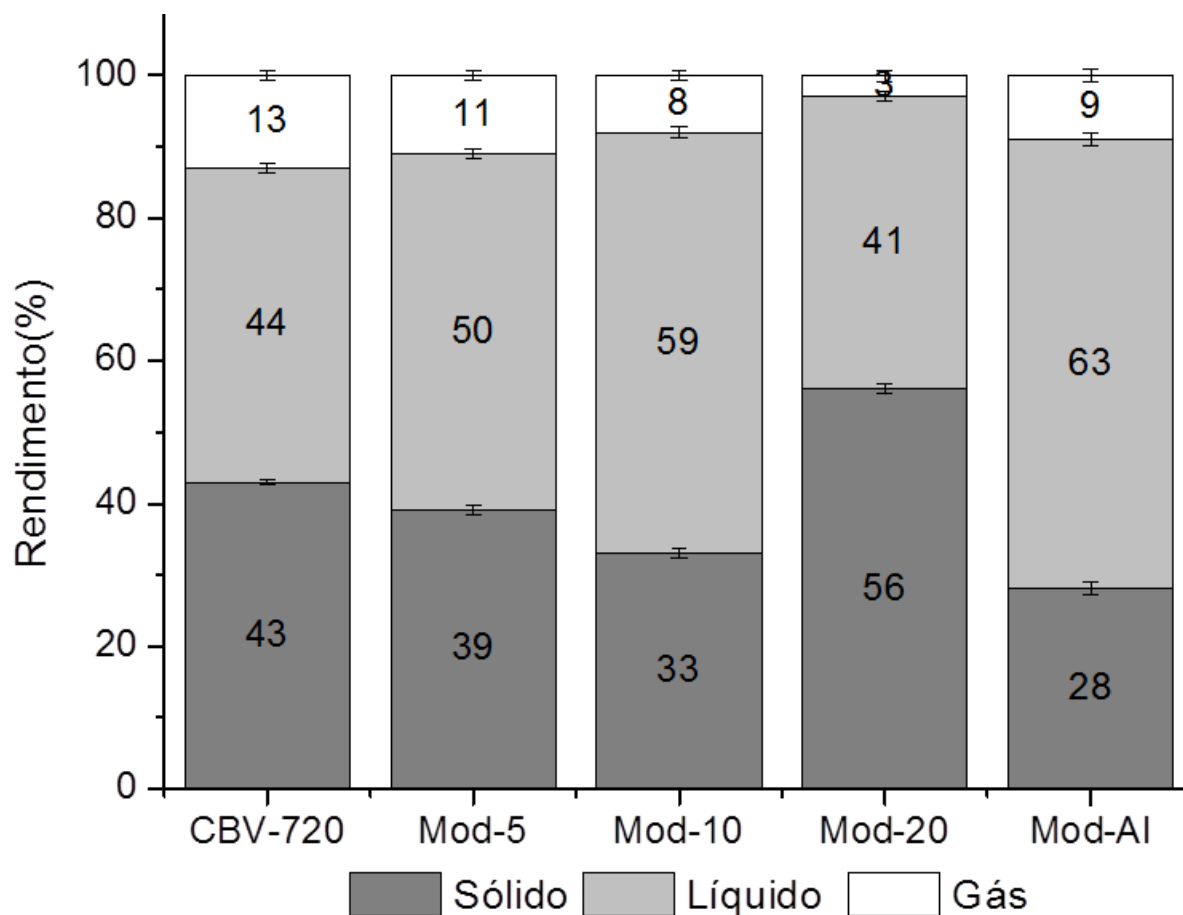


Fonte: O autor, 2019.

6.3.2 Uso de zeólitas modificadas na co-pirólise da borra de petróleo com HDPE

Nos testes de co-pirólise (Etapa 02), os melhores resultados quanto à qualidade do líquido obtido foi no ensaio catalítico da borra de petróleo com HDPE na presença da zeólita CBV-720. Na Figura 45 foi realizada a comparação dos rendimentos de cada fração obtida no processo de co-pirólise da etapa 02 com as zeólitas CBV-720 modificadas. Inicialmente é possível observar que as variações na força ácida e propriedades texturais das zeólitas modificadas promoveram um efeito nos resultados.

Figura 45 - Balanço de massa das frações obtidas na co-pirólise (Bora de petróleo + HDPE) com zeólitas modificadas



Fonte: O autor, 2019.

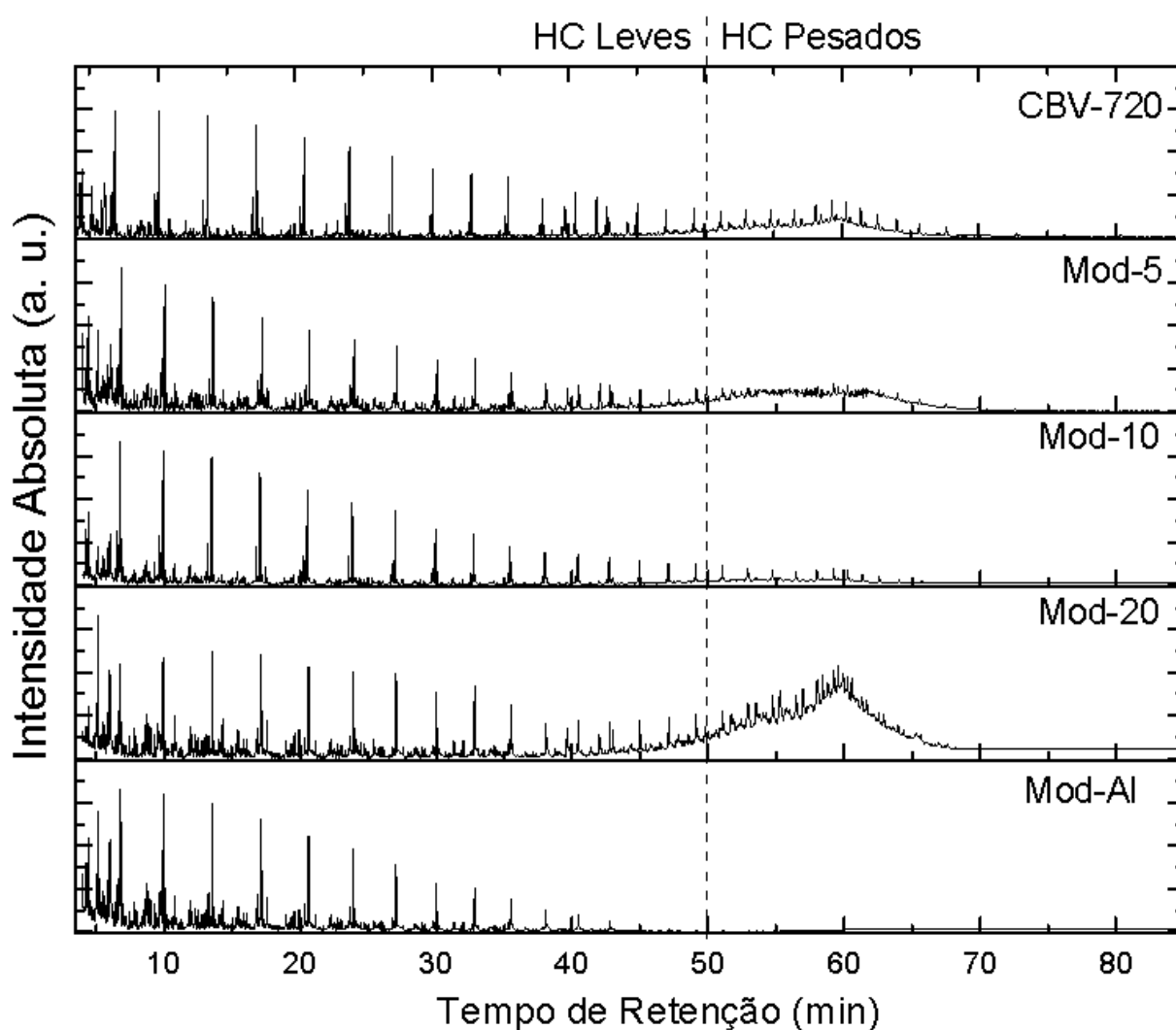
Com exceção da zeólita Mod-20, foi possível obter redução da fração sólida residual no interior do reator, com uma redução máxima (de 28%) ao utilizar a zeólita obtida no processo de desaluminização. A força ácida da zeólita influenciou no rendimento da fração gasosa, seguindo uma ordem correspondente aos resultados obtidos nos ensaios de TPD-NH₃ (Figura 41) CBV-720 > Mod-5 > Mod-10 = Mod-Al > Mod-20.

A zeólita modificada que apresentou aumento da área específica BET foi a que resultou no maior rendimento da fração oleosa. As outras modificações também permitiram uma melhoria da fração, esse desempenho sugere relação com os métodos de desaluminização e desilicalização que possibilitam tornar espécies de Si (sílica amorfa-alumina) e Al (alumínio extra-rede) mais lábeis dentro dos

poros, permitindo sua remoção e melhorando as propriedades de difusão nos catalisadores (SILAGHI; CHIZALLET; RAYBAUD, 2014).

Assim como realizado em outras etapas deste trabalho, o produto oleoso foi submetido à análise de CGAR-EM. A Figura 46 mostra os cromatogramas gerados e seus perfis cromatográficos foram comparados.

Figura 46 - Cromatogramas de corrente de íons totais dos produtos oleosos da copirólise com zeólitas modificadas.

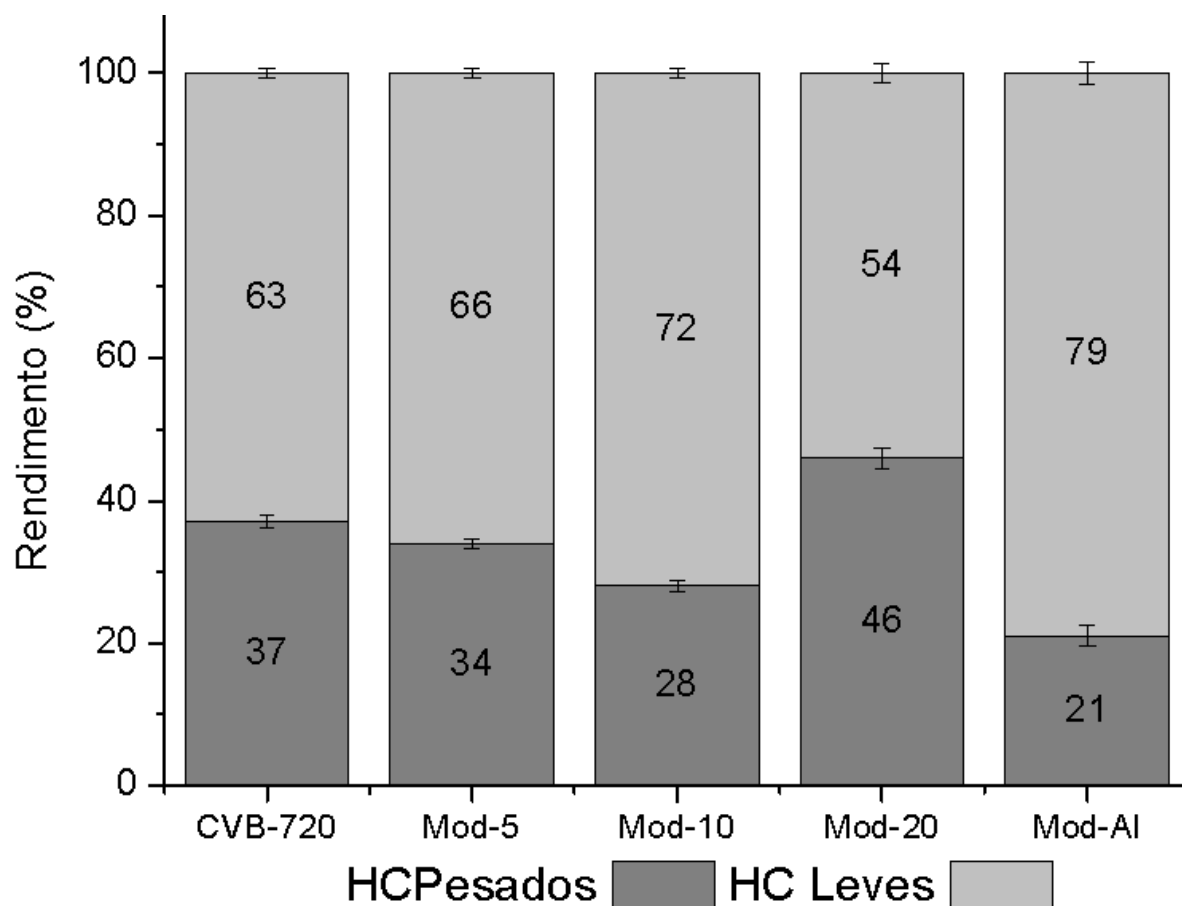


Fonte: O autor, 2019.

É possível perceber os diferentes perfis de cada óleo obtido no processo pirolítico. As diferenças são muito representativas a partir dos 50 minutos de análise. As zeólitas Mod-5, Mod-10 e Mod-Al permitiram uma redução de sinais na região do cromatograma relacionada aos hidrocarbonetos pesados. Com a integração de

áreas, em uma análise semi-quantitativa, foi possível obter a distribuição de hidrocarbonetos leves e pesados (Figura 47).

