

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

Orlando de Lima Cavalheiro

**ÓLEO DE RESÍDUO POLIMÉRICO DO TIPO POLIPROPILENO COMO
COMBUSTÍVEL ALTERNATIVO PARA MOTORES DO CICLO DIESEL**

Santa Maria, RS
2017

Orlando de Lima Cavalheiro

**ÓLEO DE RESÍDUO POLIMÉRICO DO TIPO POLIPROPILENO COMO
COMBUSTÍVEL ALTERNATIVO PARA MOTORES DO CICLO DIESEL**

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**.

Orientadora: Prof. Dra. Nina Paula Gonçalves Salau

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).

Cavalheiro, Orlando de Lima
Óleo de resíduo polimérico do tipo polipropileno como
combustível alternativo para motores do ciclo diesel /
Orlando de Lima Cavalheiro.- 2018.
115 p.; 30 cm

Orientador: Nina Paula Gonçalves Salau
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2018

1. Polipropileno pós-uso 2. Pirólise 3. Caracterização
do Óleo de Pirólise I. Salau, Nina Paula Gonçalves II.
Título.

Orlando de Lima Cavalheiro

**ÓLEO DE RESÍDUO POLIMÉRICO DO TIPO POLIPROPILENO COMO
COMBUSTÍVEL ALTERNATIVO PARA MOTORES DO CICLO DIESEL**

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 03 de Janeiro de 2018:

Nina Paula Gonçalves Salau, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Macklini Dalla Nora, Dr. (UFSM)



Elisa Barbosa Coutinho, Dra. (UFRGS)
(participação por videoconferência)

Santa Maria, RS
2017

A minha mãe querida, Geni Soares de Lima, que já não está mais entre nós, por ter acreditado que através da minha educação eu me tornaria uma pessoa melhor, consciente e determinada. Ao meu pai, Orlando Moisses da Silva Cavaleiro, por ter me incentivado a encarar este desafio e ao meu querido filho, Cassiel Borges Rosa Cavaleiro, por ter me incentivado indiretamente a começar e finalizar esta etapa feliz de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A professora Nina Salau por ter acreditado em mim e me confiado esta tarefa mesmo sabendo que eu era de outra área, obrigado por ter acreditado na minha capacidade e potencial, por ter me proporcionado a oportunidade de crescimento pessoal e profissionalmente, pelas palavras de incentivo e a desenvolver a calma que precisei para chegar aos objetivos, para mim é e sempre será uma ótima orientadora, amiga e pessoa.

Ao professor Daniel Bertuol pelo empréstimo do laboratório e equipamentos que auxiliaram nas atividades desenvolvidas durante os procedimentos de pirólise realizados dentro do laboratório. A o meu grande amigo Daliomar Oliveira Júnior pela paciência, auxílio com a interpretação das análises realizadas, grande pessoa, pesquisador e acredito que futuramente professor. À Mariana Bassaco, pelo auxílio nas análises de FTIR e atenção com paciência, ótima colega e pessoal.

À Joana Lourenço pelo empréstimo do reator de pirólise o qual serviu para a produção do óleo de polipropileno. As bolsistas de iniciação científica Júlia Stangherlin, Luiza Dutra e Marina Lenz pelo auxílio nas análises, as técnicas de laboratório do CCNE Ione Teresa Altermann Pozeczek Kolterman e Neiva Regina Coimbra Aguiete, assim como a professora responsável pelo laboratório onde foram feitas as análises de viscosidade e poder calorífico, Vânia Regina Gabbi Polli, ao meu grande colega e amigo Gustavo do departamento de defesa fitossanitária, prédio 44G, pelas análises desenvolvida no GC-MS, ótima pessoa e profissional.

A empresa *Chip Inside*, pelo fornecimento do Polipropileno (PP) de coloração azul, ao CTISM, através do professor Luciano Caldeira, por ter cedido o motor-gerador usado nos testes com o combustível e também fornecido o Polipropileno (PP) de coloração preta usado no estudo de casos.

A todos os colegas e professores do PPGEQ pelos momentos de reflexão e de descontração ao longo desses anos, colegas que vou ter saudade sempre quando lembrar dessa fase maravilhosa de minha vida pessoal e profissional.

“Tenha em mente que tudo que você aprende na escola é trabalho de muitas gerações (...) Receba essa herança, honre-a, acrescente a ela e, um dia, fielmente, deposite-a nas mãos de seus filhos. ”

(Albert Einstein)

RESUMO

ÓLEO DE RESÍDUO POLIMÉRICO DO TIPO POLIPROPILENO COMO COMBUSTÍVEL ALTERNATIVO PARA MOTORES DO CICLO DIESEL

AUTOR: Orlando de Lima Cavalheiro
ORIENTADORA: Nina Paula Gonçalves Salau

O presente trabalho apresenta a metodologia de caracterização do óleo produzido da pirólise do Polipropileno (PP) descartado como Resíduo Sólido Urbano (RSU), visando o seu uso como combustível alternativo para motor ciclo diesel. Amostras de PP pellet e PP pós-uso foram caracterizadas por degradação térmica com Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) para se estabelecer um comparativo entre as amostras e determinar uma faixa adequada de parâmetros para a realização dos ensaios de pirólise, tais como a temperatura da pirólise, o tempo de reação da pirólise, a taxa de aquecimento e a vazão de nitrogênio. Amostras do óleo de PP pós-uso, obtido nos ensaios de pirólise em um reator batelada, foram purificadas através do processo de adsorção com carvão ativado com o auxílio de filtração a vácuo, no intuito de diminuir o material particulado e a intensa coloração presente neste óleo. A caracterização do óleo de PP pós-uso purificado foi dividida em duas etapas: uma envolvendo a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e a Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrometria de Massa (GC-MS), na qual uma comparação deste óleo com o combustível diesel S10 comercial foi realizada, e outra que envolveu os ensaios de densidade, viscosidade, pH e poder calorífico. Os resultados da caracterização obtidos para o óleo de PP pós-uso purificado forma muito similares ao obtidos para combustível diesel S10 comercial, demonstrando que este óleo possui característica de óleo combustível podendo, desta forma, ser usado como combustível sintético em um motor de combustão interna ciclo diesel. Isto também possibilita a retirada de parcela do polímero PP, classificado como RSU, do descarte ao meio ambiente.

