

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Eluize Vayne Maziero

**FRACIONAMENTO DA FRAÇÃO SÓLIDA OBTIDA NA PIRÓLISE DE
RESÍDUOS PLÁSTICOS UTILIZANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR
DE FILME DESCENDENTE**

Santa Maria, RS, Brasil
2017

Eluize Vayne Maziero

**FRACIONAMENTO DA FRAÇÃO SÓLIDA OBTIDA NA PIRÓLISE DE RESÍDUOS
PLÁSTICOS UTILIZANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME
DESCENDENTE**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol
Coorientadora: Profa. Dra. Laura Plazas Tovar

Santa Maria, RS
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Maziero, Eluize
FRACIONAMENTO DA FRAÇÃO SÓLIDA OBTIDA NA PIRÓLISE DE
RESÍDUOS PLÁSTICOS UTILIZANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR DE
FILME DESCENDENTE / Eluize Maziero.- 2017.
79 p.; 30 cm

Orientador: Daniel Bertuol
Coorientadora: Laura Tovar
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2017

1. Destilação molecular 2. Pirólise 3. Plásticos 4.
Reciclagem I. Bertuol, Daniel II. Tovar, Laura III.
Título.

Eluize Vayne Maziero

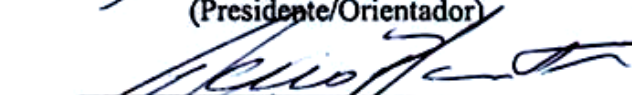
**FRACIONAMENTO DA FRAÇÃO SÓLIDA OBTIDA NA PIRÓLISE DE RESÍDUOS
PLÁSTICOS UTILIZANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME
DESCENDENTE**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

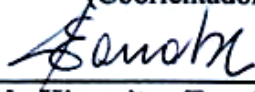
Aprovado em 29 de agosto de 2017:



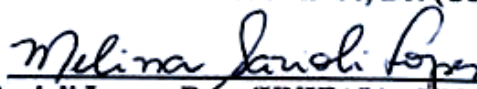
Daniel Assumpção Bertuol, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Laura Plazis Toyar, Dra. (UFSM)
(Coorientadora)



Eduardo Hiromitsu Tanabe, Dr. (UFSM)



Melina Savioli Lopes, Dra. (UNIFAL) - Videoconferência

Santa Maria, RS
2017

RESUMO

FRACIONAMENTO DA FRAÇÃO SÓLIDA OBTIDA NA PIRÓLISE DE RESÍDUOS PLÁSTICOS UTILIZANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

AUTOR: Eluize Vayne Maziero

ORIENTADOR: Daniel Assumpção Bertuol

COORIENTADORA: Laura Plazas Tovar

A grande geração de resíduos de plástico implica a necessidade de métodos de reciclagem para a redução e recuperação desses materiais. A tecnologia de destilação molecular é um processo viável para a separação de produtos de alto valor agregado. Um dos métodos de reciclagem de polímeros que está sendo cada vez mais utilizado é a pirólise que trata esses resíduos e tem como produto frações líquidas, gasosas e sólidas. As ceras obtidas pela pirólise de polietileno de alta densidade (PEAD) possuem várias aplicações e podem ser fracionadas por destilação molecular. Assim, o uso da destilação molecular para o fracionamento de cera foi estudado. Para isso, se utilizou a destilação molecular de filme descendente em escala planta piloto para o processamento de uma cera de polietileno (PE-Wax). A metodologia de superfície de resposta e a função de desejabilidade foram utilizadas para construir modelos preditivos para a porcentagem de destilado (DP), recuperação de pseudocomponente 1 no destilado ($Ps1 (D)$) e relação destilada/alimentação (D/F) dos efeitos combinados das variáveis independentes da destilação molecular, incluindo temperatura de evaporação (EVT), vazão de alimentação (FF) e temperatura do condensador (CT). O modelo teórico e a otimização multi-resposta fornecem critérios de decisão sobre as condições operacionais durante a destilação molecular da PE-Wax. Em condições ótimas, os maiores valores de DP , $Ps1 (D)$ e D/F (21,96%; 88,38% e 0,1505, respectivamente) foram obtidos a uma EVT de 184 °C, uma FF de 1,91 L/h, uma CT de 44,02 °C e a 0,1 Pa. Para a obtenção de cera pelo método de pirólise foi realizado o estudo das melhores condições do processo de pirólise, foram avaliadas temperaturas de 425 a 450°C. A cera obtida na pirólise foi avaliada por caracterização físico-química para indicar possíveis usos comerciais. Os resultados obtidos indicam que esta cera pode ser fracionada por destilação molecular.

Palavras chave: Destilação molecular. Pirólise. Plásticos. Reciclagem.

ABSTRACT

FRACTIONATION OF SOLID FRACTION OBTAINED IN PYROLYSIS OF PLASTIC RESIDUES USING FALLING FILM MOLECULAR DISTILLATION

AUTHOR: Eluize Vayne Maziero

ADVISOR: Daniel Assumpção Bertuol

CO- ADVISOR: Laura Plazas Tovar

The large generation of plastic waste entails the need for recycling methods for the reduction and recovery of these materials. Molecular distillation technology is a viable process to separation high value-added products. One of the methods of recycling of polymer waste that is being increasingly used is the pyrolysis that treats these residues and has as products liquid, gaseous and solid fractions. The waxes obtained by the pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) have several applications and can be fractionated by molecular distillation. Thus the use of molecular distillation for wax fractionation was studied. For this, the Falling Film molecular distillation at pilot plant scale it was used for the processing of a polyethylene wax (PE-Wax). Response surface methodology and desirability function were used to build predictive models for distilled percentage (DP), pseudocomponent 1 recovery in distillate (Ps1(D)) and distilled/feed ratio (D/F) of the combined effects of molecular distillation's independent variables including evaporating temperature (EVT), feed flow rate (FF) and condenser temperature (CT). The results show that response surface curves of DP, Ps1(D) and D/F displayed a similar relationship with respect EVT and maximum values of responses. The theoretical model and the multi-response optimization give decision criteria about the operative conditions during molecular distillation of PE-Wax. Under optimum conditions, the highest DP, Ps1(D) and D/F (21.96 %, 88.38 % and 0.1505, respectively) were obtained at an EVT of 184 °C, a FF of 1.91 L/h, a CT of 44.02 °C at 0.1 Pa. To obtain wax by the pyrolysis method was performed the study of the best conditions of the pyrolysis process to obtain waxes, temperatures of 425 to 450 °C were evaluated. The wax obtained in pyrolysis was evaluated by physical-chemical characterization to indicate possible commercial uses. The results obtained indicate that this wax can be fractionated by molecular distillation.

Keywords: Molecular distillation. Pyrolysis. Plastics. Recycling.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	OBJETIVOS	9
1.1.1	Objetivo geral	9
1.1.2	Objetivos específicos	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1	RESÍDUOS PLÁSTICOS E RECICLAGEM	10
2.1.1	Pirólise	11
2.2	DEFINIÇÕES E PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS CERAS	12
2.3	MÉTODOS DE OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DE CERAS.....	15
2.4	DESTILAÇÃO MOLECULAR	17
2.4.1	Princípios operacionais da destilação molecular e parâmetros que governam o processo.....	23
3	DESENVOLVIMENTO	31
3.1	Familiarização do equipamento e do processo	31
3.1.1	Teste inicial.....	31
3.1.2	Parâmetros da Destilação Molecular	33
3.2	ARTIGO 1	34
3.3	ARTIGO 2	57
4	DISCUSSÃO.....	69
5	CONCLUSÃO GERAL	69
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
7	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

Um dos objetivos atuais da Engenharia Química é propor tecnologias que permitem a reutilização e reciclagem de resíduos para a produção de insumos de alto valor agregado e energia. O objetivo dessas estratégias é minimizar o consumo de recursos naturais na obtenção de produtos e energia, conseqüentemente, reduzir o impacto ambiental da atividade industrial (ARABIOURRUTIA, et al., 2012). A grande geração atual de resíduos plásticos se deve a ampla demanda desses materiais para diversos usos, estes resíduos plásticos gerados podem ser de origem industrial ou do pós-consumo (KUNWAR, et al., 2016). No Brasil no ano de 2012, esses resíduos atingiram a quantidade de 3,26 milhões de toneladas (PLASTICS EUROPE, 2014; PLASTIVIDA, 2012).

Existem quatro tipos de reciclagem para estes materiais, uma delas é a reciclagem terciária ou reciclagem química, este é um processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos. Essa forma de reciclagem ocorre através de processos de despolimerização por solvólise, ou por métodos térmicos ou ainda métodos térmico-catalíticos (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). Resíduos poliméricos podem ser processados por meio do método térmico de pirólise a fim de se obter como produto sólido um composto caracterizado como uma cera. Na elaboração dessa cera que será utilizada para fabricação de bens de consumo, a etapa de fracionamento e purificação é de extrema importância, pois é nessa etapa que o produto irá adquirir as características necessárias para sua utilização (BATISTELLA e MACIEL, 1994).

Dentre os métodos de fracionamento existentes, o processo predominante é a recristalização da cera ou cristalização fracionada que pode ser usado para fracionar vários tipos de ceras. Contudo, a grave poluição resultante e a baixa segurança devido à utilização de uma série de líquidos orgânicos empregados nestes métodos torna-se o maior obstáculo para a sua aplicação em indústrias de alimentos e farmacêuticas. A partir dessa necessidade surge então a destilação molecular (DM) como opção para realizar a purificação e o fracionamento de materiais com relativo alto peso molecular. Esta técnica utiliza alto vácuo e temperaturas reduzidas quando comparada a destilação convencional. Por outro lado, a DM apresenta vantagens em relação a outras técnicas de separação ou concentração de compostos, uma vez que não há a necessidade de introdução de solventes no processo, sendo este um fator com impacto positivo para um ponto de vista ambiental e comercial (FANG CHEN, 2005).

Assim, foi realizado um estudo sobre o processo de destilação molecular pretendendo realizar o fracionamento de uma cera obtida como produto sólido da pirólise de resíduos plásticos. Estes processos visam a obtenção de produtos com características específicas que agreguem valor a resíduos que seriam descartados.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve por objetivo o uso da destilação molecular para o fracionamento da cera obtida como produto sólido na pirólise de resíduos plásticos, possibilitando a obtenção de produtos de alto valor agregado. Assim, essas técnicas visam valorizar e transformar resíduos por meio de métodos considerados ambientalmente amigáveis.

1.1.2 Objetivos específicos

- Determinar os parâmetros que governam o processo de destilação molecular;
- Avaliar e otimizar as variáveis experimentais do processo;
- Realizar a pirólise de resíduos plásticos pós-uso para obtenção de cera;
- Realizar o fracionamento da cera por meio da destilação molecular com o destilador de filme descendente;
- Realizar análises de caracterização da cera a ser processada para avaliar as propriedades físicas adequadas desejáveis para obtenção de produtos comercializáveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS PLÁSTICOS E RECICLAGEM

Atualmente, a grande geração de resíduos plásticos é uma problemática de importância mundial. Isto se deve a ampla demanda de materiais plásticos para uso doméstico, na agricultura, na construção civil, no setor automotivo, em embalagens, brinquedos e eletrônicos. Estes resíduos plásticos gerados podem ser de origem industrial ou do pós-consumo (KUNWAR, et al., 2016). A classe de polímeros mais utilizados na indústria são as poliolefinas, estes materiais são altamente versáteis bem como são os plásticos mais utilizados habitualmente (GONZÁLEZ-PÉREZ, 2015). Assim como na Europa e nos Estados Unidos, os plásticos mais consumidos no Brasil são os polietilenos, seguidos do polipropileno e do policloreto de vinila.

A produção mundial de plásticos passou de 1,5 milhão de toneladas em 1950, quando se iniciou o desenvolvimento comercial da indústria, para 288 milhões de toneladas em 2012, representando um crescimento aproximado de 9% ao ano. A nível nacional a produção aumentou cerca de 33% entre 2000 e 2009, acompanhada de um aumento no consumo bastante similar (35%) (BRASKEM, 2013). No ano de 2012, os resíduos plásticos pós-consumo gerados nos Estados Unidos e na Europa foram de 32,5 e 25,2 milhões de toneladas, respectivamente. No Brasil, no mesmo ano esses resíduos atingiram a quantidade de 3,26 milhões de toneladas (PLASTICS EUROPE, 2014; PLASTIVIDA, 2012). Como agravante, os resíduos plásticos representam 13,5% do volume total de resíduos sólidos urbanos (RSU) descartados em lixões ou aterros (ABIPLAST, 2014). Dentre as motivações para a reciclagem de polímeros descartados no RSU, pode-se citar a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, a redução de custos para disposição final e tratamento dos resíduos, o aumento da vida útil de aterros sanitários, bem como a geração de emprego e renda (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

Os métodos de reciclagem de polímeros de acordo com KPERE-DAIBO (2009) e SPINACÉ E DE PAOLI (2005) podem ser classificados em quatro tipos de reciclagem: primária, secundária, terciária e quaternária. A reciclagem primária (mecânica) consiste no reprocessamento de resíduos poliméricos industriais transformados em produtos equivalentes aos originais, produzidos com polímeros virgens. A reciclagem secundária (mecânica) converte os resíduos plásticos pós-consumo em produtos de menor qualidade comparados aos

produtos obtidos com o polímero virgem. A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se o polímero pós-industrial e na secundária o pós-consumo.

Já a reciclagem terciária (química) é um processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos. Essa reciclagem ocorre através de processos de despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise), ou por métodos térmicos (pirólise, gaseificação, hidrogenação) ou ainda métodos térmico-catalíticos (pirólise utilizando catalisadores seletivos). Por fim, a reciclagem quaternária (energética) recupera o conteúdo energético presente no resíduo através da incineração controlada. Este resíduo gerado na incineração é destinado a aterros e o processo requer elevado investimento para o controle das emissões gasosas (SPINACÉ E DE PAOLI, 2005).

2.1.1 Pirólise

A reciclagem química através da pirólise é um método promissor para reciclagem e redução de resíduos plásticos, produzindo frações gasosas, líquidas e sólidas (SYAMSIRO, et al., 2014). Este processo permite reciclar a energia armazenada nos resíduos plásticos. Trata-se da decomposição termoquímica de materiais a temperaturas elevadas e na ausência de oxigênio. Ocorrem em temperaturas na faixa de 150 até 1600 °C, por meio de conversão catalítica ou não, dependendo do tipo de resíduo a ser tratado e do equipamento utilizado (DE OLIVEIRA, et al., 2009). A pirólise de plásticos pode ocorrer em temperaturas baixas (inferiores a 400 °C), em temperaturas médias (entre 400 °C e 600 °C) e em temperaturas altas (superiores a 600 °C) (BUEKENS, 2006). Processos conduzidos a temperaturas entre 500 e 800 °C resultam na maior formação de resíduo sólido e em uma fração volátil que pode ser separada em óleo condensável e um gás não condensável de elevado poder calorífico (KUMAR e SINGH, 2011).

Existem três formas de pirólise conforme as condições utilizadas no processo sendo classificadas em pirólise convencional ou pirólise lenta, pirólise rápida, e pirólise instantânea. Suas diferenças estão na temperatura de reação, na taxa de aquecimento e no tempo de residência (JAHIRUL et al., 2012). A pirólise lenta é realizada em temperaturas inferiores a 600 °C com taxas de aquecimento entre 20 e 100 °C/min. Esta pode ser conduzida em reatores estáticos ou rotativos (JUNG e FONTANA, 2006). Na pirólise rápida, as taxas de aquecimento são mais altas ficando entre 100 e 1000 °C/min, e a temperatura de reação é

inferior a 650 °C (WILLIAMS, 2006). Já para a pirólise instantânea a taxa de aquecimento é superior a 1000 °C/min, o tempo de residência é muito curto, em torno de segundos, e a temperatura pode variar de 450 a 1000 °C (JAHIRUL et al., 2012; PARADELA, 2012).

Na pirólise de plásticos tem-se como um dos produtos obtidos no processo uma cera (fração sólida). Esta é obtida, principalmente, na pirólise térmica de poliolefinas em temperaturas moderadas entre 400 e 600 °C (ARABIOURRUTIA, 2012). O processo de pirólise pode lidar com resíduos plásticos, que não podem ser eficientemente reciclados por outros processos de reciclagem, além de não gerar poluentes, pois é conduzido em um sistema fechado. Assim esta é uma tecnologia que usa métodos ambientalmente amigáveis para extrair valor a partir de resíduos que seriam enviados para um aterro sanitário (MOTAWIE, et al., 2015).

2.2 DEFINIÇÕES E PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS CERAS

No sentido genérico, o termo cera é usado para descrever as características físicas de certas classes ou misturas de substâncias orgânicas. Tais materiais são sólidos ou semi-sólidos inertes com pontos de fusão na gama de 35-100 °C. São insolúveis em água, mas solúveis em solventes apolares, tais como o clorofórmio, o benzeno, e o éter dietílico (HOLLOWAY e JEFFREE, 2003). São materiais quimicamente heterogêneos constituídos por diferentes tipos de moléculas, podem ser compostos de n-alcenos, como no caso de ceras de parafina, ou podem conter uma mistura de n-alcenos, ésteres de cadeia longa e álcoois livres, como no caso das ceras de abelha e cera de farelo de arroz. Os componentes variam em quantidade e número de acordo com a procedência das ceras (MARTINI, et al., 2015).

As ceras podem ser classificadas de acordo com a origem ou a fonte, propriedades químicas, físicas e aplicações industriais. Normalmente, a primeira diferenciação realizada é segundo sua origem, sendo classificadas em naturais ou sintéticas. As naturais podem ser classificadas em vegetais, animais e minerais. Estas podem ser naturalmente extraídas de palmeiras como a carnaúba e a jojoba, e também podem ser obtidas de animais (como a cera de abelha e a lanolina da lã de ovelhas) ou ainda, sintetizadas a partir do petróleo (GANDRA, 2006).

Muitas ceras naturais são constituídas por misturas complexas de compostos apolares de cadeia longa, com componentes individuais de pesos moleculares que correspondem a moléculas com comprimentos de cadeia com cerca de 20 a 60 átomos de carbono

(HOLLOWAY E JEFFREE, 2003). Ceras de carnaúba, candelilla e abelha são as ceras naturais mais importantes, tanto do ponto de vista técnico quanto comercial. As ceras minerais foram formadas nos primeiros períodos geológicos, sendo conhecidas como ceras fósseis e classificadas em ceras derivadas do petróleo, lignito e ozocerite. A parafina é a mais importante cera mineral, é constituída por uma mistura de n-alcanos (n-C20 a n-C40). Já, as ceras de polietileno e polipropileno são exemplos característicos de ceras sintéticas (MARTINI, 2015 e LI, PARISH 1998).

Atualmente, as ceras têm sido amplamente utilizadas em muitas aplicações, tais como na indústria têxtil, alimentícia, química, farmacêutica, na medicina e na fabricação de diversos tipos de cosméticos e também para polimentos, tratamento de papel, tintas de impressão, produção de folhas laminadas, além de outros fins industriais. Sendo assim, é importante o conhecimento de sua composição e propriedades físico-químicas (CRAUSE e NIEUWOUDT, 2003; GANDRA, 2006).

No setor alimentício, além do uso como material de revestimento com função de proteção (queijos e frutas), as ceras são utilizadas na elaboração de emulsões e biofilmes. Emulsões de cera são utilizadas para retardar a deterioração de algumas frutas cítricas e outros vegetais. A cera de carnaúba como revestimento comestível é amplamente utilizada para melhorar a vida útil em muitas frutas e vegetais (SINGH, et al., 2016 e JACOMINO et al., 2003). As ceras são eficientes em retardar o amadurecimento, reduzir a incidência de podridões e a perda de massa das frutas (GANDRA, 2006). Assim, uma alternativa para reduzir as perdas pós-colheita é a aplicação de cera na superfície dos frutos. Em alguns estudos o uso de ceras também se mostrou eficaz na redução da perda de água, proporcionando menor índice de murchamento, mantendo a qualidade dos produtos. Além disso, algumas ceras aumentam o brilho das frutas, sendo um atrativo para o consumidor (SINGH, et al., 2016; KELLERMANA et al., 2014).

Misturas de polietileno de alta densidade e vários tipos de cera de parafina tornam-se materiais adequados para serem aplicados como materiais de mudança de fase (PCMs) (SOTOMAYOR, et al., 2014). Os materiais de mudança de fase (PCMs) têm sido amplamente utilizados como meios de armazenamento de energia térmica. Também se pode utilizar nanopartículas de cobre dispersas em cera de parafina para síntese de nanocompositos Cu-PCM (LIN, AL-KAYIEM, 2016). As miscibilidades da mistura polímero-cera diferem conforme o tipo de cera utilizada e a quantidade de cera misturada no polímero. Isso tem uma forte influência nas propriedades de fluxo, estabilidade térmica e propriedades de tração das

misturas correspondentes, funcionando como um agente de processamento de polietileno (MPANZA, LUYT, 2006).

Um segmento crescente no negócio global de polietileno envolve a produção de especialidades de ceras de polietileno que tem ganhado importância para muitas aplicações. Por causa de suas propriedades físico-químicas únicas, a cera comercial de polietileno encontra aplicações na melhoria da lubricidade, modificação do fluxo, moldagem e propriedades anti-bloco no processamento de plásticos. Além disso, proporcionam uma excelente resistência ao deslizamento e fricção nas tintas de impressão, como também no controle do ponto de amolecimento de revestimentos e adesivos a quente (UMARE, et al., 2005).

Essas ceras de polietileno podem ser utilizadas em muitas outras aplicações como, por exemplo, na indústria de cabeamento e eletrotécnica, indústria de borracha, processamento de policloreto de vinila, para produção de concentrados de corantes, tintas de impressora, em laca e indústria têxtil, para modificação de betume e parafina, tratamento hidrofóbico de superfícies de madeira, e também na produção de fertilizantes (CIESINSKA, et al., 2016). Estas ceras também são usadas como compatibilizantes e aditivos em termoplásticos reciclados. Realizaram um estudo para usar cera de polietileno que tenha sido preparada a partir do polímero polietileno como meio para modificar a compatibilidade entre uma mistura de polietileno e polipropileno (EL-NAHAS, et al., 2012).

