

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química

Ana Cristina da Silva Serra

Co-pirólise catalítica da borra oleosa de petróleo com poliolefinas utilizando uma argila pilarizada com cromo para a produção de óleo combustível

Ana Cristina da Silva Serra

Co-pirólise catalítica da borra oleosa de petróleo com poliolefinas utilizando uma argila pilarizada com cromo para a produção de óleo combustível

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: Mônica Regina da Costa Marques Calderari

Coorientadora: Jacyra Guimarães Faillace

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

S487	Serra, Ana Cristina da Silva.
	Co-pirólise catalítica da borra oleosa de petróleo com poliolefinas utilizando uma argila pilarizada com cromo para a produção de óleo combustível. – 2023. 226 f.
	Orientador (a): Mônica Regina da Costa Marques Calderari Coorientador (a): Jacyra Guimarães Faillace
	Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.
	1. Pirólise – Teses. 2. Plásticos – Teses. 3. Argila – Teses. I. Calderari, Mônica Regina da Costa Marques. II. Faillace, Jacyra Guimarães. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.
	CDU 66.092.1

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

Assinatura

04/12/2023

Data

Ana Cristina da Silva Serra

Co-pirólise catalítica da borra oleosa de petróleo com poliolefinas utilizando uma argila pilarizada com cromo para a produção de óleo combustível

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

Aprovada em 09 de outubro de 2023.

Banca Examir	nadora:
	Prof. ^a Dr ^a . Mônica R. C
	Instituto de Química - UERJ
	Prof. ^a Dr ^a . Jacyra Guimarães Faillace
	Instituto Federal do Rio de Janeiro
	Mars Auto de liberas
	Prof. Dr. Marcos Antônio da Silva Costa
	Instituto de Química - UERJ Ana raura furtados de foura
	Prof. ^a Dr ^a . Ana Maria Furtado de Sousa
	Instituto de Química- UERJ
	Prof. Dr.José Carlos Costa da Silva Pinto
	Universidade Federal do Rio de ,'
	Prof. Dr.Marcelo Maciel Pereira
	Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2023

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho às pessoas que me incentivaram a trilhar essa jornada de aprendizado e conhecimento e *in memoriam* à minha querida madrinha.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me conceder forças nos momentos necessários para me manter firme em meus propósitos.

À minha família por todo apoio, paciência e auxílio em todos os momentos e principalmente durante esse período, onde as horas de frente para o computador pareciam intermináveis. Em especial agradeço à minha mãe, que apesar de entender bem pouco o que eu faço, sempre achou o máximo o fato de eu ser cientista. Por todo o seu apoio em minhas escolhas e incentivo a estudar e me qualificar para atingir meus objetivos profissionais, além do suporte emocional, e também logístico, quando eu não podia ajudá-la tanto nas tarefas cotidianas.

À minha querida madrinha, que sempre foi uma segunda mãe, porém apesar de não estar mais neste plano estará sempre na minha memória e no meu coração.

À minha orientadora Mônica R. C. Marques Calderari que me acolheu e acreditou no meu potencial, as vezes até mais do que eu mesma... Por ser além de orientadora, amiga, psicóloga, mãezona, sempre dando aquele incentivo extra e buscando oferecer a melhor estrutura possível para seus alunos.

À minha co-orientadora Jacyra G. Faillace por sua amizade, gentileza, incentivo e por ter me guiado nesse mundo das argilas pilarizadas com toda paciência. Vocês apareceram na hora certa em minha vida me ajudando nesse desafio de iniciar o doutorado após mais de uma décadado términodo mestrado. Vocês são espetaculares!

Ao meu amigo Jônatas Milato que eu considero praticamente umcoorientador, por seus conselhos, amizade e também porter se mostrado sempre atencioso e disponível quando precisei tirar dúvidas sobre pirólise, cromatografia e catálise.

A todos os queridos amigos que fiz no LABTAM, englobando os técnicos de laboratório, alunos de mestrado, doutorado, iniciação científica e dos projetos. Pelas conversas, risadas, almoços no RU-UERJ, churrascos e por todo apoio e descontração durante o período em que estive no laboratório. Agradeço também à lsabelly que co-orientei na iniciação científica e me ajudou na síntese do catalisador.

Aos amigos da Petrobras e em especial ao André Pestilho, por seu incentivo, desde quando o doutorado era apenas uma ideia na minha cabeça. Por suas dicas

acadêmicas, de vida, musicais e por se mostrar sempre disponível nas horas em que eu previsava conversar. Admiro profundamente a sua competência e humildade.

Aos amigos dos tempos de graduação na UFRJ e em especial à Jaqueline Borges, que é uma das pessoas que mais admiro na vida, por toda a sua trajetória acadêmica, de vida e por toda a sua humildade. Sua amizade é um privilégio, pois sempre pude contar com uma palavra de carinho e incentivo nessas longas décadas de amizade, apesar da nossa distância geográfica.

À todos os outros queridos amigos que estão sempre torcendo por mim e compreenderam todas as minhas ausências devido ao doutorado.

Aos colegas do PPGQ que iniciaram a pós-graduaçãoou que cursaram disciplinas comigo, pela amizade, trocas de ideas, ajuda na resolução de listas de exercícios e as conversas descontraídas.

Aos professores do PPGQ pelos conhecimentos transmitidos nas aulas.

À coordenação do PPGQ-UERJ pelo empenho em oferecer uma boa estrutura para os alunos.

À toda a equipe de funcionários do IQ-UERJ pela cordialidade e rapidez na realização das inúmeras análises que precisei fazer.

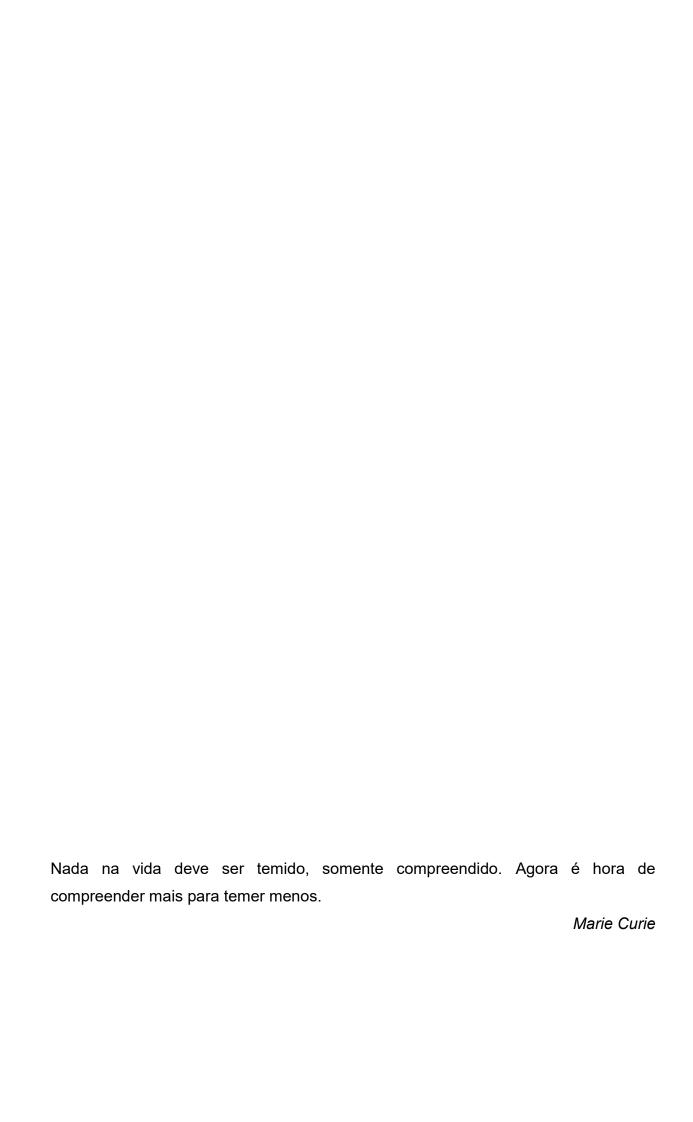
Aos técnicos do CETEM que sempre me receberam muito bem. No Laboratório de DRX agradeço à ReinerNewman e Josimar. No Laboratório de FRX agradeço à ArnaldoAlcover Neto e Kátia Veloso. Aos técnicos da UFRJ/EQ/NUCAT Marcos Anacleto pela realização da análise de TPD-NH₃ e ao Antônio 'Macarrão" de Almeida pela manutenção do forno de pirólise.Quando em determinado momento o forno de pirólise ameaçava "morrer", o macarrão com a sua elevada competência trazia ele "de volta à vida".

Ao Luiz Alberto da secretaria do PPGQ por ser sempre tão gentil e prestativo, nas dúvidas sobre prazos, documentos e todas as demandas administrativas da pós-graduação.

Aos membros da banca examinadora por terem gentimente aceitado avaliar e contribuir com este trabalho.

À CAPES pelo fornecimento da bolsa de estudos.

Muito obrigada a todos vocês por terem me auxiliado de alguma forma nessa longa jornada.



RESUMO

SERRA, Ana Cristina da Silva. Co-pirólise catalítica da borra oleosa de petróleo com poliolefinas utilizando uma argila pilarizada com cromo para a produção de óleo combustível. 2023. 226 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

As poliolefinas e resíduos da indústria do petróleo, como a borra oleosa, tem elevado conteúdo energético. Entretanto, quando descartados inadequadamente tornam-se fontes de poluição e contaminação do meio ambiente.O objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência de um catalisador de argila pilarizada com cromo, na pirólise da borra oleosa de petróleo e poliolefinas (PEAD, PEBD e PP) virgens e pósconsumo visando obter líquidos com potencial combustível na fração diesel. A argila pilarizada com cromo (ARGCr) foi sintetizada a partir de uma argila comercial brasileira e os resultados das pirólises comparados com uma argila comercial ácida reestruturada (K10). As pirólises catalíticas do PEAD e PEBD geraram menores proporções de líquido pirolítico em relação à do PP. Entretanto, apresentaram altos teores de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel contendo compostos predominantemente parafínicos. As propriedades ácidas e texturaisda K10 foram eficientes no craqueamento do PEAD seguido do PP e PEBD gerando maiores teores de hidrocarbonetos leves do que a ARGCr. As propriedades da ARGCr foram mais seletivas para a quebra do PEAD gerando uma distribuição de n-alcanos e pureza semelhantes às do óleo diesel. Com ambos os catalisadores, as co-pirólises catalíticas da borra de petróleoe10% de poliolefinas foram dominadas pela pirólise da borra seca gerando cerca de 40% dehidrocarbonetos leves na faixa do óleo diesel. Essas co-pirólises apresentaram menores proporções de hidrocarbonetos parafínicos se comparados às das pirólises catalíticas das polioefinas. Aumentando os teores de PEAD para até 50% nas co-pirólises com a borra de petróleo, os teores de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel aumentaram para cerca de 50%, sem mudanças significativas nos teores de parafínicos. Os resultados das co-pirólises sugeriram que os polímeros e a borra pirolisaram de forma independente.A reciclagem química da borra de petróleo e PEAD nas co-pirólises, especialmente com a ARGCr, mostraram que maior quantidade de resíduos pode ser tratada, gerando um líquido pirolítico com características similares às do óleo diesel.

Palavras-chave: borra oleosa; plásticos; argila pilarizada com cromo; pirólise; reciclagem química.

ABSTRACT

SERRA, Ana Cristina da Silva. *Catalytic co-pyrolysis of petroleum sludge with polyolefins using a chromium pillared clay for fuel oil production.* 2023. 226 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Polyolefins and wastes from petroleum industry such as oil sludge, have a high energy content. However, when improperly disposed of, it becomes sources of pollution and environmental contamination. The aim of this study was toevaluate the efficiency of a chromium pillared clay as catalyst in pyrolysis of oil sludge and virgin and post-consumer polyolefins (HDPE, LDPE and PP) in order to obtain liquids with combustible potential in diesel fraction. The chromium pillared clay (ARGCr) was synthesized from a Brazilian commercial clay and pyrolysis results were compared with a restructured acidic commercial clay (K10). The catalytic pyrolysis of HDPE and LDPE generated lower proportions of pyrolytic liquid compared to PP. However, they presented high levels of light hydrocarbons in diesel range (C9-C24) containing predominantly paraffinic compounds. The acidic and textural properties of K10 were efficient in cracking HDPE followed by PP and LDPE, generating higher levels of light hydrocarbons than ARGCr. The properties of ARGCr were more selective for cracking HDPE, generating a distribution of n-alkanes and purity similar to those of diesel oil. Catalytic co-pyrolysis of petroleum sludge and 10% polyolefins with both catalysts, was dominated by pyrolysis of oil sludge generating about 40% light hydrocarbons in diesel range. These co-pyrolyses presented lower proportions of paraffinic hydrocarbons if compared to the catalytic pyrolysis of polyoefins. Increasing HDPE contents up to 50% in co-pyrolysis with petroleum sludge, light hydrocarbon contents in diesel range increased to around 50%, without significant changes in paraffinic contents. The co-pyrolysis results suggested that polymers and oil sludge were pyrolyzed independently. Chemical recycling of oil sludge and HDPE in co-pyrolysis, especially with ARGCr, showed that higher amounts of wastes can be treated, generating a pyrolytic liquid similar to diesel oil.

Keywords: oil sludge; plastics; chromium pillared clay; pyrolysis; chemical recycling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Produção e consumo mundial de combustíveis líquidos até 2024 em milhões de barris por dia (b/d)	32
Figura 2 –	Exemplo de acidente ambiental causado pelo vazamento de petróleo durante o transporte no Brasil	33
Figura 3 –	Histórico da produção de petróleo no Brasil até abril de 2023 em milhões de barris por dia (b/d)	35
Figura 4 –	Geração e destinação cumulativa de resíduos plásticos (em milhões de toneladas)	41
Figura 5 –	Representação da estrutura de diferentes polietilenos e do polipropileno	44
Figura 6 –	Etapa inicial no craqueamento catalítico de um polímero	53
Figura 7 –	Reações envolvidas no craqueamento termo-catalítico de polímeros	54
Figura 8 –	Reações de ciclização e aromatização em catalisadores de craqueamento	55
Figura 9 –	Aplicação das argilas em diferentes áreas do conhecimento	59
Figura 10 –	Representação da estrutura cristalina de um argilomineral do grupo das esmectitas	63
Figura 11 –	Disposição de tamanhos de poros em argilominerais	68
Figura 12 –	Modificações sofridas por uma argila durante a ativação ácida	71
Figura 13 –	Representação dos processos envolvidos na formação de uma argila pilarizada	74

Figura 14 –	Estruturas possíveis para os oligômeros de cromo (III) em solução (em meio ligeiramente ácido a próximo do neutro)	82
Figura 15 –	Processos envolvidos na purificação da argila comercial	92
Figura 16 –	Unidade de pirólise (a) e esquema de montagem do reator na pirólise catalítica (b)	97
Figura 17 –	Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG) da borra seca	105
Figura 18 –	Espectro de infravermelho (FT-IR-ATR) da borra seca	107
Figura 19 –	Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG) da argila comercial (ARG-CO), da argila fracionada (ARGFe) e dos catalisadores de argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da K10.	108
Figura 20 –	Espectro de infravermelho (FT-IR) da argila fracionada contendo ferro (ARGFe) e dos catalisadores de argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da K10	110
Figura 21 –	Perfil de dessorção à temperatura programada de amônia da argila comercial (ARG-CO), da argila tratada ARGFe e dos catalisadores de argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da K10.	113
Figura 22 –	Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio da argila comercial (ARG-CO), da argila fracionada ARGFe e dos catalisadores de argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da K10.	115
Figura 23 –	Distância basal em um argilomineral TOT	117
Figura 24 –	Difratogramas do tipo normal e solvatado com etilenoglicol das argilas ARG-CO, ARGFe e dos catalisadores ARGCr e K10. Em detalhe o difratograma da reflexão basal d ₀₀₁	119
Figura 25 –	Balanço de massa das frações da pirólise da borra seca e das pirólises cataíticas da borra seca com a ARGCr.e a argila K10	123

Figura 26 –	Cromatogramas de corrente de íons totais (TIC) da: (a) Borra oleosa bruta, (b) Borra seca não pirolisada, (c) Borra seca pirolisada (BS) (d) BS-ARGCr, (d) BS-K10	126
Figura 27 –	Curvas de destilação simulada do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos da pirólise da borra seca (BS) e da pirólises catalíticas da borra seca com ARGCr e a K10	128
Figura 28 –	Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos leves (abaixo de C ₂₄), da borra seca não pirolisada e dos líquidos pirolíticos das pirólises da borra seca (BS) e da pirólises catalíticas da borra seca com ARGCr e a K10	129
Figura 29 –	Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG) das poliolefinas PEAD, PEBD e PP	131
Figura 30 –	Espectro na região do infravermelho (FT-IR/ATR) do polietileno de alta densidade (PEAD) e do polietileno de baixa densidade (PEBD)	132
Figura 31 –	Espectro na região do infravermelho (FT-IR/ATR) do polipropileno (PP)	133
Figura 32 –	Balanço de massa das frações obtidas nas pirólises das poliolefinas e pirólises catalíticas das poliolefinas com a ARGCr e a K10	134
Figura 33 –	Balanço de massa das frações obtidas nas pirólises catalíticas das poliolefinas e co-pirólises catalíticas da BS/poliolefinas com a ARGCr e a K10	137
Figura 34 –	Cromatogramas de corrente de íons totais (TIC) do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos das pirólises das poliolefinas	141
Figura 35 –	Cromatogramas de corrente de íons totais (TIC) do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos das pirólises catalíticas das poliolefinas com a ARGCr e das co-pirólises catalíticas da borra	

	seca/poliolefinas com a ARGCr	143
Figura 36 –	Cromatogramas de corrente de íons totais (TIC) do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos das pirólises das catalíticas das poliolefinas com a K10 e das co-pirólises catalíticas da borra seca/poliolefinas com a K10	144
Figura 37 –	Curvas de destilação simulada do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises das poliolefinas	146
Figura 38 –	Curvas de destilação simulada do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises catalíticas das poliolefinas e co-pirólises catalíticas da borra seca/poliolefinas com a ARGCr em (a) e com a K10 em (b)	147
Figura 39 –	Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos leves (abaixo de C_{24}), nos líquidos pirolíticos obtidos no craqueamento térmico das poliolefinas e no craqueamento catalítico com a ARGCr e K10	151
Figura 40 –	Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos leves (abaixo de C ₂₄), nos líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises e co-pirólises catalíticas da borra seca/poliolefinas com a ARGCr e K10	154
Figura 41 –	Balanço de massa das frações obtidas nas pirólises catalíticas e co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD com a ARGCr em a) e a K10 em b)	158
Figura 42 –	Cromatogramas de corrente de íons totais (TIC) do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos da pirólise catalítica da borra seca e das co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD com a ARGCr	163
Figura 43 –	Curvas de destilação simulada do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos obtidos das co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD com a ARGCr em (a) e com a K10 em (b)	166

Figura 44 –	l'eores relativos dos tipos de hidrocarbonetos leves ($< C_{24}$), nos líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises e co-pirólises com a	
	ARGCr	168
Figura 45 –	Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos leves (abaixo de C ₂₄), nos líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises e co-pirólises	
	com a K10	169
Figura 46 –	Teores relativos em %(v/v) de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e olefínicos dos líquidos pirolíticos da pirólises e co-	
	pirólises da borra seca e poliolefinas com a K10 e a ARGCr	170
Figura 47 –	Teores absolutos de hidrocarbonetos leves e parafínicos nos líquidos pirolíticos das pirólises e co-pirólises catalíticas da	
	borra seca com diferentes concentrações de PEAD	172
Figura 48 –	Etapas do craqueamento térmico nas co-pirólises	173

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 –	Classificação de Resíduos Sólidos no Brasil	38
Quadro 2 –	Identificação da argila comercial, argilas tratadas e pilarizadas	92
Quadro 3 –	Amostras e condições experimentais da pirólise da borra seca de petróleo com a ARGCr e a K10 nas ETAPA 1	99
Quadro 4 –	Amostras econdições experimentais da pirólise das poliolefinas com a ARGCr e a K10 na ETAPA 2	100
Quadro 5 –	Amostras e condições experimentais da co-pirólise da borra seca de petróleo e poliolefinas com a ARGCr e a K10 na ETAPA 2	100
Quadro 6 –	Amostras e condições experimentais da pirólise/co-pirólise da borra seca de petróleo com os catalisadores e o PEAD na ETAPA 3	100
Quadro 7 –	Parâmetros de otimização do instrumento de RMN ¹ H	103
Quadro 8 –	Deslocamentos químicos dos diferentes tipos de prótons em compostos aromáticos, parafínicos e olefínicos	104
Quadro 9 –	Regiões e absorções características no infravermelho de argilominerais	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Parâmetros obtidos na análise textural como área, volume e	
	tamanho de poros da argila comercial (ARG-CO), argila	
	fracionada (ARGFe), argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da	
	argila K10	116
Tabela 2 –	Valores de 2θ dos difratogramas e espaçamento basal (d ₀₀₁)	
	obtidos antes (normal) e após solvatação com etilenoglicol	
	(glicolado) da ARG-CO, ARGFe e dos catalisadores ARGCr e	
	K10	120
Tabela 3 –	Composição química em % da argila comercial (ARG-CO),	
	ARGFe e dos catalisadores ARGCr e K10	122
Tabela 4 –	Massa em gramas (g) dos produtos de pirólise gerados (teóricos	
	e experimentais) nas co-pirólises catalíticas da borra seca e das	
	poliolefinas com a ARGCr e a K10	140
Tabela 5 –	Quantidade em gramas (g) de líquido pirolítico e sólido gerados	
	nas co-pirólises da borra seca com 10 a 50% de PEAD	159
Tabela 6 –	Massa em gramas (g) de produtos de pirólise (teóricos e	
	experimentais) nas co-pirólises catalíticas da borra seca e das	
	poliolefinas com a ARGCr e a K10	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Δm Efeito sinérgico

ABIPLAST Associação Brasileira da Indústria do Plástico

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos

Especiais

ARG-CO Argila comercial Brasgel

ARGILA Fração de argila fracionada senta de areia e silte

ARGCr Argila pilarizada com cromo

ARGFe Argila fracionada contendo ferro natural e matéria orgânica

ASTM Associação americana para testagem de materiais (do inglês American

Society for TestingMaterials)

ATR Refletância Total Atenuada (do inglês Attenuated total reflection

BET Brunauer, Emmett and Teller

BJH Barrett, Joyner e Halenda

B/d Barril por dia

BS Borra seca

CO Monóxido de carbono

CO2 Dióxido de carbono

CGAR-EM Cromatografia em fase gasosa de alta resolução acoplada à

espectrometria de massas

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTC Capacidade de troca catiônica

DRX Difração de Raios X

d001 Distância entre planos basais sucessivos

EIA Agência de informações americana sobre energia (do inglês *U. S.*

Energy InformationAdministration)

FCC Craqueamento Catalítico Fluidizado (do inglês *FluidCatalyticCracking*)

FRX Fluorescência de Raios-X

FTIR Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês

Fourier-TransformInfraredSpectroscopy)

HCs Hidrocarbonetos

IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais

Renováveis

LABTAM Laboratório de Tecnologia Ambiental

NAFTA Acordo de Livre Comércio da América do Norte (do inglês North

American Free Trade Agreement)

NBR Norma Técnica Brasileira

NSO Compostos contendo Nitrogênio, enxofre e oxigênio

NOX Somatória de óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO2)

PEs Polietilenos

PE Polietileno

PEAD Polietileno de alta densidade

PEBD Polietileno de baixa densidade

PELBD Polietileno linear de baixa densidade

PEMD Polietileno de média densidade

PERBD Polietileno ramificado de baixa densidade

PET Poli(tereftalato de etileno)

PHCs Hidrocarbonetos do petróleo (do inglês *PetroleumHydrocarbons*)

PILC Argilas intercaladas pilarizadas (do inglês *Pilaredinterlayeredclays*)

PNRS Plano Nacional de Resíduos Sólidos

PP Polipropileno

PPGQ Programa de Pós Graduação em Química

PS Poliestireno

PSW Resíduo sólido plástico (do inglês *plasticsolidwaste*)

PVC Poli(cloreto de vinila)

PU Poliuretano insaturado

RMN ¹H Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RSI Resíduo Sólido Industrial

RSM Resíduo Sólido Municipal

GC-SIM- Cromatografia em fase Gasosa com Destilação Simulada (do inglês

DIS SimulateddistillationGasChromatography)

TG Termogravimetria

TMS Tetrametilsilano

TPD NH₃ Dessorção a temperatura programada de amônia (do inglês

TemperatureProgrammedDessorcion)

TO Camada contendo uma folha tetraédrica (T) condensada a uma folha

TOT octaédrica (O)

UCM Mistura complexa não resolvida cromatográficamente (do inglês

unnresolvedcomplexmixture)

UERJ Universidade do Estado do Rio de Janeiro

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	23
1	ESTADO DA ARTE	25
2	JUSTIFICATIVA	29
3	OBJETIVO	31
3.1	Objetivo Geral	31
3.2	Objetivos específicos	31
4	REVISÃO DA LITERATURA	32
4.1	Petróleo e resíduos	32
4.1.1	Borra oleosa de petróleo	33
4.1.2	Métodos para o tratamento da borra oleosa	35
4.1.3	Classificação dos resíduos sólidos no Brasil e tratamento da borra	37
	oleosa	31
4.1	Resíduos Plásticos	40
4.2.1.	Polímeros e plásticos	42
4.1.2.	Poliolefinas	43
4.3	Tratamento de resíduos plásticos	45
		47
4.3.1	<u>Pirólise</u>	71
4.3.1 4.3.2	<u>Craqueamento térmico</u>	
-		49
4.3.2	Craqueamento térmico	49 52
4.3.2 4.3.3	Craqueamento térmico Craqueamento catalítico	49 52 55
4.3.2 4.3.3 4.3.4	Craqueamento térmico Craqueamento catalítico Co-Pirólise	49 52 55 57
4.3.2 4.3.3 4.3.4 4.3.5	Craqueamento térmico Craqueamento catalítico Co-Pirólise Pirólise de Plásticos	49 52 55 57 59
4.3.2 4.3.3 4.3.4 4.3.5 4.4	Craqueamento térmico Craqueamento catalítico Co-Pirólise Pirólise de Plásticos Argilas	49 52 55 57 59 60
4.3.2 4.3.3 4.3.4 4.3.5 4.4 4.4.1	Craqueamento térmico Craqueamento catalítico Co-Pirólise Pirólise de Plásticos Argilas Definição de argila e argilomineral	49 52 55 57 59 60 61
4.3.2 4.3.3 4.3.4 4.3.5 4.4 4.4.1 4.4.2	Craqueamento térmico Craqueamento catalítico Co-Pirólise Pirólise de Plásticos Argilas Definição de argila e argilomineral Estrutura química dos argilominerais	49 52 55 57 59 60 61 61
4.3.2 4.3.3 4.3.4 4.3.5 4.4 4.4.1 4.4.2 4.4.3	Craqueamento térmico Craqueamento catalítico Co-Pirólise Pirólise de Plásticos Argilas Definição de argila e argilomineral Estrutura química dos argilominerais Classificação dos argilominerais	49 52 55 57 59 60 61 61 63
4.3.2 4.3.3 4.3.4 4.3.5 4.4 4.4.1 4.4.2 4.4.3 4.4.4	Craqueamento térmico Craqueamento catalítico Co-Pirólise Pirólise de Plásticos Argilas Definição de argila e argilomineral Estrutura química dos argilominerais Classificação dos argilominerais Propriedades dos argilominerais	49 52 55 57 59 60 61 61 63 69
4.3.2 4.3.3 4.3.4 4.3.5 4.4 4.4.1 4.4.2 4.4.3 4.4.4 4.4.5	Craqueamento térmico Craqueamento catalítico Co-Pirólise Pirólise de Plásticos Argilas Definição de argila e argilomineral Estrutura química dos argilominerais Classificação dos argilominerais Propriedades dos argilominerais Ativação ácida de argila	49 52 55 57 59 60 61 63 69 71

4.4.6.2.1	Acidez	76
4.4.6.2.2	Estrutura porosa	77
4.4.6.2.3	Estabilidade térmica	77
4.5	Preparação do agente pilarizante: polihidróxicromo	78
4.5.1	Características do cromo	78
4.5.2	Hidrólise do cromo	80
4.5.3	Argilas pilarizadas com cromo	83
4.6	Pirólise catalítica com argilas que sofreram tratamento com	
	ácido e argilas pilarizadas	86
5	MATERIAIS E MÉTODOS	88
5.1	Materiais	88
5.1.1	Borra oleosa de petróleo	89
5.2	Métodos	90
5.2.1	Fracionamento da argila comercial	90
5.2.1.1	Retirada de areia (defloculação)	90
5.2.1.2	Separação da fração argila (floculação)	90
5.2.2	Tratamento da fração argila (purificação)	91
5.2.2.1	Retirada de sais solúveis	91
5.2.3	Síntese das argilas pilarizadas	91
5.2.3.1	Síntese da argila pilarizada com cromo (ARGCr)	91
5.2.4	Pré tratamento do catalisador de argila K10	93
5.3	Técnicas de caracterização	93
5.3.1	Termogravimetria (TG)	93
5.3.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	
	(FTIR)	93
5.3.3	Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (ASAP)	94
5.3.4	Dessorção à Temperatura Programada de amônia (TPD-NH ₃)	95
5.3.5	Difração de Raios-X (DRX)	95
5.3.6	Fluorescência de Raios-X (FRX)	96
5.3.7	Ensaio de Pirólise	97
5.3.7.1	Sistema de Pirólise	97
5.3.7.2	Procedimento Experimental da Pirólise	98
5.3.8	Análises Cromatográficas	101

5.3.8.1	Cromatografia em fase Gasosa de Alta Resolução acoplada à	
	Espectrometria de massas (CGAR-EM)	101
5.3.8.2	Cromatografia em Fase Gasosa com Destilação Simulada (GC-	
	SIM-DIS)	102
5.3.9	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)	103
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
6.1	Caracterização dos materiais	105
6.1.1	Borra oleosa de petróleo	105
6.1.1.1	Termogravimetria (TG)	105
6.1.1.2	Espectrometria no infravermelho (FT-IR-ATR)	106
6.1.2	Caracterização da argila comercial (ARG-CO), fracionada	
	(ARGFe) e dos catalisadores ARGCr e K10	107
6.1.2.1	Termogravimetria (TG)	107
6.1.2.2	Espectrometria no Infravermelho (FT-IR)	109
6.1.2.3	Dessorção a temperatura programada de amônia – TPD-NH ₃	112
6.1.2.4	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio	115
6.1.2.5	Difração de Raios-X (DRX)	117
6.1.2.6	Fluorescência de Raios-X (FRX)	122
6.2	ETAPA 1: Pirólise da borra seca de petróleo com	
	catalisadores argilosos de ARGCr e K10	123
6.2.1	Análise do líquido pirolítico obtido nas pirólises	125
6.2.1.1	Perfil cromatográfico (CGAR-EM)	125
6.2.1.2	Destilação Simulada	127
6.2.1.3	CGAR-EM	129
6.3	ETAPA 2: Pirólise catalítica das poliolefinas e co-pirólise	
	catalítica da borra seca de petróleo e poliolefinas	130
6.3.1	Caracterização das poliolefinas	130
6.3.1.1	Termogravimetria (TG)	130
6.3.1.2	Espectrometria no infravermelho (FT-IR-ATR)	132
6.3.2	Efeito das poliolefinas, borra seca e catalisadores no líquido	
	pirolítico	134
6.3.3	Análise do líquido pirolítico obtido nas pirólises e co-pirólises	
	<u>catalíticas</u>	141

6.3.1.1	Perfil cromatográfico (CGAR-EM)	141
6.3.3.2	Destilação Simulada	145
6.3.3.3	GCAR-EM	150
6.4	ETAPA 3: Co-pirólise catalítica da borra seca de petróleo em	
	maiores concentrações de PEAD	156
6.4.1	Efeito do aumento de PEAD na geração de líquido pirolítico	157
6.4.2	Análise do líquido pirolítico obtido nas co-pirólises catalíticas	162
6.4.2.1	Perfil cromatográfico (CGAR-EM)	162
6.4.2.2	Destilação Simulada	165
6.4.2.3	GCAR-EM	167
6.4.2.4	RMN ¹ H	170
	CONCLUSÕES	174
7	TRABALHOS FUTUROS	175
	REFERÊNCIAS	176
	APÊNDICE A - Balanços de massas das pirólises e co-pirólises	
	catalíticas e teores relativos de hidrocarbonetos aromáticos,	
	parafínicos e cíclicos leves nas ETAPAS 1	198
	APÊNDICE B - Cromatogramas gasosos dos padrões de n-	
	parafinas e do óleo diesel e ións monitorados na CGAR-EM	207
	APÊNDICE C - Cromatogramas gasosos do padrão de n-parafinas	
	e do óleo de referência e dados das curvas de ponto de ebulição	
	da destilação simulada nas pirólises e co-pirólises	209
	APÊNDICE D - Distribuição dos tamanhos de poros das argilas e	
	catalisadores	217
	APÊNDICE E - Cálculos das quantidades dos produtos de pirólise	
	teóricos e experimentais	221
	APÊNDICE F - Teores absolutos de hidrocarbonetos leves e	
	parafínicos nas pirólises e co-pirólises	225

INTRODUÇÃO

O petróleo tem sido objeto de uma intensa busca pelo homem desde o fim do século XIX (Thomas, 2004), uma vez que é matéria-prima fundamental para o desenvolvimento social e econômico das nações. Paralelamente a isso, as atividades de exploração, produção, refino e distribuição de petróleo geram enormes quantidades de resíduos diariamente, com diferentes níveis de periculosidade, tornando-se dessa forma, um fator de impacto relevante para o meio ambiente (Cordes *et al.*, 2016; Brown *et al.*, 2017).

Dentre os resíduos mais abundantes gerados pelas atividades da indústria do petróleo destaca-se a borra oleosa (Hu; Li; Zeng, 2013). A borra oleosa é um resíduo gerado principalmente nos processos de refino e no fundo de tanques de armazenamento de petróleo e derivados que é rico em hidrocarbonetos (Hu; Li; Zeng, 2013; Gong et al., 2020; Wang et al., 2020).

A borra oleosa é um material de difícil tratamento, mas que pode ser convertido em produtos com maior valor agregado, através do craqueamento térmico do óleo presente em condições não oxidantes (Yang *et al.*, 2018; Gong *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020).

Atualmente as poliolefinas têm se tornado um problema ambiental devido à intensa utilização e disposição incorreta gerando uma enorme quantidade de resíduo pós-consumo resistente à degradação (Geyer, 2020). Os resíduos plásticos de polietileno que compõem artefatos que armazenam combustíveis e resíduos tóxicos na indústria do petróleo, são fontes de contaminação que requerem tratamento e destinação diferenciados (Joppert Jr; Araujo; Marques, 2015)

As argilas pilarizadas são catalisadores que tem sido utilizados na pirólise para o craqueamento catalítico de resíduos de petróleo e resíduos plásticos, pois suas estruturas podem apresentar tamanhos de poros maiores do que as zeólitas normalmente utilizadas para o craqueamento de petróleo. O maior tamanho de poro aliado à acidez moderada das argilas pilarizadas favorece maiores rendimentos de produtos líquidos com características de combustíveis (Faillace *et al.*, 2017; Jia *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2017; Borsella *et al.*, 2018; Olivera *et al.*, 2020).

Pesquisas realizadas nas bases de dados presentes na Plataforma da Capes e Google Scholar mostraram que a maior parte dos trabalhos envolvendo ou a

borra oleosa ou resíduos plásticos quando utilizam argilas pilarizadas, em sua maioria estão relacionados a argilas pilarizadas intercaladas com metais como ferro, alumínio ou ambos.

Este trabalho foi realizado em diferentes etapas. Inicialmente serão apresentados os resultados do fracionamento da argila comercial, caracterização e preparo do catalisador de argila pilarizada com cromo, assim como a caracterização da borra oleosa de petróleo e das poliolefinas. Em seguida serão apresentados os resultados das pirólises e co-pirólises térmicas e catalíticas utilizando a borra oleosa, as poliolefinas e a argila pilarizada com cromo (ARGCr) e a K10 como catalisadores.

1 ESTADO DA ARTE

Com o aumento da preocupação dos efeitos deletérios causado pelos resíduos plásticos e de petróleo à saúde humana e à natureza, tem-se buscado soluções baseadas na economia circular, onde os resíduos podem ser aproveitados produtos. Dessa forma, o descarte inadequado gerar novos consequentemente a poluição do meio ambiente seriam minimizados. Nesse sentido tem havido um grande desenvolvimento e aprimoramento das técnicas de reciclagem para tratar adequadamente esses resíduos aproveitando todo o seu conteúdo energético. Nesse sentido, a literatura tem mostrado que a pirólise é uma técnica versátil que tem permitido tratar tanto os resíduos plásticos quanto os de petróleo, como a borra oleosa, formando principalmente produtos condensáveis na faixa de combustíveis e também gases como hidrocarbonetos leves e hidrogênio. Pesquisas utilizando bases de dados da literatura como o Google scholar, Science direct e Web of Science foram realizadas até 2023. As palavras-chave utilizadas foram "clay", "pillared clays", "chromium pillared clay", "pyrolysis", "oil sludge", "heavy oil" and "plastic".

As argilas pilarizadas foram investigadas pela primeira vez como catalisadores na pirólise de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) em um artigo de Manos e colaboradores (2001). Nesse artigo o desempenho de uma zeólita Y foi comparado com os das argilas saponita, montmorilonita e seus derivados pilarizados com alumínio (ATOS, AZA) no craqueamento do PELBD em reator semibatelada a 400 °C Todas as argilas pilarizadas apresentaram seletividade para a produção de líquido pirolítico na faixa da gasolina superior a 70% se comparado aos 50% para a zeólita Y, que também formou mais coque.

Manos *et al.* (2002) avaliaram pirólise de PELBD, nas mesmas condições e com as mesmas argilas pilarizadas com alumínio descritas préviamente (Manos *et al.* 2001). Os resultados mostraram baixa formação de coque e cerca de 70% de produtos líquidos foram gerados utilizando as argilas pilarizadas originais e as regeneradas.

Gobin e Manos (2004) avaliaram a degradação do PELBD sobre as argilas saponita, montmorilonita e seus derivados pilarizados com alumínio (ATOS, AZA). em um reator semi-batelada. Esses resultados foram comparados com diferentes

tipos de zeólitas e catalisadores de craqueamento comerciais. As argilas pilarizadas apresentaram a maior conversão de líquido na faixa de combustíveis e baixa geração de produtos gasosos. Além disso, apresentaram alta capacidade de regeneração e praticamente o mesmo desempenho catalítico após a remoção do coque.

Stefanis et al. (2013) realizou a pirólise a 300 °C de polietileno de média densidade (PEMD), com argilas pilarizadas com alumínio e alumínio/ferro partindo dos argilominerais de montmorilonita, saponita, e bidelita. Os resultados foram comparados o de argilas reestruturadas com tratamento ácido (K10, HMO, HSA e HBe). As argilas pilarizadas com ferro e alumínio (FAMO, FASA) apresentaram seletividade para a produção de líquido contendo hidrocarbonetos alifáticos em torno de 60 %, devido a distribuição mais homogênea dos pilares. A HMO apresentou maior rendimento (60%) seguido da K10 (40%) por conta da menor disponibilidade dos seus sítios se comparados à HMO.

Li *et al.* (2017)estudaram a pirólise de uma mistura de poliolefinas (PEAD e PP) com argilas pilarizadas com alumínio, ferro, titânio e zircônio. Os resultados mostraram um alto rendimento de 79,3% de óleo pirolíticona fração diesel e alto teor deH₂ na fração gasosa utilizando a argila pilarizada com ferro.

Borsella *et al.* (2018) realizaram a pirólise do PEAD com um catalisador zeolítico (HZSM-5) e uma argila pilarizada com ferro e alumínio (FAMO) com temperatura entre 500 a 600 °C. A argila pilarizada apresentou acidez variando de fraca a moderada e o líquido pirolítico apresentou altas proporções de graxas contendo cerca de 40% de hidrocarbonetos na faixa do diesel (C₁₁-C₂₁).

Olivera *et al.* (2020) realizaram a pirólise de PEBD com carbono ativado, um catalisador de FCC e argila pilarizada com alumínio (Al-PILC), sob pressão de 300 torr à 430 °C. Os resultados mostraram que a AlPILC por ter uma maior proporção de sítios ácidos na faixa de moderado produziu maior proporção de líquido pirolítico (70%). Os hidrocarbonetos gerados foram predominantes na fração C₅-C₁₃ com uma distribuição complexa e baixas proporções de olefinas lineares

Dai *et al.* (2021) avaliaram a pirolise de PEBD e também de misturas de PEAD, PEBD e PP com as zeólitas HZSM5 e Y e uma argila pilarizada com alumínio. A pirólise à 550 $^{\circ}$ C do PEAB com a argila pilarizada apresentou maior proporção de produtos na faixa da nafta (C_5 a C_9) com 60% de alcanos e 20% de

olefinas. Esses resultados foram atribuídos à presença de mesoporos e à acidez de Brønsted dessa argila.

Argilas pilarizadas com cobalto e níquel foram utilizadas na pirólise a 540 $^{\circ}$ C de pellets de resíduo de filme plástico (LI *et al.*, 2022). A argila pilarizada com Níquel apresentou um rendimento de líquido de 76% e alta seletividade para hidrocarbonetos entre C₆ a C₁₃ (38,5%) com maioresteores de cicloparafinas.

As pirólises catalíticas de plásticos (PEAD, PEBD, PELBD, PEMD, PP) ou misturas de plásticos, se concentraram especificamente em argilas pilarizadas com metais como alumínio ou metais de transição como ferro, ou ambos, além de titânio, zircônio, cobalto e níquel.

Argilas pilarizadas com cromo também foram utilizadas no hidrocraqueamento de carvão, apresentando altas percentagens de conversão em produtos líquidos (Bodman *et al.*, 2002; Gyftopoulou *et al.*, 2005).

Bodman *et al.* (2003) prepararamargilaspilarizadas com cromo a partir de soluções de Cr(NO₃)₃ e Na₂CO₃, calcinadas a 500 °Cematmosfera de nitrogênio e com d001= 24,2 Å. para o hidrocraqueamento de resíduospesados de destilação do petróleo. Os resultados apresentados confirmaram a alta eficiência e estabilidade do catalisador a 450 °C, no craqueamento dos hidrocarbonetos para formação de compostos com menores massas moleculares, principalmente em tempos de reação mais longos.

Jia *et. al.* (2017) avaliaram bentonitas pilarizadas com diferentes proporções de Fe/Al na pirólise da borra oleosa com a 450 °C por 3h. A bentonita pilarizada com razão molar Fe/Al= 0,5 aumentou a proporção de líquido pirolítico em 52,46% em relação aos 29,23% de líquido na pirólise sem o catalisador. Esse resultado é consequência da presença de sítios ácidos fortes provavelmente de Lewis e estrutura com mesoporos favoráveis ao craqueamento das moléculas de óleo formando principalmente hidrocarbonetos alifáticos na faixa de C₁₃-C₁₉.

Silva et al. (2021) avaliaram a pirólise à 500 °C de resíduo atmosférico de petróleo utilizando uma argila pilarizada com aluminio e lantânio (LaAl₁₃-PILC). Os resultados mostraram que a combinação entre a acessibilidade dos poros e o aumento da acidez de Brosnted causado pela pilarização permitiram o craqueamento do resíduo de petróleo, com a geração de hidrocarbonetos na faixa de gás natural (C_2 - C_4), gasolina (C_5 - C_{10}) e diesel (C_{11} - C_{20}).

Nas co-pirólises, os estudos foram realizados principalmente utilizando argilas pilarizadas com ferro, alumínio ou ambos em diferentes proporções. Os resultados buscavam um maior rendimento de líquidos na faixa de combustíveis. Algumas publicações relataram a existência de um efeito sinérgico positivo entre o resíduo de petróleo e o plástico gerando um aumento na proporção de líquido pirolítico.

Silva et al., (2017) estudaram o efeito da temperatura e da utilização de um catalisador de argila que sofreu um tratamento com ácido (argila K10), na copirólises de PEAD e PEBD com borra oleosa de petróleo a 450 e 500 °C. A quantidade de resíduo nas co-pirólises foi significativamente diminuída com o aumento da temperatura para 500 °C. O óleo pirolítico da co-pirólise catalítica da borra oleosa com as poliolefinas apresentou alto teor de hidrocarbonetos leves parafínicos na fração diesel, com baixo conteúdo de olefinas e aromáticos.

Faillace *et al.* (2017) utilizaram argilas pilarizadas com ferro e alumínio, como catalisadores naco-pirólise de gásóleo pesado e PEAD.Na co-pirólise de gásóleo pesado/PEAD a 450 °C utilizando o catalisador Fe-PILC-Fe-300 foi observado um efeito sinérgico entre o PEAD e o gasóleo favorecendo a geração de líquido pirolítico. Além disso, foi produzida a maior quantidade de hidrocarbonetos leves lineares na faixa do diesel (n-C₁₀ a n-C₂₃). Desta forma, o catalisadorFe-PILC-Fe-300 foi o mais seletivo para a produção de fração diesel em menor temperatura.

Muhammad e Manos (2022) estudaram a co-pirólise de PP e um óleo pesado utilizando uma zéolita Y, uma argila comercial ácida reestruturada (K30) e uma argila pilarizada com alumínio (APC). Uma pré-degradação do PP e do óleo pesado antes da pirólise catalítica intensificaram o contato entre os dois constituintes e posteriormente com os catalisadores. A APC apresentou elevada produção de líquido pirolítico (70%) e baixa geração de coque devido a sua média acidez e área específica similar a da zeólita. Todos os catalisadores apresentaram teores similares da fração média (C_5 a C_{14}), enquanto a APC também apresentou maiores proporções de hidrocarbonetos mais pesados (C_{14} - C_{20}).

Não foram encontradas publicações sobre a pirólise catalítica de plásticos ou de resíduos de petróleo, como a borra oleosa, utilizando argilas pilarizadas com cromo como catalisadores. Tampouco foram encontrados trabalhos relacionados à co-pirólise catalítica de borra de petróleo ou outros resíduos de óleos pesados com plásticos utilizando argilas pilarizadas com cromo como catalisadores.

2 JUSTIFICATIVA

Os resíduos de petróleo apresentam potencial energético elevado além de possuírem um relevante fator de impacto para o meio ambiente. Dessa forma, não podem ser tratados como simples resíduos. A borra oleosa é um resíduo da indústria do petróleo, compostos por estruturas complexas de hidrocarbonetos pesados. Esses resíduos podem ser convertidos em compostos de menores massas moleculares e maior valor agregado através do craqueamento térmico e catalítico.

Em relação aos resíduos plásticos, as poliolefinas tem se tornado um problema ambiental devido à intensa utilização gerando uma enorme quantidade de resíduo pós-consumo resistente à degradação. A disposição incorreta em locais inadequados aumenta o impacto ambiental desses resíduos. Em especial, os resíduos plásticos de polietileno que compõem os artefatos que armazenam combustíveis e resíduos tóxicos na indústria do petróleo, são fontes de contaminação altamente impactantes e requerem tratamento e destinação diferenciados. A reciclagem dos resíduos plásticos para a recuperação de insumos torna-se uma alternativa para a destinação correta desses resíduos. Nesse sentido, a pirólise permite converter um resíduo em produtos de maior potencial de utilização, como um combustível líquido ou como fonte de matéria-prima para a indústria química e/ou petroquímica (recuperação dos seus constituintes).

Na pirólise será utilizado um catalisador de argila pilarizada com cromo visando obter líquidos com potencial combustível na fração diesel. O cromo é um metal muito utilizado em aplicações como catalisador, devido aos seus diferentes estados de oxidação. A elevada carga e o raio pequeno favorecem a hidrólise do cromo (III) formando oligômeros, que após a calcinação geram argilas pilarizadas com maiores espaçamentos. A preparação da argila pilarizada com cromopermitirá avaliar os efeitos da acidez e estabilidade térmica do catalisador na produção de liquido pirolítico.

A composição do material poliolefínico utilizado na pirólise também pode influenciar no resultado do processo, assim como as interações entre o resíduo polimérico e o tipo resíduo de petróleo. Utilizando poliolefinas pirolisadas com a borra oleosa, será possível investigar a influência desses substratos no perfil químico do líquido pirolítico. Estudo prévio efetuado na co-pirólise de resíduos de

gasóleo pesado e polietileno de alta densidade (PEAD) utilizando argilas pilarizadas com ferro, mostrou alta eficiência e seletividade na obtenção de fração diesel em menor temperatura. Esses resultados indicaram um grande potencial do uso de argilas pilarizadas na co-pirólise de resíduos plásticos e de petróleo sugerindo o desenvolvimento de argilas com outros metais de transição, como o cromo. Além de apresentarem poros maiores que o das zeólitas, que são mais apropriados para a quebra de moléculas mais complexas, sítios com acidez de Lewis e de Brønsted, boa resistência térmicae serem ambientalmente amigáveis, as argilas pilarizadas também tem custo mais baixo do que os catalisadores zeolíticos.

Como caráter inovador desse trabalho enfatiza-se a co-pirólise de poliolefinas com o resíduo de petróleo denominado borra oleosa, testando a eficiência catalítica de uma argila pilarizada com cromo, ainda não estudada na pirólise desses tipos de resíduos.

3 **OBJETIVO**

3.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência de uma argila pilarizada com cromo como catalisador na co-pirólise de poliolefinas com uma borra oleosa de petróleo visando à obtenção de óleo combustível com perfil de série homóloga similar ao diesel Petrobras.

3.2 Objetivos específicos

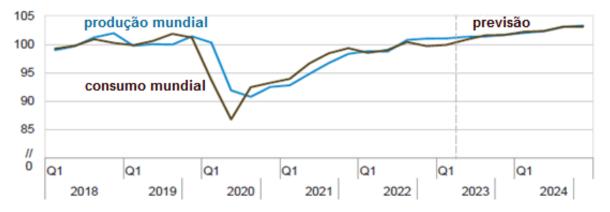
- Desenvolver, preparar e caracterizar um catalisador de argila pilarizada com cromo a partir de uma argila comercial brasileira;
- Avaliar a eficiência catalítica da argila pilarizada com cromo (ARGCr) na concentração de 10%, na pirólise daborra de petróleo ou poliolefinas e copirólise da borra de petróleo/poliolefinas na produção de líquido pirolítico, em reator de leito fixo à 450°C por 15 minutos;
- Comparar o desempenho da argila pilarizada com cromo na pirólise de borra de petróleo ou poliolefinas e co-pirólise da borra de petróleo/poliolefinas, com o de uma argila ácida comercial reestruturada e não pilarizada, no caso a K10, nas mesmas condições experimentais previamente relatadas;
- Avaliar o perfil cromatográfico dos líquidos pirolíticos por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CGAR-EM) e também comparar com as curvas de destilação simulada dos líquidos pirolíticos para determinar os hidrocarbonetos leves na faixa do óleo diesel (C₉-C₂₄);
- Estudar a influência da quantidade de polímeros na co-pirólise da borra de petróleo na geração de hidrocarbonetos leves lineares.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Petróleo e resíduos

O petróleo é um combustível fóssil que apresenta muitas utilidades e aplicações. Ele se caracteriza por ser matéria-prima e/ou constituinte de diversos produtos como plásticos, calçados e cosméticos. Além disso, ele também apresenta um grande potencial energético, uma vez que grande parte da produção de energia global ainda é baseada nesse combustível. Dessa forma, o petróleo é um recurso energético que é responsável por boa parte das divisas que integram a economia do Brasil e do mundo (Martins et al., 2015). Com a descoberta e a produção do pré-sal a partir de 2008, o Brasil passou da posição de produtor autossuficiente para o de produtor exportador (Martins et al., 2015). Segundo o relatório de junho de 2023 da Agência de informações americana sobre energia (EIA - do inglês *U. S. Energy InformationAdministration*), após uma queda acentuada em 2020 por conta dos efeitos gerados pela pandemia de COVID-19, durante a maior parte de 2021 mais combustíveis líquidos foram consumidos globalmente do que produzidos,com média em torno de 101 milhões de barris por dia (b/d). como mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Produção e consumo mundial de combustíveis líquidos até 2024 em milhões de barris por dia (b/d).



Fonte:EIA, 2023.

A indústria petrolífera produz uma enorme variedade de resíduos com diferentes níveis de toxidade em decorrência das atividades de exploração,

produção, refino, armazenamento e distribuição. Osresíduos mais comuns na indústria petrolífera, que são gerados em grandes quantidades englobam: a lama produzida em diferentes etapas do processo de extração, o sedimento do fundo dos tanques de armazenamento do petróleo e seus derivados, borras oleosas, contendo sólidos emulsionados em óleo, além de outros resíduos (Xu et al., 2014; Jafarinejad, 2017). O material oleoso é o mais abundante e por aglomerar areia é classificado como material sólido oleoso sendo tradicionalmente denominado "borra oleosa" (Coriolano et al., 2014). A busca por novas fontes de petróleo é intensa, uma vez que eleé o responsável pela movimentação econômica dos países (Coriolano et al., 2014). Entretanto, a utilização do petróleo e a geração de resíduos resultantes de sua exploração, produção, refino e distribuição possuem um alto potencial de impactos ambientais. Esses resíduos, quando dispostos inadequadamentepodem causar a morte de animais e plantas, além de comprometer a qualidade do solo, do ar e da água (Martins et al., 2015; Cordes et al., 2016; Brown et al., 2017). A Figura 2 apresenta um exemplo de acidente ambiental causado em decorrência do vazamento de petróleo durante o transporte.

Figura 2 – Exemplo de acidente ambiental causadopelo vazamento de petróleo durante o transporte no Brasil.



Fonte: Adaptado de G1.globo.com, 2021. Disponível em: https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/10/09/quem-pode-ser-responsabilizado-pelo-vazamento-de-petroleo-nas-praias-do-nordeste.ghtml. Acesso em: 05 jun 2021.

4.1.1Borra oleosa de petróleo

A borra oleosa de petróleo é o resíduo mais abundante gerado pelas atividades relacionadas à indústria do petróleo (Dias *et al.*, 2015). Essas atividades incluem a exploração, produção, refino, armazenamento, transporte e distribuição

(Hu, Guangji; Li; Zeng, 2013). Entre os processos responsáveis pela geração das borras oleosas podem ser citados: durantea perfuraçãocom a produção de lamas, nos tanques de sedimentação para a separação de água e óleo e nalimpeza dos equipamentos utilizados na separação, conversão e tratamento do petróleo. A borra oleosa também é obtida em tanquesde armazenamento de petróleo cru e derivados, em vazamentos acidentaise durante o processo de refino (Kriipsalu; Marques; Maastik, 2008; Hu; Li; Zeng, 2013; Dias et al., 2015; Hui et al., 2020; Zeng et al., 2020).