Palavras-chave: Polipropileno pós-uso. Pirólise. Caracterização do Óleo de Pirólise.

ABSTRACT

WASTE POLYPROPYLENE OIL AS ALTERNATIVE FUEL FOR DIESEL CYCLE ENGINES

AUTHOR: Orlando de Lima Cavaleiro
ADVISOR: Nina Paula Gonçalves Salau

This work presents a characterization methodology of the oil produced from the pyrolysis of polypropylene (PP) disposed as Municipal Solid Waste (MSW), aiming its use as alternative fuel for diesel cycle engine. Samples of virgin PP and waste PP were characterized by thermal degradation by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) to obtain a comparison between the samples and to determine an appropriate range of parameters for pyrolysis tests, such as pyrolysis temperature, pyrolysis reaction time, heating rate and nitrogen rate flow. Samples of waste PP pyrolysis oil, obtained by the pyrolysis tests in a batch reactor, were purified through an adsorption process with activated carbon assisted by vacuum filtration, aiming to reduce the particle matter and the intense coloration of this oil. The purified waste PP pyrolysis oil characterization was divided into two parts: one with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry (GC-MS) in which a comparison between this oil and the commercial S10 diesel fuel was performed, and another that involved the analysis of density, viscosity, pH and heating value. The characterization results obtained to purified waste PP pyrolysis oil were quite similar to the ones obtained to commercial S10 diesel fuel, showing that this oil has characteristics of fuel oil. It can also make possible to remove part of PP polymer, classified as MSW, from environmental disposal.

Keywords: Waste Polypropylene. Pyrolysis. Pyrolysis Oil Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Crescimento da produção de plásticos e consumo no Brasil.....	31
Figura 2 - Demanda brasileira por tipo de resina em 2010	32
Figura 3 - Produção mundial de plástico em 2010	33
Figura 4 - Estrutura química do polipropileno.....	34
Figura 5 - Esquema da refinação do petróleo	34
Figura 6 - Identificação e simbologia de plásticos recicláveis	36
Figura 7 - Produção e rotas de reciclagem para plásticos	39
Figura 8 - Esquema de um processo de pirólise aplicado a resíduos	42
Figura 9 - Esquema para pirólise em batelada.....	45
Figura 10 – Esquema de curva DSC.....	49
Figura 11 - Análise TGA de um tecido de PVC	50
Figura 12 - Regiões do espectro vibracional fundamental e frequências características	51
Figura 13 - FTIR do óleo de PP obtidos a 500 °C	52
Figura 14 – Cromatograma de uma amostra de PP pós-uso	53
Figura 15 - Fluxograma do procedimento experimental	57
Figura 16 - Amostra de polímero utilizado nos experimentos antes e após ser cominuído em moinho de facas.....	58
Figura 17 - Layout da montagem experimental	60
Figura 18 - Reator de aço inox	61
Figura 19 - Experimento de adsorção com carvão ativado	62
Figura 20 - Materiais utilizados no preparo das amostras: (a) PP pellet, (b) PP pós- uso purificado, (c) diesel S10	64
Figura 21 - Viscosímetro de Ostwald	66
Figura 22 - Bomba calorimétrica série 081027 e amostras	68
Figura 23 - Termograma das amostras de PP pós-uso e de pellet	69
Figura 24 - TGA das amostras de PP pós-uso e de pellet	70
Figura 25 - Formação do óleo no condensador.....	72
Figura 26 - Óleo da pirolise do PP pós-uso (a) antes e (b) depois da adsorção com carvão ativado/filtro	73
Figura 27 - FTIR dos óleos da pirólise do PP: pellet, pós-uso não e com purificação	74
Figura 28 - Comparativo dos espectros FTIR entre o óleo derivado da pirólise de PP com purificação e o combustível diesel comercial S10	75
Figura 29 - GCMS do diesel S10 e óleo de PP pós-uso purificado	77
Figura 30 - Cromatograma do óleo de PP e óleo combustível S10.....	79
Figura 31 - Amostra de PP pós-uso preto: (a) antes e (b) depois do moinho de facas	83
Figura 32 - Termograma de amostras PP pós-uso (preto, azul) e pellet.....	84
Figura 33 - TGA de amostras PP pós-uso (preto, azul) e pellet.....	85
Figura 34 - DTG da amostra de PP pós-uso preto e PP pós-uso azul.....	86
Figura 35 - Diferença na coloração das amostras de óleo de PP, após a pirólise, para PP de cores diferentes	87
Figura 36 - FTIR do óleo de PP preto e PP azul	88
Figura 37 - FTIR das amostras de óleo de PP preto e óleo diesel S10.....	90
Figura 38 - GC-MS dos óleos de PP pós-uso (preto e azul) e diesel S10.....	92
Figura 39 - GC-MS do óleo de PP e gasolina	93