WILLIAMS e WILLIAMS (1999) concluíram que a cera produzida a partir da decomposição térmica do polietileno de baixa densidade pode ser usada como substituto para a matéria-prima derivada do petróleo. Ceras com um ponto de ebulição superior a 500 °C são adequadas para a utilização em um reator de craqueamento catalítico para produção de produtos petroquímicos (HÁJEKOVÁ e BAJUS, 2005; ARABIOURRUTI et al., 2012). Nos processos de fundição para a fabricação de peças, destaca-se o de microfundição ou cera perdida, cuja principal característica está no emprego de modelos consumíveis e na produção de peças com alta precisão dimensional, em uma ampla variedade de metais e ligas que nenhuma outra técnica de fundição possibilita. Os modelos consumíveis podem ser agrupados em ceras e plásticos, sendo a cera o material mais utilizado (OLEFINES, 2004; HORTON, 1988). Determinadas ceras também podem servir como material para impressão em 3D ou para criação de moldes de cera gerados usando a impressora 3D (LEE, et al., 2017; CHARBONNIER, et al., 2016).

Ceras aplicadas em forma de emulsão garantem facilidade na utilização, pois não há a necessidade de aquecimento e derretimento, o que também elimina a necessidade de uso de solventes orgânicos. Certos produtos destinados a aplicações específicas podem ser obtidos por modificação das propriedades de ceras de polietileno (CIESINSKA, et al., 2016). As ceras, assim como os óleos e gorduras, podem se utilizadas em formulações cosméticas com a finalidade de atuarem como emolientes. Por exemplo, os batons são compostos de diferentes excipientes que devem dar-lhe as propriedades requeridas e as ceras são importantes, pois proporcionam a dureza e aderência necessárias (ROSSAN, 2011).

2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DE CERAS

As ceras naturais são formadas através de processos bioquímicos, são produtos do metabolismo de animais ou plantas. Nas plantas, a síntese da cera inicia-se através de processos de redução e carboxilação de lipídios simples, que são convertidos em alcoóis, ácidos e hidrocarbonetos de alto peso molecular (GANDRA, 2006). Nos insetos, as ceras podem ser obtidas a partir das secreções depositadas nos ramos de árvores, como a cera chinesa. A cera de abelha é secretada por esta quando constrói os favos de mel. Também, para outros animais é obtida a partir da substância secretada pelas glândulas sebáceas como, por exemplo, a cera de lanolina extraída da lã de carneiros. As ceras minerais são derivadas do petróleo tais como a parafina e a microparafina ou do carvão, como a cera lignita e a cera Utah (ROSSAN, 2011). Porém, a produção de ceras naturais apresenta restrições de diversos tipos, de acordo com o local de produção e as condições disponíveis para sua produção. Pois, estas têm origem em regiões de ocorrência bem definidas e estão sempre correlacionadas com algum tipo de extrativismo, tanto as de origem mineral quanto as de origem vegetal.

As ceras sintéticas podem ser obtidas a partir de compostos sintetizados quimicamente que não tem nenhuma relação com ceras naturais em estrutura química, mas são similares a elas nas características físicas. Entre as ceras sintéticas, encontramos os óleos hidrogenados de origem vegetal ou animal, ácidos e alcoóis graxos, cetonas, aminas e amidas de alto peso molecular, ceras cloronaftalênicas obtidas a partir da reação de cloração de naftaleno, ceras de silicone e polietileno (ROSSAN, 2011).

Industrialmente, as ceras de polietileno podem ser obtidas através da rota Fischer-Tropsch ou por polimerização de etileno sob condições controladas, usando catalisadores típicos empregados no processo de obtenção de polietileno de alta ou baixa densidade

(UMARE, et al., 2005). A polimerização de etileno por catalisadores de Ziegler-Natta na fase de suspensão gera, como subproduto, cera de polietileno, que tem um baixo peso molecular em comparação com o peso molecular da poliolefina. A formação de cera é atribuída à dissolução de polímero de baixo peso molecular, bem como a fusão de cadeias de polímero, com uma temperatura de fusão mais baixa do que a respectiva temperatura de polimerização (BAYAT, et al., 2013; CARDOSO e FISCH, 2016).

Na pirólise térmica de poliolefinas em temperaturas moderadas, a cera é o principal produto obtido (ARABIOURRUTI et al., 2012). O tratamento por pirólise é definido como a degradação de resíduos por aquecimento em atmosfera deficiente de oxigênio, é considerado um processo economicamente viável e ambientalmente amigável para a valorização de plásticos, especialmente as poliolefinas (L. DE OLIVEIRA, et al., 2009; ARTETXE et al., 2013).

Dependendo da aplicação pretendida para uma determinada cera, esta tem de ser purificada ou fracionada para assegurar que as propriedades sejam adequadas para a aplicação específica desejada. Alguns dos processos atuais usados para fracionar as ceras incluem fermentar a cera (*wax sweating*), a recristalização, o aquecimento e desidratação por pulverização, e também processos com uso de fluido supercrítico, além da destilação molecular (CRAUSE, NIEUWOUDT, 2003).

O processo predominante é a recristalização da cera ou, também chamada, cristalização fracionada que pode ser usado para fracionar vários tipos de ceras. ZAKY, MOHAMED (2010) estudou a cristalização fracionada e a técnica de percolação com solvente para a separação de ceras de parafina em ceras de pesos leves, médios e pesados. FANG CHEN et al. (2005), avaliou métodos para extrair e purificar octacosanol da cera de farelo de arroz. O autor cita que os métodos mais usados são a cromatografia de coluna e a recristalização. Contudo, a grave poluição gerada e a baixa segurança devido a uma série de líquidos orgânicos utilizados nestes métodos torna-se o maior obstáculo para a sua aplicação em indústrias de alimentos e farmacêuticas. Assim, ao contrário destes métodos convencionais, a destilação molecular pode evitar a utilização de quaisquer solventes orgânicos na purificação ou fracionamento de ceras, sendo considerado como um dos melhores métodos de separação e purificação, especialmente, para substâncias com alto massa molecular, e alto ponto de fusão.

A possibilidade de uso de uma cera é determinada pelas suas propriedades térmicas, entre outras características. O conhecimento destas propriedades permite o processamento

adequado de ceras, mostra as necessidades de modificação e abre novas possibilidades de uso. As propriedades de ceras podem ser modificadas usando tanto métodos físicos (por exemplo, fracionamento) como métodos químicos. A oxidação de ceras é um dos métodos de modificação química da cera, que permite a formação de ceras polares usadas para a produção de microemulsões cerosas. A modificação física das ceras permite melhorar suas propriedades térmicas (CIESINSKA, et al., 2016).

As ceras comerciais podem ser caracterizadas por uma série de propriedades como cor, índice de acidez, índice de saponificação, índice de éster, ponto de fusão e penetração (HAMILTON, 1995). Algumas propriedades físicas, como os pontos de fusão e de amolecimento, são parâmetros importantes para a definição da aplicação de ceras. As propriedades térmicas das substâncias, tais como as transições de fase, têm um papel decisivo na qualidade do produto final, podendo ser convenientemente estudadas por calorimetria exploratória diferencial (GANDRA, 2006).

Por meio da destilação molecular é possível fracionar a cera obtendo compostos mais puros e com distribuição de massa molar mais homogênea, assim, chegando a propriedades térmicas específicas e composição química adequada para as possíveis aplicações. Podendo utilizar estas ceras fracionadas como substitutos de outras ceras comerciais com características semelhantes ou até mesmo como produtos com novas aplicações.

2.4 DESTILAÇÃO MOLECULAR

Entre 1920 e 1940, a técnica de destilação molecular apresentou uma evolução revolucionária, onde as matérias-primas mais abundantes do mundo consideradas "não destiláveis", tais como os óleos naturais, gorduras e ceras, foram destiladas através deste processo (LIÑAN et al, 2012). Durante esses últimos 20 anos, o processo de destilação molecular tem sido reconhecido como um processo multidisciplinar em relação à matéria-prima, as condições de operação e a configuração do equipamento. Muitos pesquisadores têm se envolvido em estudos relacionados a esta técnica especial de evaporação e condensação. Além disso, o número de patentes que foram concedidas para os destiladores moleculares e para suas aplicações tiveram um aumento significativo (TOVAR et al., 2011).

O atual interesse no processo de destilação molecular está aumentando devido as suas vantagens e sua aplicabilidade em diversas indústrias (cosmética, farmacêutica, alimentos e petroquímicos) para a recuperação, purificação e concentração de substâncias de alto valor

agregado (TOVAR, et al., 2011). A modelagem matemática detalhada e análises de sensibilidade desse processo, que vem sendo desenvolvidas, podem fornecer informações relevantes para o aumento de escala a nível industrial do processo de destilação molecular (LIÑAN, et al, 2012). A modelagem, projeto e análise da destilação molecular são elementos importantes em muitos problemas de engenharia de produtos químicos (SALES-CRUZ e GANI, 2006).

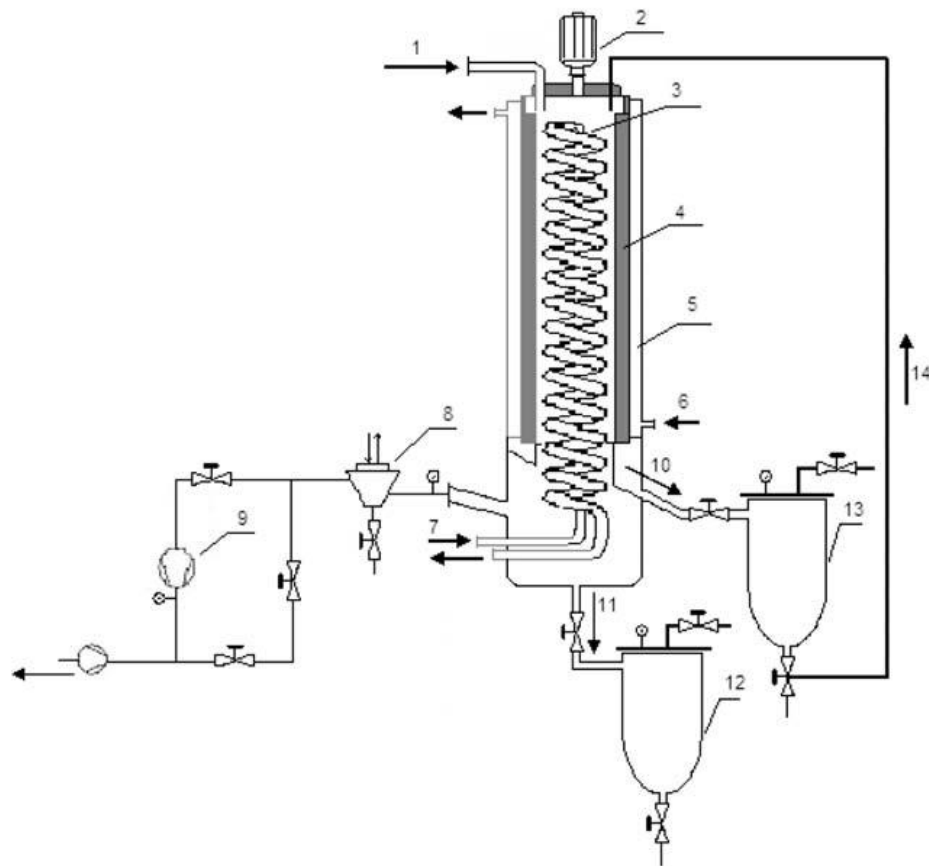
A destilação molecular é um processo de vaporização a baixa pressão e baixa temperatura quando comparado à destilação convencional. Este processo é utilizado para a separação, purificação e concentração de substâncias termolábeis com baixa pressão de vapor e baseia-se na separação dos componentes por suas diferenças de volatilidade. Neste processo, a distância entre o evaporador e o condensador é extremamente pequena, opera sob vácuo e oferece um tempo de residência excepcionalmente curto (ROSSI, et al., 2011; TOVAR et al., 2011). O processo de separação se dá com base na livre transferência de moléculas evaporadas (destilação de caminho livre) sob alto vácuo. A distância de transferência é comparável com o percurso livre médio (*mean free path*) das moléculas de vapor. Como o processo opera a temperaturas relativamente baixas, este envolve menor decomposição térmica dos compostos (LIÑAN et al, 2012).

Na destilação convencional admite-se que a superfície do filme destilante é, em qualquer instante, uma amostra verdadeira do líquido, devido à alta turbulência presente na fase líquida (convecção por ebulição e fluxos cruzados de líquido e vapor), e que a difusão das moléculas voláteis para a superfície é rápida em comparação com a velocidade de evaporação. Não é exatamente o que acontece na destilação molecular, onde o fluxo do líquido destilante é extremamente comportado, assim, a convecção devido à ebulição não existe, e a influência da viscosidade e dos pesos moleculares dificultam a difusão (PERRY e CHILTON, 1980).

Dentre os diferentes tipos de equipamentos de destiladores moleculares existe o de filme descendente e o centrífugo. No equipamento de destilação molecular de filme descendente (Figura 1) os materiais fluem ao longo do equipamento, onde a parte principal da instalação consiste em um evaporador cilíndrico que circunda o condensador central. O líquido a ser destilado é transportado a partir de um tanque de armazenamento através de um pré-aquecedor para a superfície do evaporador. Em um destilador molecular de filme descendente, o líquido é introduzido sob a forma de uma película fina. Como resultado da evaporação intensa da superfície da película, consideráveis gradientes de concentração e de temperatura

são formados no interior da película. Assim, o teor do componente mais volátil na superfície da película é reduzido e a esta tem uma menor temperatura em comparação com a temperatura média da película (BATISTELLA, et al., 2002; XUBIN, et al., 2005).

Figura 1 - Esquema de um destilador molecular de filme descendente (1-Alimentação; 2- Sistema de distribuição; 3-Espaço de destilação; 4-Agitador para homogeneização do filme; 5-Camisa para aquecimento do evaporador; 6-Alimentação de óleo na camisa do evaporador; 7-Água de resfriamento no condensador; 8-Trap para proteção do sistema de vácuo; 9-Sistema de alto vácuo; 10-Saída do resíduo; 11-Saída do destilado; 12-Reservatório do destilado; 13-Reservatório do resíduo).

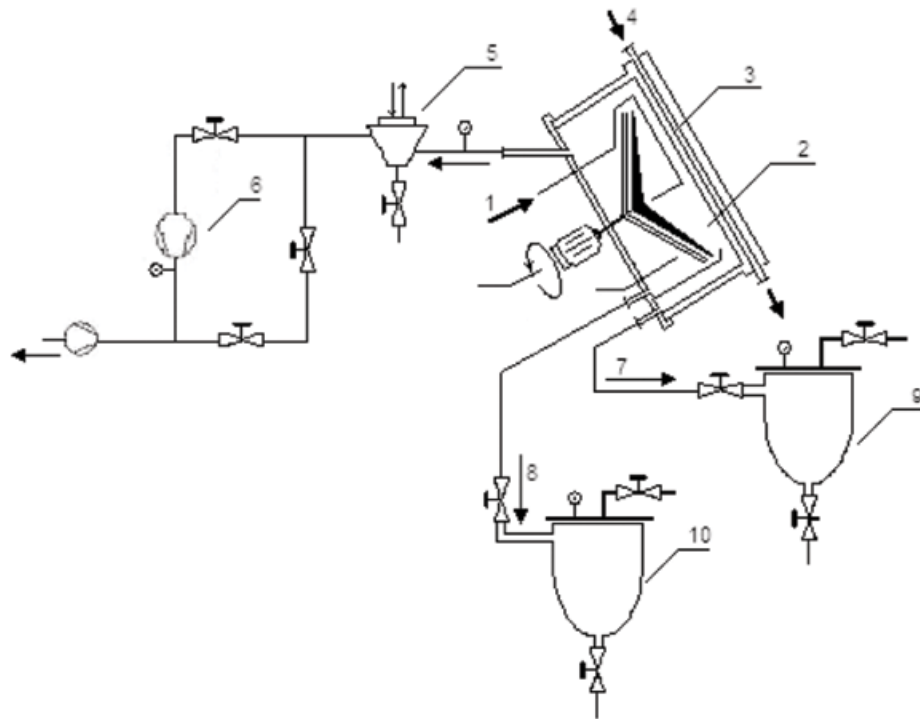


Fonte: Adaptado de (Freitas et al., 2008)

Em um equipamento de destilação molecular centrífuga (Figura 2) o líquido a ser destilado é aquecido até à temperatura de alimentação ser atingida e vai para o centro do

evaporador através de bombeamento. Por conseguinte, o líquido através da força centrífuga é espalhado uniformemente sobre o evaporador até a sua borda em uma película fina, onde é parcialmente vaporizado, e o vapor é condensado no condensador (BATISTELLA, et al., 2002).

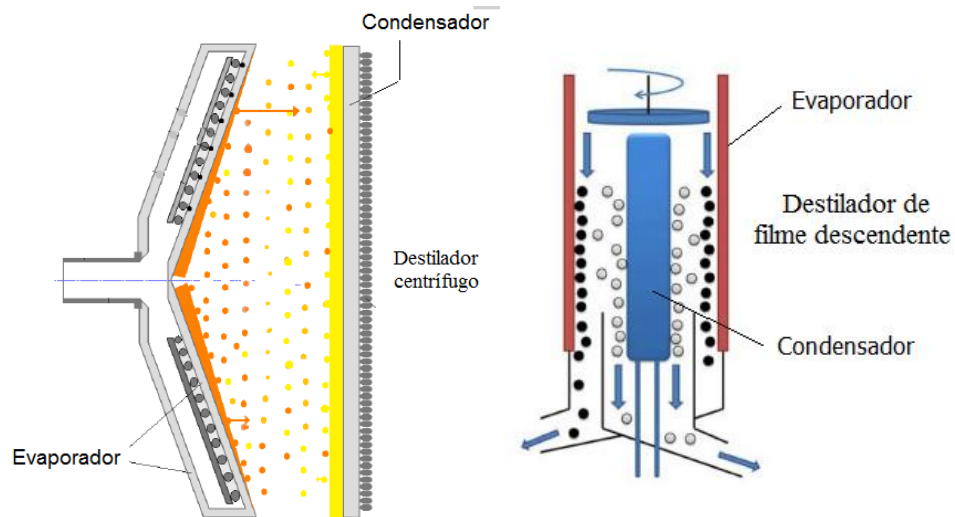
Figura 2 - Esquema de um destilador molecular centrífugo (1-Alimentação; 2-Espaço de destilação; 3-Condensador; 4-Água de resfriamento no condensador; 5-Trap para proteção do sistema de vácuo; 6-Bombas de alto vácuo; 7-Saída do destilado; 8-Saída do resíduo; 9-Reservatório do destilado; 10-Reservatório do resíduo).



Fonte: Adaptado de (Freitas et al., 2008)

A Figura 3 apresenta o comportamento interno, para o processo de destilação molecular, no equipamento de sistema centrífugo e no equipamento de sistema de filme descendente.

Figura 3 – Esquema do processo de destilação molecular.



Fonte: Adaptado de (Tovar, 2012; Galúcio, et al., 2016).

Diversos estudos experimentais e teóricos têm sido realizados. Esses estudos envolvem desde a construção e projeto de equipamento em escala laboratorial ou escala piloto até o processamento, estudo de variáveis operacionais e modelagem do processo quando considerando diferentes matérias-primas, tais como: óleos vegetais, óleos animais, frações pesadas de petróleo, óleos essenciais, biodiesel, ceras, etc. A Tabela 1 a seguir apresenta alguns estudos nos últimos 10 anos.

Tabela 1 – Estudos realizados na área de destilação molecular.

Artigos	Condições operacionais			
	Matéria-prima	Pressão aplicada ao sistema (Pa)	Temperatura do evaporador (°C)	Vazão de Alimentação (mL/min)
Purificação de octacosanol de cera de farelo de arroz (1)	171,6	176,1	3	Destilador molecular de filme descendente
Concentração de monoglicerídeos de óleo vegetal (2)	16	220 - 250	5	Destilador molecular centrífugo
Enriquecimento de oxiterpenes de óleo de laranja (3)	1333	82,5	10,5	Destilador molecular de filme descendente
Concentração de citral em óleo de <i>Lemongrass</i> (4)	5	60 - 120	1,5 - 4,5	Destilador molecular centrífugo
Separação do resíduo pesado 673,15 K + de petróleo bruto (5)	0,1	125 - 330	7,8 - 28	Destilador molecular de filme descendente
Fracionamento de óleo essencial de orégano (6)	7300	25	1.18	Destilador molecular de filme descendente
Purificação do ácido dodecanóico (7)	30	180	11,67	Destilador molecular centrífugo

Fonte: (1)CHEN et al., 2007; (2) FREGOLENTE et al., 2007; (3) MARTINS et al., 2013; (4) TOVAR et al., 2010; (5) LINÃN et al., 2012; (6) OLMEDO, et al, 2014; (7) YU, et al., 2015.

Como visto, o processo de destilação sobre condições de relativo alto vácuo, onde a superfície do condensador se encontra muito próxima da superfície do líquido evaporante, permite operar em uma gama de pressão variável, podendo ser sob vácuo moderado (fase de equilíbrio), em que a gama de pressão está acima de 133 Pa; destilação de caminho desobstruído, onde há transporte livre das moléculas a uma pressão de 1,33 Pa; e destilação molecular, onde a distância entre a superfície do evaporador e do condensador é comparável com o livre percurso médio das moléculas que evaporam a pressões abaixo de 0,133 Pa.