Figura 47 - Avaliação de hidrocarbonetos leves e pesados no óleo pirolítico



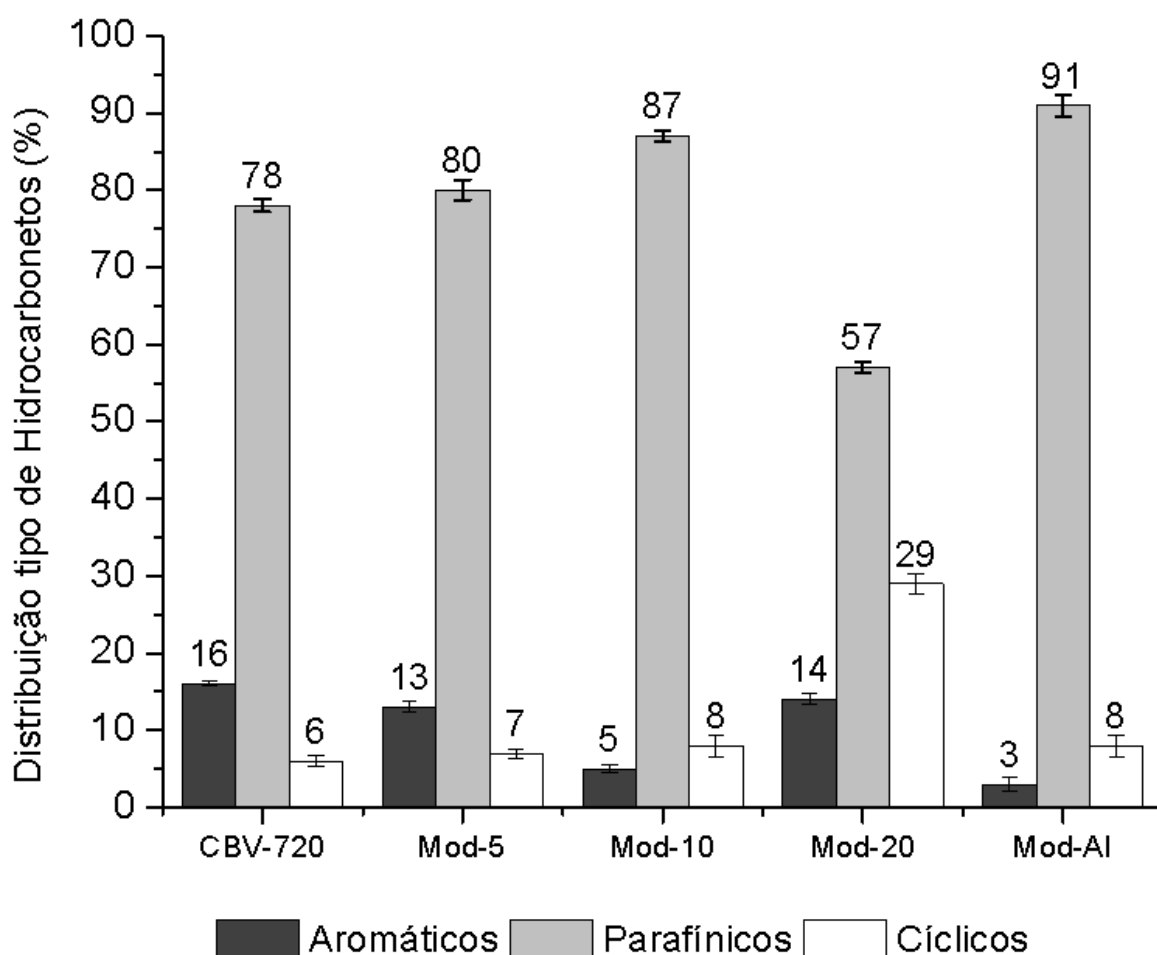
Fonte: O autor, 2019.

Os valores refletem que somente a zeólita Mod-20 foi a única que não permitiu uma conversão de produtos com redução da fração de hidrocarbonetos pesados; de forma contrária, ocorreu um aumento dessa fração. Esse resultado é um fator a ser considerado sobre o impacto no aumento da área de mesoporos, que permitiu uma melhora da difusão de estruturas mais volumosas e de seus produtos de craqueamento (MOCHIZUKI *et al.*, 2012).

Com os fragmentos marcadores de hidrocarbonetos aromáticos, cíclicos e parafínicos, foi possível avaliar a distribuição do tipo de hidrocarbonetos presentes na fração oleosa obtido do processo catalítico com as zeólitas modificadas (Figura 48).

Como já abordado nas seções 6.1.3 e 6.2.3, os tipos de hidrocarbonetos estão relacionados com as propriedades texturais e ácidas dos catalisadores. Os resultados de TPD-NH₃ mostraram que todas as zeólitas modificadas tiveram redução da sua força ácida com a ausência dos seus sítios ácidos fortes. Zeólitas de maior acidez estão associadas à produção de compostos aromáticos, isso ocorre pois em um processo de craqueamento, reações secundárias de ciclização podem ser efetivadas e a força ácida do sítio catalítico pode promover a desidrogenação e gerar um produto aromático (MIANDAD *et al.*, 2016).

Figura 48 - Distribuição do tipo de hidrocarbonetos na fração oleosa obtida na co-pirólise com zeólitas modificadas



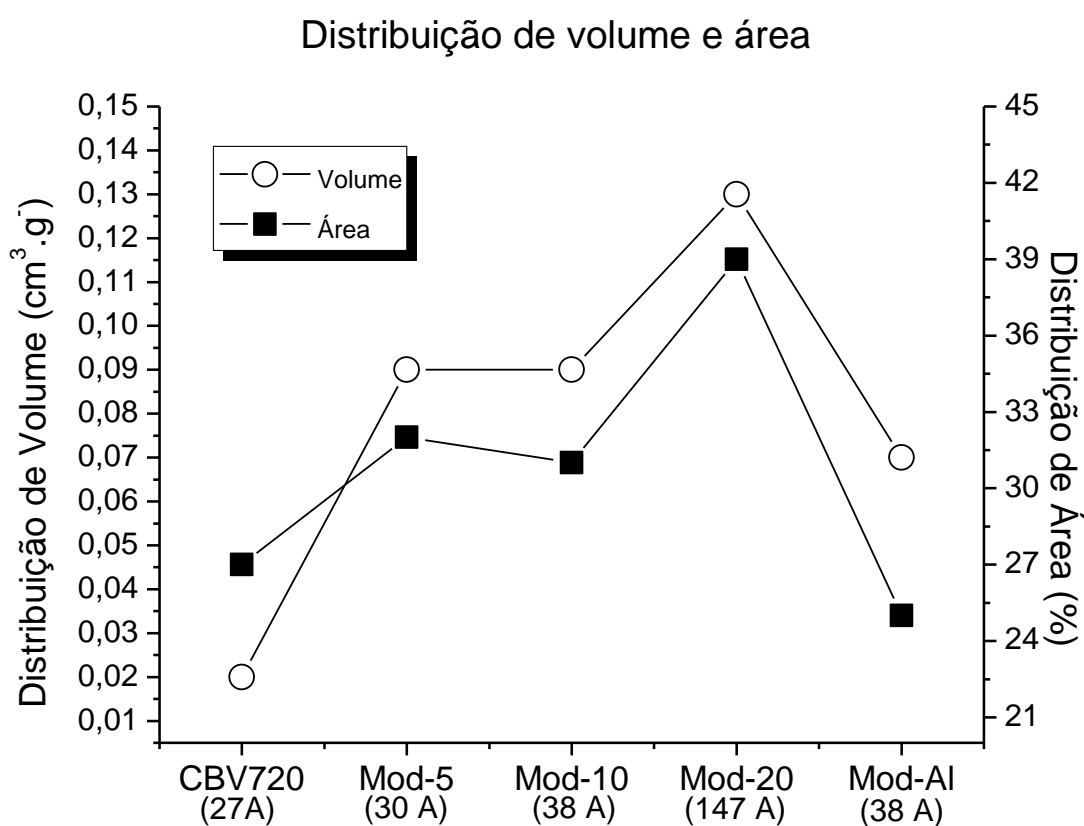
Fonte: O autor, 2019.

Mesmo com a redução da força ácida em todas as zeólitas, a diminuição de hidrocarbonetos foi mais expressiva com as zeólitas Mod-10 e Mod-AI. Os resultados

de caracterização dessas zeólitas apresentaram propriedades de acidez total e texturais muito semelhantes. Com a maior área de mesoporos gerados nos processos de modificação juntamente com a redução da força ácida, comparada a zeólita de origem, foi possível obter uma conversão máxima para produtos parafínicos.

A Figura 49 mostra o tamanho e volume dos poros mais representativos na superfície das zeólitas modificadas. É possível observar que as zeólitas Mod-10 e Mod-AI possuem em sua superfície maior distribuição de poros de 38 Å, além disso a similaridade da força ácida total entre esses catalisadores contribui para que seus resultados sejam semelhantes. A zeólita Mod-20 apresentou 39% de sua superfície com poros médios de 147 Å e esse aumento dos poros, muito acima das outras zeólitas modificadas, permite que haja uma liberdade espacial contribuindo para o aumento da formação de compostos cíclicos (HE *et al.*, 2017).

Figura 49 - Distribuição de poros mais populosos nas zeólitas modificadas



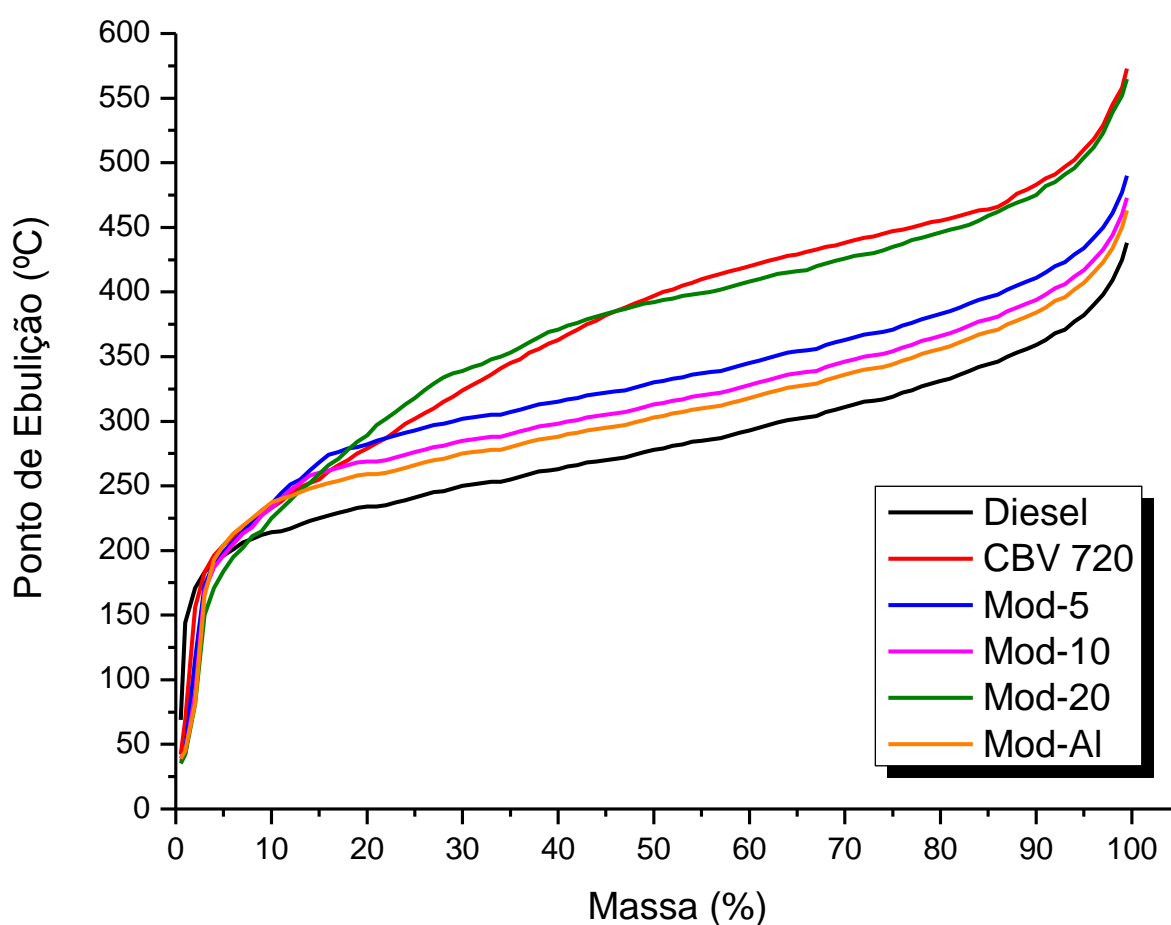
Fonte: O autor, 2019.

6.3.3 Avaliação do óleo pirolítico através de Destilação Simulada (SimDis)

Nesta etapa do trabalho foi possível realizar análise de cromatografia gasosa usando o método de destilação simulada (SimDis) para determinar a composição dos hidrocarbonetos, de acordo com a norma ASTM D2887. A análise por SimDis permite obter curvas de destilação simulada para as amostras e fornecer, baseado nos padrões de referência, hidrocarbonetos identificados por número de carbonos.

A Figura 50 apresenta a curva de destilação de um padrão de diesel comparado com as amostras obtidas no processo de co-pirólise fazendo uso das zeólitas modificadas. A sobreposição entre as curvas de destilação desperta a semelhança entre as propriedades químicas dos líquidos combustíveis, indicando afinidade entre suas composições.

Figura 50 - Curvas de destilação comparando amostras com padrão de diesel

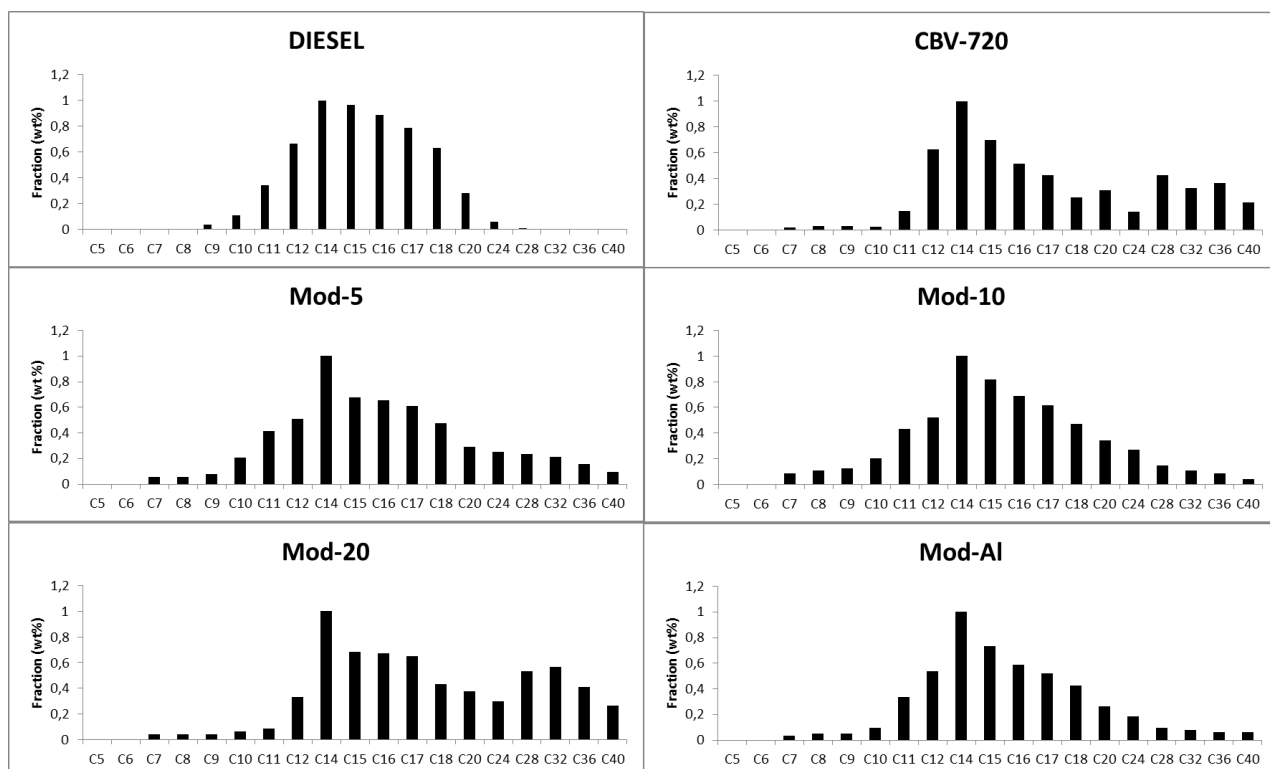


O fato do início das curvas dos materiais obtidos no craqueamento catalítico estarem muito próximas, indica uma considerável concentração de hidrocarbonetos leves presente na amostra. Com o desenvolvimento da análise, as curvas começam a ficar acima da curva de referência do diesel, sugerindo a presença de hidrocarbonetos pesados, como mostrado na Figura 46. As curvas de destilação dos óleos obtidos com os catalisadores Mod-10 e Mod-Al são as mais próximas da curva do diesel padrão. Com o uso do catalisador Mod-20, a curva de destilação obtida excede em alguns pontos a curva de destilação do produto oleoso comparada com a zeólita comercial CBV-720. A explicação pode estar no fato da zeólita Mod-20, que através de seus mesoporos maiores, permite a formação de hidrocarbonetos de cadeias carbônicas mais pesadas.