A borra oleosa é formada por uma emulsão complexa contendo hidrocarbonetos do petróleo (PHCs - do inglês petroleumhydrocarbons), água, metais, além de partículas sólidas. Ela pode conter entre 5 a 86,2% em massa de hidrocarbonetos do petróleo, enquanto o conteúdo de água varia entre 30 a 85% e o de sólidos entre 5 a 46% (Hu; Li; Zeng, 2013). Os hidrocarbonetos do petróleo (PCHs) e os outros componentes orgânicos presentes geralmente são formados por quatro frações de compostos: alifáticos, aromáticos, compostos contento nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO) easfaltenos. Normalmente a fração alifática é composta por 40 a 50% de alcanos e os aromáticos entre 28 a-31% totalizando cerca de 75% da borra oleosa. Os asfaltenos correspondem a cerca de 8 a 10% e a de resinas que é formada em parte pela fração NSO entre 7 a 22% (Hu; Li; Zeng, 2013). A borra oleosa também é composta por uma série de metais como Na, K, Ca, Li, Ba, Cu, Zn Cr, Ni, P e V, alguns dos quais possuem grande toxidade ao meio ambiente. Outros compostos aromáticos presentes que tem um elevado potencial tóxico e carcinogênico são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), além de benzeno e fenóis (Gong et al. 2020; Wang et al. 2020).

A composição química da borra oleosa e suas propriedades são bastante variáveis e dependem de uma série de fatores, como as condições de amostragem, a fonte do petróleo bruto, o processamento realizado e os equipamentos e reagentes utilizados no processo de refino (Hu, Li; Zeng, 2013; Wang *et al.*, 2020; Hui *et al.*, 2020). As borrascoletadasnosfundos de tanque de armazenamento são ricas em hidrocarbonetos parafínicos e tem alto poder calorífico (Wang *et al.*, 2020).

O aumento contínuo da produção e refino de petróleo tem ocasionado um crescimentona quantidade de borra oleosa gerada. Cerca de 60 milhões de toneladas de borra oleosa de petróleo são geradas a cada ano pela indústria do petróleo (Wang et al., 2020). A produção anual de borra oleosa de petróleo na China

é de cerca de 6 milhões de toneladas (Chu *et al.*, 2023). Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP) até abril de 2023a produção de petróleo o Brasil foi de aproximadamente 3,141 milhões de barris por dia, como mostrado na Figura 3. Estima-se que a cada 500 toneladas de petróleo cru processado é produzida cerca de 1 tonelada de borra oleosa (Oudenhoven, 1995). De acordo com essa estimativa, o volume de borra oleosa gerado até abril de 2023 sobre a carga refinada de petróleo foi em torno de 4.382 toneladas por dia.

Figura 3 – Histórico da produção de petróleo no Brasil até abril de 2023em milhões de barris por dia (b/d).

Fonte: ANP, 2023.

4.1.2 Métodos para o tratamento da borra oleosa

Uma vez que a geração de borra oleosa é bastante expressiva a níveis mundiais, a busca por métodos de tratamento e aproveitamento tem crescido consideravelmente (Gong et al., 2020; Hui et al., 2020). Devido à sua toxicidade e efeito ambiental adverso, a borra oleosa precisa de um tratamento eficaz. Várias tecnologias estão sendo desenvolvidas para a recuperação de óleos e eliminação de lamas e algumas delas têm sido aplicadas em escala industrial (Hu, Li; Zeng, 2013;Tyagi Lo,2013). Atualmente os métodos amplamente utilizados para o tratamento da borra oleosa incluematerros, solidificação, extração por solvente, biorremediação, micro-ondas, congelamento/descongelamento, ultrassom, pirólise,incineração e gaseificação (Gong et al., 2020; Wang et al., 2020; Chu et al.,

2023). Segundo Hui et al. (2020) todosos métodos de tratamento tradicionais da borra oleosa como aterros, incineração, solidificação e biodegradação têm desvantagens, como baixa eficiência, alto custo, desperdício de recursos e um altorisco de poluição ambiental. A incineração apesar de ser um método que apresenta alta recuperação de energia a partir da borra oleosa, pode causar uma poluição do ar muito grande devido ao grande volume de gases de combustão liberados (Gong et al., 2018, 2020). Durante a disposição da borra em aterros os poluentes orgânicos podem se espalhar através do lixiviado ou do gás de aterro para o ambiente circundante e colocar em risco a saúde humana e animal (Hui et al., 2020). O tratamento biológico necessita de grandes áreas e longo período de processamento, limitando a capacidade deste processo. Além disso, a possibilidade de poluição secundária também éum grande problema, dificultando a aplicação em larga escala dessa tecnologia (Wang et al., 2020).

A borra oleosa possui grandes quantidades de óleo emulsionado contendo principalmente hidrocarbonetos e hidrocarbonetos de petróleo refratários (não-biodegradáveis), com um alto potencial energético. Na busca por soluções mais sustentáveis, a reciclagem tornou-se a melhorsolução ambiental para disposição e tratamento das borras oleosas. A utilização de recursos da borra oleosa pode reduzir efetivamente o volume de descarte e o grau de poluição desse resíduo sólido perigoso. Além disso, também pode reduzir o uso de recursos não-renováveis (Hui et al., 2020).

Nas últimas décadas,a pirólise tem se destacado por tratar resíduos considerados como matérias-primas de qualidade inferior como a borra oleosa, para obter produtos de maior valor agregado economicamente e com um menor impacto ambiental devido a emissões mais baixas de poluentes (Gong et al., 2020; Wang et al., 2020; Li et al., 2021; Chu et al., 2023). A pirólise dos resíduos de borra oleosa apresenta uma série de vantagens em relação aos métodos descritos anteriormente incluindo a maior rapidez no processamento, o maior controle de poluição e menos requisitos para as propriedades das borras oleosas (Wang et al., 2020). A pirólise da borra oleosa gera um produto líquido oleoso, gases e um carvão sólido. O óleo pode ser utilizado como combustível e gás e o carvão podem ser usados como fontes de energia e calor (Gong et al., 2020; Wang et al., 2020). A utilização de catalisadores ou aditivos na pirólise da borra oleosa também tem sido objeto de muita pesquisa buscando melhorar o rendimento e a qualidade do líquido pirolítico visando obter um

produto líquido com potencial de utilização como combustível (Gong *et al.*, 2018, 2020; Yang *et al.*, 2018; Hui *et al.*, 2020; Chu *et al.*, 2023).

4.1.3 Classificação dos resíduos sólidos no Brasil e tratamento da borra oleosa

Os resíduos gerados nas indústrias petroquímicas constituem-se em um dos graves problemas socioambientais não só do Brasil como do mundo e são apontados como um dos grandes desafios na gestão e destino final destes resíduos sólidos (Coriolano *et al.*, 2014). Há muitos anos, a maior preocupação com os resíduos da indústria do petróleo estava relacionada a redução do teor de óleo. Devido a isso, após a recuperação do óleo o resíduo desse processo, denominado borra oleosa, era descartado em diques, sobre o solo, trincheiras, ou em tambores para posterior aterro. O acúmulo deste resíduo pode contaminar corpos hídricos adjacentes, podendo ainda degradar o solo devido à alta contaminação do produto (Bandeira *et al.*, 2016)

Em 1979 surgiram as primeiras normas e regulamentações sobre o tratamento e disposição final desses resíduos. A técnica de *landfarming*, que consistia no espalhamento das borras em grandes áreas foi muito utilizada na década de 1980. Ela consistia na mistura dessas borras com solo e nutrientes como N., P e K, além de calcário para facilitar a degradação pelos organismos do solo. Entretanto na década de 1990, houve a saturação dessa técnica além dos problemas originados pelaslixiviações causadas pelas chuvas, das espécies metálicas e outros contaminantes presentes no óleo (Melo; Coriolano; Araujo, 2013)

No final da década de 90 e início dos anos 2000 outras resoluções foram formuladas tratando a respeito da gestão dos resíduos sólidos industriais (RSI). Dentre elas pode ser destacada a Resolução CONAMA nº 313/2002. Segundo essa resolução resíduo sólido Industrial é todo resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi-sólido, gasoso e cujas características o impeçam de ser lançados na rede pública de esgotos ou corpos d'agua. As obrigações impostas por esta norma serviram como base para a elaboração das diretrizes nacionais e estaduais para o Plano de gerenciamento de RSI (Melo; Coriolano; Araujo, 2013). A preocupação crescente com relação às

questões ambientais e o gerenciamento de resíduos sólidos fez com que a norma ABNT 10004:1987 fosse revisada gerando a Norma ABNT 10004 de 2004. A norma NBR 10004 classifica os resíduos sólidos de acordo com as propriedades físico-químicas ou infecto-contagiosas e também quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública permitindo um gerenciamento adequado (ABNT, 2004).

A Norma ABNT 10004 define os resíduos sólidos como os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. A classificação dos resíduos de acordo com essa norma está apresentada no Quadro 1.

Quadro 1- Classificação de Resíduos Sólidos no Brasil.

Resíduos classe I Perigosos

São constituídos por resíduos que, isoladamente ou por mistura, em função de suas características de toxicidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, radioatividade e patogenicidade podem apresentar riscos à saúde ou efeitos adversos ao meio ambiente, se manuseados ou dispostos sem os devidos cuidados.

Resíduos classe II Não perigosos

Nesse grupo encontram-se alguns resíduos em grupos definidos por essa norma como por exemplo resíduo de restaurante (restos de alimentos), de madeira, de materiais têxteis, de plástico polimerizado etc..

Resíduos classe II-A -Não inertes	são aqueles que não se enquadram em nenhuma das outras classes. Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
Resíduos classe II-B -Inertes	são aqueles que não têmnenhum de seus componentes solubilizados em água destilada ou deionizada em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, quando submetidos a um teste-padrão de solubilização conforme Norma da ABNT NBR 10006.

Fonte: Adaptado de ABNT, 2004..

Segundo ABNT 10004 a classificação de resíduos sólidos também envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características. Além disso, deve ser feita uma comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. Para realizar essa classificação pode ser necessário o 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).

Devido à presença de compostos com risco potencial ao meio ambiente e à saúde humana na sua composição química, a borra oleosa é considerada um resíduo sólido perigoso em muitos países (Hui *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2021). No Brasil, as borras de petróleo ao serem classificadas enquadram-se na Classe I de Resíduos Perigosos, de acordo com a NBR 10004:2004 (ABNT, 2004).

Com a criação do Plano Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS em 2010 os "resíduos industriais" foram definidos como aqueles gerados nos processos produtivos e nas instalações industriais. Entre os resíduos industriais, incluise,também, uma grande quantidade de material perigoso, que necessita de tratamento especial, devidoao seu alto potencial de impacto ambiental e a saúde. (Coriolano et al., 2014).

Posteriormente em 2011 foi implementada a Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA Nº 01/11. Esta nota técnica define diretrizes para a apresentação, implantação e para elaboração de relatórios nos processos de licenciamento ambiental dos empreendimentos marítimos de exploração e produção (E&P). Esta nota define que as principais destinações observadas para os resíduos Classe I são: o coprocessamento, estação de tratamento, re-refino, *blend* de resíduos e aterro industrial. Estas formas relacionam-se diretamente com as destinações dos resíduos oleosos e resíduos contaminados (IBAMA, 2011).

Em 2020 foi sancionada a Lei do novo marco do saneamento básico (Lei nº 14.026/2020), que também engloba a limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos, drenagem e manejo das águas pluviais urbanas (BRASIL, 2020). O novo marco do saneamento básico consolidou a ampliação do prazo de ajustamento da disposição final adequada dos resíduos até 2024. O novo marco legal condiciona o adiamento do fim dos lixões à elaboração do plano de gestão de resíduos sólidos. Para isso, os municípios devem elaborarum plano de gestão de resíduos sólidos que disponha de mecanismos de cobrança pelos serviços de coleta, transporte e disposição final de resíduos sólidos urbanos, garantindo a sua sustentabilidade econômico-financeira. Dessa forma várias empresas poderão solicitar o licenciamento para tratar os resíduos sólidos urbanos por técnicas de tratamento térmico como incineração e também a pirólise (TNPETRÓLEO, 2021).

O Plano Nacional de Resíduos Sólidos (Planares), instituído por meio do Decreto Nº 11.043, de 13 de abril de 2022, também é um importante instrumento da Política Nacional de Resíduos Sólidos. Isso porque ele apresenta um caminho para

se alcançar os objetivos e materializar a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305, de 2010) por meio de diretrizes, estratégias, ações e metas para melhorar a gestão de resíduos sólidos no País. Desta forma foram consideradas quatrometas do Planares: i) Eliminação de lixões e aterros controlados até 2024; ii) Recuperação da fração orgânica por meio de sistemas de tratamento biológico; iii) Recuperação da fração seca dos recicláveis por processos de reciclagem e iv) Recuperação e aproveitamento energético por meio do tratamento térmico. Tais metas consideram o horizonte dos marcos temporais do Planares com início em 2024 e final em 2040 (ABRELPE, 2022).

4.2 Resíduos Plásticos

Os plásticos são materiais de alta demanda devido a sua generalizada utilização. Eles são empregados em várias aplicações, incluindo a indústria automobilística, embalagens, agricultura, alimentos, lazer e construção, devido às suas características de leveza, alta estabilidade química e baixa degradabilidade. Os plásticos têm sido muito utilizados como substitutos de materiais mais tradicionais, como madeira, metal, vidro, couro, papel e borracha, porque podem ser mais leves, mais fortes, resistentes à corrosão, resistentes a ácidos e bases, duráveis e melhores isolantes e com custo mais baixo de produção (Norena *et al.*, 2012).O consumo de plásticos está aumentando mundialmente a uma taxa de 4% (Miandad *et al.*, 2016a).

A produção mundial de plásticos atingiu 390,7 milhões de toneladas em 2021. A China é o maior produtor de plásticos do mundo (32%), seguido pelos Estados Unidos da América, Canadá e México, que são os países membros do NAFTA (Acordo de Livre Comércio da América do Norte do inglês *North American Free Trade Agreement*) com 18%, a Europa com 16% e os países da América Latina com 4% (PLASTICS EUROPE, 2022). Uma análise global sobre a produção, uso e destino de todo o plástico já produzido no mundo até 2017, (incluindo a produção de resinas poliméricas e fibras), concluiu que cerca de 9200 milhões de toneladas de plásticos foram produzidas. Cerca de metade desse valor, 4600 milhões de toneladas foram produzidas entre 2000 e 2017 (Geyer, 2020). Esse estudo também

estimou que a produção global de plásticos pode chegar a 1 bilhão de toneladas em 2050 (Figura 4).

Milhões de toneladas Produção e acumulação global de plásticos 1 200 ... e tendências futuras Incinerado 1000 milhões ton Ainda em uso 1 000 11% 2900 milhões ton 31% Acumulação 800 1950 -2017 9200 milhões ton Reciclado 600 700 milhões ton Descartado 8% 5300 milhões ton 58% 400 200 Produção Anual Resinas e fibras 1960 2040 1970 2000 2010 2020 2030 2050 Year

Figura 4 - Geração e destinação cumulativa de resíduos plásticos (em milhões de toneladas)

Fonte: Adaptado de Geyer, 2020.

Segundo a ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais) em 2020 cerca de 16,8% dos resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados no Brasil eram formados por resíduos plásticos. Isso equivale a cerca de 13,35 milhões de toneladas. Cerca de 40,5% desse valor tiveram uma destinação inadequada sendo despejados em lixões ou aterros controlados (ABRELPE, 2020).

As taxas de reciclagem e recuperação de energia ainda são muito baixas. Até 2017, apenas 8% em peso do lixo plástico gerado em todo o mundo foram reciclados e 11% incinerados. Além disso, cerca de 58% de todos os plásticos já produzidos (4900 milhões de toneladas) foram descartados e estão acumulando em aterros ou no meio ambiente. Segundo a ABIPLAST (Associação Brasileira da

Indústria do Plástico) em 2021 apenas 23,1% de resíduos plásticos foram reciclados no Brasil(ABIPLAST, 2021). Essa baixa taxa de eliminação de resíduos, implica em acumulação, o que pode causar danos irreversíveis aos ecossistemas naturais (Geyer; Jambeck; Law, 2017). Além disso, esses plásticos maiores eventualmente fragmentam-se em resíduos de tamanhos inferiores a 5 mm gerando microplásticos. Vários estudos recentes atestaram que tais partículas podem causar uma série de efeitos nocivos à saúde humana (Parrilla-Lahoz *et al.*, 2022).

4.2.1 Polímeros e plásticos

A palavra polímero tem origem grega, onde *poli* significa muitos e *mero* significa uma unidade simples. Desta forma, os polímeros são definidos como macromoléculas, que consistem em muitas moléculas pequenas (unidades repetidas chamadas meros) ligadas entre simpor meio de ligações covalentes formando uma cadeia. Opolipropileno (PP) é um polímero formado pela reação entre moléculas de propeno(C_3H_6), enquanto o polietileno é formado pela reação entre moléculas de eteno (C_2H_4). Um polímero típico pode incluir dezenas de milhares (ou centenas de milhares) de monômeros. (Spinacé; Paoli, 2005).

Os polímeros podem ser divididos em dois grupos principais, de acordo com a sua fusibilidade e/ou solubilidade termorrígidos (ou termofixos) e termoplásticos (Norena *et al.*, 2012; Al-Salem, 2019a).

Os polímeros termorrígidos após aquecimento e moldagem solidificam-se irreversivelmente, pois um novo ciclo de aquecimento causaria a decomposição do material. O material formado apresenta uma rede de ligações cruzadas que confere dureza e resistência ao calor. Exemplos de materiais termofixos são o poliuretano insaturado (PU), poliésteres insaturados e resinas alquídicas, fenólicas e epóxi. Eles são usados principalmente em automóveis, adesivos para construção, móveis, utensílios de cozinha, tintas e revestimentos.

Os polímeros termoplásticos amolecem quando expostos ao calor e podem ser moldados e modelados; esse processo de aquecimento pode ser repetido várias vezes. Alguns exemplos são o polietileno de alta e baixa densidade (PEAD, PEBD), o poliestireno (PS), o polipropileno (PP) e poli(cloreto de vinila) (PVC). Esses

plásticos são usadoscomo recipientes, embalagens, sacos de lixo e outros bens não duráveis.

A palavra plástico vem do grego *plástikus* que significa material adequado à moldagem, pois quando aquecidos acima da temperatura de amolecimento tornamse passíveis de serem moldados (Spinacé; Paoli, 2005). Quando um plástico é fabricado são misturados certos aditivos para melhorar suas propriedades e desempenho. Dentre os aditivos mais comuns podem ser citados os corantes, estabilizadores térmicos e plastificantes (Al-Salem, 2019a). Cerca de 6% da produção mundial de petróleo é dedicada à indústria de transformação de plásticos (Al-Salem, 2019a).

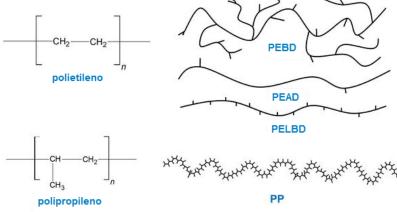
4.2.2 Poliolefinas

O PEAD é um polímero termoplástico, que possui uma estrutura linear, com baixíssimo teor de ramificações. Suas cadeias possuem cerca de 500.000 a 1.000.0000 unidades de carbono de comprimento. Sua temperatura de fusão é aproximadamente 126 °C e sua densidade situa-se entre 0,941 e 0,965 g.cm⁻³ (Kumar; Panda; Singh, 2011). A linearidade das cadeias e consequentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes e como efeito, a cristalinidade seja maior do que a do PEBD (Coutinho; Mello; Santa Maria, 2003). O PEAD é mais cristalino do que o polietileno de baixa densidade (PEBD) porque contém pouca ou nenhuma ramificação. Dessa forma, apresenta forças de Van der Waals mais fortes e maior resistência à tração do que o PEBD. O PEAD também é mais duro e mais opaco devido à maior cristalinidade e pode suportar temperaturas um pouco mais altas.O PEAD é utilizado em várias aplicações que vão desde recipientes para armazenar óleo, garrafas de detergente, garrafas de leite, atésistemas de tubulação resistentes a produtos químicos, pois são mais duráveis e seguros em comparação aos de aço ou PVC (Kumar; Panda; Singh, 2011).

Em contraste com o PEAD, o PEBD tem mais ramificações que resultam em forçasde Van der Waals mais fracase, portanto, menor resistência à tração e dureza. No entanto, o PEBD tem melhor ductilidade do que o PEAD, uma vez que a

ramificação lateral faz com que a estrutura seja menos cristalina e fácil de ser moldada (Kumar; Panda; Singh, 2011). O PEBD apresentadensidade entre 0,910 e 0,925 g/cm³. É um sólido com um grau de cristalinidade na faixa de 50 a 60%. Essa característica gera várias propriedades como menor opacidade, resistência à tração, resistência ao rasgo, rigidez e resistência química além de flexibilidade mesmo a baixa temperatura. Os tipos de PEBD mais comuns são: polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno ramificado de baixa densidade (PERBD). Eles diferem em sua densidade e grau de ramificação (Sen; Raut, 2015). A Figura5apresenta as estruturas dos polietilenos de alta e baixa densidade. O PEBD é usado para aplicações em embalagens, fabricação de bandejas e sacos plásticos para itens alimentares e não alimentares. Também é usado como revestimento protetor de papel, têxteis e outros plásticos.

Figura 5 – Representação da estrutura de diferentes polietilenos e do polipropileno.



Fonte: Modificado de Frączak, 2022.

O polipropileno é um polímero saturado que possui uma densidade menor do que o PEAD, porém apresenta maior dureza e rigidez, o que faz com que seja preferível a sua utilização na indústria de plásticos (Sharuddin *et al.*, 2016). Dentre algumas aplicações do polipropileno estão a fabricação de artigos para escritório como pastas e caixas de armazenamento, móveis, tapetes, para-choques de carros. Devido à sua elevada resistência, baixa densidade e dureza, a demanda desse polímero em aplicações cotidianas é muito alta e por conta disso, esse tipo de plástico tem uma elevada contribuição em resíduos sólidos municipais (Chen *et al.*, 2014; Sharuddin *et al.*, 2016; Hafeez *et al.*, 2019).

4.3 Tratamento de resíduos plásticos

Várias tecnologias vêm sendo investigadas e aplicadas como alternativas viáveis para o tratamento de resíduos plásticos. Os processos utilizados para o tratamento dos resíduos sólidos plásticos (PSW – do inglês *plasticsolidwaste*) resultam na produção de produtos químicos, combustíveis e energia. Existem quatro métodos principais para o tratamento de resíduos sólidos plásticos (Norena *et al.*, 2012; Al-Salem, 2019b; Sikdar; Siddaiah; Menezes, 2020).

- 1) Primário (Extrusão) É um processo mecânico onde o resíduo plástico é reciclado para produzir um material plástico com composição e características similares. No processo o resíduo sólido plástico limpo é reintroduzido em um novo ciclo de extrusão. Depois o plástico é fundido e processado com base em suas propriedades, a fim de produzir produtos similares. A reutilização do plástico é preferível à reciclagem, pois requer menos energia e necessita de menos recursos;
- 2) Secundário (Reciclagem Mecânica) Envolve o reprocessamento do plástico por fusão, trituração ou granulação. Este processo de reciclagem pode empregar plásticos contaminados ou menos segregados. Os produtos obtidos nesse processo apresentam geralmente uma qualidade inferior do que o material plástico original. É uma rota econômica e viável para a recuperação de resíduos plásticos e transformação em novos produtos como fibras para tapetes, roupas e garrafas;
- 3) Terciário (Reciclagem química) Refere-se a técnicas usadas para decompor polímeros plásticos em seus monômeros básicos através do uso de calor ou tratamento químico. Estes produtos de reciclagem química também podem ser utilizados para a produção de produtos petroquímicos ou também combustíveis. Dentre os métodos de tratamento químico citam-se a solvólise (hidrólise, alcoólise e glicólise) e a gaseificação ou oxidação parcial. Os métodos de tratamento térmico são a pirólise ou craqueamento térmico e o hidrocraqueamento (Kumar; Panda; Singh, 2011).
- 4) Quaternário (Incineração e recuperação de energia) Consiste na queima de resíduos para produzir energia na forma de calor, vapor e eletricidade. A incineração ou combustão desses resíduos resulta em uma redução de volume de 90 a 99%, o que reduz a deposição em aterros sanitários, produzindo, entretanto, grandes quantidades de gases poluentes.

A incineração de plásticos pode liberar substâncias perigosas, como metais pesados, dioxinas e furanos, que podem causar efeitos adversos à saúde (Zhou et al., 2018; Sikdar; Siddaiah; Menezes, 2020). Os impactos na saúde e no meio ambiente da incineração de resíduos plásticos são uma função da tecnologia de controle de emissões empregada (Geyer, 2020)A pirólise, entretanto oferece algumas vantagens, pois permite a produção direta de combustíveis ou a recuperação dos monômeros, utilizando tecnologias simples com menor impacto ambiental (Al-Salem et al., 2017; Al-Salem, 2019c; Lopez et al., 2017)

Aproximadamente 42% de todos os plásticos já fabricados até 2017 foram utilizados como embalagens, sendo compostos predominantemente por polímeros como PEs (polietilenos) (Geyer, 2020). A maior parte desse material produzido tem vida útil inferior a um mês (ARKIN et al., 2019; Lopez et al., 2017). Além disso, como o tempo de degradação dos plásticos é muito longo, em torno de 500 a 1000 anos (Alhazmi; Almansour; Aldhafeeri, 2021), quando descartados de maneira inadequada eles se acumulam de forma muito rápida em aterros ou no meio ambiente (Geyer, 2020). Em especial, os resíduos plásticos de polietileno que compõem os artefatos que armazenam combustíveis e resíduos tóxicos na indústria do petróleo são fontes de contaminação altamente impactantes e requerem tratamento e destinação diferenciados (Joppert Jr; Araujo; Marques, 2015).

A pirólise é uma alternativa promissora, pois pode ser empregada para obter uma ampla distribuição de produtos, incluindo carvão, óleo/cera e produtos gasosos (Chen et al., 2014; Lopez et al., 2017). Essa técnica também permite o processamento de resíduos contendo plásticos misturados ou mesmo material plástico contaminado, para os quais a reciclagem mecânica não é viável (Alston et al., 2011; Adrados et al., 2012; Paraschiv et al., 2015), incluindo máscaras descartáveis pra prevenção de contaminações respiratórias (Aragaw; Mekonnen, 2021).

Por utilizar atmosfera livre de oxigênio, na pirólise não são formadas dioxinas, através da reação dos produtos com oxigênio. A atmosfera inerte também favorece a redução das emissões de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). (Al-Salem *et al.*, 2017; Hafeez *et al.*, 2019). Quando comparada à incineração, a pirólise de resíduos sólidos municipais — RSM (MSW do inglês *municipal solidwastes*) evita a corrosão porque retém no resíduo sólido metais alcalinos e metais pesados, além de enxofre e cloro. Além disso, evitam a formação de

dibenzodioxinaspolicloradas/furanos e reduzem as de NO_X (somatória de óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂)), pois no processo são utilizadas temperaturas mais baixas e condições redutoras (Chen *et al.*, 2014).

4.3.1 Pirólise

A palavra pirólise possui origem grega onde *pyr* significa fogo e *lysis* quebra, ou seja, "decomposição pelo calor", ou seja, a degradação de um material através da energia térmica (Silvério; Barbosa; Piló-Veloso, 2008). A pirólise remonta o antigo Egito, quando o alcatrão gerado através da pirólise da madeira era utilizado na calefação de barcos e em processos de embalsamamento de mortos (Mohan; Pittman; Steele, 2006; Garcia-Nunez *et al.*, 2017). No final do século XVIII as tecnologias para recuperação e utilização dos produtos condensáveis da pirólise estavam bem desenvolvidas, possibilitando no século XIX o estabelecimento da "indústria de destilação de madeira" para a produção de carvão e subprodutos líquidos como ácido acético, metanol e acetona.

As primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos somente foram desenvolvidas, em 1926, na Alemanha, por F. Winkler. Os Estados Unidos iniciaram em 1929 as pesquisas com reatores pirolíticos. Durante o desenvolvimento de um protótipo para carbonização de carvão, foram introduzidos no reator resíduos de pneus e com isso obteve-se gás com alto poder calorífico, óleo e resíduos sólidos. No final da Segunda Guerra Mundial os alemães utilizaram o processo como fonte de energia. A partir dos estudos de Winkler, foram obtidos gases combustíveis como o metano e o isobutano a partir do lixo. No entanto, a crise do petróleo durante a década de 1970 a pirólise passou a ser exaustivamente estudada, com o objetivo de recuperar energia através da decomposição térmica dos resíduos (Assumpção *et al.*, 2018). Os reatores para pirólise "rápida" foram introduzidos naquela época, com o objetivo de maximizar produtos líquidos. (Garcia-Nunez *et al.*, 2017). Os Estados Unidos, Japão e China são os países que mais têm investido em pesquisa na área de pirólise, destacando-se a China em número de patentes depositadas (Assumpção *et al.*, 2018).

O craqueamento térmico, ou pirólise, envolve a degradação dos materiais poliméricos por aquecimento na ausência de oxigênio (Panda; Singh; Mishra, 2010). A pirólise é um processo endotérmico, onde são aplicadas temperaturas variando entre 300 a 900 °C eocorre a quebra das macromoléculas gerando compostos com massas moleculares menores (Miandad *et al.*, 2016a). O processo resulta na formação de três frações (Panda; Singh; Mishra, 2010; Undri *et al.*, 2014):

- resíduo sólido formado por um carvão carbonizado contendo produtos de coque e compostos inorgânicos que não foram processados;
- fração oleosa contendo hidrocarbonetos condensáveis consistindo em parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos;
 - gás não condensável de alto valor calorífico contendo hidrocarbonetos.

O processo de pirólise pode ser classificado em três tipos: pirólise lenta, pirólise convencional e pirólise rápida. Elas se diferenciam entre si, através de: taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência das fases sólida e/ou gasosa e os produtos desejados (Sharma; Pareek; Zhang, 2015; Bridgwater, 2018).

A pirólise rápida é caracterizada por altas taxas de aquecimento e tempos curtos de residência do vapor (~1s a 2s) e no sólido (até 10s) e partículas pequenas da matéria-prima. Normalmente opera a temperaturas acima de 500 °C. A pirólise lenta ou carbonização é caracterizada por um aquecimento suave de partículas sólidas que são relativamente maiores. Além de maiores tempos de residência de vapor e no sólido (horas). A temperatura é geralmente mais baixa que a pirólise rápida, em torno de 400 °C. A pirólise convencional é realizada na faixa intermediária entre a lenta e a rápida, com moderado tempo de residência do vapor (5 a 20s) e tempo de residência no sólido até aproximadamente 20 a 30 minutos. A temperatura fica entre 400 a 500 °C. As modificações nas condições de operação tem um efeito significativo no rendimento dos produtos (Sharma, Pareek; Zhang, 2015).

O sistema de pirólise é complexo, porém fazendo uma simplificaçãoele pode ser constituído por três zonas térmicas específicas (Assumpção *et al.*, 2018):

1) Zona de secagem (100 – 150 °C), onde o material no interior do reator passa pela secagem, através da perda de água e hidrocarbonetos voláteis;

- 2) Zona de pirólise (>150 °C), que representa a 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;
- 3) Zona de resfriamento(decaimento da temperatura), onde em temperaturas mais baixas, é possível coletar no final do processo o resíduo sólido

As variáveis operacionais tem uma grande influência no processo de pirólise. Dentre os parâmetros importantes quepodem ser citados são a temperatura, a composição dos insumos, os tipos de reatores utilizados, bem como o tempo de residência e/ou tempo de reação e a pressão de operação. Esses parâmetrosafetam além da conversão, o rendimento e a seletividade dosem produtos sólidos líquidos e gasosos (Sharuddin *et al.*, 2016; Hafeez *et al.*, 2019; Al-Salem, 2019c; Gebre; Sendeku; Bahri, 2021).

A presença de catalisadores também tem forte influência sobre os produtos gerados (Al-Salem *et al.*, 2017; Hafeez *et al.*, 2019; Kasar; Sharma; Ahmaruzzaman, 2020; Rajendran *et al.*, 2020; Dai *et al.*, 2022; Mishra *et al.*, 2023).

4.3.2 Craqueamento térmico

O craqueamento térmico ou pirólise envolve a degradação de materiais poliméricos por meio de aquecimento em ausência de oxigênio, usualmente utilizando meio sob atmosfera de nitrogênio (Achilias et al., 2007). As reações de craqueamento térmico seguem um mecanismo de quebra das ligações covalentes pela ação do calor, produzindo radicais livres (Norena et al., 2012). De modo similar ao craqueamento de petróleo, os produtos gerados no craqueamento de poliolefinas são frações de hidrocarbonetos. Além disso, de acordo com as condições do processo, são obtidas frações de gases, combustíveis leves e pesados além de resíduo sólido (coque) (Walendziewski, 2006). Durante a pirólise ocorrem várias reações químicas denominadas primárias e secundárias. As que ocorrem diretamente sobre o substrato são denominadas reações primárias e as que acontecem na decomposição dos produtos intermediários, são denominadas reações secundárias (Meier; Faix, 1999).

Durante a pirólise a temperaturas elevadas, dependendo do tipo de polímero, ocorre a quebra no final da cadeia ou a quebra aleatória das macromoléculas. Na quebra aleatória, que ocorre principalmente em poliolefinas (PEAD, PEBD, PP), a quantidade de monômero produzida é muito baixa (Achilias *et al.*, 2007). O polietileno, por exemplo, produz principalmente hidrocarbonetos com diferentes números de átomos de carbono (Silvério; Barbosa; Piló-Veloso, 2008). No processo chamado de quebra no final da cadeia ou despolimerização *(unzipping)*, o polímero se transforma quase integralmente em monômeros onde a temperatura teto é menor do que a temperatura de degradação. Quando aquecido entre 600 e 700 °C, o poli(tetrafluoreteno) se degrada produzindo apenas o monômero tetrafluoreteno (Silvério; Barbosa; Piló-Veloso, 2008; Panda; Singh; Mishra, 2010)

O craqueamento térmico de poliolefinas acontece através de um mecanismo de quebra aleatória em quatro etapas: iniciação, transferência de hidrogênio inter ou intramolecular propagação (cisão-β e adição radicalar) e reações de terminação (Walendziewski, 2006; Aguado; Serrano; Escola, 2006a; Achilias *et al.*, 2007; Almeida; Marques, 2016).

Na etapa de iniciação ocorre a quebra homolítica das ligações C-C por clivagem aleatória e clivagem no fim da cadeia resultando em dois radicais (Equação 1).

$$RCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow RCH_2CHCH_2CH_2CH_2 + CH_3 \bullet$$
 (1)

Podem ocorrer reações de transferência de hidrogênio intra/intermoleculares gerando radicais secundários mais estáveis. Se as reações de transferência de hidrogênio são intermoleculares os produtos são parafinas (Equação 2) e quando sãointra moleculares os principais produtos produzidos são olefinas ou diolefinas (Equação 3).

$$CH_3 \bullet + CH_3CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3CH_2 \bullet$$
 (2)

$$RCH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow RCH_2CH_2 \bullet + CH_2=CH_2CH_3 (3)$$

Os intermediários podem ser submetidos à quebra da ligação C-C por meio da cisão-β para produzir compostos saturados ou com uma instauração terminal e novos radicais (Equação 4). Na adição radicalar um radical reage com um alceno para formar um radical livre maior (Equação 5). Essas reações quebram os radicais

livres maiores gerados a partir da iniciação produzindo moléculas e radicais livres menores.

$$RCH_2CHCH_2CH_3 \longrightarrow RCH_2CH=CH_2 + CH_3-CH_2$$
 (4)

$$CH_3CH_2 \bullet + RCH_2CH=CH_2 \longrightarrow RCH_2CHCH_2CH_2CH_2$$
 (5)

As reações de terminação podem ocorrer por combinação de radicais gerando os mesmos produtos em uma molécula maior (Equação 6) ou a desprotonação de radicais gerando olefinas e alcanos (Equação 7).

$$CH_3 \bullet + CH_3CH_2 \bullet \longrightarrow CH_3CH_2CH_3$$
 (6)

$$CH_3CH_2 \bullet + CH_3CH_2 \bullet \longrightarrow CH_2=CH_2 + CH_3CH_3$$
 (7)

Como consequência desse mecanismo, o craqueamento térmico gera uma ampla distribuição de hidrocarbonetos, cada fração sendo composta principalmente por dienos, 1-olefinas e n-parafinas (Aguado; Serrano; Escola, 2006). Os produtos ramificados podem ser formados a partir da interação entre dois radicais secundários ou entre um radical secundário com um primário (Almeida; Marques, 2016).

O coque pode envolverreações de produtos primários polimerizáveis, como dienos e olefinas formando produtos de maior peso molecular, ou precursores de coque como aromáticos (Buekens, 2006; Walendziewski, 2006) mostrados nas Equações 8 e 9.

$$CH_2=CH_2 + CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH=CH_2$$
 (8)

$$RCH_2=CH_2 + R_1CH=CH_2$$
 Resíduo de craqueamento + coque + outros produtos (9)

A variabilidade nos tamanhos das cadeias dos compostos gerados é uma grande desvantagem do craqueamento térmico. Além disso, também é necessário utilizar elevadas temperaturas (entre 500 °C a 900 °C) devido a baixa condutividade térmica dos polímeros. Esses fatore limita sua aplicabilidade e aumentam o custo de reciclagem de resíduos plásticos (Almeida; Marques, 2016).

4.3.3 Craqueamento catalítico

Buscando obter maior eficiência do processo de pirólise e de seus produtos, a pirólise catalítica é conduzida na presença de catalisadores específicos. Um catalisador é uma substância que acelera uma reação, mas não sofre no processo modificação de natureza química. Isso ocorre porque a presença do catalisador proporciona uma nova rota reacional com menor energia de ativação, ocorrendo um aumento na velocidade de formação dos produtos (Atkins; De Paula, 2008).

Se comparado à pirólise não-catalítica, o processo utilizando catalisador pode tanto reduzir a temperatura de reação, como controlar a formação dos produtos. Desta forma, utilizando catalisadores é possível consumir menos energia, ter um menor tempo de reação e obter seletividade com relação aos produtos gerados (Miandad *et al.*, 2016a; Al-Salem *et al.*, 2017; Hafeez *et al.*, 2019; Rajendran *et al.*, 2020). O catalisador mais utilizado na pirólise é o heterogêneo, uma vez que a mistura de produto fluido pode ser facilmente separada do catalisador sólido, além da facilidade de recuperação e reutilização (Aguado *et al.*, 2007; Sharuddin *et al.*, 2016; Sikdar; Siddaiah; Menezes, 2020).

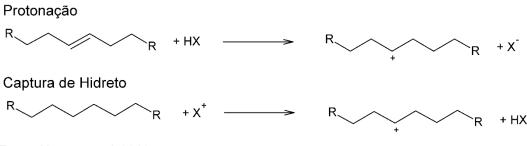
Algumas características do catalisador, como a área específica, o tamanho e volume dos poros além da acidez (quantidade, força e tipo de sítio ácido) influenciam nos tipos de produtos produzidos. Isso ocorre porque essas propriedades afetam a atividade catalítica e a seletividade do catalisador no processo de pirólise (Norena et al., 2012; Lopez et al., 2017; Hafeez et al., 2019; Olivera et al., 2020).

Os mecanismos de reação do craqueamento catalítico das cadeias poliméricas foram estudados por vários anos seguem caminhos semelhantes aos do craqueamento catalítico de hidrocarbonetos em refinarias de petróleo (Norena *et al.*, 2012). Enquanto as reações de craqueamento por via térmica seguem um mecanismo com geração de radicais livres pela quebra de ligações por ação do calor, na degradação catalítica o mecanismo pode envolver a formação de um carbocátion (Kumar; Panda; Singh, 2011; Almeida; Marques, 2016). A presença de um catalisador contendo sítios ácidos é primordial para a eficiência do processo de pirólise catalítica. Isso ocorre porque a presença de um catalisador com sítios ácidos de Brønsted doadores de prótons e sítios ácidos de Lewis receptores de pares de

elétrons produzem os carbocátions, que são responsáveis pelo craqueamento das moléculas (Walendziewski, 2006; Lopez *et al.*, 2017). O mecanismo de pirólise catalítica é predominantemente iônico, mas a preferência entre os mecanismos depende da temperatura e da atividade do catalisador (Kumar; Panda; Singh, 2011).

Na pirólise catalítica, a primeira etapa consiste na protonação de átomos de carbono por prótons (H⁺) doados pelos sítios ácidos de Brønsted ou a captura de um hidreto (H-) através dos sítios ácidos de Lewis. Os fragmentos primários instáveis formados nas primeiras reações de craqueamento são posteriormente craqueados em hidrocarbonetos de baixo peso molecular nos sítios ativos do catalisador nas reações de decomposição (Walendziewski, 2006; Kumar; Panda; Singh, 2011; Norena et al., 2012; Almeida; Marques, 2016). A Figura 6 mostra as etapas iniciais do craqueamento catalítico de um polímero. Na presença de catalisadores, o craqueamento catalítico heterogêneo ocorre na interface entre a superfície do polímero fundido e do catalisador sólido. Com a presença do catalisador, o início do craqueamento das ligações C – C das macromoléculas de polímero ocorrem a uma temperatura mais baixa. Isso pode ser explicado pela presença dos sítios ácidos dos catalisadores que auxiliam a formação de maior número de fragmentos moleculares instáveisemtemperatura mais baixa (Kumar; Panda; Singh, 2011).

Figura 6 - Etapa inicial no craqueamento catalítico de um polímero.



Fonte: Noreña et al, 2012.

As moléculas são inicialmente quebradas na parte externa do catalisador. Parte dos fragmentos formados pode entrar nos poros onde ocorrem reações secundárias de craqueamento (reações de estabilização). Assim, os poros do catalisador restringem a entrada de moléculas pelo tamanho promovendo a seletividade com relação a determinado produto (Pinto *et al.*, 1999). Os carbocátions

resultantes podem ser estabilizados por reações de cisão β, isomerização ou transferência de hidrogênio (Kumar; Panda; Singh, 2011), mostradas na Figura 7.

Figura 7 - Reações envolvidas no craqueamento termo-catalítico de polímeros.

a) Cisão β

b) Isomerização da cadeia carbônica

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

Isomerização da ligação dupla

c) Reação de transferência de hidrogênio intermolecular

Intramolecular

Fonte: Adaptado de Kumar, Panda e Singh, 2011.

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 (Figura 8).

Figura 8 - Reações de ciclização e aromatização em catalisadores de craqueamento.

$$R_1$$
 R_2
 R_2
 R_2
 R_3
 R_4
 R_2

Fonte: Adaptado de Kumar, Panda e Singh,2011.

A acidez tem um importante papel no craqueamento das moléculas. Um catalisador que apresenta acidez elevada diminui o rendimento da fração líquida aumentando o rendimento da fração gasosa. (Almeida; Marques, 2016; Miandad *et al.*, 2016b). A estrutura porosa assim como a forma dos poros, também influencia no acesso das moléculas formadas durante a degradação de poliolefinas, aos sítios ácidos do catalisador (Lopez *et al.*, 2017; Hafeez *et al.*, 2019). Os catalisadores mesoporosos são materiais com acidez mais baixa do que as zeólitas e estreita distribuição de tamanho de poro, que favorece a difusão de moléculas maiores aumentando a seletividade. Dessa forma esses materiais geram rendimentos muito mais elevados de produtos líquidos do que as zeólitas microporosas (Lopez *et al.*, 2017; Hafeez *et al.*, 2019). Dentre os catalisadores mais utilizados na pirólise destacam-se a zeólitas (Miandad *et al.*, 2017b; Milato; França; Marques, 2019, 2020) dentre os mesoporosos não zeolíticos podem ser citados o MCM-41, alumina e sílica-alumina e as argilas pilarizadas(Stefanis *et al.*, 2013; Borsella *et al.*, 2018; Olivera *et al.*, 2020; Dai *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2022).

4.3.4 Co-Pirólise

Quando a pirólise é realizada com dois ou mais materiais o processo é denominado de co-pirólise. Os materiais pirolisados juntos alteram os mecanismos de degradação e influenciam na composição química dos produtos. Vários trabalhos demonstram que a co-pirólise melhora tanto a quantidade quanto a qualidade do óleo pirolítico sem qualquer aprimoramento no processo (Lopez *et al.*, 2017; Kasar; Sharma; Ahmaruzzaman, 2020; Muhammad; Manos, 2022; Zhao *et al.*, 2022). A co-

pirólise de resíduos plásticos com resíduos de óleos pesados provenientes de refinarias é uma forma de convertê-los em produtos com maior valor agregado como combustíveis e matérias primas para indústria química (Lin *et al.*, 2016; Miskolczi; Ateş, 2016; Schubert *et al.*, 2019; Kasar; Sharma; Ahmaruzzaman, 2020; Rodríguez *et al.*, 2020).

Um óleo lubrificante que é uma forma de óleo pesado, quando co- processado com resíduos plásticos que tem baixa transferência de calor e alta viscosidade,o óleo pesado pode atuar como um solvente. Dessa forma a viscosidade diminui melhorando a transferência de calor no reator (Aguado et al., 2006a; Aguado; Serrano; Escola, 2006b). Além disso, a presença de material oleoso com uma determinada fluidez pode favorecer a solvência e consequentemente a separação das cadeias dos polímeros (Bozkurt; Tosun; Canel, 2016). Dessa forma, a mistura de resíduos plásticos e de petróleo resulta em uma maior produção de óleo pirolítico em comparação com resíduos pirolisados separadamente. No caso de poliolefinas com óleos pesados, ocorre um efeito sinérgico que favorece o aumento da produção de óleo pirolítico. (Önal; Uzun; Pütün, 2014). Isso poderia acontecer devido ao hidrogênio liberado a partir do material polimérico estabilizar os radicais livres gerados no craqueamento das ligações através de reações de transferência de hidrogênio (Ballice, 2001; Aboulkas et al., 2012). Bozkurt; Tosun e Canel (2016)relataramquedurante a co-pirólise de polietilenocom xistoaumenta o rendimento de líquidopirolíticoporquena co-pirólise, o polietilenoatuacomomeio de hidrogenação.

Outros benefícios deste método incluem a redução do volume de resíduos, a recuperação de produtos químicos e a substituição de combustíveis fósseis (Önenç et al., 2012; Chen et al., 2014; Jamradloedluk; Lertsatitthanakorn, 2014). A copirólise de resíduos plásticos tem sido estudada com vários tipos de materiais como: carvão (Sharma; Ghoshal, 2010; Melendi-Espinaet al., 2015), biomassa (Zhanget al., 2014; Uzoejinwa et al., 2018), resíduos de óleo pesado(Siddiqui; Redhwi, 2009; Assumpção; Carbonell; Marques, 2011; Tan et al., 2014; Muhammad; Manos, 2022), gasóleo pesado (Joppert Jr; Araujo; Marques, 2015; Faillaceet al., 2017; Rodríguezet al., 2020), resíduo de óleo de motor (Uçar; Özkan; Karagöz, 2016) óleo de folhelho (Bozkurtet al., 2017), borra oleosa (Silva et al., 2017; Milato; França; Marques, 2019, 2020; Milato et al., 2020; Zhao et al., 2022) e óleo lubrificante (Phetyim; Pivsa-Art, 2018).

4.3.5 Pirólise de Plásticos

A produção em larga escala assim como a geração de resíduos plásticos na mesma proporção tem causado uma grande preocupação com relação à destinação adequada destes resíduos. (Al-Salem, 2019a). Como a maior parte dos plásticos não são biodegradáveis, quando descartados de maneira inadequada, eles se acumulam de forma muito rápida em aterros ou no meio ambiente (Geyer, 2020).O setor de embalagens é um dos que mais utilizam plásticos, o que significa que uma fração considerável dos plásticos produzidos tem vida útil inferior a um mês. (Lopez et al., 2017; Zamora et al., 2020). Essas embalagens eram compostas predominantemente por polímeros como PEs, PP e PET (Geyer, 2020).

As taxas de reciclagem mecânica de plásticos são baixas. As técnicas convencionais de reciclagem mecânica, como classificação, trituração, lavageme a extrusão pode reciclar apenas 15-20% de todos os tipos de resíduos plásticos. Além deste nível, o plástico pode ser contaminado com materiais como solo, sujeira, folhas de alumínio, resíduo de alimentos etc. (Miandad *et al.*, 2017a). A complexidade da reciclagem de plásticos aumenta ao lidar com determinados produtos plásticos como materiais multicamadas ou plásticos que contêm substâncias nocivas e aditivos como ftalatos, etc. (Qureshi*et al.*, 2020).

Sendo assim, tem crescido a pesquisa por técnicas mais eficientes de reciclagem para recuperar produtos e energia, de forma a atender à demanda cada vez maior da população mundial. Por ser um derivado do petróleo bruto, os plásticos sintéticos quando submetidos a tratamentos térmicos podem ter seu potencial calorífico aproveitado, além da obtenção da matéria-prima que os originou: os hidrocarbonetos (Al-Salem, 2019a).

Nesse sentido a técnica de pirólise tem ganhado destaque na reciclagem de resíduos plásticos principalmente para a recuperação de combustíveis. A literatura descreve uma enorme variedade de trabalhos englobando artigos e revisões sobre a pirólise de plásticos (Panda; Singh; Mishra, 2010; Kumar; Panda; Singh, 2011; Kunwar et al., 2016; Sharuddin et al., 2016; Sikdar; Siddaiah; Menezes, 2020; Dai et al., 2022; Mishra et al., 2023) A maioria é focada principalmente sobre os polietilenos de alta densidade (PEAD) e de baixa densidade (PEBD) eo polipropileno (PP) (Kumar; Panda; Singh, 2011; Hafeez et al., 2019; Kasar; Sharma; Ahmaruzzaman,

2020). A pirólise de misturas de plásticos também tem sido bastante estudadas (Abnisa, 2023; Kasar; Mirkarimi; Bensaid; Chiaramonti, 2022;Sharma; Ahmaruzzaman, 2020; Rajendran*et al.*, 2020; Miandad*et al.*, 2017a).

Os produtos produzidos a partir da pirólise de plásticos são gases, líquidos e carvão. A análise do tipo de matéria-prima utilizada é fundamental para determinar os tipos de produtos produzidos a partir dela. Os plásticos que são abundantes em matéria volátil têm um grande impacto na geração do óleo pirolítico. Conforme o conteúdo da matéria volátil aumenta, o rendimento do óleo pirolíticotambém aumenta tornando a pirólise mais eficiente(Hafeez *et al.*, 2019; Kasar; Sharma; Ahmaruzzaman, 2020).

A temperatura operacional tem influência sobre os produtos gerados. Quando se deseja o produto gasoso ou o sólido carbonizado sugere-se utilizar uma temperatura mais alta (> 500 °C). Quando se deseja obter o líquido pirolítico, uma temperatura mais baixa na faixa de 300–500 °C é recomendada, sendo esta condição aplicável para todos os plásticos (Sharuddin *et al.*, 2016).

A pirólise não-catalítica de poliolefinas como PP, PEAD e PEBD necessita de altas temperaturas para acontecer. O craqueamento térmico de PEAD e PEBD resulta em um líquido pirolítico contendo principalmente, ceras compostas por cadeias com elevado número de carbonos, além de elevado teor de resíduo sólido (Lopez et al., 2017; Kasar; Sharma; Ahmaruzzaman, 2020). A pirólise de plásticos como PVC produz um óleo pirolítico contendo ácido clorídrico ou compostos clorados que diminuem a qualidade do óleo e são tóxicos ao meio ambiente (Kasar; Sharma; Ahmaruzzaman, 2020).

A pirólise de plásticos utilizando catalisadores além de reduzir a demanda energética utilizando menores temperaturas, também pode alterar a distribuição dos produtos. Vários trabalhos têm sido realizados utilizando diferentes tipos de catalisadores com diferentes plásticos além de diferentes condições operacionais (Lopez *et al.*, 2017; Ratnasari; Nahil; Williams, 2017; Rajendran *et al.*, 2020; Sikdar; Siddaiah; Menezes, 2020; Dai *et al.*, 2022; Peng *et al.*, 2022).

4.4 Argilas

As argilas são materiais que vem sendo utilizados desde os primórdios da humanidade. O uso mais antigo e documentado de argilas vem da arte abstrata em cavernas utilizando as argilas como pigmentos e com finalidades medicinais. A utilização na fabricação de artefatos cerâmicos para variadas finalidades também foi observada (Bergaya et al., 2013). Pesquisas sugerem que as argilas participaram no processo de formação de pequenas moléculas na Terra há milhões de anos atrás, como as reações catalíticas com aminoácidos ligadas a origem da vida (Saladino etal., 2004). As argilas também são descritas como catalisadores naturais na formação de petróleo (Johns; Akira, 1972; Johns, 1979). Além disso, também são componentes de vários tipos de solos e sedimentos, desempenhando uma função catalítica nos processos de transformação química de solos (Fripiat; Cruz-Cumplido, 1974). Na Figura 9 são apresentandasalgumas aplicações das argilas em diferentes áreas do conhecimento.

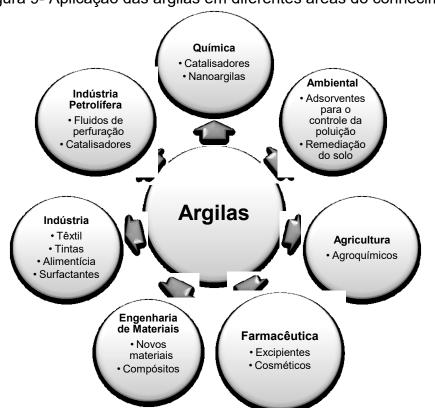


Figura 9- Aplicação das argilas em diferentes áreas do conhecimento

Fonte: Adaptado de Serra; Marques; Faillace, 2020.

A utilização de argilas em diversas aplicações tem aumentado consideravelmente desde o início do século 20. Com o aumento da busca por soluções tecnológicas que sejam bem toleradas pelo meio ambiente e o desenvolvimento da química verde, esses materiais vêm ganhando destaque. A abundância das reservas mundiais de argila, aliadas ao seu baixo preço e a sua versatilidade explicam em parte o aumento da demanda por esses materiais (Bergaya; Lagaly, 2006).

4.4.1 Definição de argila e argilomineral

O termo argila possui diversos significados e aplicações, a depender da área do conhecimento que a estuda. Argila corresponde aos minerais que apresentam tamanho de partícula inferior a 2 µm. Essa definição granulométrica é decorrente dos estudos petrográficos efetuados pela microscópia óptica no fim do século XIX, quando os cristais que apresentavam tamanho inferior a 2 µm não podiam ser distinguidos, sendo classificados pela denominação genérica "argila" (Velde; Meunier, 2008). O termo argila também pode ser usado para definir os materiais que são formados a partir das modificações físicas (degradação) e químicas (decomposição) sofridas por determinados tipos de rochas (Santos, 1989). Outras definições incluem as argilas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água apresentam plasticidade¹e que endurecem quando secos ou queimados.