Figura 40 - GC-MS do óleo de PP e diesel S10	93
Figura 41 - Sistema de alimentação acoplado ao motor-gerador Branco BD-2500 CF	113
Figura 42 - Motor-gerador branco BD-2500 CF funcionando com óleo de PP azul em carga.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais materiais descartados no Brasil.....	38
Tabela 2 - Poder calorífico de alguns plásticos e outros combustíveis	41
Tabela 3 - Influência dos parâmetros no processo de pirólise	42
Tabela 4 - Propriedades do combustível de óleos derivados da pirólise de vários plásticos	54
Tabela 5 - Propriedades dos combustíveis derivados de petróleo	55
Tabela 6 - GC-MS condições experimentais	65
Tabela 7 - Sobreposição de espectro FTIR de óleo PP pós-uso e diesel S10	75
Tabela 8 - Análise GCMS do preparo de amostra 1, do óleo PP pós-uso purificado	78
Tabela 9 - Análise GCMS do preparo de amostra 2, do óleo PP pós-uso purificado	80
Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do óleo derivado de PP e diesel S10	82
Tabela 11 - Bandas espectrais do óleo de PP preto	91
Tabela 12 - Levantamento do tempo de retenção de 27 picos	94
Tabela 13 - Propriedades físico-químicas dos óleos de PP preto, azul e diesel S10	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRE	Associação Brasileira de Embalagem
ANP	Agência nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASMAR	Associação dos Seleccionadores de Materiais Recicláveis
CTISM	Colégio Técnico de Santa Maria
ASTM	American Society For Testing and Materials
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EGA	Análise dos gases desprendidos
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografia gasosa e espectrometria de massa
HHV	Poder calorífico superior, do inglês <i>Higher Heating Value</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de geografia e Estatística
LAPAM	Laboratório de Processos Ambientais
LHV	Poder calorífico inferior, do inglês <i>Lower Heating Value</i>
LFO	Óleo combustível leve
HFO	Óleo combustível pesado
N ₂	Nitrogênio
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PEMD	Polietileno de média densidade
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
RSU	Resíduo Sólido Urbano
SPI	Sociedade das Indústrias de Plásticos
TGA	Análise termogravimétrica
T _m	Temperatura de fusão
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	POLÍMEROS	29
2.1.1	Consumo dos principais tipos de plástico	30
2.1.2	Polipropileno (PP)	33
2.1.3	Legislação	35
2.2	RESÍDUOS PLÁSTICOS	37
2.3	RECICLAGEM DE PLÁSTICOS	38
2.4	PIRÓLISE	41
2.4.1	Tipos de Pirólise	43
2.4.2	Tipo de reator	44
2.4.3	Fração líquida da pirólise de Polipropileno (PP)	45
2.5	ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO	46
2.6	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E DOS PRODUTOS DA FASE LÍQUIDA DA PIRÓLISE	47
2.6.1	Calorimetria exploratória diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , DSC)	48
2.6.2	Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i> , TGA)	49
2.6.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i> , FTIR)	50
2.6.4	Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS)	52
2.6.5	Propriedades físico-químicas do óleo de pirólise	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	MATERIAL DA AMOSTRA	57
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POR ANÁLISE TÉRMICA	58
3.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	58
3.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	59
3.3	ENSAIO DE PIRÓLISE EM REATOR POR BATELADA	59
3.4	PURIFICAÇÃO	62
3.5	CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO LÍQUIDA DA PIRÓLISE	62
3.5.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	62
3.5.2	Cromatografia gasosa acoplada com Espectrômetro de Massa (GC-MS)	63
3.5.3	Propriedades Físico-Químicas do óleo	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1	ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA	69
4.1.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	69
4.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	70
4.2	PIRÓLISE EM REATOR POR BATELADA	71
4.3	PURIFICAÇÃO	72
4.4	ANÁLISES DOS ÓLEOS POR FTIR	73
4.5	ANÁLISES DOS ÓLEOS POR GC-MS	76
4.6	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO	81
4.7	ESTUDO DE CASO SUPLEMENTAR	83
4.7.1	Amostra	83
4.7.2	Análise de degradação térmica	83
4.7.3	Pirólise	87
4.7.4	Purificação	88
4.7.5	Técnica de FTIR	88

4.7.6	Técnica de GC-MS	91
4.7.7	Características físico-químicas	95
5	CONCLUSÃO	97
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS	101
	ANEXO A - Teste preliminar do óleo de PP pós-uso purificado azul em um motor do ciclo diesel	112
	ANEXO B - Teste do óleo de PP pós-uso coloração preta em um motor de ciclo diesel	114

1 INTRODUÇÃO

O acúmulo contínuo de resíduos plásticos leva a sérios problemas em todo o mundo. Neste sentido, a reciclagem do plástico apresenta um papel preponderante na preservação dos recursos naturais e na redução do volume de resíduos. Os plásticos são materiais poliméricos, conjuntos de macromoléculas constituídas por unidades estruturais que se repetem (monômeros), utilizados em larga escala, nos mais variados setores de atividades conforme Brás (2011).

Depois de consumidos, os resíduos plásticos, em sua maioria, são descartados em aterros sanitários, incinerados ou dispostos em locais inadequados, como em rios e encostas. Tornam-se assim, uma grande ameaça ao meio-ambiente devido à sua não-degradabilidade, ao risco potencial à saúde de animais e ao impacto na poluição ambiental (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

O lixo é causador de um dos grandes impactos ambientais dos últimos tempos. Seu volume é excessivo e vem aumentando progressivamente, principalmente nos grandes centros urbanos de acordo com o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) a quantidade de lixo recolhido chega à média de 450 a 700 gramas por habitante. Cabe ao governo municipal a elaboração de programas de conscientização ambiental para reduzir e reciclar materiais como, por exemplo, papéis, metais, vidro, plástico, entre outros, enviando-se esses materiais para reciclagem. (PEREIRA, 2016).