A Figura 51 revela que a distribuição dos hidrocarbonetos, quanto ao número de carbonos, é modificada pela ação dos catalisadores. A intensidade de sinais na conversão de hidrocarbonetos mais leves (C9-C24) fica mais evidente quando se compara com a zeólita comercial CBV-720. A distribuição de hidrocarbonetos pesados é reduzida de forma significativa com as zeólitas Mod-10 e Mod-Al. Este perfil pode ser associado à facilidade de difusão dos compostos nos mesoporos obtidos com os processos de modificações nas zeólitas. Tal condição textural associada à baixa acidez permitiu a obtenção de hidrocarbonetos com número de carbonos semelhantes ao da fração diesel.

Considerando que o interesse deste trabalho era obter um óleo oriundo do processo de co-pirólise com características semelhantes às do diesel de petróleo, as zeólitas modificadas Mod-10 e Mod-Al se revelaram eficientes na geração de mesoporos, produzindo óleo com potencial valor agregado na faixa do diesel, indicando que a redução da força dos sítios ácidos atuando com mesoporos e bastante eficiente para o craqueamento da borra de petróleo na presença de HDPE.

Figura 51 - Conversão de hidrocarbonetos quanto ao número de carbonos na fração oleosa obtida na co-pirólise com zeólitas modificadas



Fonte: O autor, 2019.

7 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, através das diversas técnicas de análises realizadas na caracterização dos produtos obtidos neste trabalho de pesquisa, pode-se concluir que:

- A pirólise catalítica fazendo uso de zeólitas comercializadas com mesoporos se apresentou como um método de tratamento eficiente para a borra de petróleo da indústria *offshore*;
- Todos os catalisadores com mesoporos promoveram a produção de hidrocarbonetos leves e redução de produtos aromáticos, comparado com a pirólise térmica da borra de petróleo, indicando que a baixa acidez total associada à presença de mesoporos com distribuição mais homogênea na superfície catalítica contribui para a não formação de compostos aromáticos. Os produtos parafínicos são favorecidos por reações secundárias no interior dos mesoporos;
- Ao adicionar as poliolefinas HDPE, LDPE e PP no processo de co-pirólise com a borra de petróleo, foi possível tratar diferentes resíduos em um único processo. A qualidade das frações obtidas é diretamente relacionada às cadeias poliméricas presente nos ensaios, onde a presença de carbonos terciários nesses compostos (PP>LDPE>HDPE) desordena a série homóloga do produto oleoso;
- Na etapa de co-pirólise os ensaios revelaram que o fator acidez foi determinante para o tratamento de dois tipos de resíduos (borra de petróleo + poliolefinas) e rendimento dos compostos, diferente da primeira etapa onde a distribuição mais homogênea dos poros favoreceu o craqueamento de um único resíduo, permitindo obter produtos parafínicos com resultados mais expressivos que os obtidos no processo de pirólise da borra de petróleo;
- A proposta de modificação das zeólitas comerciais através dos processos de dessilicação e desaluminização foi assertiva ao alterar as propriedades texturais com aumento da área específica mesoporosa;
- O processo de dessilicação é seriamente comprometido com o tempo de contato da solução de hidróxido de sódio, que fragiliza a cristalinidade da estrutura zeolítica e aumenta os poros de forma desordenada;

- O tratamento alcalino (Mod-10) e o tratamento ácido (Mod-AI) permitiram obter catalisadores com propriedades semelhantes, atingindo resultados de conversão de produtos parafínicos muito próximos;
- A técnica de destilação simulada se mostrou eficiente na determinação das temperaturas de ebulição e das cadeias carbônicas existentes no produto oleoso obtido no processo de pirólise, revelando que a presença de mesoporos na superfície dos catalisadores favorece cadeias lineares parafínicas;

Portanto, pode-se concluir que a degradação catalítica da borra de petróleo juntamente com HDPE na presença de zeólitas Y modificadas através de tratamentos ácido e básico, permite a redução da força ácida total e aumento da área de mesoporos, possibilitando em alguns ensaios a obtenção de produto oleoso rico em hidrocarbonetos leves com cadeias carbônicas semelhantes da fração diesel e com alto teor de compostos parafínicos.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras na continuação deste projeto de pesquisa, buscaremos:

- Realizar modificações através de impregnação com metais de transição Cu e Cr;
- Investigar as alterações na acidez e propriedades texturais que promovam melhora da atividade do catalisador através da introdução dos metais de transição (Cu e Cr) na rede zeolítica;
- Continuar investigando na co-pirólise da borra de petróleo com poliolefinas as melhores condições que promovam aumento da quantidade e qualidade do produto oleoso rico em parafinas na presença das zeólitas mesoporosas comerciais e modificadas.

REFERÊNCIAS

- ABBAS-ABADI, M. S. et al. Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 109, p. 272–277, set. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237014001296>>. Acesso em: 31 ago. 2017
- ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, v. 87, p. 71–85, jun. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019689041400630X#b0110>>. Acesso em: 20 set. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 10004. Resíduos sólidos – classificação [Solid waste – classification]. Rio de Janeiro, 2004.
- ACHILIAS, D. S. et al. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, n. 3, p. 536–542, nov. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407009478>>. Acesso em: 25 fev. 2017
- AGUADO, J. et al. Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 78, n. 1, p. 153–161, jan. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237006000763>>. Acesso em: 12 abr. 2018.
- _____. Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 85, n. 1–2, p. 352–358, maio 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237008001526>>. Acesso em: 10 mai. 2018.
- _____. Influence of the Operating Variables on the Catalytic Conversion of a Polyolefin Mixture over HMCM-41 and Nanosized HZSM-5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 24, p. 5696–5704, nov. 2001. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie010420c>>. Acesso em: 15 jun. 2018.
- AHMADPOUR, J.; TAGHIZADEH, M. Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide. *Comptes Rendus Chimie*, v. 18, n. 8, p. 834–847, ago. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631074815001186>>. Acesso em: 20 jul. 2018.
- AIMIN LI, S. C. High Quality Oil Recovery from Oil Sludge Employing a Pyrolysis Process with Oil Sludge Ash Catalyst. *International Journal of Waste Resources*, v. 05, n. 02, 2015. Disponível em: <<http://www.omicsonline.com/open-access/high-quality-oil-recovery-from-oil-sludge-employing-a-pyrolysis-process-with-oil-sludge-ash-catalyst-2252-5211-1000176.php?aid=55634>>. Acesso em: 25 jul. 2018.
- FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, 3., 2003, Rio Claro. *Anais Faculdades Integradas Claretianas*, São Paulo: FEC, 2003. 3v.
- AL-FUTAISI, A. et al. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 3, p. 557–564, 22 mar. 2007. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406008193?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

AL-SALEM, S. M. M. et al. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, v. 197, n. 1408, p. 177–198, 15 jul. 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717302992>>. Acesso em: 4 abr. 2018.

ALBRECHT, T.; STROBL, G. Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Linear Polyethylene: Surface Melting and the Thickness of the Amorphous Layers. *Macromolecules*, v. 28, n. 17, p. 5827–5833, ago. 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00121a020>>. Acesso em: 27 abr. 2018

ALHUMAIDAN, F. S. et al. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. *Fuel*, v. 150, p. 558–564, 15 jun. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611500229X>>. Acesso em: 27 abr. 2018.

CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 16., 1990, São Paulo. *Anais Aplicação de resíduos oleosos na fabricação de materiais cerâmicos*, São Paulo: CBP, 1990. 2v.

AMIN, N. A. S.; AMMASI, S. Dual-Bed Catalytic System for Direct Conversion of Methane to Liquid Hydrocarbons. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 15, n. 3, p. 191–202, set. 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003995306600261>>. Acesso em: 10 fev. 2018

ANOVITZ, L. M.; COLE, D. R. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 80, n. 1, p. 61–164, 2015. Disponível em: <<http://pubs.geoscienceworld.org/rimg/article/80/1/61-164/140962>>. Acesso em: 13 mar. 2018

ANUAR SHARUDDIN, S. D. et al. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, v. 115, p. 308–326, 1 maio 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890416300619>>. Acesso em: 4 abr. 2018.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *Environmental Guidance Document: Onshore Solid Waste Management in Exploration and Production Operations*. Washington: API, 1989. 25 p. Relatório técnico.

ARTETXE, M. et al. Cracking of High Density Polyethylene Pyrolysis Waxes on HZSM-5 Catalysts of Different Acidity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 31, p. 10637–10645, 7 ago. 2013. Disponível em: <<http://doi.org/10.1021/ie4014869>>. Acesso em: 5 jun. 2018

ASHRAF, A. Al. Thermal Analysis of Polymer by DSC Technique. *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*, v. 3, n. 20, p. 1–6, set. 2015.

ATES, A. et al. Abatement of nitrous oxide over natural and iron modified natural zeolites. *Applied Catalysis A: General*, v. 407, n. 1–2, p. 67–75, nov. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X11004819>>. Acesso em: 8 jul. 2018

AYOTAMUNO, M. J. et al. Bio-remediation of a sludge containing hydrocarbons. *Applied Energy*, v. 84, n. 9, p. 936–943, 1 set. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030626190700030X?via%3Dihub>>.

Acesso em: 12 abr. 2018.

BABITZ, S. M. et al. Monomolecular cracking of n-hexane on Y, MOR, and ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, v. 179, n. 1–2, p. 71–86, abr. 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X98003019>>. Acesso em: 11 ago. 2018.

BAGRI, R.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 63, n. 1, p. 29–41, mar. 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237001001395>>. Acesso em: 14 set. 2018.

BAI, X. et al. Methylation of naphthalene to prepare 2,6-dimethylnaphthalene over acid-dealuminated HZSM-12 zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 314, n. 1–2, p. 81–87, dez. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116909004130>>. Acesso em: 17 set. 2018.

BAYER, E.; KUTUBUDDIN, M. Thermocatalytic Conversion of Lipid-Rich Biomass to Oleochemicals and Fuel BT - Research in Thermochemical Biomass Conversion. In: BRIDGWATER, A. V; KUESTER, J. L. (Org.). . Dordrecht: Springer Netherlands, 1988. p. 518–530. Disponível em: <http://doi.org/10.1007/978-94-009-2737-7_40>. Acesso em: 20 out. 2018.

BEDIOUI, F. Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and Schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 144, p. 39–68, out. 1995. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001085459408000H>>. Acesso em: 23 nov. 2018.

BELTRAME, P. L. et al. Catalytic degradation of polymers: Part II—Degradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 26, n. 3, p. 209–220, jan. 1989. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0141391089900748>>. Acesso em: 26 jan. 2018.

BEN, H.; RAGAUSKAS, A. J. Influence of Si/Al Ratio of ZSM-5 Zeolite on the Properties of Lignin Pyrolysis Products. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 1, n. 3, p. 316–324, 4 mar. 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/sc300074n>>. Acesso em: 29 fev. 2018.

BEZERGIANNI, S. et al. Alternative diesel from waste plastics. *Energies*, v. 10, n. 1750, p. 135–149, nov. 2017. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1073/10/11/1750>>. Acesso em: 15 out. 2019.

BEZERRA, F. A. et al. Pirólise catalítica do PEBD usando como catalisador a vermiculita modificada. *Polímeros*, v. 26, n. spe, p. 55–59, 19 jan. 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016000700009&lng=pt&tIng=pt>. Acesso em: 03 mar. 2018.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68–94, mar. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953411000638>>. Acesso em: 07 abr. 2018.

BRITISH PETROLEUM. BP Statistical Review of World Energy 2017. *British Petroleum*, n. 66, p. 1–52, 2017. Disponível em: <<http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf%0Ahttp://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statisti>>. Acesso em: 12 mai. 2018.

BRONSTED, J. N. The Acid-Basic Function of Molecules and its Dependency on the Electric Charge Type. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 30, n. 6, p. 777–790, jan. 1925. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150264a007>>. Acesso em: 15 jun. 2018.

BUEKENS, A. Introduction to feedstock recycling of plastics. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*, p. 3–42, 2006. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0470021543.ch1>. Acesso em: 30 mar. 2018.

BUEKENS, A. G.; HUANG, H. Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 23, n. 3, p. 163–181, ago. 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344998000251>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites. *Handbook of Hydrothermal Technology*, p. 315–414, 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815514459500076>>. Acesso em: 11 abr. 2018

CAPUTO, A. C.; PELAGAGGE, P. M. RDF production plants: I Design and costs. *Applied Thermal Engineering*, v. 22, n. 4, p. 423–437, mar. 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431101001004>>. Acesso em: 20 mai. 2018.

CHANG, C.-Y. et al. Major Products Obtained from the Pyrolysis of Oil Sludge. *Energy & Fuels*, v. 14, n. 6, p. 1176–1183, 1 nov. 2000. Disponível em: <<http://doi.org/10.1021/ef0000532>>. Acesso em: 21 set. 2018

CHEN, D. et al. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: a review. *Waste Management*, v. 34, n. 12, p. 2466–2486, dez. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X14003596>>. Acesso em: 15 ago. 2018

CHEN, L. et al. Study on the Fast Pyrolysis of Oil Sludge and Its Product Distribution by PY-GC/MS. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 12, p. 10222–10227, 2016. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.6b01991>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

CHEN, Y. et al. Weathering Characteristics of Wood Plastic Composites Reinforced with Extracted or Delignified Wood Flour. *Materials*, v. 9, n. 8, p. 610, 23 ago. 2016. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5508992/>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

CHENG, S. et al. Pyrolysis of oil sludge with oil sludge ash additive employing a stirred tank reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 120, p. 511–520, 1 jul. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237016300638>>. Acesso em: 26 abr. 2018.