Em geral, o termo argila refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais como os argilominerais que são os principais constituintes, além de quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e inclusive matéria orgânica². (Bergaya; Lagaly, 2006).

Plasticidade é a propriedade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e manter essa deformação depois que a força é retirada. Nas argilas a plasticidade é resultante das forças de atração

entre as partículas dos argilominerais e a ação lubrificante da água entre as partículas lamelares.

² A matéria orgânica do solo é a soma total de todas as substâncias contendo carbono orgânico no solo, que compreende uma mistura de resíduos vegetais e animais em vários estágios de decomposição, substâncias sintetizadas microbiologicamente e / ou quimicamente a partir da degradação produtos, e os corpos de microrganismos vivos e mortos e seus restos em decomposição (Alagamir, 2016).

4.4.2 Estrutura química dos argilominerais

A estrutura química dos argilominerais começou a ser desvendada após o desenvolvimento da microscopia ótica, difração de raios-X (DRX) e métodos químicos a partir da primeira metade do século 20. Linus Pauling foi o primeiro a determinar a estrutura das micas e materiais relacionados, fornecendo a base para a elaboração da estrutura dos filossilicatos (Bergaya *et al.*, 2013). Esse modelo propôs que as unidades estruturais dos filossilicatos são formadas por tetraedros de SiO₄ extremamente estáveis, que se encontram polimerizados formando lamelas cristalinas. A natureza lamelar das argilas inspirou seu nome genérico: filossilicatos. Em grego, *phyllos* significa folha ou lamela (Luna; Schuchardt, 1999).

4.4.3 Classificação dos argilominerais

Foi Grim em 1962, quem primeiro propôs a classificação dos argilominerais fornecendo as bases para designar uma nomenclatura e as diferenças entre os argilominerais. A classificação atual considera além do tipo de camada (1:1) ou (2:1), os grupos, a característica das folhas tetraédricas e octaédricas, as espécies e também a carga da camada (Gomes, 1988).

As folhas tetraédricas são silicatos formados por tetraedros de silício (Si⁴⁺) ligados a 4 átomos de oxigênio ou O²⁻. Cada tetraedro compartilha três de seus átomos de oxigênio com três tetraedros vizinhos (oxigênios basais). As estruturas tetraédricas estão ligadas entre si para formar folhas hexagonais contínuas (Figura 10). Outros cátions que também podem estar presentes na estrutura tetraédrica substituindo o Si⁴⁺ são o Al³⁺, Fe³⁺. As folhas octaédricas são compostas por octaedros de Al³⁺, ocasionalmente Mg²⁺ ou Fe²⁺ ligados a 6 átomos de oxigênio, O²⁻ ou OH⁻. As estruturas octaédricas também estão conectadas entre si para formar folhas de simetria hexagonal ou pseudohexagonal (Figura 10). As folhas tetraédricas e octaédricas estão condensadas entre si pelo compartilhamento de um oxigênio (oxigênio apical) (Brigatti; Galán; Theng, 2013). A maioria dos argilominerais é composto principalmente por camadas contendo folhas de sílica tetraédricas

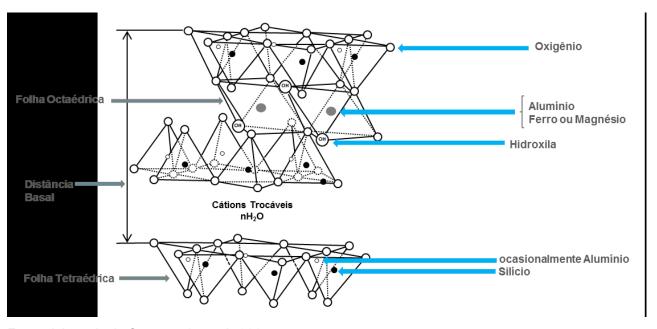
condensadas às de alumina octaédricas, sendo assim denominados aluminosilicatos.

Os argilominerais do tipo 1:1 apresentam camadas compostas por uma folha tetraédrica (T) e uma folha octaédrica (O) condensadas. É conhecida como camada TO. São representantes deste grupo a caulinita e a halosita. Apresentam estrututa cristalina não expansível, uma vez que há uma forte ligação química entre as folhas tetraédrica e octaédrica, não havendo formação de espaço interlamelar. Essa ligação é devida às fortes interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio (Uddin, 2017)

Os argilominerais do tipo 2:1 consistem em uma folha octaédrica inserida entre duas folhas tetraédricas formando uma camada do tipo TOT. Fazem parte desse grupo a esmectita, pirofilita, vermiculita e a illita. A ilita apresenta o espaço interlamenlar preenchido pelo íon potássio ligado às camadas (TOT) bloqueando a estrutura. As vermiculitas apresentam uma capacidade um pouco maior de afastamentento entre as camadas (TOT), sendo o espaço lamelar preenchido principalmente pelo íon Mg²⁺. Os argilominerais do grupo das esmectitastambém apresentam estrututura cristalina expansível, devido à fraca interação entre as folhas de sílica gerando um espaço interlamelar entre as camadas (TOT) adjacentes. Isso permite uma capacidade de retenção de água e cátions consideravelmente maior do que de outras famílias de argilominerais (Uddin, 2017). Além disso, os argilominerais podem ser dioctaédricose trioctaédricos. Madejová, (2003) afirma que o argilomineral dioctaédrico tem 2 em cada 3 sítios na folha octaédrica ocupados por um cátion trivalente (Al³⁺ou Fe³⁺) e o argilomineral trioctaédrico tem 3 de cada 3 sítios ocupados por um cátion divalente (Mg²⁺ ou Fe²⁺). No grupo das esmectitas, as espécies denominadas saponita, hectorita e stevensita são trioctaédricas e a montmorilonita, beidelita e nontronita são dioctaédricas. A Figura 10 apresenta uma representação em perspectiva da estrutura cristalina de um argilomineral do grupo das esmectitas.

Os argilominerais amorfos ou não cristalinos são aluminossilicatos que não apresentam regularidade estrutural cristalina, como por exemplo, a alofana (Parfitt, 1990). Outro tipo inclui os argilominerais fibrosos, como a sepiolita e a paligorskita (Galan, 1996).

Figura 10 - Representação da estrutura cristalina de um argilomineral do grupo das esmectitas.



Fonte: Adaptado de Senanayakeet al., 2015.

4.4.4 Propriedades dos argilominerais

Os argilominerais se apresentam como partículas pequenas e estrutura porosa complexa com alta área específica, o que permite fortes interações físico-químicas com espécies dissolvidas. (Uddin, 2017). Nesta seção focaremos nas principais propriedades exibidas pelos argilominerais do grupo das esmectitas, pois são os mais utilizados no processo de preparação das argilas pilarizadas.

4.4.4.1 Substituição isomórfica

Os cátions tanto da folha octaédrica quanto da folha tetraédrica podem ser substituídos por outros cátions de diferentes cargas iônicas e com valores de raios atômicos semelhantes, sem que a estrutura cristalinado argilomineral seja alterada. Esse processo denomina-se substituição isomórfica (Mangoni; Constantino, 2015). Entretanto, se o cátion tem carga diferente do cátion substituído é gerada uma carga na superfície da camada.

Segundo Vaccari (1999), os argilominerais naturais podem ser catiônicos ou aniônicos. Os argilominerais aniônicos são carregados positivamente na superfície das lamelas e apresentam ânions entre as camadas para fazer o balanço de carga, fazendo parte deste grupo os hidróxidos duplos lamelares (Tronto *et al.*, 2013). Os argilominerais catiônicos têm a superfície carregada negativamente e apresentam cátions entre as camadas para balancear essas cargas. Estas substituições podem ser do Si⁴⁺ pelo Al³⁺ nos sítios tetraédricos, do Al³⁺ pelo Mg²⁺, do Mg²⁺ pelo Li⁺ ou uma vacância nos sítios octaédricos. O excesso de cargas negativas resultante é contrabalanceado pela presença cátions hidratadosalcalinos como o Na⁺ e K⁺, ou alcalinos terrosos como o Ca²⁺ e Mg²⁺ no espaço interlamelar. Esses cátions podem ser trocados de forma reversível, por outros cátions (Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009).

A composição química e a fórmula da cela unitária³da montmorilonitaé $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} (Coelho; De Souza Santos; De Souza Santos, 2007a). O cátion M^+ que balanceia a carga negativa é chamado cátion trocável. Segundo Bergayae Lagaly (2006) a carga da camada (ξ) varia entre $0,2 < \xi < 0,6$.

³ Cela unitária é uma subdivisão de um cristal que, quando sobrepostas juntas sem rotação ou reflexão reproduzem o cristal (Atkins *et al.*, 2010)

.4.4.2 Capacidade de troca de cátions

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um aluminossilicato é a quantidade de cátions, que este pode adsorver e trocarem uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina daargila. A CTC é resultante do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina do argilomineral, devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H₃O⁺ com as cargas nestas ligações quebradas. Para neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais. (Santos, 1989).

O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência(mais cargas positivas) e menor a sua hidratação. Por apresentarem maior carga iônica, os Íons de maiores valências são mais fortemente atraídos pelo material (Aguiar, Novaes; Guarino, 2002). O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado CTC. Argilas do grupo das esmectitas, do qual a montmorilonita faz parte, exibem uma alta capacidade de troca de cátions de 80 a 150 meg /100g de argila (Santos, 1989; Gomes, 1988).

Os cátions localizados entre as lamelas se encontram nas cavidades hexagonais das camadas tetraédricas quando o argilomineral está seco. Devido à presença de água, esses cátions se deslocam para o espaço interlamelar e, assim, podem ser facilmente trocados. Nas micas o cátion é o potássio, enquanto nas esmectitas existem diferentes cátions hidratados. (Santos, 1989). Através da troca de cátions as argilas podem ser modificadas quimicamente e utilizadas em aplicações como a catálise heterogênea (Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009).

4.4.4.3 Inchamento por adsorção de água

A interação da água com as argilas acontece de forma distinta entre os diferentes tipos de argilominerais. Nos argilominerais 2:1 do grupo das esmectitas, o mecanismo de adsorção ocorre pela interação da água com os cátions presentes na região interlamelar. Dependendo da valência destes cátions, mais ou menos

camadas de água são formadas ao redor do mesmo (Varma, 2002). Cátions com maiores valências (mais cargas positivas) adsorvem menos água, e cátions de menores valências tendem a adsorver mais moléculas de água. Isso ocorre porque quanto maior a valência do cátion geralmente menor é o seu tamanho.Devido a isso são formadas camadas que afastam as lamelas do argilomineral ocasionando maiores espaçamentos. Para cátions de mesma valência, quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, consequentemente, menor o grau de hidratação. Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal. No caso de cátions monovalentes, seletividade а segue seguinte seqüência: H⁺>Cs⁺>Rb⁺>NH₄⁺>K⁺>Na⁺>Li⁺. Para cátions bivalentes o a sequência de aumento do raio iônico é a seguinte: Ba²⁺>Sr²⁺>Ca²⁺>Mg²⁺ (Aguiar; Novaes; Guarino, 2002). Em argilominerias do tipo 2:1 como a montmorilonita, quando cátions trocáveis monovalentes e divalentes grandes ocupam o espaço entre camadas, afastamento pode alcançar o valor de cerca de 2,25 nm (Coelho; Santos; Santos, 2007a). A capacidade de inchamento de um argilomineral é tão importante quanto a sua CTC, pois influencia na capacidade de intercalação e consequentemente, a modificação química do argilomineral.

4.4.4.4 Acidez

A acidezé uma importante propriedade das argilas. As informações sobre a natureza dos sítios ácidos nestes sólidos são essenciais para avaliação de seu potencial catalítico.Em geral a acidez das argilas brutas que não sofreram nenhum tipo de modificação estrutural é oriunda principalmente:

- Da dissociação da água que está coordenada aos cátions localizados entre as camadas da argila (acidez de Brønsted). Assim, esse caráter ácido pode ser alterado dependendo do tipo de cátion interlamelar, ou seja, quanto maior o poder de polarização de um cátion⁴ maior será a capacidade de dissociação da água e

-

⁴ O poder de polarização de um cátion está relacionado à capacidade que ele tem de deformar a nuvem eletrônica de um átomo atraindo-a para si em uma ligação covalente. Cátions pequenos e com carga elevada são mais polarizantes, ou seja, tem maior pode de polarização.

maior a acidez (Mortland; Raman, 1968; Luna; Schuchardt, 1999; Atkins *et al.*, 2010; Mangoni; Constantino, 2015)

- Da presença de sítios nas bordas das lamelas, gerados pela quebra de ligações terminais, compensadas pela formação de grupos OH. A quebra de ligações Si-O-Si na folha tetraédrica gera sítios ácidos de Brønsted quando um grupo silanol é formado (Si-OH) (Lambert; Poncelet, 1997; Luna; Schuchardt, 1999; Mangoni; Constantino, 2015)
- Da acidez de Lewis pela formação dos cátions Al³⁺, Mg²⁺ e Fe³⁺ nas bordas dos cristais (Santos, 1989; Gomes, 1988) e pela presença de cátions trocáveis ácidos (Pergher; Corma; Fornes, 1999; Mangoni; Constantino, 2015).

Embora as bordas superficiais representem somente cerca de 10% da superfície total da argila, elas são suficientes para determinar as suas propriedades ácidas (Lambert; Poncelet, 1997).

As propriedades reutoras-oxidantes também são observadas em alguns cátions como o Fe³⁺ presente na estrutura cristalina do argilomineral, que atua com um sítio oxidante. Essas propriedades também podem ser induzidas pela presença de alguns cátions trocáveis como o Cu²⁺, Ag⁺ (Vaccari, 1999).

4.4.4.5 Porosidade

Determinando as propriedades texturais de um material, pode-se propor como é sua estrutura porosa. Em um argilomineral, um conjunto de camadas é referido como uma "partícula" e um conjunto de partículas como um agregado. A distribuição de tamanhos de poros em argilominerais pode ser dividida em poros intercamadas, interpartículas e inter-agregados (Bergaya; Lagaly, 2006). A microporosidadeé caracterizada porlargura de poro abaixo de 2 nm (< 20 A°), mesoporosidade entre 2 e 50 nm (20 a 500 A°) e a macroporosidadeacima de 50 nm (> 500 A°) (Thommes et al., 2015). A Figura 11 mostra os diferentes tipos de porosidades que podem ocorrer em um argilomineral.

⁵ Em ciência de argilas o termo "partícula" pode ser frequentemente trocado por "cristalito" ou até cristal (Bergaya; Lagaly, 2006).

As interações entre sólidos e fluidos nos processos de interação heterogênea dependem diretamente da área especifica dos reagentes sólidos (Aguiar; Novaes; Guarino, 2002). Esta área é definida como a área total das partículas por unidade de massa. Para determinação da área dos argilominerais uma das técnicas mais utilizadas é a adsorção de moléculas de gases inertes em uma temperatura fixa sobre a superfície do sólido. Os valores de área específica das montmorrilonitas e vermiculitas, que são argilas do grupo das esmectitas variam de 10 a 150 m²/g (Bergaya; Jaber; Lambert, 2012).

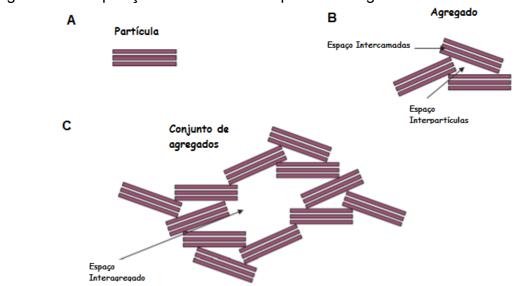


Figura 11 – Disposição de tamanhos de poros em argilominerais.

Fonte: Adaptado deBergaya; Lagaly, 2006.

1.4.4.6 Adsorção

Os argilominerais podem ser utilizados como um material adsorvente eficaz para a remoção de íons metálicos tóxicos em solução aquosa (Aguiar; Novaes; Guarino, 2002; Srinivasan, 2011). Seu uso como adsorventes tem vantagens sobre muitos outros adsorventes disponíveis comercialmente em termos de baixo custo, disponibilidade, alta área específica, excelente adsorção, propriedades não tóxicas, além de grande potencial de troca iônica (Uddin, 2017).

A maioria dos argilominerais é carregada negativamente sendo muito eficazes e amplamente utilizados para adsorver cátions metálicos em solução, devido à sua

alta capacidade de troca de cátions, alta área específica e volume poroso (Churchmanet al., 2006). A ativação ácida, pilarização e organofilização são algumas das modificações possíveis em argilas que podem aumentar a área específica e consequentemente a sua capacidade de adsorção (Uddin, 2017; Sarkar et al., 2018).

O pequeno tamanho dos cristais dos argilominerais presentes nas argilas é responsável pela sua grande área específica quimicamente ativa. Eles têm uma área grande em comparação ao volume da partícula. Supondo os microcristais de uma argila com a forma de cubos iguais com 2,0 μm de lado (L) (hipótese simplificadora) edensidade (ρ) de 2,60 g/cm³, a área específica AE (m²/g) é calculada pela Equação10:

$$AE = 6/(L \times \rho) \tag{10}$$

obtendo-se o valor de é de 1,15 m²/g. Assim, as argilas são sólidosnaturalmente ativos porque têm áreas específicas superiores a1,0 m²/g (Coelho; Santos; Santos, 2007b).

4.4.5 Ativação ácida de argilas

Uma das mais comuns modificações químicas de argilas, tanto para uso científico quanto para uso industrial é a ativação ácida de argilas. A ativação ácida consiste no tratamento da argila com uma solução de um ácido mineral como HCl ou H₂SO₄ com o aumento da temperatura. Esse tratamento em geral é realizado com a finalidade de obter uma argila parcialmente reestruturada com maior área específica, porosidade e acidez superficial, aumentando a sua atividade catalítica e poder de descoramento (Komadel; Madejová, 2006).

Durante a ativação ácida ocorre a dissolução de impurezas presente na argila, como por exemplo, as impurezas de calcita (CaCO₃) ou gibsita (Al(OH)₃) presentes nas bentonitas. Os cátions interlamelares hidratados presentes no argilomineral são substituídos por cátions hidroxônio H₃O⁺. Também ocorrem alterações na estrutura cristalina do argilomineral, pois os cátions das folhas tetraédrica e principalmente da octaédrica são lixiviados, ou seja, solubilizados. Durante esse processo, as bordas dos cristais se abrem e os cátions Al³⁺e Mg²⁺, Fe³⁺

ou Fe²⁺.das camadas octaédricas ficam expostos ao ácido e se tornam solúveis. Dessa forma, os diâmetros dos porosaumentam e o seu volume interno torna-se mais acessível alíquidos e gases. Tanto a área específica dos cristais quanto o seu "poderdescorante" aumentam até atingir valoresmáximos que são dependentes da argila original, e depois, ambos diminuemcom o tempo de ataque por ácido (Coelho; Santos; Santos, 2007a; Valenzuela Díaz; Santos, 2001). Outra mudançaque os cristais das argilas do grupo das esmectitas sofrem na ativação com ácidos forteséa diminuição do grau de cristalinidade do argilomineral, avaliado pelamenor intensidade e largura do pico (d001), na análise por difração de raios-X (Valenzuela Díaz; Santos, 2001).

O processo de ativação ácida ocorre retirando os íons metálicos das folhas de argila e deslaminando-a parcialmentee formando sílica reticulada amorfa. Isso aumenta a superfície externa da argila introduzindo mesoporosidade permanente (Hart; Brown, 2004). A extensão da reação de dissolução depende do tipo de argilomineral e das condições de reação como a razão de argila/ácido, concentração de ácido, tempo e temperatura da reação. (Komadel; Madejová, 2006).

Após a ativação ácida, os sítios ácidos estão localizados nas superfícies internas de fácil acesso que foram abertas pelo processo de deslaminação parcial. A acidez de Brønsted também surge da hidratação dos cátions Al³+.Por esse motivo, a força ácida geralmente mostra uma dependência do teor de água da argila e do nível de hidratação do cátion. A acidez de Lewis também está associada com os cátions trocáveis. A força dos sítios ácidos de Lewis pode aumentar alterando-se o cátion trocável, como por exemplo, os cátions Fe³+ que exibem alguns dos sítios ácidos de Lewis mais fortes (Hart; Brown, 2004). O aumento da severidade do tratamento diminui a atividade catalítica das argilas devido ao comprometimento das camadas octaédricas, refletindo na diminuição da acidez de Brønsted. Esse tipo de acidez é maior nos materiais tratados com ácido em concentrações mais baixas (Komadel, 2003).

A maior parte das argilas ácidas disponíveis comercialmente são parcialmente deslaminadas, devido à ruptura parcial da estrutura lamelar e possuem área específica e porosidade maiores do que as suas precursoras. As argilas ácidas comerciais mais comuns são os catalisadores de série K como as montmorilonitas K10 e a KSF. (Vaccari, 1999; Flessner *et al.*, 2001). A Figura 12 mostra as modificações sofridas por uma argila durante o processo de ativação ácida.

A argila K10 é uma montmorilonita do grupo das esmectitas que sofreu modificação por tratamento com um ácido mineral e temperatura. A K10 possui acidez decorrente dos grupos hidroxilas da estrutura da montmorilonita, que lhe conferem um caráter ácido de Brønsted. Outros cátions metálicos também podem estar presentes na camada interlamelar da argila, agindo como ácidos de Lewis (Braibante *et al.*, 2014). A Montmorilonita, K10, é utilizada como catalisador em diferentes tipos de reações orgânicas (Flessner *et al.*, 2001; Braibante *et al.*, 2014).

Camada Tetraédrica
Camada Octaédrica
Camada Tetraédrica

Montmorrilonita

Tratamento ácido

Sítios ácidos

Curvamento das bordas

Sílica amorfa

Após o tratamento ácido

Após o tratamento ácido

Figura 12 – Modificações sofridas por uma argila durante a ativação ácida.

Fonte: Adaptado de Zatta; Ramos; Wypych, 2012, Tayano et al., 2016.

4.4.6 Argilas pilarizadas

As aplicações dos argilominerais como catalisadores heterogêneos já eram de conhecimento de pesquisadores desde o início de século passado no refino de petróleo e na indústria petroquímica (Pinnavaia, 1983; Emam, 2013). O emprego de argilas intercaladas com soluções aquosas de cátions metálicos não é recente. Em 1940, intercalou-se uma bentonita americana com soluções de FeCl₃ e NiCl₂ visando a obtenção de um catalisador heterogêneo (Broughton, 1940).

A pesquisa sobre a síntese de argilas pilarizadas teve início com o trabalho pioneiro de Barrer e Macleod (1955), que obtiveram materiais microporosos, substituindo os cátions trocáveis entre camadas das esmectitas por íons

tetraalquilamônio. Entretanto, verificou-se posteriormente que o íon tetraalquilamônio decompõe-se abaixo de 250°C causando o colapso da estrutura da argila pilarizada (Loeppert; Mortland, 1979).

Posteriomente, (hidr)óxi-cátions metálicos poliméricos foram utilizados como agentes intercalantes para argilominerais por Sawhney (1968), entretanto o artigo de Brindley e Sempels(1977) é considerado como o primeiro relato da preparação de um argilomineral com pilar inorgânico. O procedimento consistiu em trocar os íons Na⁺interlamelares da esmectita por cátions oligoméricos de hidróxi alumínio, que foram convertidos por aquecimento em óxidos de alumínio. As espécies de óxido de alumínio atuaram como pilares no espaço entre as camadas da esmectita, mantendo-as permanentemente separadas. A estrutura final pilarizada apresentou espaçamento basal entre 17 a 18 Å e estabilidade térmica de até 500°C. Utilizando métodos de preparação similares Lahav, Shani e Shabtai (1978) prepararam argilas pilarizadas análogas contendo íons hidróxi alumínio.

Na década de 1960, o interesse pelas argilas pilarizadas foi substituído pelas zeólitas sintéticas porque estas apresentavam melhor atividade, seletividade e estabilidade térmica e hidrotérmica para reações de craqueamento de petróleo (Vicente; Gil; Bergaya, 2013). No entanto, com a crise mundial ocasionada pela escalada dos preços de petróleo iniciada em 1973, intensificou-se o interesse por potencialmente aplicáveis no craqueamento do petróleo, apresentassem poros maiores do que os das zeólitas (6 a 9 Å) usadas como catalisadores de craqueamento catalítico fluido (FCC) (Kloprogge, 1998; Pergher; Sprung, 2005). As argilas pilarizadas por possuírem estrutura similar à das zeólitas, porém com poros maiores, funcionam como catalisadores no craqueamento de moléculas grandes existentes em frações de óleos pesados (Pergher; Sprung, 2005). Isso ocorre porque os catalisadores zeolíticos têm um tamanho limitado de microporossendo desativados devido à formação de coque durante o craqueamento das frações de óleo pesado (Kloprogge, 2017). Além disso, variando o tamanho do pilar ou o espaçamento entre os pilares, ou ambos, pode-se ajustar o tamanho do poro para se adequar a uma aplicação específica (Gil; Korili; Vicente, 2008). Assim, as argilas pilarizadas oferecem novas possibilidades de catálise de moléculas maiores, como as encontradas nos resíduos de petróleo.

4.4.6.1 Definição de argilas pilarizadas e pilarização

As argilas pilarizadas são uma classe de argilas modificadas, sintetizadas a partir da troca dos cátions intercamadas da argila original por oligômeros de cátions metálicos hidratados, complexos orgânicos ou inorgânicos. Após aquecimento, esse sistema passa por processos de desidratação/desidroxilação, resultando em pilares estáveis compostos de óxidos metálicos com estrutura rígida, que mantém as camadas da argila separadas (Ding *et al.*, 2001). Intercalação é o processo de inserção de uma espécie na região intercamadas de um sólido lamelar com a preservação da estrutura do sólido (Schoonheydt *et al.*, 1999).

Define-se como pilarização o processo em que um composto lamelar é transformado em um material micro e/ou mesoporoso termicamente estável, sem destruição da estrutura lamelar durante o processo. Portanto o termo pilarização está associado à formação e preparação de materiais micro e/ou mesoporosos denominados argilas pilarizadas (PILC – do inglês *pilaredinterlayeredclays*) (Vicente; Gil; Bergaya, 2013).

O procedimento de pilarização inicia-se com a adição de água à esmectita, onde os cátions intelamelares são hidratados provocando o inchamento entre as camadas. Em seguida ocorre a troca dos cátions intelamelares por espécies catiônicas volumosas como complexos de cátions metálicos inorgânicos, polioxo ou polihidróxi cátions, cátions orgânicos ou outras espécies (Mishra, 2010; Vicente; Gil; Bergaya, 2013). Após a intercalação é feita a secagem, seguida da calcinação da argila expandida, onde ocorre a desidratação e desidroxilação da espécie intercalante, formando um óxido com estrutura rigída chamado de pilar. A ligação entre o pilar e a lamela é estável mesmo submetida a aquecimento em temperaturas elevadas. A forma como os pilares metálicos estão ligados à estrutura da argila ainda é objeto de discussão, embora algumas hipóteses tenham sido propostas tais como uma ligação cruzada entre os pilares e a sílica da folha tetraédrica que se torna invertida após a calcinação (Kloprogge, 2017).

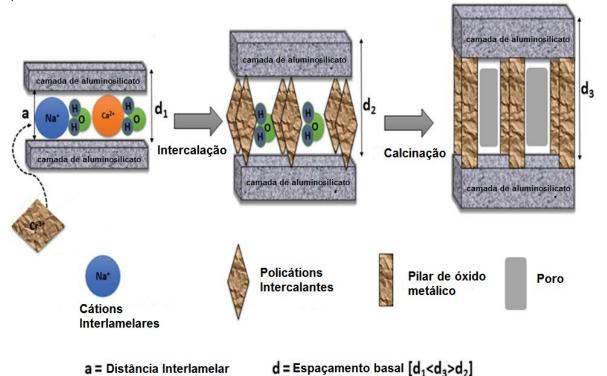
As estruturas dos pilares distribuídos entre as lamelas das esmectitas formam um sistema microporoso de canais comparáveis aos das zeólitas (Kloprogge, 1998). A estrutura porosa das argilas pilarizadas é dependente tanto da argila quanto da espécie pilarizante utilizada e pode apresentar poros maiores do que os das zeólitas

(Mishra, 2010). A Figura 13 contém uma representação esquemática dos processos envolvidos na formação de uma argilapilarizada.

Para ocorrer a pilarização é necessário que três critérios sejam atendidos (Pergher; Corma; Fornes, 1999; Coelho; Santos; Santos, 2007a):

- 1) As espécies intercalantes precisam ser suficientemente grandes para promover o distanciamento entre as lamelas (aumento do espaçamento basal) e prevenir colapsos entre elas durante a calcinação;
- 2) A distância entre os pilares deve ser tal que permita a entrada das moléculas, tanto para sua ação catalítica como para ocorrer adsorção. Dessa forma, a entrada de moléculas depende tanto da distância interlamelar (tamanho do pilar) quando da distância interpilar (densidade de pilares);
- 3) As lamelas devem ser suficientemente rígidas para que a distância desejada entre os pilares seja mantida, do contrário a flexibilidade das lamelas pode fechar os espaços entre os pilares.

Figura 13 - Representação dos processos envolvidos na formação de uma argila pilarizada.



Fonte: Adaptado de Baloyi; Ntho; Moma, 2018a.

a = Distância Interlamelar

A etapa de preparação do agente pilarizante pode ser feita por síntese interna ou síntese externa (Pergher; Corma; Fornes, 1999; Vicente; Gil; Bergaya, 2013). Na síntese interna o agente pilarizante é preparado entre as lamelas, simulando um processo natural. Na síntese externa, o agente pilarizante é preparado separadamente e, então, segue o processo de troca catiônica com os cátions intercamada que se encontram na argila. A metodologia empregando a síntese externa é a mais adequada devido a maior versatilidade e por permitir a preparação do agente pilarizante em um sistema puro e em condições mais controladas.

A última etapa da pilarização é a calcinação, onde podem ocorrer três situações diferentes: (i) o polihidróxicátion não permanece na argila (não ocorre a pilarização); (ii) o polihidróxi cátion se degrada formando uma camada de hidróxido (com 14,0 Å de espessura formando uma pseudo-clorita) ou (i) ocorre a pilarização. Após a pilarização, durante a calcinação ocorre a desidratação até 300 °C, a desidroxilação entre 300 a 400 °C e a degradação da argila em temperaturas maiores do que 800 e 900 °C. A estabilidade da argila pilarizada em função da temperatura dependerá da natureza da argila e da composição do pilar. Em muitos casos observou-se um aumento da estabilidade quando foram utilizadas misturas de polihidroxicátions ou a dopagem de pequenas quantidades de algum outro elemento químico (Vaccari, 1999).

Uma enorme variedade de cátions polinucleares podem ser utilizados na preparação das argilas pilarizadas. Em particular, as argilas pilarizadas com metais de transição são interessantes, pois o próprio pilar é cataliticamente ativo devido à presença de características redox e ácidas (Mishra, 2010). A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura sobre argilas pilarizadas trata da introdução de polibidróxi cátionsde alumínio, zircônio, ferro, cromo, titânio e silício, com aplicações em diferentes tipos de reações (Mishra, 2010; Kurian; Kavitha, 2016; Gil; Vicente, 2020; Macías-Quiroga et al., 2022).

As propriedades da argila pilarizada podem ser alteradas de acordo com a escolha de diferentes parâmetros, tais como: natureza do agente pilarizante (o metal a ser utilizado na pilarização), o tipo de argilomineral e tamanho da partícula, procedimento de pilarização, tratamento térmico etc (Cañizares *et al.*, 1999).

4.4.6.2 Propriedades das argilas pilarizadas

4.4.6.2.1 Acidez

As argilas pilarizadas apresentam acidez de Lewis (receptora de pares de elétrons) e de Brønsted (doadora de prótons) em sua superfície. A acidez de Lewis é atribuída principalmente aos pilares de óxidos metálicos, enquanto a acidez de Brønsted geralmente está relacionada aos grupos OH⁻ originários das camadas na estrutura da argila. A quantidade e a força dos sítios ácidos estão relacionadas aos tipos de argilas e aos pilares de óxidos metálicos (Ming-Yuan; Zhonghui; Enze, 1988; Ding *et al.*, 2001).

As lamelas das argilas não-pilarizadas têm somente um fraco caráter ácido, como mostrado na seção 1.4.4.4. O processo de pilarizaçãoprovoca um aumento significativo na acidez da argila. Esse aumento no caráter ácido das argilas foi atribuído a dois fatores: (a) o crescimento na área específica em relação à argila não pilarizada e (b) o surgimento de novos sítios ácidos nos pilares moleculares introduzidos e nos sítios de ligação entre os pilares e as lamelas (Luna; Schuchardt, 1999). O tipo de hidroxicátion utilizado na troca catiônica também interfere nessa acidez, sendo a ordem decrescente de acidez de Lewis: Ti > Zr > Al > Fe e Ni (Pergher; Corma; Fornes, 1999). Segundo Cañizareset al. (1999) em estudo comparando argilas pilarizadas com diferentes hidroxicátions, as argilas pilarizadas com cromo apresentaram a maior acidez. A ordem de acidez das argilas pilarizadas obtidas nesse estudo foi Cr-PILC>Zr-PILC>Al-PILC>Fe-PILC.

Além disso, quanto maior o número de pilares maior será o número de sítios ácidos. O processo de aquecimento também tem forte influência na acidez das argilas pilarizadas. Com o aumento da temperatura (300-500 °C) a acidez de Brønsted diminui devido à desidroxilação da superfície e à perda de moléculas de água, aumentando assim, a acidez de Lewis. Portanto, quando a calcinação ocorre a temperaturas mais altas (> 300 °C) a acidez predominante é a de Lewis (Pergher; Corma; Fornes, 1999). O tipo, a quantidade e a força da acidez superficial das argilas pilarizadas estão diretamente relacionados às atividades catalíticas e determinam qual tipo de reação pode ser catalisada (Ding et al., 2001).

4.4.6.2.2 Estrutura porosa

Em uma argila pilarizada, um microporo é definido pela distância entre as camadas do argilomineral, e a distância lateral, que é o espaço entre os pilares de óxido de metálico (Ding et al., 2001). Essas distâncias podem ser controladas, a fim variar o tamanho do poro, pelo ajuste de vários parâmetros envolvidos na síntese das argilas pilarizadas(Gil; Korili; Vicente, 2008). O tamanho dos poros depende das condições de síntese, como o tipo de argila utilizado, da capacidade de troca catiônica (CTC) das argilas, do tipo dos pilares de óxido metálico e da temperatura do tratamento térmico (Ding et al., 2001).

As argilas pilarizadas apresentam grande área específica, elevado volume poroso e tamanho de poro variando de micro (< 20 Å) a mesoporos (20 a 500 Å). A distribuição dos pilares nas argilas pilarizadas gera uma estrutura porosa similar à das zeólitas, porém com poros maiores, aumentando o acesso de móleculas reagentes maiores às regiões catalíticas interlamelares (Ding *et al.*, 2001).

Alguns autores relatam que, comparado aos pilares com um único metal, a intercalação de camadas de argila por pilares mistos é um método eficiente para aumentar o espaçamento basal (Ding *et al.* 2001). A distância interpilar tem mais influência sobre a distribuição de tamanho dos poros do que a distância interlamelar. A distância interpilar depende do número de pilares introduzidos no argilomineral, que depende principalmente da capacidade da troca de cátions, além da carga das espécies intercalantes e o seu tamanho (Gil; Korili; Vicente, 2008).

4.4.6.2.3 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das argilas pilarizadas depende tanto do tipo de argila quanto do tipo de pilares de óxido metálico, da estabilidade da ligação pilar-lâmina e da densidade dos pilares na região interlamelar (Pergher; Corma; Fornes, 1999; Ding *et al.*, 2001). A estabilidade térmica e hidrotérmica são importantes em condições de alta temperatura, encontradas em reações de craqueamento de óleo e para a manutenção de alta atividade catalítica (Luna; Schuchardt, 1999).

Em geral, a estrutura porosa das argilas pilarizadas é estável até (400-500°C), porém algumas possuem estabilidade a temperaturas superiores. Um aumento adicional da temperatura de aquecimento pode ocasionar o colapso das camadas de argila devido à sinterização dos pilares e à desidroxilação das folhas do argilomineral (Ding et al., 2001). A estabilidade da ligação pilar-lamela depende das características de preparo dos pilares e de características da própria argila. A intercalação da argila com pilares de óxidos mistos é relatada como uma maneira eficiente de melhorar a estabilidade térmica de argilas pilarizadas, principalmente utilizando pilares de alumínio misturado com outros metais (Zhao; Yang; Guo, 1995; Cañizares et al., 1999; Vicente; Gil; Bergaya, 2013). O aumento da densidade dos pilares na região interlamelar, está associado ao aumento da estabilidade térmica das argilas pilarizadas. Quanto maior a densidade dos pilares, melhor distribuição dos pilares no espaço interlamelar aumentando a estabilidade térmica. Isso ocorre por meio de técnicas que melhoram a difusão dos macrocátions no espaço interlamenlar (Pergher; Corma; Fornes, 1999; Ding et al., 2001; Gil; Korili; Vicente, 2008)

A intensa pesquisa sobre argilas pilarizadas realizada nas últimas décadas, inclui vários artigos de revisão e livros relatando procedimentos de síntese, caracterização e aplicações desses sólidos para aplicações em catálise (Ding *et al.*, 2001; Bergaya; Aouad; Mandalia, 2006; Gil; Korili; Vicente, 2008; Mishra, 2010; Gil*et al.*, 2011; Emam, 2013; Vicente; Gil; Bergaya, 2013; Kurian; Kavitha, 2016; Serra; Marques; Faillace, 2020; Macías-Quiroga *et al.*, 2022)

4.5 Preparação do agente pilarizante: polihidróxicromo

4.5.1 Características do cromo

O cromo foi descoberto por Vauquelin em 1779 na Sibéria no mineral crocoita, PbCrO. Em 1798, ele isolou o novo metal pela redução de CrO, com carvão a altatemperatura. O nome cromo (do grego *chroma* = cor) foi sugerido para o novo elemento devido aos seus muitoscompostos coloridos (Mandich, 1997).

O cromo é um metal de transição do terceiro período com configuração no estado fundamental dels², 2s². 2p⁶, 3s², 3p⁶ 3d⁵, 4s¹.Os estados de oxidação do cromo vão do Cr²+ ao Cr⁶+. O estado de oxidação mais estável do cromo é o Cr³+(d³)e o mais extensamente estudado. O cromo também apresenta diferentes números de coordenação (n=, 2, 3, 4, 5 e 6) associados a variadas estruturas moleculares como o cromato, dicromato, tricromato, tetracromato entre outros (Weckhuysen; Wachs; Schoonheydt, 1996).

O Cr (III) tem uma geometria octaédrica e os orbitais são divididos em três de energia mais baixas (t₂g) e dois ligações de energia mais alta (e_g), Os três elétrons d do Cr(III) ocupam os orbitais t₂g que irãointeragir com os ligantes (Friese, 2002a). Em condições ácidas, o Cr (III) possui uma troca muito lenta de ligantes devido à configuração eletronica d³. Esse tipo dedistribuição faz com que as reações de substituição sejam cineticamente muito lentas, sendo os complexos de Cr(III) denominados não lábeis ou "inertes", pois podem existir por um longo período de tempo (Mandich, 1997; Atkinsvet al., 2010).O raio iônico do Cr³⁺ é de 0,069 nm (Yun et al., 2010).

O cromo é utilizado em vários tipos de indústrias, como as metalúrgicas (aço, ligas ferrosas e não ferrosas), de refratários, de vidros, produtos químicos como pigmentos e galvanoplastia e também em estruturas de proteção de materiais radioativos. Os resíduosgerados por essas indústriascontendo grandes quantidades de compostos de cromo podem terefeitos biológicos e ecológicos adversos significativos (Kotas; Stasicka, 2000; Friese et al., 2002b). Os dois estados de oxidação maiscomuns do cromo são o Cr(III) e Cr(VI). O Cr(III) é considerado um elemento traço fundamental para o funcionamento dos organismos vivos, enquanto o Cr(VI) possui efeitos tóxicos em sistemas biológicos, sendo 1000 vezes mais tóxico do que o Cr(III) (Kotas; Stasicka, 2000; Torapava et al., 2009). O estudo das espécies de cromo em solução ou em sólidos é importante para o entendimento do comportamento do cromo no ambiente, em colóides e em catalisadores heterogêneos à base de cromo.

4.5.2 Hidrólise do cromo

A água pode hidrataríons metálicos M^{z+} presentes em solução, formando o íon $M(H_2O)^{z+}$ nonde z é a carga do cátion metálico e n é o seu número de coordenação em solução aquosa. A água ligada ao íon metálico pode ionizar-se (hidrolisar) para produzir um próton e um complexo hidróxido metálico, de acordo com a Equação 11 (Ekberg; Brown, 2016):

$$M(H_2O)_n^{z^+} \leftrightarrow MOH(H_2O)_{n-1}^{(z-1)} + H^+$$
 (11)

O pH no qual um íon metálico hidratado hidrolisa depende da carga (z) e tamanho do íon metálico (raio iônico – r). Normalmente, íons pequenos e altamente carregados tem muita tendência à hidrólise, sendo, portanto, menor o pH no qual o metal hidrolisará. Um aumento do pH geralmente facilita a hidrólise,ocorrendo a formação de espécies com um maior número de grupos hidróxido (Torapava, 2011) A água ligada a íons metálicos tem capacidade de ionizar-se para produzir espécies poliméricasatravés da hidrólise. As estequiometrias de espécies poliméricas que podem se formar para um determinado íon metálico estão relacionadas às propriedades do íon (tamanho, carga, número de coordenação)(Ekberg; Brown, 2016).Metais alcalinos como o sódio (I), potássio (I), rubídio (I) não hidrolisam, entretanto metais como cromo (III), ferro (III) e alumínio (III) hidrolisam na faixa de pH entre 1 a 4 (Torapava, 2011).

Os mais importantes estados de oxidação do cromo em solução são o Cr6+, Cr⁺³ e Cr²⁺(Weckhuysen; Wachs; Schoonheydt, 1996). Os sais de cromo (cloreto, sulfato, nitrato, etc.) em solução aquosa são complexos formados por íonscromo com a substituiçãode grupos coordenados por moléculas de água (Mandich, 1997), como mostrado na Equação 12.

$$[Cr(H_2O)_5X]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+} + X^{-}$$
 (12)

X = íon negativo coordenado com carga única (por exemplo, Cl⁻, CN⁻, CNS⁻)

Em meio ácido ou fracamente ácido o Cr^{+3} está na forma do íon hexa(aquo) $Cr(H_2O)_6^{3+}$ (Mandich, 1997; Zhang *et al.*, 2016). Essa estrutura é bem estabelecida tanto no estado sólido, quanto em meio aquoso, como uma estrutura octaédrica circundando o Cr(III) e distância média Cr-O é de 1,963 Å (Torapava *et al.*, 2009).

O íon Cr(III) hidratado hidrolisa facilmente entre pH 2 a 4, dependendo da concentração total, temperatura e força iônica do meio (Torapava *et al.*, 2009). O Cr³⁺ é caracterizado por uma acentuada tendência aformar complexos polinucleares. Os complexos iniciam-se com a formação de dímeros podendo formar polímeros de dimensões coloidais. (Mandich, 1997). A acidez de tais soluções surge da seguinte forma (Equação 13):

$$[Cr(H_2O)]^{3+} \leftrightarrow [Cr(H_2O)(OH)^{2+} + H_3O^{+}]$$
 (13)

O equilíbrio é deslocado para a direita pelo aumento da temperatura e também pela adição de base. A ordem de magnitude da primeira constante de hidrólise é de K = 10⁴. Estes complexos em solução aquosa têm alta inércia cinéticarelativa, pois tem meia vida da ordem de várias horas, sendo possível isolar as espécies presentes em solução como sólidos.

As reações de polimerização ocorrem a partir de processos de condensação denominados olação (Mandich, 1997; Henry; Jolivet; Livage, 2006). A olação consiste no ataque nucleofílico de um grupo OH⁻ em um cátion metálico carregado positivamente, levando à saída de uma molécula de água na esfera de coordenação do metal formando pontes do tipo "ol". Assim ocorre a formação de complexos polinucleares consistindo de cadeias ou anéis de íons Cr³⁺ conectados por pontes de OH, conforme as Equações 14 e 15:

$$[Cr(H_{2}O)_{6}]^{3+} + [Cr(H_{2}O)_{5}OH]^{2+} \longrightarrow [(H_{2}O)_{6}Cr Cr(H_{2}O)_{5}]^{5+} + H_{2}O$$

$$(14)$$

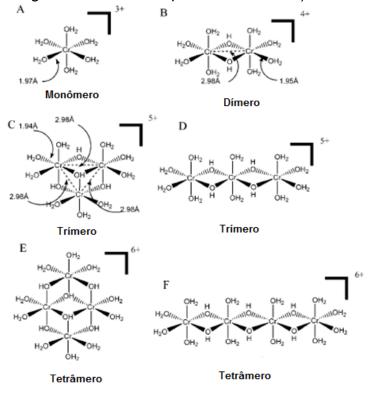
$$2[Cr(H_{2}O)_{5}OH]^{2+} \longrightarrow [(H_{2}O)_{4}Cr Cr(H_{2}O)_{4}]^{4+} + 2H_{2}O$$

$$(15)$$

A partir da equação de formação dos dímeros (Equação 14) podem ser formadas moléculas maiores com a continuação do processo de olação. O processo de olação é favorecido pelo aumento na concentração de sal de cromo, temperatura e basicidade. Esse processo também depende do pH e tempo, sendo lento sob acidez moderada. Os oligômeros maiores são formados quando após a adição da base à solução de Cr^{3+} , a solução é mantida envelhecendo por alguns dias para a estabilização do pH. (Mandich, 1997). A adição de base a uma solução morna do sal de cromo hidrolisado, em quantidade menor à necessária para a completa neutralização, faz com que ocorra a polimerização do cromo ao invés da precipitação do hidróxido de cromo (Mandich, 1997).

Com o aumento do pH o Cr(III) tende a hidrolisar resultando na formação de complexos polinucleares contendo pontes de OH. Isso leva à formação de oigômerosdiméricos, triméricos, tetraméricosou de tamanhos maiores (Friese *et al.*, 2002b; Torapava *et al.*, 2009). A formação dos oligômeros também pode ocorrer a partir da reação entre espécies oligoméricas maiores, diferentes do monômero (Drljaca; Leone Spiccia, 1996). Algumas espécies são mostradas na Figura 14.

Figura 14 – Estruturas possíveis para os oligômeros de cromo (III) em solução (em meio ligeiramente ácido a próximo do neutro).



Fonte: Adaptado de Friese et al., 2002b.

Um estudo da distribuição de espécies hidrolisadas de cromo (III) como função do pH e do tempo de envelhecimento, mostrou que os oligômeros maiores se formam lentamente com o tempo e simultaneamente com a liberação de prótons.(Friese, 2002a)

A solubilidade do Cr(III) diminui de forma acentuada acima de pH = 5 com a formação do precipitado de óxido de Cr(III) hidratado (Torapava et al., 2009). O produto final desta hidrólise é o óxido de cromo (III) hidratado ou hidróxido de cromo Cr(OH)₃ (Weckhuysen; Wachs; Schoonheydt, 1996) (Equação 16).

$$\operatorname{Cr}(\mathsf{H}_2\mathsf{O})_6^{3+} \leftrightarrow \left[\operatorname{Cr}(\mathsf{H}_2\mathsf{O})_5\mathsf{OH}\right]^{2+} \leftrightarrow \left[\operatorname{Cr}(\mathsf{H}_2\mathsf{O})_\mathsf{n}(\mathsf{OH})_\mathsf{m}\right]^{3+-\mathsf{m}} \leftrightarrow \operatorname{Cr}(\mathsf{OH})_3 \tag{16}$$

A hidrólise básica de sais de cromo leva à formação de diferentes tipos de polioxocátions oligoméricos como $[Cr_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ (dímeros), $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ (trímeros), $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_{11}]^{6+}$ (tetrâmeros abertos) $[Cr_4(OH)_5O(H_2O)_{10}]^{5+}$ (tetrâmeros fechados), ou mesmo hexâmeros que são pré-requisitos para a preparação de argilas pilarizadas com cromo com maiores espaçamentos (Mata*et al.*, 2007). De acordo com Volzone (2001),em argilas pilarizadas com cromo preparadas com solução pilarizante com razão (OH/Cr=2) as espécies predominantes presentes são as triméricas como principais, seguidas das tetraméricas, monoméricas e diméricas.

4.5.3 Argilas pilarizadas com cromo

As características físico-químicas das argilas pilarizadas com cromo são afetadas por vários fatores, como o método de preparação, o tipo de argila utilizada, a força da base utilizada, a razão estequiométrica entre a concentração de base e dos íons cromo (III) [OH]/[Cr³+], o coeficiente estequiométrico de íon cromo para quantidade de argila em gramas (mmol Cr/argila em g), a temperatura e o tempo de envelhecimento (Pinnavaia; Tzou; Landau, 1985; Tzou; Pinnavaia, 1988; Akçay, 2004; Volzone, 1995)

As argilas pilarizadas com cromo são principalmente preparadas utilizando espécies oligoméricas, derivadas da hidrólise do cromo com agentes pilarizantes,

devido estabilidade (Tzou; Pinnavaia1988). sua Entretanto, outros agentespilarizantescomocomplexos de acetato de Cr(III) (Mishra; Parida, 1998a, 1998b) e oxiformato de Cr(III) (Yoon; Hwang; Jin-Ho Choy, 2000) também já foram utilizados. O tamanho dos oligômeros e a extensão da formação na solução pilarizante dependem do tempo e da temperatura de envelhecimento. A hidrólise dos íons cromo é um processo lento à temperatura ambiente, no entanto, à temperatura elevada (60-90 °C), o processo é concluído dentro de um ou dois dias (Tzou; Pinnavaia, 1988; Drljacaet al., 1997; Sychevet al., 1997; Arfaoui; Frini-Srasra; Srasra, 2009; López*et al.*, 2011). Na intercalação com oligômeros hidrolisados, observou-se que o aumento de temperatura do agente pilarizante, aumento da razão [OH]/[Cr] e maior tempo de hidrólise (envelhecimento), favoreceram a formação de argilas pilarizadas com maior espaçamento basal (Tzou; Pinnavaia, 1988). Os valores obtidos variaram entre 18 a 27 Å. A precipitação do hidróxido de cromo na solução pilarizante pode ser evitada usando uma base mais fraca como Na₂CO₃ ou diminuindo a concentração de NaOH (Tzou; Pinnavaia, 1988).

A razão [OH]/[Cr] regula o processo de hidrólise e a geração das espécies policatiônicas. Argilas pilarizadas com alto espaçamento entre camadas (23-27,6 Å) foram obtidas quando utilizou-se no processo de hidrólise a razão [OH]/[Cr] na faixa de 1.5-2.5 (Tzou; Pinnavaia, 1988; Arfaoui; Frini-Srasra; Srasra, 2009).

O efeito do coeficiente estequiométrico (mmol Cr/argila em g) nas propriedades texturais da argila pilarizadas com cromo também foi estudado (Volzone, 1995; Gyftopoulou *et al.*, 2005). Esmectitaspilarizadas com cromo foram sintetizadas usando a razão Cr/argila na faixa de 0,5 a 20 mmol/ g. Com o aumento da razão Cr/argila, verificou-se que a estabilidade térmica e o espaçamento basal das argilas pilarizadas com cromo aumentaram. O valor de 20,7 Å foi obtido para a razão molar 20 mmol de Cr/g de argila (Volzone, 1995). Tzou e Pinnavia(1988) sintetizaram uma argila pilarizada com cromo com espaçamento basal de 27,6 Å usando a razão Cr/argila de 50 mmoL/g a partir de uma solução pilarizante envelhecida térmicamente a 95 °C.

Argilas com composição, estrutura e densidade de carga da camada diferentes foram utilizados para a preparação de argilas pirlarizadas com cromo (Volzone, 2001; Gyftopoulou; Millan; Bridgwater, 2005; Tomul; Balci, 2009). A incorporação do cromo depende significativamente da densidade de carga da

camada, que por sua vez afeta a estabilidade térmica e as propriedades texturais da argila pilarizada com cromo (Tomul; Balci, 2009).

As condições de aquecimento (temperatura e atmosfera) influenciam muito as propriedades estruturais destes sólidos. A instabilidade dos pilares de cromo, com a consequente diminuição do espaçamento basal foi observada por alguns autores acima de 400 °C (Roulia, 2005)e acima de 420 °C (Volzone, 1995)quando a argila intercalada com cromo é calcinada ao ar. Roulia (2005)verificou uma diminuição no espaçamento basal de argilas pilarizadas com cromo acima de 400 °C através de análise de difração de raios-X, atribuído ao colapso da estrutura da argila pilarizada nesta temperatura. Verificou-se que o cromo (III) oxidava a cromo (VI) em presença de ar acima desta temperatura (Roulia, 2005).Após tratamento térmico até 380 °C em ar, as propriedades texturais são conservadas (Volzone, 1995).

A estrutura do sólido é mais estável em temperaturas maiores quando a calcinação é realizada em atmosfera inerte do que em de ar (Volzone; Cesio, 2003). A calcinação sob atmosfera de amônia, também formou argilas pilarizadas estáveis acima de 500 °C (Yoon; Hwang; Jin-Ho Choy, 2000). Mishra e Parida (1998a) utilizando acetato de cromo (III), sintetizaram argila pilarizada com cromo térmicamente estável, com altura do pilar > 17,5 Å calcinada a 500°C. Roulia (2005) sintetizou argilas pilarizadas com cromo adicionando NaOH à solução de sal de Cr (III) até o pH se aproximar 13, então a solução foi acidificada com HClO₄ até pH de 2,2, seguida de refluxo por 1,5 h. A adição de ácido e base com posterior refluxo durante a preparação reduziu o período de envelhecimento do oligômero. As argilas pilarizadas produzidas após calcinação a 475 °C sob atmosfera de nitrogênio, apresentaram maior espaçamento basal e aumento na área específica em relação ao método sem refluxo.