2.4.1 Princípios operacionais da destilação molecular e parâmetros que governam o processo.

Como mencionado anteriormente, quando vácuo é aplicado sobre um sistema existe três diferentes intervalos de pressão reduzida que podem ser caracterizados:

- Destilação sob vácuo moderado ou destilação em equilíbrio;
- Destilação de caminho curto ou desobstruído (*Short Path Distillation*);
- Destilação molecular.

Levando isto em consideração, é preciso analisar a temperatura de ebulição dos componentes presentes nas matérias-primas, a pressão de operação e o tempo de residência, assim como definir os parâmetros que assinalam o processo de não-equilíbrio: o livre percurso médio, a anisotropia do sistema e a taxa de evaporação efetiva.

No processo de destilação molecular, é necessário que as moléculas de vapor geradas encontrem um caminho livre entre o evaporador e o condensador, e que o condensador seja separado do evaporador por uma distância menor do que o percurso livre médio das moléculas que se evaporam. Assim, nestas condições, teoricamente, a taxa de evaporação deve ser apenas governada pela taxa de moléculas que escapam da superfície do líquido e, por conseguinte, o equilíbrio de fases não existe. O tempo de residência curto (aproximadamente 1s na superfície aquecida) do processo é garantido pela distribuição do líquido em um filme fino uniforme formado na parede do evaporador. Essa combinação de uma pequena distância entre o evaporador e o condensador (de 20 a 70 milímetros) com um vácuo elevado no intervalo de destilação, resulta em um mecanismo de transferência de massa específica com vazões de evaporação elevadas (TOVAR, et al., 2010).

2.4.1.1 Temperatura de ebulição e pressão de operação

A temperatura do líquido inserido no cilindro de evaporação em um destilador molecular representa um parâmetro operacional importante. As experiências práticas ao longo de muitos anos com a operação de destiladores moleculares mostraram que a temperatura ideal da entrada de líquido não deve diferir muito da temperatura de trabalho dentro do evaporador. Os resultados dos estudos indicam as vantagens e a eficiência do pré-aquecimento da alimentação a temperaturas próximas à da superfície da película formada no evaporador em condições de estado estacionário. A temperatura da superfície da película líquida é um fator crucial para a velocidade de evaporação, e que representa a temperatura de funcionamento no evaporador. Pré-aquecimento da alimentação também tem importância tecnológica adicional, pois permite desgaseificação intensiva da alimentação antes de chegar à superfície de evaporação, e reduz o risco de espirros (*splashing*) evitando a evaporação precoce causada pela formação de gotas (CVENGROŠ, et al., 2000).

A taxa real de destilação molecular é menor por causa de colisões mútuas de moléculas evaporadas, e colisões com moléculas de gás residual. Um aumento da oferta de calor para o líquido evaporado faz com que a temperatura aumente, e, assim, induz o aumento da pressão de vapor saturado. A velocidade de destilação também aumenta. Depois da evaporação, as moléculas se movem continuamente a partir da superfície do líquido no sentido do gradiente de pressão, quando o condensador está situado suficientemente perto da superfície do líquido, uma grande proporção das moléculas deve alcançá-lo, sem perda de direção. A condição necessária é uma temperatura suficientemente baixa do condensador para assegurar que todas as moléculas que cheguem até ele sejam capturadas.

Ao reduzir a pressão do sistema durante a destilação, a resistência de transferência é reduzida e a velocidade de destilação aumenta. A pressão parcial da substância evaporada se aproxima da pressão total. Moléculas de líquido deixam a superfície de evaporação e passam mais facilmente através da abertura de destilação para condensar-se na superfície de arrefecimento. A frequência de colisão atinge o seu valor mais baixo perto da superfície de evaporação. Este fato, e a maior frequência de colisão, estão relacionados ao aumento da densidade de partículas imediatamente acima da superfície de evaporação.

A eficiência de destilação é definida como a proporção de moléculas definitivamente capturadas no sistema de arrefecimento e as moléculas evaporadas a partir do evaporador. A influência da largura do espaço de destilação é relativamente pequena, enquanto que a

influência da temperatura da superfície mais fria é significativa (LUTISAN, CVENGROS, 1995). Quanto maior é a temperatura do condensador, menor será a eficiência, uma vez que a reevaporação de condensado toma valores apreciáveis. No entanto, dependendo do processo, é necessário operar o condensador a uma temperatura mais elevada (BATISTELLA, et al., 2002).

Um aumento da densidade do líquido em temperaturas de superfície de condensação mais elevadas se deve a um aumento da reevaporação das moléculas a partir do condensador. Esse valor aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura (LUTISAN, CVENGROS, 1995). A experiência prática de destilação indica que um gradiente entre as superfícies de evaporação e condensação de 60 a 80 °C é o mínimo suficiente para a completa condensação da substância, e assim, a reevaporação da superfície do condensador é insignificante (BADIN, CVENGROS, 1992).

Como o processo opera sob vácuo, as temperaturas reais utilizadas no banho térmico do evaporador precisam ser convertidas para determinar a temperatura equivalente no vácuo. A conversão aproximada da temperatura sob vácuo foi obtida pela Norma ASTM D2892-5, utilizando a equação 1 a seguir:

$$AET = \frac{748,1A}{\frac{1}{T + 273,1} + 0,3861A - 0,00051606} - 273,1 \quad (1)$$

Onde AET (°C) é a temperatura atmosférica equivalente, T (°C) é a temperatura de vapor observada, o fator A é calculado em função da pressão de operação P (kPa), pela equação 2 a seguir:

$$A = \frac{5,99 - 0,97 \log_{10} P}{2663,13 - 95,76 \log_{10} P} \quad (2)$$

2.4.1.2 Tempo de residência

Ao distribuir o líquido em uma película fina, o tempo de residência é da ordem de segundos. Um contato extremamente curto do líquido com a superfície de evaporação (como se observa, por exemplo, em evaporadores centrífugos) deve ser evitado. A quantidade de calor transferido depende do tempo, e o fornecimento de relativamente grande entalpia de evaporação é possível apenas devido ao gradiente de temperatura aumentada. Camadas de

líquido perto da superfície de evaporação estão sujeitas a um maior risco de decomposição térmica. Os resultados práticos mostram que o tempo de permanência ótimo do líquido no cilindro de evaporação pode ser controlado em evaporadores com película líquida por um sistema de alimentação com a forma adequada.

Esse sistema distribui uniformemente o líquido sobre a superfície de evaporação e proporciona a mistura do líquido. Essa mistura do líquido em uma película aumenta a transferência de calor e massa dentro dele. Quando há essa mistura, gradientes de temperatura e concentração são equalizados, como resultado se dá a evaporação intensa na superfície. O tempo de permanência do líquido na superfície de evaporação e a qualidade de distribuição desse líquido são fatores que influenciam o processo de destilação (CVENGROS, et al., 1995).

Quanto menor a eficiência é, maior será o tempo de funcionamento e, por conseguinte, existiram os eventuais problemas com a decomposição térmica do material. Assim, é importante determinar projetos e condições de funcionamento do equipamento de destilação molecular que maximize a eficiência da evaporação (BATISTELLA, MACIEL, MACIEL FILHO, 2000). O uso de temperaturas comparativamente maiores no destilador centrífugo é devido ao fato de que este destilador tem tempo de permanência mais curto (no evaporador) do que o destilador de filme descendente. Os componentes podem ser danificados preferencialmente por temperaturas elevadas ou por exposições longas. Os produtos que são danificados quando são expostos durante um longo período de tempo devem ser tratados pelo destilador centrífugo, enquanto que para os produtos que são mais sensíveis a temperaturas elevadas, é preferido o uso do destilador com película descendente.

Quanto maior é a concentração do líquido, mais longo será o tempo de contato do material sobre o evaporador. Nota-se que para o destilador centrífugo, o tempo de residência é muito mais sensível do que para o de filme descendente para diferentes níveis de temperatura, devido à maior taxa de evaporação do destilador centrífugo. Isto é necessário porque a área de evaporação é reduzida em comparação com o de filme descendente (BATISTELLA, et al., 2002).

2.4.1.3 O percurso livre médio

O percurso livre médio (*mean free path - MFP*) é a distância média que uma molécula viaja entre colisões ou a distância até que uma molécula de vapor atinja a superfície do condensador, sem colisões intermoleculares, isso é uma característica importante dos sistemas

de difusão. A matéria se difunde através de um meio pelo movimento aleatório, e em fluidos, este movimento representa uma série de caminhos livres entre colisões. Medindo a distribuição dos caminhos livres tem-se uma visão sobre a física de difusão. A distribuição dos caminhos livres em cada direção mostra que existem menos caminhos livres para moléculas que viajam contra o fluxo.

Analisando o livre percurso médio em função da velocidade de destilação molecular tem-se que, para a mesma velocidade, moléculas que viajam contra o fluxo percorrem uma distância, em média, mais curta entre colisões. Este resultado pode ser utilizado para modificar o modelo clássico de difusão, o qual assume que o percurso livre médio é isotrópico (WHITMAN, et al., 2010). As moléculas evaporadas encontram uma grande resistência durante a transferência para a superfície de arrefecimento na fase gasosa. Isto é devido à presença de um gás inerte no espaço de destilação. A difusão é um fator determinante na velocidade para o transporte de vapor até o condensador (LUTISAN e CVENGROS, 1995).

A curta distância entre as superfícies de evaporação e de condensação permite que uma grande parte das moléculas no estado de vapor possam atingir a superfície de arrefecimento e condensar-se. Na literatura frequentemente uma determinada condição é que a distância entre o evaporador e condensador deve ser menor ou comparável ao percurso livre médio das moléculas evaporadas. A passagem das moléculas através do espaço de destilação, assim, deve ser livre de colisão. O seu percurso livre médio (MFP) é definido pela equação 3 seguinte, derivado da teoria cinética dos gases ideais.

$$MFP = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N_A P} \quad (3)$$

Onde R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura do processo, P é a pressão de operação, N_A é a constante de Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), o fator σ é dado por: $\sigma = 8,09 \times 10^{-11} V_c^{1/3}$, V_c é o volume crítico, que depende de P_c (pressão crítica), T_c (temperatura crítica) e w (fator acêntrico) obtidos conforme correlações da literatura.

Uma maior taxa de evaporação provoca uma densidade de partículas maior no espaço de destilação e um percurso livre médio mais curto. Este fato não necessariamente influencia a taxa de evaporação, substancialmente, desde que a temperatura mais fria do condensador seja suficientemente baixa. Assim, a eficiência é pouco afetada, mesmo por meio de frequências relativamente elevadas de colisão encontradas durante a destilação molecular, e pelo percurso livre médio das moléculas não atingirem o tamanho do intervalo de destilação (LUTISAN e CVENGROS, 1995).

2.4.1.4 Anisotropia do sistema

Na destilação molecular a evaporação prossegue a diferentes taxas e a fase de vapor apresenta diferentes propriedades físicas como consequência do fato de o vapor se comportar como uma coleção de partículas independentes. Assim, o regime dinâmico da fase de vapor apropriado é determinado por meio do número de Knudsen (Kn):

$$K_n = \frac{MFP}{L} \quad (4)$$

Onde MFP é o percurso livre médio e L é a distância entre o evaporador e o condensador.

Existem três grandes gamas de destilação de alto vácuo. A evaporação prossegue a um ritmo diferente e a fase de vapor tem diferentes propriedades físicas nestes intervalos. A grandeza característica para cada um dos intervalos é o número de Knudsen, que exprime uma relação entre o percurso livre médio das partículas de vapor e a distância entre o evaporador e o condensador.

O valor do número de Knudsen determina o grau de rarefação do gás e a validade da premissa de fluxo contínuo e da aplicabilidade das equações de Navier-Stokes (BARBE, et al., 2004). Para $Kn \leq 0,001$, a hipótese de continuidade é adequada e o fluxo pode ser analisado usando as equações de Navier-Stokes para condições de fronteira de escoamento não convencionais (BARBER e EMERSON, 2002). Se o número de Knudsen é inferior a 0,05 o vapor tem propriedades isotrópicas e se comporta como matéria contínua. O número de colisões entre partículas sob estas condições é muito alta. Uma partícula pode chegar ao condensador, mas também pode retornar à superfície de evaporação. Pode-se dizer que, em seguida, existe um equilíbrio termodinâmico no limite da fase líquido-vapor e, portanto, esta gama é referida como destilação em equilíbrio. Sob essas condições de destilação em equilíbrio, todas as direções de movimento das partículas após colisões múltiplas são igualmente prováveis (KAWALA e DAKINIEWICZ, 2002).

No entanto, para $0,001 \leq Kn \leq 0,1$ efeitos de rarefação começam a influenciar o fluxo e as equações de Navier-Stokes só podem ser empregadas desde que as condições de contorno da velocidade tangencial sejam implementadas ao longo do domínio de fluxo. Para valores acima de $Kn = 0,1$, a suposição de continuidade das equações de Navier-Stokes começa a não valer e técnicas de simulação alternativas, tais como as com base em abordagens DSMC (Direct Simulation Monte Carlo) devem ser adotadas. Na conformação dos estudos referenciados, para valores de $Kn \geq 10$, a abordagem de contínuo deixa de ser válida e o

regime pode, então, ser descrito como sendo um fluxo molecular livre (BARBER e EMERSON, 2002). Já, para $Kn > 10$ o vapor é anisotrópico e o grau de anisotropia depende, entre outras coisas, do raio de curvatura da superfície de evaporação. Assim, as moléculas de vapor percorrem a distância entre o evaporador e o condensador praticamente sem colisão. Nesta gama, a evaporação prossegue a uma taxa máxima (KAWALA e DAKINIEWICZ, 2002).

No caso de um processo de destilação molecular, $Kn > 0,1$ é o mínimo necessário para garantir que as colisões intermoleculares na região de interesse (espaço entre o evaporador e a superfície do condensador) sejam muito menos frequentes. Assim, para outros casos, o número de Knudsen é inferior a 0,1 e, portanto, o vapor tem propriedades isotrópicas e comporta-se como matéria contínua, de tal modo que o número de colisões entre as moléculas aumenta e as moléculas podem chegar ao condensador, mas também podem voltar para a superfície do evaporador e atingir o equilíbrio, assim não sendo um estado válido no processo de destilação molecular.

Em condições onde as moléculas de vapor gerado encontram um caminho livre entre o evaporador e o condensador, a pressão é baixa e o condensador é separado do evaporador por uma distância menor do que o livre percurso médio das moléculas que se evaporam. Teoricamente, o retorno das moléculas da fase vapor para a fase líquida não deve ocorrer e a taxa de evaporação só deve ser conduzida pela taxa de moléculas que escapam da superfície do líquido e, por conseguinte, o equilíbrio de fases não existe. No entanto, em condições reais, haverá colisões entre as moléculas evaporadas. Da mesma forma, como para a pressão de vapor, com o aumento da distância entre o evaporador e o condensador, maior será a quantidade de moléculas que irão ocupar o espaço de evaporação e, portanto, maior é a probabilidade de acontecer colisões (BATISTELLA, MACIEL, MACIEL FILHO, 2000).

2.4.1.5 A taxa de evaporação efetiva

A taxa de evaporação é um importante fator para a avaliação da eficiência do processo de destilação molecular. Dada a curta distância entre o evaporador e o condensador e o baixo número de colisões, a evaporação das moléculas prossegue a uma taxa máxima G_T descrita pela equação 5 de Langmuir-Knudsen:

$$G_T = P_{vap} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT_s}} \quad (5)$$

Onde, M é a massa molar, R é a constante universal dos gases, P_{vap} é a pressão de vapor, T_s é a temperatura da superfície. A taxa de evaporação efetiva G_E é dada pela equação 6 e é dependente das equações 7, 8 e 9 a seguir:

$$G_E = G_T f \quad (6)$$

$$f = 1 - (1 - F)(1 - e^{-\frac{h}{k\beta}})^n \quad (7)$$

$$F = \frac{A_k}{A_k + A_v} \quad (8)$$

$$\log k = 0,2F + 1,38(F + 0,1)^4 \quad (9)$$

Onde $n=5$ é o número de colisões intermoleculares, h é a distância entre o evaporador e o condensador, β é o tamanho médio das moléculas, k é o grau de anisotropia dado pela equação 9. Na equação 8, F é a razão de superfície, A_k e A_v são as áreas superficiais do condensador e do evaporador, respectivamente.

Em um destilador molecular com um cilindro de evaporação orientado verticalmente inserido coaxialmente em um revestimento de condensação o vapor flui em taxas elevadas através da abertura de destilação. Isso ocorre ao longo de toda a altura do evaporador a partir da superfície de evaporação até a superfície de condensação. O vapor condensa sobre a superfície do condensador arrefecido e o condensado percorre em fluxo livre para baixo, na forma de uma película contínua descendente. Devido à dimensão das taxas de fluxo e as viscosidades dos condensados, esta película de fluxo geralmente tem um caráter laminar. A destilação molecular tem um mecanismo especial de transferência de massa. O caráter de não equilíbrio do processo distingue-se por ter uma transferência irreversível da substância a partir da superfície do evaporador e por sua condensação total na superfície do condensador, assim, sem que seja estabelecido o equilíbrio líquido-vapor.

A temperatura da superfície da película aumenta com o aumento do comprimento do condensador. Isto corresponde ao aumento da taxa de fluxo de líquido na película sobre a superfície do condensador, causados pelo influxo permanente de condensação de vapores do evaporador. A espessura da película aumenta e a condutividade térmica do condensado determina a temperatura da superfície da película. A temperatura da superfície do filme também aumenta com o aumento da taxa de evaporação ou com o aumento da temperatura de condensação dos vapores. Isto é causado pelo aumento da carga térmica do condensador e

pelo aumento da espessura da película. O aumento da temperatura da superfície, que pode tornar-se significativo, pode induzir a reevaporação a partir da superfície do condensador. Em seguida, a pressão no espaço de destilação irá aumentar e esta vai perturbar o mecanismo de destilação molecular. A condensação eficiente pode então ser fornecida através da diminuição da taxa de destilação, ou através da redução da temperatura do condensador no que diz respeito ao ponto de fusão da substância (BADIN, CVENGROS, 1992).

Em temperaturas muito mais baixas a taxa de evaporação de uma substância, mesmo praticamente em vácuo perfeito, é muito pequena. Isto não é devido ao arrefecimento da substância pela sua própria evaporação, mas simplesmente ao fato de a taxa em que as moléculas de vapor são formadas é limitada. Nessas temperaturas tão baixas podemos considerar que a taxa real de evaporação de uma substância é independente da presença de vapor em torno dele. Isto é, a taxa de evaporação em alto vácuo, é a mesma que a taxa de evaporação, na presença de vapor saturado. Do mesmo modo pode-se considerar que a taxa de condensação é determinada apenas pela pressão do vapor (LANGMUIR, 1913).

3 DESENVOLVIMENTO

Inicialmente foi realizado um teste para familiarização e adequação do equipamento e do processo de destilação molecular, também foram calculados os parâmetros do processo para determinar as suas características. Na sequência o desenvolvimento do trabalho é apresentado em dois artigos. O primeiro, Artigo 1, trata-se do estudo do processo de destilação molecular para fracionamento de uma cera. O segundo, Artigo 2, trata-se do estudo do processo de pirólise de resíduo plástico para obtenção de cera.

3.1 FAMILIARIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO E DO PROCESSO

3.1.1 Teste inicial

O teste inicial para conhecimento do funcionamento do equipamento foi realizado utilizando condições indicadas pelo fabricante no manual de operação e temperaturas de alimentação e do evaporador conforme características da cera utilizada.

A planta piloto (Figura 4) de destilação molecular com evaporador de filme descendente modelo KD6 (UIC GmbH - Alemanha) tem área superficial de evaporação de $0,06 \text{ m}^2$, e o evaporador 2 cm distante do condensador. O vácuo de operação é definido pelo sistema, em dois estágios, onde primeiro é acionada a bomba mecânica (RE 2.5, Vacuubrand) e após a bomba difusora (AX-65, Varian), atingindo uma pressão de $1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ (0,1 Pa). A temperatura do evaporador foi definida em $120 \text{ }^\circ\text{C}$, pois a cera utilizada apresenta faixa de temperatura de fusão de $92,69 \text{ }^\circ\text{C}$ a $115,12 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme análise DSC que será apresentada no Artigo 1.

Para a temperatura do condensador é recomendado utilizar no mínimo $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a menos que a temperatura do evaporador, assim definiu-se para o condensador a temperatura de 60°C . A vazão de alimentação recomendada para o teste inicial é de $1,44 \text{ L/h}$ e a rotação do sistema de alimentação (*wiper basket*) conforme instruções do manual foi fixada em 380 rpm . O reservatório contendo a cera alimentada foi mantido aquecido a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ para garantir que a cera permanecesse líquida durante o processo, pois devido à configuração do sistema de alimentação ocorrem perdas de calor para o meio externo.

O equipamento possui um sistema de armadilha fria (*trap*) alimentado com nitrogênio líquido com a função de conter os componentes mais voláteis para evitar possíveis danos ao sistema de vácuo que podem ser causados se estes componentes atingirem as bombas de vácuo. No final do teste recolheram-se as amostras de destilado, de resíduo e de *trap*. Obteve-se $86,99\%$ na corrente de resíduo, $10,35\%$ na corrente de destilado, e $2,66\%$ na corrente do *trap*. Esses resultados indicam que as condições experimentais utilizadas são adequadas e estas foram utilizadas como base para a determinação das condições experimentais do Artigo 1.

Figura 4 - Destilador molecular de filme descendente modelo KD6 (UIC GmbH – Alemanha).



Fonte: autor.