CHRISTIAN, M. *Acido-Basic Catalysis Application to Refining and Petrochemistry*, IFP Publications. Oxford, Reino Unido, 896 p., 2005.

COOMBS, D. S. et al. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on new Minerals and Mineral names. *Canadian Mineralogist*, v. 35, n. 6, p. 1571–1606, 1997. Disponível em: <<http://pubs.er.usgs.gov/publication/70019643>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

CORMA, A.; ORCHILLÉS, A. V. Current views on the mechanism of catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35–36, p. 21–30, abr. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138718119900205X>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

DA ROCHA, O. R. S. et al. Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 1, p. 80–85, 15 fev. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709007438>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

DEGNAN, JR., T. F. Applications of zeolites in petroleum refining. *Topics in Catalysis*, v. 13, n. 4, p. 349–356, 2000. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/A:1009054905137>>. Acesso em: 23 jan. 2018.

DEL REMEDIO HERNÁNDEZ, M.; GARCÍA, Á. N.; MARCILLA, A. Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 78, n. 2, p. 272–281, mar. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016523700600091X>>. Acesso em: 25 fev. 2018.

DEMIRBAS, A. Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 31, n. 12, p. 1028–1037, 12 jun. 2009. Disponível em: <<http://doi.org/10.1080/15567030801909383>>. Acesso em: 07 mar. 2018.

DENG, S. et al. Thermogravimetric study on the Co-combustion characteristics of oily sludge with plant biomass. *Thermochimica Acta*, v. 633, p. 69–76, 10 jun. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603116300284>>. Acesso em: 27 abr. 2018.

DEROUANE, E.G. et al. The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. *Catalysis Reviews*, v. 55, n. 4, p. 454–515, 2 out. 2013. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614940.2013.822266>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

DEROUANE, Eric G. Zeolites as solid solvents 1 Paper presented at the International Symposium 'Organic Chemistry and Catalysis' on the occasion of the 65th birthday of Prof. H. van Bekkum, Delft, Netherlands, 2–3 October 1997.1. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 134, n. 1–3, p. 29–45, set. 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116998000211>>. Acesso em: 08 jan. 2018.

DEWANGAN, A.; PRADHAN, D.; SINGH, R. K. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: influence of plastic on pyrolysis product yield. *Fuel*, v. 185, n. 1, p. 508–516, dez. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116307487>>. Acesso em: 05 mar. 2019.

DOMÍNGUEZ, A. et al. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Processing Technology*, v. 86, n. 9, p. 1007–1020, maio 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382004002073>>. Acesso em: 12 fev. 2018.

DONAJ, P. J. et al. Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. *Waste Management*, v. 32, n. 5, p. 840–846, maio. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X11004685>>. Acesso em 17 jan. 2019.

DYER, A. Natural Zeolites : Occurrences, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. *Clay Minerals*, v. 37, n. 4, p. 733, 2002. Disponível em: <<http://www.cambridge.org/core/article/d-l-bish-d-w-ming-editors-natural-zeolites-occurrences-properties-applications-reviews-in-mineralogy-and-geochemistry-45-2001-662->

pp-price-us32-isbn-15296466/2067E0F728FEDCF964E74B89FA8F7FE5>. Acesso em: 11 abr. 2018.

EGAZAR'YANTS, S. V et al. Oil Sludge Treatment Processes. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 51, n. 5, p. 506–515, 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s10553-015-0632-7>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

EGBLAD, K. et al. Templating Mesoporous Zeolites †. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 3, p. 946–960, fev. 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm702224p>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

ELEROĞLU, H.; YALÇIN, H. Use of natural zeolite-supplemented litter increased broiler production. *South African Journal of Animal Science*, v. 35, p. 90–97, 2005. Disponível em: <<http://www.ajol.info/index.php/sajas/article/view/4034>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

FARNETH, W. E.; GORTE, R. J. Methods for Characterizing Zeolite Acidity. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 615–635, maio 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a007>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

FELICZAK-GUZIŁ, A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 259, p. 33–45, mar. 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138718111730642X>> Acesso em: 11 abr. 2018.

FIVGA, A.; DIMITRIOU, I. Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: a techno-economic assessment. *Energy*, v. 149, p. 865–874, 15 abr. 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544218303220>>. Acesso em: 4 abr. 2018.

GARCÍA, R. A.; SERRANO, D. P.; OTERO, D. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic–mesoporous materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 74, n. 1–2, p. 379–386, ago. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237004001081>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

GARFORTH, A. A. et al. Feedstock recycling of polymer wastes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 8, n. 6, p. 419–425, dez. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028605000203>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

GATES, B. C. Catalytic Chemistry. *Wiley Online Library*, p. 480, 1991. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.19941060333>>. Acesso em: 12 jun. 2019.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; SALZBERG, H. W. Adsorption Surface Area and Porosity. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 114, n. 11, p. 279C, out. 1967. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bbpc.19820861019>>. Acesso em: 01 jun. 2018.

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Alkaline Posttreatment of MFI Zeolites. From Accelerated Screening to Scale-up. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 12, p. 4193–4201, jun. 2007. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie061146v>>. Acesso em: 06 ago. 2018.

HAGEN, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. 3 ed. Germany: Wiley VCH, 2015. 268 p.

HAYASHI, S.; KOJIMA, N. Acid properties of H-type mordenite studied by solid-state NMR. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 141, n. 1–3, p. 49–55, maio 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181109005113>>. Acesso em: 09 out. 2018.

HE, Z. et al. Light olefin production from catalytic pyrolysis of waste tires using nano-HZSM-5/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 129, p. 66–71, jan. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237017308586>>. Acesso em: 21 dez. 2017.

HEERMANN, C. et al. Pyrolysis & Gasification of Waste: A Worldwide Technology & Business Review. *Juniper Consultancy Services*, v. 2, n. 1, p. 350-359, jun. 2001.

HELMY, Q.; KARDENA, E. Petroleum Oil and Gas Industry Waste Treatment; Common Practice in Indonesia. *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*, v. 6, n. 5, p. 1–7, jan. 2015.

HEUCHEL, M. et al. The influence of porosity and active sites of zeolites Y and beta on the co-cracking of n-decane and 2-ethylphenol. *Applied Catalysis A: General*, v. 553, p. 91–106, 5 mar. 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X17305483>>. Acesso em: 19 jul. 2018. Acesso em: 13 dez. 2018.

HEYDARIARAGHI, M. et al. Fuel properties of the oils produced from the pyrolysis of commonly-used polymers: Effect of fractionating column. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 121, n. 3, p. 307-317, jan. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-analytical-and-applied-pyrolysis/vol/121/suppl/C>>. Acesso em 15 fev. 2019.

HINSKEN, H. et al. Degradation of polyolefins during melt processing. *Polymer Degradation and Stability*, v. 34, n. 1, p. 279–293, 1991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391091901239>>. Acesso em: 06 fev. 2018.

HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 261, p. 470–490, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413005487>>. Acesso em: 01 mar. 2018.

HU, J. et al. Extraction of crude oil from petrochemical sludge: characterization of products using thermogravimetric analysis. *Fuel*, v. 188, p. 166–172, 15 jan. 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116309322>>. Acesso em: 2 mai. 2018.

HU, Y. et al. Pyrolysis of the mixture of MSWI fly ash and sewage sludge for co-disposal: Effect of ferrous/ferric sulfate additives. *Waste Management*, v. 75, p. 340–351, maio 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X18300618>>. Acesso em: 26 abr. 2018.

HUO, Z. et al. Thermal study of NaP zeolite with different morphologies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 111, n. 1, p. 365–369, 18 jan. 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-012-2301-y>>. Acesso em: 21 mai. 2018.

IJIMA, A. Geology of natural zeolites and zeolitic rocks. *Pure and Applied Chemistry*, v. 52, n. 9, p. 2115–2130, 1 jan. 1980. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/pac.1980.52.issue-9/pac198052092115/pac198052092115.xml>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

IPEA (Brasília). Diagnóstico da Situação Atual dos Resíduos Sólidos das Atividades de Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural nas Bacias Sedimentares Marítimas do

Brasil. *Relatório de Pesquisa*, 2012. Disponível em:

<http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/7701/1/RP_Diagn%C3%B3stico_2012.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2019.

J. KLINOWSKI, P. J. B. *Recent Advances in Zeolite Science*. 2 ed. Nova York: Elsevier Science Publishers, 1989.

JIN, Z. et al. Molten waste plastic pyrolysis in a vertical falling film reactor and the influence of temperature on the pyrolysis products. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954117303841>>. Acesso em: 07 set. 2018.

JM, B. *Applied Oceanography: Federal Emergency Management Agency and Department of Civil Engineering*: 1991. EUA: Califórnia, Estado da Flórida, 2015. 30p. Relatório técnico.

JOPPERT, N.; 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*, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1400573X>>. Acesso em: 26 fev. 2019.

KALARGARIS, I.; TIAN, G.; GU, S. Combustion, performance and emission analysis of a DI diesel engine using plastic pyrolysis oil. *Fuel Processing Technology*, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016307135>>. Acesso em: 19 mai. 2019.

KARAYILDIRIM, T. et al. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. *Fuel*, v. 85, n. 10–11, p. 1498–1508, jul. 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236105004680>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

ONE PETRO. Is oil-slime dangerous? Russia's oil. Normas Técnicas: manipulação de resíduos. Moscou, 2012.

KIM, K. et al. Spatial distribution, strength, and dealumination behavior of acid sites in nanocrystalline MFI zeolites and their catalytic consequences. *Journal of Catalysis*, v. 288, p. 115–123, abr. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951712000115>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

KIRAN CILIZ, N.; EKINCI, E.; SNAPE, C. E. Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene. *Waste Management*, v. 24, n. 2, p. 173–181, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X0300165X>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

KRALOVA, I. et al. Heavy Crude Oils/Particle Stabilized Emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 169, n. 2, p. 106–127, 12 dez. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868611001680?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

KRIIPSALU, M.; MARQUES, M.; MAASTIK, A. Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 10, n. 1, p. 79–86, 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s10163-007-0188-7>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

KUMAR, S. et al. Influence of mild dealumination on physicochemical, acidic and catalytic

- properties of H-ZSM-5. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 154, n. 1–2, p. 115–120, mar. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138111699900360X>>. Acesso em: 01 jun. 2018.
- KUNWAR, B. et al. Plastics to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 54, p. 421–428, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115010941>>. Acesso em: 06 ago. 2018.
- KUPPENS, T. et al. Economic assessment of flash co-pyrolysis of short rotation coppice and biopolymer waste streams. *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 12, p. 2736–2747, dez. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479710002185>>. Acesso em: 09 out. 2018.
- LAM, S. S. et al. *Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques. Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [S.l.] , 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032115009752>>. Acesso em: 16 mar. 2019.
- LEE, K.-H. Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 85, n. 1–2, p. 372–379, maio 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237008002088>>. Acesso em: 13 dez. 2018.
- LI, C.-T. et al. PAH emission from the incineration of waste oily sludge and PE plastic mixtures. *Science of The Total Environment*, v. 170, n. 3, p. 171–183, 29 set. 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004896979504705X>>. Acesso em: 12 abr. 2018.
- LI, G.; GUO, S.; YE, H. Thermal treatment of heavy oily sludge: Resource recovery and potential utilization of residual asphalt-like emulsion as a stabilization/solidification material. *RSC Advances*, v. 5, n. 127, p. 105299–105306, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA14574K>>. Acesso em: 06 fev. 2018.
- LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. *ChemCatChem*, v. 6, n. 1, p. 46–66, jan. 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cctc.201300345>>. Acesso em: 01 mar. 2018.
- LIMA, C. S. . et al. Analysis of Petroleum Oily Sludge Produced from Oil-Water Separator. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 5, p. 1160–1171, 2014. Disponível em: <<http://rvq.sbgq.org.br/imagebank/pdf/v6n5a03.pdf>>. Acesso em: 17 fev. 2019.
- LIN, B. et al. Effects of Temperature and Potassium Compounds on the Transformation Behavior of Sulfur during Pyrolysis of Oily Sludge. *Energy and Fuels*, v. 31, n. 7, p. 7004–7014, 2017. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.7b00983>>. Acesso em: 23 mar. 2019.
- LIN, Y. et al. Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and oil shale thermal decomposition using TGA–FTIR analysis. *Energy Conversion and Management*, v. 118, p. 345–352, 15 jun. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890416302448>>. Acesso em: 27 abr. 2018.
- LIU, J. et al. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. *Journal of*

- Hazardous Materials*, v. 161, n. 2–3, p. 1208–1215, 30 jan. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408006237>>. Acesso em: 12 abr. 2018.
- LIU, L. Z.; LI, J. L.; QU, C. T. Preparation and influence of TiO₂/MCM 41 on pyrolysis process of oil sludge. *Chin. J. Environ. Eng.*, v. 12, p. 7294–7298, 2016.
- LIU, M.; DUAN, Y.; LI, H. Effect of modified sludge on the rheological properties and co-slurry mechanism of petroleum coke–sludge slurry. *Powder Technology*, v. 243, p. 18–26, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591013002337>>. Acesso em: 21 mai. 2018.
- LIU, Y. et al. Catalytic upgrading of volatile from coal pyrolysis over faujasite zeolites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, mar. 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237017310380>>. Acesso em: 17 mar. 2018.
- LOPEZ-URIONABARRENECHEA, A. et al. Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 96, p. 54–62, jul. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237012000538>>. Acesso em: 10 jul. 2018.
- LÓPEZ, A. et al. Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes. *Waste Management*, v. 31, n. 8, p. 1852–1858, 1 ago. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X11001735>>. Acesso em: 4 abr. 2018.
- LÓPEZ, A. et al. Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions. *Waste Management*, v. 31, n. 9–10, p. 1973–1983, set. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X11002637>>. Acesso em: 07 set. 2018.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 885–892, dez. 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600027&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 20 nov. 2018.
- LUO, G. et al. Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed. *Polymer Degradation and Stability*, v. 70, n. 1, p. 97–102, jan. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391000000951>>. Acesso em: 19 jan. 2018.
- LUTZ, W. Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2014, p. 1–20, 2014. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/amse/2014/724248/>>. Acesso em: 11 abr. 2018.
- MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. I.; NAVARRO, R. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 86, n. 1–2, p. 78–86, fev. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337308002804>>. Acesso em: 01 jun. 2018.
- MARCILLY, C. R. Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes. *Topics in Catalysis*, v. 13, n. 4, p. 357–366, 2000. Disponível em: <<http://doi.org/10.1023/A:1009007021975>>. Acesso em: 06 ago. 2018.
- MARK, J. E. Advanced Polymer Chemistry. A Problem Solving Guide. *Computational and Theoretical Polymer Science*, v. 11, n. 4, p. 325, ago. 2001. Disponível em:

- <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1089315600000234>>. Acesso em: 09 out. 2018.
- MARONGIU, A.; FARAVELLI, T.; RANZI, E. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 78, n. 2, p. 343–362, mar. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237006001240>>. Acesso em: 13 dez. 2018.
- MARTÍNEZ, J. D. et al. Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Processing Technology*, v. 119, 2014.
- MEIER, D.; FAIX, O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials — a review. *Bioresource Technology*, v. 68, n. 1, p. 71–77, abr. 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852498000868>>. Acesso em: 06 fev. 2018.
- MELO, P. M. G.; CORIOLANO, A. C. F. .; ARAÚJO, A. S. Análise e proposta de destinação de resíduos de petróleo, borra oleosa e seu impacto no meio ambiente. *Revista Educação Ambiental em Ação*, v. 43, 2013.
- MENÉNDEZ, J. A. et al. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 2, p. 657–667, jun. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237003001566>>. Acesso em: 01 mar. 2018.
- MIANDAD, R. et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 102, p. 822–838, 1 jul. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582016301082>>. Acesso em: 4 abr. 2018.
- MIHALCIK, D. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, n. 1, p. 224–232, 1 set. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237011001094>>. Acesso em: 12 jul. 2018.
- MISKOLCZI, N. et al. Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 7–8, p. 1032–1040, jul. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382009001106>>. Acesso em: 21 mai. 2018.
- MISKOLCZI, N.; NAGY, R. Hydrocarbons obtained by waste plastic pyrolysis: Comparative analysis of decomposition described by different kinetic models. *Fuel Processing Technology*, v. 104, p. 96–104, dez. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382012001592>>. Acesso em: 10 jul. 2018.
- MISKOLCZI, N.; SÓJA, J.; TULOK, E. Thermo-catalytic two-step pyrolysis of real waste plastics from end of life vehicle. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 128, p. 1–12, 1 nov. 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237017305405?_rdoc=1&_fmt=high&_origin=gateway&_docanchor=&md5=b8429449ccfc9c30159a5f9aeaa92ffb&dgcid=raven_sd_via_email>. Acesso em: 17 nov. 2017.
- MOCHIZUKI, H. et al. Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking. *Applied Catalysis A: General*, v. 449, p. 188–197, dez. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X12006448>>. Acesso em: 07 set. 2018.

MOHAU MOSHOESHOE, MISAEL SILAS NADIYE-TABBIRUKA, V. O. A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites*, v. 71, p. 196–221, 2017.

MORENT et al. Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. *Surface and Interface Analysis*, v. 40, n. 3-4, p. 597–600, 5 mar. 2008. Disponível em: <<http://doi.org/10.1002/sia.2619>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

MORGAN, H. M. et al. Bio-oil production via catalytic microwave co-pyrolysis of lignin and low density polyethylene using zinc modified lignin-based char as a catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, abr. 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016523701830202X>>. Acesso em: 26 abr. 2018.

MUHAMMAD, C.; ONWUDILI, J. A.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of waste plastic from electrical and electronic equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, p. 332–339, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.016>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

MYERS, M. E.; STOLLSTEIMER, J.; WIMS, A. M. Determination of hydrocarbon-type distribution and hydrogen/carbon ratio of gasolines by nuclear magnetic resonance spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 47, n. 12, p. 2010–2015, out. 1975. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60362a020>>. Acesso em: 11 Abr. 2018.

NA, K.; CHOI, M.; RYOO, R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 166, n. 15, p. 3–19, jan. 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181112002776>>. Acesso em: 01 jun. 2018.

NALINI, J. R. *Ética Ambiental*. 4 ed. São Paulo: Editora Revista dos Tribunais, 2015. 325 p.

NIZAMI, A. S. et al. The potential of Saudi Arabian natural zeolites in energy recovery technologies. *Energy*, v. 108, p. 162–171, 1 ago. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544215009251>>. Acesso em: 13 jul. 2018.

ONWUDILI, J. A.; INSURA, N.; WILLIAMS, P. T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, n. 2, p. 293–303, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237009001119>>. Acesso em: 06 ago. 2018.

OUDENHOVEN, J. A. C. M. Van et al. Oil Refinery Waste, Disposal Methods and Costs 1993 Survey. *Conservation of Clean Air and Water in Europe (CONCAWE)*, p. 1–39, 1995.

ØYGARDEN, A. H.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Activity of commercial zeolites with iron impurities in direct N₂O decomposition. *Applied Catalysis B: environmental*, v. 65, n. 1, p. 163–167, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337306000804>>. Acesso em: 09 out. 2018.

PANDA, A. K.; SINGH, R. K.; MISHRA, D. K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 233–248, jan. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032109001439>>. Acesso em: 13 dez. 2018.

PÁNEK, P. et al. Pyrolysis of oil sludge with calcium-containing additive. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 108, p. 274–283, 1 jul. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237014000813>>. Acesso em: 26 abr. 2018.

PARK, D. . et al. Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts. *Polymer Degradation and Stability*, v. 65, n. 2, p. 193–198, ago. 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139109900004X>>. Acesso em: 06 fev. 2018.

PENG, F. et al. Thermal properties and crystallization behavior of bamboo fiber/high-density polyethylene composites: Nano-TiO₂ effects. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 3, 3 set. 2013. Disponível em: <<http://doi.org/10.1002/app.39846>>. Acesso em: 01 mar. 2018.

PETROBRAS. *Relatório Anual de Sustentabilidade*, Rio de Janeiro: PETROBRAS, 2018, 60 p. Relatório técnico. Disponível em : <<http://www.petrobras.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=8A19357668CECA4D0169CAA328CA539B>>2018.Acesso em: 01 mar. 2019.

PIRELLA, L. B.; RENZINI, S.; ANUNZIATA, O. A. Catalytic degradation of high density polyethylene over microporous and mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 81, n. 1–3, p. 155–159, jun. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181104004834>>. Acesso em: 21 mai. 2018.

PROGRAM., U. S. E. H. C. API Category Assessment Document for Reclaimed Petroleum Hydrocarbons: Residual Hydrocarbon Wastes from Petroleum Refining. *American Petroleum Institute (API), Washington DC*, 2010. Disponível em: <http://petroleumhvp.org/petroleum-substances-and-categories/-/media/PetroleumHPV/Documents/Category_Residual%20Hydrocarbon%20Wastes_March%202011.ashx>. Acesso em: 23 fev. 2019.

PUNNARUTTANAKUN, P. et al. Pyrolysis of API separator sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 68–69, n. 69, p. 547–560, ago. 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237003000330>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

PUROHIT, H.J.; KHANNA, P. Process for recovery of hydrocarbon from oil emulsions and oily sludges. *Studies in Environmental Science*, v. 66, p. 489–495, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166111697800659>. Acesso em: 27 fev. 2019.

PURWONO, F. S. and C. W. P. and S. Catalytic Pyrolysis of Waste Plastic Mixture. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 316, n. 1, p. 12020, 2018. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1757-899X/316/i=1/a=012020>>. Acesso em: 07 set. 2018.

QI, L. et al. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach. *International Journal of Mining Science and Technology*, v. 27, n. 2, p. 371–377, 1 mar. 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095268617300514#b0170>>. Acesso em: 19 jul. 2018.

QIN, L. et al. Recovery of energy and iron from oily sludge pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Management*, v. 154, p. 177–182, 1 maio 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147971500105X>>. Acesso em: 27 abr. 2018.

QIN, Z. et al. A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite Y for high-performance catalytic cracking. *Journal of Catalysis*, v. 298, p. 102–111, fev. 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951712003740>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

RABO, J. A. Zeolite Chemistry and Catalysis. Washington: American Chemical Society, 1976. p. 793.

RAHIMI, N.; KARIMZADEH, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: a review. *Applied Catalysis A: General*, v. 398, n. 1–2, p. 1–17, 15 maio 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.009>>. Acesso em: 26 abr. 2018.

REHAN, M. et al. Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 119, p. 162–175, 1 abr. 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830516307119>>. Acesso em: 4 abr. 2018.

REULE, A. A. C.; SAWADA, J. A.; SEMAGINA, N. Effect of selective 4-membered ring dealumination on mordenite-catalyzed dimethyl ether carbonylation. *Journal of Catalysis*, v. 349, p. 98–109, maio 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951717300878>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

RHODES, C. J. Properties and applications of zeolites. *Science Progress*, v. 93, n. 3, p. 223–284, 31 ago. 2010. Disponível em: <<http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=0036-8504&volume=93&issue=3&spage=223>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

ROLDÁN-CARRILLO, T. et al. Aerobic biodegradation of sludge with high hydrocarbon content generated by a Mexican natural gas processing facility. *Journal of Environmental Management*, v. 95, p. S93–S98, 1 mar. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479711001320?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

ROY, P. K. et al. Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, n. 6, p. 1151–1160, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391007000183>>. Acesso em: 01 jun. 2018.

SAKATA, Y. et al. Thermal degradation of polyethylene mixed with poly(vinyl chloride) and poly(ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, v. 53, n. 1, p. 111–117, jan. 1996. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0141391096000778>>. Acesso em: 06 ago. 2018.

SAN YOU, Y.; KIM, J.-H.; SEO, G. Liquid-phase catalytic degradation of polyethylene wax over MFI zeolites with different particle sizes. *Polymer Degradation and Stability*, v. 70, n. 3, p. 365–371, jan. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391000001300>>. Acesso em: 09 out. 2018.

SANTOS, B. P. S. et al. Degradation of Polypropylene and Polyethylene Wastes Over HZSM-5 and USY Zeolites. *Catalysis Letters*, v. 149, n. 3, p. 798–812, 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.1007/s10562-019-02677-y>>. Acesso em: 13 dez. 2018.

SCHMIDT, H.; KAMINSKY, W. Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor. *Chemosphere*, v. 45, n. 3, p. 285–290, 1 out. 2001. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653500005427>>. Acesso em: 3 jul. 2018.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 1081–1096, out. 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115005316>>. Acesso em: 06 fev. 2018.

SHARMA, B. K. et al. Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Processing Technology*, v. 122, p. 79–90, jun. 2014. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382014000290>>. Acesso em: 01 mar. 2018.

SHEN, B. et al. Pyrolysis of scrap tyres with zeolite USY. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 2, p. 1065–1073, 21 set. 2006. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406002780?via%3Dihub>>.

Acesso em: 12 jul. 2018.

SHEN, L.; ZHANG, D.-K. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed☆. *Fuel*, v. 82, n. 4, p. 465–472, mar. 2003.

Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236102002946>>. Acesso em: 21 mai. 2018.

SHEN, L.; ZHANG, D. Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production. *Fuel*, v. 84, n. 7–8, p. 809–815, maio 2005. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236104003680>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

SHIE, J.-L. et al. Pyrolysis of oil sludge with additives of catalytic solid wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 71, n. 2, p. 695–707, 2004. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237003001694>>. Acesso em: 07 set. 2018.

_____. Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds.

Resources, Conservation and Recycling, v. 39, n. 1, p. 51–64, 2003. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344902001209>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

_____. Use of Inexpensive Additives in Pyrolysis of Oil Sludge. *Energy & Fuels*, v. 16, n. 1, p. 102–108, 1 jan. 2002. Disponível em: <<http://doi.org/10.1021/ef0100810>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

SIDDIQUI, M. N.; REDHWI, H. H. Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 4, p. 545–552, abr. 2009. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037838200900006X>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

SILAGHI, M.-C. et al. Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement. *Journal of Catalysis*, v. 339, p. 242–255, jul. 2016. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002195171630032X>>. Acesso em: 01 jun. 2018.

SILAGHI, M.-C.; CHIZALLET, C.; RAYBAUD, P. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 191, p. 82–96, jun. 2014. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181114001115>>. Acesso em: 06 ago. 2018.

SILVA, D. C. C. et al. Production of oil with potential energetic use by catalytic co-pyrolysis of oil sludge from offshore petroleum industry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.

124, p. 290–297, 1 mar. 2017. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.021>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1543–1552, 2008. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000600045&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 09 out. 2018.

SIVA, M. et al. Influence of oily wastes on the pyrolysis of scrap tire. *Energy Conversion and Management*, v. 75, p. 474–481, 2013. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890413003671>>. Acesso em: 13 dez. 2018.

SOCRATES, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts, 3rd Edition, 2001. Disponível em: <<http://www.wiley.com/en-us/Infrared+and+Raman+Characteristic+Group+Frequencies%3A+Tables+and+Charts%2C+3rd+Edition-p-9780470093078>>. Acesso em 02 fev. 2019.

SONG, W. et al. Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties of Nanocrystalline ZSM-5. *Langmuir*, v. 20, n. 19, p. 8301–8306, set. 2004. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/la049516c>>. Acesso em: 06 fev. 2018.

ŠPONER, J. E. et al. Effect of Metal Coordination on the Charge Distribution over the Cation Binding Sites of Zeolites. A Combined Experimental and Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 35, p. 8285–8290, set. 2001. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp010098j>>. Acesso em: 01 mar. 2018.

STROBL, G. *The Physics of Polymers*. Concepts for Understanding Their Structures and Behavior, 3. ed. Madri: Springer, 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-68411-4>>. Acesso em: 21 mai. 2018.

SYAMSIRO, M. et al. Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors. *Energy Procedia*, v. 47, p. 180–188, 2014.

Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610214002288>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

TAO, Y. et al. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 3, p. 896–910, mar. 2006. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr040204o>>. Acesso em: 07 set. 2018.

TAUFIQURRAHMI, N.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Nanocrystalline Zeolite Y: Synthesis and Characterization. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 17, p. 012030, 1 fev. 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1757-899X/17/i=1/a=012030?key=crossref.246226adeab1c677447929d9d5e3b7ee>>. Acesso em:

20 nov. 2018.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, 1 jan. 2015. Disponível em:

<<http://www.degruyter.com/view/j/pac.2015.87.issue-9-10/pac-2014-1117/pac-2014-1117.xml>>. Acesso em: 19 jan. 2018.

TOMPSETT, G. A. et al. Hysteresis and Scanning Behavior of Mesoporous Molecular Sieves. *Langmuir*, v. 21, n. 18, p. 8214–8225, ago. 2005. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la050068y>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. *Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association*, v. 4 Ed, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444530677X54707>>. Acesso em: 01 Jun. 2018.