As propriedades térmicas e catalíticas das argilas pilarizadas podem ser aprimoradas pelo uso de agentes pilarizantes metálicos mistos, fornecendo maior estabilidade térmica e acidez. Em certos casos, observou-se que os materiais pilarizados com óxidos mistos de metais exibem alterações na área e acidez superficiais, em comparação com materiais de um único pilar (Vicente; Gil; Bergaya, 2013). Utilizando complexos de acetato de ferro (III) e acetato de cromo (III), foram sintetizadas argilas pilarizadas com ambos cromo e ferro com estabilidade térmica até 500 °C. A argila pilarizada de Fe-Cr apresentou espaçamento basal de 16,8 Å após calcinação a 500°C (Mishra; Parida, 1998b). Estudos mostraram que a

estabilidade térmica das argilas pilarizadas contendo cromo foi reforçada pela adição de alumínio aos pilares (Gil; Gandía; Vicente, 2000; Ding *et al.*, 2001). Toranzo, Vicente e Bañares-Muñoz (1997) prepararam pilares mistos de Al-Cr por co-hidrólise básica dos seus sais. Tomul e Balci (2009) prepararam argilas pilarizadas de Cr-Al misturando diferentes quantidades de soluções contendo cada uma das espécies hidroxiladas.

4.6 Pirólise catalítica com argilas que sofreram tratamento com ácido e argilas pilarizadas

As argilas têm sido utilizadas como catalisadores de craqueamento no refino de petróleo e indústria petroquímica desde o início do século 20 (Pinnavaia, 1983; Coelho; Santos; Santos, 2007a; Emam, 2013). Essas argilas eram principalmente modificadas por tratamento ácido.

A acidez e a atividade das argilas modificadas pela pilarização e ativação ácida são consideravelmente aumentadas pela criação de novos sítios ácidos. Nas argilas pilarizadas a acidez é decorrente dos sítios ácidos de Lewis presente nos pilares, além dos sítios ácidos de Brønsted derivados dos grupos OH- presentes na estrutura da argila original (Luna; Schuchardt, 1999; Ding et al., 2001; Mishra, 2010). Nas argilas reestruturadas por tratamento ácido a acidez de Lewis está presente nos cátions solubilizados da estrutura cristalina da argila pelo tratamento ácidos, além dos sítios OH- da argila original (Hart; Brown, 2004; Braibante et al., 2014). Essas argilas apresentam elevada estabilidade térmica, elevada área específica mesoporosidade, sítios ácidos e tem um custo mais baixo do que os catalisadores mesoporosos tradicionais (Liu et al., 2014; Kurian; Kavitha, 2016). Assim, as argilas modificadas oferecem novas possibilidades de catálise de moléculas maiores, como as encontradas nos resíduos plásticos e de petróleo, podendo ser uma boa alternativa para utilização nos processos de pirólise de resíduos.

Desde então, vários artigos têm sido publicados utilizando as argilas pilarizadas como catalisadores na pirólise de resíduos. Esses catalisadores possuem acidez menor do que as das zeólitas sendo bastante eficientes na produção de hidrocarbonetos líquidos (Manos *et al.*, 2001, 2002; Gobin; Manos,

2004; Stefanis *et al.*, 2013; Faillace *et al.*, 2017; Liet *al.*, 2017; Borsella*et al.*, 2018). Argilas que foram previamente tratadas com ácidos também têm sido utilizadas na pirólise de resíduos plásticos (Stefanis *et al.*, 2013; Uzair *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2017; Patil *et al.*, 2018b; Thant; Hmwe, 2018; Omol *et al.*, 2020; Rahman *et al.*, 2020).

Em estudos sobre a degradação catalítica de plásticos sobre catalisadores de argilaspilarizadas e catalisadores comercias de craqueamentoobservou-se que a distribuição de produtos líquidos sobre as argila pilarizadafoi caracterizado pelo maior teor de frações pesadas em relação aos catalisadores zeolíticos(Manoset al., 2001; Gobin; Manos, 2004; Akpanudoh; Gobin; Manos, 2005). Isso foi atribuído à menor acidez e, portanto, menor atividade de craqueamento de argilas e argilaspilarizadas gerando produtos com faixa de ponto de ebulição dos combustíveis para motores.

Catalisadores com maior densidade de sítios ácidos se comparados às argilas pilarizadas, como a zeólita HZSM-5, favorecem a geração de gases e olefinas leves, devido à presença de sítios ácidos fortes de Brønsted, que favorecem o sobrecraqueamento. (Gobin; Manos, 2004; Serrano et al., 2004; Lopez et al., 2017; Borsellaet al., 2018). Além disso, a elevada acidez de algumas zeólitas pode favorecer a produção de coque, que desativa o catalisador (Manoset al., 2001; Panda; Singh; Mishra, 2010; Borsellaet al., 2018; Hafeezet al., 2019). Além disso, por conta do menor tamanho de poros das zeólitas, as reações de craqueamento secundário como ciclização e aromatização são favorecidas (Stefanis et al., 2013; Faillace et al., 2017; Borsella et al., 2018; Olivera et al., 2020).

As reações de transferência de hidrogênio que envolvem a formação de intermediários maiores, como parafinas lineares e ramificadas são controladas pelo estereoimpedimento e são dependentes do espaço disponível dentro dos poros (Stefanis *et al.*, 2013). Devido às suas dimensões maiores do que as das zeólitas, os poros das argilas não inibem essas reações bimoleculares que são responsáveis pela produção de parafinas. Desta forma, os produtos obtidos têm maiores concentrações de hidrocarbonetos entre C₁₅-C₂₀ (Stefanis *et al.*, 2013). Isso foi observado posteriormente em outro estudo (Faillace *et al.*, 2017), onde o maior volume poroso da argila pilarizada com ferro Fe-PILFe-300 em relação à zeólita para FCC favoreceu a produção de hidrocarbonetos alifáticos lineares na co-pirólise do gasóleo pesado com PEAD.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado utilizando a infraestrutura do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM I e II) e dos 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 Universidades Federais e centros de pesquisas no Estado do Rio de Janeiro.

5.1 Materiais

- Lã de vidro Fibra média e puríssima(PROQUÍMIOS);
- Hexano 95% PA C₆H₆ (VETEC /Tedia);
- Cloreto de metileno CH2Cl2– Diclorometano (VETEC/Tedia);
- Hidróxido de sódio (perolado) NaOH (VETEC /Tedia) usado para soluções aquosas em diversas concentrações;
- Ácido clorídrico 32 % P.A. VETEC usado em solução aquosa 1 mol.L⁻¹;
- Cloreto crômico hexaidratado> 99,5 % VETEC usado em solução aquosa 0,1mol.L-1;
- Argila comercial Bragel;
- Argila Bentonita K10 ACROS Organics;
- Balança digital semi-analítica com capela, modelo AL 500 (MARTE);
- Balança analítica, modelo AY220 (MARTE);
- Centrífuga Excelsa IIFANEM, modelo 206 BL.
- Peneirador de sólidos BERTHEL:
- Estufa, modelo RA-40 (RONI ALZI);
- MuflaEDG, modelo EDG3P-S;
- Dessecador;
- Placa de aquecimento com agitador magnético (CORNING STIRRER HOT PLAT);
- Polietileno de alta densidade PEAD. Material virgem fornecido pela empresa
 BRASKEM (Polietileno de alta densidade BF 4810), usado como fornecido;

- Polietileno de baixa densidade PEBD. Recipiente pós-consumo de soro fisiológico 2000 mL do laboratório B. BRAUN descartado pela empresa SILIMED;
- Polipropileno- PP. Material virgem fabricado pela empresa Braskem
 (Polipropileno grade 516) e fornecido pelo Instituto de Macromoléculas (IMA-UFRJ);
- Padrão de óleo diesel fornecido pela PETROBRAS com 95% de pureza, contendo frações parafínicas de C₉-C₂₄;
- Padrão de misturas parafínicas BPCS Agilent Technologies;
- Gás Nitrogênio, 99,999% de pureza (LINDE);
- Gás hidrogênio, 99,992% de pureza (Air Products Brasil)
- Gás ar sintético,99,999% de pureza (Air Products Brasil)

5.1.1 Borra oleosa de petróleo

A borra oleosa utilizada nesse trabalho foi obtida por amostragemnos 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.

O processo de pré-tratamento da borra de petróleo para a retirada do excesso de água e também para o aproveitamento de óleo são bem descrito na literatura (Hui et al., 2020; Wang et al., 2020). A borra oleosa foi previamente seca antes de ser utilizada nas pirólises. O processo consistiu na secagem a 150 °C por aproximadamente 4 horas em recipiente de porcelana como descrito por Milato(2019). Após a secagem da borra, houve uma diferença de massa em torno de 20% a 25% em relação à massa do material original. Após esse tratamento a borra seca apresentou um aspecto sólido resinoso, ao contrário do material original que se apresentava viscoso. Em seguida o sólido foi triturado e peneirado om uma peneira metálica com 1mm de abertura. Esse processo foi realizado com a finalidade de facilitar o manuseio da borra de petróleo durante o preparo do reator garantindo assim que todo material fosse efetivamente pirolisado sem escorrer para o condensador (Milato, 2019).

5.2 Métodos

5.2.1 Fracionamento da argila comercial

A argila comercial (ARG-CO) usada como argila de partida foi fracionada e tratada em diferentes estágios (Jackson, 2005; Carrado *et al.*, 2006). A Argila comercial Brasgel(ARG-CO) é uma bentonita ⁶ ativada com Na⁺ e comercializada pela Bentonit União Nordeste S. A.

5.2.1.1 Retirada de areia (defloculação)

A primeira etapa do tratamento consistiu na preparação de uma suspensão com 20 g de argila comercial (ARG-CO) em água destilada, seguida da adição de 5mL de solução de NaOH 1 mol.L⁻¹na suspensão. Em seguida, o volume da suspensão foi completando com água destilada até 250 mL e ficou em repouso por 6 horas para a defloculação completa do material.

5.2.1.2 Separação da fração argila (floculação)

O material defloculado foi transferido para um blender e liquidificado para aumentar a desagregação. Em seguida, o material foi peneirado a 200 mesh (75 µm) para a retirada da fração areia e o material restante foi transferido para uma proveta, completando o volume com água destilada até 1L. A suspensão de argila impura

⁶Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas por "bentonitas". O nome "bentonita" é oriundo da descoberta de um depósito de argilas em camadas cretáceas, em 1898, com características

tecnológicas particulares no Fort Benton, Wyoming, EUA. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de

preferência (Menezes et al., 2008).

ficou em repouso por um período de 20-24h e, após esse tempo, recolheu-se 20 cm do volume da proveta para outro recipiente e esse procedimento de completar volume com água destilada, repouso seguido de recolhimento da fração foi repetido por um período de 4 dias consecutivos. O volume total recolhido contendo a fração argila foi reservado para tratamento e a fração silte remanescente na proveta foi descartado. Desta forma, a fração argila (< 2 µm) foi obtida(ARGILA). Acrescentouse ao volume total recolhido cerca de 10 mL de solução de HCl 1 mol.L-1, para promover a floculação seguida de posterior sedimentação da fração ARGILA.

5.2.2 Tratamento da fração argila (purificação)

5.2.2.1Retirada de sais solúveis

Após a floculação, as frações ARGILAforam centrifugadas elavadas com água destilada até teste negativo para cloretos com solução de AgNO₃ 0,1 mol.L₋₁ (ausência de formação de precipitado branco de AgCI), tomando-se o cuidado de descartar o sobrenadante após cada lavagem. Obteve-se ao final a argila fracionada contendo ferro natural e matéria orgânica (ARGFe).

5.2.3 Síntese das argilas pilarizadas

5.2.3.1 Síntese da argila pilarizada com cromo (ARGCr)

O agente pilarizante foi preparado pela adição de solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH a uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de CrCl₃.6H₂O previamente aquecida a 60 °C em banho de silicone com razão molar final [OH]/[Cr] = 2,0. A mistura ficou sob refluxo e agitação constante por 24h. À solução anterior foi adicionada uma suspensão de argila fracionada ARGFe em água (2g/100 mL) com agitação e razão molar de 5

milimoles de cromo por grama de argila para a intercalação do oligômero formado. Após a intercalação, a argila intercalada foi centrifugada e lavada com água destilada até teste negativo para cloretos com solução de AgNO₃ 0,1 mol.L-1. Em seguida a argila foi submetida às secagem em placa de aquecimento a 40°C para retirada do excesso de água. Posteriormente foi seca em estufa a 70 °C por 24h. Depois de seca foi triturada em gral com pistilo e homogeneizada por peneiramento a 200 meshem peneirador automático. A argila obtidafoi calcinada em seguida à 150 °C por 30 min, seguido de aumento gradual da temperatura até 300 °C por 2,5 h (Volzone, 2001).

Todas as argilas (comercial e fracionada) e a argila pilarizada obtida a partir da argilafracionada estão listadas no Quadro 2.A Figura 15 mostra um resumo dos processos envolvidos no fracionamento da argila comercial ARG-CO.

Quadro 2- Identificação da argila comercial, argilas tratadas e pilarizadas.

IDENTIFICAÇÃO	FRACIONAMENTO / TRATAMENTO
DAS ARGILAS	
ARG-CO	Argila comercial (contendo areia, silte e a fração argila)
ARGILA	Fração argila (isenta de areia e silte)
ARG-Fe	Argila fracionada (isenta de areia e silte) e parcialmente tratada(com ferro
	natural, resíduo de matéria orgânica e isenta de sais solúveis)
ARGCr	Argila fracionada e parcialmente tratada (isenta de sais solúveis e com
	ferro natural e resíduo de matéria orgânica), intercalada com 5milimoles
	de Cr/g de argila e calcinada a 300 °C

Fonte: O autor, 2023.

Figura 15– Processos envolvidos na purificação da argila comercial.



Fonte: O autor, 2023.

5.2.4 Pré tratamento do catalisadorde argila K10

A bentoníta K10 é uma argila ácida comercial fabricada pela ACROS ORGANICS. A ativação da argila K10 antes da pirólise foi realizada por aquecimento em mufla a 300 °C por 2horas (Silva *et al.*, 2017). Depois a argila foi retirada da mufla e colocada em dessecador até a temperatura ambiente.

5.3 Técnicas de caracterização

5.3.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria foi realizada para avaliar a variação de massa das amostras em função da temperatura. As reações de degradação que ocorrerem com a formação de voláteis provocarão uma perda de massa (Paoli, 2008).

Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹ de 50 a 800°C com vazão de 100 mL.min⁻¹ de gás nitrogênio sendo utilizado padrões de calibração Alumel (154,2 °C) e Níquel (354,4 °C) no analisador termogravimétrico SDT 2960 TGA/DSC (TA Instruments, Inc. - New Castle DE, USA).

5.3.2 Espectroscopiano infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho se baseia nas diferentes vibrações moleculares medidas entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas, observando-se a absorção dessa radiação. Isso permite a determinação dos grupos funcionais presentes em um material.

As bandas de absorção presentes no espectro de infravermelho no intervalo entre (4000-400 cm⁻¹) de argilominerais podem estar relacionados às vibrações

fundamentais de estiramento (n) e flexão angular (d) de seus grupos funcionais básicos (Madejová; Gates; Petit, 2017).

Os espectros da borra seca de petróleo e dos polímerosforam obtidos com o espectrômetro Number One Perkin Elmer Fourier Transformed (Perkin Elmer, EUA)com acessório de reflexão total atenuada (ATR). Os espectros de transmissão foram obtidos com resolução 4 cm⁻¹, ganho 1, região espectral 4000 a 500 cm⁻¹ e 40 varreduras. Os espectros das argilas ARGFe, ARGCr e da K10 foram obtidos por transmissão (com pastilha de KBr) no Espectrofotômetro no Infravermelho por transformada de Fourier NICOLET 6700FT-IR comresolução 4cm⁻¹, na região intermediária de 4000cm⁻¹ a 400 cm⁻¹e 16 scans de varredura.

5.3.3 Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (ASAP)

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio foi utilizada para determinar as propriedades texturais dos catalisadores. Cerca de 0,5 g das amostras foram submetidas a um pré tratamento a vácuo à temperatura de 150 °C por 20 h para remover a umidade e gases fisiossorvidos. As isotermas de adsorção e dessorção das argilas foram obtidas em um MICROMERITICS ASAP 2020 Plus Physisorption (MICROMERITICS, EUA) à cerca de – 196 °C,temperatura do nitrogênio líquido. As distribuições dos tamanhos de microporos das argilas foram obtidos pelo método t-plot, enquanto a dos mesoporos foram calculadas pelo método de Barret–Joyner–Halenda (BJH).

Os dados texturais da ARG-CO, ARGFe e da argila pilarizadaARGCr foram obtidos da isoterma de dessorção e os dados da K10 através da isoterma de adsorção. Os resultados da distribuição de poros para cada argila encontram-se no Apêndice D.

5.3.4 <u>Dessorção à Temperatura Programada de amônia (TPD-NH3)</u>

A dessorção a temperatura programada (TPD) de amônia é um dos métodos mais utilizados para caracterizar as propriedades ácidas de catalisadores sólidos fornecendo informações tanto da concentração quanto na força dos sítios. A amônia é uma molécula de sonda que permite testar as propriedades ácidas de catalisadores sólidos, pois sua forte basicidade e pequeno tamanho molecular permitem a detecção de sítios ácidos localizados também em poros muito estreitos. (Arena; Dario; Parmaliana, 1998).

Cerca de 0,1g das argilas foram pesadas e pré-tratadastérmicamente com He puro (30mL/min) a 150°C (taxa de aquecimento de 10 °C/min) por 1h edepois resfriadas com He puro (30mL/min) até a temperatura ambiente (25°C). Em seguida foi feita a adsorção de uma mistura de amônia em hélio4% NH₃/He (30mL/min) a temperatura ambiente por 30 minutos. Depois foi feita a limpeza com He puro (30mL/min) a temperatura ambiente por aproximadamente 1h e em seguida dessorção em He puro (60mL/min.) até 600°C (taxa de 20°C/min).O procedimento de determinação da acidez foi realizado em uma unidade multiuso equipada com um detector quadrupolo em linha, modelo QUADSTAR 422 (QMS 200,BALZERS) .A quantidade de sítios ácidos totais das argilas foiestimado pela integração das curvas de dessorção de NH₃ e aplicando-se os parâmetros obtidos na curva de calibração.

5.3.5 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas das amostras obtidos pelo método do pó (não orientado), foram coletados em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, detector de estado sólido de Nal e monocromador curvo de grafite perolizado, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (I = 1,5406 Å) operando em voltagem de 40 kV e amperagem de 25 mA; velocidade do goniômetro de 0,02 $^{\circ}$ (2 θ) por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 0 a 45 $^{\circ}$ (2 θ).

A argila bruta (ARG-CO) e parcialmente fracionada(ARGFe) foram colocadas em um tubo falcon com 7 ml de água deionizada, agitadas e deixadas para descansar. Após 24h coletou-se com uma pipeta na parte da dispersão, desprezando a parte decantada. Os catalisadores ARGCr e ARG-K10 foram colocados em tubo falcon também com água deionizada, posteriormente agitadose coletada a dispersão com uma pipeta. Em seguida todas as amostras coetadas com a pipetas foram gotejadas em 4 diferentes lâminas de vidro e deixadas para secar naturalmente posteriormente ajustadas noporta-amostras para obtenção do difratograma no equipamento. Todas as amostras secas também foram submetidas a tratamento com etilenoglicol que consistiu em colocar as lâminas dentro de um dessecador previamente evacuado e em seguida ficaram sob atmosfera de etilenoglicol em um recipiente fechado por 24h para expandir. Após esse tempo as lâminas foram inseridas no equipamento para a obtenção do difratograma.

As análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) no Laboratório de Difração de Raios-X pelo Técnico Josimar Firmino de Lima e coordenação de Rainer Newman.

5.3.6 Fluorescência de Raios-X (FRX)

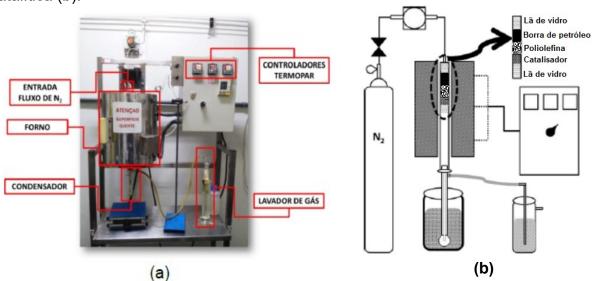
A composição química dos catalisadores foi determinada por Fluorescência de Raios X em espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva MALVERN- PANALYTICAL MODELO AXIOS MAX. As amostras foram preparadas através de fusão a 1150 °C por 10 minutos de 0,6 g de amostra seca a 105 °C com 6 g de Tetraborato de Lítio (Li₂B₄O₇). Os resultados foram expressos em %, calculados como óxidos dos elementos. As análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) no Laboratório de Fluorescência de Raios-X pela Técnica Kátia Veloso e coordenação de Arnaldo Alcover Neto.

5.3.7. Ensaio de Pirólise

5.3.7.1 Sistema de Pirólise

O sistema de pirólise utilizado consiste em um reator em leito fixo em pequena escala, localizado no LABTAM do IQ/UERJ. O reator é feito de aço inoxidável com 30 cm de comprimento, 2 cm de diâmetro e capacidade de 50mL. O reator foi inserido em um forno vertical recoberto por um circuito de aquecimento elétrico contendo controladores de temperatura localizados nas regiões superior, central e inferior, podendo alcançar uma temperatura máxima de 500 °C.A base superior do reator está acoplada à entrada do fluxo de nitrogênio para a manutenção da atmosfera inerte durante a pirólise. A base inferior do reator é acoplada a um condensador de vidro submerso em um banho de gelo para a coleta dos gases condensáveise ligado a um frasco lavador para a entrada dos gases não condensáveis (Figura 16).

Figura 16– Unidade de pirólise (a) e esquema de montagem do reator na pirólise catalítica (b).



Fonte: Adaptado de Milato, 2019.

5.3.7.2 Procedimento Experimental da Pirólise

O reator e o condensador foram previamente pesados. O reator foi preenchido com lã de vidro e em seguidaforam inseridos separadamente 1,000± 0,001 g de borra seca de petróleo (BS) com ou sem a(s) poliolefina(s) e catalisador formando camadas (leitos), e por último a lã de vidro nesta ordem. Ao inverter o reator para a colocação no forno, as amostras de borra seca e poliolefina se sobrepõem ao catalisador, de forma que a borra de petróleo e/ ou a poliolefina fundida atravessassem todo o leito de catalisadorpromovendo maior contato. No Quadro 3 é apresentado o planejamento experimental das pirólises e co-pirólises realizadas.Inicialmente o sistema foi purgado com gás nitrogênio durante 5 minutos com vazão de 30 mL.min⁻¹, garantindo atmosfera inerte e ausência de agente oxidante. Todas as amostras foram pirolisadas a 450 ± 5 °C durante 15 minutos com vazão constante de gás nitrogênio. O gás liberado no processo de pirólise não foi armazenado. Após a corrente de gás que sai do condensador ela segue para um lavador de gases contendo água e para minimizar a inalação de poluentes é ligado o sistema de exaustão. O resíduo sólido após a pirólise ficou contido dentro do reator. O líquido pirolítico foi coletado no condensador em banho de gelo, sendo completamente solúvel em n-hexano. A cera produzida em algumas pirólises corresponde à fração de produtos de pirólise condensáveis, que foi recolhida no condensador em banho de gelo e que em temperatura ambiente (25 °C) é sólida.

Ao término do processo de pirólise o reator foi removido do forno até alcançar o equilíbrio térmico em temperatura ambiente. O resíduo sólido e o líquido pirolítico foram determinados por pesagem do reator e condensador respectivamente, antes e depois da pirólise. As medidas foram feitas em gramas (g). O balanço de massadas frações de resíduo sólido e de líquidopirolítico em massa (g) foi determinado pela pesagem e a fração de gás foi calculada por diferença, segundo as Equaçõesabaixo:

- Resíduo sólido = (massa do reator antes massa do reator depois) massa da lã de vidro – massa de catalisador
- Material pirolisado = (massa de borra seca + massa da poliolefina) (18)
- Líquido pirolítico = (massa do condensador antes –massa do condensador depois)

$$\% \text{ GÁS} = 100 - (\% \text{SÓLIDO} - \% \text{LÍQUIDO})$$
 (22)

Todos os ensaios foram realizados em triplicatas. A reprodutibilidade das experiências foi aceitável, sendo os valores apresentados como uma média aritméticacom erro <5% (Apêndice A). O erro foi calculado com base na fórmula do desvio padrão dos teores obtidos a partir de cada balanço de massa da reação realizada em triplicata, segundo a Equação 23:

Desvio padrão =
$$\sqrt{\frac{\sum (x-\bar{x})^2}{(n-1)}}$$
 (23)

onde x é média da amostra MÉDIA(núm1,núm2,...) e n é o tamanho da amostra.

Este trabalho foi realizado em três etapas. Na etapa 1 foram realizadas as pirólises térmicas e catalíticas da borra seca de petróleo com a ARGCr e a K10. Na etapa 2A foram realizadas as pirólises térmicas e catalíticas das poliolefinas com a ARGCr e a K10 e na etapa 2B as co-pirólises catalíticas da borra seca de petróleo com a ARGCr e a K10. Na etapa 3 foram realizadas as co-pirólises catalíticas da borra seca de petróleo aumentando os teores de PEAD. Nos Quadros 3, 4, 5 e 6 são descritas todas as amostras e condições experimentais das reações de pirólise realizadas neste trabalho.

Quadro 3 - Amostras econdições experimentais da pirólise da borra seca de petróleo com a ARGCr e a K10 nas ETAPA 1

Identificação	Borra Seca (g)	K10 10% (g)	ARGCr10% (g)
BS	1,0		
BS-K10	1,0	0,1	
BS-ARGCr	1,0		0,1

Obs: A quantidade de catalisador em % foi calculada em relação à quantidade de borra seca utilizada.

Fonte: O autor, 2023.

Quadro 4 - Amostras econdições experimentais da pirólise das poliolefinas com a ARGCr e a K10 na ETAPA 2A.

Identificação	Borra Seca (g)	PEAD (g)	PEBD (g)	PP (g)	MISTURA)(g) (PEAD+ PEBD+PP) (1:1:1)	K10 10% (g)	ARGCr1 0% (g)
PEAD		1,0					
PEBD			1,0				
PP				1,0			
K10-PEAD		1,0				0,1	
K10-PEBD			1,0			0,1	
K10-PP				1,0		0,1	
K10-MIST					(0,33:0,33:0,33)	0,1	
ARGCr-PEAD		1,0					0,1
ARGCr-PEBD			1,0				0,1
ARGCr-PP				1,0			0,1
ARGCr-MIST					(0,33:0,33:0,33)		0,1

A quantidade de catalisador em % foi calculada em relação à quantidade de polilefina utilizada.

Fonte: O autor, 2023.

Quadro 5 - Amostras econdições experimentais da co-pirólise da borra seca de petróleo e poliolefinas com a ARGCr e a K10 na ETAPA 2B.

Identificação	Borra Seca (g)	PEAD 10% (g)	PEBD 10% (g)	PP 10% (g)	MISTURA)30% (g) (PEAD+ PEBD+PP) (1:1:1)	K10 10% (g)	ARGCr1 0% (g)
BSK10-PEAD10	1,0	0,1				0,1	
BSK10-PEBD10	1,0		0,1			0,1	
BSK10-PP10	1,0			0,1		0,1	
BSK10-MIST	1,0				(0,1:0,1:0,1)	0,13	
BSARGCr-PEAD10	1,0	0,1					0,1
BSARGCr-PEBD10	1,0		0,1				0,1
BSARGCr-PP10	1,0			0,1			0,1
BSARGCr-MIST	1,0				(0,1:0,1:0,1)		0,13

A quantidade de catalisador em % foi calculada em relação à quantidade de borra seca e poliolefina utilizada

Fonte: O autor, 2023.

Quadro 6 - Amostras econdições experimentais da pirólise/co-pirólise da borra seca de petróleo com os catalisadores e o PEAD na ETAPA 3.

Identificação	Borra Seca(g)	PEAD(g)	% PEAD	K10 10% (g)	ARGCr 10% (g)
BSK10-PEAD20	1,0	0,2	20%	0,12	
BSK10-PEAD30	1,0	0,3	30%	0,13	
BSK10-PEAD40	1,0	0,4	40%	0,14	
BSK10-PEAD50	1,0	0,5	50%	0,15	
BSARGCr-PEAD20	1,0	0,2	20%		0,12
BSARGCr-PEAD30	1,0	0,3	30%		0,13
BSARGCr-PEAD40	1,0	0,4	40%		0,14
BSARGCr-PEAD50	1,0	0,5	50%		0,15

A quantidade de catalisador em % foi calculada em relação à quantidade de borra seca e PEAD utilizada.

Fonte: O autor, 2023.

5.3.8 Análises Cromatográficas

5.3.8.1 Cromatografia em fase Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de massas (CGAR-EM)

Esta análise foi utilizada para determinar a composição dos líquidos obtidos nas pirólises. Nesta análise foi utilizado um cromatógrafoCG-EM (BrukerScion 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% (DB-5MS). A temperatura inicial foi de 50 °C por 2 minutos e depois foi aumentada até 270 °C, a uma taxa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹; seguida de um aumento para 300 °C a 10 °C.min⁻¹ e permaneceu nessa temperatura por 25 min. O tempo total de análise foi de 85 minutos. O gás de arraste foi o Hélio com vazão de 1,0 mL.min⁻¹. O detector foi utilizado em uma faixa de massa de 40 a 400 Da

A fração de diesel do óleo pirolítico foi determinada pela comparação do cromatograma da amostra com a fração diesel padrão C_9 - C_{24} (PETROBRAS Brasil Corp.) e óleo parafínico padrão (BPCS - Agilent Technologies). A distribuição de hidrocarbonetos nos líquidospirolíticos e daborra seca foi determinada por um método semi-quantitativo baseado na área percentual de dois grupos de picos cromatográficos calculados a partir do cromatograma total de íons (TIC): (i) a fração leve contendo hidrocarbonetos entre 9 a 24 átomos de carbono (<C₂₄), mostrando os picos com retenção tempo no intervalo de 0–50 min; e (ii) a fração pesada, que contém hidrocarbonetos com mais de 24 átomos de carbono (<C₂₄), correspondendo aos picos na faixa de 50–80 min.

Os rendimentos aromáticos, lineares e cíclicos foram determinados por cromatogramas de íons reconstruídos usando as razões m/z 77, 85 e 191, respectivamente. As distribuições dos tipos de hidrocarbonetos em aromáticos, parafínicos e cíclicos obtidos na fração leve (< C₂₄) são mostrados no Apêndice A.. Os dados foram processados pelo *software* MS Data Review® versão 8.0 (*Bruker Chemical Analysis*).

5.3.8.2 Cromatografia em Fase Gasosa com Destilação Simulada (GC-SIM-DIS)

A cromatografia gasosa por destilação simulada é um método de análise que se propõe a simular um processo de destilação física através da utilização da cromatografia gasosa. Ela tem como premissa básica o fato de que os componentes da amostra analisada eluem da coluna cromatográfica em ordem crescente de pontos de ebulição (Ferreira; Aquino Neto, 2005). A destilação simulada é comumente usada para caracterizar o petróleo bruto e frações de petróleo, que têm uma amplade distribuição de ponto de ebulição (Borsella *et al.*, 2018). O sistema cromatográfico necessita ser previamente calibrado e avaliado quantitativamente por meio de uma curva de calibração obtida executando, nas mesmas condições, uma mistura conhecida de hidrocarbonetos, geralmente n-alcanos compontos de ebulição conhecidos euma amostra de referência. A análise da mistura de parafinas permite a construção de uma curva de calibração que relaciona pontos de ebulição e tempos de retenção. A partir dessa curva e com base na avaliação dos resultados daamostra de referência, as amostras reaissão injetadas e as curvas de destilação são obtidas para cada umadelas (Ferreira; Aquino Neto, 2005).

A destilação simulada é o procedimento para quantificar as diferentes frações de combustíveis obtidas no processo de pirólise. Assim, as porcentagens de diversas frações incluindo o óleo diesel podem ser analisadas segundo a norma ASTM D2887 padronizada pela *American Society for Testing Materials* (ASTM). Os resultados são relatados como uma correlação entre os pontos de ebulição e as percentagens da amostra eluída da coluna (Ferreira; Aquino Neto, 2005; Borsella*et al.*, 2018)

As análises foram realizadas utilizando o cromatógrafo 7890A com detector por ionização em chama (Agilent, EUA) acoplado a um auto injetor 7693A (Agilent, EUA). As injeções de1 µlforam efetuadas em modo Split/splitless 1:1com temperatura do injetor a 350 °C. Uma coluna capilar DB-2887 (Agilent, EUA) foi utilizada. Nitrogênio (make up) foi utilizado como gás de arraste com vazão 45mL.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 foiinicialmente 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 um padrão de n-parafinas (BPC - *Boiling Point Calibration*, Agilent) e óleo de referência (RGOS – *Reference Gas Oil Sample*, Agilent), que estão apresentados no Apêndice C.O erro na calibração dos picos é de 5%.

5.3.9 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN) foram obtidos utilizando Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (NMR500) – Agilent Technologies a 25° C, operando a 500 MHz para ¹H. As condições operacionais são descritas abaixo no Quadro 7.

Quadro 7 - Parâmetros de otimização do instrumento de RMN ¹H

Largura Espectral	-2 to 14 ppm
Atraso de relaxamento	1s
Ângulo de pulso	45
•	
Números de varreduras	8
Calibração pw90	7.20 µS a 58 dB

Fonte: O autor, 2023.

O preparo das amostras foi realizado solubilizando cerca de 30mg de amostra em 600 microlitros de clorofórmio deuterado em tubo de RMN de 5mm. Nessa amostra solubilizada, foram adicionados 10 microlitros de TMS (tetrametilsilano). Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm). A calibração dos espectros foi feita com o sinal do TMS. O TMS é utilizado como referência para RMN de próton e carbono de amostras solubilizadas em clorofórmio deuterado, pois tem deslocamento químico = 0 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. mmm. Esta análise foi utilizada para determinar as composições dos líquidos pirolíticos em termos de %V/V de aromáticos, parafinas e olefinas, segundo metodologia desenvolvida por Myers *et al.* (1975).

De acordo com esta metodologia, as percentagens são calculadas a partir da integração dos sinais dos diferentes tipos de prótons apresentados no Quadro 6.

Após a integração, esses sinais são aplicados nas Equações (24 a 26) obtendo-se então os valores das %V/V dos compostos.

Quadro 8-Deslocamentos químicos dos diferentes tipos de prótons em compostos aromáticos, parafínicos e olefínicos.

	Tipo de próton	Deslocamento
Α	Anel aromático	6,6 – 8,0 ppm
В	Olefínicos	4,5 – 6,0 ppm
С	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: Myers et al. (1975).

Aromáticos (%) =
$$\frac{\left(A + \frac{C}{3}\right)x \ 10^2}{\left(A + \frac{C}{3}\right) + \left(D + \frac{E}{2} + \frac{F}{3}\right) + B}$$
(24)

$$Parafinicos(\%) = \frac{\left(D + \frac{E}{2} + \frac{F}{3}\right)x \ 10^{2}}{\left(A + \frac{C}{3}\right) + \left(D + \frac{E}{2} + \frac{F}{3}\right) + B}$$
(25)

$$Olefinicos(\%) = \frac{B \times 10^{2}}{\left(A + \frac{C}{3}\right) + \left(D + \frac{E}{2} + \frac{F}{3}\right) + B}$$
 (26)

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização dos materiais

6.1.1 Borra oleosa de petróleo

6.1.1.1 Termogravimetria (TG)

A Figura 17 apresenta o termograma da borra seca de petróleo. Esse termograma mostra uma perda de massa em 3 etapas. Entre 50 a 150 °C há uma perda de massa em torno de 5%, indicando que provavelmente há ainda algum resíduo de água ou hidrocarbonetos leves presentes na amostra (Hu *et al.*, 2017).

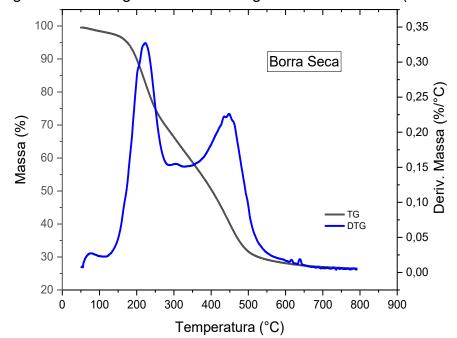


Figura 17-Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG) da borra seca.

Fonte: O autor, 2023.

Foram observados dois picos onde a velocidade de dcomposição é máxima nas curvas de DTG nas temperaturas em torno de 230 e 450 °C, indicando que a degradação térmica ocorre em duas etapas. Como observado por (Hu *et al.*, 2017) a perda de massa mais acentuada nesta etapa inicia em torno de 150 °C e finaliza em torno de 300 °C, onde ocorre a volatilização de hidrocarbonetos mais leves e a dessorção de gases orgânicos. Na segunda etapa que ocorre em temperaturas mais elevadas (acima de 350 °C) provavelmente deve ocorrer a degradação térmica de estruturas mais complexas. O resíduo sólido final obtido em 600°C foi em torno de 25%. Desta forma, com base neste perfil a temperatura escolhida para os ensaios de pirólise foi de 450 °C.

6.1.1.2 Espectrometria no infravermelho (FT-IR-ATR)

A borra seca de petróleo foi submetida à espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) por reflectância total atenuada (ATR). O uso da reflectância total atenuada permite a realização da análise com a amostra pulverizada, sem utilizar os métodos de preparo convencionais com a preparação de pastilha com KBr e a amostra. O espectro de infravermelho da borra seca está mostrado na Figura 18.

A borra seca apresenta predominância de bandas na região entre 500 e 1700 cm⁻¹ e 2500 a 3500 cm⁻¹. A banda em 1377 cm⁻¹corresponde a deformação simétrica do C-H no CH₃ e em 1453 cm⁻¹ às deformações assimétricasde C-H em CH₂ e CH₃. A banda em 1696 cm⁻¹ sugere a presença de estiramento C=O em compostos carbonilados. A região acima de 2000 cm⁻¹ apresenta duas bandas intensas: a banda em 2926 cm⁻¹ corresponde ao estiramento em fase do C-H no CH₂ e em 2847 cm⁻¹ao estiramento fora de fase do C-H no CH₂. A banda em torno de 3420 cm⁻¹ pode ser atribuída a compostos hidroxilados, sugerindo a presença de água residual, uma vez que não foi observada a banda do C=O entre 1725 e 1700 cm⁻¹, indicando a ausência de ácidos carboxílicos (Ma *et al.*, 2014).

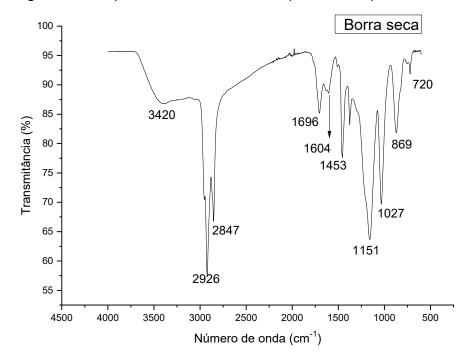


Figura 18 - Espectro de infravermelho (FT-IR-ATR) da borra seca.

Fonte: O autor, 2023.

6.1.2 <u>Caracterização da argila comercial (ARG-CO), fracionada (ARGFe) e dos</u> catalisadores ARGCr e K10

6.1.2.1 Termogravimetria (TG)

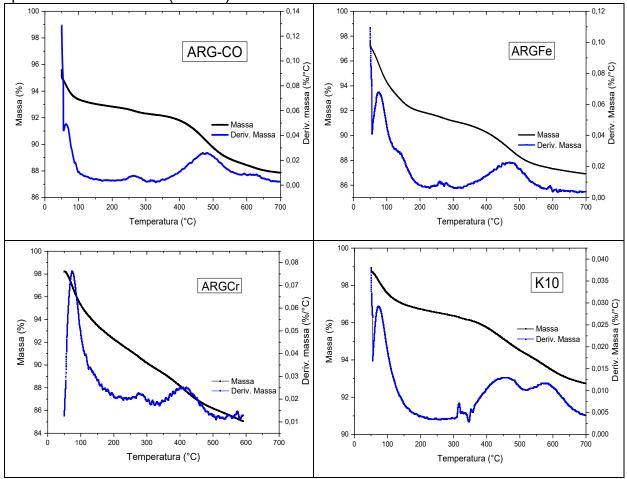
Na Figura 19 são apresentados os termogramas da argila comercial sem tratamento (ARG-CO) e a argila parcialmente tratada (ARG-Fe).

Os termogramas da argila comercial sem tratamento (ARG-CO) e da argila parcialmente tratada (ARGFe) apresentaram uma perda de massa acentuada na faixa de 50 a 150 °C que corresponde à água presente entre as camadas da argila. Outra perda de massa foi observada na faixa entre 400 a 600 °C,com pico onde a velocidade de degradação é máxima em 490 °C e que corresponde à desidroxilação dos grupos OH presentes na argila (Yurdakoç *et al.*, 2008).

A ARGCrapresentou um estágio inicial acentuado de perda de massa (em torno de 12%) que inicia em 50 °C até 200 °C, com um pico onde a velocidade de

degradação é máxima em 75 °C. Esse primeiro estágio pode estar relacionado à dessorção da água adsorvida e situada entre as camadas de argila (León et al., 2014). O aumento desta faixa de temperatura nas argilas pilarizadas pode ser atribuído à maior dificuldade que a água encontra para sair por causa dos pilares formados (Souza, 2012). O segundo estágio de perda de massa compreende a faixa de 300 a 500 °C e é bem menos acentuado (em torno de 3%), e a velocidade onde a degradação é máxima em torno de 420 °C. Esta etapa pode estar relacionada à liberação de água das espécies hidróxi-poliméricas de cromo (*León et al.*, 2014).

Figura 19 –Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG) da argila comercial (ARG-CO), da argila fracionada(ARGFe) e dos catalisadores de argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da K10.



Fonte: O autor, 2023.

A argila K-10 apresentou uma etapa de perda de massa inicial (em torno de 10%) entre 50 a 200 °C, com um pico onde a velocidade de degradação é máxima em torno de 70 °C. Na segunda etapa, a perda de massa começa um pouco acima de 300 °C e se estende até 700 °C apresentando um valor bem pequeno, da ordem

de 2%. Conforme já previamente observado, a primeira etapa refere-se à desidratação e a segunda à desidroxilação da estrutura da argila (Tonbul; Yurdakoç, 2001). Desta forma, com base nos perfis dos catalisadores, a temperatura escolhida para os ensaios de pirólise foi de 450 °C.

6.1.2.2 Espectrometria no Infravermelho (FT-IR)

Na Figura20 são apresentados os espectrosde infravermelho da argila tratada (ARGFe), da argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da argila K10.

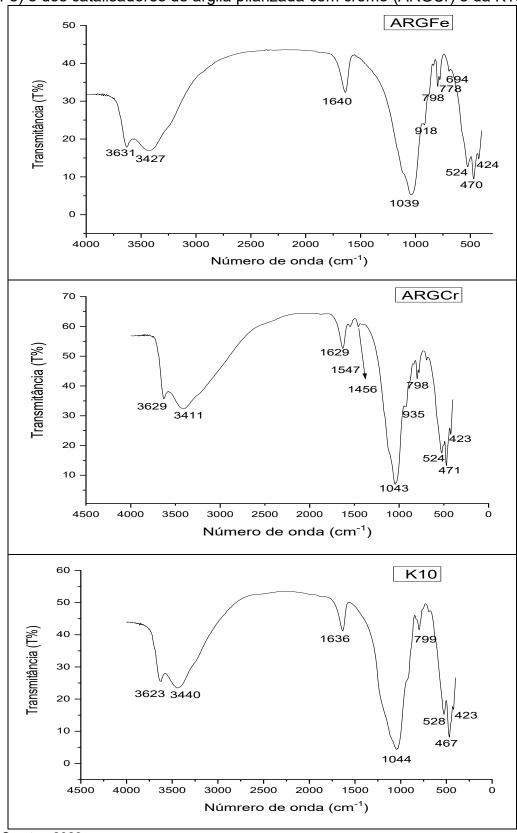
Os espectros de infravermelho dos argilominerais apresentam quatro regiões importantes de serem observadas (Madejová, 2003; Madejová; Gates; Petit, 2017) que estão mostradas no Quadro 9:

Quadro 9–Regiões e absorções características no infravermelho de argilominerais.

Região	Número de onda	Descrição
1	4000 a 3200 cm ⁻¹	região de estiramento da ligação OH;
П	1200 a 950 cm ⁻¹	região de estiramento da ligação Si-O-Si e Si-O-M
		(onde M=metal);
III	950 a 600 cm ⁻¹	região de vibração angular de grupos OH;
IV	<600 cm ⁻¹	região de vibração angular de Si-O-Si e Si-O-M.

Fonte: Madejová, 2003; Madejová; Gates; Petit, 2017.

Figura 20 - Espectro de infravermelho (FT-IR) da argila fracionada contendo ferro (ARGFe) e dos catalisadores de argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da K10.



Fonte: O autor, 2023.

O espectro de infravermelho da ARGFe apresentou duas bandas na região entre 4000 a 3200 cm⁻¹. Uma banda larga em 3427 cm⁻¹ que representa o estiramento da ligação OH da água adsorvida na argila contendo Ferro (Frost; Kloprogge; Ding, 2002) e uma outra banda em 3631 cm⁻¹que é característica de esmectitasdioctaédricas com alto teor de Al (Madejová, 2003). A banda de menor intensidade em 1640 cm⁻¹ corresponde vibração angular da ligação H-O-H da água presente(Figura 20). Na região de 1200 cm⁻¹ a 950 cm⁻¹ a ARGFe apresenta uma banda larga em torno 1039 cm⁻¹ envolvendo as contribuições das vibrações de estiramento ao estiramento da ligação Si-O-Si no plano (1070-970 cm⁻¹) e o estiramento perpendicular da ligação Si-O perto de 1100 cm⁻¹ (Madejová; Gates; Petit, 2017). A banda em 918 cm⁻¹ corresponde à deformação angular da ligação Al-OH-Al. O dublete de bandas em 798 e 778 sugere a presença de quartzo na amostra. Na região abaixo de 600 cm⁻¹ observou-se a presença de uma banda em 524 cm⁻¹ referente à deformação angular da ligação Al-O-Si relativo ao Al na posição octaédrica e uma banda em 470 cm⁻¹ referente a vibração angular da ligação Si-O-Si (Madejová; Gates; Petit, 2017).

O espectro infravermelho da argila pilarizada com cromo (ARGCr) apresentou várias bandas características de argilominerais do grupos das esmectitas, significando que a estrutura da argila original não foi alterada após a pilarização. Algumas dessas bandas estão em 3629 cm⁻¹ e 3411 cm⁻¹ que são respectivamente designadas vibrações de estiramento das ligações Al-OH-Al e OH- da água adsorvida no argilomineral montmorilonitas(Figura 20). A banda em 1629 cm⁻¹ corresponde à deformação angular da ligação O-H na água. Essas bandas estão deslocadas para números de onda menores do que os observados para a ARGFe, utilizada na pilarização, além de apresentarem menor intensidade. Isso ocorre porque o processo de intercalação e posterior pilarização substitui uma grande quantidade de cátions interlamelares hidratados, diminuindo a intensidade das −OH. As argilas pilarizadas têm baixa bandas quantidade adsorvida/coordenada devido à sua natureza não expansível (Molu; Yurdakoç, 2010). As bandas nas regiões de deformação angular das ligações Al-O-Si relativo ao Al na posição octaédrica (524 cm⁻¹) e referente à vibração angular da ligação Si-O-Si (471 cm⁻¹) também foram observadas (Madejová; Gates; Petit, 2017). A banda em 935 cm⁻¹ corresponde à vibração da ligação Al-Al-OH observada na amostra de argila pilarizada contendo cromo, em número de onda maior do que na amostra da

argila de utilizada na pilarização que é 918 cm⁻¹. Isto pode sugerir alguma interação das espécies pilarizantes com grupos Al-OH ou Mg-OH da folha octaédrica da argila de partida .(León et al., 2014). A presença do cromo desloca estas bandas do infravermelho para valores maiores de números de onda, implicando em menores energias de interação (E = h/λ).(León*et al.*, 2014)

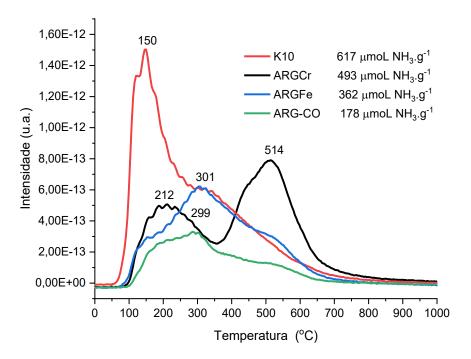
A argila K10 apresentou A banda em 918 cm⁻¹ que representa a deformação angular da ligação Al-OH-Al na folha octaédrica aparece apenas como um ligeiro ombro. A banda em 528 cm⁻¹ representa a vibração angular da ligação Si-O-Al, com Al octaédrico apresentou uma ligeira diminuição de intensidade (Figura 3). A diminuição da intensidade das bandas entre (930-800) cm⁻¹ e da banda 524 cm⁻¹ em relação ao espectro da ARGFe que não sofreu modificações, indica a decomposição parcial da folha octaédrica no espectro da argila K10 (Madejová, 2003; Komadel; Madejova, 2013). A argila K10 também apresentou outras bandas características de argilominerais do grupo das esmectitas em 3628 cm⁻¹ e 3431 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹, 1044 cm⁻¹, 799 cm⁻¹ e 467cm⁻¹ (Molu; Yurdakoç, 2010). A presença dessas bandas sugere que a estrutura da argila K10 não foi completamente alterada mesmo após o tratamento ácido. A banda em 799 cm⁻¹ é devida a vibração do Al^{IV} tetraédrico quando a substituição de Al por Si é baixa. (Molu; Yurdakoç, 2010). Em 467 cm⁻ ¹também foi observada a banda da vibração angular da ligação Si-O-Si. A presença de bandas características de argilominerais do grupo das esmectitas sugere que a estrutura da argila K10 não foi completamente alterada mesmo após o tratamento ácido.

6.1.2.3 Dessorção a temperatura programada de amônia - TPD-NH₃

A quantidade total de sítios ácidos e a distribuição da força desses sítios em uma amostra é obtida através do perfil de dessorção a temperatura programada de amônia. Quanto mais forte o sítio ácido, maior é a interação e adsorçãodo gás amônia com a superficie e portanto maior é a temperatura necessária para dessorvê-lo Os picos de dessorção do NH₃ quimicamente absorvido com máximo nas faixas em torno de 150 a 250°C são considerados fracos, entre 280 a 330 °C médios e entre 380 a 500 °C fortes. Neste tipo de análise não é possível discriminar

entre a acidez de Brønsted e de Lewis(Arena; Dario; Parmaliana, 1998). Na Figura21 são apresentados os perfis de dessorção à temperatura programada de amônia dos catalisadores ARGCr e K10 e das argilas ARGFe e ARG-CO.

Figura 21 – Perfil de dessorção à temperatura programada de amônia da argila comercial (ARG-CO), da argila tratada ARGFe e dos catalisadores de argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da K10.



Fonte: O autor, 2023.

A argila comercial bruta não fracionada (ARG-CO) apresentou um perfil de dessorção apresentando um pico largo com um máximo entre 200 e 300°C se estendendo até cerca de 600 °C. Esse perfil sugere que a ARG-CO apresenta sítios ácidos fracos com valor de acidez total de 178 µmoles/g (Figura 21).A literatura descreve que as argilas brutas tem um fraco caráter ácido, apresentando sítios ácidos oriundos da presença de cátions trocáveis hidratados, dos silanóis (Si-OH) e também das extremidades das lamelas e defeitos na estrutura cristalina (Mortland; Raman, 1968; Lambert; Poncelet, 1997; Luna; Schuchardt, 1999; Mangoni; Constantino, 2015). Liu *et al.* (2013) também observaram que o caráter ácido de uma argila bruta do grupo das esmectitas (montmorilonita) também apresentou predominância de sítios fracos.

A argila fracionada ARGFe apresentou um perfil com um pico mais estreito, de maior intensidade e com temperatura máxima em torno de 301 °C. A ARGFe apresentou um perfil com sítios ácidos variandona faixa de fracos a médios. A ARGFe,que foi fracionada com a retirada de areia e silte, apresentou acidez total de 362 μmoles/g e portanto maior do que o da ARG-CO com 178 μmoles/g (Figura 21). Segundo alguns autores já observaram, a presença de ferro aumentaria a acidez, pois o Fe³⁺apresentasítios ácidos fortes (Hart; Brown, 2004).

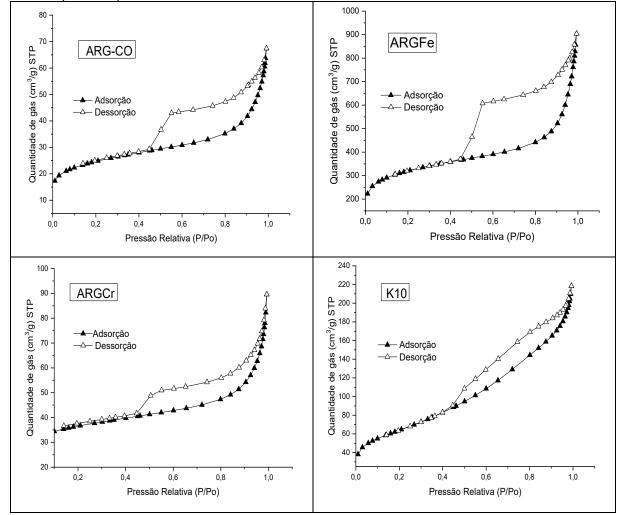
A argila pilarizadacom cromo (ARGCr) apresentou dois picos de dessorção bem definidos. O primeiro pico tem ummáximoem torno de 200 °C, enquanto o segundo pico tem um máximo em torno de 510 °C sendo mais intenso do que o primeiro. O primeiro pico de dessorsãoem torno de 200 °Csugere a presença de sítios ácidos mais fracos, enquanto o segundo picoem 514°C sugere a presença de sítios ácidos mais fortes(Arena; Dario; Parmaliana, 1998). O perfil da argila pilarizada ARGCr, quando comparado ao da argila bruta (ARG-CO) e da argila fracionada (ARGFe), mostra claramente que o processo de pilarização ocasionou o surgimento de novos sítios ácidos na região de acidez mais forte (Figura 21). A acidez total da ARGCr foi de 493 µmoles/g.

A argila K10 apresentou um pico bastante intenso e estreito com um máximo em torno de 150 °Cseguido de um ombro de menor intensidade em torno de 300°C.O pico com máximo em trono de 150°C é praticamente cinco vezes mais intenso do que o pico apresentado pela ARG-CO.O perfil de dessorção da K10 sugere a presença de sítios de acidez predominantementefracos. Outros autores também relataram que а argila K10 apresentou um perfil predominantemente por sítios ácidos considerados fracos a médios (entre 150 a 300 °C) (Arena; Dario; Parmaliana, 1998; Paucar-Sánchez *et al.*, 2023). O valor de acidez total da K10 foi de 617 µmoles/g, sendo maior do que o apresentado pela ARGCr.