Segundo SPINACÉ e DE PAOLI (2005) algumas motivações para a reciclagem de polímeros descartados no Resíduo Sólido Urbano (RSU) podem ser evidenciadas como: a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima; a economia de energia; a redução de custos para disposição final e tratamento dos resíduos; o aumento da vida útil de aterros sanitários e a geração de emprego e renda.

Em conjunto com o desafio de buscar formas mais eficazes para o tratamento dos resíduos plásticos, outra questão global é a demanda energética. O transporte consome um terço de toda a energia mundial. As principais fontes de energia vêm de combustíveis fósseis, do carvão, do óleo, e do gás natural, todas estas não renováveis. Como alternativa, tem-se recorrido à energia da biomassa, eólica, hidrelétrica e nuclear. No entanto, mesmo estas fontes podem não resolver

completamente o problema do aumento da demanda energética (OLIVERA JÚNIOR, 2016).

Além dos problemas que a utilização de combustíveis fósseis pode causar ao ecossistema tem-se também a questão dos grandes depósitos de resíduos sólidos como os plásticos. Além de aumentarem a poluição do meio ambiente e apresentarem um ciclo de vida bastante longo após o seu uso, os plásticos têm chamado a atenção da comunidade mundial quanto ao seu descarte e reciclagem. (COSTA, 2006).

Ergut e Levendis (2007) observaram que o conteúdo energético da maioria dos plásticos é comparável ao de combustível de primeira linha como a gasolina e óleo de aquecimento (cerca de 45 MJ/Kg), e é ainda maior do que o carvão (cerca de 30 MJ/Kg). Estes dados contribuem para o desenvolvimento de tecnologias que melhoram o aproveitamento dessa energia.

De modo a minimizar este problema, soluções como o reaproveitamento de plásticos como subproduto para geração de energia podem ser uma boa alternativa. Por meio da pirólise, esses plásticos podem ser convertidos em uma mistura gasosa, que pode ser usada como combustível. Algumas pesquisas apontam para pirólise dos mesmos para geração de fluido combustível (ANDRADY, 2003; PARADELA, 2012; SANTOS *et al.*, 2004).

A reciclagem química através da pirólise é um método promissor para reciclagem de resíduos plásticos. Trata-se da decomposição termoquímica de materiais a temperaturas elevadas e na ausência de oxigênio, produzindo frações líquidas, gasosas e sólidas (SYAMSIRO, 2014). Os problemas de gerenciamento dos resíduos e da demanda energética podem ser direcionados à produção de combustíveis plásticos por meio desta técnica, os quais apresentam propriedades combustíveis similares às dos combustíveis tradicionais.

As poliolefinas como o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e o Polipropileno (PP) contêm apenas átomos de carbono e de hidrogênio. Os combustíveis derivados de resíduos plásticos apresentam ausência de oxigênio e alto teor de carbono e hidrogênio o que evita a necessidade de pós-tratamento, pois a ausência de água eleva seu poder calorífico e a ausência de oxigênio o torna não ácido e não corrosivo (KUNWAR *et al.*, 2016).

A pirólise de resíduos plásticos pode desempenhar um papel importante na conversão destes resíduos em hidrocarbonetos economicamente valiosos, os quais

podem ser usados tanto como combustíveis, como matéria-prima na indústria petroquímica. A utilização de óleo produzido de polímeros do tipo PP, principal polímero descartado no RSU, através do processo de pirólise em motores a combustão interna de ciclo diesel pode ser uma solução a substituição de combustíveis fósseis e descarte de polímeros pós – uso no meio ambiente (Kim *et al.*, 2004).

O objetivo geral do presente trabalho propõe a caracterização do óleo proveniente da pirólise do polipropileno, oriundo do Resíduo Sólido Urbano (RSU), visando seu uso como combustível alternativo ao diesel.

De forma a atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Encontrar as condições operacionais mais favoráveis para realização do ensaio de pirólise do polipropileno, tais como temperatura, tempo de retenção e taxa de aquecimento, através de técnicas de degradação térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Caracterizar o óleo da pirólise do PP, fração líquida oriunda do processo de pirólise, através da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa (GC-MS), obtendo também as propriedades físico-químicas da amostra deste óleo para classificá-lo como óleo combustível.

A fim de contextualizar este trabalho, no capítulo seguinte (Capítulo 2) é apresentada a revisão bibliográfica. O Capítulo 3 descreve os materiais e métodos empregados para a execução dos ensaios e análises. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e sua discussão. O Capítulo 5 sintetiza as principais conclusões obtidas enquanto que o Capítulo 6 propõe sugestões para trabalhos futuros. Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no decorrer do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Oliveira (2012) o gerenciamento de resíduos plásticos é um ponto bastante discutido pelos governos, e o desenvolvimento de alternativas para o reaproveitamento desses materiais é cada vez mais necessário. Um dos maiores problemas que a humanidade vem enfrentando e tem se preocupado atualmente é o impacto ambiental negativo causado pela grande geração de resíduos sólidos. Os plásticos vêm ocupando um lugar significativo nesses resíduos, pois são materiais de difícil decomposição no meio ambiente e podem também prejudicar o procedimento de degradação de outros materiais. Em aterros, eles dificultam a compactação do lixo, as trocas gasosas e criam barreiras para a decomposição dos materiais biodegradáveis. Sendo assim, discute-se cada vez mais na indústria o desenvolvimento de tecnologias limpas para tratar e destinar esses resíduos sólidos.

As tecnologias utilizadas na reciclagem do Resíduo Sólido Urbano (RSU) devem atender ao conceito de desenvolvimento sustentável, minimizando a emissão de gases causadores do efeito estufa e com recuperação energética dos seus resíduos. Qualquer forma de reciclagem do tipo mecânica, química e recuperação energética devem ser incentivadas, contudo, deve-se observar a existência de custo energético para a prática da atividade e de impactos ao meio ambiente (GONÇALVES, 2007).