TROMBETTA, E.; FLORES-SAHAGUN, T.; SATYANARAYANA, K. G. Evaluation of polypropylene/saw dust composites prepared with maleated polypropylene (mapp) produced by reactive extrusion. *Matéria*, v. 15, n. 2, p. 309–318, mar. 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&p?id=S1517-70762010000200032&nrm=iso>. Acesso em: 06 ago. 2018.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. *U. S Fiel Production of Crude Oil: Petroleum & Other Liquids*, Califórnia: EIA, 2018. 58 p. Relatório técnico. Disponível em: <<http://www.eia.gov/dnav/pet/hist/LeafHandler.ashx>>. Acesso em: 09 uut. 2018.

UÇAR, S.; ÖZKAN, A. R.; KARAGÖZ, S. Co-pyrolysis of waste polyolefins with waste motor oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 119, p. 233–241, 1 maio 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237016300559>>. Acesso em: 27 abr. 2018.

UDDIN, M. A. et al. Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil. *Polymer Degradation and Stability*, v. 56, n. 1, p. 37–44, abr. 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391096001917>>. Acesso em: 13 dez. 2018.

VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A. I.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 25, n. 1, p. 24–30, jan. 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993605001500>>. Acesso em: 06 fev. 2018.

VAN AELST, J. et al. Catalyst Design by NH 4 OH Treatment of USY Zeolite. *Advanced Functional Materials*, v. 25, n. 46, p. 7130–7144, dez. 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201502772>>. Acesso em: 01 mar. 2018.

VIEIRA, G. E. G. et al. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato*, v. 12, p. 01–06, 2011. Disponível em: <[http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.%2012,%20n.%2017%20\(2011\)/7.%20processo%20de%20pir%F3lise.pdf](http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v.%2012,%20n.%2017%20(2011)/7.%20processo%20de%20pir%F3lise.pdf)>. Acesso em: 15 fev. 2019.

WALENDZIEWSKI, J. Continuous flow cracking of waste plastics. *Fuel Processing Technology*, v. 86, n. 12–13, p. 1265–1278, ago. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382004002231>>. Acesso em: 21 mai. 2018.

WANG, Y. et al. Analysis of oil content in drying petroleum sludge of tank bottom. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 29, p. 18681–18684, 20 jul. 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917315616>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

WANG, Z. et al. Low temperature pyrolysis characteristics of oil sludge under various heating conditions. *Energy and Fuels*, v. 21, n. 2, p. 957–962, 2007. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef060628g>>. Acesso em: 28 fev. 2019.

WECKHUYSSEN, B. M.; YU, J. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical*

- Society Reviews*, v. 44, n. 20, p. 7022–7024, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS90100F>>. Acesso em: 10 jul. 2018.
- WEI, Y. et al. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 20, p. 7234–7261, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS00155B>>. Acesso em: 07 set. 2018.
- WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, v. 131, n. 1–2, p. 175–188, 1 jun. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273800006329>>. Acesso em: 20 nov. 2018.
- WIDIASTUTI, N. et al. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination*, v. 277, n. 1–3, p. 15–23, ago. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916411002487>>. Acesso em: 19 jan. 2018.
- WILLIAMS, P. T.; SLANEY, E. Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 51, n. 4, p. 754–769, out. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092134490700002X>>. Acesso em: 11 abr. 2018.
- WOO, K. J.; SUK, C. H. Surface crosslinking of high-density polyethylene beads in a modified plasma reactor. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, n. 13, p. 2921–2929, 11 jan. 2002. Disponível em: <<http://doi.org/10.1002/app.10295>>. Acesso em: 01 jun. 2018.
- WU, J. et al. TG/FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE, PVC and PS. *Waste Management*, v. 34, n. 3, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13005722?via%3Dihub>>. Acesso em 09 fev. 2019.
- XIN, H. et al. Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 312, p. 204–215, abr. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951714000426>>. Acesso em: 06 ago. 2018.
- XU, N. et al. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, n. 1–3, p. 914–917, 15 nov. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409010206>>. Acesso em: 12 abr. 2018.
- XUE, Y.; JOHNSTON, P.; BAI, X. Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics. *Energy Conversion and Management*, v. 142, p. 441–451, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.071>>. Acesso em: 09 out. 2018.
- YANG, X.; TAN, W.; BU, Y. Demulsification of Asphaltenes and Resins Stabilized Emulsions via the Freeze/Thaw Method. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 1, p. 481–486, 22 jan. 2009. Disponível em: <<http://doi.org/10.1021/ef800600v>>. Acesso em: 13 dez. 2018.
- YOU, S. J.; PARK, E. D. Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 186, p. 121–129, mar. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181113005994>>. Acesso em: 06 fev. 2018.
- ZHANG, X. et al. Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5. *Fuel*, v. 144, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114012228>>. Acesso em: 09 fev.

2019.

ZHANG, Y. et al. Molecular Investigation of Crude Oil Sludge from an Electric Dehydrator. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 7, p. 3116–3124, 21 jul. 2011. Disponível em: <<http://doi.org/10.1021/ef200512c>>. Acesso em: 01 mar. 2018.

ZHENG, C. et al. Optimization of biosurfactant-mediated oil extraction from oil sludge. *Bioresource Technology*, v. 110, p. 338–342, 1 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241200096X?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

ZHU, X. et al. Catalytic cracking of C4 alkenes to propene and ethene: Influences of zeolites pore structures and Si/Al₂ ratios. *Applied Catalysis A: General*, v. 288, n. 1–2, p. 134–142, jul. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X05002863>>. Acesso em: 21 mai. 2018.

ZONGJIN LI, ZHU DING, Y. Z. Development of sustainable cementitious materials. *International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*, p. 55–76, 2004. Disponível em: <<http://trid.trb.org/view/741558>>. Acesso em: 18 fev. 2019.

ZUBAIDY, E. A. H.; ABOUELNASR, D. M. Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, n. 5, p. 318–326, 1 set. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582010000364?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

APÊNDICE A

Tabela A1– ETAPA 01: Balanço de massas das pirólises realizadas com a borra de petróleo

TESTE PIROLÍTICO	SÓLIDO			LÍQUIDO			GÁS		
	%	% (Média)	σ	%	% (Média)	σ	%	% (Média)	σ
BS	33	33	0,4714	59	59	0,4714	8	8	1,633
	32			59			10		
	33			60			6		
BS-720	38	38	1,2472	47	47	0,4714	15	15	0,4714
	36			48			14		
	39			47			15		
BS-760	36	36	0,8165	54	54	0,4714	10	10	0,4714
	37			53			10		
	35			54			9		
BS-780	37	37	0,4714	60	58	1,633	5	5	0,4714
	37			58			6		
	36			56			5		

Fonte: O autor, 2019.

Tabela A2– ETAPA 01: Hidrocarbonetos leves e pesados das pirólises realizadas com a borra de petróleo

TESTE PIROLÍTICO	HC LEVES			HC PESADOS		
		% (Média)	σ		% (Média)	σ
Borra Oleosa	21	21	1,633	79	79	1,633
	19			81		
	23			77		
BS-Térmica	40	40	0,4714	60	60	0,4714
	41			59		
	40			60		
BS-720	63	62	0,4714	37	38	0,4714
	62			38		
	62			38		
BS-760	67	66	0,4714	33	34	0,4714
	66			34		
	66			34		
BS-780	80	82	2,0548	20	18	2,0548
	82			18		
	85			15		

Fonte: O autor, 2019.

Tabela A3 – ETAPA 01: Distribuição dos tipos de hidrocarbonetos das pirólises realizadas com a borra de petróleo

TESTE PIROLÍTICO	Aromático			Parafínico			Cíclico		
		% (Média)	σ		% (Média)	σ		% (Média)	σ
Borra Oleosa	40	40	0,8165	50	50	0,4714	10	10	1,2472
	39			49			12		
	41			50			9		
BS-Térmica	29	29	0,4714	58	58	1,2472	13	14	1,6997
	28			56			16		
	29			59			12		
BS-720	25	26	0,4714	53	55	2,0548	22	19	2,4495
	26			55			19		
	26			58			16		
BS-760	33	33	0,8165	60	58	1,633	7	9	2,1602
	34			58			8		
	32			56			12		
BS-780	30	28	1,633	65	66	1,2472	5	6	0,4714
	28			66			6		
	26			68			6		

Fonte: O autor, 2019.

Tabela A4 – ETAPA 02: Balanço de massas das co-pirólises realizadas com a borra de petróleo e poliolefinas

TESTE PIROLÍTICO	SÓLIDO			LÍQUIDO			GÁS		
		% (Média)	σ		% (Média)	σ		% (Média)	σ
HDPE	40	40	0,8165	37	37 (Cera)	0,47	23	23	0,4714
	41			36			22		
	39			37			23		
LDPE	42	42	0,4714	39	39 (Cera)	0,47	20	19	0,4714
	42			40			19		
	41			39			19		
PP	13	13	1,633	64	62	1,633	23	25	2,8284
	15			62			23		
	11			60			29		
BS	31	31	0,4714	63	61	2,0548	6	9	2,0548
	30			61			9		
	31			58			11		
BS-HDPE	39	39	0,8165	56	56	0,4714	5	5,3333	0,4714
	40			55			5		
	38			56			6		
BS-HDPE-720	43	43	0,4714	46	45	0,9428	11	12	0,8165
	44			44			12		
	43			44			13		
BS-HDPE-760	46	45,333	0,4714	44	44	0,4714	10	11	0,8165
	45			43			12		
	45			44			11		
BS-HDPE-780	49	48	0,4714	42	43	0,4714	9	9	0
	48			43			9		
	48			43			9		
BS-LDPE	35	37	1,2472	58	57	0,4714	7	6	0,8165
	37			57			6		
	38			57			5		
BS-LDPE-720	39	38	0,4714	42	43	0,8165	19	19	0,4714
	38			43			19		
	38			44			18		
BS-LDPE-760	40	41	0,9428	44	43	0,4714	16	16	0,8165
	42			43			15		
	40			43			17		
BS-LDPE-780	43	42	0,9428	45	44	0,8165	12	14	1,6997
	41			44			15		
	41			43			16		

BS-PP	29	30	0,4714	62	62	0,4714	9	8	0,8165
	30			62			8		
	30			63			7		
BS-PP-720	25	25	0,4714	63	63	0,4714	12	12	0,8165
	26			63			11		
	25			62			13		
BS-PP-760	27	28	0,9428	61	63	1,633	12	9	1,8856
	29			63			8		
	27			65			8		
BS-PP-780	26	26	0,4714	65	65	3,266	9	9	3,6818
	26			69			5		
	25			61			14		
BS-MIX	34	34	1,2472	56	56	1,633	10	10	2,8674
	33			54			13		
	36			58			6		
BS-MIX-720	38	37	0,4714	48	48	1,2472	14	15	1,4142
	37			46			17		
	37			49			14		
BS-MIX-760	36	37	0,9428	50	52	1,633	14	11	1,8856
	38			52			10		
	36			54			10		
BS-MIX-780	35	36	0,4714	55	57	1,633	10	7	2,0548
	36			57			7		
	36			59			5		

Fonte: O autor, 2019.

Tabela A5 – ETAPA 02: Hidrocarbonetos leves e pesados daspirólises realizadas com a borra de petróleo

TESTE PIROLÍTICO	HC Leves			HC Pesados		
		% (Média)	σ		% (Média)	σ
BS	37	37	0,4714	63	63	0,4714
	36			64		
	37			63		
BS-HDPE	53	53	0,4714	47	47	0,4714
	52			48		
	53			47		
BS-HDPE- 720	62	63	0,8165	38	37	0,8165
	63			37		
	64			36		
BS-HDPE-	58	59	0,8165	42	41	0,8165

760	59			41		
	60			40		
BS-HDPE-780	55	55	0,4714	45	45	0,4714
	54			46		
	55			45		
BS-LDPE	32	33	0,4714	68	67	0,4714
	33			67		
	33			67		
BS-LDPE-720	48	49	0,4714	52	51	0,4714
	49			51		
	49			51		
BS-LDPE-760	36	36	0,4714	64	64	0,4714
	35			65		
	36			64		
BS-LDPE-780	34	34	0,4714	66	66	0,4714
	35			65		
	34			66		
BS-PP	59	59	0,4714	41	41	0,4714
	58			42		
	59			41		
BS-PP-720	71	72	0,9428	29	28	0,9428
	73			27		
	71			29		
BS-PP-760	68	67	2,6247	32	33	2,6247
	69			31		
	63			37		
BS-PP-780	63	63	0,4714	37	37	0,4714
	64			36		
	63			37		
BS-MIX	62	62	0,4714	38	38	0,4714
	61			39		
	62			38		
BS-MIX-720	73	73	0,4714	27	27	0,4714
	72			28		
	73			27		
BS-MIX-760	62	62	0,8165	38	38	0,8165
	63			37		
	61			39		
BS-MIX-780	58	58	0,4714	42	42	0,4714
	57			43		
	58			42		

Fonte: O autor, 2019.

Tabela A6 – ETAPA 02: Distribuição dos tipos de hidrocarbonetos das co-pirólises realizadas com a borra de petróleo e poliolefinas

TESTE PIROLÍTICO	AROMÁTICO			PARAFÍNICOS			CÍCLICOS		
		% (Média)	σ		% (Média)	σ		% (Média)	σ
BS	37	37	0,4714	50	51	1,2472	13	11	1,6997
	38			53			9		
	37			51			12		
BS-HDPE	33	34	0,9428	59	60	1,2472	8	6	2,1602
	33			60			7		
	35			62			3		
BS-HDPE-720	16	16	0,4714	78	78	0,4714	6	6	0,8165
	15			78			7		
	16			79			5		
BS-HDPE-760	20	19,333	0,4714	71	73	1,2472	9	8	0,8165
	19			73			8		
	19			74			7		
BS-HDPE-780	25	25	0,4714	67	67	0,4714	8	8	0,8165
	25			68			7		
	24			67			9		
BS-LDPE	33	35	1,633	55	55	0,4714	12	10	1,6997
	35			56			9		
	37			55			8		
BS-LDPE-720	29	30	0,8165	62	61	0,4714	9	9	0,4714
	30			61			9		
	31			61			8		
BS-LDPE-760	30	30	0,4714	59	60	1,4142	11	10	1,8856
	30			59			11		
	31			62			7		
BS-LDPE-780	34	32	1,633	57	58	1,2472	9	10	0,4714
	32			58			10		
	30			60			10		
BS-PP	40	40	2,4495	48	49	2,4944	12	11	0,4714
	43			46			11		
	37			52			11		
BS-PP-720	36	36	0,4714	52	54	1,2472	12	11	0,9428
	36			54			10		
	35			55			10		
BS-PP-760	38	38	0,4714	51	53	1,6997	11	10	1,8856
	37			52			11		

	38			55			7		
BS-PP-780	38	38	0,4714	50	52	1,6997	12	9	2,0548
	39			54			7		
	38			53			9		
BS-MIX	36	38	1,633	50	52	2,357	14	10	3,8586
	38			50			12		
	40			55			5		
BS-MIX-720	32	31	0,4714	63	62	2,1602	5	7	2,357
	31			64			5		
	31			59			10		
BS-MIX-760	36	34	1,4142	55	57	2,1602	9	9	1,633
	33			56			11		
	33			60			7		
BS-MIX-780	32	33	0,9428	58	58	0,4714	10	8	1,2472
	34			58			8		
	34			59			7		

Fonte: O autor, 2019.