6.1.2.4 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

Na Figura 22 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção da argila comercial e dos catalisadores de argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da argila K10.

Figura 22 – Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio da argila comercial (ARG-CO), da argila fracionada ARGFe e dos catalisadores de argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da K10.



Fonte: O autor, 2023.

Na figura 22 observou-se que todas as argilas avaliadas apresentaram isotermas do tipo IV segundo a classificação de BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller), sendo comumente observado em sólidos porosos que apresentam diferentes

caminhos de adsorção e dessorção. Esse comportamento é característico de sólidos mesoporosos(Sing, 1982; Teixeira; Coutinho; Gomes, 2001; Thommes *et al.*, 2015).

A argila comercial (ARG-CO) e a argila fracionada ARGFe apresentaram um/loop de histerese do tipo H3 característico de materiais lamelares com poros em forma de fendas (do inglês S/lit-Shape Pores) (SING et al., 1985). Na argila pilarizada com cromo ARGCr o loop de histerese observado também foi do tipo H3 (Volzone, 1995). Este tipo de histerese é consistente com a estrutura esperada para materiais preparados pela expansão de uma estrutura de camadas (Cañizares et al., 1999).

A argila K10 também apresentou características de um sólido mesoporoso, com um *loop* de histerese do tipo H3 (Harun; Almadani; Radzi, 2016; Zeynizadeh; Rahmani; Ilkhanizadeh, 2019).

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros obtidos na análise textural da argila comercial (ARG-CO), a argila fracionada (ARGFe), a argila pilarizada com cromo (ARGCr) e a argila K10.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos na análise textural como área, volume e tamanho de poros da argila comercial (ARG-CO), argila fracionada (ARGFe), argila pilarizada com cromo (ARGCr) e da argila K10.

, , , <u>, , , , , , , , , , , , , , , , </u>	ARG-CO	ARGFe	ARGCr	K10
Área específica _{BET} (m²/g)	86	111	124	229
Área externa* (m²/g)	26	27	25	93
Área t-plot MICROPOROS (m²/g)	60	84	99	136
Área вын мезорокоз (m²/g)	60	86	51	205
V _{t-plot MICROPOROS} (cm³/g)	0,028	0,040	0,047	0,13
V _{BJH MESOPOROS} (cm³/g)	0,093	0,130	0,103	0,31
Diâmetro médio do poro (Å)	45,4	47,7	41,7	60,9

(Área específica _{BET} = Área _{t-plot MICROPOROS} + Área externa*)

Fonte: O autor. 2023.

Dentre os materiais analisados, a argila K10 apresentou a maior área específica, além de área externa e interna. O diâmetro do poro, a área e volume de mesoporosda K10 também foram os maiores dentre as argilas analisadas. O aumento de volume de poros e da área específica da K10, em relação à argila bruta sem tratamento do grupo das esmecticas (ARG-CO) é observado em argilas que

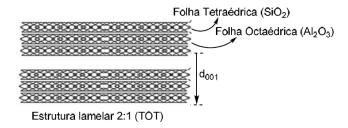
sofreram um prévio tratamento ácido (Flessner*et al.*, 2001). Isso ocorre porque os cátions das folhas tetraédrica e principalmente da octaédrica são lixiviados, ou seja, solubilizados. Durante esse processo, as bordas dos cristais se abrem e os cátions Al³+e Mg²+, Fe³+ ou Fe²+das camadas octaédricas ficam expostos ao ácido e se tornam solúveis. Dessa forma, os diâmetros dos porosaumentam (Coelho; Santos; Santos, 2007a)

Comparando-se os dados texturais da ARG-CO e da ARGCr observou-seum aumento da área específica (BET) da ARGCrapós a pilarização. Isso foi ocasionado principalmente em decorrência do aumento da área interna devido à formação dos pilares (Volzone, 2001). Se comparada a K10, a argila pilarizada com cromo apresentou área de mesoporos cinco vezes menor, além disso, o volume demesoporos da ARGCré três vezes menor (Tabela 1).

6.1.2.5 Difração de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X fornece informações importantes na caracterização de sólidos cristalinos. Nos argilominerais podem ser obtidas reflexões características que dependem da natureza da argila. Além disso, pode-se obter o valor de d para a difração 001, que indica a distância entre planos basais sucessivos (Luna; Schuchardt, 1999). Em argilominerais com estrutura lamelar a difração 001 (d₀₀₁) representa o espaçamento basal entre as lamelas dos argilominerais do tipo TOT (Figura 23).

Figura 23 – Distância basal em um argilomineral TOT.



Fonte: Adaptado de Souza, 2012.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 27), a qual estabelece a relação entre o ângulo do feixe incidente (Θ) e a distância entre os planos do cristal (d).

n.
$$\lambda$$
 = 2.d. senΘ (27)

onde:

λ é o comprimento de onda da radiação X usada na análise;n é a ordem de difração (normalmente é 1)

As reflexões basais (d₀₀₁) são influenciadas pelo estado de hidratação e pela natureza do íon metálico encontrado no espaço interlamelar da argila. (Luna; Schuchardt, 1999).Diferentes valores da distância basal são obtidos de acordo com a dimensão do cátion anidro e o númerode camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion (Coelho; Santos; Santos, 2007a).

A solvatação com etilenoglicol (glicolagem) consiste em um tratamento das lâminas contendo as amostras, em vapor de etilenoglicol por 24h para verificar se ocorreu a expansão das lamelas com posterior obtenção do difratograma. Este procedimento baseia-se na capacidade de alguns argilominerais admitirem em sua estrutura ligações com álcoois, e estes por sua vez, com a água, aumentando a distância basal d₀₀₁. No caso da montmorilonitas, o pico principal varia de 12 ou 14 Åpara aproximadamente 17 Å (Albers *et al.*, 2002). Em argilas pilarizadas essa expansão não deve ocorrer, porém caso ocorra, deve ser de forma discreta uma vez que a formação dos pilares entre as lamelas as mantém afastadas (Doff et al., 1988). A determinação da distância basal das argilas foi realizada em condições normais, que consiste na leitura direta da amostra e após solvatação com etilenoglicol (glicolado).

Os difratogramas normal e solvatado com etilenoglicol das argilas comercial (ARG-CO), ARGFe e dos catalisadores ARGCr e K10 estão representados na Figura 24. Os valores de 20 obtidos nos difratogramas foram utilizados para calcular os valores da distância basal, através da Lei de Bragg e estão relacionados na Tabela 2.

Figura 24 - Difratogramas do tipo normal e solvatado com etilenoglicol das argilas ARG-CO, ARGFe e dos catalisadores ARGCr e K10. Em detalhe o difratograma da

reflexão basal d₀₀₁

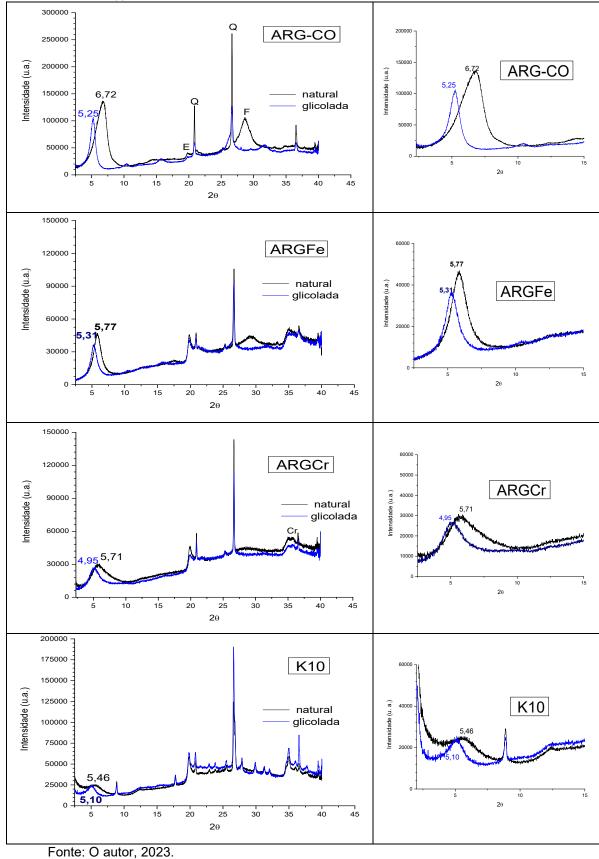


Tabela 2 - Valores de 20dos difratogramase espaçamento basal (d₀₀₁) obtidos antes (normal) e após solvatação com etilenoglicol(glicolado) da ARG-CO, ARGFe e dos catalisadores ARGCr e K10.

Argilas	29 _{normal}	d _{001normal} (Å)	20 _{glicolado}	d _{001 glicolado} (Å)	Diferença d ₀₀₁ (Å)
ARG-CO	6,72	13,14	5,25	16,82	3,67
ARGFe	5,77	15,30	5,31	16,63	1,32
ARGCr	5,71	15,46	4,95	17,83	2,37
K10	5,46	16,17	5,10	17,31	1,14

2θ normal = ângulo do feixe incidente (posição no difratograma) na análise de DRX normal;

d₀₀₁normal = distância basal calculada na análise DRX normal;

Fonte: O autor, 2023.

O espaçamento basal (d_{001}) da argila comercial (ARG-CO) foi determinado anteriormente por Souza (2012), com valor de 12,66 Å ($2\Theta = 8,1$) e, quando solvatada com etilenoglicol, passou a ser de 16,81 Å ($2\Theta = 6,1$), indicando que o argilomineral presente é do grupo das esmectitas.

O espaçamento basal (d_{001}) determinado para a ARG-CO no presente trabalho foi de 13,14 Å ($2\Theta = 6,72$) e após solvatação com etilenoglicolfoi de 16,82 Å ($2\Theta = 5,25$) (Tabela 2). Os valores observados indicam que o argilomineral presente é do grupo das esmectitas, uma vez que o espaçamento basal das argilas desse grupo varia de 12-14 Å quando em forma natural e ocorre um aumento do espaçamento basal para cerca de 17 Å quando solvatadas com etilenoglicol (Gomes, 1988; Santos, 1989; Albers *et al.*, 2002). O difratograma da ARG-CO mostrado na Figura 24 também apresentoureflexões em $2\Theta = 19,82$ (d = 4,47 Å) referentes a argilas do grupo das esmectitas (E)e $2\Theta = 20,87$ (d = 4,25 Å) e $2\Theta = 26,65$ (d = 3,34 Å), que são característicos do quartzoalfa (Q). Também observou-se a reflexão $2\Theta = 28,65$ (d = 3,11 Å) que pode estar relacionada a um feldspato cálcico(F) (Leite *et al.*, 2000).

A argila fracionada contendo ferro (ARG-Fe) apresentou os mesmos picos característicos da ARG-CO porém com intensidades menores. Os picos relacionados à presença do quartzo alfa (Q), possivelmente diminuíram devido à remoção de areia após o fracionamento. Na tabela 2 observou-se que valores de d₀₀₁ normal de (15,30 Å) e glicolado de (16,63 Å) apresentaram uma diferença bem pequena entre eles (1,32 Å).

²Θ após glicolação = posição no difratograma em análise de DRX após solvatação com etilenoglicol;

d₀₀₁após glicolação= distância basal calculada após solvatação com etilenoglicol;

O difratograma da argila pilarizada com cromo (ARGCr) apresentou todos os picos caracterísiticos da argila comercial (ARG-CO) e fracionada (ARGFe), significando que a estrutura se manteve após a pilarização. Na região próxima à 35θ observou-se um pico característico da presença de fase de Cr₂O₃ na amostra (Cr) (León et al., 2014; Widjaya; Juwono; Rinaldi, 2019). Comparando-se a distância basal daARGFe utilizada na pilarização (15,30) e da argila pilarizadaARGCr(15,46) observou-se apenas um ligeiro aumento (Tabela 3). A ARGCr apresentou uma diferença pequena entre os valores de distância basal normal e glicolado (2,37Å) sugerindo que houve uma expansão baixa, como esperado em argilas pilarizadas (Tabela 3). No detalhe do difratograma da ARGCr observa-se que os picos apresentaram uma boa cristalinidade. A literatura descreve que a calcinação à 450 °C pode provocar a degradação dos pilares durante a calcinação, tornando as lamelas dessas argilas parcialmente colapsadas. Esse fato seria confirmado pela maior diferença no espaçamento basal quando essas argilas são solvatadas com etilenoglicol e pela menor cristalinidade do pico que representa d₀₀₁ nos respectivos difratogramas (Roulia, 2005; León et al., 2014).

O difratograma da ARG-K10 natural apresentou uma reflexão muito fraca e ampla d_{001} em aproximadamente $2\Theta=6^\circ$, sugerindo a presença de argilomineral do grupo das esmectitas. A K10 é uma montmorilonita tratada com ácido com uma estrutura parcialmente destruída, ou seja, a sua estrutura cristalina não é totalmente lamelar como as das argilas descritas anteriormente (Claver *et al.*, 2001). Como observado por Valenzuela Díaz e Santos (2001), o grau de cristalinidade do argilomineral avaliado pelaintensidade e largura do pico (d_{001}) na análise por difração de raios-X se reduz, devido à estrutura estar parcialmente destruída. As reflexões em $2\Theta=9,00$ e $2\Theta=18,0^\circ$ sugerem a presença de um mineral argiloso do grupo mica (Villegas *et al.*, 2005). A diferença entre o espaçamento basal antes e após asolvatação com etilenoglicol é pequena (1,14), uma vez que por apresentar a estrutura lamelar parcialmente destruída, a expansão após a solvatação é muito pequena.

6.1.2.6 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A comoposição química em % das argilas e dos catalisadores está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química em % da argila comercial (ARG-CO), ARGFe e dos catalisadores ARGCr e K10.

Amostras	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
ARG-CO	77,8	1,1	19,5	10,9	0,06	3,1	1,7	0,43	0,19
ARGFe	61,6	1,2	18,3	9,3	0,03	2,8	1,1	0,39	0,09
ARGCr	51,0	0,87	15,1	7,9	0,03	1,7	0,19	0,32	0,06
K10	72,4	0,58	16,6	3,8	**	1,7	0,25	2,1	0,06

Amostras	V ₂ O5	Cr ₂ O ₃	SrO	ZrO ₂	ВаО	NiO	CuO	ZnO
ARG-CO	0,03	**	nd	*	0,05	*	*	*
ARGFe	0,03	0,03	***	*	***	*	*	*
ARGCr	0,02	18,6	0,05	*	***	*	*	0,02
K10	*	**	nd	0,04	***	*	*	*

nd = não-detectado;<0,02 = *;<0,03 =**; <0,04 = ***;<0,05=****

Fonte: O autor, 2023.

Observou-se argila comercial ARG-CO apresenta um alto teor de ferro (10,9%), que é característico das argilas esmectíticas brasileiras (Leite *et al.*, 2000). Essa argila também apresenta uma maior proporção de SiO₂ (77,8%) do que a argila fracionada (ARGFe) (61,6%), devido à presença de quartzo (SiO₂) na composição da ARG-CO, oriundo da frações areia e silte. Como as frações de areia e silte foram removidas durante o fracionamento da ARGFe, a proporção de SiO₂ nesta argila é menor. Aargila pilarizada com cromo ARGCr apresenta proporção de cromo de 18,6% de Cr₂O₃. Issoindica que o agente pilarizante de Cr(III) foi intercalado na argila, uma vez que a argila de partida original fracionada ARGFe não contém cromo (III).

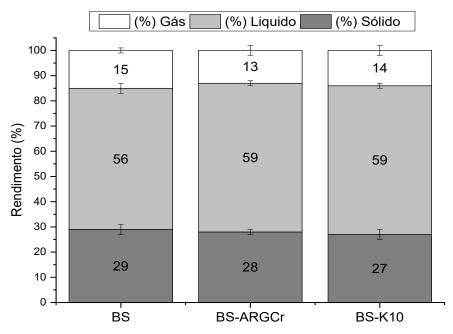
A K10 tem menores proporções principalmente de Fe₂O₃ e Al₂O₃ em relação à argila comercial (ARG-CO). Isso ocorre porque a argila K-10 durante o processo de

ativação com ácido mineral em alta temperatura resulta em troca iônica, desaluminação e extração de ferrodas folhas octaédricasgerando menores proporções destes metais (Villegas *et al.*, 2005; Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009).

6.2 ETAPA 1: Pirólise da borra seca de petróleo com catalisadores argilosos de ARGCr e K10

Nesta primeira parte da pesquisa foram realizados os experimentos de pirólise avaliando o efeito da adição dos catalisadores argilosos no rendimento das frações geradas (resíduo sólido, líquido político e gás não condensável). As pirólises foram realizadas na temperatura de 450 °C e de acordo com as condições mostradas no Quadro 3. Na Figura 25 é apresentado balanço de massa da pirólise não-catalítica e catalítica da borra seca.

Figura 25– Balanço de massa das frações da pirólise da borra seca e das pirólises cataíticas da borra seca com a ARGCr.e a argila K10.



Fonte: O autor, 2023.

A pirólise da borra de petróleo forneceu basicamente três frações: fração sólida, líquida e gasosa. O teor de fração sólida da pirólise térmica foi semelhante ao

obtido pela análise termogravimétrica, indicando que as condições operacionais do craqueamento térmico levaram à degradação da borra seca gerando aproximadamente 30% de resíduo sólido. A quantidade de líquido pirolítico obtido na pirólise da borra com ambos os catalisadores (59%) foi muito próxima à obtida no craqueamento térmico (56%). As frações sólidas e gasosas obtidas por ambos os catalisadores também foram similares, sendo de 27% e 14% para o K10 e 28% e 13% para a ARGCr respectivamente (Figura 25).

Em comparação com a pirólise somente da borra seca, houve um ligeiro aumento na obtenção de líquido pirolítico com o uso dos catalisadores, entretanto esta variação está dentro da margem de erro do método de aproximadamente 5%. Dessa forma, praticamente não houve alteração no rendimento de todas as frações obtidas na pirólise com a utilização do catalisador.

A pirólise da borra seca utilizando zeólitas com mesoporos denominadas CBV-720, CBV-760, CBV-780 foi estudada por Milato *et al.*, (2019). As condições experimentais e a borra seca foram as mesmas utilizadas no presente trabalho. Os resultados mostraram que todas apresentaram praticamente o mesmo teor de resíduo sólido (~36%). A zeólita CBV-720 com maior acidez (999.6 μmol/g) gerou mais gás (15%) e menos líquido pirolítico (47%). A CBV-760 com acidez intermediária (535.3 μmol/g) gerou 54% de líquido pirolítico e a CBV-780 com menor acidez (362.5 μmol/g) gerou a maior proporção de líquido pirolítico (58%). Se comparadas às zeólitas, as argilas apresentaram 10% menos resíduo sólido e praticamente a mesma proporção de líquido pirolítico (59%).

Os valores das % de sólido, líquido pirolítico e gás obtidos na pirólise da borra seca e K10, foram similares aos obtidos em estudo prévio da pirólise da mesma borra oleosa e K10 (Silva *et al.*, 2017). Nesse estudo, a pirólise a 450 °C produziu aproximadamente 28 % de sólido, 57% de líquido pirolítico e 15% de gás.

Resultados prévios apresentatos por Jia *et al* (2017) mostraram que a pirólise de uma borra de petróleo a 450 °C durante 1 hora, utilizando uma argila pilarizada com ferro e alumínio (Fe/Al 0,5-Bent) como catalisador apresentou rendimento de52% de líquido e 20% e 22% de sólido e gás respectivamente. Esse catalisador apresentou a maior acidez total entre as argilas pilarizadas avaliadas e sítios ácidos considerados fortes, dessorvidos acima de 420 °C medidos por dessorção a temperatura programada de amônia.

6.2.1 Análise do líquido pirolítico obtido nas pirólises

6.2.1.1 Perfil cromatográfico (CGAR-EM)

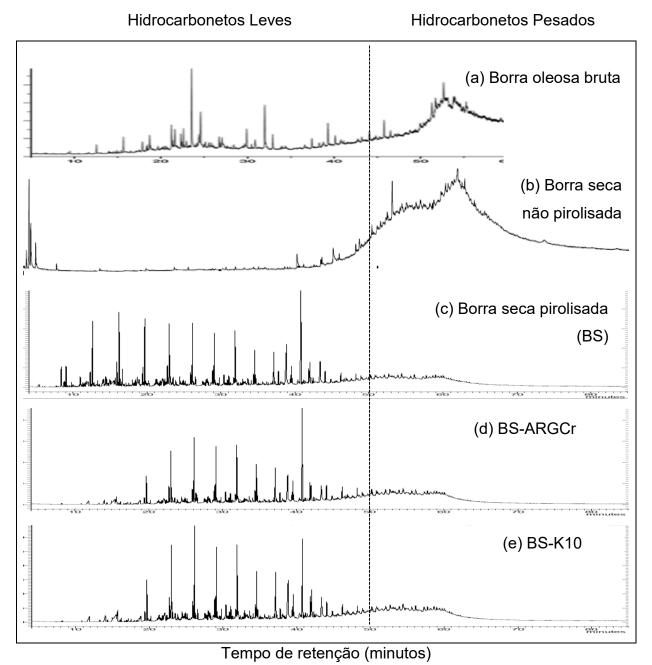
Através de análise de cromatografia em fase gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (CGAR-EM) os líquidos pirolíticos foram caracterizados. Na Figura 26 são apresentados os cromatogramas de íons totais dos líquidos pirolíticosda borra seca, da borra seca com os catalisadores ARGCr e argila K10, além dos cromatogramas da borra oleosa bruta e da borra seca não-pirolisada.

A borra oleosa bruta utilizada neste trabalho foi previamente analisada por Silva *et al.* (2017). O cromatograma total de íons da borra oleosa bruta apresentou um perfil com uma predominância de hidrocarbonetos pesados (acima de C₂₄), caracterizados por uma elevada UCM (do inglês *unnresolvedcomplexmixture*) contendo compostos não resolvidos cromatograficamente. Além disso, a borra oleosa bruta também apresenta uma baixa proporção de hidrocarbonetos leves (abaixo de C₂₄) (Silva *et al.*, 2017) (Figura 28a). A borra oleosa bruta que passou por um processo prévio de secagem (borra seca não pirolisada), assim como feito neste trabalho foi previamente analisada por Milato *et al.* (2019). Esse perfil também apresentou uma elevada UCM com predominância de hidrocarbonetos pesados, assim com a borra oleosa bruta (Figura 26b).

Os cromatogramas totais de íons dos líquidos pirolíticos dos craqueamentos térmico e catalítico da borra seca (Figura 26c, d, e) mostraram que ocorreu um aumento da proporção de hidrocarbonetos leves e diminuição da proporção de hidrocarbonetos pesados se comparados à borra oleosa bruta e à borra seca não-pirolisada (Figura 26 a e b).

O perfil cromatográfico do óleo pirolítico proveniente do craqueamento térmico da borra seca apresentou uma distribuição rica em hidrocarbonetos da série homóloga dos n-alcanos. O craqueamento térmico da borra oleosa de petróleo é um processo de cisão randômica via radicais livres, onde é gerada uma distribuição de hidrocarbonetos em uma faixa ampla de tamanhos (Song; Liu; Nie, 2010).

Figura 26 - Cromatogramas de corrente de íons totais (TIC) da: (a) Borra oleosa bruta, (b) Borra seca não pirolisada, (c) Borra seca pirolisada (BS) (d) BS-ARGCr, (d) BS-K10.



A linha tracejada delimita os hidrocarbonetos leves (abaixo de C₂₄) e pesados (acima de C₂₄). Fonte: (a) Silva*et al.* (2017); (b) Milato; França; Marques (2019); (c), (d) e (e) O autor, 2023.

Os cromatogramas dos óleos pirolíticos das pirólises catalíticas da borra seca usando ARGCr e a argila K10 foram muito similares e apresentaram uma distribuição mais estreita de hidrocarbonetos leves em relação à da pirólise não-catalítica da borra seca. Estes cromatogramas apresentaram predominância de

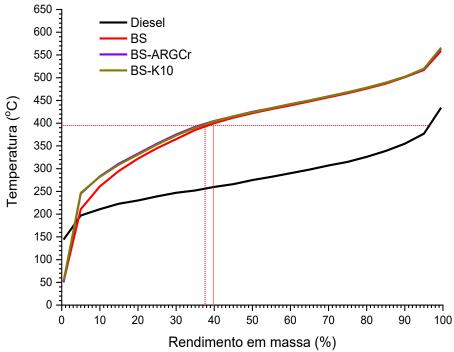
hidrocarbonetos abaixo de C_{24} e ausência de hidrocarbonetos muito leves noinício do cromatograma. Assim como observado por Jia et al. (2017) na pirólise catalítica de uma borra oleosa de petróleo utilizando uma argila pilarizada com ferro e alumínio, o perfil do óleo pirolíticoda borra seca utilizando a ARGCr também apresentou uma redução na proporção de hidrocarbonetos acima de n- C_{20} .O aumento na proporção de hidrocarbonetos leves e redução de hidrocarbonetos pesados também foi observado na pirólise catalítica da borra oleosa com a K10 por Silva *et al.* (2017) à 500° C.

6.2.1.2 Destilação Simulada

Na Figura 27 são apresentadas as curvas de destilação simulada para a pirólise da borra seca (BS), a pirólise catalítica da borra seca de petróleo com ARGCr e K10 e a do óleo diesel padrão para comparação. Esta análise permite determinar a composição dos hidrocarbonetos, de acordo com a norma ASTM D2887. As curvas de destilação simulada das amostras são baseadas em padrões de referência de hidrocarbonetos identificados pelo número de carbonos. A sobreposição das curvas de destilação simulada sugere uma semelhança entre as propriedades e as composições químicas dos líquidos combustíveis.

Da Figura 27 observa-se que as curvas de destilação simulada dos líquidos pirolíticos provenientes dos craqueamento térmico e catalítico da borra seca apresentaram pontos de ebulição maiores do que o do diesel. Isso indica um menor teor de hidrocarbonetos mais leves em relação à curva de destilação do óleo diesel, principalmente no caso das pirólises catalíticas. Entretanto, a curva de ponto de ebulição do óleo pirolítico da borra seca apresentou uma proporção ligeiramente maior de compostos com pontos de ebulição mais baixos e mais próximos do óleo diesel se comparado às pirólises catalíticas. Isso ocorreu no intervalo entre 150°C a 391 °C, correspondente aos n-alcanos na faixa entre n-C₉ a n-C₂₄, como confirmado pelo perfil cromatográfico da borra seca mostrado na Figura 26. Como mencionado anteriormente, devido ao craqueamento térmico da borra de petróleo ser um processo decisão randômica via radicais, hidrocarbonetos com diferentes tamanhos são gerados proporcionando uma distribuição mais ampla destes compostos.

Figura 27 – Curvas de destilação simulada do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos da pirólise da borra seca (BS) e das pirólises catalíticas da borra seca com ARGCr e a K10.



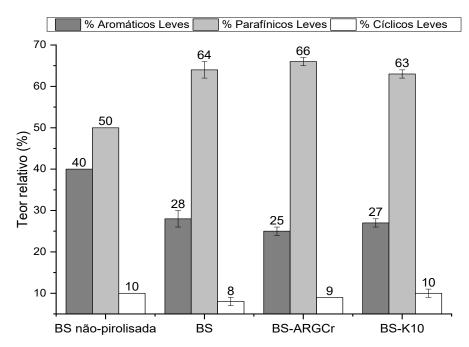
Fonte: O autor, 2023.

Após isso, no decorrer da análise as curvas das pirólises térmicas e catalíticas continuaram acima da curva do óleo diesel indicando a presença de hidrocarbonetos mais pesados, não sendo mais possível distingui-las. Comparandose o craqueamento térmico e o catalítico da borra seca observou-se que a adição dos catalisadores não produziu aumento significativo na geração de hidrocarbonetos leves em relação ao craqueamento térmico da borra seca. Apesar das diferenças naacidez e propriedades texturais, as argilas ARGCr e K10 apresentaram resultados similares com relação à geração de hidrocarbonetos leves, pois as curvas de ponto de ebulição foram muito próximas. O teorrelativode hidrocarbonetos leves na faixa do óleo diesel obtidos no craqueamento térmico da borra seca foi de cerca de 40%, enquanto nocraqueamento catalítico da borra seca com ambos os catalisadores foi ligeiramente menor, com aproximadamente 38%.

6.2.1.3 CGAR-EM

Através de análise semi-quantitativa da CGAR-EM (seção 4.3.3.1)foi possível obter os teores relativos dos líquidos pirolíticos em termos dos tipos de hidrocarbonetos em termos de aromáticos leves (m/z 77), parafínicos leves (m/z 85) e cíclicos leves (m/z 191) (abaixo de C₂₄) (Figura 28).

Figura 28 – Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos leves (abaixo de C_{24}), da borra seca não pirolisada e dos líquidos pirolíticos das pirólises da borra seca (BS) e das pirólises catalíticas da borra seca com ARGCr e a K10.



Fonte: BS-não pirolisada: Milato; França; Marques (2019); BS, BS-ARGCr E BS-K10: O autor, 2023.

A mesma borra seca não pirolisada previamente analisada por Milato, França e Marques (2019) apresentou 40%, de teor de aromáticos leves, 50% de parafinas leves de e 10% de cíclicos leves. Observou-se que os líquidos obtidos da pirólise da borra seca de petróleo (BS) e das pirólises catalíticas utilizando a ARGCr e a K10 apresentaram distribuições de aromáticos, saturados e cíclicos bastante similares. Os teores de hidrocarbonetos parafínicos leves aumentaram nos líquidos pirolíticos das pirólises térmicas e catalíticas da borra seca em relação à da borra seca não pirolisada, enquanto os teores de aromáticos leves diminuiram. Os teores de hidrocarbonetos cíclicos leves mantiveram-se praticamente constantes.

Jia *et al.* (2017) também observaram uma maior proporção de hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos leves com até 20 átomos de carbono, na pirólise catalítica de uma borra oleosa com uma argila pilarizada com ferro e alumínio em relação à pirólise sem catalisador.

6.3 ETAPA 2: Pirólise catalítica das poliolefinas e co-pirólise catalítica da borra seca de petróleo e poliolefinas.

Inicialmente foi realizada a pirólise catalítica das poliolefinas (PEAD, PEBD, PP e as misturas dessas poliolefinas) na etapa 2A. Esses resíduos plásticos são considerados os principais componentes presentes nos resíduos sólidos municipais urbanos (Chen *et al.*, 2014; Almeida; Marques, 2016; Miandad *et al.*, 2017a). Em seguida foi realizada aco-pirólise catalítica da borra seca de petróleo com os polietilenos (PEAD e PEBD), o polipropileno (PP) e as misturas na etapa 2B para avaliar o impacto da adição destas poliolefinas na composição das frações obtidas na pirólise.

6.3.1 Caracterização das poliolefinas

6.3.1.1 Termogravimetria (TG)

Os materiais poliméricos (polietileno de alta densidade – PEAD e polipropileno – PP) utilizados nesse projeto de pesquisa foram cedidos comercialmente com caráter de material virgem. O polietileno de baixa densidade (PEBD) foi obtido como material pós-consumo de recipientes de soro fisiológico. A Figura 29 apresenta as curvas de perda de massa (TG) e as derivadas das curvas de perdas de massa (DTG) dos polímeros.

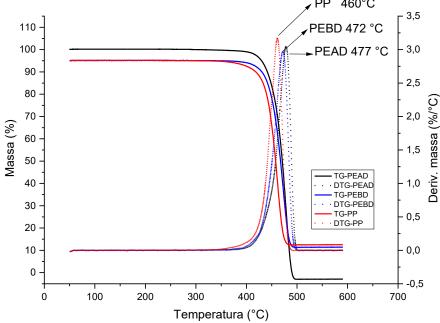
Observou-se que as todas as poliolefinas apresentaram um perfil de decomposição em uma etapa iniciando em aproximadamente 350 °C e finalizando em torno de 500 °C. A curva de DTG mostra que a temperatura onde a velocidade

de decomposição térmica é máxima varia para cada polímero, sendo de 460 °C para o polipropileno (PP), 472 °C para o PEBD e 477 °C para o PEAD.

A degradação do PP ocorre em temperatura menor do que a do PEAD e PEBD, devido à desestabilização causada pela presença de carbonos terciários na estrutura do PP (Murichan; Cherntongchai, 2014; Almeida; Marques, 2016). No caso do PEAD, como a sua estrutura é mais cristalina e empacotada em relação ao PEBD que possui mais carbonos terciários na estrutura, as temperaturas de degradação são maiores (Marcilla; Beltrán; Navarro, 2006; Achilias ⁶et al., 2007)

Figura 29– Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG) das poliolefinas PEAD, PEBD e PP.

PP 460°C



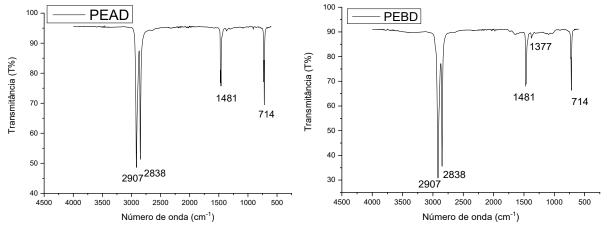
Fonte: O autor, 2023.

O PEBD utilizado mesmo sendo um material de pós-consumo, apresentou uma curva da perda de massa coerente com curvas encontradas na literatura para o PEBD comercial virgem (ROY et al., 2007). O frasco de PEBD utilizado nesse trabalho, por se tratar de um recipiente para armazenamento de soro fisiológico apresenta elevada pureza, o que restringe ainda mais a presença de aditivos/impurezas na embalagem.

6.3.1.2 Espectrometria no infravermelho (FT-IR-ATR)

Os espectros de infravermelho do PEAD, PEBD e PP são apresentados nas Figuras 30 e 31.

Figura 30 – Espectro na região do infravermelho (FT-IR/ATR) do polietileno de alta densidade (PEAD) e dopolietileno de baixa densidade (PEBD).



Fonte: O autor, 2023.

Os espectros de infravermelho do PEAD e PEBD apresentaram várias bandas semelhantes devido às similaridades em suas composições e estruturas (Figura 33). As bandas em 2907 e 2838 cm⁻¹ representam as vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C–H em grupos CH₂, respectivamente. A banda em 1481 cm⁻¹ corresponde às deformações angulares de C-H em grupos CH₂ e a banda em 714 cm⁻¹ corresponde às oscilações da sequência de grupos CH₂ na estrutura parafínica(Asensio et al., 2009; Jung*et al.*, 2018). As bandas em 1481 e 714 cm⁻¹, correspondem ao conteúdo amorfo do polietileno (Fei *et al.*, 2014).

No entanto, os graus diferentes de ramificação resultam em diferenças pequenas, mas importantes na região espectral de 1400 cm⁻¹a 1330 cm⁻¹. A diferença consiste na presença de uma banda característica, porém bem pequena no PEBD em 1377 cm⁻¹ que representa a deformação angular do CH₃ por flexão da metila na extremidade da cadeia ramificada (Jung *et al.*, 2018). O PEAD apresenta uma cadeia linear com uma quantidade mínima de ramificações em relação ao PEBD e no espectro infravermelho essa banda é imperceptível (Asensio *et al.*, 2009; Jung *et al.*, 2018).

O espectro do polipropilenomostrado na Figura31apresentou bandas em duas regiões. Na região entre 3500 a 3000 cm⁻¹ as bandas em 2952 e 2918 cm⁻¹ correspondem ao estiramento assimétrico do C-H em CH₃ e CH₂ respectivamente. A banda em 2838 cm⁻¹ corresponde ao estiramento simétrico de C-H em CH₂ e a banda em 2867 corresponde ao estiramento simétrico do C-H no CH₃ (Noda *et al.*, 2009; Jung *et al.*, 2018). Na região abaixo de 1500 cm⁻¹, a banda em 1456 cm⁻¹ representa a deformação angular assimétrica no plano do C-H no CH₂.A banda em 1376 cm⁻¹ representa a deformação angular simétrica no plano do C-H no CH₃ (Asensio *et al.*, 2009).

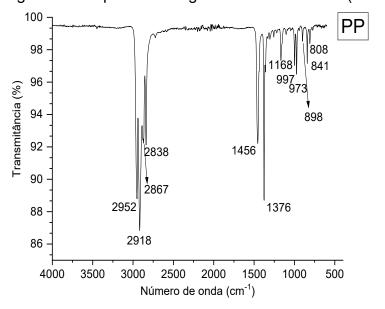


Figura 31- Espectro na região do infravermelho (FT-IR/ATR) do polipropileno (PP).

Fonte: O autor, 2023.

As bandas menores na faixa de 1250 a 500 cm⁻¹ são atribuídas às oscilações da sequência de grupos CH₃ na estrutura em 1168 cm⁻¹ e em 973 cm⁻¹ ao estiramento da ligação C-C. A banda em 997 cm⁻¹ corresponde simultaneamente à oscilação da sequência de grupos CH₂ na estrutura e às deformações angulares simétricas fora do plano de grupos CH₂. Asbandas em 898 e 841 cm⁻¹ correspondem às oscilações de grupos CH₂ da estrurura do polímero. A banda em 808 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da ligação C-C da estrutura principal do polímero (polymerbackbone) (Asensio et al., 2009).

6.3.2 Efeito das poliolefinas, borra seca e catalisadores no líquido pirolítico

A Figura 32apresenta o rendimento de cada fração (sólida, líquida e gasosa) na pirólise de cada poliolefina (PEAD, PEBD e PP) e as pirólises catalíticas das poliolefinas com os catalisadores ARGFe-Cr e K10 realizadas a 450°C na etapa 2A,de acordo com as condições apresentadas no Quadro 4.

(%) Gás (%) Líquido //// (%) Cera (%) Sólido 110 100 7 6 8 9 15 90 21 80 43 Rendimento (%) 70 57 59 59 60 70 50 88 86 40 74 73 Ι 30 54 20 33 10 0 K10-PP-PEBD-PP-ARGCr-PEAD-K10-MIST-ARGCr-PEBD-ARGCr-PP-ARGCr-MIST-K10-PEAD-K10-PEBD-

Figura 32 - Balanço de massa das frações obtidas naspirólises das poliolefinas e pirólises catalíticas das poliolefinas com a ARGCr e a K10.

Fonte: O autor, 2023

Observou-se que nas pirólises do PEAD e PEBD ocorreu a formação de cera no condensador, além dageração de elevada proporção de resíduo sólidonão-pirolisado no reator (Figura 32). Vários autores já relataram a presença de ceras no craqueamento térmico de poliolefinas principalmente no caso do PEAD e PEBD, em condições mais brandas de craqueamento, em torno de 500 °C (Lopez *et al.*, 2017; Miandad *et al.*, 2017a). As ceras correspondentem ao líquido pirolítico formado por hidrocarbonetos de cadeia longa (> C₂₅) que são sólidas à temperatura ambiente

(Miandad*et al.*, 2017a). As análises termogravimétricas desses polímeros(seção 6.3.1.1) mostraram queas temperaturas onde as velocidades de decomposição são máximas para o PEAD e PEBD são 477 °C e 472 °C respectivamente. Dessa forma, como a temperatura da pirólise é mais baixa (450 °C), eles provavelmente não estão completamente degradados. O craqueamento térmico do polipropileno (PP) foi o que apresentou maior rendimento de líquido pirolítico (59%) e a menor proporção de resíduo sólido (33%) entre as poliolefinas avaliadas (Figura 32). Isso ocorreu possivemente porque o polipropileno possui uma alta proporção de carbonos terciários, o que favorece a quebra da cadeia no craqueamento térmico (Murichan; Cherntongchai, 2014; Almeida; Marques, 2016).

As pirólises catalíticas do PEAD e PEBD com a argila pilarizadaARGCr apresentaram altos rendimentos das frações sólidas e baixos rendimentos das frações líquidas e gasosas. Tais rendimentos foram similares aos obtidos no craqueamento térmico dessas poliolefinas. O craqueamento catalítico do PEAD e PEBD ainda apresentou uma pequena proporção de ceras no líquido pirolítico.Na pirólise catalítica do PP foi obtido um elevado rendimento de líquido pirolítico (59%), porém similar ao observado no craqueamento térmico desta poliolefina (Figura 32).

Napirólise catalítica da mistura de poliolefinas com a ARGCr houve um aumento considerável na produção de líquido pirolítico (43%) e diminuição do teor de resíduo sólidose comparado ao craqueamento catalítico do PEAD e PEBD apresentando ainda algum conteúdo de ceras. Possivelmente o aumento da geração de líquido foi ocasionado pela presença do PP na mistura, enquanto a presença de uma pequena proporção de ceras no líquido provavelmente é devido à presença dos polietilenos. A pirólise catalítica a 450 °C do PEAD utilizando uma argila pilarizada com ferro (Fe-PILC-Fe) como catalisador apresentou rendimentos de líquido pirolíticode40%. Esse catalisador apresentou menorvalor de acidez total (137 µmol/g) com predominância de sítios fracos a médiose maiores área especifica(194 m²/g) e diâmetro de poro (57Å) em relação à ARGCr(Faillace, 2017).

Os rendimentosdos líquidospirolíticos obtidos nas pirólises catalíticas do PEAD e PEBD com a K10 com foram praticamente o dobro dos valores obtidos no craqueamento térmico dessas poliolefinas (Figura 32). A pirólise catalítica do PP com a K10 também apresentou rendimento da fração líquida superior (70%) ao do craqueamentotérmico do PP (59%). Na pirólise da mistura de poliolefinas com a K10 também ocorreu um aumento considerável na geração de líquido pirolítico (57%) em

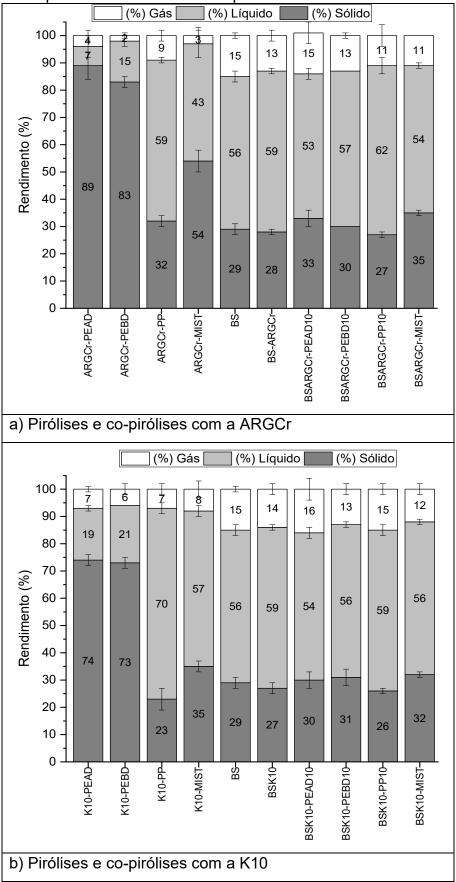
relação ao valor obtido com a ARGCr (43%). Na presença da K10, o PP degradouse mais facilmente gerando maior quantidade de líquido pirolítico (70%), do que nas pirólises catalíticas com o PEAD (19%) e o PEBD (21%) (Figura 32). O PP apresenta muitos carbonos terciários na sua estrutura e durante o craqueamento catalítico, isso favorece a formação do carbocátion terciário facilitando a quebra da cadeia (Sharuddin *et al.*, 2016). Em nenhuma das pirólises catalíticas com a K10 ocorreu a formação de ceras.

A geração de gases nas pirólises catalíticas com ambos catalisadores foi baixa (<10%). Catalisadores argilosos por possuírem uma acidez moderada normalmente produzem baixos teores de gases. O craqueamento secundário, que produz maiores proporções de moléculas menores é observado em catalisadores com acidez mais elevada e poros menores do que as argilas, como as zeólitas (Manos *et al.*, 2001, 2002; Gobin; Manos, 2004; Stefanis *et al.*, 2013; Borsella *et al.*, 2018).

A comparação entre as pirólises catalíticas das poliolefinas com a ARGCr e a K10 mostrou que os rendimentos dos líquidos pirolíticos utilizando a K10 foram superiores aos das pirólises com a ARGCr. Nas pirólises catalíticas do PEAD e PEBD possivelmente as ceras geradas no craqueamento térmico inicial desses polímeros foram parcialmente craqueadasna presesença de ARGCr, enquanto nas pirólises com a K10 essas ceras foram completamente craqueadas. O arranjo dos polímeros com o catalisador no reator (Figura 16), possivelmente pode não ter favorecidoum contato entre ambos durante a pirólise.

Esses resultados sugerem que a combinação entre as propriedades texturais e ácidas da K10 conseguem craquear os polímeros de maneira mais eficiente do que a ARGCr gerando uma maior proporção de líquido pirolítico sem gerar ceras. Na Figura 33 são apresentados os resultados das co-pirólises da borra seca com as poliolefinas na presença dos catalisadores ARGCr e K10 realizadas a 450°C na etapa 2B, de acordo com as condições apresentadas no Quadro 5.

Figura 33 - Balanço de massa das frações obtidas nas pirólises catalíticas das poliolefinas e co-pirólises catalíticas da BS/poliolefinas com aARGCr e a K10.



Fonte: O autor, 2023.

A adição da borra seca (BS) às poliolefinas nas co-pirólises catalíticas com a ARGCr acarretou em um aumento considerável do rendimento de líquido pirolítico e menor teor de resíduo sólido se comparados ao craqueamento térmico (Figura 32) e catalítico dessas poliolefinas, não havendo formação de ceras (Figura 33). Isso ocorreu principalmente com relação ao PEAD e ao PEBD e na mistura. Nas copirólises com a argila K10 também foram observados aumentos nos rendimentos de líquidos pirolíticos após a adição da borra seca às poliolefinas, em relação ao craqueamento térmico (Figura 32) e catalítico dessas poliolefinas (Figura 33). Os rendimentos das frações sólidas e líquidas nas co-pirólises das borra seca e poliolefinas com a K10 foram similares aos obtidos nas co-pirólises com a ARGCr.Os teores de gases obtidos nas co-pirólises com ambos os catalisadores foram similares aos teores obtidos no craqueamento térmico e catalítico da borra seca. De um modo geral nas co-pirólises da borra seca e poliolefinas tanto com a K10 quanto a ARGCr, os rendimentos dos líquidos pirolítico obtidos foram similares aos rendimentos obtidos nas pirólises catalíticas da borra seca. Como a proporção de borra seca é muito maior (1g), do que a porporção de plástico (10%=0,1g) nas copirólises catalíticas, o liquido gerado deve ser proveniente da borra seca. A copirólise catalítica de gasóleo pesado e 10% de PEAD à 450 °C utilizando uma argila pilarizada com ferro (Fe-PILC-Fe) apresentou um rendimentoexpressivo de líquido pirolítico de cerca de80% (Faillace et al., 2017). Segundo os autores, esse aumento de líquido pirolíticoem relação à pirólise catalítica do PEAD foi atribuído ao efeito sinérgico devido àdiminuição da viscosidade do gasóleo em altas temperaturas. Isso aumentaria à solvência do PEAD no gasóleo aumentando difusão macromoléculas e as interações com os sítios ácidos do cataisador, o que favoreceria o craqueamento (Faillace et al., 2017).

Com o objetivo de avaliar quantitativamente a eficiência teórica do catalisador nas co-pirólises da borra seca com os poliolefinaspara geração de produtos de pirólise condensáveis (líquidos) e não condensáveis (gases) foram calculadas as quantidades em massa (g) dos produtos de pirólise, que seriam obtidos teoricamente nas co-pirólises. As quantidades dos produtos de pirólise (líquido + gás) que seriam obtidos teoricamente nas co-pirólises foram calculados considerando-se as massas de polimeros e borra oleosa pesados no Quadro 5 e os balanços de massa das pirólises e co-pirólises das figuras 32 e 33 a) e b).

Em seguida,os rendimentos teóricos dos produtos de pirólise (líquido + gás) das co-pirolises foram comparados com os produtos de pirólise gerados experimentalmente.

Para calcular por exemplo, a quantidade teórica dos produtos de pirólise obtidos na co-pirólise BSARGCr-PEAD10 considera-se que:

- a) Quantidade de produtos na pirólise catalítica na borra seca (BS-ARGCr):
 1g x(soma da %líquido +%gás da pirólise (59% +13%)) = 1g x (72%) = 0,72 g
- b) Quantidade de produtos na pirólise catalítica (ARGCr-PEAD):
 1g x (soma da %líquido +%gás da pirólise (7% +4%)) = 1 g x (11%) = 0,11 g

Entretanto como só 10% de PEAD foi utilizado na co-pirólise o cálculo é:

c)
$$0.11 \text{ g x } (10\%) = 0.011 \text{ g}$$

Assim, a quantidade teórica de produtos na co-pirólise (BSARGCr-PEAD10) é a soma da quantidade obtida na pirólise da BS-ARGCr(a) e de 10% da quantidade obtida na pirólise ARGCr-PEAD(c):

O valor experimental dos produtos de pirólise obtidos na co-pirólise BSARGCr-PEAD10 é o valor da somadas quantidade de borra (1g) e PEAD adicionado na co-pirólise (0,1g), multiplicados pela soma das % líquido e da % gás obtidas nessa co-pirólise (53% +15%):

BSARGCr-PEAD10 experimental =
$$(1g + 0.1g) \times (68\%) = 0.748 g$$

A %erro associado ao valor experimental desta co-pirólise é a média aritimética do erro do líquido e do erro do gás. Nesse caso o erro do líquido foi de 1,74% e o do gás 4,43% (Apêndice A tabela A6). A% erro médio então foi de 3,0%.Os cálculos das quantidades teóricas e experimentais dos produtos de pirólise da borra seca e das poliolefinas com a ARGCr e a K10 são apresentados no Apêndice E. As quantidades teóricas e experimentais dos produtos de pirólise nasco-pirólises catalíticas da borra seca e das poliolefinas com a ARGCr e a K10 são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Massaem gramas (g) dos produtos de pirólise gerados (teóricos e experimentais) nas co-pirólises catalíticas da borra seca e das poliolefinas com a ARGCr e a K10.

Identificação	%	Massa	Massa	∆m(Exp – Teo)	
Identificação	Erro	Experimental (g)	Teórica (g)		
BSARGCr-PEAD10	3	0,748 ±0,022	0,731±0,021	+0,017	
BSARGCr-PEBD10	0,5	0,770 ±0,003	0,737 ±0,003	+0,033	
BSARGCr-PP10	3,7	0,803 ±0,029	0,788 ±0,029	+0,015	
BSARGCr-MIST	0,5	0,845 ±0,042	0,858 ±0,004	-0,013	
BSK10-PEAD10	2,5	0,770 ±0,019	0,756 ±0,019	+0,014	
BSK10-PEBD10	1,8	0,759 ±0,013	0,757 ±0,013	+0,002	
BSK10-PP10	2	0,814 ±0,016	0,807 ±0,016	+0,007	
BSK10-MIST	1,5	0,884 ±0,013	0,925 ±0,014	-0,041	

Fonte: O autor, 2023.

Aboulkaset al. (2012) relatou que para tentar explicar as interações entre constituintes durante a co-pirólise é feita a comparação dos rendimentos dos produtos de pirólise naco-pirólise (rendimento experimental) com aqueles obtidos pela combinação linear dos rendimentos da pirólise dos componentes (rendimento teórico). A diferença do rendimento experimental em relação ao rendimento calculado é chamada de efeito sinérgico (Δm=mexp-mcal). Se Δm=0 significa que as interações entre os componentes na co-pirólise podem ser fracas, ou seja, eles se comportam como se estivessem sozinhos no reator. Se a diferença entre o valor experimental e o calculado é positivo (Δm>0), isso sugere que pode ter aumentado a reatividade química durante a pirólise dos dois materiais produzido uma conversão mais elevada do que a doscomponentes individualmente. Quando (Δm<0) significa que interações entre os componentes produziram menos produtos experimentalmente em relação ao valor teórico.

Comparandoas quantidades teóricas e experimentais dos produtos de pirólise gerados nas co-pirólises da borra seca/poliolefinas com a ARGCr e a K10 observouse que em geral os resultados experimentais foram apenas ligeiramente maiores do que os teóricos. No geral essas diferenças estão dentro das margens de erro calculadas. Desta forma, nas co-pirólises da borra seca com a adição de 10% de plásticos ou mesmo nas misturas que tem um conteúdo de 30% de plásticos,os resultados sugerem que Δ m é muito próxima de zero e sem efeito sinérgico

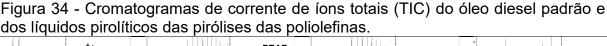
A comparação dos resultados teóricos e experimentais destas co-pirólises com ambos os catalisadores sugerem que aparentemente o craqueamento da borra seca e das poliolefinas com os catalisadores de ARGCr e K10 estão ocorrendo de forma independente.

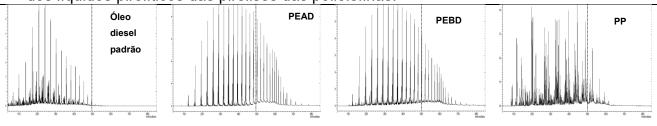
Apesar de ainda ser objeto de discussão, vários trabalhos já relataram a ocorrência de um "efeito sinérgico positivo" na co-pirólise de óleos pesados e poliolefinas. Esse efeito aumentaria a geração de líquido pirolítico, devido ao aumento da solvência das poliolefinas em óleos pesados ou na borra oleosa durante a pirólise facilitando a interação com catalisador, o que favoreceria o craqueamento. (Joppert Jr; Araujo; Marques, 2015; Bozkurt; Tosun; Canel, 2016; Faillace *et al.*, 2017; Kasar; Sharma; Ahmaruzzaman, 2020; Silva *et al.*, 2017; Milato; França; Marques, 2020). O aumento de líquido pirolítico na co-pirólise de óleos pesados com misturas de poliolefinas também já foi observado em outros estudos (Uçar; Özkan; Karagöz, 2016; Phetyim; Pivsa-Art, 2018).

6.3.3 Análise do líquido pirolítico obtido nas pirólises e co-pirólises catalíticas

6.3.3.1 Perfil cromatográfico (CGAR-EM)

As frações líquidas produzidas nos processos de pirólise e co-pirólise foram analisadas por CGAR-EM. Na Figura 34 são apresentados os perfis cromatográficos dos líquidos pirolíticosdo craqueamento térmico das poliolefinas.





A linha tracejada delimita os hidrocarbonetos leves (abaixo de C24) e pesados (acima de C24).

Fonte: O autor, 2023.