3.1.2 Parâmetros da Destilação Molecular

Conforme a condições experimentais que serão apresentadas no Artigo 1 calculou-se, por meio das correlações da literatura e da simulação computacional citada no artigo, os parâmetros da destilação molecular apresentados na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 – Parâmetros da destilação molecular

Temperatura do evaporador (°C)	Percurso livre médio (m)		Número de Knudsen (-)		Taxa de Evaporação (kg/m ² s)
	Ps1	Ps2	Ps1	Ps2	
120	0,02	0,016	1	0,8	4,629
133	0,021	0,016	1,05	0,8	4,544
152	0,022	0,017	1,1	0,85	4,427
171	0,023	0,018	1,15	0,9	4,319
184	0,023	0,018	1,15	0,9	4,249

Essa avaliação dos parâmetros e a estabelecida pressão pelo sistema (0,1 Pa) possibilitou determinar que o processo se caracteriza como destilação molecular. São apresentados os pseudocomponentes (Ps1 e Ps2) que possuem o valor de percurso livre médio adequado para a separação no processo de destilação molecular. Este valor deve ser comparável à distância entre o evaporador e o condensador (0,02 m) para que a passagem das moléculas através do espaço de destilação seja praticamente livre de colisões. O valor do número de Knudsen para estes pseudocomponentes é válido para a condição de anisotropia ($Kn > 0,1$) que determina ser um processo de não equilíbrio. Nessa condição o retorno das moléculas da fase vapor para a fase líquida não deve ocorrer e a taxa de evaporação só deve ser conduzida pela taxa de moléculas que escapam da superfície do líquido. As taxas de evaporação apresentadas são correspondentes à mistura de pseudocomponentes presentes na matéria alimentada ao processo, seus valores são adequados.

3.2 ARTIGO 1

O artigo a seguir intitulado: *Molecular distillation of polyethylene wax: Multi-response optimization*, será submetido à revista *Separation and Purification Technology*.

Molecular distillation of polyethylene wax: Multi-response optimization

Eluize V. Maziero ^a, Laura P. Tovar ^a, Eduardo H. Tanabe ^a, Rafael Budel ^a, Daniel A. Bertuol ^a

^a LAPAM, Laboratório de processos ambientais, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

ABSTRACT

Molecular distillation technology is a viable process to recovery value-added products. Falling Film molecular distillation at pilot plant scale is described for the processing of a polyethylene wax (PE-Wax). Individual components from PE-Wax may not be able to represent by known structure. In this work, the lumped component or pseudocomponent was applied to model its carbon chains. Response surface methodology and desirability function were used to build predictive models for distilled percentage (DP), pseudocomponent 1 recovery in distillate (Ps1(D)) and distilled/feed ratio (D/F) of the combined effects of molecular distillation's independent variables including evaporating temperature (EVT), feed flow rate (FF) and condenser temperature (CT). The results show that response surface curves of DP, Ps1(D) and D/F displayed a similar relationship with respect EVT and maximum values of responses. The theoretical model and the multi-response optimization give decision criteria about the operative conditions during molecular distillation of PE-Wax. Under optimum conditions, the highest DP, Ps1(D) and D/F (21.96 %, 88.38 % and 0.1505, respectively) were obtained at an EVT of 184 °C, a FF of 1.91 L/h, a CT of 44.02 °C at 0.1 Pa.

Keywords: molecular distillation, fractionation, polyethylene wax, multi-response optimization.

1. Introduction

The plastics industry has been increasing steadily for the past 50 years. World production has passed from 1.5 million tons in 1950, when the commercial development of the industry began, to 299 million tons in 2013 [1]. Plastics production in Brazil increased by 33% between 2000 and 2009, accompanied by a very similar increase in consumption (35%). As in Europe and the United States, the most widely used plastics in Brazil are polyethylene

(PE), followed by polypropylene (PP) and polyvinyl chloride (PVC). The current Brazilian consumption of PE is divided into 17.5% of high density polyethylene (HDPE), 10.6% of low-density polyethylene (LDPE) and 12.5% of linear low-density polyethylene (LLDPE) [2, 3].

In the plastics production process, the ethylene polymerization by Ziegler-Natta catalysts in the slurry phase generates polyethylene wax (PE-Wax) as a by-product, which has a low molecular weight compared to the polyolefin molecular weight distribution [4]. The presence of wax is attributed to the dissolution of low molecular weight polymer as well as the melting of polymer chains, having a lower melting temperature than the respective polymerization temperature [5].

Since polyethylene is the main product of the Ziegler-Natta catalyst system, the PE-Wax is rarely applied and mentioned in literatures. The generated waxes have a molecular weight in the range of 200 - 1000 g/mol, however the desired polymer is in the range of 10000 - 6000000 g/mol. After initiation of the polymerization, oligomer, wax and long chain polymers are generated, the PE being readily separated by filtration. The PE-Wax molecules have density of 0.74 - 0.85 g/cm³, very near to PE (0.88 - 0.94 g/cm³), however, it can be removed by physical operation [4]. Therefore, some processes include one or more additional phase separation steps in the recycle system to remove the waxes from the recycled monomer stream [6].

In general, waxes are inert solid or semi-solid materials with melting points in the range of 35 - 100 °C, insoluble in water, but soluble in non-polar solvents, such as chloroform, benzene, and diethyl ether [7]. The components vary in quantity and number according to the origin of the waxes [8]. Many natural waxes consist of complex blends of long-chain non-polar compounds with chain lengths of between about 20 and 60 carbon atoms [7]. Polyethylene and polypropylene waxes are typical examples of synthetic waxes and mineral waxes derived from petroleum, such as paraffin, is a mixture of n-alkanes (C₂₀ to C₄₀) [8, 9].

Waxes have been widely used in many applications, such as for polishing, paper treatment, printing inks, laminated sheet production and papers for the food industry, cosmetics and also for pharmaceutical industries, as well as for other industrial purposes [10]. Williams and Williams concluded that the wax produced from thermal decomposition of low density polyethylene can be used as a substitute for petroleum-based feedstock [11, 12]. Waxes with a boiling point above 500 °C are suitable for use in a catalytic cracking reactor to

produce petrochemical products [13]. The application of wax to the fruit surface is an alternative to reduce post-harvest losses [14, 15]. Depending on the intended application of a wax, it has to be purified or fractionated to ensure that the properties are suitable for the specific application. Some of the current processes used to fractionate the waxes include wax sweating, recrystallization, the warm-up, the spray deoiling, the supercritical fluid and as well molecular distillation processes [10].

The re-crystallization of the wax or fractional crystallization is the predominant process which can be used to fractionate various types of waxes. Magdy T. Zaky, studied fractional crystallization and the technique of solvent percolation for the separation of paraffin waxes in light, medium and heavy waxes [16]. Fang Chen, evaluated methods for extracting and purifying octacosanol from rice bran wax. The author cites that column chromatography and recrystallization are the methods used in his study. However, severe pollution and low safety due to a number of liquid organic compounds used in these methods has become the biggest obstacle to its application in the food and pharmaceutical industries. Unlike these conventional methods, molecular distillation can avoid the use of any organic solvents in the fractionation of waxes, being considered as one of the best methods of separation and purification, especially for substances with relative high molecular weight, and high melting point [17].

Molecular distillation (MD) occurs in a high vacuum, and is characterized in that the distance between the evaporation and condensation surfaces is of the order of magnitude of the mean free path (MFP) of the molecules. Thus, the maximum evaporation rate is reached and match the rate of molecules escaping from the liquid surface of the film formed in the evaporator, so the equipment operates at a non-equilibrium stage [18]. The MD is characterized by the combination of short residence time in the evaporator (1 - 10 s), high vacuum level in the range 0.1 – 1 Pa, short distance between evaporator and condenser (10 - 50 mm), and mass transfer free of collisions of molecules in the distillation gap [19]. The short dwell time is achieved by the formation of a thin liquid film on the vertical cylinder of the falling film evaporator [20, 21]. In molecular distillation, compounds with different boiling points are separated under vacuum, which lowers the evaporation temperature and also minimizes residence time, this allows to separate of heat-sensitive compounds with minimal thermal degradation [22]. In comparison with the distillation at atmospheric pressure the operating temperature can be reduced by up to 250 °C due to the low vacuum level [19, 20].

A. G. Solaesa et al, studied the production of monoacylglycerols rich in polyunsaturated fatty acids. Realized by short path distillation from a mixture of acylglycerol produced from sardine oil with glycerol [22]. P. F. Martins et al, evaluated the enrichment of methyl chavicol from basil essential oil by means of short path evaporation [18]. A. V. Borgarello et al, studied the obtaining of thymol enriched fractions by molecular distillation of oregano essential oil [23]. L. Zuñiga Liñan et al, evaluated various distillation temperature and feed rate conditions, simulating a falling film evaporator to fractionate a heavy residue 673.15 K+ of Gamma+Sigma crude oil [24]. J. Yu et al, evaluated a new purification process to obtain high purity dodecanedioic acid by molecular distillation [25]. F. Chen et al, used molecular distillation to increase the purity of octacosanol extracts from transesterified rice bran wax [26].

In this work, it was evaluated the fractionation of a PE-Wax using MD. It is known that fractionation of PE-wax by molecular distillation could greatly influenced by operating conditions. Considering molecular distillation temperature or evaporator temperature (EVT), the condenser temperature (CT), the feed flow rate (FF) and vacuum influenced each others, vacuum is defined a constant value of 0.1 Pa herein. The multi-response optimization of DP, Ps1(D) and D/F from PE-Wax was reported using response surface methodology and desirability function to investigate the effects of EVT, CT and FF. The fed PE-Wax consists of n-paraffins from n-C15 to n-C40. Although, this PE-Wax was designed as a mixture of two n-paraffin distribution by the lumped component or pseudocomponent model.

2. Materials and methods

2.1. Material

In the experiments, a PE-Wax sample was supplied by the company Alkaest Ltda, São Sepé – RS, Brazil.

2.2. Wax characterization

2.2.1 Physico-chemical analysis and composition profile of PE-Wax

The average moisture content of the PE-Wax (4.2%) was determined before the experiments. The sample remained in an oven until reaching constant weight. The specific mass of the PE-Wax was measured by gas pycnometry with helium using the Quantachrome

Instruments gas pycnometer (Ultrapyc 1200e). The composition profile of the PE-Wax was characterized using the test method ASTM D7169 approach. This test method covers the determination of the boiling point distribution using high temperature gas chromatography, yields important information for refinery operation. Sample recovery (percentage by mass) is determined using an external standard, thus also determining the carbon chain distribution of the PE-Wax. The PE-Wax consisted of n-paraffins from n-C15 to n-C40. This PE-wax composition does not correspond to any particular wax, thus, does not exhibit features compatible with any application.

The data of these analyzes are necessary to perform the computational simulation using the pseudocomponent method. Thus, together with the data obtained by the method of ASTM D7169, the value of the mass fraction of the pseudocomponents (Ps1(F) and Ps2(F)) of the PE-Wax fed in the process is found.

2.2.2 Thermal analysis

In order to define the temperature limits used in the process, thermal analyzes were performed. The melting temperature of the PE-Wax was determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) on Shimadzu DSC-60 Plus equipment. The sample mass was 5 ± 1 mg. Nitrogen gas (N₂) 5.0 analytical (99.999% purity) was used as an inert atmosphere, with a gas flow rate of 50 mL/min. The heating rate was 10 °C/min being heated from room temperature to 150 °C [27, 28]. The PE-Wax decomposition temperature was obtained by thermogravimetric analysis (TGA) on Shimadzu's TGA-50 equipment. The samples used were 15 ± 1 mg inserted in an alumina sump and degraded in an inert atmosphere of nitrogen at a flow rate of 50 mL/min. Heating was performed from room temperature to 600 °C at a heating rate of 20 °C/min [28-30].

2.2.3 Computational simulation by pseudocomponents

Tovar et al, used the pseudocomponents method in the study of the physicochemical characterization of petroleum fractions with high boiling point. The pseudo-component method creates a grouping of dummy components that aims to reduce the number of elements required to represent a fluid, reducing computational effort. The developed methodology proved to be a useful tool for the calculation of a wide range of physicochemical properties of

high boiling petroleum fractions. The success of the method is based on the accuracy of the empirical or semi-empirical correlations of the literature and the standard industrial methods. The study also concluded that 25 pseudocomponents are necessary to avoid excessive computational effort [31].

This approach of pseudocomponents was applied to the parameters of the molecular distillation process of the PE-Wax. Thus, the computational simulation was performed, to obtain the physico-chemical characteristics of the pseudocomponents that make up the PE-Wax feed and the products obtained (residue and distillate). The mean free path (MFP) of each of these pseudocomponents was also obtained for each experimental condition. Making it possible to predict the composition of the products (residue and distillate) resulting from the molecular distillation process. Thus, obtaining more information about the process and facilitating the definition of the answers of interest for its subsequent optimization.

The input data in the program were: the mass recovery distribution by the boiling temperature obtained by ASTM D7169, the specific mass of the PE-Wax obtained by pycnometry to helium, the number of 25 pseudocomponents and the temperature and pressure conditions of the experiments. For the experimental conditions, the characteristics of each pseudocomponent were obtained, such as boiling point temperature, mass fraction (x_i) and MFP. From the MFP it was defined that pseudocomponent 1 (Ps1) and pseudocomponent 2 (Ps2) were separated in the distillate stream and the others pseudocomponents remained in the residue. The distillate stream and the Ps1 are the elements of interest for the studied process, in order to achieve a better fractionation of the wax by separating the lighter components.

2.3. Molecular distillation

The PE-Wax was fractionated by molecular distillation, the experiments were carried out in the pilot plant (Fig. 1) of molecular distillation with falling film evaporator, model KD6 (UIC GmbH - Germany). The evaporation surface area is 0.06 m^2 , with the evaporator 2 cm (20 mm) away from the condenser. In the experiments the operating vacuum is defined by the system, in two stages, reaching 1×10^{-3} mbar (0.1 Pa). The evaporator temperature (EVT), the condenser temperature (CT) and the feed flow rate (FF) varied according to the experimental design. The EVT is limited by the melting and degradation temperatures of the PE-Wax, and in the condenser used liquid water as the cooling medium. The PE-Wax feed was kept heated to $160 \text{ }^\circ\text{C}$ to remain liquid during the process and rotation of the wiper basket was set at 380

rpm. To each experiment the distillate, residue and trap samples were collected, counting the quantities of the outlets and the feed material.

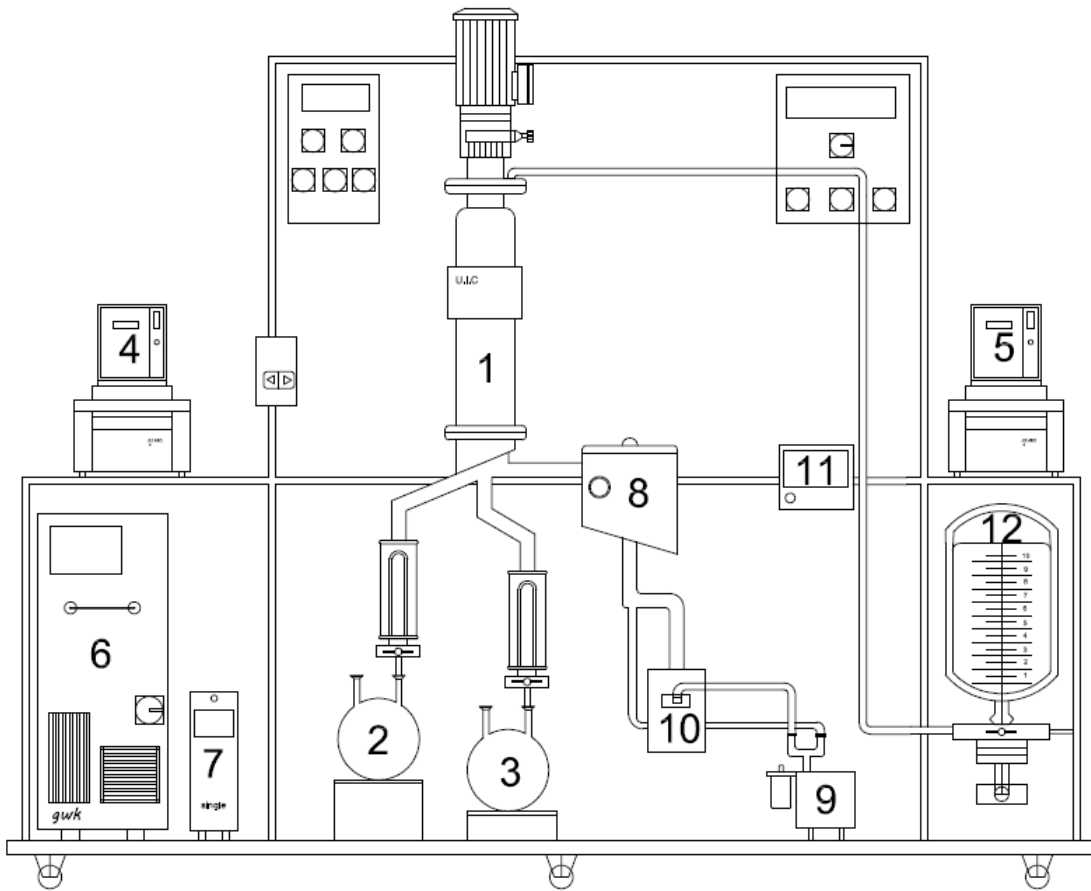


Figure 1 – Falling film molecular distillation equipment, pilot plant KD6 (UIC GmbH, Germany). Drawing adapted from UIC Operation Manual. 1: Evaporator-Condenser; 2: Residue flask; 3: Distillate flask; 4, 5, 6, 7: Heating circulators; 8: Vacuum trap; 9: Rotary vane pump; 10: Diffusion pump; 11: Vacuum gauge; 12: Feed vessel.

To evaluate the fractionation of the PE-Wax and the yield of the process the response variables calculated by the equations quoted in the sequence were defined. Considering the P-Wax fed flow rate total (F) and the outflow, residue (R), distilled (D) and trap (T), the overall process balance is given by equation 1 below:

$$F = D + R + T \quad (1)$$

The percentages of distillate (DP) and residue (RP) were calculated, respectively, by equations 2 and 3:

$$DP = \frac{D}{D+R+T} (100) \quad (2)$$

$$RP = \frac{R}{D + R + T} (100) \quad (3)$$

The D/F ratio was also calculated for each experiment. With the mass fractions of Ps1 and Ps2 in the distillate, x_1 and x_2 , obtained by the computational simulation, and the mass fraction of Ps1 and Ps2 in the feed, $Ps1(F)$ and $Ps2(F)$, given by ASTM D7169, one can calculate the recovery of each pseudocomponent in the distillate and residue. The recovery in the distillate is given by the ratio of equation 4:

$$Psi(D) = \frac{Rd_i}{Ps_i(F)} (100) \quad (4)$$

where Rd_i is the fraction of pseudocomponent i recovered in the distillate, is given by equation 5:

$$Rd_i = DP * x_i \quad (5)$$

The recovery at the residue is given by equation 6:

$$Psi(R) = 100 - \frac{Rd_i}{Ps_i(F)} \quad (6)$$

Thus, the recovery of Ps1 in the distillate and in the residue is given respectively by equations 7 and 8. The recovery of Ps2 in the distillate and in the residue is given by equations 9 and 10, respectively.

$$Ps1(D) = \frac{Rd_1}{Ps_1(F)} (100) \quad (7)$$

$$Ps1(R) = 100 - Ps1(D) \quad (8)$$

$$Ps2(D) = \frac{Rd_2}{Ps_2(F)} (100) \quad (9)$$

$$Ps2(R) = 100 - Ps2(D) \quad (10)$$

2.4. Experimental design and statistical analysis

Based on several studies that evaluate the operating conditions of molecular distillation, the most studied variables are the feed rate (FF), evaporator temperature (EVT) and condenser temperature (CT) [18, 21, 32, 33]. In order to define the experimental conditions and the number of tests required to enable the optimization of the process, an experimental design was carried out. This was done by means of a Central Composite Rotational Design (CCRD) with three independent variables analyzed (2^3) and three replicates

at the central point, totaling 17 essays. Table 1 presents the real and codified variables of the experimental design, which was performed in the software STATISTICA 8.0 ® from Stat Soft. Inc. (Tulsa, USA - 2007).

Thus, for the experimental variables, EVT varied between 120 °C to 184 °C, CT between 28 °C to 92 °C and the FF used was between 0.94 L/h to 4.82 L/h (65 rpm to 335 rpm). The results evaluated were the distillate and residue percentage, DP and RP, the recovery of pseudocomponents 1 and 2 in the distillate and in the residue, Ps1(D), Ps1(R), Ps2(D) and Ps2(R), and the ratio distilled by feed, D/F, totaling seven responses (dependent variables).

Statistical analysis evaluated the most significant effects and the influence of each variable on the responses studied using a level of significance of 90% (p-value < 0.1). In order to optimize the process, was determined the quadratic models of each response variable that adequately represent the behavior of the system. The model coefficients were obtained by means of regression, adjusting the experimental data to a second order polynomial given by equation 11:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X1 + \beta_{11} X1^2 + \beta_2 X2 + \beta_{22} X2^2 + \beta_3 X3 + \beta_{33} X3^2 + \beta_{12} (X1)(X2) + \beta_{13} (X1)(X3) + \beta_{23} (X2)(X3) \quad (11)$$

where X1, X2 and X3 correspond to independent variables, EVT, CT and FF, respectively. The values of β_n represent the regression coefficients.

These models were evaluated by correlation coefficients R^2 and R^{2adj} , and the validity of the model was tested by data from the analysis of variance (ANOVA). The F test was used to verify that the variance explained by the regression model is statistically larger than the variance from the residual, and to analyze the lack of fit of the model.