Grande parte dos artigos plásticos vendidos, especialmente as embalagens e outros bens não-duráveis, torna-se resíduo em menos de um ano, ou, no pior cenário, após um único uso. Contudo os resíduos plásticos são valorosas fontes de matérias-primas, e podem ser transformados em energia ou em outros materiais poliméricos (AL-SALEM, LETTIERI e BAEYENS, 2010).

2.1 POLÍMEROS

Nas últimas décadas, os plásticos revolucionaram as nossas vidas, pois a diversidade e a versatilidade dos polímeros facilita a produção de uma enorme variedade de produtos que proporcionam avanços tecnológicos, economia de energia e diversos outros benefícios para a sociedade (ANDRADY, 2003; NEAL, 2009).

Os plásticos são materiais orgânicos formados de macromoléculas, sintetizados principalmente dos derivados de petróleo, apresentam baixa densidade, baixa condutividade térmica e elétrica, alta resistência à corrosão e baixa taxa de degradação segundo (ANTHONY, 2011; ANDRADY, 2003). São materiais sintéticos, o que significa que são artificiais ou manufaturados, sendo fabricados a partir de moléculas orgânicas (moléculas contendo carbono), juntamente com outras substâncias. Geralmente, são fabricados a partir de derivados de petróleo e são compostos principalmente por hidrocarbonetos, podendo conter aditivos, como antioxidantes, corantes e outros estabilizadores (Siddiqui *et al.*, 2009).

Todos os plásticos são polímeros, mas nem todos os polímeros são plásticos. A forma como os plásticos são feitos é, na verdade, uma maneira de imitar a natureza, a qual criou um grande número de polímeros. A celulose, o componente básico da parede celular das plantas é um polímero, assim como todas as proteínas produzidas no organismo humano e as proteínas que este ingere (BRÁS, 2011, p. 6).

Os polímeros são baseados nos átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, flúor e em outros elementos não metálicos e são compostos químicos de elevada massa molecular, resultantes de reações químicas de polimerização (RAMOS, 2010 apud PEREIRA, 2016).

2.1.1 Consumo dos principais tipos de plástico

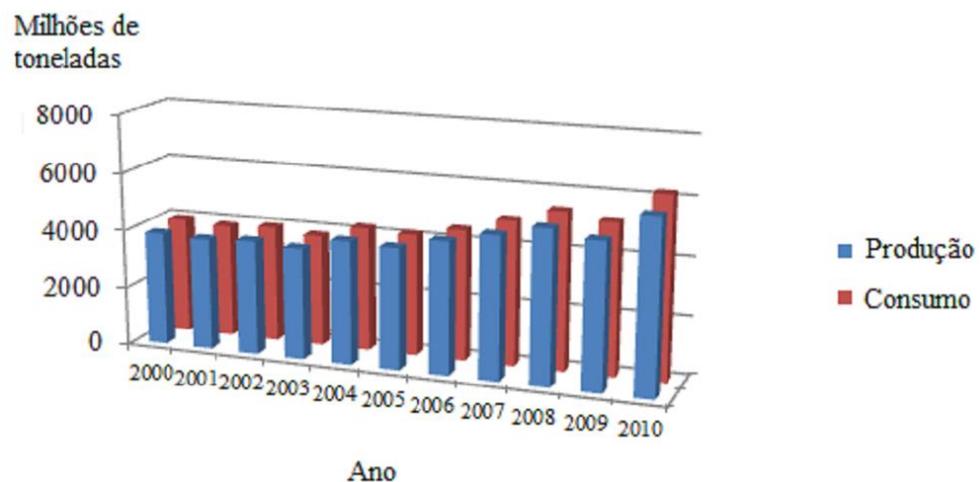
A partir de 1898, começaram as primeiras referências sobre a síntese de poliolefinas para produção de polímeros, pois Von Pechman sintetizou um pó branco e floculento, a partir da decomposição do diazometano, que ficou mais tarde conhecido como polimetileno, para se obter material polimérico. Em 1939, pesquisadores da Imperial Chemical Industries (ICI), desenvolveram um processo de polimerização do eteno para se obter polietileno de baixa densidade (PEBD), no ano 1953, um grupo de pesquisa Karl Ziegler do Instituto Max Planck utilizou catalizador em conjunto com a polimerização do eteno e obtiveram polietileno de alta densidade (PEAD), contudo foi em 1954, que o grupo de Giulio Natta do Instituto Politécnico de Milão, utilizando um catalisador Ziegler-Natta (Z-N) obtiveram a síntese de polipropileno (PP) com diferentes taticidades (WOLF, 2004).

Os plásticos são “uma das maiores inovações do milênio”, existindo inúmeras formas do plástico ser e continuar a ser utilizado nos próximos anos. O fato de ser leve, não oxidar ou apodrecer, ter baixo custo, ser reutilizável e conservar os recursos naturais é a razão pela qual o plástico ganhou mais popularidade (BRÁS, 2011, p. 7).

O consumo de plásticos aumentou exponencialmente no último meio século.

A Figura 1 apresenta a produção e o consumo de plásticos no Brasil entre 2000 e 2010. O ano de 2010 teve produção recorde, atingindo a marca de 5,9 milhões de toneladas de transformados plásticos, o que representa um aumento médio de 4,3% ao ano desde 2000. O consumo aparente (produção, importação e exportação) dos transformados plásticos também foi o máximo já visto no país, chegando a cerca de 6,2 milhões de toneladas, pois foram importados aproximadamente, 616 mil toneladas de transformados plásticos (OLIVEIRA, 2012). Uma consequência negativa do enorme consumo destes materiais é a grande produção de resíduos associada, da mesma maneira, que o aumento da utilização do petróleo e do gás natural (principais matérias-primas na sua produção), uma vez que as suas reservas estão diminuindo (PARADELA, 2012). Segundo OLIVEIRA (2012), a produção brasileira de resinas termoplásticas representa menos de 4% da produção mundial.