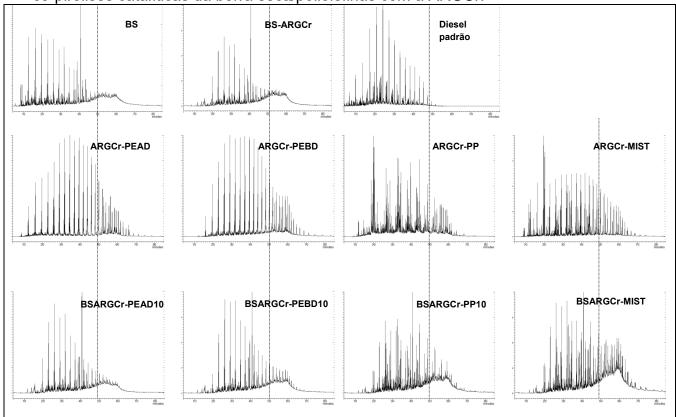
Os líquidos pirolíticos provenientes da pirólise do PEAD e do PEBD apresentaram um perfil cromatográfico onde se observa claramente a presença da série homóloga se hidrocarbonetos lineares, como observada no perfil do óleo diesel padrão (Figura 38). De acordo com os resultados da literatura, a pirólise de PEAD e do PEBD em condições brandas de temperaturas (em torno de 500 °C) produz elevadas proporções de ceras. As ceras são os produtos primários do craqueamento térmico de poliolefinas e em condições brandas de temperatura o craqueamento delas em produtos secundários, como gases e hidrocarbonetos leves, é minimizado (Uddin et al., 1997; Lopez et al., 2017). Devido ao baixo conteúdo de carbonos terciários o craqueamento térmico das poliolefinas como PEBD e PEAD forma principalmente alcanos alcenos lineares (Hájeková *et al.*, 2007). líquidopirolíticoproveniente da degradação térmica do polipropileno apresentou um perfil que não tem semelhança com uma série homóloga de n-alcanos. Devido à estrutura do PP apresentar carbonos terciários,os produtos do craqueamento térmico são uma mistura complexa de alcanos e alcenos ramificados na fração oleosa (Hájeková et al., 2007).

As Figuras 35 e 36 apresentam os perfis cromatográficos das co-pirólises catalíticas das poliolefinas/borra seca com a ARGCr e com argila K10 respectivamente. Esses perfis cromatográficos foram comparados com os do óleo diesel utilizado como padrão e com o líquido pirolítico gerado nas pirólises das poliolefinas e as pirólises catalíticas das poliolefinas com a ARFeCr e a K10.

Na Figura 35 observou-se que os perfis cromatográficos dos líquidos provenientes das pirólises catalíticas da ARGCr, com o PEAD (ARGCr-PEAD) e o PEBD (ARGFeC-PEBD) apresentaram abundância de hidrocarbonetos leves parafínicos na faixa do diesel (abaixo de C₂₄), entretanto também apresentaram hidrocarbonetos pesados (> C₂₄). Observou-se também que o perfil do líquido da pirólise do ARGCr-PEAD apresenta uma distribuição de hidrocarbonetos mais semelhante ao perfil do óleo diesel padrão, do que o perfil da pirólise ARGCr-PEBD.O óleo diesel é um óleo leve apresentando picos referentes à uma série homóloga de n-alcanos entre C₉ a C₂₄. O perfil da pirólise do PP com a ARGCr (ARGCr-PP) apesar de gerar altas proporções de hidrocarbonetos leves eles não tem relação com uma série homóloga de n-alcanos. O perfil cromatográfico da mistura de poliolefinas (ARGCr-MIST) apresentou uma maior semelhança com a

distribuição dos hidrocarbonetos das pirólises catalíticas dos polietilenos (ARGCr-PEAD e ARGCr-PEBD) do que com a do polipropileno (ARGCr-PP).

Figura 35 - Cromatogramas de corrente de íons totais (TIC) do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos das pirólises catalíticas das poliolefinas com a ARGCr e das co-pirólises catalíticas da borra seca/poliolefinas com a ARGCr.



A linha tracejada delimita os hidrocarbonetos leves (abaixo de C₂₄) e pesados (acima de C₂₄).

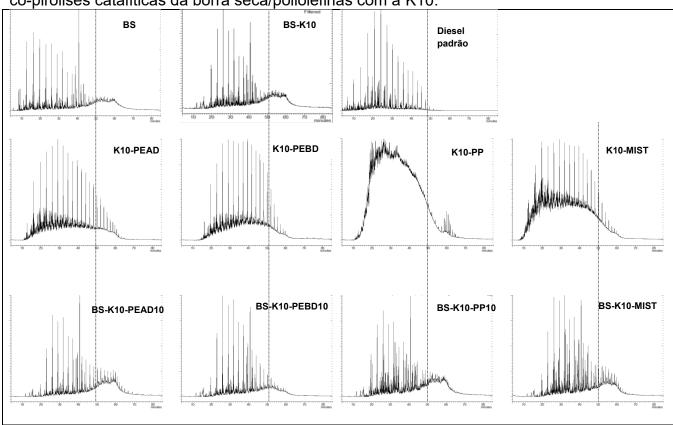
Fonte: O autor, 2023.

Os líquidos pirolíticos das co-pirólises catalíticas da borra seca e poliolefinas com a ARGCr apresentaram distribuições de hidrocarbonetos similares entre si e com o perfil da pirólise catalítica da borra seca com a ARGCr (BS-ARGCr). Todos esses perfis apresentaram predominância de hidrocarbonetos leves abaixo de C₂₄.Os perfis das co-pirólises com o PEAD (BS-ARGCr-PEAD) e o PEBD (BS-ARGCr-PEBD) apresentaram semelhanças com a distribuição de hidrocarbonetos leves da BS-ARGCr. Observou-se também que, todos os perfis das co-pirólises apresentam um deslocamento de linha base (UCM)semelhante ao observado na pirolise BS-ARGCr, além da presença de alguma proporção de hidrocarbonetos pesados (>C₂₄). O perfil da co-pirólise BS-ARGCr-PP também apresentou alguma semelhança com a distribuição dos compostos da pirólise catalítica do PP (ARGCr-

PP).O perfil da mistura (ARGCr-MIST), além da semelhança com o perfil da BS-ARGCr tambémfoi afetados pela presença mais acentuada da UCM e parcialmente pela distribuição de hidrocarbonetos provenientes da pirólise da ARGCr-PP.

Como mencionado anteriormente na seção 6.3.2, nas co-pirólises catalíticas a proporção de borra seca é muito maior (1g), do que a porporção de polímero (10%=0,1g). Desta forma,como mostrado nos perfis cromatográficos do liquido gerado nas co-pirólises catalíticas da borra seca/poliolefinas, sugere ser predominantemente proveniente da pirólise catalítica borra seca. Uma vez que naco-pirólise BSARGCr-MIST a concentração da mistura dos polímeros é de 30% em relação à borra seca,o perfil crmatográfico é mais afetado pela distribuição desses polímeros, principalmente do PP que pirolisa mais facilmente.

Figura 36- Cromatogramas de corrente de íons totais (TIC) do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos das pirólises das catalíticas das poliolefinas com a K10 e das co-pirólises catalíticas da borra seca/poliolefinas com a K10.



A linha tracejada delimita os hidrocarbonetos leves (abaixo de C_{24}) e pesados (acima de C_{24}).

Fonte: O autor, 2023.

Nas pirólises catalíticas das poliolefinas com a K10 com o PEAD (K10-PEAD) e o PEBD (K10-PEBD) os perfis cromatográficos mostraram uma distribuição

comelevadas proporções de hidrocarbonetos parafínicos leves apresentando semelhança com o perfil do óleo diesel padrão (Figura 36). O perfil da pirólise do PP com a K10 (K10-PP)apresentou uma elevada UCM indicando que os hidrocarbonetos gerados não foram resolvidos cromatográficamente, provavelmente devido a elevada concentração desses compostos no líquido pirolítico. O líquido da pirólise da mistura de poliolefinas com a K10 (K10-MIST) apresentou uma distribuição abundante em hidrocarbonetos leves parafínicos, possivelmente oriundos do PEAD e do PEBD. Esse perfil também apresentou um deslocamento de linha base, porém menos acentuado do que o do perfil de K10-PP, provavelmente devido a menor proporção do PP na mistura.

De uma forma geral, assim como observado nas co-pirólises da borra seca/poliolefinas com a ARGCr (Figura 35), as co-pirólises com K10, também apresentaram semelhanças com a distribuição dos compostos do perfil cromatográfico da BS-K10 (Figura 36).Os perfis cromatográficos das co-pirólises apresentaram uma distribuição de compostos apresentando hidrocarbonetos leves abaixo de C₂₄. Essas co-pirólises também apresentaram um deslocamento de linha base similar ao do perfil da BS-K10, além da presença de hidrocarbonetos pesados. Os perfis tando da co-pirólise com o PP (BSK10-PP) quanto da co-pirólise da mistura (BSK10-MIST) também foram afetados pela presença da UCM e de compostos possivelmente provenientes da pirólise K10-PP (Figura 36).

Assim como observado para as co-pirólises com a ARGCr, devido a maior proporção da borra seca em relação às poliolefinas nas co-pirólises catalíticas com a K10, os perfis cromatográficos dessas co-pirólises são mais similares ao perfil cromatográfico da pirólise BS-K10.

6.3.3.2 Destilação Simulada

Na Figura37 são apresentadas as curvas de destilação simulada do óleo diesel padrão e do líquido pirolítico obtido das pirólises das poliolefinas.

As curvas de destilação simulada da pirólise das poliolefinas mostraram que o PP apresentou pontos de ebulição mais baixos do que os do PEAD e do PEBD, sendo bem próximo da curva do diesel. Isso indica a presença de compostos mais

leves. As curvas do PEAD e PEBD no decorrer da análise apresentaram temperaturas superiores às do óleo diesel, especialmente o PEAD. Como mostrado nos perfis cromatográficos da Figura 34, o craqueamento térmico de poliolefinas como o PEAD e o PEBD forma além de hidrocarbonetos abaixo de C₂₄, uma grande proporção de ceras com mais de 25 átomos de carbono. No caso do PEAD, por apresentar conteúdo baixíssimo de carbonos terciários, as ceras formadas são mais pesadas do que as geradas na pirólise do PEBD (Uddin *et al.*, 1997). Isso explica o maior afastamento da curva doPEAD em relação às curvas do PEBD, PP e à curva do diesel. O líquido pirolítico proveniente do craqueamento térmico das poliolefinas mostrou que o PEAD apresentou a menor proporção de hidrocarbonetos leves com aproximadamente 45%, seguido do PEBD com 55%. O PP apresentou o maior teor de hidrocarbonetos leves com aproximadamente 65%.

Diesel PΡ **PEAD** Temperatura (°C) **PEBD** Massa destilada (%)

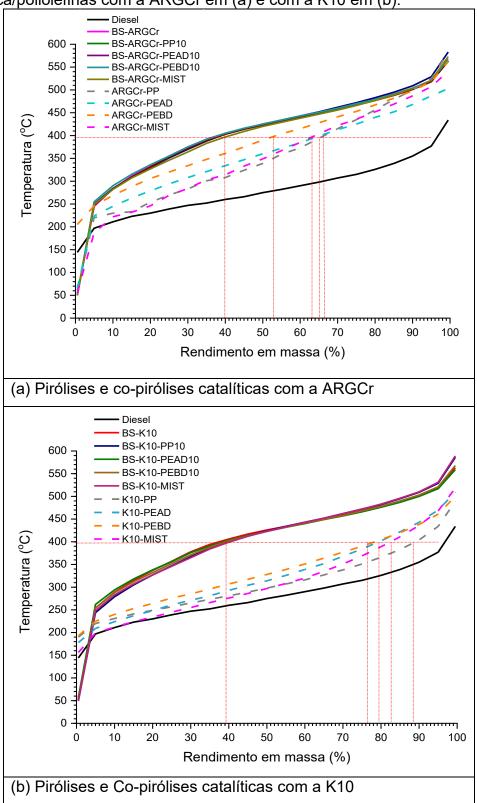
Figura 37- Curvas de destilação simulada do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos obtidos naspirólises das poliolefinas.

Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 38 são apresentadas as curvas de destilação simulada do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises catalíticas das poliolefinase co-pirólises catalíticas da borra seca/poliolefinas utilizando como catalisador a ARGCr em a) e a K10 em b).

Figura 38 - Curvas de destilação simulada do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises catalíticas das poliolefinase co-pirólises catalíticas da

borra seca/poliolefinas com a ARGCr em (a) e com a K10 em (b).



Fonte: O autor, 2023.

Da Figura 38 observou-se que as curvas de destilação das pirólises catalíticas das poliolefinas, tanto com a ARGCr (Figura 38a) quanto com a K10 (Figura 38b), se apresentaram acima da curva do diesel e abaixo das curvas das suas respectivas co-pirólises catalíticas com a borra e as poliolefinas. Isso indica que os pontos de ebulição dos compostos gerados nas pirólises catalíticas com ambos os catalisadores foram sempre mais pesados do que o do óleo diesel e porém mais leves do que os compostos gerados nas co-pirólises catalíticas da borra seca com as polioefinas.

As curvas de destilação simulada dos líquidos das pirólises catalíticas das poliolefinas com aARGCr no decorrer da destilação apresentaram pontos de ebulição mais altos do que a curva do óleo diesel, principalmente a curva da pirólise catalítica com o PEBD (ARGCr-PEBD). A curva ARGCr-PEBD foi a que apresentou a maior proporção dehidrocarbonetos pesados (acima de C₂₄) como observado nos perfis cromatográficos da Figura 35.As curvas das pirólises catalíticas com o PP seguido do PEAD e das misturas foram as que apresentaram uma maior proporção de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel (abaixo de C₂₄) situando-se em pontos de ebulição maisbaixos do que a curva do PEBD.Na pirólise catalítica das poliolefinas com ARGCr a geração de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel (<C₂₄) com os teores aproximados seguiu a seguinte ordem: ARGCr-PP (66%)>ARGCr-PEAD (65%)>ARGCr-MIST (63%)>ARGCr-PEBD (52%).

Comparando-se o teor de hidrocarbonetos leves obtido na pirólise do PEAD (45%) (Figura 37) com o obtido na pirólise catalítica de ARGCr-PEAD (65%) (Figura 38 (a)) observou-se um aumento de 20% na produção de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel. Com relação às pirólises deARGCr-PP e ARGCr-PEBD, os teores de hidrocarbonetos leves gerados foram similares aos obtidos nas pirólises do PP (65%) e PEBD (55%) respectivamente. Esses resiltados sugerem que o catalisador ARGCr foi mais seletivo para a quebra do PEAD com maior geração de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel (<C₂₄).

Nas pirólises catalíticas das polioefinas com a K10, no geral as curvas de destilação apresentaram pontos de ebulição muito mais próximos entre si e da curva do diesel, indicando que os compostos gerados nessas pirólises tem uma maior predominância de hidrocarbonetos leves (<C₂₄) (Figura 38 (b)). Isso foi observado especialmente nas pirólises K10-PP,da mistura de poliolefinas (K10-MIST) e a K10-PEAD que apresentarem os maiores teores de hidrocarbonetos leves (<C₂₄) nesta

ordem.A curva da pirólise catalítica K10-PEBD apresentou os maiores pontos de ebulição e mais distantes da curva do diesel.Na pirólise catalítica das poliolefinas com a K10 a geração de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel (<C₂₄) com os teores aproximados seguiram a ordem: K10-PP (88%)>K10-MIST (83%)> K10-PEAD (80%) >K10-PEBD (75%).

Comparando-se os teores de hidrocarbonetos leves obtidos nas pirólises catalíticas das poliolefinas com a K10 (Figura 38(b)), com os teores de hidrocarbonetos leves obtidos na pirólise das poliolefinas (Figura 37), observou-se que houve um aumento de 35% na geração de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel na pirólise catalítica K10-PEAD, em torno de 23% na K10-PP e de 20% na K10-PEBD.

Como observado nas curvas de destilação simulada, as pirólises catalíticas das poliolefinas com a K10 apresentaram maior proporção de hidrocarbonetos leves em relação às curvas com a ARGCr. Esses resultados sugerem que as propriedades ácidas e texturais da K10 como os altos teores de sítios ácidos fracos e maior área específica (229 cm³/g) do que a ARGCr (124 cm³/g) favoreceram o craqueamento das moléculas de PEAD, PEBD e PP gerando maiores proporções de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel (<C₂₄). As propriedades texturais da K10, como maior volume (0,310 cm³/g) e diâmetro de poros (60,9 Å) em relação à ARGCr (0,103 cm³/g e 41,7 Å) possivelmente favoreceram o craqueamento mesmo dos polímeros contendo mais carbonos terciários como o PEBD e principalmente o PP.Os resultados sugerem que as propriedades de ácidas e geométricas da ARGCr foram mais eficientes no craqueamento do polímero mais linear (PEAD) gerando 20% a mais de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel (<C₂₄).

Com relação às co-pirólises catalíticas da borra seca e poliolefinasobservouse que as curvas de pontos de ebulição das co-pirólises apresentaram compostos mais pesados do que o diesel e mais pesados do que o das pirólises catalíticas das poliolefinas com ambos os catalisadores ARGCr e K10. As composições desses líquidos das co-pirólises foram muito similares, não sendo possível distingui-los através das curvas de destilação simulada (Figuras 40 a e b).

Dessa forma, nas curvas de destilação simulada doslíquidos pirolíticos das co-pirólises geraram cerca de 40% de rendimento em massa de hidrocarbonetos leves na faixa do óleo diesel (<C₂₄) com ambos os catalisadores. Esses rendimentos foram similares aos obtidos nas curvas de destilação das pirólises catalíticas da

borra secaBS-ARGCr (Figuras 38a(a)) e BS-K10 (Figura38(b)). Apesar dos catalisadores ARGCr e K10 apresentarem diferentes características e geométricas e de acidez, as pirólises catalíticas da borra seca com ambos apresentaram curvas de destilação simulada com composições semelhantes (Figura 27). Uma vez que, nas co-pirólises a quantidade de borra seca é muito maior do que a dos polímeros,os compostos gerados tem composições mais próximas dos líquidos gerados nas pirólises catalíticas da borra seca com estes catalisadores (Figura 27).

Os resultados de destilação simulada das co-pirólises confirmaram os resultados préviamenteobservados nos perfis cromatrograficosdas co-pirólises. (Figuras 35 e 36). Isso porque todos os resultados mostraram a semelhança entre oslíquidos pirolíticos nas co-pirólises catalíticas da borra seca/poliolefinascom os resultados obtidos para a pirólise catalítica da borra seca tanto com a ARGCr quanto a K10, devido à maior quantidade de borra presente nas co-pirólises.

A co-pirólise catalítica a 450 °C do gasóleo pesado/PEAD utilizando uma argila pilarizada com ferro (Fe-PILC-Fe300) apresentou rendimentode hidrocarbonetos leves na faixa do diesel (<C₂₄) de 60% obtidos por uma análise semi-quantitativa de (CCAR-EM).O perfil cromatográfico apresentou predominância de hidrocarbonetos leves (<C₂₄) e similares à série homóloga de n-alcanos(Faillace*et al.*, 2017).

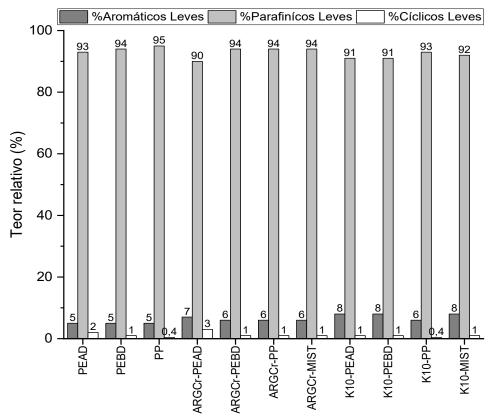
6.3.3.3 GCAR-EM

A Figura39 apresenta os teores relativos dos compostos leves presentes nos líquidos pirolíticos das poliolefinas na ausência ou presença dos catalisadores ARGCr e a K10 em termos de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e cíclicos leves ($< C_{24}$) obtidos através da análise de CGAR-EM.

As análises dos líquidos pirolíticos provenientes do craqueamento térmico das poliolefinas apresentaram elevados teores relativos de hidrocarbonetos parafínicos leves (~94%) e baixíssimos teores de hidrocarbonetos cíclicos (~2%) e aromáticos leves (~6%) (Figura 39).

A pirólise de polietileno e polipropileno entre 400-500 °C produz principalmente ceras contendo parafinas e olefinas lineares e somente traços de compostos aromáticos (Achilias et al., 2007). Na pirólise de poliolefinas como PEAD, PEBD e PP, quando a temperatura aumenta acima de 450 ou 460°C a possibilidade de de ciclização, aromatização е policondensação reações consideravelmente, aumentando o conteúdo de compostos naftênicos e aromáticos. Dessa forma, o craqueamento em temperaturas abaixo destes valores aumenta a proporção de parafinas e olefinas alifáticas (Kumar; Panda; Singh, 2011). Os hidrocarbonetos aromáticos podem ser formados no craqueamento térmico de poliolefinas, em especial gerando a fração BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). Esses compostos são formados por reações de condensação de Diels-Alder de olefinas ou reações de desidrogenação, entretanto diferentes autores determinaram que concentrações significativas de hidrocarbonetos aromáticos na pirólise de plásticos são observadas somente acima de 600 °C (Lopez et al., 2017).

Figura 39 - Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos leves (abaixo de C_{24}), nos líquidos pirolíticos obtidos no craqueamento térmico das poliolefinas e no craqueamento catalítico com a ARGCr e K10.



Fonte: O autor, 2023.

As pirólises catalíticas das poliolefinas com a ARGCr e a K10 apresentaram teores relativos dos hidrocarbonetos aromáticos e cíclicos leves com cada poliolefinas e nas misturas muito baixos (<8%) e semelhantes aos obtidos nas pirólises das poliolefinas sem catalisador. Entretanto, as pirólises cataliticas das poliolefinas e das misturas utilizando esses catalisadores geraram elevados teores de hidrocarbonetos leves parafínicos (>90%) (Figura 39). Como esses catalisadores possuem mesoporos favorecem reações bimoleculares que formam parafinas dentro dos poros, como as reações de transferência de hidrogênio (Kumar; Panda; Singh, 2011). Stefaniset al. (2013) também observaram uma elevada proporção de hidrocarbonetos parafínicos na pirólise catalítica de argilas pilarizadas com ferro e alumínio com um polietileno de média densidade. Esse resultado também foi atribuído à menor acidez dessas argilas e à presença de mesoporos, que favorecem as reações bimoleculares de transferência de hidrogênio que geram parafinas. Desta forma, os produtos obtidos têm maiores concentrações de hidrocarbonetos entre C₁₅-C₂₀(Stefaniset al., 2013)

LI et al (2017) também observaram uma considerável proporção de alcanosnafração diesel (~55%) e baixíssimosteores de aromáticos e cíclicos, napirólise à 500 °C de misturas de PEAD e PP com uma argila pilarizada com ferro (FePILC). A acidez total da Fe-PILC foi a menor dentre as argilas pilarizadas avaliadas (Fe<Zr<Ti<AI), destacando-se o fato da quantidade de sítios ácidos de Brønsted nesses catalisadores já ser muito pequena em temperaturas abaixo da temperatura de pirólise. Esses resultados também foram atribuídos às reações de formação de parafinas nos poros dessa argila.

Como obsevado na Figura 39, os líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises catalíticas das poliolefinas com a K10 e a ARGCr produziram predominantemente compostos parafinicos na fração de hidrocarbonetos leves (abaixo de C₂₄). A K10, com uma maior área específica ácida, contendo sítios ácidos predominantemente fracos foi muito eficiente na quebra dos polímeros gerando principalmente hidrocarbonetos leves parafínicos e baixíssimos teores de hidrocarbonetos aromáticos e cíclicos. A ARGCr possui sitios ácidos na região dos fracos e fortes, e tambémgera compostos predominantemente parafínicos. Entretanto, os teores de hidrocarbonetos leves gerados na pirólise dos polímeros foram menores do que os obtidos nas pirólises com a K10.

Estudos demonstram que a força e a natureza (Brönsted ou Lewis) dos sítios ácidos afetamtanto a atividade, quanto os produtos obtidos no craqueamento. Assim, quanto mais forte for o sítio, mais leve será a mistura de hidrocarbonetos obtida. Contudo, devido à natureza volumosa das macromoléculas do polímero, outro fator que desempenha um papel fundamental na atividade do catalisador é a acessibilidade dos sítios ácidos (Borsella *et al.*, 2018; Olivera *et al.*, 2020). Dessa forma, os resultados do craqueamento com a ARGCr poderiam ter sido afetados por esses fatores.

Em termos de proposta de mecanismo de reação para o craqueamento de poliolefinas com argilas a literatura relata que inicialmente pode ocorrer o craqueamento térmico dos polímeros gerando radicais livres (1), que posteriormente se quebram por cisão beta térmica gerando outros radicais livres e olefinas (4) (Liu et al., 2014; Pan et al., 2020)de acordo com as Equações 1 e 4 mostradas na seção 4.3.2):

$$RCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow RCH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_3 \bullet$$
 (1)

$$RCH_2CHCH_2CH_3 \longrightarrow RCH_2CH=CH_2 + CH_3-CH_2$$
 (4)

Posteriormente o craqueamento catalíticode poliolefinas ocorre através de um mecanismo com reações de iniciação, cisão-βe terminação (Olivera *et al.*, 2020; Rahman *et al.*, 2022).

A iniciação envolve a protólise da macromolécula do polímero por troca de hidrogênio com os sítios ácidos (Brønsted ou Lewis) do catalisador produzindo carbocátions (Figura 6).

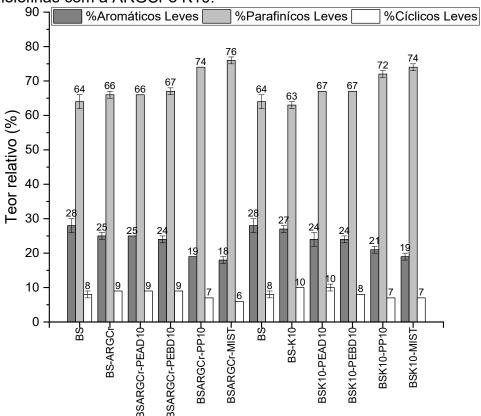
Esses carbocátions sofrem reações de desproporcionamento ou cisão beta para produzir parafinas ou olefinas menores (Figura 7). Todos esses produtos primários podem sofrer reações secundárias (como desidrogenação, oligomerização, isomerização, ciclização, aromatização) para produzir os hidrocarbonetos obtidos (Kumar; Panda; Singh, 2011; Olivera *et al.*, 2020) mostradas na Figura 7.

As reações de transferência de hidrogênio intermoleculares (oligomerização) que envolvem a formação de intermediários maiores, como parafinas lineares e ramificadas são controladas pelo estereoimpedimento, sendo dependentes do

espaço disponível dentro dos poros. Essas reações possivelmente geraram os hidrocarbonetos na faixa do diesel com essas argilas, como previamente observado em outros estudos (Stefanis *et al.*, 2013; Faillace *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2017; Borsella *et al.*, 2018). As reações de ciclização e aromatização apresentadas na Figura 8 ocorreram de forma bastante discreta tanto nas pirólises das poliolefinas quanto com a ARGCr e a K10.

A Figura40 apresenta os teores relativos dos compostos leves presentes nos líquidos pirolíticos das pirólises eco-pirólises catalíticas da borra seca/poliolefinas com os catalisadores ARGCr e a K10 em termos de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e cíclicos leves (abaixo de C_{24}) obtidos através da análise de CGAR-EM.

Figura 40 - Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos leves (abaixo de C_{24}), nos líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises e co-pirólises catalíticas da borra seca/poliolefinas com a ARGCr e K10.



Fonte: O autor, 2023.

Nasco-pirólises catalíticas da borra seca e poliolefinascom a ARGCr observou-se que os teores relativos de parafínicos leves com o PEAD (66%) e o PEBD (65%) foram similares aos obtidos na pirólise catalítica da BS-ARGCr (66%).

As proporções relativas de parafínicos leves aumentaram ligeiramente nas copirólises com o PP (74%) e nas misturas de poliolefinas (76%) (Figura 40). As proporções de cíclicos foram baixas (9%) nas co-pirólises e similares à pirólise da BS-ARGCr.Os teores de aromáticos nas co-pirólises foram similares ao da BS-ARGCr (25%), porém diminuíram nas co-pirólises com o PP (19%) e nas misturas (18%).

Como mencionado anteriormente, a quantidade da borra seca nas co-pirólises é muito maior (1g) do que a dos polímeros (0,1g=10%), dessa forma,nas co-pirólises os compostos gerados são provenientes predominantemente da pirólise catalítica da borra seca. Entretanto, como o PP pirolisa gerando altos teores de hidrocarbonetos parafínicos, eles acabam diluindo parcialmente o teor de aromáticos.

Como mostrado na Figura 39 as pirólises catalíticas dos polímeros com ambos os catalisadores geraram baixíssimas quantidades de hidrocarbonetos aromáticos e cíclicos. Como esses polímeros estão em baixas quantidadenas copirólises, os aromáticos e cíclicos gerados devem ser provenientes principalmente do craqueamento catalítico da borra seca (Figura 40).

Nas co-pirólises catalíticas da borra seca e poliolefinascom K10, os teores relativos de parafínicos leves com o PEAD (67%) e o PEBD (67%) foram ligeiramente maiores do que os obtidos na pirólise catalítica da BS-K10 (63%). As proporções relativas de parafínicos leves também aumentaram nas co-pirólises com o PP (72%) e com a misturade poliolefinas (74%)(Figura 39). As proporções de cíclicos foram baixas (10%) nas co-pirólises e similares à pirólise da BS-K10. Os teores de aromáticos nas co-pirólises foram ligeiramente mais baixos (24%) do que o da BS-K10 (27%), porém diminuíram nas co-pirólises com o PP (21%)e nas misturas (19%) (Figura 40).

Assim como observado nas co-pirólises com a ARGCr, a quantidade da borra seca nas co-pirólises com a K10 é muito maior (1g) do que a dos polímeros (0,1g=10%), dessa forma, nas co-pirólises os compostos gerados são provenientes predominantemente da pirólise catalítica da borra seca (BS-K10). Entretanto, como o PP pirolisa gerando altos teores de hidrocarbonetos parafínicos, eles acabam diluindo parcialmente o teor de aromáticos (Figura 40).

Na co-pirólise das misturas, com ambos os catalisadores, observou-se ligeiramente um aumento nas proporções de hidrocarbonetos parafínicos. Como mencionado anteriormente, devido à quantidade da borra seca nas co-pirólises ser

muito maior do que a dos mistura de polímeros (0,3g=30%), os compostos gerados são provenientes predominantemente das pirólises catalíticas da borra seca. Entretanto, o aumento na proporção de parafínicos gerado principalmente pelo PP, acaba diluindo parcialmente o teor de aromáticos (Figura 40).

6.4 ETAPA 3: Co-pirólise catalítica da borra seca de petróleo em maiores concentrações de PEAD

Com base nos resultados obtidos nas etapas das pirólises catalíticas das poliolefinas com a ARGCr e a K10 observou-se que o PEAD apresentou maior seletividade para a geração de hidrocarbonetos leves e predominantemente parafínicos na faixa do diesel (<C₂₄).

Nas co-pirólises catalíticas, a adição da borra seca às poliolefinas gerou aumento significativo de rendimentos de líquidos pirolíticos, entretanto com menores teoresde hidrocarbonetos leves. Ocorreuum ligeiro aumento nos teores de hidrocarbonetos leves parafínicos nas co-pirólises com o PP e as misturas de poliolefinas (PEAD+PEBD+PP) com ambos os catalisadores. Entretanto, essasco-pirólises são afetadas pela presença de compostos com uma distribuição diferente de uma série homóloga de n-alcanos.

Esta etapateve como objetivo melhorar os resultados das co-pirólises com a ARGCr e a K10 e obter elevada fração de líquido pirolítico contendo maiores teores relativos de hidrocarbonetos leves e lineares. Resultados prévios obtidos por Silva *et al.* (2017) também mostraram que aumentando a proporção de PEAD de 10 para 30% nas co-pirólises catalíticas da borra oleosa/ K10(10%) à 500 °C ocorreu um aumento na gereção de líquido pirolítico. Além disso, também ocorreu um aumento no teor relativo de hidrocarbonetos leves parafínicos.

Desta forma, buscando utilizar principalmente os resíduos provenientes da indústria do petróleo (borra de petróleo e PEAD) e tendo em vista a seletividade do PEAD nas pirólises catalíticas das poliolefinas na geração de hidrocarbonetos leves lineares, nesta etapa aumentou-se a quantidade de PEAD nas co-pirólises com a borra secacom ambos os catalisadores. Entretanto, como pretende-se avaliar a

seletividade/atividade do catalisador, a temperatura de 450 °C continuou sendo utilizada.

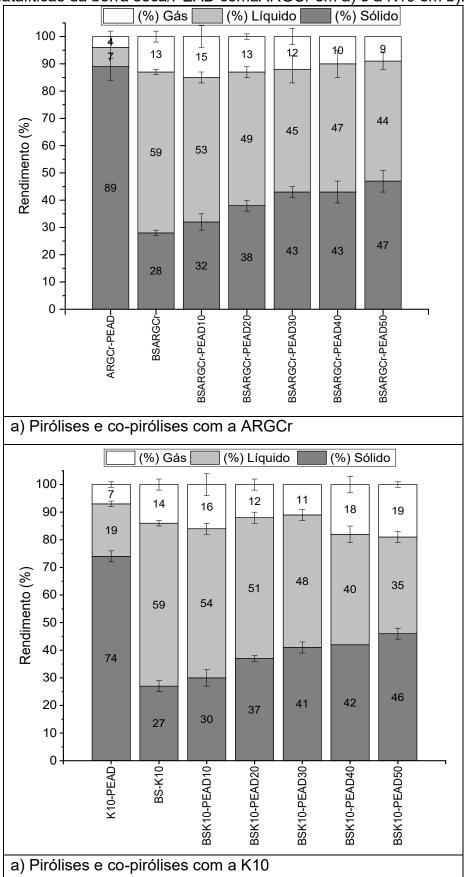
6.4.1 Efeito do aumento de PEAD na geração de líquido pirolítico

Nesta etapa foram realizadas pirólises da borra secaadicionando-se 20%, 30%, 40% e 50% de PEAD à 450 °C, mantendo-se a mesma concentração dos catalisadores usadas nas etapas anteriores que foi de 10%. Na Figura 41 são mostrados os resultados das co-pirólises da borra seca em diferentes concentrações de PEAD utilizando como catalisador a ARGCr em a) e a K10 em b). Nessas co-pirólises catalíticas a quantidade de borra permaneceu constante (1g), enquanto a quantidade de PEAD adicionado aumentou de 0,2g, 0,3g, 0,4g e 0,5gquando 20%, 30%, 40% e 50% de PEAD foi adicionado respectivamente. Assim, a massa total de borra+PEAD não permaneceu constante (Quadro 6).

Observou-se que nas co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD com ARGCr, aumentando-se a concentração de PEAD para 20% (BSARGCr-PEAD20) houve uma pequena diminuição na geração de líquido pirolítico (49%) em relação à co-pirólise da BSARGCr-PEAD10 com 10% de PEAD adicionado (53%). Adicionando 30% de PEAD (BSARGCr-PEAD30) a quantidade de líquido produzida também diminuiu (45%). Adicionando-se 50% de PEAD (BSARGCrPEAD50) geração de líquido pirolítico também diminuiu (44%) com maior geração de resíduo sólido (47%) em relação à BSARGCrPEAD10 com (32%).

Com relação às co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD com a K10 observou-se que aumentando a concentração de PEAD para 20% (BSK10-PEAD20) houve uma pequena diminuição na geração de líquido pirolítico (51%) em relação à co-pirólise da BSK10-PEAD10 com 10% de PEAD adicionado que gerou 54% de líquido (Figura 41b). Com a adição de 30% de PEAD (BSK10-PEAD30) a quantidade de líquido produzida diminuiu ligeiramente (48%). Adicionando 50% de PEAD a quantidade de líquido também diminuiu para 35% com maior geração de resíduo sólido (46%) em relação à BSK10PEAD10 com (30%).

Figura 41 - Balanço de massa das frações obtidas naspirólises catalíticas e copirólises catalíticas da borra seca/PEAD comaARGCr em a) e a K10 em b).



Fonte: O autor, 2023.

Os teores de gases gerados nas co-pirólises da BS/PEAD com a ARGCr apresentaram uma pequena queda, partindo de 15% na BSARGCrPEAD10 para 9% na BSARGCrPEAD50 com 50% de PEAD. Nas co-pirólises da BS/PEAD com a K10 observou-se um ligeiro aumento nas proporções de gases com 40 de 50% de PEAD adicionado (18 e 19%) em relação à BSK10PEAD10 (16%).

Nas co-pirólises com a borra seca com o PEAD, a massa total (borra + PEAD) aumentou progressivamente à medida que o PEAD foi adicionado. Na pirólise com 10% de PEAD a massa total (Borra+PEAD) foi de 1,1 g (Quadro 3). O cálculo das quantidades de liquido e sólido em gramas (g) que essas co-pirólises geraram foi feito com base nos balanços de massa da Figura 41 e são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Quantidade em gramas (g) de líquido pirolíticoe sólido gerados nas co-

pirólises da borra seca com 10 a 50% de PEAD.

Identificação	% Líquido	%Erro do líquido (%)	Massa de líquido (g)	% Sólido	%Erro do sólido (%)	Massa de sólido (g)	% gás	%Erro do gás (%)	Massa de gás
BSARGCrPEAD10	53	1,7	0,583± 0,01	32	2,9	0,352± 0,001	15	4,4	0,165 ±0,007
BSARGCrPEAD20	49	2,5	0,588±0,015	38	1,6	0,456± 0,007	13	0,9	0,156 ± 0,001
BSARGCrPEAD30	45	4,9	0,585± 0,028	43	1,9	0,559± 0,010	12	3,2	0,156 ± 0,004
BSARGCrPEAD40	47	4,6	0,658± 0,03	43	4,5	0,602± 0,027	10	0,2	0,140± 0,000
BSARGCPEAD50	44	3,4	0,660± 0,022	47	3,5	0,705± 0,025	9	0,4	0,135 ± 0,000
BSK10-PEAD10	54	2,1	0,594± 0,012	30	1,0	0,330± 0,033	10	2,9	0,110± 0,003
BSK10PEAD20	51	1,7	0,612± 0,10	37	0,5	0,440± 0,002	12	1,6	0,144 ± 0,002
BSK10PEAD30	48	1,8	0,624± 0,11	41	2,1	0,533± 0,011	11	0,3	0,143 ± 0,000
BSK10PEAD40	40	2,8	0,560± 0,015	42	0,2	0,588± 0,001	18	2,9	0,252 ± 0,007
BSK10PEAD50	35	1,6	0,490± 0,007	46	2,2	0,690± 0,015	19	1,9	0,285 ± 0,005

Fonte: O autor, 2023.

Nas co-pirólises com a ARGCr a quantidade de líquido aumentou só 13% variando de 0,583 g para 0,660 g, enquanto com a K10 a quantidade de líquido diminuiu ligeiramente de 20% variando de 0,594 g para 0,490 g. As quantidades de gases gerados com a ARGCr ficaram praticamente constantes, enquanto com a K10 as quantidades de gases aumentaram (Tabela 5). Assim, com o aumento da %PEAD nas co-pirólises, as quantidades de líquido gerado utilizando a ARGCr permaneceram praticamente constantes, enquanto com a K10 diminuíram ligeiramente. Com ambos os catalisadores as quantidades de sólido aumentaram (Tabela 5).

Nesta etapa também foram avaliados os rendimentos teóricos dos produtos de pirólise (Líquido + gás) das co-pirólises e foram comparados com os produtos de pirólise gerados experimentamente. As quantidades dos produtos de pirólise (líquido + gás) que seriam obtidos teoricamente nas co-pirólises foram calculados considerando-se as massas de polímeros e borra oleosa pesados no Quadro 4 e os balanços de massa das pirólises e co-pirólises da Figura 41 a) e b). Para calcular por exemplo, a quantidade teórica de produtos de pirólise obtidos na co-pirólise BSARGCr-PEAD20 considera-se que:

- a) Quantidade de produtos na pirólise catalítica na borra seca (BS-ARGCr):
 1g x (soma das %líquido + %gás da pirólise (59%+13%))= 1g x (72%)= 0,72 g
- b) Quantidade de produtos na pirólise catalítica (ARGCr-PEAD):
 1g x (soma %líquido + % gás da pirólise (7% +4%)) = 1 g x (11%) = 0,11g

Entretanto, como somente 20% de PEAD foi utilizado na co-pirólise o cálculo fica:

c)
$$0.11 \text{ g x } (20\%) = 0.022 \text{ g}$$

Assim, a quantidade teórica de produtos na co-pirólise (BSARGCr-PEAD20) é a soma da quantidade obtida na pirólise da BS-ARGCr (a) e de 20% da quantidade obtida na pirólise ARGCr-PEAD(c):

O valor experimental dos produtos de pirólise obtidos na co-pirólise BSARGCr-PEAD20 é o valor da soma da quantidade de borra (1g) e PEAD adicionado (0,2g) na co-pirólise, multiplicados pela soma das % liquido e da % gás obtidas nessa co-pirólise (49% +13%):

BSARGCr-PEAD20 experimental =
$$(1g + 0.2g) \times (62\%) = 0.744 g$$

A % de erro associado ao valor experimental desta co-pirólise é a média aritimética do erro do líquido e do erro do gás. Nesse caso o erro do líquido foi de 2,45% e o do gás 0,91% (Apêndice A Tabela A7). A % erro médio então foi de 1,7%.

Os cálculos das quantidades teóricas e experimentais dos produtos de pirólise da borra seca e PEAD com a ARGCr e a K10 são apresentados no Apêndice E.

As quantidades teóricas e experimentais dos produtos de pirólise para as copirólises catalíticas da borra seca e poliolefinas com a ARGCr e a K10 para cada copirólise são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Massa em gramas (g) de produtos de pirólise (teóricos e experimentais) nas co-pirólises catalíticas da borra seca e das poliolefinas com a ARGCr e a K10.

Idontificação	% Erro	Massa	Massa	∆m(exp-calc)	
Identificação	76 E110	Experimental (g)	Teórica (g)		
BSARGCr-PEAD20	1,7	0,744 ± 0,012	0,742 ± 0,012	+0,002	
BSARGCr-PEAD30	4	0,741 ± 0,029	0,753 ± 0,03	-0,012	
BSARGCr-PEAD40	2,5	0,798 ± 0,02	0,764 ± 0,019	+0,034	
BSARGCr-PEAD50	1,8	0,795 ± 0,014	0,775 ± 0,014	+0,02	
BSK10-PEAD20	1,7	0,756 ± 0,013	0,782 ± 0,013	-0,026	
BSK10-PEAD30	1,1	0,767 ± 0,008	0,808 ± 0,008	-0,041	
BSK10-PEAD40	2,8	0,696 ± 0,02	0,834 ± 0,023	-0,138	
BSK10-PEAD50	1,2	0,810 ± 0,01	0,860 ± 0,01	-0,05	

Fonte: O autor, 2023.

Comparando-se os resultados teóricos e experimentais das co-pirólises da borra seca com diferentes proporções de PEAD com a ARGCr observou-se que os resultados experimentais foram apenas ligeiramente maiores do que os teóricos. Essas diferenças estão dentro das margens de erro calculadas (Tabela 6). Desta forma, nas co-pirólises da borra seca com com a adição de 20% a 50% de PEADcom a ARGCr, os resultados sugerem que a Δm é muito próxima de zero,sem efeito sinérgico.Com relação à K10, comparando-se os resultados teóricos e experimentais das co-pirólises da borra seca com diferentes proporções de PEAD observou-se que eles não se sobrepõem dentro das margens de erro calculadas, sendo os resultados experimentais<téoricos sugerindo que Δm<0 com tendência de efeito sinérgico negativo

A comparação dos resultados teóricos e experimentais das co-pirólises catalíticas da borra seca e PEAD nas concentrações de 20% a 50% com aARGCrsugerem que o craqueamento da borra seca e do PEAD estão ocorrendo de forma independente. Com a K10, os resultados sugerem uma tendência de efeito

sinérgico negativo, onde as interações entre os componentes produziram menos produtos experimentalmente em relação ao valor teórico.

6.4.2 Análise do líquido pirolítico obtido nas co-pirólises catalíticas

6.4.2.1 Perfil cromatográfico (CGAR-EM)

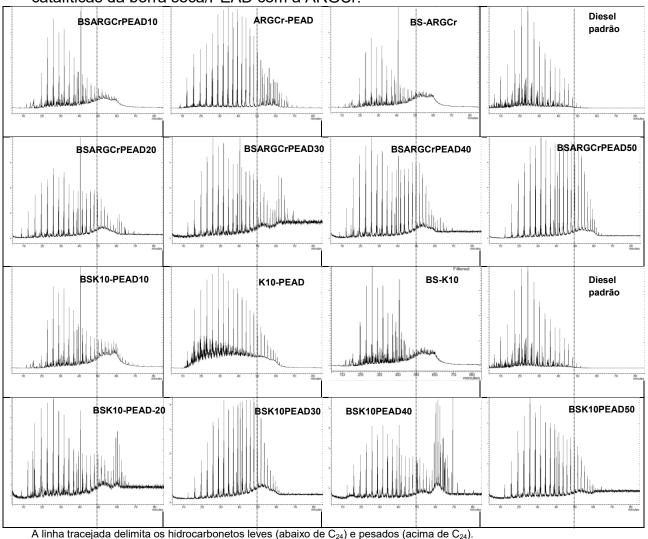
As frações líquidas produzidas nos processos de co-pirólise foram analisadas por CGAR-EM. Na Figura 42 são apresentados os perfis cromatográficos das co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD com concentrações de PEAD de 20%, 30%, 40% e 50%, com os catalisadores ARGCre a K10. Esses perfis cromatográficos foram comparados com os do óleo diesel padrão,o dos líquidospirolíticos gerados nas co-pirólises catalíticas com a ARFeCr e a K10 com 10% de PEAD (BSARGCr-PEAD10 e BSK10-PEAD10) e das pirólises catalíticas com a borra seca (BS-K10 e BS-ARGCr).

No geral observou-se que o aumento da concentração de PEAD nas copirólises aumentou tanto as proporções de hidrocarbonetos leves (< C₂₄) quando ade hidrocarbonetos pesados (>C₂₄) nos perfis cromatográficos. Como mencionado anteriormente (seção 6.3.3.1), os perfis cromatográficos das co-pirólises contendo 10% de PEAD com ambos os catalisadores apresentaram semelhanças com os perfis cromatográficos das pirólises catalíticas da borra seca com cada catalisador. Isso ocorreu devido à maior proporção da borra seca em relação ao polímero nestas co-pirólises. Nas co-pirólises com a adição de maiores concentrações de PEAD entretanto, os perfis cromatográficos aprsentaram uma distribuição de compostos diferente.

Nas co-pirólises catalíticas com a ARGCr à medida que a concentração de PEAD aumentou, principalmente a partir de 30%, as proporções de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel (<C₂₄), parecem ter aumentado de foma mais expressiva (Figura 42). Além disso, observou-se também que aumentou a proporção de hidrocarbonetos mais pesados acima de C₂₄, e a forma da distribuição dos compostos no cromatograma também mudou. Até 20% de PEAD adicionado o perfil

cromatográfico apresentou a forma de um "V invertido" similar ao cromatograma da BS-ARGCralém de um aumento das intensidades dos picos próximos de C₂₄ e a presença de hidrocarbonetos mais pesados (>C24), porém com intensidade mais baixa gerando uma distribuição bimodal. A partir de 30% de PEAD adicionado, as intensidades dos hidrocarbonetos próximos e acima de C₂₄ aumentaram. Com 40% de PEAD adicionado a distribuição bimodal dos compostos apresentou intensidades 50% próximas. perfil cromatográfico com de PEAD adicionado (BSARGCrPEAD50) apresentou uma distribuição próxima à forma de um "U invertido" e similar ao cromatograma da pirólise catalíca do PEAD com a ARGCr (ARGCr-PEAD) (Figura 42).

Figura 42 - Cromatogramas de corrente de íons totais (TIC) do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos da pirólise catalítica da borra seca e das co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD com a ARGCr.



Fonte: O autor, 2023.

Os resultados sugerem que com o aumento da concentração de PEAD nas co-pirólises ocorreram alterações na forma da distribuição dos compostos que até 10% de PEAD adicionado eram similares aos da pirólise catalítica da borra seca. Essas alterações sugerem quepossivelmente mais PEAD foi pirolisado. Assim, os perfis cromatográficos das co-pirólisesapresentaram maior semelhança com o perfil da pirólise catalítica do PEAD com a ARGCr. Esse perfil se caracteriza por uma distribuição de uma série homóloga de n-alcanos similar ao perfil do diesel. As distribuições desses picos também praticamente não apresentaram compostos entre os n-alcanos.

As co-pirólises catalíticas com a K10, assim como observado nas co-pirólises catalíticas com a ARGCr, também apresentaram um aumento nas intensidades dos picosde hidrocarbonetos leves e pesados (>C₂₄), além de mudanças na forma da distribuição dos compostos no cromatograma com o aumento da concentração de PEAD (Figura 42).Com de 20% de PEAD adicionado o perfil cromatográfico apresentou a forma de um "V invertido" similar ao cromatograma da BS-K10. Além disso, observou-se e um aumento das intensidades dos picos próximos de C24 e a presença de hidrocarbonetos mais pesados (>C₂₄), com intensidade acentuadaalém de deslocamento de linha base. Com 30% PEAD cromatográficoadquiriu a forma de um "U invertido" com uma distribuição bimodal de hidrocarbonetos, que ficou mais evidente no perfil com 30% de PEAD até 50%. Com 40% de PEAD a adicionado a proporção de hidrocarbonetos pesados aumentou consideravelmente apresentando um deslocamento de linha base mais acentuado, enquanto com 50% de PEAD adicionado o perfil cromotográfico apresentou uma distribuição similar à da pirólise catalítica do PEAD (K10PEAD).

Essas observações nos perfis cromatográficos sugerem que a aumentando a quantidade de PEAD, mais hidrocarbonetos provenientes da pirólise catalítica desse polímero com a K10 foram gerados. Esse aumento alterou a forma da distribuição dos compostos que até 10% de PEAD adicionado eram dominados pela distribuição dos compostos da pirólise catalítica da borra seca. Nesse caso os perfis cromatográficos apresentam uma distribuição ora dominada por compostos mais pesados ou compostos mais leves a depender da quantidade de polímero adicionado, além da presença de um deslocamento de linha base (UCM), característico de compostos não resolvidos cromatográficamente.

6.4.2.2 Destilação Simulada

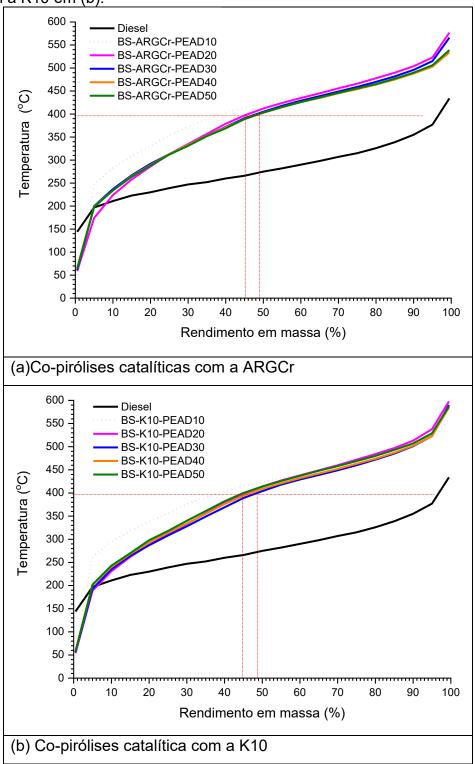
Na Figura 43 são apresentadas as curvas de destilação simulada do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos obtidos nas co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD/catalisadorna concentração de 10% (BSARGCr-PEAD10 e BSK10-PEAD10) obtidas na ETAPA 2 e nas concentrações de 20%, 30%, 40% e 50% obtidas nesta ETAPA (3). As co-pirólises com a ARGCr são apresentadas em a) e com a K10 em b).

Na Figura 43 a) observou-se que as curvas de destilação simulada das copirólises catalíticas da borra seca nas concentrações de PEAD entre 20 e 50% com a ARGCrficaram muito próximas entre si e apresentaram pontos de ebulição mais baixos do que a curva com 10% de PEAD. Isso indica a presença de compostos mais leves e portanto, mais próximos da curva do diesel.Em termos dos teores de hidrocarbonetos leves gerados na faixa do óleo diesel (<C₂₄), a curva da co-pirólise com 20% de PEAD apresentou valor em torno de 45%, enquanto as curvas das copirólises com 30 a 50% de PEAD apresentaram valores próximos a 50% de hidrocarbonetos leves.

As curvas de destilação simulada das co-pirólises com 20 a 50% de PEAD utilizando a K10 também ficaram muito próximas entre si e apresentaram pontos de ebulição mais baixos do que a curva da co-pirólise com 10% de PEAD (BSK10-PEAD10) (Figura 43 b)). Isso indica a presença de compostos mais leves e portanto, mais próximos da curva do óleo diesel. Em termos dos teores de hidrocarbonetos leves gerados na faixa do óleo diesel, as curvas das co-pirólises com 20, 40 e 50% de PEAD apresentaram valores em torno de 45%, enquanto a curva com 30% de PEAD apresentou valor próximo a 50% de hidrocarbonetos leves. Nessas curvas também foi observado que ao final da destilação, todas ultrapassaram a curva de destilação com 10% de PEAD adicionado, indicando uma maior proporção de hidrocarbonetos pesados gerados (>C₂₄). Nos perfis cromatográficos apresentados na Figura 42 é possível verificar que com a K10 foi gerada uma maior proporção de hidrocarbonetos mais pesados em relação aos perfis com a ARGCr.

Figura 43 - Curvas de destilação simulada do óleo diesel padrão e dos líquidos pirolíticos obtidos das co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD com a ARGCr em

(a) e com a K10 em (b).



Fonte: O autor, 2023.

De uma forma geral observou-se que o aumento das proporções de PEAD até 50% nas co-pirólises da borra seca aumentou a geração de hidrocabornetos leves na faixa do diesel (<C₂₄) para cerca de 50%, se comparado aos 40% gerados quando somente 10% de PEAD é adicionado. Como mostrado nos perfis cromatográficos dos líquidos pirolíticos das co-pirólises catalíticas,o aumento das proporções de PEAD com ambos os catalisadores, aumentou a contribuição dos compostos provenientes da pirólisecatalítica do PEAD nos perfis cromatográficos, porém com geração de hidrocarbonetos pesados (>C₂₄) (Figura 42).

6.4.2.3 GCAR-EM

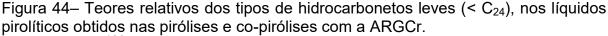
As Figuras 44 e 45 apresentam os teores relativos dos compostos leves presentes nos líquidos pirolíticos das pirólises das poliolefinas com teores de PEAD de 20, 30, 40 e 50%, com os catalisadores ARGCr e a K10 respectivamente, em termos de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e cíclicos leves (abaixo de C₂₄) obtidos através da análise de CGAR-EM. Também são apresentados os teores desses compostos nas pirólises catalíticas do PEAD (ARGCrPEAD e K10PEAD) e co-pirólises catalíticas com 10% de PEAD (BSARGCr-PEAD10 e BSK10PEAD10).