Table 1 - Experimental conditions - Central Compound Rotational Design

Essay	Real variables			Coded variables		
	EVT (°C)	CT (°C)	FF (L/h)	X1	X2	X3
1	133	79	1.73	-1	+1	-1
2	171	41	1.73	+1	-1	-1
3	120	60	2.88	-1.68	0	0
4	152	92	2.88	0	+1.68	0
5	152	60	0.94	0	0	-1.68
6(C)	152	60	2.88	0	0	0
7	184	60	2.88	+1.68	0	0
8(C)	152	60	2.88	0	0	0
9	171	41	4.03	+1	-1	+1
10	133	41	1.73	-1	-1	-1
11	171	79	4.03	+1	+1	+1
12	133	41	4.03	-1	-1	+1
13	171	79	1.73	+1	+1	-1
14	133	79	4.03	-1	+1	+1
15	152	60	4.82	0	0	+1.68
16(C)	152	60	2.88	0	0	0
17	152	28	2.88	0	-1.68	0

X1 = EVT = Evaporator temperature; X2 = CT = Condenser temperature; X3 = FF = Feed flow rate; (C) central point; $\alpha = 1.68$

2.5. Process optimization

It is intended to evaluate the molecular distillation performance for PE-Wax fractionation, thus, the response variables related to the distillate, DP, Ps1(D) and D/F were defined as the responses of interest to be evaluated. The response surface methodology was applied using contour diagrams of the responses of interest (DP, Ps1(D) and D/F) indicate if there is a similar region, where the maximum values are reached for all responses. These diagrams are intended to enable after process optimization. The contour diagrams were generated using the models (Eq. 11) of the response of interest.

Based on Bezerra, among the most relevant multicriteria techniques used in analytical optimization is the response surface methodology (RSM). It aims to optimize the levels of the variables that influence the responses to achieve the best performance of the system. Thus, when evaluating DP, Ps1(D) and D/F simultaneously, there is a multicriteria optimization problem [34].

For this purpose the Derringer function or desirability function was used, through the individual desirability functions (d_i). Which scale ranges from $d = 0$ for a completely undesirable response, and $d = 1$, for a fully desired response, so above this additional improvements would not matter. With the individual desirabilities, it is possible to obtain the overall desirability (D) which is defined as the weighted geometric mean of d_i according to equation 12 below:

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad (12)$$

where $m = 3$, is the number of responses studied in the optimization process. Thus, if the target value (T) for the response y is a maximum, the individual desirability (d) is described by equation 13:

$$d = \begin{cases} 0 & \text{if } y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^s & \text{if } L \leq y \leq T \\ 1 & \text{if } y > T \end{cases} \quad (13)$$

where L is the lower acceptable value for the response and s is the weight. Thus, when $s = 1$, the desirability function is linear. In order to obtain the maximum values for DP, Ps1(D) and D/F, the value to be reached is $d = 1$, for L is to the maximum experimental values obtained in each evaluated response and $T = 1$ or 100%.

3. Results and discussion

3.1 Characterization wax

3.1.1 Physico-chemical analysis and composition profile of PE-Wax

From the results of the ASTM D7169 analysis the wax presents a boiling point distribution between 218.4 °C and 719.6 °C for 80.6% by mass recovered. The peak intensities of the chromatogram of the sample show boiling temperature between 248 °C and 530 °C, which represent carbon chains of 15 to 40 carbons. This indicates that it is possible to fractionate this wax according to the different boiling points of its components. The boiling point varies according to the number of carbons of the components, this value increases with the increase of the number of carbons. The specific mass of the wax used as measured by the pycnometry to helium is 0.95 g/cm³, being in agreement with the value cited in the literature [4]. This information enabled the computational simulation using the pseudocomponent method.

3.1.2 Thermal analysis

The TGA analysis of the PE-Wax used in the molecular distillation experiments. The initial degradation of the PE-Wax occurs near the temperature of 200 °C. By means of the derivative of the curve it is possible to find the maximum degradation temperature which is 463.84 °C. And this will be the maximum temperature limit used in the process to prevent deterioration of the PE-Wax. As the process of distillation (evaporation-condensation) occurs under vacuum, the maximum operating temperature used, with a 10 % error margin, is 184 °C, calculated by ASTM D2892-5. Thus, the equivalent vacuum temperature does not exceed 463.84 °C.

The DSC analysis presents two peaks that are characteristic of waxes [13]. The first peak is at a temperature of 92.69 °C, where the PE-Wax begins to liquefy. The second peak is located at a temperature of 115.12 °C, in which the PE-Wax becomes completely liquid. This limits the minimum temperature value used in the process to prevent the PW from solidifying inside the equipment. Due to the heat loss of the system, the temperature of 160 °C was used in the feed tank to guarantee the liquid state of the PE-Wax.

3.1.3 Computational simulation by pseudocomponents

The computational simulation performed for the conditions of each experiment obtained the MFP value of each of the 25 pseudocomponents. Among these, Ps1 and Ps2 have MFP within the value of 0.02m ($\pm 20\%$), which is limited by the distance between the evaporator and the condenser. Thus, these pseudocomponents form the largest percentage of the distillate stream. Ps1 and Ps2 are characterized by boiling point temperatures of 293.4 °C and 417 °C, respectively. Ps1 represents chain components of up to 17 carbons and Ps2 represents chain components of up to 26 carbons, which make up the lower molecular weight fractions. The other components with a higher percentage of longer chains, above 26 carbons, make up the residue stream, and represent the higher molecular weight fractions. The mass fractions of Ps1 and Ps2 in the distillate were still obtained by simulation: $x_1 = 0.2068$ and $x_2 = 0.3312$. And together with the information of ASTM D7169 the mass fractions of Ps1 and Ps2 in the feed were reached: $Ps1(F) = 0.0514$ and $Ps2(F) = 0.2329$.

3.2 Molecular distillate

From the overall balance of the process with the flow data of the products obtained it was possible to calculate DP and RP (Eq. 2 and 3). With the mass fractions of Ps1 and Ps2 in the distillate (x_1 and x_2) and the mass fractions of Ps1 and Ps2 in the feed (Ps1(F) and Ps2(F)), the values of Ps1(D), Ps1(R), Ps2(D) and Ps2(R) (Eq. 7-10). Finally, the D/F ratio was calculated. The values of the seven response variables evaluated in the process are presented in Table 2. The evaluation at the central points (essays 6, 8 and 16) shows that the results show reproducibility of operation. The importance of central points is to check the lack of fit of the model and estimate experimental error.

Tabela 2 - Values of the response variables

Essay	RP (%)	DP (%)	Ps1(R) (%)	Ps2(R) (%)	Ps1(D) (%)	Ps2(D) (%)	D/F (*)
1	89.50	3.30	86.60	95.30	13.40	4.70	0.018
2	73.90	19.30	22.40	72.60	77.60	27.40	0.096
3	89.90	4.90	80.40	93.10	19.60	6.90	0.020
4	88.80	3.80	84.90	94.70	15.10	5.30	0.013
5	74.80	15.10	39.10	78.50	60.90	21.50	0.074
6(C)	83.60	10.70	56.90	84.80	43.10	15.20	0.043
7	76.80	17.40	29.90	75.20	70.10	24.80	0.083
8(C)	83.40	10.70	57.00	84.80	43.00	15.20	0.035
9	81.60	16.60	33.30	76.40	66.70	23.60	0.051
10	87.40	11.40	54.30	83.80	45.70	16.20	0.060
11	84.90	9.30	62.40	86.70	37.60	13.30	0.032
12	84.10	8.90	64.20	87.40	35.80	12.60	0.029
13	78.90	11.90	52.20	83.10	47.80	16.90	0.090
14	90.00	2.40	90.30	96.60	9.70	3.40	0.007
15	76.70	8.20	67.10	88.40	32.90	11.60	0.028
16(C)	84.30	10.00	59.70	85.70	40.30	14.30	0.038
17	77.80	15.40	38.20	78.20	61.80	21.80	0.066

RP=residue percentage, DP=distillate percentage, Ps1(D)=Ps1 recovery in distillate, Ps1(R)=Ps1 recovery in residue, Ps2(D)=Ps2 recovery in distillate, Ps2(R)=Ps2 recovery in residue, D/F= distillate/feed, (*) Dimensionless, (C) central point

3.3 Experiment design and statistical analysis

As mentioned above, DP, Ps1(D) and D/F were defined as the responses of interest to the process. Fig. 2 shows the effects of each factor analyzed with its respective p-value, considering a significance of 90%. P-value is the probability of significance and its value varies from zero to one, the smaller the p-value, the greater the probability that a variable influences the process.

It is observed that for DP and Ps1(D), Fig. 2 (a, b), the significant factors are: X1, X2, X2(Q) and X3, since they have p-value < 0.1 . Thus, EVT (linear), CT (linear and quadratic) and FF (linear) have greater influence on the value of DP and Ps1(D). Factors X1 and X2 have greater effects on these response variables, X1 influences positively and X2 negatively, on the values of DP and Ps1(D). Factor X3 also has an effect on these variables, but with less influence. For the D/F response, Fig. 2 (c), all factors are significant except X2(Q) and X2X3, since they have p-value > 0.1 . This means that more variables influence the value of D/F, with X1, X2 and X3 being the factors that have the greatest effects. Thus, EVT (linear) influences positively, since CT (linear) and FF (linear) influence in a negative way the value of D/F.

As EVT is the variable with the greatest influence on the studied process, several studies mention that this variable has a greater effect on the separation efficiency in MD [22, 35-37]. For the three responses, factor X1 has a greater positive effect, due to the fact that increasing EVT gives higher DP, Ps1(D) and D/F. This is in line with the expected and with the results of other studies [18, 32, 33]. However, the responses are also influenced by the CT and FF variables, which justify the experimental results to suffer variations in the maximum values of EVT.

Table 3 shows the regression data and the ANOVA table. The regression coefficients obtained for the adjustment of the quadratic model (Eq. 11) of the DP, Ps1(D) and D/F responses are presented. The fitted models present values of R^2 and R^{2adj} greater than 0.97 and 0.94, respectively, which represents an adequate adjustment, with a level of significance of 90%, for all responses. To accept a model that fits experimental data, one of the criteria is to attend F test. F value is calculated by the ratio of mean square of regression over residual. If the $F_{calculated}$ is at least three times higher than $F_{tabulated}$ this is an indication that the model well represents experimental data. To guarantee that a model can be used to make predictions, it is need to perform another F-test. In this case the value of $F_{calculated}$ by the ratio of mean square of lack of fit by pure error must be lower than $F_{tabulated}$.

The Anova Table for the responses of interest shows that the F test is valid for both the regression and the non-fit, since for the regression the $F_{\text{calculado}}$ (F-value) is at least 11 times greater than the F_{tabelado} ($F_{0.1}$). Already for the lack of fit the F_{tabelado} ($F_{0.1}$) is at least 1.6 times greater than the $F_{\text{calculado}}$ (F-value). This means that the model represents well the experimental data and can be used to make predictions [18, 34]. From this information we intend to optimize the process to define a suitable experimental condition for the purpose of maximizing the Pd, Ps1(D) and D/F responses.

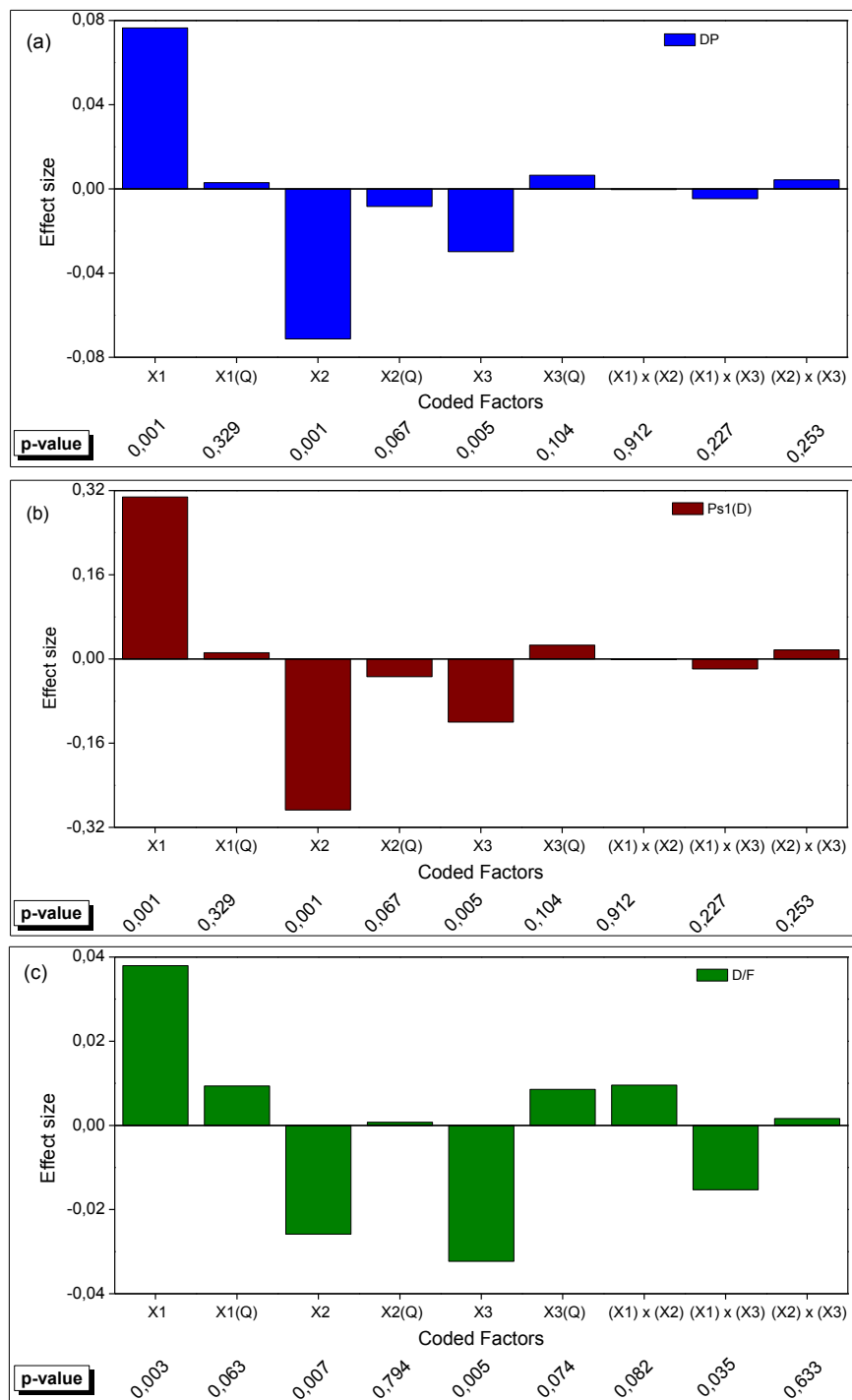


Figure 2 - Effects of variables on responses – (a) DP = distillate percentage, (b) Ps1(D) = Ps1 recovery in the distillate, (c) D/F = distillate/feed

Table 3 - Regression Coefficients and ANOVA

Resp.	Regression coefficient	R ²	R ^{2adj}	Source variation	Sum squares	Df	Mean square	F-value	F _{0.1}	
DP	β_0	-0,012650	0,989	0,975	Regression	0,041	9	0,00455	70,427	2,72
	β_1	0,001115			Residual	0	7	0,00006		
	β_{11}	0,000004			Lack of fit	0	5	0,00008	5,834	9,29
	β_2	-0,000699			Pure error	0	2	0,00001		
	β_{22}	-0,000012			Total	0,041	16			
	β_3	-0,000242								
	β_{33}	0,000001								
	$\beta_1 \times \beta_2$	0,000000								
	$\beta_1 \times \beta_3$	-0,000002								
	$\beta_2 \times \beta_3$	0,000001								
Ps1(D)	β_0	-0,050896	0,989	0,975	Regression	0,663	9	0,07361	70,307	2,72
	β_1	0,004487			Residual	0,007	7	0,00105		
	β_{11}	0,000016			Lack of fit	0,007	5	0,00137	5,759	9,29
	β_2	-0,002814			Pure error	0	2	0,00024		
	β_{22}	-0,000047			Total	0,677	16			
	β_3	-0,000974								
	β_{33}	0,000002								
	$\beta_1 \times \beta_2$	-0,000002								
	$\beta_1 \times \beta_3$	-0,000006								
	$\beta_2 \times \beta_3$	0,000006								
D/F	β_0	0,272638	0,975	0,944	Regression	0,012	9	0,00131	31,014	2,72
	β_1	-0,002736			Residual	0	7	0,00004		
	β_{11}	0,000013			Lack of fit	0	5	0,00005	3,082	9,29
	β_2	-0,002925			Pure error	0	2	0,00002		
	β_{22}	0,000001			Total	0,012	16			
	β_3	0,000262								
	β_{33}	0,000001								
	$\beta_1 \times \beta_2$	0,000013								
	$\beta_1 \times \beta_3$	-0,000005								
	$\beta_2 \times \beta_3$	0,000001								

DP = distillate percentage; Ps1(D) = Ps1 recovery in the distillate; D/F = distillate/feed; F-value=Fcalculado; F0.1=Ftabelado; Df, Degrees of freedom

3.4 Optimization process

In Fig. 3 the contour diagrams generated from the models obtained in the regression show that for all the responses of interest, the maximum values are obtained in the same

regions of the graphs. Thus, DP, Ps1(D) and D/F reach maximum values in the regions of the lower point FF and CT, when EVT is fixed (Fig. 3 a, d, g). Also for lower CT and higher EVT when fixed FF (Fig. 3 b, e, h). And finally, also, for the point of smaller FF and greater EVT when CT fixes (Fig. 3 c, f, i).

It is also observed that for all diagrams the values of DP, Ps1(D) and D/F increase with the increase of EVT and the decrease of CT and FF. For smaller values of FF the heat transfer in the film formed in the wall of the evaporator increases favoring the mass transfer of the more volatile compounds. Thus, with the increase of EVT there is the increase of the amount of distillate, therefore, a larger number of molecules evaporate and condense upon reaching the cooled wall of the condenser. The lower the temperature condenser the more efficient this step will be [19, 26, 33].

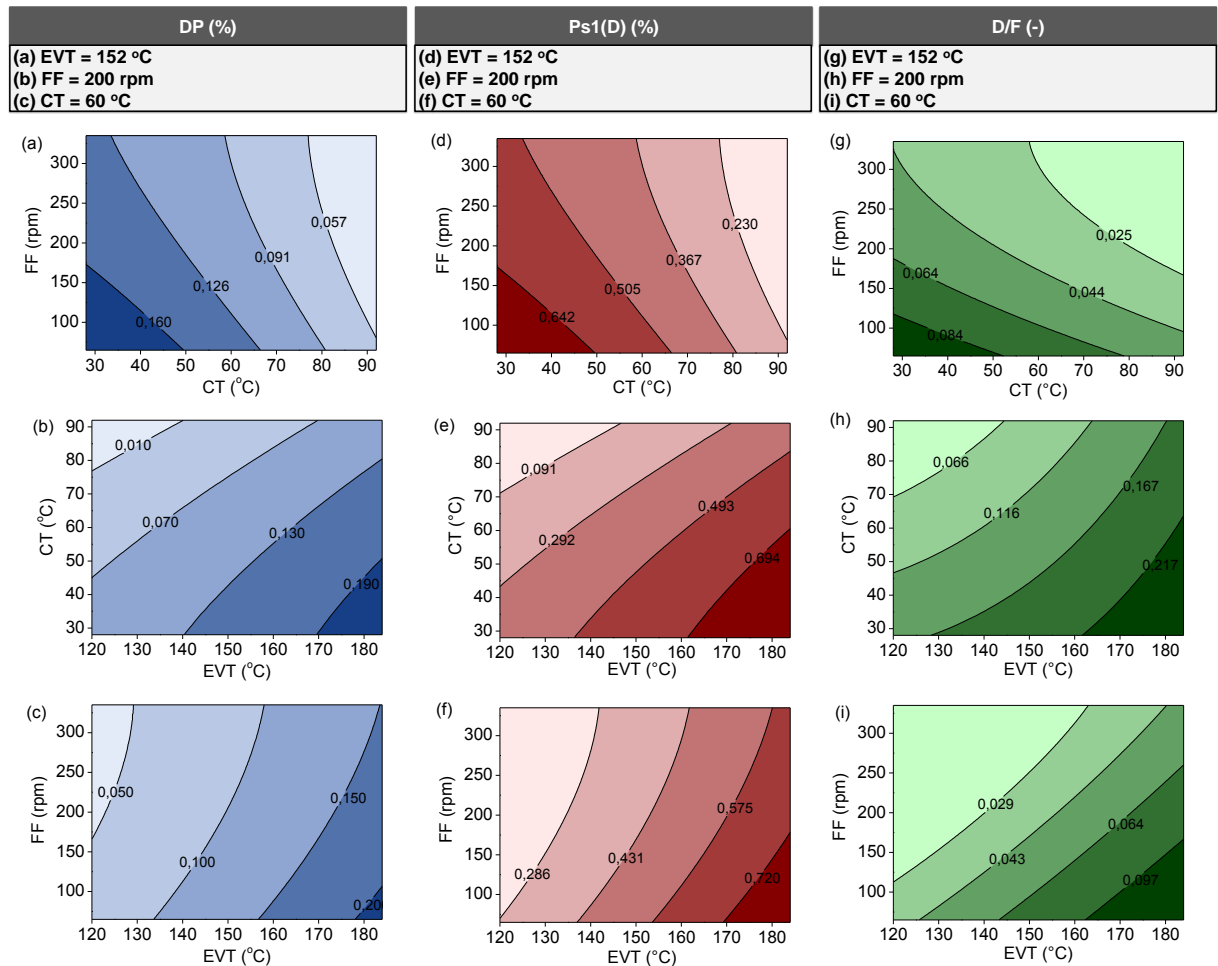


Figure 3 – Contour diagrams, (a, d, g) FF (rpm) x CT (°C); (b, e, h) CT (°C) x EVT (°C); (c, f, i) FF (rpm) x EVT (°C)

The convergence of the maximum regions indicates the possibility of the optimization to determine an optimal point for the studied molecular distillation process. It is desired to maximize the DP, Ps1(D) and D/F responses by performing the optimization by means of the desirability function as shown in Table 4. Thus, according to Fig. 4, the value of $d = 1$ was reached for the following values of process variables: $EVT = 183.95$ °C, $CT = 44.02$ °C and $FF = 1.91$ L/h (132.73 rpm). These operating conditions characterize the optimum point for obtaining the desired products in the molecular distillation process.