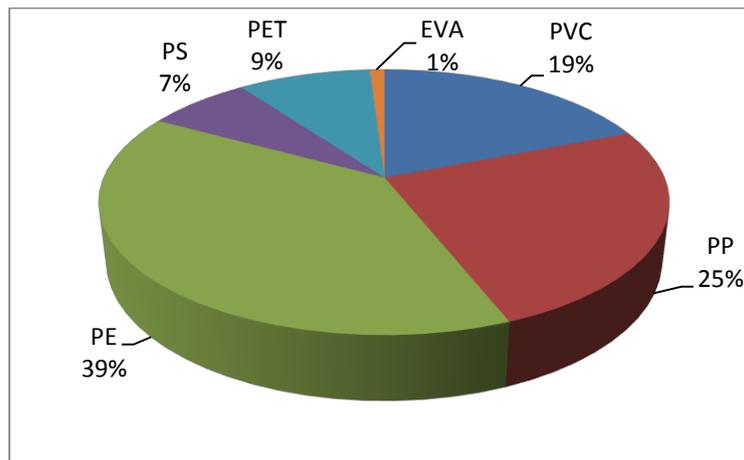
Figura 1 - Crescimento da produção de plásticos e consumo no Brasil



Fonte: adaptado de (PARADELA, 2012).

Analisando por tipo de resina, a demanda brasileira segue os padrões europeu e americano, sendo o polietileno o mais consumido (2,3 milhões de toneladas), seguido pelo polipropileno (1,475 milhões de toneladas) e depois pelo PVC (1,12 milhões de toneladas), conforme apresentado no gráfico da Figura 2 (ABIPLAST, 2010).

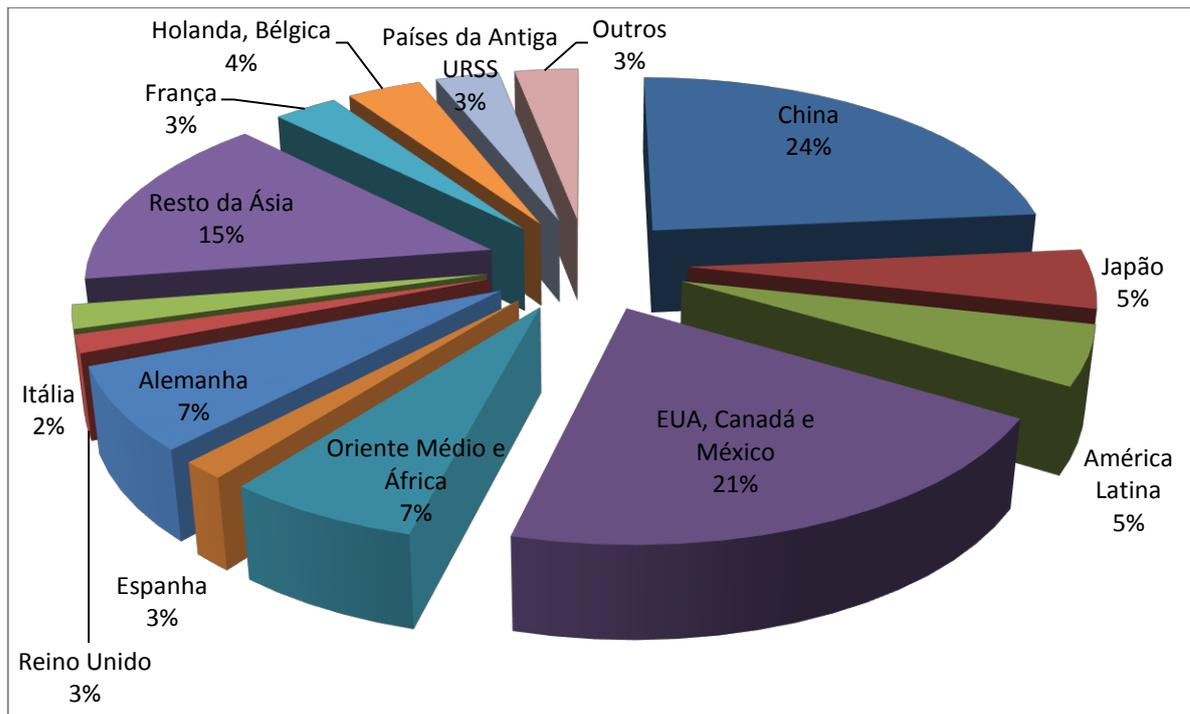
Figura 2 - Demanda brasileira por tipo de resina em 2010



Fonte: Adaptado de (ABIPLAST, 2010).

Na União Européia, são seis as resinas mais comercializadas, que em 2010 somaram 74% das vendas de resinas plásticas. São elas: o polietileno (PE), incluindo o de baixa densidade (PEBD), linear de baixa densidade (PEBDL) e a de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), PVC, poliestireno (PS), poliuretano (PU) e PET. Quanto aos diferentes países, o maior produtor mundial em 2010 foi a China, com uma produção de, aproximadamente, 62 milhões de toneladas, seguida pela UE, que produziu aproximadamente 57 milhões de toneladas (PLASTICS EUROPE, 2011). A Figura 3 representa o gráfico da produção mundial de plástico em 2010 por país.

Figura 3 - Produção mundial de plástico em 2010



Fonte: Adaptado de (PLASTICS EUROPE, 2011).