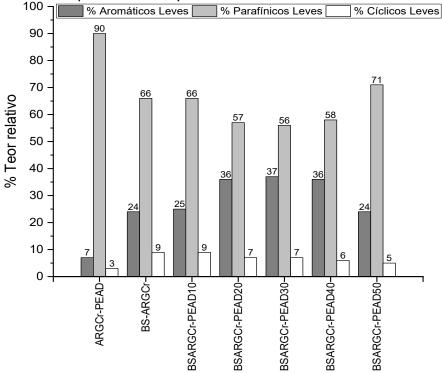
A pirólise catalítica o PEAD com a ARGCr gerou altas proporções de hidrocarbonetos leves parafínicos (90%). Na co-pirólise catalítica com 10% de PEAD (BSARGCr-PEAD10) onde a borra era predominante foram geradas quantidades menores de hidrocarbonetos parafínicos (66%) e 24% aromáticos, sendo praticamente a mesma proporção dos compostos na pirólise catalitica da borra seca (BS-ARGCr) como préviamenterelatado (seção 6.3.3.3)

Observou-se que aumentando a concentração de PEAD entre 20% a 40% nas co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD com a ARGCr, os teores de hidrocarbonetos leves parafínicos diminuíram ligeiramente apresentando em torno de 57%. e os teores de aromático aumentaram para 36% se comparados com o observado com 10% de PEAD de adicionado (66%). As percentagens de cíclicos leves permaneceram baixas e praticamente constantes (7%). A proporção de hidrocarbonetos leves parafínicos obtida com 50% de PEAD adicionado (BSARGCr-

PEAD50) foi ligeiramente superior (71%) à obtida com apenas 10% de PEAD adicionado (66%), enquanto as proporções de aromáticos diminuíram (24%).

Com o aumento da proporção de PEAD pirolisado, houve um aumento na geração de hidrocarbonetos leves, que foi observado nas curvas de destilação simulada (Figura 42a). Entretanto, os resultados sugerem que não ocorreu aumento significativo nos teores de hidrocarbonetos leves parafínicos.





Fonte: O autor, 2023.

Assim como observado com a ARGCr, a pirólise catalítica do PEAD com a K10 gerou altas proporções de hidrocarbonetos leves parafínicos (91%). A copirólise catalítica com 10% de PEAD (BSK10-PEAD10) onde a borra era predominante gerou quantidades menores de hidrocarbonetos parafínicos (67%) e 24% de aromáticos, sendo praticamente a mesma proporção dos compostos obtida na pirólise catalítica da borra seca (BS-K10), como préviamente relatado (seção 6.3.3.3) (Figura 45).

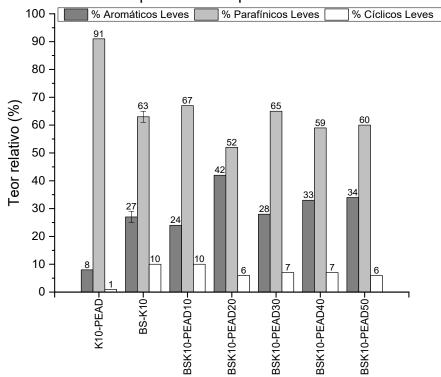


Figura 45 - Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos leves (abaixo de C_{24}), nos líquidos pirolíticos obtidos nas pirólises e co-pirólises com a K10.

Fonte: O autor, 2023.

Com relação às co-pirólises da borra seca com a K10, com o aumento da concentração de PEAD de 20 a 50%, no geral as proporções de hidrocarbonetos leves parafínicos diminuíram ligeiramente para cerca de 60%, enquanto as de hidrocarbonetos leves aromáticos aumentaram se comparados à co-pirólise com apenas 10% de PEAD (BSK10-PEAD10). As propriedades ácidas e texturais da argila K10 podem ter influenciado no aumento na geração de hidrocarbonetos aromáticos.

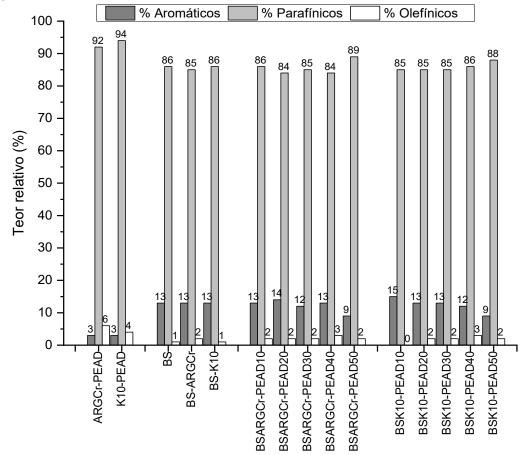
Com o aumento da proporção de PEAD pirolisado, houve um aumento na geração de hidrocarbonetos leves, que também foi observado nas curvas de destilação simulada (Figura 42b). Entretanto, os resultados sugerem que os teores de hidrocarbonetos leves parafínicos permaneceram praticamente constantes.

6.4.2.4 RMN ¹H

A análise de Ressonância Magnética Nuclear de prótons (RMN ¹H) é utilizada principalmente para identificar ostipo de hidrocarbonetos presentes, bem como a estrutura média das moléculas no produto combustível líquido do craqueamento catalítico de plásticosem termos de parafinas, compostos aromáticos e olefinas (Christopher *et al.*, 2023). A presença de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos são indicadas nas regiões do espectro apresentadas no Quadro 6.

A figura 46 apresenta os teores relativos em %(v/v) de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e olefínicos dos líquidos pirolíticos das pirólises e co-pirólises da borra seca e poliolefinas com a K10 e a ARGCr.

Figura 46– Teores relativos em %(v/v) de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e olefínicos dos líquidos pirolíticos das pirólises e co-pirólises da borra seca e poliolefinas com a K10 e a ARGCr.



Fonte: O autor, 2023.

Os resultados de RMN ¹H da borra seca de petróleo não-pirolisada apresentam uma composição contendo 32,32% de aromáticos, 67,68% de parafínicos e ausência de hidrocarbonetos olefínicos (Milato, 2019).

Na Figura 46 observou-se que a pirólise da borra seca de petróleo gerou um líquido com maior conteúdo de compostos parafínicos (86%) e um teor consideravelmente menor de aromáticos (13%), além de baixíssimo teor de olefínicos como previamente observado por Silva et al. (2017). Proporções similares desses compostos foram obtidas nas pirólises catalíticas da borra seca com a ARGCr (BS-ARGCr) e a K10 (BS-K10) indicando que o craqueamento térmico e catalítico da borra seca produz principalmente hidrocarbonetos parafínicos.Nas copirólises catalíticas da BS/10% de poliolefinas com ARGCr e K10 os teores de hidrocarbonetos parafínicos também foram elevados (85%) e os de aromáticos (~13%). e cíclicos muito baixos.Esses resultados estão em concordância com os obtidos na análise de CG-AR-EM indicando que o craqueamente catalítico nas copirólises com proporções de PEAD variando de 20 a 50% produz hidrocarbonetos maiores proporções de hidrocarbonetos e parafínicos.

A Figura 47 apresenta os teores absolutos de hidrocarbonetos leves e parafínicos nas co-pirólises catalíticas da borra seca com diferentes concentrações de PEAD. O cálculo para a obtenção desses valores é apresentado no Apêndice F.

Na Figura 47 observou-se que as co-pirólises borra seca/50% de PEAD com a ARGCr e da borra seca/30% de PEAD com a K10, respectivamente BSARGCrPEAD50 e BSK10PEAD30, apresentaram os maiores rendimentos absolutos de hidrocarbonetos leves e parafínicos nos líquidos pirolíticos (15%). Esses teores foram superiores aos obtidos nas pirólises catalíticas somente da borra seca e nas pirólises catalíticas do PEAD.

Esses resultados sugerem que é possível tratar maior quantidade de resíduos através da reciclagem química por meio da pirólise do PEAD com a borra de petróleo, especialmente com a ARGCr, gerando um líquido pirólitico com características similares às do óleo diesel.

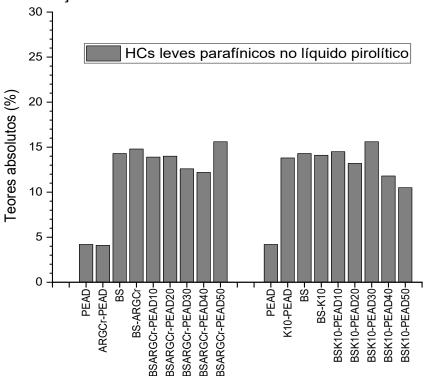


Figura 47 – Teores absolutos de hidrocarbonetos leves e parafínicos nos líquidos pirolíticos das pirólises eco-pirólises catalíticas da borra seca com diferentes concentrações de PEAD.

Fonte: O autor, 2023.

As propostas de mecanismo descritas em estudos de pirólise catalítica relatam que o processo de pirólise sob a ação de um catalisador sólido ácido é considerado um mecanismo de carbocátions e o equilíbrio entre o mecanismo térmico e catalítico depende da temperatura e atividade do catalisador (Faillace et al., 2017; Silva et al., 2017; Pan et al., 2021).

Estudos popõem que o craqueamento catalítico de óleos pesados, como gasóleo pesado e borra de petróleo,com materiais poliméricos incialmente ocorre com a quebra homolítica desses compostos gerando radicais primários (Equação 28). Posteriormente esses radicais seriam quebrados por cisão beta gerando novos radicais primários e olefinas (Equação 29) (Faillace *et al.*, 2017; Pan *et al.*, 2021). Também podem ocorrer rearranjos de átomos de hidrogênio gerando novos radicais primários (Equação 30) e olefinas (Equação 31) mostradas na Figura 48.

Figura 48 – Etapas do craqueamento térmico nas co-pirólises

Fonte:Adaptado de Faillace et al., 2017.

O craqueamento térmico ocorre na superfície externa do catalisador sólido, enquanto os poros internos se comportam como canais para passagem seletiva e posterior quebra de hidrocarbonetos maiores (Papuga *et al.*, 2023)

Posteriormente ocorre a protonação de átomos de carbono por prótons (H+) doados pelos sítios ácidos de Brønsted ou a captura de um hidreto (H-) através dos sítios ácidos de Lewis (Figura 6). Os fragmentos primários instáveis formados nas primeiras reações de craqueamento são posteriormente craqueados em hidrocarbonetos de baixo peso molecular nos sítios ativos do catalisador (Walendziewski, 2006; Kumar; Panda; Singh, 2011; Norena *et al.*, 2012; Almeida; Marques, 2016).

carbocátions Em seguida esses podem sofrer reações de desproporcionamento ou cisão beta para produzir parafinas ou olefinas menores (Figura 7). Todos esses produtos primários podem sofrer reações secundárias de desidrogenação, oligomerização, isomerização, ciclização aromatização produzindouma mistura complexa de hidrocarbonetos mostradas na Figura 7 (Walendziewski, 2006; Kumar; Panda; Singh, 2011; Olivera et al., 2020). A depender das proporções de borra de petróleo ou de polímeros, produtos contendo maiores proporções de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel podem ser obtidos, como observado nos resultados do presente trabalho.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos através das análises de caracterização dos resíduos e catalisadores, das pirólises e co-pirólises da borra seca e poliolefinas com a argila pilarizada com cromo (ARGCr) e a K10 e dos líquidos pirolíticospode-se conluir que :

- Foi sintetizado um catalisador de argila pilarizada com cromo a partir de uma argila comercialbentonítica brasileira intercalada com cromo e calcinada. Esse catalisador apresentou 18,6 % de teor de Cr₂O₃, área específica de 124 m²/g, área de mesoporos de 51 m²/g, volume de mesoporos de 0,103 cm³/g e diâmetro médio de poro de 41,7 Å.
- As pirólisescatalíticas da borra seca com ambos os catalisadores geraram proporções de líquidos pirolíticos (59%) ede hidrocarbonetos leves (40%) e parafínicos (65%) similares aos da pirólise da borra seca.
- As pirólises catalíticas com o PEAD, apesar do menor teor de líquido gerado em relação às pirólises com o PP e as misturas, apresentaram maior seletividade para a geração de hidrocarbonetos leves e parafínicos na faixa do diesel. As propriedades e ácidas e texturais da K10 geraram 35% a mais de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel enquanto a ARGCr gerou 20% a mais em relação ao craqueamento térmico do PEAD.
- Os líquidos pirolíticos das pirólises do PEAD com a ARGCr apresentaram uma distribuição de série homóloga de n-alcanos de maior pureza e composição similar ao óleo diesel se comparado ao da K10, utilizando um catalisador nacional.
- As co-pirólises catalíticas da borra seca/poliolefinas com a K10 e ARGCr geraram maiores teores de líquido em relação às pirólises catalíticas das poliolefinas, mas foram dominadas pela pirólise catalítica da borra seca.
- Nas co-pirólises catalíticas da borra seca com o aumento dos teores de PEAD de 20 a 50% com a ARGCr e a K10 as quantidades em gramas de líquido ficaram praticamente constantes, entretanto houve um aumento no teor de hidrocarbonetos leves na faixa do diesel variando de 45 a 50%. As proporções de hidrocarbonetos leves parafínicos não sofreram mudanças significativas.

- Os resultados das co-pirólises da borra seca/poliolefinas e da borra seca em maiores teores de PEAD com ambos os catalisadores sugerirammque a borra e os polímeros pirolisaram de forma independente.
- A reciclagem química através da pirólise da borra seca/PEAD permitiu craquear maiores proporções de plástico, principalmente com a ARGCr (50% PEAD), em relação à K10 (30%PEAD) gerando um liquido similar a um óleo diesel e contendo teores absolutos de HCs leves e parafínicos superiores aos dos resíduos sozinhos.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como propostas para futuros desdobramentos deste estudo sugerem-se:

- Efetuar a pirólise misturando o catalisador com o substrato (polímero e /ou borra de petróleo) e avaliar o efeito na geração de líquido pirolítico;
- Aumentar a temperatura de pirólise para verificar o efeito na geração de líquido pirolítico, hidrocarbonetos leves e parafínicos e no teor de sólidos;
- Realizar a análise de infravermelho de piridina dos catalisadores ARGCr e
 K10 para obter informações sobre os sítios de acidez de Brønsted e de Lewis;
- Avaliar a co-pirólise catalítica da ARGCr e K10 das poliolefinas com menores proporções de borra seca e maiores proporções de PEAD para verificar se ocorre algum efeito sinérgico positivo com aumento de produção de líquido pirolítico;
 - Avaliar a vida útil do catalisador:
- Realizar um pré-tratamento com ácido mineral na argila fracionada ARGFe previamente à pilarização com cromo, caracterizar esse catalisador e efetuar a pirólise com PEAD e co-pirólise borra seca/PEAD para avaliar o efeito na geração de líquido pirolítico e hidrocarbonetos leves parafínicos;
 - Avaliar a periculosidade do resíduo gerado.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. As Indústrias de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil. [s.l: s.n.]. Disponível em: https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2022/05/Preview_ABIPLAST_2021_web.pdf.Acesso em: 18 jun. 2023.

ABNISA, F. Enhanced Liquid Fuel Production from Pyrolysis of Plastic Waste Mixtures Using a Natural Mineral Catalyst. *Energies*, v. 16, n. 3, 2023.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas - Norma NBR 10004Resíduos sólidos - Classificação. [s.l: s.n.]. Disponível em: Associação Brasileira de Normas Técnicas.. Acesso em: 02 mai. 2021.

ABOULKAS, A. *et al.* Co-pyrolysis of oil shale and plastics: In fl uence of pyrolysis parameters on the product yields. *Fuel Processing Technology j*, v. 96, p. 209–213, 2012.

ABRELPE. *Panorama dos resíduos sólidos no brasil 2020.* Disponível em: https://abrelpe.org.br/panorama-2020/. Acesso em: 20 mai. 2021.

ABRELPE. *Panorama dos resíduos sólidos no brasil 2022*. [s.l: s.n.]. Disponível em: https://abrelpe.org.br/download-panorama-2022/. Acesso em: 18 jun. 2023.

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, 2007.

ADRADOS, A. *et al.* Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. *Waste Management*, v. 32, n. 5, p. 826–832, 2012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.06.016. Acesso em: 27 abr. 2020.

AGUADO, J. et al. Effect of decalin solvent on the thermal degradation of HDPE. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 14, n. 4, p. 375–384, 2006.

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, 2007.

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M. Catalytic Upgrading of Plastic Wastes. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (Ed.). Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. [s.l.] John Wiley & Sons Ltd, 2006. p. 73–110.

AKÇAY, M. The catalytic acylation of alcohols with acetic acid by using Lewis acid character pillared clays. *Applied Catalysis A: General*, v. 269, n. 1–2, p. 157–160, 2004.

- AKPANUDOH, N. S.; GOBIN, K.; MANOS, G. Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 235, n. 1–2, p. 67–73, 2005.
- AL-SALEM, S. 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, 2017. Disponível em: http://library1.nida.ac.th/termpaper6/sd/2554/19755.pdf.
- AL-SALEM, S. M. Introduction. In: *Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications*. [s.l: s.n.] Elsevier Inc., 2019a. p. 3–20.
- AL-SALEM, S. M. Major technologies implemented for chemicals and fuel recovery. In: *Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications*. [s.l: s.n.]Elsevier Inc., 2019b p. p. 21–44.
- AL-SALEM, S. M. Feedstock and Optimal Operation for Plastics to Fuel Conversion in Pyrolysis. In: *Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications*. [s.l.] Elsevier Inc., 2019c. p. 115–146.
- ALAGAMIR, M. The Effects of Soil Properties to the Extent of Soil Contamination with Metals. In: *Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils*. Springer ed. [s.l: s.n.], p. 1–254.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. Cerâmica, v. 48, n. 305, p. 34–37, 2002.
- ALHAZMI, H.; ALMANSOUR, F. H.; ALDHAFEERI, Z. Plastic Waste Management: A Review of Existing Life Cycle Assessment Studies. *Sustainability*, v. 13, n. 10, p. 5340, 11 maio 2021. Disponível em: https://www.mdpi.com/2071-1050/13/10/5340.
- ALMEIDA, D.; MARQUES, M. D. F. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polímeros*, v. 26, n. 1, p. 44–51, 2016.
- ALSTON, S. M.*et al.* Environmental impact of pyrolysis of mixed WEEE plastics part 1: Experimental pyrolysis data. *Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 21, p. 9380–9385, 2011.
- ANP. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural Índice. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2023/boletim-abril.pdf. Acesso em: 24ago. 2023.
- ARAGAW, T. A.; MEKONNEN, B. A. Current plastics pollution threats due to COVID 19 and its possible mitigation techniques: a waste to energy conversion via Pyrolysis. *Environmental Systems Research*, v. 100, n. 8, p. 1–11, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1186/s40068-020-00217-x. Acesso em: 12 jul. 2023.
- ARENA, F.; DARIO, R.; PARMALIANA, A. A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods. *Applied Catalysis A: General*, v. 170, p. 127–137, 1998.
- ARFAOUI, S.; FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Synthesis and characterization of

- hydroxy-chromium pillared bentonite. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, v. 45, n. 3, p. 239–245, 2009.
- ARKIN, C. et al. Plastic Atlas Second Edition: Facts & Figures About the World Of Synthetic Polymers. [s.l: s.n.] 2019. Disponível em: https://www.beyondplastics.org/reports/plastic-atlas. Acesso em: 02 set. 2021
- ASENSIO, R. C. *et al.* Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 395, n. 7, p. 2081–2096, 2009.
- ASSUMPÇÃO, L. C. F. N. de *et al.* Avaliação dos Impactos da Pirólise Catalítica de Resíduos Plásticos Pós-Consumo. *Revista Processos Químicos*, v. 12, n. 24, p. 25–36, Disponível em: http://ojs.rpqsenai.org.br/index.php/rpq_n1/article/view/460/447. Acesso em: 19 fev. 2021
- ASSUMPÇÃO, L. C. F. N.; CARBONELL, M. M.; MARQUES, M. R. C. Co-pyrolysis of polypropylene waste with Brazilian heavy oil. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, n. December 2013, p. 37–41, 2011. Acesso em: 12 mar. 2021
- ATKINS, P. W.et al. Shriver and Atkins' Inorganic chemisty. 5th. ed. Great Britain: Oxford University Press, 2010.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. Físico-química v.2. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BALLICE, L. Classification of Volatile Products Evolved from the Temperature-Programmed Co-Pyrolysis of Turkish Oil Shales with Atactic Polypropylene (APP). *Energy& Fuels*, v. 351, n. 4, p. 659–665, 2001.
- BALOYI, J.; NTHO, T.; MOMA, J. Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: A review. *RSC Advances*, v. 8, n. 10, p. 5197–5211, 2018.
- BANDEIRA, R. A. F. *et al*.Medidas mitigadoras em caso de acidentes com resíduo de petróleo do tipo borra oleosa revisão de literatura. *Revista Eletrônica de Petróleo* e *gás RUnPetro*, n. 1, p. 31–41, 2016. Disponível em: https://repositorio.unp.br/index.php/runpetro/article/view/1232. Acesso em: 20 mai. 2021
- BARRER, R. M.; MACLEOD, D. M.Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Transactions of the Faraday Society*, v. 51, p. 1290–1300, 1955.
- BERGAYA, F.et al. Clay Science: A Young Discipline and a Great Perspective. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Ed.). *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science Vol. 5A*. 2nd. ed. [s.l.] Elsevier, 2013. 5p. 819–855.
- BERGAYA, F.; AOUAD, A.; MANDALIA, T. *Pillared clays and clay minerals*. v. 1, n. 05, p. 4352, 2006. Disponível em: https://www.scienccedirect.com/science/article/pii/S1572435205010123. Acesso em: 19 jul. 2019.

- BERGAYA, F.; LAGALY, G. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Ed.). *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science Vol.* 1. [s.l.] Elsevier Ltd, 2006. 1p. 1–18.
- BODMAN, S. D. *et al.* Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts (I): Catalyst preparation and assessment of performance at short contact times q. *Fuel*, v. 81, n. 4, p. 449–459, 2002.
- BODMAN, S. D.*et al.* Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts (II): effect of contact time on products from coal extracts and petroleum distillation residues q. *Fuel*, v. 82, p. 2309–2321, 2003.
- BORSELLA, E.et al. Comparison of catalytic performance of an iron-alumina pillared montmorillonite and HZSM-5 zeolite on a spouted bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 130, n. December 2017, p. 320–331, 2018.
- BOZKURT, P. A.; TOSUN, O.; CANEL, M. The synergistic effect of co-pyrolysis of oil shale and low density polyethylene mixtures and characterization of pyrolysis liquid. *Journal of the Energy Institute*, v. 90, n. 3, p. 355–362, 2016.
- BRAIBANTE, H. T. S. *et al.*A versatilidade do K-10, como suporte sólido, em reações orgânicas. *Ciência e Natura*, v. 36, p. 724–731, 2014.
- BRASIL. Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020- Novo Marco Legal do Saneamento Básico. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 15 jul. 2020. Seção 1, p. 1.
- BRIDGWATER, T. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part I. *Johnson Matthey Technology Review*, v. 62, n. 1, p. 118–130, 2018.
- BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G.Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In: *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science Vol. 5A*. 2nd. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2013. 5p. 21–81.
- BRINDLEY, G.W.; Sempels, R. E. Hydroxy-Aluminium Beidellites. *Clay Minerals*, v. 12, p. 229–237, 1977.
- BROUGHTON, G. Catalysis by metallized bentonites. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 44, n. 2, p. 180–184, 1940.
- BROWN, D. M.et al. Heavy hydrocarbon fate and transport in the environment. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, v. 50, n. 3, p. 333–346, 2017.
- BUEKENS, A. Introduction to Feedstock Recycling of Plastics. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, p. 1–41, 2006.
- CAÑIZARES, P.et al. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, n. 3, p. 267–281, 1999.

- CARRADO, K. A. et al. Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (ed.). Handbook of Clay Science Developments in Clay Science, v. 1. [S.I.]: Elsevier, 2006. 1p. 115–139.
- CHEN, D.et al. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Management*, v. 34, n. 12, p. 2466–2486, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.004. Acesso em: 20 out. 2019.
- CHRISTOPHER, F. J. *et al.* Assessment of product distribution of plastic waste from catalytic pyrolysis process. *Fuel*, v. 332, n. August 2022, 2023.
- CHU, Z. et al. A review on resource utilization of oil sludge based on pyrolysis and gasification. Journal of Environmental Chemical Engineering journal Disponível em: www.elsevier.com/locate/jece A, v. 11, n. December 2022, p. 1–22, 2023. Acesso em: 05 set. 2023.
- CHURCHMAN, G. J.et al. Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control. *Developments in Clay Science*, v. 1, n. C, p. 625–675, 2006.
- CLAVER, C.et al. Studies on the Characterization of Several Iridium and Rhodium clay Catalysts and Their Activity in Imine Hydrogenation. *Journal of Catalysis*, v. 201, p. 70–79, 2001.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, D. S. P.; SANTOS, H. DE S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas uma revisão. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007a. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No5_1282_41-RV06145.pdf. Acesso em: 18 abr 2021.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007b.
- CORDES, E. E. et al. Environmental impacts of the deep-water oil and gas industry: A review to guide management strategies. Frontiers in Environmental Science, v. 4, n. SEP, 2016.
- CORIOLANO, A. C. F. *et al.* Pirólise de resíduo de petróleo utilizando material mesoporoso do tipo al-sba-15. *Revista Eletrônica de Petróleo e gás RUnPetro*, v. 3, n. 1, p. 39–48, 2014. Disponível em: https://repositorio.unp.br/index.php/runpetro/article/view/887. Acesso em: 18 abr. 2021.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. DE. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 1–13, Disponível em: https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/58603799/Polietileno-
- _Principais_Tipos__Propriedades_e_Aplicacoes.pdf?1552364921=&response-content-
- disposition=inline%3B+filename%3DPolietileno_Principais_Tipos_Propriedade.pdf&Expires=1622751237&Signature=cDX0leFxcq6. Acesso em: 10 jun. 2021
- DAI, L. et al. Chemical upcycling of waste polyole fi nic plastics to low-carbon

- synthetic naphtha for closing the plastic use loop. *Science of the Total Environment*, v. 782, p. 146897, 2021.
- DAI, L.et al. Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 93, n. August, p. 101021, nov. 2022. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128522000302. Acesso em: 20 set. 2022.
- AGUIAR, DE M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S.Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145–1154, 2002.
- LEÓN, DE M. A. *et al.*High catalytic activity at low temperature in oxidative dehydrogenation of propane with Cr-Al pillared clay. *Chemical Engineering Journal*, v. 241, p. 336–343, 2014.
- STEFANIS, DE A. *et al.*Catalytic pyrolysis of polyethylene: A comparison between pillared and restructured clays. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 104, p. 479–484, 2013.
- DIAS, J. et al. Caracterização e classificação do resíduo gerado pela indústria petroquímica: borra oleosa de petróleo. In: 28 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1, Rio de Janeiro. *Anais.* Rio de Janeiro: 2015. p.1-8.
- DING, Z. *et al.* Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review. *Journal of Porous Materials*, v. 8, n. December, p. 273–293, 2001.
- DOFF, D. H. *et al.* Preparation and characterization of iron oxide pillared montmorrilonite. *Clay Minerals*, v. 23, p. 367–377, 1988.
- DRLJACA, A A new method for generating chromium(III) intercalated clays. *Inorganica Chimica Acta*, v. 256, n. 1, p. 151–154, 1997.
- DRLJACA, A.; LEONE SPICCIA.Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in aqueous solution XI Kinetics of formation of hexamer from trimer and tetramer from monomer and trimer. *Polyhedron*, v. 15, n. 17, p. 2875–2886, 1996.
- EIA. Short-Term Energy Outlook U. S. Energy Information e Administration (EIA). [s.l: s.n.]. Disponível em: https://www.eia.gov/outlooks/steo/pdf/steo_full.pdf. Acesso em: 18 jun. 2023.
- EKBERG, C.; BROWN, P. L. *Hydrolysis of Metal ions V. 1 e V.2*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verla, 2016.
- EMAM, E. A. Clays as Catalysts in Petroleum Refining Industry. *ARPN Journal of Science and Technology*, v. 3, n. 4, p. 356–375, 2013. Disponível em: https://pdfs.semanticscholar.org/2672/bf56a1ccafe3b73bab4e10ae48cfa15146d8.pdf . Acesso em: 20 abr. 2019.

- FAILLACE, J. G.et al. Production of light hydrocarbons from pyrolysis of heavy gas oil and high density polyethylene using pillared clays as catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 126, n. May, p. 70–76, 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.06.023. Acesso em: 20 abr. 2019.
- FAILLACE, J. G. Eficiência de argilas pilarizadas como catalisadores na pirólise de gasóleo.135f. Tese (Doutorado em Química). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de janeiro, 2017.
- FEI, P. et al. Thermal Properties and Crystallization Behavior of Bamboo Fiber / High-Density Polyethylene Composites: Nano-TiO 2 Effects. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 39846, p. 1–10, 2014.
- FERREIRA, A. A.; AQUINO NETO, DE F. R. Simulated distillation in the petroleum industry. *Quimica Nova*, v. 28, n. 3, p. 478–482, 2005.
- FLESSNER, U.et al. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 168, p. 247–256, 2001.
- FRĄCZAK, D. Chemical Recycling of Polyolefins (PE, PP): Modern Technologies and Products. In: *Waste Material Recycling in the Circular Economy Challenges and Developments*. [s.l.] IntechOpen, 2022. p. 13.
- FRIESE, J. I. Speciation and reactivity of chromium(III) oligomers in alkaline systems. 2022. 125 f. Tese (Doutorado em Química) Washington State University, Washington, 2002.
- FRIESE, J. I. et al. Chromatographic separation and characterization of hydrolyzed Cr(III) species. Analytical Chemistry, v. 74, n. 13, p. 2977–2984, 2002.
- FRIPIAT, J. J.; CRUZ-CUMPLIDO, M. I. Clays as Catalysts for Natural Processes. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 2, n. 1, p. 239–256, 1974.
- FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; DING, Z. Near-infrared spectroscopic study of nontronites and ferruginous smectite. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 58, n. 8, p. 1657–1668, 2002. Disponível em: https://eprints.qut.edu.au/1328/1/FROST_nonts-sp_acta.pdf. Acesso em: 18 jan. 2021.
- GALAN, E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, v. 31, p. 443–453, 1996.
- GARCIA-NUNEZ, J. A. *et al.*Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. *Energy and Fuels*, v. 31, n. 6, p. 5751–5775, 2017.
- GEBRE, S. H.; SENDEKU, M. G.; BAHRI, M. Recent Trends in the Pyrolysis of Non-Degradable Waste Plastics. *ChemistryOpen*, v. 10, n. 12, p. 1202–1226, 2021.
- GEYER, R. Production, use, and fate of synthetic polymers. In: *Plastic Waste and Recycling*. [S.I.]: Elsevier, 2020. p. 13–32.
- GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics

- ever made. Science Advances, v. 3, p. 25-29, 2017.
- GIL, A. *et al.* A review on characterization of pillared clays by speci fi c techniques. *Applied Clay Science*, v. 53, n. 2, p. 97–105, 2011. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.09.018. Acesso em: 20 out. 2020.
- GIL, A.; GANDÍA, L. M.; VICENTE, M. A. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 42, n. 1–2, p. 145–212, 2000.
- GIL, A.; KORILI, S. A.; VICENTE, M. A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 50, n. 2, p. 153–221, 2008.
- GIL, A.; VICENTE, M. A. Progress and perspectives on pillared clays applied in energetic and environmental remediation processes. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 21, p. 56–63, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.004.Acesso em: 22 ago. 2020.
- GOBIN, K.; MANOS, G. Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method. *Polymer Degradation and Stability*, v. 83, n. 2, p. 267–279, 2004.
- GOMES, C. F. *Argilas: O que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste, 1988.
- GONG, Z. et al. Study on pyrolysis characteristics of tank oil sludge and pyrolysis char combustion. Chemical Engineering Research and Design, v. 5, p. 30–36, 2018.
- GONG, Z.et al. Experimental study on catalytic pyrolysis of oil sludge under mild temperature. Science of the Total Environment, v. 708, 2020.
- GRIM, R. E. Applied Clay Mineralogy. *GFF*, v. 84, n. 4, p. 533–533, 1962.
- GYFTOPOULOU, M. E.*et al.* Pillared clays as catalysts for hydrocracking of heavy liquid fuels. *Applied Catalysis A: General*, v. 282, n. 1–2, p. 205–214, mar. 2005. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X04009974. Acesso em: 20 nov. 2018.
- HAFEEZ, S.et al. Catalytic Conversion and Chemical Recovery. In: *Plastics to Energy*. [S.I.]: Elsevier, 2019. p. 147–172.
- HÁJEKOVÁ, E. *et al.* Separation and characterization of products from thermal cracking of individual and mixed polyalkenes Separation and Characterization of Products from Thermal Cracking of Individual and Mixed Polyalkenes. *Chemical Papers*, v. 61, n. 4, p. 262–270, 2007.
- HART, M. P.; BROWN, D. R.Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 212, n. 1–2, p. 315–321, 2004.
- HARUN, F. W.; ALMADANI, E. A.; RADZI, S. M. Metal cation exchanged montmorillonite K10 (MMT K10): Surface properties and catalytic activity. *Journal of*

- Scientific Research and Development, v. 3, n. 3, p. 90–96, 2016. Disponível em: www.israd.org.Acesso em: 11 abr. 2021.
- HENRY, M.; JOLIVET, J. P.; LIVAGE, J.Aqueous chemistry of metal cations: Hydrolysis, condensation and complexation. *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, p. 153–206, 2006.
- HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent Development in the Treatment of Oily Sludge from Petroleum Industry–AReview. *Journal of Hazardous Materials*, v. 261, p. 470–490, 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069. Acesso em: 24 abr. 2021.
- HU, J. *et al.* Extraction of crude oil from petrochemical sludge: Characterization of products using thermogravimetric analysis. *Fuel*, v. 188, p. 166–172, 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.068.Acesso em: 27 abr. 2021.
- HUI, K.et al. Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review. Arabian Journal of Chemistry, v. 13, n. 8, p. 6523–6543, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.009. Acesso em: 30 abr. 2021.
- IBAMA. *Nota técnica cgpeg/dilic/ibama n° 07/11 PROJETO DE CONTROLE DA POLUIÇÃO*. [S.I: s.n.]. Disponível em: http://www.oads.org.br/leis/3545.pdf.Acesso em: 24 mar. 2021.
- JACKSON, M. L. *Soil chemical analysis: Advanced course.* 2nd. ed. Madison (Wis): University of Wisconsin-Madison Libraries, 2005.
- JAFARINEJAD, S. *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control.* [S.I.]: Elsevier, 2017.
- JAMRADLOEDLUK, J.; LERTSATITTHANAKORN, C. Characterization and utilization of char derived from fast pyrolysis of plastic wastes. *Procedia Engineering*, v. 69, p. 1437–1442, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2014.03.139. Acesso em: 05 abr. 2020.
- JIA, H. *et al.* Low-temperature pyrolysis of oily sludge: Roles of Fe/Al-pillared bentonites. *Archives of Environmental Protection*, v. 43, n. 3, p. 82–90, 2017.
- JOHNS, W. D. Clay mineral catalysis. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 7, p. 183–198, 1979.
- JOHNS, W. D.; AKIRA, S. Clay minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 56, n. 11, p. 2160–2167, 1972.
- JOPPERT JR, N.; ARAUJO, A.; MARQUES, M. R. Da C. Enhanced diesel fuel fraction from waste high-density polyethylene and heavy gas oil pyrolysis using factorial design methodology. *Waste Management*, v. 36, p. 166–176, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.023. Acesso em: 04 nov. 2019.
- JUNG, M. R.et al. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine

- debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, v. 127, n. December 2017, p. 704–716, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061. Acesso em: 27 mai. 2021.
- KASAR, P.; SHARMA, D. K.; AHMARUZZAMAN, M. Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its co-processing with petroleum residue through pyrolysis process. *Journal of Cleaner Production*, v. 265, p. 121639, 2020.
- KLOPROGGE, J. T. Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review. *Journal of Porous Materials*, v. 5, p. 5–41, 1998.
- KLOPROGGE, J. T. Infrared and Raman Spectroscopies of Pillared Clays. In: *Developments in Clay Science, Vol. 8.* 1. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2017. 8p. 411–446.
- KOMADEL, P. Chemically modified smectites. *Clay Minerals*, v. 38, n. 1, p. 127–138, 2003.
- KOMADEL, P.; MADEJOVA, J. Acid Activation of Clay Minerals. In: *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science Vol. 5A.* 2. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2013. 5p. 385–409.
- KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. Acid Activation of Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Ed.). *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science Vol.* 1. [s.l.] Elsevier Ltd, 2006. 1p. 263–287.
- KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, v. 107, p. 263–283, 2000.
- 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, 18 mar. 2008. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s10163-007-0188-7. Acesso em: 04 mai. 2021
- KUMAR, S.; PANDA, A. K.; SINGH, R. K. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 55, n. 11, p. 893–910, 2011.
- KUNWAR, B. *et al.* Plastics to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 54, p. 421–428, fev. 2016. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115010941. Acesso em: 04 mai. 2021.
- Kurian, M.; Kavitha, S. A Review on the importance of Pillared Interlayered Clays in Green Chemical Catalysis. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, p. 47–54, 2016.
- LAHAV, N.; SHANI, U.; SHABTAI, J. Cross-Linked Smectites 1. Synthesis and Properties of Hydroxy-Aluminum-Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, v. 26, n. 2, p. 107–115, 1978.

- LAMBERT, J.-F.; PONCELET, G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. *Topics in Catalysis 4*, v. 4, p. 43–54, 1997.
- LEITE, S. Q. M.*et al.* Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato. *Química Nova*, v. 23, n. 3, p. 297–302, 2000. Disponível em: https://www.scielo.br/j/qn/a/Gx9MXKrkB9TSv8R8kkW3f9p/?format=pdf. Acesso em: 10 mar. 2023.
- LI, J.et al. A critical review on energy recovery and non-hazardous disposal of oily sludge from petroleum industry by pyrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 406, 2021.
- LI, K.et al. Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics. *Chemical Engineering Journal*, v. 317, p. 800–809, 2017.
- LI, K. *et al.* Catalytic pyrolysis of film waste over Co / Ni pillared montmorillonites towards H2 production. *Chemosphere*, v. 299, n. March, p. 134440, 2022.
- 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, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.004. Acesso em: 11 mar. 2021.
- LIU, D. *et al.* Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH 3 adsorption system. *Applied Clay Science*, v. 80–81, p. 407–412, 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.006. Acesso em: 16 mai. 2023.
- LIU, M.et al. Catalytic degradation of high-density polyethylene over a clay catalyst compared with other catalysts. *Energy and Fuels*, v. 28, n. 9, p. 6038–6045, 2014.
- LOEPPERT, R. H.; MORTLAND, M. M. The influence of heat-stable intercalate on the rate of dehydroxylation of smectite. *Clays and Clay Minerals*, v. 27, n. 5, p. 373–376, 1979.
- LÓPEZ, A.*et al.* Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104, n. 3–4, p. 211–219, 2011.
- LOPEZ, G.et al. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 73, n. January, p. 346–368, 2017.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas uma introdução. *Química Nova*, v. 22, n. 1, p. 104–109, 1999.
- MA, Z.et al. Study of the fast pyrolysis of oilfield sludge with solid heat carrier in a rotary kiln for pyrolytic oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, n. January, p. 183–190, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.003. Acesso em: 23 jun. 2021.

MACÍAS-QUIROGA, I. F.et al.Research Trends on Pillared Interlayered Clays (PILCs) Used as Catalysts in Environmental and Chemical Processes: Bibliometric Analysis. Scientific World Journal, v. 2022, 2022.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, v. 31, n. 1, p. 1–10, 2003.

MADEJOVÁ, J.; GATES, W. P.; PETIT, S. IR Spectra of Clay Minerals. In: Developments in Clay Science. [s.l: s.n.]8p. 107–149.

MANDICH, N. V. Chemistry & Theory of Chromium Deposition: Part I - Chemistry. *Plating and Surface Finishing*, v. 84, n. 5, p. 108–115, 1997.

MANGONI, A. P.; CONSTANTINO, V. R. L. A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação. *Eclética Química*, v. 40, p. 192–203, 2015. Disponível em: https://www.redalyc.org/pdf/429/42955129021.pdf. Acesso em: 06 mar. 2020.

MANOS, G.et al. Catalytic cracking of polyethylene over clay catalysts. Comparison with an ultrastable Y zeolite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 10, p. 2220–2225, 2001.

MANOS, G.*et al.* Tertiary recycling of polyethylene to hydrocarbon fuel by catalytic cracking over aluminum pillared clays. *Energy and Fuels*, v. 16, n. 2, p. 485–489, 2002.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. I.; NAVARRO, R. TG / FT-IR analysis of HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene TG / FT-IR analysis of HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 76, n. May 2016, p. 222–229, 2006.

MARTÍNEZ, J. D. et al. Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Processing Technology*, v. 119, p. 263–271, mar. 2014. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382013003676. Acesso em: 11 out. 2021

MARTINS, S. S. DA S. *et al.* Produção de Petróleo E Impactos Ambientais: Algumas Considerações. *Holos*, v. 6, p. 54, 2015. Disponível em: https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=481547289005. Acesso em: 08 mai. 2021.

MATA, G.*et al.* Chromium-saponite clay catalysts: Preparation, characterization and catalytic performance in propene oxidation. *Applied Catalysis A: General*, v. 327, n. 1, p. 1–12, 2007.

MEIER, D.; FAIX, O.State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - A review. *Bioresource Technology*, abr. 1999.

MELENDI-ESPINA, S. *et al.*Coal and plastic waste co-pyrolysis by thermal analysis-mass spectrometry. *Fuel Processing Technology*, v. 137, p. 351–358, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.03.024. Acesso em: 17 nov. 2022.

- MELO, P. M. G. DE; CORIOLANO, A. C. F.; ARAUJO, A. S. De. Análise e proposta de destinação de resíduos de petróleo, borra oleosa e seu impacto no meio ambiente. *Revista Educação Ambiental em Ação*, n. 43, Ano XI., p. 1–13, 2013. Disponível em: http://www.revistaea.org/artigo.php?idartigo=1439. Acesso em: 04 abr. 2021.
- MENEZES, R. R. et al. Expansion behavior of organophilic bentonite clays from the state of paraíba. Ceramica, v. 54, n. 330, p. 152–159, 2008.
- MIANDAD, R. et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 102, p. 822–838, 2016a.
- MIANDAD, R. et al. The energy and value-added products from pyrolysis of waste plastics. In: KARTHIKEYAN, O. P.; HEIMANN, K.; MUTHU, S. S. (Ed.). Recycling of Solid Waste for Biofuels and Bio-chemicals. Singapore: Springer Science+Business Media, 2016b. p. 333–355.
- MIANDAD, R. et al. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 119, p. 239–252, 2017a. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017.
- MIANDAD, R. *et al.* Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts. *Waste Management*, v. 69, p. 66–78, nov. 2017b. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X17306050. Acesso em: 01 mar 2021.
- MILATO, J. V. Co-pirólise catalítica da borra oleosa de petróleo com poliolefinas: aumento de mesoporos em zeólitas Y para tratamento de resíduos. 2019. 162f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Do Estado Do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.
- MILATO, J. V. et al. Catalytic co-pyrolysis of oil sludge with HDPE to obtain paraffinic products over HUSY zeolites prepared by dealumination and desilication. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 151, n. October, p. 104928, 2020.
- MILATO, J. V.; FRANÇA, R. J.; MARQUES, M. R. C. Pyrolysis of oil sludge from the offshore petroleum industry: influence of different mesoporous zeolites catalysts to obtain paraffinic products. *Environmental Technology (United Kingdom)*, p. 1–11, 2019.
- MILATO, J. V.; FRANÇA, R. J.; MARQUES, M. R. DA C. Co-pyrolysis of oil sludge with polyolefins: Evaluation of different Y zeolites to obtain paraffinic products. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 3, p. 103805, 2020.
- MILATO, J. V *et al.*Pyrolysis of oil sludge from the offshore petroleum industry: influence of different mesoporous zeolites catalysts to obtain paraffinic products. v. 3330, 2019.
- MING-YUAN, H.; ZHONGHUI, L.; ENZE, M.Acidic and hydrocarbon cat lytic properties of pillared clay. *Catalysis Today*, v. 2, p. 321–338, 1988.
- MIRKARIMI, S. M. R.; BENSAID, S.; CHIARAMONTI, D. Conversion of mixed waste

- plastic into fuel for diesel engines through pyrolysis process: A review. *Applied Energy*, v. 327, n. March, 2022.
- MISHRA, R.et al. Recent Research Advancements in Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, v. 11, n. 6, p. 2033–2049, 2023.
- MISHRA, T. Transition Metal Oxide-Pillared Clay Catalyst: Synthesis to Application. In: GIL, A. et al. (Ed.). *Pillared Clays and Related Catalysts*. New York: Springer, 2010. p. 99–128.
- MISHRA, T.; PARIDA, K. Transition metal pillared clay 4. A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite. *Applied Catalysis A: General*, v. 166, n. 1, p. 123–133, 1998a.
- MISHRA, T.; PARIDA, K. Transition metal oxide pillared clay: 5. Synthesis, characterisation and catalytic activity of iron-chromium mixed oxide pillared montmorillonite. *Applied Catalysis A: General*, v. 174, n. 1–2, p. 91–98, 1998b.
- MISKOLCZI, N.; ATEŞ, F. Thermo-catalytic co-pyrolysis of recovered heavy oil and municipal plastic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 117, p. 273–281, 2016.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.
- MOLU, Z. B.; YURDAKOÇ, K. Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 127, n. 1–2, p. 50–60, 2010.
- MORTLAND, M. M.; RAMAN, K. V. Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation, and structure. *Clays and Clay Minerals*, v. 16, p. 393–398, 1968.
- MUHAMMAD, I.; MANOS, G. Catalytic Copyrolysis of Heavy Oil with Polypropylene. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 10, n. 48, p. 15824–15837, 2022.
- MURICHAN, N.; CHERNTONGCHAI, P. Kinetic Analysis of Thermal Degradation of Polyolefin Mixtures. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 5, n. 2, p. 169–175, 2014. Disponível em: https://core.ac.uk/reader/193296240. Acesso em: 04 mai. 2020.
- 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, 1975.
- NODA, A. I. *et al.*Group Frequency Assignments for Major Infrared Bands Observed in Common Synthetic Polymers. In: MARK, J. E. . (Ed.). *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2nd. ed. New York: Springer Science Business Media, LLC, 2009. p. 395–406.

NORENA, L. et al. Materials and Methods for the Chemical Catalytic Cracking of Plastic Waste. *Material Recycling - Trends and Perspectives*, n. March, 2012.

OLIVERA, M. *et al.* Catalytic assessment of solid materials for the pyrolytic conversion of low-density polyethylene into fuels. *Heliyon*, v. 6, n. 9, p. 0–7, 2020.

OMOL, D. K. et al. Production of Fuel Oil from Municipal Plastic Wastes Using Thermal and Catalytic Pyrolysis. *Journal of Energy Research and Reviews*, v. 4, n. 2, p. 1–8, 2020.

ÖNAL, E.; UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E. Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene. *Energy Conversion and Management*, v. 78, p. 704–710, 2014.

ÖNENÇ, S.et al. Copyrolysis of scrap tires with oily wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 94, p. 184–189, 2012.

PAN, D. et al. Research progress for plastic waste management and manufacture of value-added products. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, v. 3, n. 4, p. 443–461, 2022.

PAN, D. et al. Research progress on catalytic pyrolysis and reuse of waste plastics and petroleum sludge. *ES Materials & Manufacturing*, v. 11, p. 3–15, 2021. Disponível em: http://www.espublisher.com/journals/articledetails/415. Acesso em: 05 out. 2022.

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, 2010a.

PAOLI, M. De. *Degradação e estabilização de polímeros*. 2a. ed. [s.l.] Chemkeys, 2008.

PAPUGA, S. *et al.* Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste and Molecular Symmetry Effects: A Review. *Symmetry*, v. 15, n. 1, 2023.

PARASCHIV, M.et al. New energy value chain through pyrolysis of hospital plastic waste. *Applied Thermal Engineering*, v. 87, p. 424–433, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.04.070.Acesso em: 19 set. 2021

PARFITT, R. L. Allophane in new zealand—a review. *Australian Journal of Soil Research*, v. 28, n. 3, p. 343–360, 1990.

PARRILLA-LAHOZ, S. *et al.* Materials challenges and opportunities to address growing micro/nanoplastics pollution: a review of thermochemical upcycling. *Materials Today Sustainability*, v. 20, 2022.

PATIL, L.*et al.* Thermocatalytic Degradation of High Density Polyethylene into Liquid Product. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, n. 5, p. 1920–1929, 2018.

PAUCAR-SÁNCHEZ, M. F.et al. Towards fuels production by a catalytic pyrolysis of a

real mixture of post-consumer plastic waste. Fuel, v. 352, n. March, p. 1–14, 2023.

PENG, Y.et al. A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products. *Energy Conversion and Management*, v. 254, n. january 2022, 2022.

PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNES, V. Materiales laminares pilareados preparación y propiedades. *Química Nova*, v. 22, n. 5, p. 693–709, 1999.

PERGHER, S. B. C.; SPRUNG, R. Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxications de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 777–782, 2005.

PHETYIM, N.; PIVSA-ART, S. Prototype Co-Pyrolysis of Used Lubricant Oil and Mixed PlasticWaste to Produce a Diesel-Like Fuel. *Energies*, v. 11, n. 11, p. 1–11, 2018.

PINNAVAIA, T. J. Intercalated clay catalysts. *Science*, v. 220, n. 4595, p. 365–371, 1983.

PINNAVAIA, T. J.; TZOU, M.; LANDAU, S. D. New Chromia Pillared Clay Catalysts. J. Am. Chem. Soc, v. 107, n. 16, p. 4783–4785, 1985.

PINTO, F. et al. Pyrolysis of plastic wastes 2. Effect of catalyst on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 51, p. 57–71, 1999.

PLASTICS EUROPE. *Plastics – the Facts 2022*. [s.l: s.n.]. Disponível em: https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS_V7-Tue_19-10-1.pdf.

QURESHI, M. S.et al. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 152, n. February, 2020.

RAHMAN, M.et al. Catalytic Pyrolysis of Waste Plastics into Liquid Hydrocarbon using Mesoporous Kaolin Clay. *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, v. 44, n. 1, p. 1–12, 2020.

RAHMAN, M. *et al.* Catalytic Pyrolysis of Single-Use Waste Polyethylene for the Production of Liquid Hydrocarbon Using Modified Bentonite Catalyst. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2022, n. 34, p. 1–27, 2022.

RAJENDRAN, K. M. *et al.* Review of catalyst materials in achieving the liquid hydrocarbon fuels from municipal mixed plastic waste (MMPW). *Materials Today Communications*, v. 24, n. January, p. 100982, 2020.

RATNASARI, D. K.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 124, p. 631–637, 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.027. Acesso em: 29 out. 2021.

RODRÍGUEZ, E. *et al.* Co-cracking of high-density polyethylene (HDPE) and vacuum gasoil (VGO) under refinery conditions. *Chemical Engineering Journal*, v. 382, p. 122602, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122602. Acesso em:

- 24 ago. 2021.
- ROULIA, M. Synthesis and characterization of novel chromium pillared clays. *Materials Chemistry and Physics*, v. 91, n. 2–3, p. 281–288, 2005.
- 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.
- SALADINO, R.et al. Synthesis and degradation of nucleobases and nucleic acids by formamide in the presence of montmorillonites. *ChemBioChem*, v. 5, n. 11, p. 1558–1566, 2004.
- SANTOS, P. S.*Ciência e Tecnologia das Argila*. 2ª ed. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda:, 1989.
- SARKAR, B. et al. Modified clay minerals for environmental applications. In: Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and Pharmaceutical Applications. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. p. 113–127.
- SAWHNEY, B. L. Aluminum interlayers in layer silicates effect of OH/Al Ratio of Al solution, time of reaction, and type of structure. *Clays and Clay Minerals*, v. 16, p. 157–163, 1968.
- SCHOONHEYDT, R. A.et al. Pillared clays and pillared layered solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 71, n. 12, p. 2367–2371, 1999.
- SCHUBERT, T. *et al.* Influence of reaction pressure on co-pyrolysis of LDPE and a heavy petroleum fraction. *Fuel Processing Technology*, v. 193, n. May, p. 204–211, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.05.016.Acesso em: 14 abr. 2021
- SEN, S. K.; RAUT, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. *Biochemical Pharmacology*, v. 3, n. 1, p. 462–473, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.01.003. Acesso em: 05 abr. 2021.
- SENANAYAKE, G. *et al.* Reductive atmospheric acid leaching of lateritic smectite/nontronite ores in H2SO4/Cu(II)/SO2 solutions. *Hydrometallurgy*, v. 152, p. 44–54, 2015.
- SERRA, A. C. S.; MARQUES, M. R. C.; FAILLACE, J. G. Pillared Clays, a Class of Heterogeneous Catalysts Derived from Modified Clay Minerals: Properties and Uses in Waste Pyrolysis. In: BLEVINS, N. R. (Ed.). *An Introduction to Aluminosilicates*. New York: Nova Science Publishers Inc, 2020. p. 29–84.
- Serrano, D. P. *et al.* Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, n. 4, p. 257–265, 2004.
- 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, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193. Acesso em: 14 abr. 2021.

- SHARMA, S.; GHOSHAL, A. K. Study of kinetics of co-pyrolysis of coal and waste LDPE blends under argon atmosphere. *Fuel*, v. 89, n. 12, p. 3943–3951, 2010. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.033. Acesso em: 17 fev. 2021
- SHARUDDIN, S. D. A. *et al.* A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, v. 115, p. 308–326, 2016.
- 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, 2009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.003.Acesso em: 19 abr. 2021.
- SIKDAR, S.; SIDDAIAH, A.; MENEZES, P. L. Conversion of waste plastic to oils for tribological applications. *Lubricants*, v. 8, n. 8, 2020.
- SILVA, D. C. *et al*.Production of oil with potential energetic use by catalytic copyrolysis of oil sludge from offshore petroleum industry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 124, p. 290–297, 2017.
- SILVA, J. B. *et al.*Catalytic pyrolysis of atmospheric residue of petroleum using pillared interlayed clay containing lanthanum and aluminum polyhydroxications. *Petroleum Science and Technology*, v. 39, n. 17–18, p. 704–717, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1080/10916466.2021.1961804. Acesso em: 19 jan. 2023.
- SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; PILÓ-VELOSO, D. Pyrolysis as an analytical technique. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1543–1552, 2008.
- SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.
- SING, K. S. W.*et al.*Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- SONG, W.; LIU, J.; NIE, Y. Pyrolysis behaviors of oil sludge based on TG/FTIR and PY-GC/MS. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, v. 4, n. 1, p. 59–64, 2010.
- SOUZA, S. P. L. de. Argilas pilarizadas: uma tecnologia limpa na reação de isomerização do óxido de estireno Rio de Janeiro. 123f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2012.
- SPINACÉ, M. A. Da S.; PAOLI, M. A. de. Revisão. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.
- SRINIVASAN, R. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2011, p. 1–17, 2011.
- SYCHEV, M. et al. Chromia- and Chromium Sulfide-Pillared Clays: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity for Thiophene Hydrodesulfurization. v. 254, p. 245–254, 1997.