With the regression models (Eq. 14, 15, 16) was calculated the predicted values of DP, Ps1(D) and D/F for the optimal condition. The experimental test with the optimal conditions confirmed the expected results for the DP, Ps1(D) and D/F responses, according to the predicted and experimental values in Table 4.

$$DP = -0,012650 + 0,001115 * EVT + 0,000004 * EVT^2 - 0,000699 * CT - 0,000012 * CT^2 - 0,000242 * FF + 0,000001 * FF^2 - 0,0000005 * EVT * CT - 0,000002 * EVT * FF + 0,000001 * CT * FF \quad (14)$$

$$Ps1(D) = -0,050896 + 0,004487 * EVT + 0,000016 * EVT^2 - -0,002814 * CT - 0,000047 * CT^2 - 0,000974 * FF + 0,000002 * FF^2 - 0,000002 * EVT * CT - 0,000006 * EVT * FF + 0,000006 * CT * FF \quad (15)$$

$$D/F = 0,272638 - 0,002736 * EVT + 0,000013 * EVT^2 - 0,002925 * CT + 0,000001 * CT^2 + 0,000262 * FF + 0,000001 * FF^2 + 0,000013 * EVT * CT - 0,000005 * EVT * FF + 0,000001 * CT * FF \quad (16)$$

Tabela 4 - Limits of Desirability Function, Predicted and Experimental Values

d	0	0,5	1	Predicted	Experim.	-95%*	+95%*
Value	Low	Medium	High				
DP	0,02403	0,10850	0,19298	0,22036	0,21966	0,20171	0,23902
Ps1(D)	0,09666	0,43654	0,77642	0,88659	0,88377	0,81153	0,96165
D/F	0,00744	0,05151	0,09558	0,11602	0,15053	0,09589	0,13615

d = Desirability; Experim. = experimental value; * Confidence interval

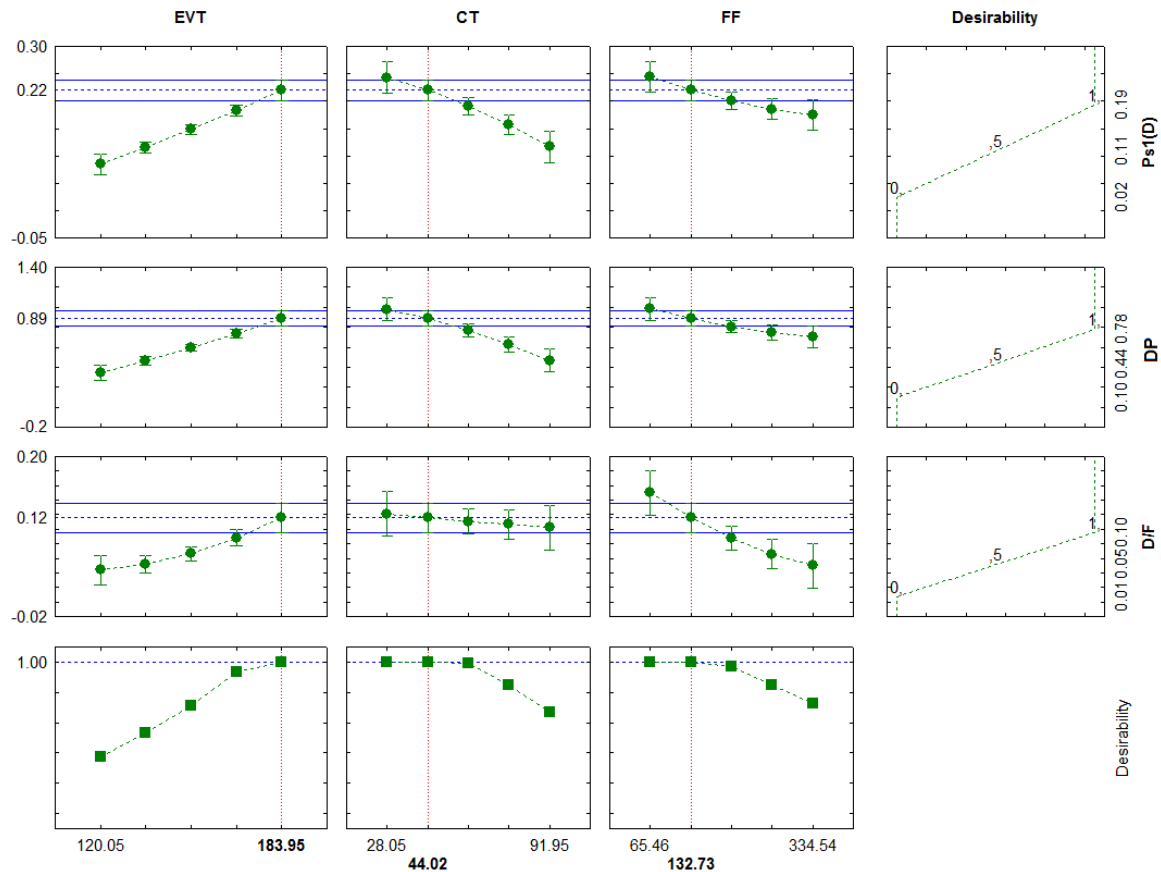


Figure 4 – Optimization by desirability function of $d=1$.

4. Conclusions

The experimental design carried out by the Rotational Central Compound Delineation provided the model for a 90% confidence level that describes the influence of the variables evaluated in the process. The computational simulation by the pseudocomponents method allowed the characterization of the products obtained allowing the determination of the interest responses to be optimized. The statistical evaluation allowed the optimization of the process, which resulted in optimum experimental conditions for the maximization of Pd, Ps1 (D) and D / F.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support of Brazilian Agencies: SDECT-RS, CNPq, and CAPES.

References

- [1] P. Europe, Plastics – the Facts 2014/2015. An analysis of European plastics production, demand and waste data, in: P.E.A.o.P. Manufacturers (Ed.), Belgium, 2015, pp. 11.
- [2] ABIPLAST, Brazilian Plastic Processed and Recycling Industry - Profile 2016 - Preview, in: B.P.I. Association (Ed.), Brazil, 2016.
- [3] Braskem, O Plástico no Planeta, in: Braskem (Ed.), Brazil.

- [4] M.H. Bayat, M. Abdouss, M. Javanbakht, Quantification of polyethylene wax in semibatch laboratory reactor and a study of different parameters on wax production as a by-product in the slurry ethylene polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 127 (2013) 1027-1031.
- [5] M.N. Cardoso, A.G. Fisch, Mechanism of Fouling in Slurry Polymerization Reactors of Olefins, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 9426-9432.
- [6] B. Folie, M. Radosz, Phase Equilibria in High-Pressure Polyethylene Technology, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 1501-1516.
- [7] P.J. Holloway, C.E. Jeffree, Epicuticular Waxes, in: *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*, Elsevier, Oxford, 2003, pp. 1190-1204.
- [8] S. Martini, C.Y. Tan, S. Jana, Physical Characterization of Wax/Oil Crystalline Networks, *Journal of Food Science*, 80 (2015) C989-C997.
- [9] S.L. PARISH, E. J. , Food Lipids - Chemistry, Nutrition, and Biotechnology, in: *The chemistry of waxes and sterols*, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 89-114.
- [10] J.C. Crause, I. Nieuwoudt, Paraffin wax fractionation: state of the art vs. supercritical fluid fractionation, *The Journal of Supercritical Fluids*, 27 (2003) 39-54.
- [11] E. Hájeková, M. Bajus, Recycling of low-density polyethylene and polypropylene via copyrolysis of polyalkene oil/waxes with naphtha: product distribution and coke formation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74 (2005) 270-281.
- [12] P.T. Williams, E.A. Williams, Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1999) 107-126.
- [13] M. Arabiourrutia, G. Elordi, G. Lopez, E. Borsella, J. Bilbao, M. Olazar, Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94 (2012) 230-237.
- [14] M. Kellerman, A. Erasmus, P.J.R. Cronjé, P.H. Fourie, Thiabendazole residue loading in dip, drench and wax coating applications to control green mould and chilling injury on citrus fruit, *Postharvest Biology and Technology*, 96 (2014) 78-87.
- [15] S. Singh, P. Khemariya, A. Rai, A.C. Rai, T.K. Koley, B. Singh, Carnuba wax-based edible coating enhances shelf-life and retain quality of eggplant (*Solanum melongena*) fruits, *LWT - Food Science and Technology*, 74 (2016) 420-426.
- [16] M.T. Zaky, N.H. Mohamed, Comparative study on separation and characterization of high melting point macro- and micro-crystalline waxes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41 (2010) 360-366.
- [17] F. Chen, T. Cai, G. Zhao, X. Liao, L. Guo, X. Hu, Optimizing conditions for the purification of crude octacosanol extract from rice bran wax by molecular distillation analyzed using response surface methodology, *Journal of Food Engineering*, 70 (2005) 47-53.
- [18] P.F. Martins, C. Carmona, E.L. Martinez, P. Sbaite, R. Maciel Filho, M.R. Wolf Maciel, Short path evaporation for methyl chavicol enrichment from basil essential oil, *Separation and Purification Technology*, 87 (2012) 71-78.
- [19] J. Lutišan, J. Cvengroš, Mean free path of molecules on molecular distillation, *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 56 (1995) 39-50.
- [20] Å. Oterhals, B. Kvamme, M.H.G. Berntssen, Modeling of a short-path distillation process to remove persistent organic pollutants in fish oil based on process parameters and quantitative structure properties relationships, *Chemosphere*, 80 (2010) 83-92.
- [21] L.P. Tovar, M.R. Wolf Maciel, G.M.F. Pinto, R. Maciel Filho, D.R. Gomes, Factorial design applied to concentrate bioactive component of *Cymbopogon citratus* essential oil using short path distillation, *Chemical Engineering Research and Design*, 88 (2010) 239-244.

- [22] A.G. Solaesa, M.T. Sanz, M. Falkeborg, S. Beltran, Z. Guo, Production and concentration of monoacylglycerols rich in omega-3 polyunsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis and molecular distillation, *Food chemistry*, 190 (2016) 960-967.
- [23] A.V. Borgarello, G.N. Mezza, M.C. Pramparo, M.F. Gayol, Thymol enrichment from oregano essential oil by molecular distillation, *Separation and Purification Technology*, 153 (2015) 60-66.
- [24] L. Zuñiga Liñan, N.M.N. Lima, F. Manenti, M.R. Wolf Maciel, R.M. Filho, L.C. Medina, Experimental campaign, modeling, and sensitivity analysis for the molecular distillation of petroleum residues 673.15K+, *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (2012) 243-258.
- [25] J. Yu, X. Yuan, A. Zeng, A novel purification process for dodecanedioic acid by molecular distillation, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23 (2015) 499-504.
- [26] F. Chen, Z. Wang, G. Zhao, X. Liao, T. Cai, L. Guo, X. Hu, Purification process of octacosanol extracts from rice bran wax by molecular distillation, *Journal of Food Engineering*, 79 (2007) 63-68.
- [27] T. Tsukame, Y. Ehara, Y. Shimizu, M. Kutsuzawa, H. Saitoh, Y. Shibasaki, Characterization of microstructure of polyethylenes by differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta*, 299 (1997) 27-32.
- [28] J. Aguado, D.P. Serrano, G. San Miguel, Analysis of Products Generated from the Thermal and Catalytic Degradation of Pure and Waste Polyolefins using Py-GC/MS, *Journal of Polymers and the Environment*, 15 (2007) 107-118.
- [29] S. Kumar, R.K. Singh, Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products, *Journal of Petroleum Engineering*, 2013 (2013) 7.
- [30] A. Aboukhas, K. El harfi, A. El Bouadili, Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 1363-1369.
- [31] L. Plazas Tovar, M.R. Wolf Maciel, R. Maciel Filho, C.B. Batistella, O.J. Celis Ariza, L.C. Medina, Overview and Computational Approach for Studying the Physicochemical Characterization of High-Boiling-Point Petroleum Fractions (350°C+), *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles*, 67 (2012) 451-477.
- [32] P.F. Martins, H.H.R. Medeiros, P. Sbaite, M.R. Wolf Maciel, Enrichment of oxyterpenes from orange oil by short path evaporation, *Separation and Purification Technology*, 116 (2013) 385-390.
- [33] L.P. Tovar, G.M.F. Pinto, M.R. Wolf-Maciel, C.B. Batistella, R. Maciel-Filho, Short-Path-Distillation Process of Lemongrass Essential Oil: Physicochemical Characterization and Assessment Quality of the Distillate and the Residue Products, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 8185-8194.
- [34] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 76 (2008) 965-977.
- [35] L.V. Fregolente, P.B.L. Fregolente, A.M. Chicuta, C.B. Batistella, R. Maciel Filho, M.R. Wolf-Maciel, Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides Using Molecular Distillation, *Chemical Engineering Research and Design*, 85 (2007) 1524-1528.
- [36] B. Zha, Z. Chen, L. Wang, R. Wang, Z. Chen, L. Zheng, Production of glycerol monolaurate-enriched monoacylglycerols by lipase-catalyzed glycerolysis from coconut oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116 (2014) 328-335.
- [37] C.M. Yeoh, E.T. Phuah, T.K. Tang, W.L. Siew, L.C. Abdullah, T.S.Y. Choong, Molecular distillation and characterization of diacylglycerol-enriched palm olein, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116 (2014) 1654-1663.

3.3 ARTIGO 2

O artigo a seguir intitulado: Pirólise de PEAD para obtenção de cera será submetido à revista *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

Pirólise de PEAD para obtenção de cera

Eluize V. Maziero ^a, Laura P. Tovar ^a, Eduardo H. Tanabe ^a, Rafael Budel ^a, Daniel A. Bertuol ^a

^a LAPAM, Laboratório de processos ambientais, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

ABSTRACT

The large generation of plastic waste entails the need for recycling methods for the reduction and recovery of these wastes. One of the methods that have been used is the pyrolysis that treats these residues and has as products liquid, gaseous and solid fractions. The waxes obtained by the pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) have several applications. For this the study of the best conditions of the pyrolysis process to obtain waxes was carried out, temperatures of 425 to 450 °C were evaluated. These pyrolysis products were evaluated by physical-chemical characterization to indicate possible commercial uses. The wax obtained at temperatures of 445 and 450 °C showed more adequate characteristics. This wax can be fractionated, for example, by method molecular distillation.

Keywords: pirólise, PEAD, resíduo plástico, cera, caracterização

1. Introdução

O aumento na produção e consumo de materiais plásticos e as questões ambientais relacionadas à sua baixa biodegradabilidade levam à necessidade de uma diminuição dos resíduos plásticos em aterros sanitários e o desenvolvimento de processos de reciclagem [1].

O que motiva a reciclagem de polímeros é a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, a redução de custos para disposição final e tratamento dos resíduos, bem como a geração de emprego e renda [2]. Os métodos de reciclagem devem ser avaliados não só por serem viáveis em grande escala, mas também por sua viabilidade econômica e por serem ambientalmente amigáveis [1].

A classe de polímeros mais utilizada na indústria são as poliolefinas, estes materiais são muito versáteis e também são os plásticos mais usados habitualmente [3]. Uma das formas de reciclagem utilizada para polímeros é pelo método químico através da pirólise, esse método de reciclagem é promissor para a redução de resíduos plásticos, obtendo como produtos frações líquidas, gasosas e sólidas [4]. A pirólise é a decomposição termoquímica de materiais a temperaturas elevadas e na ausência de oxigênio, e ocorre em temperaturas na faixa de 150 até 1600 °C [5]. Além do processo operar sem a necessidade de ar, este não gera poluentes, pois é conduzido em um sistema fechado [6]. A temperatura é a variável operacional mais importante no processo de pirólise. Esta determina a taxa de decomposição e a estabilidade dos produtos obtidos. Em temperaturas elevadas a produção de gases é favorecida, quando se reduz a temperatura, há um acréscimo tanto na obtenção de líquidos quanto na obtenção de sólidos. A composição química dos produtos da pirólise depende principalmente dos polímeros utilizados [7].

A pirólise de poliolefinas atingiu um desenvolvimento significativo baseado em vários tipos de reatores, como: reatores de tubo, de cone rotativo, de parafuso e de leito fluidizado. Esse processo de reciclagem pode ser realizado em pequenas unidades próximas aos pontos de coleta, evitando assim os custos envolvidos no transporte dos resíduos plásticos [1]. Poliolefinas como o polietileno e o polipropileno se decompõem em parafinas e olefinas. A distribuição do peso molecular e a razão parafina-olefina reduzem com o aumento da temperatura [8]. Na pirólise térmica de poliolefinas em temperaturas moderadas (400 - 600°C), a cera é o principal produto obtido e diferentes possibilidades para seu tratamento vem sendo estudadas [9].

Atualmente, as ceras têm sido amplamente utilizadas em muitas aplicações, tais como na indústria têxtil, alimentícia, química, farmacêutica, na medicina e na fabricação de diversos tipos de cosméticos e também para polimentos, tratamento de papel, tintas de impressão, produção de folhas laminadas, além de outros fins industriais [10]. Algumas propriedades físicas, como os pontos de fusão e de amolecimento, são parâmetros importantes para a definição da aplicação de ceras. As propriedades térmicas das substâncias, tais como as

transições de fase, têm um papel decisivo na qualidade do produto final, podendo ser estudadas, por exemplo, através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) [11].

Conforme a aplicação pretendida para uma cera, esta precisa ser purificada ou fracionada para assegurar que as suas propriedades sejam adequadas para a aplicação específica desejada [10]. Um dos processos utilizados no fracionamento de ceras é a destilação molecular. Fang Chen et al. [12], avaliou métodos para extrair e purificar octacosanol da cera de farelo de arroz, porém os métodos convencionais, como a cromatografia de coluna e a recristalização, apresentam restrições devido ao uso de solventes orgânicos. Já a destilação molecular não necessita a utilização de quaisquer solventes na purificação ou fracionamento de ceras. Maziero et al. [13] utilizou o processo de destilação molecular para fracionar uma cera de polietileno, obtendo produtos com distribuição de números de carbono específicos.

Neste trabalho foram avaliadas as condições do processo de pirólise para obtenção de cera a partir do polietileno de alta densidade (PEAD). Primeiramente, foi realizada a caracterização do polímero utilizado por meio de análise DSC para confirmação de sua composição. As condições experimentais da pirólise foram baseadas em estudos anteriores e avaliou-se a variação de temperatura entre 425 e 450 °C. O produto sólido (cera) obtido na pirólise para estas diferentes temperaturas foi avaliado em rendimento e características físico-químicas.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Utilizou-se para a pirólise o polímero pós-uso PEAD, este foi obtido de frascos de 1L de álcool etílico hidratado cedidos pelo Restaurante Universitário da UFSM de Santa Maria, RS - Brasil.

2.2. Caracterização do polímero e da cera

2.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

Para confirmar que o material utilizado para a pirólise se caracteriza como PEAD foi realizada a caracterização por DSC. O pellet do PEAD apresenta temperatura de fusão de 131.77 °C. Para avaliar as características térmicas da cera obtida na pirólise, para as diferentes temperaturas avaliadas, esta também foi analisada por DSC.

As temperaturas de fusão do polímero e da cera foram determinadas utilizando um equipamento DSC-60 Plus da Shimadzu. A massa da amostra de plástico foi de 3.3 ± 1 mg e a massa da amostra de cera foi de 5 ± 1 mg. Nitrogênio gasoso (N_2) 5.0 analítico (99.999 % de pureza) foi utilizado como atmosfera inerte, com vazão do gás de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min sendo aquecido da temperatura ambiente até 200 °C para o polímero e até 150 °C para a cera [14, 15].

2.2.2. Análise termogravimétrica

Para avaliar a temperatura máxima que pode ser utilizada na pirólise, a temperatura de decomposição do polímero foi obtida por análise termogravimétrica (TGA) no equipamento TGA-50 da Shimadzu. As amostras utilizadas foram de 10 ± 1 mg inseridas em um cadinho de alumina e degradadas em atmosfera inerte de nitrogênio, a uma vazão de 50 mL/min. O aquecimento foi realizado a partir da temperatura ambiente até atingir a temperatura de 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min [15-17].

2.2.3. Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier

Avaliou-se natureza das ligações químicas da cera obtida na pirólise por meio da análise de Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para melhor definir suas possíveis aplicações. Os espectros de absorção no infravermelho da cera obtida foram registrados com varredura de 45 scans e faixa de leitura entre 400 e 4500 cm^{-1} no equipamento Shimadzu (IRPrestige-21), acoplado ao acessório HATR (Refletância Total Atenuada Horizontal) da marca Pike Technologies.

2.3. Avaliação das condições operacionais da pirólise

As condições para a pirólise do PEAD foram baseadas nos estudos de Oliveira [18]. Com o objetivo de produzir um maior volume de ceras, foi realizado um aumento de escala onde foi utilizado um reator cilíndrico de aço inox com 8 cm de diâmetro e 25 cm de altura e volume de 1.25 L. Para avaliar a influência da temperatura no rendimento e nas características do produto sólido (cera) obtido, a temperatura foi variada em 425, 435, 445 e 450 °C. Em cada batelada realizada foi avaliado o rendimento de produto e as características da cera obtida por meio de análise DSC.

O esquema da Figura 1 representa a montagem dos equipamentos para os experimentos. Para cada teste foram usados 200 g de amostra de polímero previamente cominuído em moinho de facas Rone N150, malha com abertura de 1 cm. Nos experimentos mantiveram-se fixos o tempo de reação (60 minutos), a taxa de aquecimento (20 °C/min) e a vazão de nitrogênio (50 mL/min), este tem a função de manter a atmosfera inerte durante a reação. O condensador conectado ao banho termostático foi mantido a temperatura de 20 °C. O reator foi inserido no forno SANCHIS – ESP com temperatura e tempo controlados. Por meio do controlador Novus N1200 pode-se programar e controlar as condições experimentais. Ao término de cada ensaio, o produto sólido gerado (cera) permanece no interior do reator que é pesado para avaliar o rendimento de massa.