Tabela A7 – ETAPA 03: Balanço de massas das co-pirólises realizadas com a borra de petróleo e HDPE na presença de zeólitas modificadas.

TESTE PIROLÍTICO	SÓLIDO			LÍQUIDO			GÁS		
		% (Média)	σ		% (Média)	σ		% (Média)	σ
CBV-720	41	43	2,36	44	44	0,47	15	13	2,16
	41			45			14		
	46			44			10		
Mod-5	36	39	3,09	51	50	1,70	13	11	1,63
	37			52			11		
	43			48			9		
Mod-10	34	33	0,82	60	59	0,47	6	8	1,25
	32			59			9		
	33			59			8		
Mod-20	57	56	1,70	42	42	0,82	1	2	2,49
	58			43			-1		
	54			41			5		
Mod-Al	28	28	0,47	62	63	1,70	10	10	2,05
	27			61			12		
	28			65			7		

Fonte: O autor, 2019.

Tabela A8 – ETAPA 03: Hidrocarbonetos leves e pesados das co-pirólises realizadas com a borra de petróleo e HDPE e zeólitas modificadas

TESTE PIROLÍTICO	HC Leves			HC Pesados		
		% (Média)	σ		% (Média)	σ
CBV-720	63	62	0,94	37	38	0,94
	61			39		
	63			37		
Mod-5	68	66	2,05	32	34	2,05
	66			34		
	63			37		
Mod-10	72	72	0,47	28	28	0,47
	72			28		
	71			29		
Mod-20	56	54	1,63	44	46	1,63
	54			46		
	52			48		
Mod-Al	79	79	1,25	21	21	1,25
	77			23		
	80			20		

Fonte: O autor, 2019.

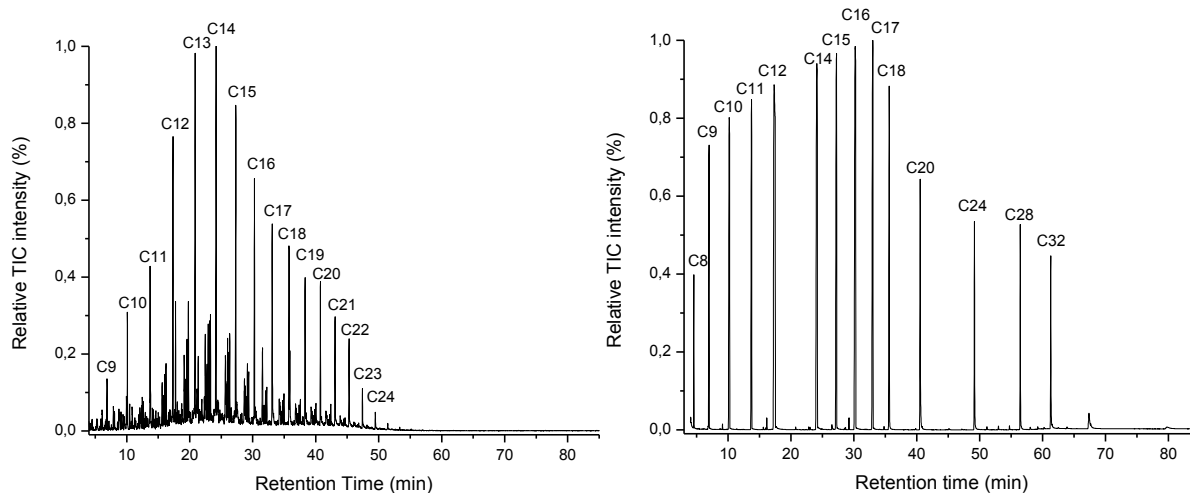
Tabela A9 – ETAPA 03: Distribuição dos tipos de hidrocarbonetos das co-pirólises realizadas com a borra de petróleo e HDPE na presença de zeólitas modificadas.

TESTE PIROLÍTICO	AROMÁTICOS			PARFÍNICOS			CÍCLICOS		
		% (Média)	σ		% (Média)	σ		% (Média)	σ
CBV-720	17	16	0,47	79	77	1,70	4	6	2,05
	16			75			9		
	16			78			6		
Mod-5	13	13	1,63	80	80	1,25	7	7	2,87
	15			82			3		
	11			79			10		
Mod-10	3	5	2,05	84	87	2,05	13	8	3,56
	5			89			6		
	8			87			5		
Mod-20	17	14	2,05	54	57	2,05	29	29	0,00
	12			59			29		
	14			57			29		
Mod-AI	3	3	0,47	90	91	0,47	7	7	0,47
	2			91			7		
	3			91			6		

Fonte: O autor, 2019.

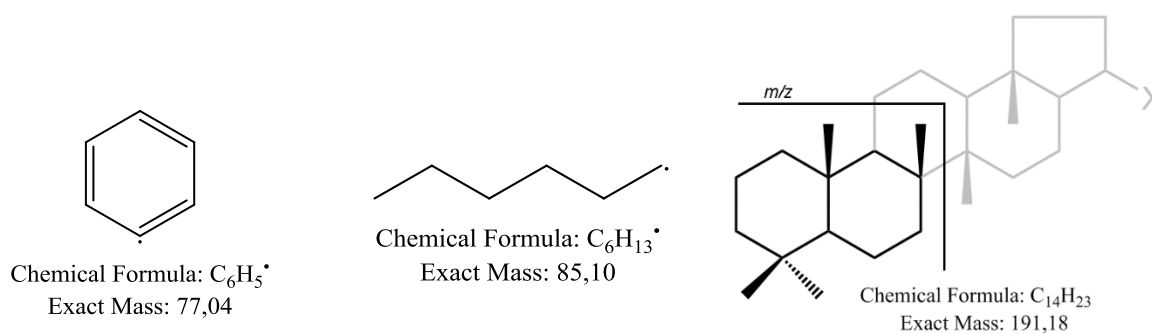
APÊNDICE B

Figura B1 – Cromatogramas do padrão de diesel – CENPES/PETROBRAS(a) e padrão de parafinas BPCS – Agilent Technologies(b).



Fonte: O autor, 2019.

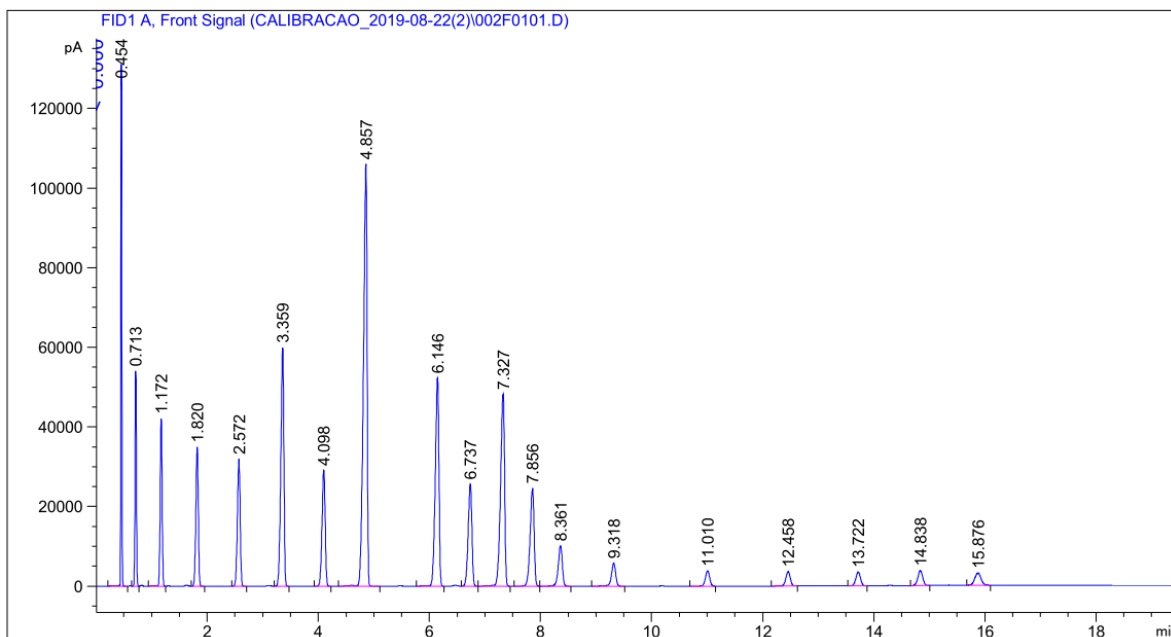
Figura B2 – Fragmentos m/z 77, 85 e 191 monitorados para determinar hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e cíclicos respectivamente.



Fonte: O autor, 2019.

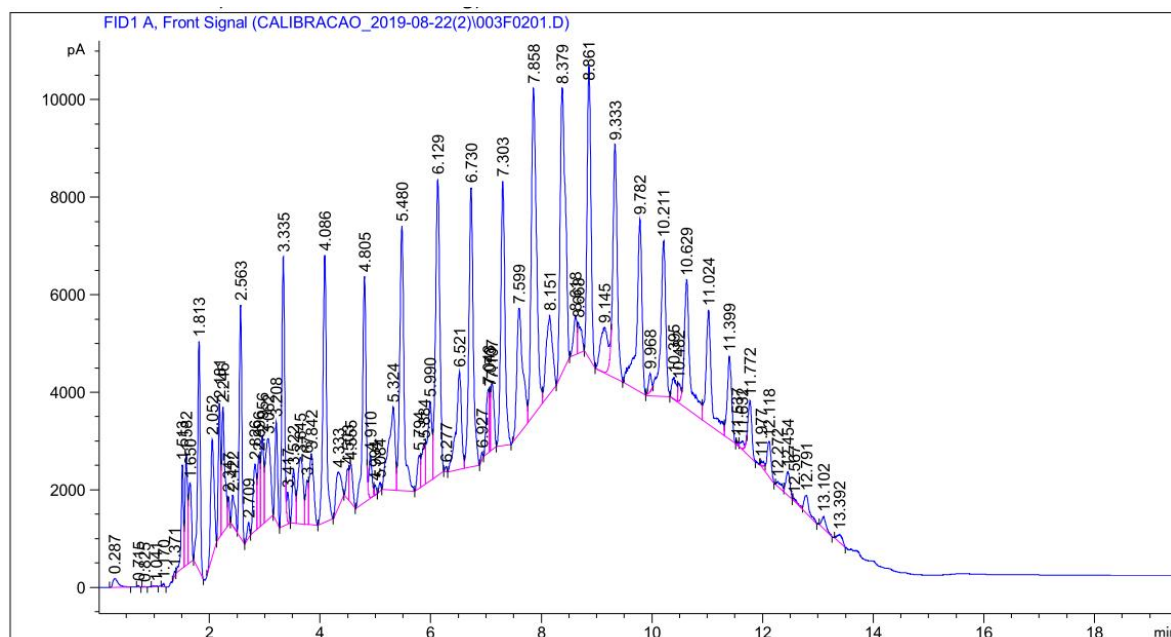
APÊNDICE C

Figura C1 – Cromatograma do padrão de parafinas BPCS (Agilent Technologies) utilizado na calibração da norma ASTM 2887 para a destilação simulada.



Fonte: O autor, 2019.

Figura C2 – Cromatograma óleo de referência (Agilent Technologies) utilizado na calibração da norma ASTM 2887 para a destilação simulada.



Fonte: O autor, 2019.

APÊNDICE D

Tabela D1 - Distribuição de poros, método BJH para a zeólita CBV-720

BJH Pore Distribution					
CBV-720					
Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm³/g)	Cumulative Pore Volume (cm³/g)	Incremental Pore Area (m²/g)	Incremental Pore Area (%)	Cumulative Pore Area (m²/g)
1871,48	0,008761	0,008761	0,187252	0,18%	0,18725
1299,388	0,008026	0,016787	0,247069	0,24%	0,43432
940,4335	0,005571	0,022358	0,236937	0,23%	0,67126
767,9993	0,003253	0,025611	0,169438	0,17%	0,8407
591,1176	0,005495	0,031106	0,371837	0,36%	1,21253
457,5525	0,005222	0,036327	0,456492	0,44%	1,66903
337,0768	0,015345	0,051673	1,820973	1,77%	3,49
246,176	0,026681	0,078354	4,33528	4,22%	7,82528
187,0111	0,024752	0,103105	5,294189	5,16%	13,1195
148,1386	0,015811	0,118916	4,269221	4,16%	17,3887
118,024	0,013708	0,132625	4,645917	4,53%	22,0346
90,26547	0,017678	0,150303	7,833784	7,63%	29,8684
67,13643	0,018551	0,168853	11,05259	10,77%	40,921
51,04639	0,013812	0,182665	10,8228	10,54%	51,7438
40,28815	0,010995	0,19366	10,91594	10,64%	62,6597
33,3193	0,009383	0,203043	11,2649	10,98%	73,9246
27,04709	0,019415	0,222458	28,7126	27,97%	102,637

Fonte: O autor, 2019.

Tabela D2 - Distribuição de poros, método BJH para a zeólita CBV-760

BJH Pore Distribution					
CBV-760					
Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm³/g)	Cumulative Pore Volume (cm³/g)	Incremental Pore Area (m²/g)	Incremental Pore Area (%)	Cumulative Pore Area (m²/g)
2214,25297	0,00870351	0,00870351	0,15722705	0,14%	0,15722705
1546,98361	0,00916538	0,01786889	0,23698703	0,22%	0,39421408
1069,84879	0,0108717	0,02874059	0,40647618	0,37%	0,80069026
896,780514	0,00291007	0,03165066	0,1298009	0,12%	0,93049116
724,779698	0,00693593	0,0385866	0,38278857	0,35%	1,31327973
537,635226	0,00741408	0,04600068	0,55160686	0,50%	1,86488658
386,945723	0,01618468	0,06218536	1,67306982	1,53%	3,5379564
302,728502	0,01930467	0,08149003	2,55075689	2,33%	6,08871329
238,615037	0,02235799	0,10384802	3,74796008	3,42%	9,83667337
186,406289	0,01940701	0,12325503	4,16445461	3,80%	14,001128

149,164837	0,01188398	0,13513902	3,18680541	2,91%	17,1879334
118,818528	0,0123308	0,14746982	4,15113808	3,78%	21,3390715
90,3046902	0,0189785	0,16644832	8,4064301	7,66%	29,7455016
67,012969	0,02066348	0,18711181	12,3340215	11,24%	42,079523
51,0547364	0,01511036	0,20222217	11,8385599	10,79%	53,9180829
40,23521	0,01206299	0,21428516	11,992469	10,93%	65,9105519
33,4566333	0,00968138	0,22396654	11,5748453	10,55%	77,4853972
27,1096635	0,02183049	0,24579703	32,2106413	29,36%	109,696038

Fonte: O autor, 2019.