- TAN, X. C. *et al.* Co-pyrolysis of heavy oil and low density polyethylene in the presence of supercritical water: The suppression of coke formation. *Fuel Processing Technology*, v. 118, p. 49–54, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.007. Acesso em: 17 fev. 2020.
- TAYANO, T.et al. Effect of Acid Treatment of Montmorillonite on "Support-Activator" Performance to Support Metallocene for Propylene Polymerization Catalyst. *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, p. 1–13, 2016.
- TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808–818, dez. 2001. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600019&Ing=pt&nrm=iso&tIng=pt. Acesso em: 7 mar. 2021.
- THANT, A.; HMWE, C. S. S. Study on the Catalytic Effect of Nitric Acid Activated Myanmar Natural Clay for the Degradation of Plastic Wastes. *European Journal of Engineering Research and Science*, v. 3, n. 8, p. 56, 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, p. 1051–1069, 2015.
- TNPETRÓLEO. Novo marco do saneamento, oportunidade de recuperação energética de resíduos 25/01/2021 |. Disponível em: https://tnpetroleo.com.br/noticia/novo-marco-do-saneamento-oportunidade-de-recuperacao-energetica-de-residuos/. Acesso em: 9 jun. 2021.
- TOMUL, F.; BALCI, S. Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation. *Applied Clay Science*, v. 43, n. 1, p. 13–20, 2009.
- TONBUL, Y.; YURDAKOÇ, K. Thermogravimetric investigation of the dehydration kinetics of KSF, K10 and Turkish bentonite. *Turkish Journal of Chemistry*, v. 25, n. 3, p. 333–339, 2001.
- TORANZO, R.; VICENTE, M. A.; BAÑARES-MUÑOZ, M. A. Pillaring of a Saponite with Aluminum-Chromium Oligomers. Characterization of the Solids Obtained. *Chemistry of Materials*, v. 9, n. 8, p. 1829–1836, 1997.
- TORAPAVA, N. et al. Composition and structure of polynuclear chromium(III) hydroxo complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 21, p. 10383–10388, 2009.
- TORAPAVA, N. *Hydration*, *Solvation* and *Hydrolysis* of *Multicharged Metal lons*. 2011. Swedish University of Agricultural Sciences, 2011. Disponível em: https://pub.epsilon.slu.se/8299/1/torapava_n_110826.pdf. Acesso em: 24 mai. 2021.
- TRONTO, J. et al. Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites. *Materials Science Advanced Topics*, p. 3–32, 2013.

- TZOU, M. S.; PINNAVAIA, T. J. Catalysis Today, v. 2, p. 243-259, 1988.
- 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, 2016.
- 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, 1997.
- UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decadeChemical Engineering JournalElsevier B.V., 2017. . Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029. Acesso em: 14 out. 2019.
- UNDRI, A. *et al.*Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis. *Fuel*, v. 116, p. 662–671, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.037. Acesso em: 20 set. 2019.
- UZAIR, M. A.et al. Experimental study of catalytic degradation of polypropylene by acid-activated clay and performance of Ni as a promoter. *Energy Sources, Part A:* Recovery, Utilization and Environmental Effects, v. 38, n. 24, p. 3618–3624, 2016.
- UZOEJINWA, B. B. et al. Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide. *Energy Conversion and Management*, v. 163, n. February, p. 468–492, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.004. Acesso em: 02 abr 2021.
- VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science*, v. 14, p. 161–198, 1999.
- VALENZUELA DÍAZ, F. R.; SANTOS, P. DE S. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. *Química Nova*, v. 24, n. 3, p. 345–353, 2001.
- VARMA, R. S. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. *Tetrahedron*, v. 58, p. 1235–1255, 2002. Disponível em: https://www.thevespiary.org/rhodium/Rhodium/hive/hiveboard/picproxie_docs/00045 8467-Tetrahedron_58_2002_1235-1255.pdf. Acesso em: 02 ago. 2020
- VICENTE, M. A.; GIL, A.; BERGAYA, F. Pillared Clays and Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Ed.). *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science Vol. 5A.* 2nd. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2013. 5p. 523–557.
- VILLEGAS, R. A. S. *et al.* Characterization of natural brazilian clays and their utilization as catalysts in the coiodination of alkenes with water and alcohols. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 3 B, p. 565–570, 2005.
- VOLZONE, C. Hydroxy-chromium smectite: Influence of Cr added. *Clays and Clay Minerals*, v. 43, n. 3, p. 377–382, 1995.
- VOLZONE, C. Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCs). *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 49, n. 1–3, p. 197–202, 2001.

- VOLZONE, C.; CESIO, A. M.Changes in OH-Cr-montmorillonite after heating in air and nitrogen atmospheres. *Materials Chemistry and Physics*, v. 79, n. 1, p. 98–102, 2003.
- WALENDZIEWSKI, J. Thermal and Catalytic Conversion of Polyolefins. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (Ed.). Feedstock R ecycling and Pyrolys is of Was te P as tics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. [s.l.] John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- WANG, Z. et al. Application and development of pyrolysis technology in petroleum oily sludge treatment. Environmental Engineering Research, v. 26, n. 1, p. 0–2, 2020.
- WECKHUYSEN, B. M.; WACHS, I. E.; SCHOONHEYDT, R. A. Chemistry and spectroscopy of chromium in zeolites. *Chemical Reviews*, v. 96, p. 3327–3349, 1996.
- WIDJAYA, R. R.; JUWONO, A. L.; RINALDI, N. Chromium Pillared Montmorillonite as Catalyst for Liquid Biofuel Conversion. *Asian Journal of Applied Sciences*, v. 7, n. 5, p. 587–596, 2019.
- XU, M. *et al.* Effect of oily sludge on the rheological characteristics of coke-water slurry. *Fuel*, v. 116, p. 261–266, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.114. Acesso em: 20 fev. 2020.
- YANG, P.et al. Recent development in pyrolytic catalysts of oil sludge. *Petroleum Science and Technology*, v. 36, n. 7, 2018.
- YOON, J.-B.; HWANG, S.-H.; JIN-HO CHOY. Trimeric Chromium Oxyformate Route to Chromia-Pillared Clay. *Bull. Korean Chem. Soc*, v. 21, n. 10, p. 989–994, 2000. Disponível em: https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200013464472123.pdf. Acesso em: 14 nov. 2018.
- YUN, L. *et al.* Heavy Metal Removal from Water by Adsorption Using Pillared Montmorillonite. *Acta Geologica Sinica English Edition*, v. 80, n. 2, p. 219–225, 2010.
- YURDAKOÇ, M. et al. Preparation and characterization of Cr- and Fe-pillared bentonites by using CrCl3, FeCl3, Cr(acac)3 and Fe(acac)3 as precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, n. 1–3, p. 211–218, 2008.
- ZAMORA, A. M.et al.ATLAS DO PLÁSTICO Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticosX. [s.l: s.n.]. Disponível em: https://br.boell.org/sites/default/files/2020-11/Atlas do Plástico versão digital 30 de novembro de 2020.pdf. Acesso em: 17 nov. 2021.
- ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Acid Activated Montmorillonite as Catalysts in Methyl Esterification Reactions of Lauric Acid. v. 504, n. 9, p. 497–504, 2012.
- ZENG, L. et al. Promoted catalytic behavior over γ-Al2O3 composited with ZSM-5 for crude methanol conversion to dimethyl ether. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 33, p. 16500–16508, jun. 2020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319920314713. Acesso em: 23 abr. 2021.

- ZEYNIZADEH, B.; RAHMANI, S.; ILKHANIZADEH, S. Strongly proton exchanged montmorillonite K10 (H + -Mont) as a solid acid catalyst for highly efficient and environmental benign synthesis of biscoumarins via tandem Knoevenagel Michael reaction. *Polyhedron*, v. 168, p. 48–56, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.04.034. Acesso em: 19 jun. 2021.
- ZHANG, H.et al. Catalytic co-pyrolysis of biomass and different plastics (polyethylene, polypropylene, and polystyrene) to improve hydrocarbon yield in a fluidized-bed reactor. *Energy and Fuels*, v. 28, n. 3, p. 1940–1947, 2014.
- ZHANG, Z.et al. Further structural analysis of Cr(III) oligomers in weakly acidic solutions. *Polyhedron*, v. 105, n. December, p. 77–83, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2015.12.041. Acesso em: 13 mai. 2021.
- ZHAO, D.; YANG, Y.; GUO, X. Synthesis and characterization of hydroxy-CrAl pillared clays. *Zeolites*, v. 15, n. 1, p. 58–66, 1995.
- ZHAO, L.et al. Co-pyrolysis of oil sludge with hydrogen-rich plastics in a vertical stirring reactor: Kinetic analysis, emissions, and products. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, v. 16, n. 10, 2022.
- ZHOU, Q.et al. Toxicological Risk by Inhalation Exposure of Air Pollution Emitted from China's Municipal Solid Waste Incineration. *Environmental Science and Technology*, v. 52, n. 20, p. 11490–11499, 2018.

APÊNDICE A – Balanços de massas das pirólises e co-pirólises catalíticas e teores relativos de hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e cíclicos leves nas ETAPAS 1 e 2

Tabela A1 - ETAPA 1: Balanço de massas das pirólises térmicas e catalíticas realizadas com a borra de petróleo

TESTE	%	SOLID)	%	LÍQUIDO		%GÁS			
PIROLÍTICO	%	Média	σ	%	Média	σ	%	Média	σ	
	27			58			15			
BS	32	29	2,49	54	56	2,43	15	15	0,64	
	29			55			16			
	26			59			15			
BS-ARGCr	28	28	1,42	58	59	1,30	14	13	2,19	
	29			61			10			
	27			60			13			
BS-K10	28	27	1,64	58	59	0,88	14	14	1,55	
	25			59			16			

TABELA A2 - ETAPA 1: Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos por CGAR-EM das pirólises catalíticas realizadas com a borra de petróleo.

	AF	ROMÁTIC	os	Р	ARAFÍNIC	os	CÍCLICOS			
TESTE PIROLÍTICO		LEVES			LEVES		LEVES			
	%	Média	σ	%	%Média	σ	%	Média	σ	
	40			50			10			
BS não pirolisada	39	40	0,81	49	50	0,47	12	10	1,24	
	41			50			9			
	27			65			8			
BS	27	28	1,48	66	64	2,06	7	8	0,59	
	29			62			9			
	24			66			9			
BS-ARGCr	25	24	0,33	66	66	0,30	9	9	0,03	
	26			64			9			
	26			65			9			
BS-K10	28	27	1,56	62	63	1,99	10	10	0,36	
	27			64			9			

Fonte: BS-não pirolisada: Milato, 2019; BS, BS-ARGCr e BS-K10: O autor, 2023.

Tabela A3 - ETAPA 2: Balanço de massas das pirólises realizadas com as poliolefinas

TESTE PIROLÍTICO		% SOLI	DO	Ċ	% LÍQUII	00	%GÁS			
	%	Média	σ	%	Média	σ	%	%GÁ Média 2 3	σ	
	89			10			1			
PEAD	86	88	2,	11	10	1,05	2	2	1,13	
	90			7			3			
	84			11			5			
PEBD	88	86	2,30	9	11	2,40	3	3	1,67	
	85			14			2			
	30			60			10			
PP	32	33	1,58	59	59	0,74	8	8	0,84	
	37			57			6			
Fanta: O cutar 2022										

Tabela A4 - ETAPA 2: Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos por CG-AR-EM das pirólises das poliolefinas.

		DMÁTIC	os	PAI	RAFINICO	S	CÍCLICOS			
TESTE PIROLÍTICO		LEVES			LEVES		LEVES			
	%	Média	σ	%	%Média	σ	%	Média	σ	
PEAD	5	5	-	93	93	-	2	2	-	
		_		0.4	0.4					
PEBD	5	5	-	94	94	-	1	1	-	
PP	5	5	-	95	95	-	0,35	0,4	-	

Tabela A5 - ETAPA 2: Balanço de massas das pirólises catalíticas e co-pirólises realizadas com a borra seca/poliolefinas e as argilas K10 e ARGCr.

TESTE PIROLÍTICO		% SOLI	DO	C	% LÍQUII	00	%GÁS			
	%	Média	σ	%	Média	σ	%	Média	σ	
	72			20			8			
K10-PEAD	76	74	2,20	18	19	1,18	6	7	1,15	
	73			20			7			
	71			22			7			
K10-PEBD	74	73	1,84	21	21	0,26	4	6	1,61	
	72			21			6			
	27			68			5			
K10-PP	23	23	4,07	70	70	1,62	7	7	2,46	
	19			71			10			
	37			58			5			
K10-MIST	34	35	1,74	59	57	2,46	7	8	3,05	
	35			54			11			
	30			51			19			
BSK10-PEAD10	30	30	1,02	54	54	2,11	16	16	2,98	
	32			56			13			
	29			55			16			
BSK10-PEBD10	30	31	2,91	57	56	1,35	13	13	2,35	
	34			55			11			
	26			58			16			
BSK10-PP10	26	26	0,78	58	59	2,32	16	15	1,54	
	25			62			13			
	30			56			14			
BSK10-MIST	33	32	1,37	57	56	0,81	10	12	2,10	
	32			56			12			
Fonte: O autor 2023		<u>I</u>			<u>I</u>		<u> </u>			

Tabela A6 - ETAPA 2: Balanço de massas das pirólises catalíticas e co-pirólises realizadas com a borra seca/poliolefinas e as argilas K10 e ARGCr (continuação).

TESTE PIROLÍTICO		% SOLI	DO	C	% LÍQUI	DO		%GÁS	3
16916 PIKULITICU	%	Média	σ	%	Média	σ	%	Média	σ
	91			10			-1		
ARGCr -PEAD	92	89	5,00	6	9	2,74	2	2	3,30
	83			11			6		
	81			16			3		
ARGCr-PEBD	85	83	2,28	13	15	1,72	2	2	0,76
	81			15			3		
	31			58			10		
ARGCr PP	34	32	1,97	60	59	0,88	7	9	2,22
	30			60			11		
	59			38			3		
ARGCr -MIST	52	54	4,21	42	43	5,30	6	3	3,08
	51			49			0		
	29			51			20		
BSARGCr-PEAD10	34	32	2,93	52	53	1,74	14	15	4,43
	35			55			11		
	30			57			13		
BSARGCr-PEBD10	30	30	0,20	57	57	0,47	13	13	0,64
	30			56			14		
	27			59			14		
BSARGCr-PP10	26	27	0,68	61	62	3,49	13	11	3,91
	27			66			7		
	34			55			11		
BSARGCr-MIST	35	35	1,08	54	54	0,63	10	11	0,45
	36			54			10		
Fonte: O autor 2023]							

Tabela A7 - ETAPA 2: Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos das pirólises catalíticas com as poliolefinas e co-pirólises realizadas com a borra seca/poliolefinas e as argilas K10 e ARGCr.

TESTE	% <i>F</i>	ROMÁT	TICO	% F	PARAFÍN	ICO	%CÍCLICO			
PIROLÍTICO	%	Média	σ	%	Média	σ	%	Média	σ	
K10-PEAD	8	8		91	91		1	1		
K10-PEBD	7	7		92	92		1	1		
K10-PP	6	6		93	93		0,4	0,4		
K10-MIS	8	8		92	92		1	1		
BSK10-PEAD10	24 24 28*	24	0,01	67 67 61*	67	0,06	9 9 11*	10	0,05	
BSK10-PEBD10	25 24 23*	24	0,63	67 68 68	67	0,22	9 9 11	8	0,42	
BSK10-PP10	22* 21 20	20	0,77	71* 72 73	72	0,80	7* 7 7	7	0,02	
BSK10-MIST	18 20 18*	19	1,11	75 74 76*	74	0,94	7 6 6*	7	0,17	

^{*}Dados descartados para o cálculo da média e erro

Tabela A8 - ETAPA 2: Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos das pirólises catalíticas com as poliolefinas e co-pirólises realizadas com a borra seca/poliolefinas e as argilas K10 e ARGCr (continuação).

TESTE PIROLÍTICO	% A	ROMÁT	ГІСО	% P	ARAFÍN	IICO	%	CÍCLICO	
	%	Média	σ	%	Média	σ	%	Média	σ
ARGCr -PEAD	7	7		90	90		3	3	
ARGCr-PEBD	6	6		94	94		1	1	
ARGCr PP	6	6		94	94		1	1	
ARGCr -MIST	6	6		94	94		1	1	
BSARGCr-PEAD10	25 25 26*	25	0,18	66 66 64*	66	0,26	9 9 9*	9	0,08
BSARGCr-PEBD10	23 25 24*	24	0,87	69 66 67*	67	1,51	8 9 9*	9	0,64
BSARGCr-PP10	19 19 20*	18	0,12	73 74 73*	74	0,35	7 7 7*	7	0,24
BSARGCr-MIST	18* 18	17	0,73	75* 76	76	0,91	7* 6 6	6	0,18

^{*}Dados descartados para o cálculo da média e erro

Fonte: O autor, 2023

Tabela A9 - ETAPA 3: Balanço de massas das pirólises catalíticas e co-pirólises realizadas com a borra seca/PEAD e a K10 e a ARGCr.

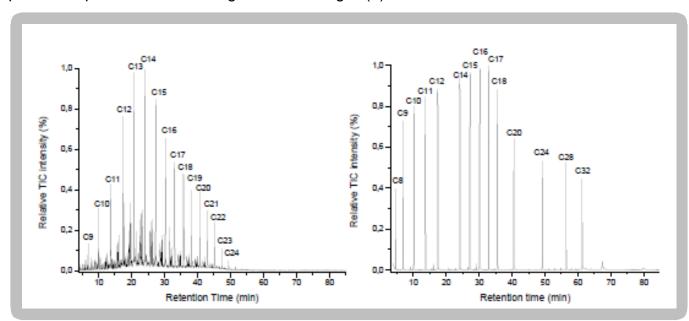
TESTE PIROLÍTICO	1	% SOLII	DO	C	% LÍQUI	DO	%GÁS			
	%	Média	σ	%	Média	σ	%	Média	σ	
	37			53			10			
BSK10 -PEAD20	36	37	0,49	51	52	1,67	13	12	1,66	
	37			51			12			
	43			47			10			
BSK10 -PEAD30	39	41	2,12	50	48	1,85	11	10	0,30	
	41			48			12			
	42			42			16			
BSK10 -PEAD40	42	42	0,25	37	39	2,83	21	18	2,85	
	42			40			18			
	48			35			18			
BSK10 -PEAD50	46	46	2,18	34	35	1,60	19	19	0,93	
	44			37			19			
	39			46			14			
BSARGCr-PEAD20	36	38	1,63	51	49	2,45	13	13	0,91	
	37			50			12			
	42			48			10			
BSARGCr-PEAD30	45	43	1,87	40	45	4,94	15	11	3,23	
	43			48			9			
	47			43			10			
BSARGCr-PEAD40	44	43	4,45	45	47	4,64	10	10	0,21	
	38			52			10			
	48			43			8			
BSARGCr-PEAD50	50	47	3,52	41	44	3,37	9	9	0,39	
	43			48			9			
Fonte: O autor. 2023.		<u> </u>		<u> </u>			<u> </u>			

Tabela A11 - ETAPA 3: Teores relativos dos tipos de hidrocarbonetos dascopirólises realizadas com a borra seca/PEAD e as argilas K10 e ARGCr.

TESTE PIROLÍTICO	% /	AROMÁ	TICO	% F	PARAFÍN	NICO		%CÍCLIO	CO
	%	Média	σ	%	Média	σ	%	Média	σ
BSK10-PEAD20	42	42		52	52		6	6	
BSK10-PEAD30	28	28		65	65		7	7	
BSK10-PEAD40	33	33		59	59		7	7	
BSK10-PEAD50	34	34		60	60		6	6	
BSARGCr-PEAD20	36	36		57	57		7	7	
BSARGCr-PEAD30	37	37		56	56		7	7	
BSARGCr-PEAD40	36	36		58	58		6	6	
BSARGCr-PEAD50	24	24		71	71		5	5	

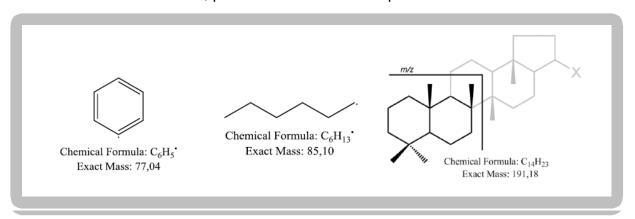
APÊNDICE B – Cromatogramas gasosos dos padrões de n-parafinas e do óleo diesel e íons monitorados na CGAR-EM.

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



Fonte: Adaptado de Milato, 2019.

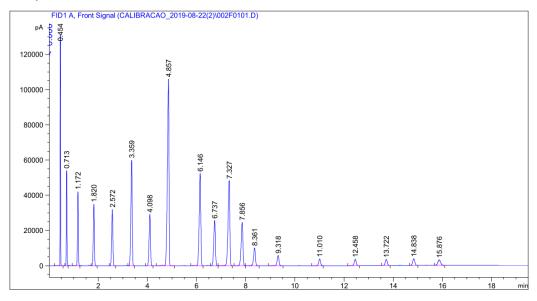
Figura B2 – Fragmentos *m/z* 77, 85 e 191 monitorados para determinar hidrocarbonetos aromáticos, parafínicos e cíclicos respectivamente.



Fonte: Adaptado de Milato, 2019.

APÊNDICE C - Cromatogramas gasosos do padrão de n-parafinas e do óleo de referência e dados das curvas de ponto de ebulição da destilação simuladanas pirólises e co-pirólises

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



Fonte: O autor, 2023.

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

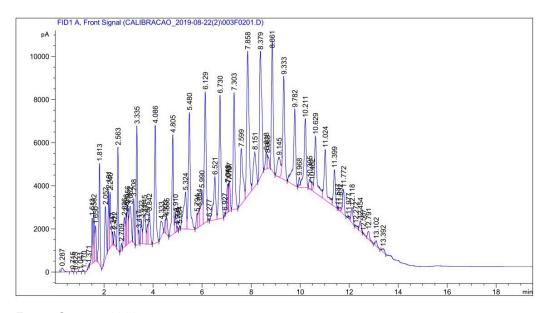


Tabela C1 - Pontos de ebulição e rendimento percentual dos líquidos pirolíticos obtidos do GC-SIM-DIS para as pirólises dos plásticos, da borra secae as pirólises catalíticas da borra seca com a K10 e a ARGCr.

Rendimento											
em massa	Diesel		PEAD			PEBD			PP		
(%)											
0,5	144	64	224	205	135	189	55	50	55	62	
5	197	261	263	261	245	269	209	185	201	184	
10	211	279	291	287	264	288	245	226	229	204	
15	223	296	307	308	281	303	263	230	231	229	
20	230	310	322	327	298	314	280	232	238	231	
25	239	324	336	345	311	325	296	248	269	233	
30	247	338	352	362	323	336	310	272	280	267	_
35	252	354	371	383	336	348	324	293	303	279	(၁)
40	260	370	385	400	349	357	339	305	309	302	ção
45	266	384	403	415	361	365	357	313	330	310	Temperatura de ebulição (°C)
50	275	396	415	430	373	374	372	336	345	332	de e
55	282	408	427	443	385	384	387	359	367	351	tura
60	290	423	442	458	398	394	403	380	391	370	era
65	298	434	453	472	410	404	415	406	415	396	emp
70	307	444	467	486	422	414	430	429	436	423	 -
75	315	458	481	498	433	425	442	452	458	448	
80	326	468	492	513	443	436	455	472	481	470	
85	339	482	508	529	457	449	468	492	500	490	
90	355	492	528	551	469	461	483	513	517	513	
95	377	510	561	578	486	479	501	536	544	536	
99,5	434	548	607	610	510	502	530	593	601	590	
	1	*	I.	I.	I.	I.	*	1	1	*	<u>I</u>

^{*}Amostra apresentada no gráfico Rendimento em massa (%) xTemperatura (°C)

Tabela C2 - Pontos de ebulição e rendimento percentual dos líquidos pirolíticos obtidos do GC-SIM-DIS para a pirólise da borra seca e as pirólises catalíticas da borra seca com a K10 e a ARGCr.

Rendimento											
em massa	Diesel		BS		В	S-ARG	Cr	E	0		
(%)											
0,5	144	51	52	52	50	53	50	53	50	53	
5	197	246	211	213	244	258	245	254	246	247	
10	211	283	261	255	282	291	283	289	286	282	
15	223	310	295	290	311	314	311	315	314	309	
20	230	333	322	317	333	334	333	337	337	331	
25	239	354	345	340	355	354	355	357	358	353	
30	247	374	365	361	376	373	375	378	379	373	_
35	252	391	385	382	392	389	392	394	396	390	\mathcal{S}
40	260	404	400	398	405	401	405	406	408	404	ção
45	266	415	412	410	415	412	415	417	419	415	Temperatura de ebulição (°C)
50	275	424	422	421	425	421	425	426	428	424	de (
55	282	433	431	430	433	429	433	434	437	433	tura
60	290	441	439	439	442	437	442	443	445	442	bera
65	298	450	448	448	450	445	450	451	454	450	emp
70	307	458	457	456	458	453	459	459	463	459	 -
75	315	467	466	466	467	462	468	469	472	468	
80	326	477	476	477	477	472	478	478	482	478	
85	339	488	487	488	488	482	489	489	493	489	
90	355	500	501	501	501	495	502	502	506	502	
95	377	516	517	519	517	511	519	519	524	520	
99,5	434	555	559	563	559	549	564	563	574	566	
	ı	•	*	•	•	•	*	•	•	*	

^{*}Amostra apresentada no gráfico Rendimento em massa (%) xTemperatura (°C) Fonte: O autor, 2023.

Tabela C3 - Pontos de ebulição e rendimento percentual dos líquidos pirolíticos obtidos do GC-SIM-DIS para as pirólises catalíticas dos plásticos com a argila K10.

Rendimento	Diesel														
em massa		K10-PEAD			K 1	K10-PEBD			K10-PP			K10-MIST			
(%)															
0,5	144	180	184	178	193	191	177	204	190	112	156	60	64		
5	197	213	213	209	225	219	206	229	220	209	199	198	199		
10	211	229	228	224	240	234	221	241	231	223	212	211	214		
15	223	244	242	237	253	245	233	251	241	232	224	224	226		
20	230	257	253	248	264	255	244	260	249	241	234	234	238		
25	239	269	264	261	276	264	254	268	257	251	245	245	249		
30	247	280	275	271	285	274	263	276	265	260	255	256	261	_	
35	252	293	284	281	296	283	273	283	273	269	266	268	273	(၁ွ)	
40	260	304	295	293	307	292	282	292	281	277	276	278	283	ção	
45	266	315	306	304	317	301	292	300	289	285	286	289	294	puli	
50	275	327	317	314	328	310	302	308	298	295	297	300	306	Temperatura de ebulição	
55	282	340	329	326	339	320	312	317	307	304	308	312	318	ura	
60	290	354	341	339	351	331	322	327	316	313	320	326	332	erat	
65	298	368	355	352	364	342	333	337	327	324	335	342	349	emp	
70	307	383	370	368	377	353	345	348	338	336	351	361	368	-	
75	315	398	386	384	390	367	357	360	351	350	369	383	390		
80	326	414	404	402	405	382	371	373	366	366	389	406	414		
85	339	432	423	422	420	399	388	389	383	385	411	431	438		
90	355	451	443	443	438	421	408	408	404	407	436	458	465		
95	377	474	467	470	461	450	435	434	434	438	468	489	497		
99,5	434	510	504	509	500	497	483	475	489	500	518	539	549		
-	•	•		*	*				*		*		•		

^{*}Amostra apresentada no gráfico Rendimento em massa (%) xTemperatura (°C)

Tabela C4 - Pontos de ebulição e rendimento percentual dos líquidos pirolíticos obtidos do GC-SIM-DIS para as co-pirólises catalíticas da borra seca e dos plásticos com a argila K10.

Rendimento	Diesel	BSK10- PEAD10			BSK10-				BSK10-			BSK10-			
em massa					PEBD10			PP10			MIST				
(%)		•	_,												
0,5	144	53	52	57	51	51	51	50	50	50	50	49	50		
5	197	259	260	262	258	257	254	235	244	251	252	248	256	=	
10	211	292	293	294	292	291	288	272	279	285	283	283	289		
15	223	315	317	318	315	315	312	300	305	309	306	307	310		
20	230	335	338	338	335	335	332	321	327	330	325	327	330		
25	239	355	358	356	355	355	352	342	347	350	343	346	350		
30	247	374	378	376	375	375	371	363	367	370	361	365	369		
35	252	390	394	391	391	391	388	383	386	388	380	384	387	(S)	
40	260	403	406	404	404	404	402	399	402	402	395	399	402	ção	
45	266	414	416	414	415	415	413	411	414	414	407	412	413	ebulição	
50	275	423	426	423	424	424	423	422	424	424	418	423	424	de e	
55	282	432	434	432	433	433	432	432	434	434	428	433	433	emperatura de	
60	290	440	443	440	441	442	441	442	443	443	437	443	442	erat	
65	298	448	451	449	450	450	449	451	452	452	446	452	451	emp	
70	307	457	460	457	458	459	458	460	462	462	455	462	461	F	
75	315	466	469	466	468	468	468	470	472	472	465	472	471		
80	326	476	479	476	478	478	478	481	482	483	475	483	482		
85	339	488	490	487	489	490	490	493	495	496	487	496	494		
90	355	501	503	500	502	503	503	507	509	510	500	510	508		
95	377	518	520	517	519	520	521	526	529	531	518	531	528		
99,5	434	562	566	559	563	568	568	577	586	590	567	589	584		
		1	l	*	<u> </u>	1	*	<u> </u>	*	<u> </u>	1	*	1	·	

^{*}Amostra representada no gráfico Rendimento em massa (%) xTemperatura (°C)

Tabela C5 - Pontos de ebulição e rendimento percentual dos líquidos pirolíticos obtidos do GC-SIM-DIS para as pirólises catalíticas dos plásticos com a ARGCr.

Rendimento	Diesel													
em massa		ARGCr-PEAD			ARC	Cr-P	EBD	ARGCr-PP			ARGCr-MIST			
(%)														
0,5	144	53	51	52	52	51	50	53	50	50	50	49	50	
5	197	247	247	247	256	255	251	265	250	247	249	251	256	
10	211	282	283	283	290	290	288	298	284	283	282	285	287	
15	223	309	309	310	314	315	314	319	309	308	307	309	309	
20	230	331	331	332	335	336	335	338	330	330	327	330	328	
25	239	352	353	354	354	355	356	357	351	351	346	350	348	
30	247	371	372	374	373	375	376	375	370	370	364	369	366	
35	252	388	389	390	389	392	393	391	388	389	383	387	384	() ₀
40	260	401	403	404	402	405	406	404	403	403	397	401	398	ű
45	266	412	414	415	413	416	416	415	414	415	409	413	411	
50	275	422	423	424	422	425	426	425	425	425	420	424	421	
55	282	430	432	433	431	434	435	434	434	435	429	433	431	5
60	290	439	441	442	440	443	444	442	443	444	438	443	440	1
65	298	447	449	450	448	451	452	451	452	453	447	452	449	2
70	307	455	458	459	457	460	461	460	462	463	456	462	458	F
75	315	465	467	468	466	470	471	470	472	473	466	472	469	
80	326	475	477	478	476	479	481	480	483	485	477	483	480	
85	339	486	488	489	487	491	493	491	495	498	489	496	493	
90	355	499	501	502	500	504	506	504	509	512	503	510	508	
95	377	516	518	520	516	521	524	521	529	533	521	531	529	
99,5	434	558	563	565	558	567	575	563	583	592	573	590	588	

^{*}Amostra representada no gráfico Rendimento em massa (%) xTemperatura (°C)

Tabela C6 - Pontos de ebulição e rendimento percentual dos líquidos pirolíticos obtidos do GC-SIM-DIS para as co-pirólises catalíticas da borra seca e dos plásticos com a ARGCr.

Rendimento em massa (%)	Diesel		SARGO PEAD1			SARGO PEBD1		В	SARGO PP10	Cr-	В			
0,5	144	53	51	52	52	51	50	53	50	50	50	49	50	
5	197	247	247	247	256	255	251	265	250	247	249	251	256	
10	211	282	283	283	290	290	288	298	284	283	282	285	287	
15	223	309	309	310	314	315	314	319	309	308	307	309	309	
20	230	331	331	332	335	336	335	338	330	330	327	330	328	
25	239	352	353	354	354	355	356	357	351	351	346	350	348	
30	247	371	372	374	373	375	376	375	370	370	364	369	366	i
35	252	388	389	390	389	392	393	391	388	389	383	387	384	(၁ွ)
40	260	401	403	404	402	405	406	404	403	403	397	401	398	ção
45	266	412	414	415	413	416	416	415	414	415	409	413	411	phuli
50	275	422	423	424	422	425	426	425	425	425	420	424	421	de e
55	282	430	432	433	431	434	435	434	434	435	429	433	431	tura
60	290	439	441	442	440	443	444	442	443	444	438	443	440	Temperatura de ebulição (°C)
65	298	447	449	450	448	451	452	451	452	453	447	452	449	emp
70	307	455	458	459	457	460	461	460	462	463	456	462	458	-
75	315	465	467	468	466	470	471	470	472	473	466	472	469	
80	326	475	477	478	476	479	481	480	483	485	477	483	480	
85	339	486	488	489	487	491	493	491	495	498	489	496	493	1
90	355	499	501	502	500	504	506	504	509	512	503	510	508	1
95	377	516	518	520	516	521	524	521	529	533	521	531	529	1
99,5	434	558	563	565	558	567	575	563	583	592	573	590	588	1

^{*}Amostra representada no gráfico Rendimento em massa (%) xTemperatura (°C)

Tabela C7 - Pontos de ebulição e rendimento percentual dos líquidos pirolíticos obtidos do GC-SIM-DIS para as co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD com a ARGCr.

Rendimento em massa (%)	Diesel		SARGO PEAD2			SARG(PEAD3			SARGO PEAD4			SARGO PEAD5		
0,5	144	57	61	59	62	60	61	65	64	75	66	65	66	
5	197	64	195	174	205	194	200	199	195	213	206	198	217	
10	211	66	234	224	245	233	237	234	234	249	243	234	252	
15	223	68	267	258	272	263	267	265	266	274	269	264	281	
20	230	72	295	286	300	287	292	289	291	300	297	288	302	
25	239	76	317	313	321	311	313	313	315	321	316	312	324	
30	247	225	338	335	342	331	333	333	335	341	337	331	342	_
35	252	269	359	357	361	353	353	353	355	360	356	352	361	(၁ွ)
40	260	304	380	379	381	373	372	371	373	379	376	369	379	Temperatura de ebulição
45	266	332	397	397	398	392	391	389	390	395	391	389	396	ppnli
50	275	358	411	412	411	407	405	403	403	409	406	403	409	de e
55	282	383	423	424	423	419	418	415	415	420	418	415	420	tura
60	290	403	434	435	433	430	429	426	426	430	428	426	431	beral
65	298	419	444	445	443	440	439	435	436	440	438	436	440	emp
70	307	432	454	456	453	450	449	445	445	449	447	446	450	-
75	315	445	464	466	463	460	459	454	455	458	456	456	459	
80	326	458	476	478	473	471	470	464	464	468	466	465	470]
85	339	472	488	490	485	482	482	475	475	479	477	477	481	
90	355	488	502	504	499	496	496	488	488	492	490	490	493	
95	377	508	521	523	517	515	515	503	503	507	505	506	509	1
99,5	434	555	571	577	566	563	566	534	533	537	537	539	542]
	•	•		*		•	*	*	•		•	*		•

^{*}Amostra representada no gráfico Rendimento em massa (%) xTemperatura (°C)

Tabela C8 - Pontos de ebulição e rendimento percentual dos líquidos pirolíticos obtidos do GC-SIM-DIS para as co-pirólises catalíticas da borra seca/PEAD com a K10.

Rendimento em massa (%)	Diesel		BSK10 PEAD2			BSK10 PEAD3			BSK10 PEAD4			BSK10 PEAD5		
0,5	144	55	54	54	56	55	55	58	60	217	223	214	202	
5	197	143	189	201	193	205	206	201	219	254	254	251	243	
10	211	232	231	244	235	245	251	240	252	284	282	276	270	
15	223	262	262	274	264	271	281	268	278	307	303	300	298	
20	230	287	288	301	287	298	305	293	301	327	323	319	318	
25	239	309	311	323	308	317	326	314	319	349	342	340	340	
30	247	329	333	345	328	339	348	334	339	369	362	360	361	
35	252	351	356	368	349	360	370	355	359	390	382	380	382	(၁ွ)
40	260	373	379	390	369	382	391	376	379	406	400	398	400	ção
45	266	393	398	407	389	401	407	394	397	419	413	412	414	puli
50	275	409	414	420	404	415	421	409	411	430	425	424	426	Temperatura de ebulição
55	282	422	427	432	418	428	432	421	423	440	436	434	437	ura
60	290	434	438	442	429	439	443	432	434	450	446	445	448	erat
65	298	445	449	452	439	449	453	442	445	461	456	455	458	emp
70	307	455	460	463	449	460	464	452	455	472	466	465	469	-
75	315	466	472	474	460	472	474	463	466	483	478	477	480	
80	326	479	484	486	472	484	486	474	478	496	491	489	493	
85	339	492	497	500	485	498	499	487	491	510	506	504	507	
90	355	508	513	515	501	514	515	502	506	534	527	524	529	
95	377	531	538	541	523	539	540	523	528	593	586	585	587	1
99,5	434	592	598	599	590	598	599	585	589	217	223	214	202	

^{*}Amostra representada no gráfico Rendimento em massa (%) xTemperatura (°C)

APÊNDICE D – Distribuição dos tamanhos de poros das argilas e catalisadores

Tabela D1 - Distribuição de poros, método BJH (Dessorção) para a argila comercial ARG-CO.

Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm²/g)	Cumulative Pore Volume (m²/g)	Incremental Pore Area (m²/g)	Cumulative Pore Area
1218.5	0.007303	0.007303	0.240	0.240
752.6	0.004657	0.011960	0.248	0.487
523.2	0.003485	0.015445	0.266	0.754
374.1	0.003476	0.018921	0.372	1.125
292.2	0.002374	0.021295	0.325	1.450
241.6	0.002429	0.023724	0.402	1.852
218.6	0.000750	0.024474	0.137	1.990
183.0	0.004580	0.029053	1.001	2.991
143.5	0.003997	0.033050	1.114	4.105
115.5	0.002920	0.035971	1.012	5.117
90.5	0.003150	0.039121	1.393	6.509
67.5	0.003040	0.042161	1.801	8.310
54.3	0.001537	0.043698	1.131	9.441
48.2	0.000752	0.044450	0.624	10.066
43.5	0.020214	0.064664	18.568	28.634
38.7	0.024102	0.088766	24.897	53.531
34.7	0.000945	0.089711	1.089	54.620
31.7	0.000230	0.089941	0.290	54.909
29.7	0.000171	0.090111	0.230	55.140
28.0	0.000265	0.090376	0.378	55.518
25.7	0.000491	0.090868	0.764	56.282
23.0	0.000855	0.091723	1.484	57.766
20.4	0.001402	0.093125	2.747	60.513

Tabela D2 - Distribuição de poros, método BJH (Dessorção) para a argila pilarizada ARGFe.

Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm ² /g)	Cumulative Pore Volume (m ² /g)	Incremental Pore Area (m²/g)	Cumulative Pore Area
1404.3	0.007635	0.007635	0.217	0.217
850.0	0.005382	0.013017	0.253	0.471
572.6	0.004660	0.017677	0.326	0.796
471.8	0.001393	0.019070	0.118	0.914
383.0	0.003531	0.022600	0.369	1.283
301.0	0.003448	0.026048	0.458	1.741
240.4	0.004171	0.030219	0.694	2.435
184.5	0.005754	0.035973	1.247	3.683
143.6	0.004119	0.040092	1.148	4.830
115.5	0.003047	0.043139	1.055	5.885
90.4	0.003373	0.046511	1.492	7.377
67.4	0.003761	0.050272	2.231	9.608
55.8	0.001791	0.052064	1.284	10.892
48.9	0.001858	0.053922	1.521	12.413
43.3	0.045852	0.099774	42.398	54.811
38.4	0.029647	0.129421	30.876	85.688
20.4	0.000590	0.130010	1.154	86.842

Tabela D3 - Distribuição de poros, método BJH (Dessorção) para a argila pilarizada ARGCr.

Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm²/g)	Cumulative Pore Volume (m ² /g)	Incremental Pore Area (m²/g)	Cumulative Pore Area
1806.4	0.009317	0.009317	0.206	0.206
1181.5	0.007825	0.017142	0.265	0.471
811.5	0.007404	0.024546	0.365	0.836
598.7	0.005248	0.029794	0.351	1.187
483.8	0.003277	0.033071	0.271	1.458
382.1	0.004499	0.037570	0.471	1.929
303.2	0.003595	0.041165	0.474	2.403
242.5	0.003905	0.045070	0.644	3.047
187.0	0.005313	0.050383	1.136	4.184
144.7	0.004600	0.054982	1.271	5.455
115.9	0.003297	0.058279	1.138	6.593
90.6	0.003423	0.061702	1.511	8.104
67.7	0.003433	0.065135	2.029	10.133
56.1	0.001498	0.066632	1.069	11.201
49.1	0.001441	0.068073	1.174	12.375
43.7	0.006152	0.074225	5.629	18.004
38.7	0.023880	0.098106	24.653	42.657
34.5	0.001538	0.099644	1.782	44.439
31.6	0.000574	0.100218	0.727	45.165
29.7	0.000377	0.100595	0.508	45.673
28.0	0.000419	0.101014	0.598	46.271
25.7	0.000694	0.101708	1.080	47.350
23.1	0.000928	0.102636	1.609	48.960
20.4	0.001264	0.103900	2.475	51.434

Tabela D4 - Distribuição de poros, método BJH (Adsorção) para a argila K10.

Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm ² /g)	Cumulative Pore Volume (m²/g)	Incremental Pore Area (m²/g)	Cumulative Pore Area
2078.6	0.014093	0.014093	0.271	0.271
1562.9	0.008021	0.022114	0.205	0.476
1317.4	0.004579	0.026693	0.139	0.616
1102.5	0.006873	0.033566	0.249	0.865
929.9	0.005075	0.038641	0.218	1.083
761.1	0.007629	0.046270	0.401	1.484
605.2	0.007771	0.054041	0.514	1.998
476.0	0.008552	0.062593	0.719	2.716
373.7	0.008621	0.071213	0.923	3.639
297.3	0.008553	0.079767	1.151	4.790
234.6	0.009991	0.089757	1.704	6.494
182.0	0.011887	0.101645	2.613	9.107
142.6	0.012771	0.114415	3.581	12.688
113.6	0.015054	0.129469	5.302	17.990
82.8	0.032469	0.161938	15.679	33.669
64.1	0.026173	0.188111	16.338	50.007
53.5	0.019662	0.207773	14.695	64.702
46.4	0.016282	0.224055	14.025	78.728
40.9	0.014760	0.238815	14.419	93.147
36.9	0.011057	0.249872	11.989	105.136
34.9	0.002966	0.252838	3.398	108.533
32.4	0.013242	0.266080	16.362	124.896
29.0	0.011440	0.277520	15.768	140.664
27.0	0.004524	0.282044	6.692	147.356
25.6	0.006086	0.288129	9.523	156.879
23.9	0.006073	0.294203	10.184	167.063
21.4	0.009494	0.303697	17.760	184.823
19.4	0.004335	0.308032	8.937	193.760
18.3	0.002689	0.310721	5.891	199.650
17.3	0.002646	0.313367	6.110	205.760

APÊNDICE E – Cálculos das quantidades dos produtos de pirólise teóricos e experimentais

Tabela E1 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise teóricos das pirólises catalíticas da borra seca e das poliolefinas com a ARGCrna ETAPA 2.

Identificação	Massa total (g)	% Líq	%Gás	% (Liq + Gás)	Massa (g)	% Massa (g)
BS-ARGCr	1	59	13	72	1 x 72% =0,72	-
ARGCr -PEAD	1	7	4	11	1 x11%=0,11	0,11x10% = 0,011
ARGCr-PEBD	1	15	2	17	1 x 17% = 0,17	0,17 x 10% =0,017
ARGCr PP	1	59	9	68	1 x 68% = 0,68	0,68 x 10% =0,068
ARGCr -MIST	1	43	3	46	1 x 46% = 0,46	0,46 x 30% =0,138

Fonte: O autor, 2023.

Tabela E2 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise teóricos das copirólises catalíticas da borra seca e das poliolefinas com a ARGCr na ETAPA 2.

	Massa BS-ARGCr (g)	Massa ARGCr-PLÁSTICO (g)	Massa BS-ARGCr- PLÁSTICO (g)
BSARGCr-PEAD10	0,72	0,011	0,72 +0,011 = 0,731g
BSARGCr-PEBD10	0,72	0,017	0,72 + 0,017 = 0,737
BSARGCr-PP10	0,72	0,068	0,72 + 0,068 = 0,768
BSARGCr-MIST	0,72	0,0138	0,72 + 0,0138 = 0,858

Fonte: O autor, 2023.

Tabela E3 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise (teóricos e experimentais das co-pirólises catalíticas da borra seca e das poliolefinas com a ARGCr na ETAPA 2.

Identificação	Massa total (g)	% Líq	%Gás	% (Liq + Gás)	Massa (g)
BSARGCr-PEAD10	1,1	53	15	68	1,1x68% = 0,748
BSARGCr-PEBD10	1,1	57	13	70	1,1 x 70% = 0,770
BSARGCr-PP10	1,1	62	11	73	1,1 x 73% = 0,803
BSARGCr-MIST	1,3	54	11	65	1,1 x 65% = 0,845

Tabela E4 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise teóricos das pirólises catalíticas da borra seca e das poliolefinas com a K10 na ETAPA 2.

Identificação	Massa total (g)	% Líq	%Gás	% (Liq + Gás)	Massa (g)	% Massa (g)
BS-K10	1	59	13	72	1 x 72% =0,72	-
K10-PEAD	1	19	7	26	1 x 26%=0,26	0,26 x10% = 0,011
K10-PEBD	1	21	6	27	1 x 27% = 0,27	0,27 x 10% =0,027
K10-PP	1	70	7	77	1 x 77% = 0,77	0,77 x 10%=0,077
K10-MIST	1	57	8	65	1 x 65% = 0,65	0,65 x 30% =0,195

Tabela E5 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise teóricos das copirólises catalíticas da borra seca e das poliolefinas com a K10 na ETAPA 2.

	Massa BS-K10 (g)	Massa K10-PLÁSTICO (g)	Massa BS-K10- PLÁSTICO (g)
BSK10-PEAD10	0,73	0,026	0,73 + 0,026 = 0,756
BSK10-PEBD10	0,73	0,027	0,73 + 0,027 = 0,757
BSK10-PP10	0,73	0,077	0,73 + 0,077 = 0,807
BSK10-MIST	0,73	0,195	0,73 + 0,195 = 0,925

Fonte: O autor, 2023.

Tabela E6 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise experimentais das co-pirólises catalíticas da borra seca e das poliolefinas com a K10 na ETAPA 2.

Identificação	Massa total (g)	% Líq	%Gás	% (Liq + Gás)	Massa (g)
BSK10-PEAD10	1,1	54	16	70	1,1x68% = 0,748
BS-K10-PEBD10	1,1	56	13	69	1,1 x 69% = 0,759
BS-K10-PP10	1,1	59	15	74	1,1 x 74% = 0,814
BS-K10-MIST	1,3	56	12	68	1,3 x 68% = 0,844

Tabela E7 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise teóricos das pirólises catalíticas da borra seca e PEAD com a ARGCr na ETAPA 3.

Identificação	Massa total (g)	% Líq	%Gás	% (Liq + Gás)	Massa (g)	% Massa (g)
BS-ARGCr	1	59	13	72	1 x 72% =0,72	-
ARGCr-PEAD	1	7	4	11	1 x11%=0,11	0,11x 20% = 0,022

Tabela E8 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise teóricos das copirólises catalíticas da borra seca e PEAD com a ARGCr na ETAPA 3.

	Massa BS-ARGCr (g)	Massa ARGCr-PLÁSTICO (g)	Massa BS-ARGCr- PLÁSTICO (g)
BSARGCr-PEAD20	0,72	20% = 0,022	0,72 +0,022 = 0,742
BSARGCr-PEAD30	0,72	30% = 0,033	0,72 +0,033 = 0,753
BSARGCr-PEAD40	0,72	40% = 0,044	0,72 + 0,044 = 0,764
BSARGCr-PEAD50	0,72	50% = 0,055	0,72 + 0,055 = 0,775

Fonte: O autor, 2023.

Tabela E9 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise experimentais das co-pirólises catalíticas da borra seca e PEAD com a ARGCr na ETAPA 3.

Identificação	Massa total (g)	% Líq	%Gás	% (Liq + Gás)	Massa (g)
BSARGCr-PEAD20	1,2	49	13	62	1,2x62% = 0,744
BSARGCr-PEAD30	1,3	45	12	57	1,3 x 57% = 0,741
BSARGCr-PEAD40	1,4	47	10	57	1,4 x 57% = 0,798
BSARGCr-PEAD50	1,5	44	9	53	1,5 x 1,5 = 0,795

Tabela E10 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise teóricos das pirólises catalíticas da borra seca e PEAD com a K10 na ETAPA 3.

Identificação	Massa total (g)	% Líq	%Gás	% (Liq + Gás)	Massa (g)	% Massa (g)
BS-K10	1	59	14	73	1 x 73% =0,73	-
K10-PEAD	1	19	7	26	1 x 26% = 0,26	0,26 x20% = 0,052

Tabela E11 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise teóricos das copirólises catalíticas da borra seca e PEAD com a K10 na ETAPA 3.

	Massa BS-ARGCr (g)	Massa K10-PLÁSTICO (g)	Massa K10- PLÁSTICO (g)
BSK10-PEAD20	0,73	20% = 0,052	0,73 +0,026 = 0,756
BSK10- PEAD30	0,73	30% = 0,078	0,73 + 078 = 0,808
BSK10- PEAD40	0,73	40% = 0,104	0,73 + 0,104 = 0,834
BSK10- PEAD50	0,73	50% = 0,130	0,73 + 0,130 = 0,860

Fonte: O autor, 2023.

Tabela E12 – Quantidades em gramas (g) de produtos de pirólise experimentais das co-pirólises catalíticas da borra seca e PEAD com a K10 na ETAPA 3.

Identificação	Massa total (g)	% Líq	%Gás	% (Liq + Gás)	Massa (g)
BSK10-PEAD20	1,2	51	12	63	1,2x63% = 0,756
BSK10- PEAD30	1,3	48	11	59	1,3 x 59% =0,767
BSK10- PEAD40	1,4	40	18	58	1,4 x 58% = 0,696
BSK10- PEAD50	1,5	35	19	54	1,5 x 54% = 0,810

APÊNDICE F – Teores absolutos de hidrocarbonetos leves e parafínicos nas pirólises e co-pirólises

Tabela F1 - Teores absolutos de hidrocarbonetos leves (<C₂₄) e parafínicos no líquido pirolítico nas das pirólises catalíticas com a K10 e a ARGCr nas Etapas 1 e 2.

quido pirolítico nas das pirólises catalíticas com a K10 e a ARGCr nas Etapas 1 e 2.						
Identificação	%Liquid o	%HCs leves(<c<sub>24)</c<sub>	%HCs parafínicos	% HCs leves e parafínicos		
PEAD	10	45	93	10%x45%x93%x100=4,2		
PEBD	11	55	94	11%x55%x94%x100=5,7		
PP	59	65	95	59%x65%x95%x100=36,4		
BS	56	40	64	56%x40%x64%x100=14,3		
BS-ARGCr	59	38	66	59%x38%x66%x100=14,8		
BS-K10	59	38	63	59%x38%x63%x100=14,1		
ARGCr-PEAD	7	65	90	7%x65%x90%x100=4,1		
ARGCr-PEBD	15	52	94	15%x52%x94%x100=7,3		
ARGCr PP	59	66	94	59%x66%x94%x100=36,6		
ARGCr-MIST	43	63	94	43%x63%x94%x100=25,4		
BSARGCrPEAD10	53	40	66	53%x40%x66%x100=13,9		
BSARGCrPEBD10	57	40	67	57%x40%x67%x100=15,2		
BSARGCr-PP10	62	40	74	62%x40%x74%x100=18,4		
BSARGCr-MIST	54	40	76	54%x40%x76%x100=16,4		
K10-PEAD	19	80	91	19%x80%x91%x100=13,8		
K10-PEBD	21	75	91	21%x75%x91%x100=14,3		
K10-PP	70	88	93	70%x88%x93%x100=57,2		
K10-MIST	57	83	92	57%x83%x92%x100=43,5		
BSK10-PEAD10	54	40	67	54%x40%x67%x100=14,5		
BSK10-PEBD10	56	40	67	56%x40%x67%x100=15,0		
BSK10-PP10	59	40	72	59%x40%x72%x100=17,0		
BSK10-MIST	56	40	74	56%x40%x74%x100=16,5		

Tabela F2 - Teores absolutos de hidrocarbonetos leves (<C $_{24}$) e parafínicos no líquido pirolítico nasco-pirólises catalíticas com a K10 e a ARGCr na Etapa 3.

Identificação	%Liquido	%HCs leves <c<sub>24</c<sub>	%HCs parafínicos	%HCs leves e parafínicos
BSARGCrPEAD20	49	45	57	49%x45%x57%x100=12,5
BSARGCrPEAD30	45	45	56	45%x45%x56%x100=11,3
BSARGCrPEAD40	47	45	58	47%x45%x58%x100=12,2
BSARGCrPEAD50	44	50	71	44%x50%x71%x100=15,6
BSK10-PEAD20	51	45	52	51%x45%x52%x100=11,9
BSK10-PEAD30	48	50	65	48%x50%x65%x100=15,6
BSK10-PEAD40	40	45	59	40%x45%x59%x100=10,6
BSK10-PEAD50	35	45	60	35%x45%x60%x100=9,45