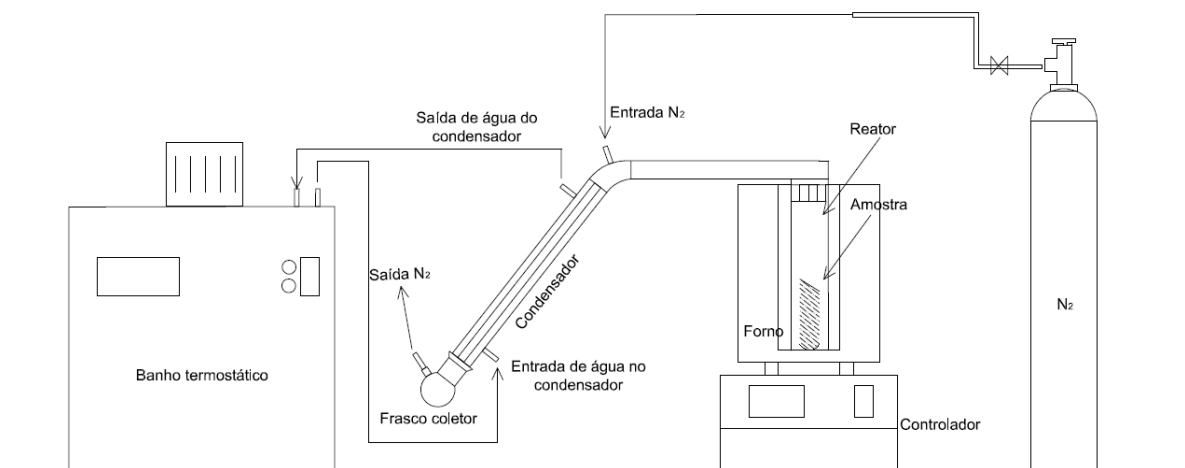


FIGURA 1 – Esquema de montagem dos equipamentos

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do polímero

A análise DSC do polímero utilizado para a pirólise apresenta um pico endotérmico na temperatura de 128,9 °C (Figura 2) este valor é bem próximo do obtido na análise DSC do pellet de PEAD (131,77 °C), isto confirma a composição do material dos frascos. Motawie et al. [6] também cita que a fusão do PEAD ocorre em 129 °C. A análise TGA (Figura 3) do polímero apresenta temperatura inicial de degradação em torno de 440 °C e temperatura final em torno de 520 °C. A derivada da curva de TGA denominada DTG dá o valor da temperatura onde ocorre a degradação máxima, para o PEAD utilizado esta temperatura é de

494,94 °C. Estes valores ficaram próximos aos citados no estudo de Motawie et al. [6], onde a degradação do PEAD começou em 390 °C e foi concluída em 490 °C.

A temperatura de degradação máxima limita a temperatura de pirólise, pois acima desta temperatura a porcentagem mássica continuou a reduzir, aumentando a fração de compostos voláteis e os ensaios de pirólise de PEAD visam à obtenção de maior porcentagem de produto sólido. O material escolhido para ser utilizado nos testes apresenta pouca pigmentação o que é de interesse para obter cera incolor.

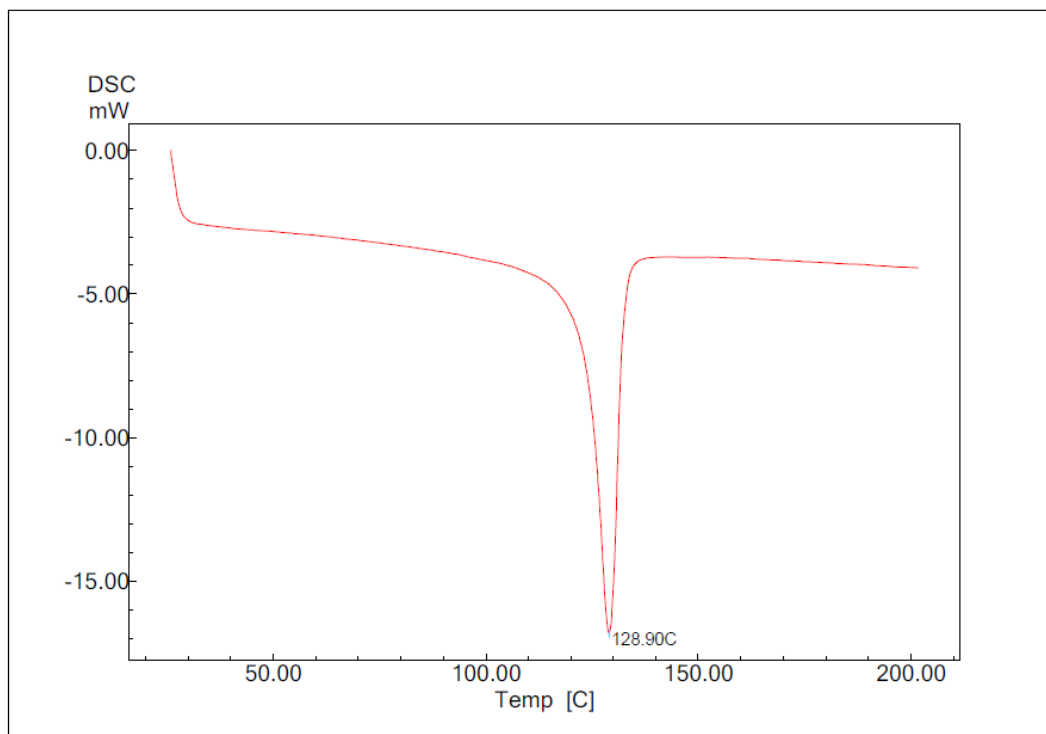


FIGURA 2 – Curva de DSC do PEAD pós-uso

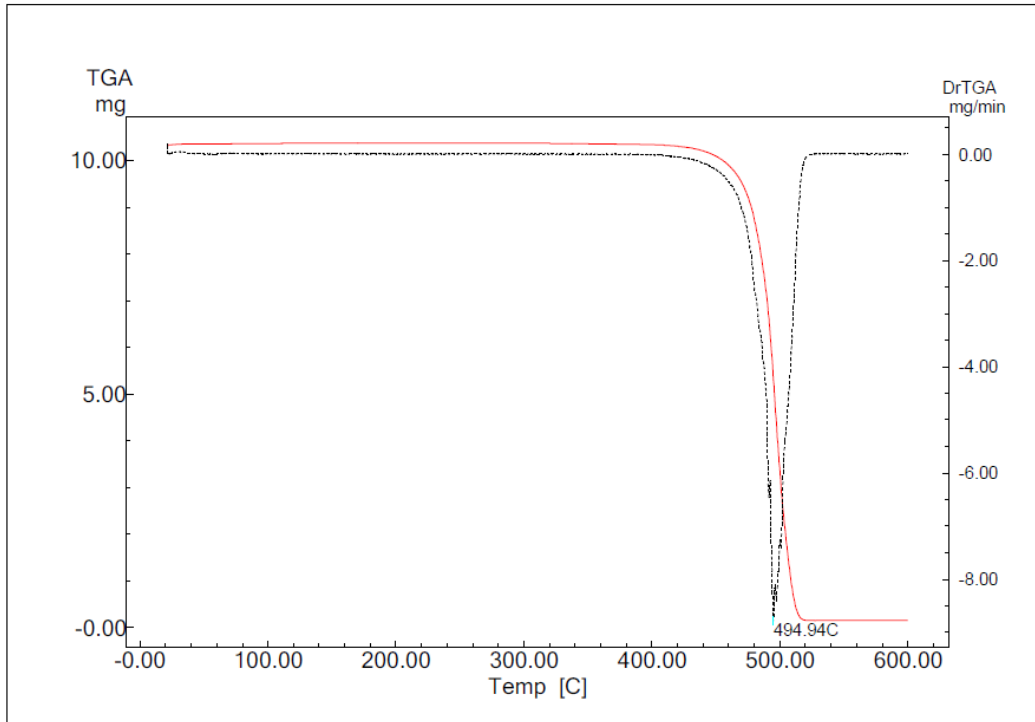


FIGURA 3 – Curvas de TGA e DTG do PEAD pós-uso

3.2. Avaliação das condições operacionais da pirólise

Oliveira [18] estudou a pirólise em batelada de diferentes tipos de polímeros. Este utilizou diferentes temperaturas de pirólise para avaliar o rendimento e as características dos produtos obtidos. O autor realizou a pirólise de PEAD nas temperaturas de 450 °C, 475 °C e 500 °C. Para a temperatura de 450 °C foi obtida a maior porcentagem de produto sólido (cera). Com base no estudo citado foram definidas as condições e as temperaturas testadas no presente trabalho para a pirólise do PEAD. A Tabela 1 apresenta as temperaturas de pirólise utilizadas e os correspondentes rendimentos mássicos de cera obtida.

TABELA 1 – Condições de temperatura da pirólise e rendimento da cera obtida.

Temperatura de pirólise (°C)	Rendimento (%)
425	76,75
435	91,35
445	90,30
450	83,10

Os rendimentos de produto obtido nos testes de pirólise realizados são satisfatórios, ocorrendo poucas perdas devido à formação de compostos mais voláteis que acabam sendo

transportados para o condensador. Arabiourrutia et al. [9] obteve rendimentos de 80% em peso de cera obtida por pirólise de PEAD a 450°C. O rendimento de cera diminuiu à medida que a temperatura aumenta, enquanto os rendimentos de líquido e gás aumentam [19].

3.3. Caracterização da cera

A análise DSC da cera obtida para as temperaturas de 425 e 435 °C (Figura 4 - a,b) apresentaram somente um pico endotérmico de fusão, na temperatura de 127,2 °C e de 122,9°C, respectivamente. Como essas temperaturas são muito próximas da temperatura de fusão do polímero (128,9 °C), isto indica que não ocorreu uma pirólise completa para a formação de cera. As mesmas também apresentam aspecto plástico. Isto se deve possivelmente a estas temperaturas de pirólise serem inferiores a temperatura inicial de degradação do polímero (440 °C) dada pelo TGA.

A cera obtida para as temperaturas de 445 e 450 °C apresentam dois picos na análise DSC (Figura 4 - c, d), este fato é característico de ceras, estas iniciam a fusão em uma temperatura e se tornam completamente líquidas no valor do segundo pico de fusão, onde toda a amostra passa a se comportar como um fluído [9]. Para a cera obtida na temperatura de pirólise de 445 °C os picos de fusão são em 77,4 °C e 97,2 °C, já para a cera obtida na temperatura de 450 °C os picos são em 86 °C e 104,6 °C. Arabiourrutia et al. [9] cita que ceras de pirólise de poliolefina tem intervalos de fusão semelhantes aos das ceras comerciais. No seu estudo a cera de PEAD obtida a 450°C apresenta temperatura de fusão entre 70 a 83°C.

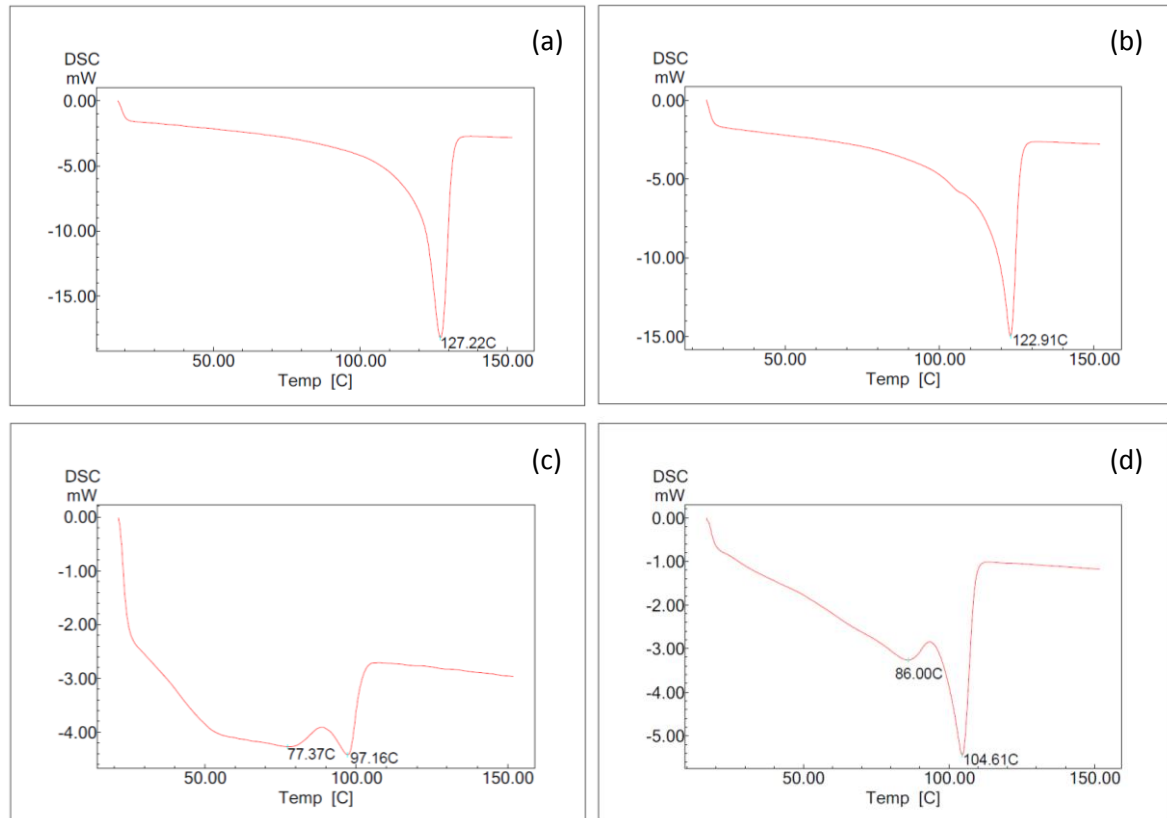


FIGURA 4 – Curvas DSC (a) fusão da cera obtida a 425°C, (b) fusão cera obtida a 435°C, (c) fusão da cera obtida a 445°C, (d) fusão da cera obtida a 450°C.

Conforme as análises DSC as ceras obtidas nas temperaturas de 425 e 435 °C não apresentam características adequadas para serem consideradas como ceras. Já as ceras obtidas nas temperaturas de 445 e 450 °C tem comportamento característico de cera e podem ser utilizadas para aplicações que necessitem as propriedades por elas apresentadas.

Testes realizados com temperaturas acima de 450 °C mostraram que com o aumento da temperatura, o produto gerado torna-se mais viscoso e com ponto de fusão mais baixo comparado as demais ceras obtidas. Este comportamento foi relatado por Kumar e Singh [16] durante a pirólise de PEAD entre 400 °C e 500 °C. Essa característica não é desejada e se deve a presença de frações com menor massa molar, por isto não foram avaliadas as condições de temperatura acima de 450°C.

A técnica de análise por FTIR detecta os vários grupos funcionais característicos presentes nos compostos [6]. Lin e Al-Kayiem [20] citam que a cera de parafina é composta por ligações de -CH₂ e -CH₃ e sua fórmula molecular é C_nH_{2n+2} (n>20). Esta apresenta, no espectro da análise por FTIR, dois fortes picos entre 2850 e 2960 1/cm, dois picos mais fracos

e próximos na faixa de 1470 1/cm e mais dois picos fracos entre 720 e 890 1/cm. Arabiourrutia et al. [9] analisou por FTIR ceras obtidas pela pirólise de PEAD, a análise apresenta o alongamento simétrico e assimétrico característico de bandas de ligações C-H correspondentes a grupos -CH₂ em 2855 e 2920 1/cm. Também o pico duplo em 725 1/cm corresponde à vibração desses grupos, e outras bandas correspondentes as cadeias alifáticas aparecem em 1386 e 1471 1/cm e são devidas as vibrações de deformação do grupo metil e metileno. A natureza olefínica é confirmada pelas bandas em 910 e 995 1/cm, que correspondem ao grupo R -CH -CH₂. As bandas em 1646 e 1725 1/cm são devidas ao alongamento da ligação C = C, o que indica a presença de olefinas.

Estas características do espectro da cera de parafina e da cera obtida no estudo citado são bem semelhantes ao espectro da cera obtida pela pirólise do PEAD pós-uso. Indicando sua composição de maioria formada por carbonos e ligações -CH₂, assim apresentando características parafínicas. Kumar e Singh [21] citam que pela análise elementar de resíduo de PEAD sua composição é de 80,58% de carbonos. Motawie et al. [6] também mostra pelo espectro FTIR a presença de principalmente alcanos e alcenos. A Figura 5 apresenta o espectro da análise FTIR da cera obtida em 450°C.

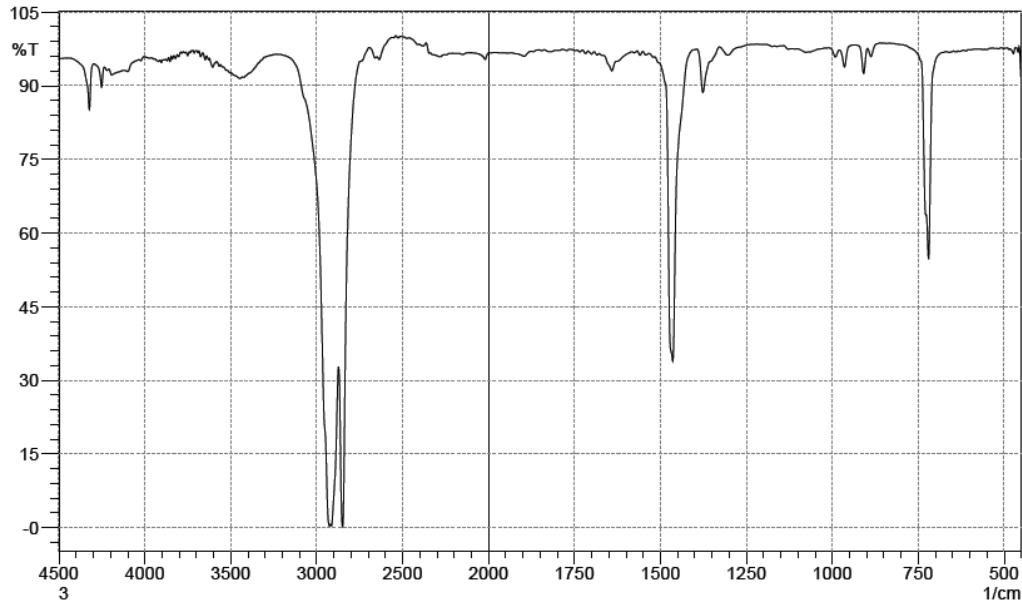


FIGURA 5 – Espectro FTIR da cera obtida na pirólise do PEAD pós-uso

Arabiourrutia et al. [9] cita que as ceras obtidas a 450 ° C começam a destilar a uma temperatura mais alta, o que indica que eles são formados por hidrocarbonetos mais pesados e

apresentam distribuição de cadeias de C21 a C40. Predel e Kaminsky [22] citam que cera com ponto de ebulição na faixa de 300-500 °C correspondem a compostos com C17-C36.

As características apresentadas pela cera obtida nas condições de 450 °C indicam que esta pode ser fracionada para obtenção de produtos mais específicos e de maior valor agregado por meio de destilação molecular. Essas características apresentadas pela cera obtida na pirólise do PEAD são bem próximas as características da cera de polietileno fracionada por destilação molecular no estudo de Maziero et al. [13], onde foram definidas as condições ótimas do processo sendo: temperatura do evaporador de 184 °C, vazão de alimentação de 1.91 L/h, e temperatura do condensador de 44.02 °C para pressão de vácuo do sistema em 0.1Pa.

CONCLUSÕES

O aumento de escala para o reator de aço inox mostrou ser eficiente para a pirólise dos resíduos plásticos e obtenção de cera com propriedades de interesse possibilitando a valorização desses resíduos. As condições de pirólise avaliadas para obter produto sólido mostraram que as temperaturas de 445 e 450 °C são adequadas. As ceras obtidas nessas condições apresentam temperatura principal de fusão de 97,2 e 104,6 °C e são compostas principalmente por hidrocarbonetos de parafina. A maior porcentagem (90,30%) de cera foi obtida para a temperatura de 445 °C. As características da cera obtida na pirólise indicam possíveis aplicações e a possibilidade de serem fracionadas por destilação molecular para obtenção de produtos de alto valor agregado.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support of Brazilian Agencies: SDECT-RS, CNPq, and CAPES.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, Cracking of High Density Polyethylene Pyrolysis Waxes on HZSM-5 Catalysts of Different Acidity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 10637-10645.
- [2] M.A.d.S. Spinacé, M.A. De Paoli, A tecnologia da reciclagem de polímeros, *Química Nova*, 28 (2005) 65-72.
- [3] J.A. Gonzalez-Perez, N.T. Jimenez-Morillo, J.M. de la Rosa, G. Almendros, F.J. Gonzalez-Vila, Pyrolysis-gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry of polyethylene, *Journal of chromatography. A*, 1388 (2015) 236-243.
- [4] M. Syamsiro, H. Saptoadi, T. Norsujianto, P. Noviasri, S. Cheng, Z. Alimuddin, K. Yoshikawa, Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors, *Energy Procedia*, 47 (2014) 180-188.