Tabela D3 - Distribuição de poros, método BJH para a zeólita CBV-780

BJH Pore Distribution					
CBV-780					
Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)	Incremental Pore Area (%)	Cumulative Pore Area (m ² /g)
1271,36064	0,01092962	0,01092962	0,34387151	0,26%	0,34387151
962,424711	0,005329	0,01625862	0,22148229	0,17%	0,5653538
848,161762	0,00183221	0,01809083	0,08640845	0,07%	0,65176224
759,711613	0,00383664	0,02192747	0,20200519	0,15%	0,85376743
560,937186	0,00785921	0,02978668	0,56043439	0,42%	1,41420182
381,750046	0,01319752	0,0429842	1,38284429	1,04%	2,79704611
263,47004	0,02889255	0,07187675	4,38646419	3,31%	7,1835103
194,654475	0,02578848	0,09766523	5,29933523	3,99%	12,4828455
152,023802	0,01588678	0,11355202	4,18007794	3,15%	16,6629235
119,878495	0,01321203	0,12676404	4,40847217	3,32%	21,0713956
91,6844639	0,01611914	0,14288318	7,03243995	5,30%	28,1038356
67,6748892	0,0180375	0,16092068	10,6612654	8,03%	38,765101
50,9791962	0,01545979	0,17638046	12,1302698	9,14%	50,8953707
40,4802344	0,01208352	0,18846398	11,9401668	9,00%	62,8355375
33,5849955	0,01237397	0,20083796	14,7375037	11,11%	77,5730413
27,0534555	0,03728195	0,23811991	55,1233849	41,54%	132,696426

Fonte: O autor, 2019.

Tabela D4 - Distribuição de poros, método BJH para a zeólita Mod-5

BJH Pore Distribution					
Mod-5					
Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)	Incremental Pore Area (%)	Cumulative Pore Area (m ² /g)
2176,11399	0,01349835	0,01349835	0,24811845	0,08%	0,24811845
1392,18487	0,01703829	0,03053664	0,48954106	0,17%	0,73765952
871,312383	0,01225189	0,04278853	0,5624569	0,19%	1,30011642
460,121804	0,01537182	0,05816035	1,33632619	0,46%	2,63644261
301,943993	0,01585845	0,0740188	2,10084603	0,72%	4,73728864

231,101825	0,01781996	0,09183876	3,08434698	1,06%	7,82163562
182,075589	0,02708427	0,11892303	5,95011555	2,04%	13,7717512
146,539296	0,02038052	0,13930355	5,56315589	1,90%	19,3349071
127,044795	0,00844085	0,14774439	2,65759649	0,91%	21,9925035
112,031506	0,00922409	0,15696848	3,29339103	1,13%	25,2858946
92,0872506	0,01258686	0,16955534	5,46736088	1,87%	30,7532554
75,9228443	0,00875775	0,17831309	4,61402802	1,58%	35,3672835
64,2905178	0,00717052	0,18548361	4,46132484	1,53%	39,8286083
55,5034305	0,00701631	0,19249992	5,05648583	1,73%	44,8850941
48,5998657	0,00788849	0,20038841	6,49259984	2,22%	51,377694
43,0753588	0,00946812	0,20985653	8,79214586	3,01%	60,1698398
38,1829704	0,00765684	0,3206065	10,0626477	3,44%	180,152579
33,6226032	0,01351993	0,31294966	16,084336	5,50%	170,089931
30,4366869	0,0895732	0,29942973	93,8357555	32,11%	154,005595
28,1339304	0,00771729	0,32832379	10,9722229	3,75%	191,124802
25,6720037	0,01126138	0,33958517	17,5465497	6,00%	208,671352
23,1444843	0,01266769	0,35225286	21,8932285	7,49%	230,56458
20,4379184	0,01569417	0,36794703	30,7157916	10,51%	261,280372
18,8009967	0,00596144	0,37390847	12,6832416	4,34%	273,963613
17,8518071	0,00814079	0,38204926	18,240828	6,24%	292,204441

Fonte: O autor, 2019.

Tabela D5 - Distribuição de poros, método BJH para a zeólita Mod-10

BJH Pore Distribution					
Mod-10					
Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)	Incremental Pore Area (%)	Cumulative Pore Area (m ² /g)
2152,00959	0,01031337	0,01031337	0,19169749	0,06%	0,19169749
1332,94936	0,02682214	0,03713552	0,80489612	0,26%	0,99659361
905,177043	0,01069128	0,04782679	0,47245023	0,15%	1,46904384
528,345332	0,01415021	0,061977	1,07128499	0,35%	2,54032883
331,715587	0,01386581	0,07584281	1,67201132	0,54%	4,21234014
241,163351	0,02205967	0,09790248	3,65887629	1,19%	7,87121643
182,79821	0,03336123	0,13126371	7,30012168	2,37%	15,1713381
143,792886	0,02183704	0,15310074	6,07458011	1,97%	21,2459182
122,927118	0,00903506	0,16213581	2,93997303	0,96%	24,1858913
110,916264	0,00622545	0,16836126	2,24509937	0,73%	26,4309906
92,5794155	0,01374929	0,18211054	5,94053688	1,93%	32,3715275
76,2104664	0,00954977	0,19166031	5,01231393	1,63%	37,3838414
64,600987	0,00821376	0,19987407	5,08584313	1,65%	42,4696846
55,8013677	0,00804769	0,20792176	5,7688118	1,87%	48,2384964
48,9138008	0,00985579	0,21777755	8,0597225	2,62%	56,2982189
43,3326666	0,01464425	0,23242181	13,5179775	4,39%	69,8161964
38,6984194	0,09373794	0,32615975	96,8907191	31,49%	166,706915
33,798996	0,02522237	0,35138212	29,8498431	9,70%	196,556759
30,5680215	0,00888872	0,36027084	11,6314013	3,78%	208,18816
28,2943799	0,01110041	0,37137125	15,692739	5,10%	223,880899
25,6591178	0,01272482	0,38409607	19,8367216	6,45%	243,71762
23,1210907	0,01012261	0,39421868	17,5123481	5,69%	261,229969

20,5527242	0,01177526	0,40599394	22,9171719	7,45%	284,14714
18,8733756	0,00615483	0,41214877	13,0444802	4,24%	297,191621
17,8727335	0,00468913	0,4168379	10,4944837	3,41%	307,686104

Fonte: O autor, 2019.

Tabela D6 - Distribuição de poros, método BJH para a zeólita Mod-20

BJH Pore Distribution					
Mod-20					
Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)	Incremental Pore Area (%)	Cumulative Pore Area (m ² /g)
2024,93005	0,02121805	0,02121805	0,4191365	0,12%	0,4191365
1206,99277	0,02448242	0,04570047	0,81135264	0,22%	1,23048914
736,462192	0,01369068	0,05939115	0,74359184	0,21%	1,97408098
415,173685	0,01236049	0,07175164	1,19087369	0,33%	3,16495467
281,643772	0,01385828	0,08560991	1,96819908	0,55%	5,13315375
224,64334	0,01392325	0,09953316	2,47917416	0,69%	7,61232792
182,457504	0,02452566	0,12405883	5,37673959	1,49%	12,9890675
147,459915	0,13503775	0,39548655	139,243378	38,60%	236,758922
126,273678	0,0096323	0,15549628	3,0512462	0,85%	21,9551823
111,42059	0,00817983	0,16367611	2,93655971	0,81%	24,891742
92,0355812	0,01302468	0,17670079	5,66071463	1,57%	30,5524566
75,6859587	0,00950536	0,18620615	5,02357848	1,39%	35,5760351
64,1815057	0,00904622	0,19525237	5,63789858	1,56%	41,2139337
55,5870407	0,00986666	0,20511903	7,09997249	1,97%	48,3139062
48,8732887	0,01684746	0,22196648	13,7886817	3,82%	62,1025879
43,4669338	0,03848232	0,2604488	35,4129565	9,82%	97,5155444
38,7918639	0,02180515	0,14586398	5,91486857	1,64%	18,9039361
33,8657635	0,0450561	0,44054265	53,217284	14,75%	289,976206
30,3685296	0,01082102	0,45136368	14,2529446	3,95%	304,229151
28,1922981	0,00604538	0,45740906	8,57734896	2,38%	312,8065
25,7540106	0,0077461	0,46515516	12,0309049	3,34%	324,837405
23,1730843	0,00577606	0,47093122	9,97028844	2,76%	334,807693
20,4630796	0,00572876	0,47665997	11,1982349	3,10%	346,005928
18,8008066	0,00267387	0,47933385	5,68884379	1,58%	351,694772
17,8297532	0,0040264	0,48336025	9,03299379	2,50%	360,727765

Fonte: O autor, 2019.

Tabela D7 - Distribuição de poros, método BJH para a zeólita Mod-AI

BJH Pore Distribution					
Mod-AI					
Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)	Incremental Pore Area (%)	Cumulative Pore Area (m ² /g)
2086,21774	0,01218654	0,01218654	0,23365803	0,08%	0,23365803
1557,04865	0,01745672	0,02964326	0,44845656	0,15%	0,6821146
1046,18604	0,01526869	0,04491194	0,5837847	0,20%	1,2658993
510,665185	0,01774546	0,0626574	1,38998798	0,47%	2,65588728
302,087472	0,01195166	0,07460907	1,58254354	0,54%	4,23843082
222,168068	0,01440205	0,08901111	2,59300012	0,89%	6,83143095
178,852759	0,01896416	0,10797527	4,24129011	1,45%	11,0727211
146,731238	0,0201011	0,12807637	5,47970453	1,87%	16,5524256
125,683174	0,01018862	0,13826499	3,24263637	1,11%	19,7950619
111,267387	0,00727295	0,14553794	2,61458318	0,89%	22,4096451
92,425815	0,01207408	0,15761201	5,22541292	1,78%	27,6350581
75,8819479	0,00726806	0,16488007	3,83124337	1,31%	31,4663014
64,4409744	0,00554011	0,17042018	3,43887365	1,17%	34,9051751
55,5657582	0,00456151	0,17498169	3,28368731	1,12%	38,1888624
48,6468027	0,00391148	0,17889317	3,21623106	1,10%	41,4050934
43,1929446	0,01716131	0,30544901	29,7144827	10,15%	197,205214
38,1431894	0,06999181	0,25558833	73,3990121	25,06%	121,011917
33,6922797	0,02434477	0,32979378	47,7215029	16,30%	244,926717
30,4579673	0,00520953	0,26671271	6,84160556	2,34%	134,875726
28,0981312	0,00758059	0,2742933	10,7915916	3,69%	145,667318
25,6502478	0,0139944	0,2882877	21,8234137	7,45%	167,490732
23,1016059	0,00670334	0,18559652	6,20781141	2,12%	47,6129049
20,4057065	0,00591485	0,26150318	7,02220391	2,40%	128,034121
18,7612186	0,01144094	0,34123472	24,3927471	8,33%	269,319464
17,8428704	0,01049594	0,35173067	23,5297154	8,03%	292,84918

Fonte: O autor, 2019.

APÊNDICE E

Tabela E1 – Rendimento real da fração sólida, Hidrocarbonetos (HC) Leves e compostos parafínicos e aromáticos

	Fração Sólida	Fração Líquida	HC Leves	HC (%)	Composto Parafínicos	Composto Parafínicos (%)	Compostos Aromáticos	Compostos Aromáticos (%)
BS/BS + Poliolefinas	100		0,21	21	0,105	10,5	0,084	8,4
BS-Térmica	33	0,59	0,236	23,6	0,13688	13,688	0,06844	6,844
BS-720	38	0,47	0,2914	29,14	0,16027	16,027	0,075764	7,5764
BS-760	36	0,54	0,3564	35,64	0,206712	20,6712	0,117612	11,7612
BS-780	37	0,58	0,4756	47,56	0,313896	31,3896	0,133168	13,3168
BS-HDPE	39	0,56	0,2968	29,68	0,17808	17,808	0,097944	9,7944
BS-HDPE-720	43	0,44	0,2772	27,72	0,216216	21,6216	0,044352	4,4352
BS-HDPE-760	45	0,44	0,2596	25,96	0,189508	18,9508	0,049324	4,9324
BS-HDPE-780	48	0,43	0,2365	23,65	0,158455	15,8455	0,059125	5,9125
BS-LDPE	37	0,57	0,1881	18,81	0,103455	10,3455	0,065835	6,5835
BS-LDPE-720	38	0,43	0,2107	21,07	0,128527	12,8527	0,06321	6,321
BS-LDPE-760	40	0,43	0,1548	15,48	0,09288	9,288	0,049536	4,9536
BS-LDPE-780	41	0,44	0,1496	14,96	0,086768	8,6768	0,050864	5,0864
BS-PP	30	0,62	0,3658	36,58	0,179242	17,9242	0,14632	14,632
BS-PP-720	25	0,62	0,4402	44,02	0,237708	23,7708	0,158472	15,8472
BS-PP-760	27	0,63	0,4221	42,21	0,223713	22,3713	0,160398	16,0398
BS-PP-780	26	0,65	0,4095	40,95	0,217035	21,7035	0,15561	15,561
BS-MIX	34	0,56	0,3472	34,72	0,180544	18,0544	0,131936	13,1936
BS-MIX-720	37	0,48	0,3504	35,04	0,217248	21,7248	0,108624	10,8624
BS-MIX-760	36	0,52	0,3172	31,72	0,183976	18,3976	0,104676	10,4676
BS-MIX-780	36	0,57	0,3306	33,06	0,191748	19,1748	0,112404	11,2404
BS-MOD-5	39	0,5	0,33	33	0,264	26,4	0,0429	4,29
BS-MOD-10	33	0,59	0,4248	42,48	0,369576	36,9576	0,02124	2,124
BS-MOD-20	56	0,41	0,2214	22,14	0,126198	12,6198	0,030996	3,0996
BS-MOD-AL	28	0,63	0,4977	49,77	0,452907	45,2907	0,014931	1,4931

Fonte: O autor, 2019.