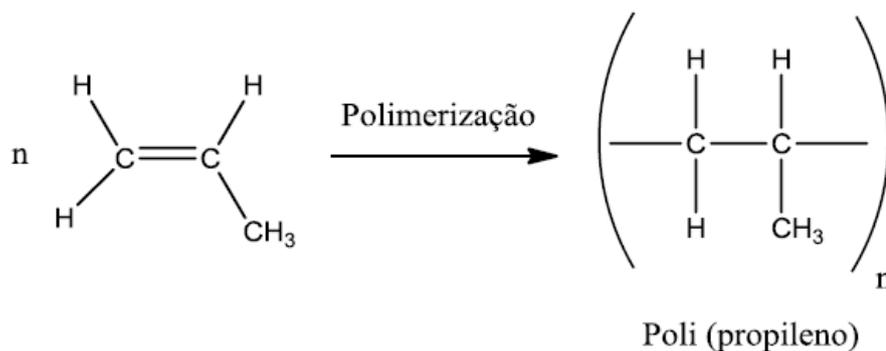
Com relação ao consumo por segmento, a liderança continua com as embalagens plásticas, com uma demanda de 18 milhões de toneladas, seguidas pela construção civil (9,55 milhões de toneladas), automóveis (3,5 milhões de toneladas) e equipamentos eletroeletrônicos (2,6 milhões de toneladas) (PLASTICS EUROPE, 2011).

2.1.2 Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP), cuja estrutura química se apresenta na Figura 4, que tem origem no grupo das poliolefinas e apresenta como monómero uma olefina simples é o mais rígido entre os polímeros poliolifínicos. De aspecto transparente ou opaco, incolor ou colorido em todas as cores e tonalidades, embora a sua cor natural seja o branco leitoso, é obtido a partir da polimerização do propileno (propeno), um subproduto gasoso da refinação do petróleo, num procedimento semelhante ao do polietileno de alta densidade (PEAD), isto é, sob pressão e na presença de catalisadores (Santos *et al.*, 2004). A Figura 5 mostra o esquema da refinação do

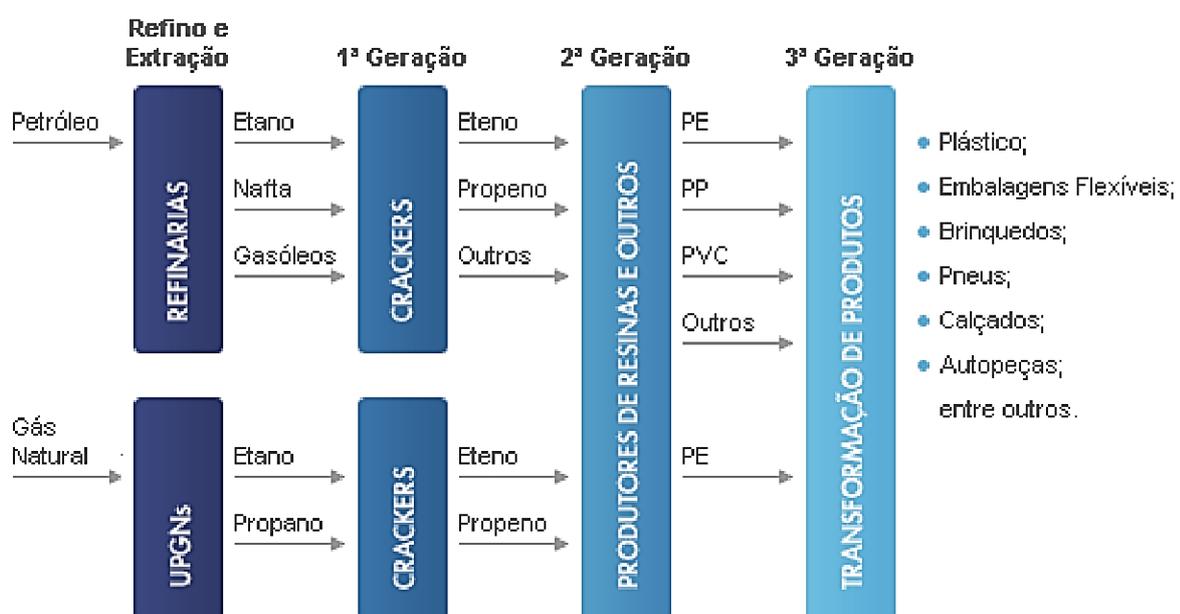
petróleo e a forma de obtenção do propeno. O refinado consiste de uma destilação fracionada do petróleo em que se separa a diferentes intervalos de temperatura misturas de compostos de tamanho e composição similar. Das frações obtidas, a nafta que é uma mistura de hidrocarbonetos com mais de cinco átomos de carbono e que tem um ponto de ebulição até 150°C, tem sido utilizada para a fabricação dos plásticos (CARVALHO, 2008).

Figura 4 - Estrutura química do polipropileno



Fonte: Adaptado de (PEREIRA, 2016, p. 18).

Figura 5 - Esquema da refinação do petróleo



Fonte: Adaptado de (CARVALHO, 2008).

Dependendo da orientação espacial dos grupos metil, o PP pode ser isotático, sindiotático ou atático. No isotático os grupos metil estão ordenados do mesmo lado da cadeia, no atático não apresentam uma ordem definida (ordem aleatória) e no sindiotático apresenta uma ordem regular de alternância de sentidos opostos (CARVALHO, 2008).