- [5] M.L.d. Oliveira, L.L. Cabral, M.C.A.M. Leite, M.R.C. Marques, Pirólise de resíduos poliméricos gerados por atividades offshore, *Polímeros*, 19 (2009) 297-304.
- [6] M. Motawie, S.A. Hanafi, M.S. Elmelawy, S.M. Ahmed, N.A. Mansour, M.S.A. Darwish, D.E. Abulyazied, Wax co-cracking synergism of high density polyethylene to alternative fuels, *Egyptian Journal of Petroleum*, 24 (2015) 353-361.
- [7] J. Walendziewski, *Thermal and Catalytic Conversion of Polyolefins*, 2006.
- [8] A. Buekens, Introduction to Feedstock Recycling of Plastics, in: *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 1-41.
- [9] M. Arabiourrutia, G. Elordi, G. Lopez, E. Borsella, J. Bilbao, M. Olazar, Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94 (2012) 230-237.
- [10] J.C. Crause, I. Nieuwoudt, Paraffin wax fractionation: state of the art vs. supercritical fluid fractionation, *The Journal of Supercritical Fluids*, 27 (2003) 39-54.
- [11] K.M. Gandra, OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERA DE CANA-DE-AÇÚCAR E SUAS FRAÇÕES, in: *Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas SP*, 2006.
- [12] F. Chen, Z. Wang, G. Zhao, X. Liao, T. Cai, L. Guo, X. Hu, Purification process of octacosanol extracts from rice bran wax by molecular distillation, *Journal of Food Engineering*, 79 (2007) 63-68.
- [13] E. V. Maziero, L. P. Tovar, E. H. Tanabe, R. Budel, D.A. Bertuol, Molecular distillation of polyethylene wax: Multi-response optimization, *Separation and purification technology*, (2017).
- [14] T. Tsukame, Y. Ehara, Y. Shimizu, M. Kutsuzawa, H. Saitoh, Y. Shibasaki, Characterization of microstructure of polyethylenes by differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta*, 299 (1997) 27-32.
- [15] J. Aguado, D.P. Serrano, G. San Miguel, Analysis of Products Generated from the Thermal and Catalytic Degradation of Pure and Waste Polyolefins using Py-GC/MS, *Journal of Polymers and the Environment*, 15 (2007) 107-118.
- [16] S. Kumar, R.K. Singh, Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products, *Journal of Petroleum Engineering*, 2013 (2013) 7.
- [17] A. Aboukhas, K. El harfi, A. El Bouadili, Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 1363-1369.
- [18] D.L.d. Oliveira, PIRÓLISE DE RESÍDUOS PLÁSTICOS VISANDO À OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO, in: *Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS - Brasil*, 2016.
- [19] G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, M. Artetxe, J. Bilbao, Product Yields and Compositions in the Continuous Pyrolysis of High-Density Polyethylene in a Conical Spouted Bed Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 6650-6659.
- [20] S.C. Lin, H.H. Al-Kayiem, Evaluation of copper nanoparticles – Paraffin wax compositions for solar thermal energy storage, *Solar Energy*, 132 (2016) 267-278.
- [21] S. Kumar, R.K. Singh, Optimization of process parameters by response surface methodology (RSM) for catalytic pyrolysis of waste high-density polyethylene to liquid fuel, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 115-122.
- [22] M. Predel, W. Kaminsky, Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes, *Polymer Degradation and Stability*, 70 (2000) 373-385.

4 DISCUSSÃO

O Artigo 1 apresenta o estudo do processo de destilação molecular, onde são avaliadas as variáveis envolvidas no processo objetivando o fracionamento de uma cera de polietileno. Para isto realizou-se uma avaliação estatística e a otimização dessas variáveis. As características dos produtos desse processo de destilação molecular foram obtidas por meio de uma simulação computacional. Assim, pode se determinar juntamente com os rendimentos do processo as respostas desejadas para um fracionamento adequado da cera. A partir disto foi determinada a condição experimental ótima para obter uma maior porcentagem de destilado com maior recuperação do pseudocomponente 1 (Ps1). Este apresenta características físico-químicas específicas e composição com distribuição de número de carbonos mais homogênea.

O Artigo 2 apresenta o estudo do processo de pirólise de resíduos poliméricos para obtenção de produto sólido caracterizado como uma cera. Foram avaliados estudos anteriores como base para determinar as condições experimentais e definir a faixa de temperatura utilizada nos testes. A cera obtida nesse processo de pirólise foi avaliada por caracterização físico-química a fim de prever possíveis usos e a possibilidade de ser fracionada pelo método de destilação molecular. Por meio desse fracionamento é possível agregar ainda mais valor a esse produto gerado a partir de um resíduo polimérico.

5 CONCLUSÃO GERAL

Os experimentos realizados para familiarização do equipamento e do processo de destilação molecular foram de grande importância para adequação do processo e das etapas experimentais. O destilador molecular de filme descendente apresenta diversos equipamentos e procedimentos que possibilitaram adquirir conhecimentos de engenharia no geral. A destilação molecular envolve vários processos e fundamentos ligados à engenharia química sendo de grande valia para o aprimoramento dos conhecimentos práticos e teóricos envolvidos. A determinação dos parâmetros que governam o processo de destilação molecular foi substancial para o entendimento do processo e para a avaliação das suas características específicas.

Por meio da avaliação das variáveis experimentais do processo de destilação molecular foi possível otimizar as condições experimentais para obter uma maior eficiência no fracionamento da cera. Essas condições ficaram definidas em: temperatura do evaporador

(EVT) de 184 °C, vazão de alimentação (FF) de 1,91 L/h e temperatura do condensador (CT) de 44,02 °C para um vácuo de 0.1 Pa. Onde foram obtidos os resultados de porcentagem de destilado (DP), recuperação do pseudocomponente 1 no destilado (Ps1(D)) e razão destilado/alimentação (D/F), respectivamente, iguais a 21,96 %, 88,38 % e 0,1505.

Por meio da pirólise do resíduo plástico pós-uso (PEAD) em temperaturas de 445 e 450 °C foi possível obter um rendimento desejável de cera com características físico-químicas de interesse comercial. As características apresentadas pela cera obtida também indicam a possibilidade de esta ser fracionada pelo método de destilação molecular para obtenção de produtos específicos com maior valor agregado.

Conclui-se que o presente trabalho demonstrou a possibilidade do uso da destilação molecular para o fracionamento de uma cera obtida como produto sólido da pirólise de resíduos poliméricos, permitindo a obtenção de produtos de alto valor. Assim, foram valorizados e transformados resíduos que seriam descartados por meio do uso de métodos considerados ambientalmente amigáveis diminuindo o impacto ambiental causado pela produção e consumo de matérias plásticas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produzir cera em grande quantidade por meio da pirólise de PEAD para que esta seja utilizada na planta piloto de destilação molecular.
- Caracterizar os produtos obtidos na destilação molecular por diversas técnicas físico-químicas para o conhecimento mais aprofundado de sua composição e características, facilitando a determinação de possíveis usos.
- Realização de re-destilações para avaliar o fracionamento da cera e a possibilidade de concentração dos produtos obtidos.

7 REFERÊNCIAS

ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Estatísticas**. 2014. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil_abiplast_2014_web.pdf>. Acesso em: 20 de agosto de 2017.

ARABIOURRUTIA, M.; ELORDI, G.; LOPEZ, G.; BORSELLA, E.; BILBAO, J.; OLAZAR, M.. **Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis v.94 p. 230–237, 2012.

ARTETXE, M.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; ELORDI, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. **Cracking of High Density Polyethylene Pyrolysis Waxes on HZSM-5 Catalysts of Different Acidity**. Ind. Eng. Chem. Res. V.52, p.10637–10645, 2013.

ASTM International. **ASTM D2892 – 05**: Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column) West Conshohocken, United States, 2005.

BARBE, R.W.; SUN, Y.; GU, X.J.; EMERSON, D.R.. **Isothermal slip flow over curved surfaces**. Vacuum v.76 p. 73–81, 2004.

ASTM International. **ASTM D7169 – 05**: Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography, West Conshohocken, Pennsylvania p.19428-2959, United States, 2005.

BADIN, V.; CVENGROS, J. **Model of temperature profiles during condensation in a film in a molecular evaporator**. The Chemical Engineering Journal, v.49 p. 177-180 177, 1992.

BARBER, R.W.; EMERSON, D.R.. **The influence of Knudsen number on the hydrodynamic development length within parallel plate micro-channels**. Advances in Fluid Mechanics IV. p. 207-216, 2002.

BATISTELLA, C.B. E MACIEL, M.R.W. **Modelagem e Simulação de um Destilador Molecular de Filme Descendente.** IV Congresso Argentino de Ingenieria Quimica, Santa Fé, Argentina, 18 a 20 de outubro, 1994.

BATISTELLA, C.B.; MACIEL, M.R.W.; MACIEL FILHO, R. **Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: development of a simulator under conditions of non ideality of the vapor phase.** Computers and Chemical Engineering v.24 p. 1309-1315,2000.

BATISTELLA, C. B.; MORAES, E. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. **Molecular Distillation Rigorous Modeling and Simulation for Recovering Vitamin E from Vegetal Oils.** Applied Biochemistry and Biotechnology vols. 98–100, 2002.

BAYAT, M. H.; ABDOUSS, M.; JAVANBAKHT, M. **Quantification of Polyethylene Wax in Semibatch Laboratory Reactor and a Study of Different Parameters on Wax Production as a by-Product in the Slurry Ethylene Polymerization.** J. Appl. Polym. Sci, 2013.

BRASKEM, **O Plástico no Planeta, o uso consciente torna o mundo mais sustentável.** Brasil, 2013. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/download/Principal/21103?file=Cartilha_Braskem.pdf>. Acesso em: 20 de agosto de 2017.

BUEKENS, A. **Introduction to feedstock recycling of plastics**, in: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (eds.) Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006.

CARDOSO, M.N.; FISCH, A.G. **Mechanism of Fouling in Slurry Polymerization Reactors of Olefins.** Ind. Eng. Chem. Res. V.55, 2016.

CHARBONNIER, B.; LAURENT, C.; MARCHAT, D. **Porous hydroxyapatite bioceramics produced by impregnation of 3D-printed wax mold: Slurry feature optimization.** Journal of the European Ceramic Society, 2016.

CHEN, F.; CAI, T.; ZHAO, G.; LIAO, X.; GUO, L.; HU, X. **Optimizing conditions for the purification of crude octacosanol extract from rice bran wax by molecular distillation analyzed using response surface methodology.** Journal of Food Engineering v.70 p. 47–53, 2005.

CHEN, F.; WANG, Z.; ZHAO, G.; LIAO, X.; CAI, T.; GUO, L.; HU, X. **Purification process of octacosanol extracts from rice bran wax by molecular distillation.** Journal of Food Engineering v. 79 p. 63–68, 2007.

CIESINSKA, W.; LISZYNSKA, B.; ZIELINSKI, J. **Selected thermal properties of polyethylene waxes.** J Therm Anal Calorim v. 125 p.1439–1443, 2016.

CRAUSE, J.C.; NIEUWOUDT, I. **Paraffin wax fractionation: state of the art vs. supercritical fluid fractionation.** J. of Supercritical Fluids v.27 p.39-54, 2003.

CVENGROŠ, J.; LUTIŠAN, J.; MICOV, M. **Feed temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator.** Chemical Engineering Journal v.78 p. 61–67, 2000.

CVENGROS, J.; BADIN, V.; POLLAK, S. **Residence time distribution in a wiped liquid film.** The Chemical Engineering Journal v.59 p.259-263, 1995.

DE OLIVEIRA, M. L.; CABRAL, L. L.; LEITE, M. C. A. M.; MARQUES, M. R. C. **Pirólise de Resíduos Poliméricos Gerados por Atividades *Offshore*.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 4, p. 297-304, 2009.

EL-NAHASA, H.H.; GADA, Y.H.; EL-HADYA, M.A.; RAMADANC, A.B. **The study of compatibility of polyethylene and polypropylene by using irradiated polyethylene wax.** Radiation Effects & Defects in Solids v. 167, No. 5, p.367–376, 2012.

FREGOLENTE, L. V.; FREGOLENTE, P. B. L.; CHICUTA, A. M.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL, M. R. **Effect of operating conditions on the concentration of monoglycerides using molecular distillation.** Chemical Engineering Research and Design Trans IChemE, Part A, November, 2007.

FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V. H.; DE CASTRO, H. F. **Monoglicéridos: produção por via enzimática e algumas aplicações** *Quim. Nova*, v. 31, No. 6, p.1514-1521, 2008.

GALÚCIO, C.S.; BENITESA, C.I.; RODRIGUESB, R.A.F.; Wolf Maciel, M.R. **Recuperação de sesquiterpenos do óleo-resina de copaíba a partir da destilação molecular.** *Quim. Nova*, v. XY, No. 00, 1-6, 2016.

GANDRA, K.M. **Obtenção e caracterização de cera de cana-de-açúcar e suas frações.** 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A.; JIMÉNEZ-MORILLO, N.T.; DE LA ROSA, J.M.; ALMENDROS, G.; GONZÁLEZ-VILA, F.J. **Pyrolysis-gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry of polyethylene.** *J. Chromatogr. A*, v. 1388, p. 236–43, 2015.

HÁJEKOVÁ, E.; BAJUS, M. **Recycling of low-density polyethylene and polypropylene via copyrolysis of polyalkene oil/waxes with naphtha: product distribution and coke formation.** *J. Anal. Appl. Pyrolysis* v.74 p.270–281, 2005.

HOLLOWAY, P.J; JEFFREE, C.E. **Epicuticular Waxes.** *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*, 2nd edition, Volume 2 p.374-386, 2003.

HORTON, A.H. **Investment Casting**, in *Annual Handbook Metal Park*, vol. 15, 1988.

JACOMINO, A. P.; OJEDA, R. M.; KLUGE, R. A.; SCARPARE FILHO, J. A.. **Conservação de goiabas tratadas com emulsões de cera de carnaúba.** *Rev. Bras. Frutic.* v. 25, n. 3, p. 401-405, 2003.

JAHIRUL, M. I.; RASUL, M. G.; CHOWDHURY, A. A.; ASHWATH, N. **Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review.** *Energies*, v. 5, n. 12, p. 4952-5001, 2012.

JUNG, C. G.; FONTANA, A. **Production of Gaseous and Liquid Fuels by Pyrolysis and Gasification of Plastics: Technological Approach**. In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (eds.). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, p. 249-283, 2006.

KAWALA, Z.; DAKINIEWICZ, P. **Influence of evaporation space geometry on rate of distillation in high-vacuum evaporator**. *Separation science and technology*, 37(8), p.1877–1895, 2002.

KELLERMANA, M.; ERASMUS, A.; CRONJEB, P.J.R.; FOURIEA, PAUL H.. **Thiabendazole residue loading in dip, drench and wax coating applications to control green mould and chilling injury on citrus fruit**. *Postharvest Biology and Technology* v.96 p. 78–87, 2014.

KPERE-DAIBO, T. S. **Plastic catalytic degradation study of the role of external catalytic surface, catalytic reusability and temperature effects**. Doctoral thesis, University of London Department of Chemical Engineering University College London, WC1E 7JE, 2009.

KUMAR, S.; SINGH, R. K. **Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* v. 28, n. 4, p. 659 - 667, October - December, 2011.

KUNWAR, B.; CHENG, H.N.; CHANDRASHEKARAN, S.R.; SHARMA, B.K. **Plastics to fuel: a review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v.54 p. 421–428, 2016.

LANGMUIR, I. **The the vapor pressure of metallic tungsten**. *Second Series, Vol. II N. 5*, 1913.

LEE, J.Y.; AN, J.; CHUA, C.K. **Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials**. *Applied Materials Today* v.7 p.120–133, 2017.

LI, S.; PARISH, E. J.; **The chemistry of waxes and sterols**. In: AKOH, C.; MIN, D. B. Food Lipids - Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. New York: Marcel Dekker Chap. 4, pp. 89-114, 1998

LIN, S.C.; AL-KAYIEM, H. H. **Evaluation of copper nanoparticles – Paraffin wax compositions for solar thermal energy storage**. Solar Energy v.132 p.267–278, 2016.

LIÑAN, L.Z.; NASCIMENTO LIMA, N.M.; MANENTI, F.; WOLF MACIEL, M.R.; MACIEL FILHO, R.; MEDINA, L.C. **Experimental campaign, modeling, and sensitivity analysis for the molecular distillation of petroleum residues 673.15 K+**. Chemical engineering research and design v.90 p.243–258, 2012.

LUTISAN, J.; CVENGROS, J. **Mean free path of molecules on molecular distillation**. Chemical Engineering Journal, v.56 p. 39--50 39, 1995.

MARTINI, S.; TAN, C. Y.; JANA, S. **Physical Characterization of Wax/Oil Crystalline Networks**. Journal of Food Science v. 80, nr. 5, 2015.

MARTINS, P.F.; MEDEIROS, H.H.R.; SBAITE, P.; WOLF MACIEL, M.R. **Enrichment of oxyterpenes from orange oil by short path evaporation**. Separation and Purification Technology v.116 p.385–390, 2013.

MPANZA, H.S.; LUYT, A.S. **Comparison of different waxes as processing agents for low-density polyethylene**. Polymer Testing v. 25 p. 436–442, 2006.

MOTAWIE, M.; HANAFI, S.A.; ELMELAWY, M.S.; AHMED, S.M.; MANSOUR, N.A.; DARWISH, M. S.A.; ABULYAZIED, D. E.. **Wax co-cracking synergism of high density polyethylene to alternative fuels**. Egyptian Journal of Petroleum v. 24, p.353–361, 2015.

OLEFINES, B. **Review of Investment Casting Wax**. Foundry Trade Journal, 2004.

OLMEDO; R.; NEPOTE, V.; GROSSO, N. R. **Antioxidant activity of fractions from oregano essential oils obtained by molecular distillation.** Food Chemistry v.156 p.212–219, 2014.

PARADELA, F. M. R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa.** 2012. 322f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

PERRY, R. H. e CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química - 5ª Ed.**, Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1980.

PLASTICS EUROPE. Plastics Europe Association of Plastics Manufacturers. **Plastics-The Facts 2014-An analysis of European latest plastic production, demand and waste data.** 2014. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf>. Acesso em: 10 de agosto de 2017.

PLASTIVIDA. Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos. **Monitoramento dos índices de reciclagem mecânica de plásticos no Brasil (IRMP).** 2012. Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/imagens/temas/Apresentação_IRMP_2012.pdf>. Acesso em: 10 de agosto de 2017.

ROSSAN, M.R. **Preparação e Caracterização de Micro e Nanopartículas Lipídicas Sólidas para Aplicação em Cosméticos.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2011.

ROSSI, P.C.; PRAMPARO, M.C.; GAICH, M.C.; GROSSO, N.R.; NEPOTE, V. **Optimization of molecular distillation to concentrate ethyl esters of eicosapentaenoic (20:5 ω -3) and docosahexaenoic acids (22:6 ω -3) using simplified phenomenological modeling.** J Sci Food Agric v. 91p: 1452–1458, 2011.

SALES-CRUZ, M.; GANI, R. **Computer-aided modelling of short-path evaporation for chemical product purification, analysis and design.** Chemical Engineering Research and Design, v.84(A7) p: 583–594, 2006.

SINGH, S.; KHEMARIYA, P.; RAI, A.; RAI, A. C.; KOLEY, T. K.; SINGH, B.. **Carnauba wax-based edible coating enhances shelf-life and retain quality of eggplant (*Solanum melongena*) fruits**. LWT - Food Science and Technology v.74 p. 420-426, 2016.

SOTOMAYOR, M.E.; KRUPA, I.; VÁREZ, A.; LEVENFELD, B. **Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials**. Renewable Energy v.68 p.140-145, 2014.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. **A tecnologia na reciclagem de polímeros**. Quim. Nova, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

SYAMSIRO, M.; SAPTOADI, H.; NORSUJANTO, T.; NOVIASRI, P.; CHENG, S.; ALIMUDDIN, Z.; YOSHIKAWA, K. **Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors**. Energy Procedia, v. 47, p. 180–188, 2014.

TOVAR, L.P. **Modelagem e Simulação do Processo de Destilação Molecular Centrífuga Reativa: Desenvolvimento, Avaliação e Aplicação para o “Upgrading” de Frações Pesadas de Petróleo**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

7.1.1.1.1

TOVAR, L.P.; PINTO, G.M.F.; WOLF-MACIEL, M.R.; BATISTELLA, CB.; MACIEL-FILHO, R. **Short-Path-Distillation Process of Lemongrass Essential Oil: Physicochemical Characterization and Assessment Quality of the Distillate and the Residue Products**. Ind. Eng. Chem. Res. V.50, p.8185–8194, 2011.

TOVAR, L.P.; WOLF MACIEL, M.R.; PINTO, G.M.F.; MACIEL FILHO, R.; GOMES, D.R. **Factorial design applied to concentrate bioactive component of *Cymbopogon citratus* essential oil using short path distillation**. Chemical engineering research and design v.88 p.239–244, 2010.

UMARE, P.S.; ANTONY, R.; GOPALAKRISHNAN, K.; TEMBE, G.L.; TRIVEDI, B. **Synthesis of low molecular weight polyethylene waxes by a titanium BINOLate–ethylaluminum sesquichloride catalyst system.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.242 p.141–150, 2005.

WHITMAN, J.R.; ARANOVICH, G. L.; DONOHUE, M.D. **Anisotropic mean free path in simulations of fluids traveling down a density gradient.** *The journal of chemical physics* v.132, p.224-302, 2010.

WILLIAMS, P.T.; WILLIAMS, E.A. **Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* v.51 p.107–126, 1999.

WILLIAMS, P. T. **Yield and Composition of Gases and Oils/Waxes from the Feedstock Recycling of Waste Plastic.** In: SCHEIRS, J.; KAMINSKY, W. (eds.). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels.* John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. p. 285-313, 2006.

XUBIN, Z.; CHUNJIAN, X.; MING, Z. **Modeling of Falling Film Molecular Distillator.** *Separation Science and Technology*, v.40 p: 1371–1386, 2005.

YU, J.; YUAN, X.; ZENG, A. **A novel purification process for dodecanedioic acid by molecular distillation.** *Chinese Journal of Chemical Engineering* v.23 p. 499–504, 2015.

ZAKY, M. T.; MOHAMED, N. H. **Comparative study on separation and characterization of high melting point macro- and micro-crystalline waxes.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* v.41 p.360–366, 2010.