O polipropileno é uma poliolefina que surge em elevada percentagem nos resíduos plásticos. Em relação ao PE, a sua estrutura difere pela presença de um grupo metilo em cada segundo carbono da cadeia principal (constituição descrita pela formação da cadeia por unidades básicas convencionais, todos do mesmo tipo, inserindo-se numa sequência repetitiva “cabeça - cauda” (TOKUMOTO, 2003)). Este fato implica que metade dos carbonos da cadeia sejam carbonos terciários, que são menos estáveis do que os secundários, em que existem átomos de hidrogênio em vez do grupo alquila, sendo conseqüentemente mais reativos (PARADELA, 2012).

Das principais aplicações dadas ao PP, destaca-se a indústria de automóvel, podendo ser em pequeno fabrico de tubagens, carcaças de baterias, carcaças para os sistemas de ventilação/aquecimento, para-choques, revestimentos interiores e exteriores da carroçaria, etc. Os brinquedos, calçado, utensílios domésticos, componentes de eletrodomésticos, embalagens, artigos de desporto, isolamento de cabos eléctricos, são outras das aplicações atribuídas ao polipropileno. (BRÁS, 2011, p. 9).

Segundo Costa (2006) o PP pode ser usado para a fabricação de embalagens, alguns recipientes para produtos alimentícios (iogurte e amanteiga), seringas descartáveis, acessórios médico-cirúrgicos, fibras e fios têxteis, peças de automóvel, utilidades domésticas, etc.

2.1.3 Legislação

A análise das legislações de resíduos plásticos de diferentes países deixa claro que os resíduos de embalagens constituem um aspecto preponderante para a determinação do grau de impacto dos resíduos no ambiente. Alternativas para a redução do impacto ambiental de embalagens contendo resíduos poluentes têm sido incentivadas no intuito de minimizar a degradação ambiental (XAVIER, 2006).

As regulamentações dificilmente enfocam de maneira direta os resíduos plásticos. Não há no Brasil uma lei específica para a reciclagem de plásticos, sendo

necessário examinar as políticas de resíduos sólidos. Em 2010, o Congresso Nacional instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (“PNRS”) (Lei nº 12.305/2010) que trata, dentre outros, dos resíduos plásticos. Possui uma abordagem atual e importantes instrumentos a fim de viabilizar os avanços que o país necessita para enfrentar diversos problemas ambientais, sociais e econômicos derivados do manejo inadequado dos resíduos sólidos (OLIVEIRA, 2012).

A PNRS prevê programas de prevenção e a redução na geração de resíduos, tendo como principal proposta à prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos que visam propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos (aquilo que se considera possuir valor econômico e que pode ser reciclado ou reaproveitado) e, ainda, a destinação ambientalmente adequada dos “rejeitos” (o que não pode ser reciclado ou mesmo reutilizado). Instituiu a responsabilidade compartilhada dos geradores de resíduos, dos importadores, distribuidores, comerciantes, fabricantes, o cidadão e aqueles que possuem serviços de manejo de resíduos sólidos urbanos dos resíduos e embalagens, na logística reversa, pré e pós-consumo (PEREIRA, 2016).

No Brasil, o código de identificação de resinas plásticas, introduzido em 1988 pela Sociedade das Indústrias de Plásticos – *Society of Plastics Industry, Inc.* (SPI), serviu como base para a elaboração da norma da ABNT NBR 13.230 - —Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia. A Figura 6 mostra a identificação e simbologia das principais resinas poliméricas comercializadas (ABNT, 2006; COLTRO *et al.*, 2008).

Figura 6 - Identificação e simbologia de plásticos recicláveis



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA JÚNIOR, 2016, p. 29).

2.2 RESÍDUOS PLÁSTICOS

Os plásticos em sua maioria não são biodegradáveis, resistindo à decomposição por ação dos microrganismos, por longo tempo, porém boa parte deles são fotodegradáveis, isto é, sofrem decomposição pela ação da luz. Por conseguinte, o depósito deste tipo de material em aterro sanitário não é o melhor destino para este resíduo, uma vez que o mesmo se mantém inalterável por tempo indeterminado, por falta de luz suficiente para promover a fotodegradação. A incineração dos plásticos também não se apresenta como uma forma adequada de destino final, visto que a queima de alguns, particularmente, os halogenados (PVC), libertam gases tóxicos (BRÁS, 2011). Paradela (2012) observa que existem dois critérios principais de classificação de resíduos poliméricos: comportamento térmico e mecanismo de polimerização. Estas classificações são importantes para reciclagem, pois um determinado polímero depende muito das suas propriedades térmicas e do mecanismo utilizado na sua polimerização. Assim, de acordo com o seu comportamento térmico os polímeros dividem-se em Termoplásticos e termofixos (ou Termoendurecíveis).

Os termoplásticos são moldáveis, pois amolecem quando aquecidos, sendo os seus principais polímeros do tipo: acrílicos, celulósicos, etil vinil acetato (EVA), polietileno tereftálico (PET), poliamidas (*nylons*), polietileno (PE), poliestireno (PS), cloreto de polivinila (PVC), policarbonato e polipropileno (PP), porém os termofixos, não são facilmente moldáveis por aquecimento e os principais polímeros encontrados são do tipo: aminoplásticos, epóxis, fenólicos (fenol formaldeído), poliésteres e silicones. Assim, os plásticos termofixos são, normalmente, mais rígidos que os termoplásticos (PARENTE, 2006 apud OLIVEIRA, 2012, p. 5).

Nos últimos anos tem sido observado um grande aumento na quantidade de resíduos plásticos produzidos, pois este fato está associado ao crescimento populacional e ao aumento da demanda de consumo de manufaturáveis deste tipo de produto. Esta situação tem contribuído para a crescente produção de resíduos sólidos, uma vez que as porcentagens elevadas desses resíduos são atribuídas aos resíduos plásticos (COSTA, 2006).

No Brasil, são produzidas aproximadamente 54,38 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos anualmente. Dessa quantia, 80 % é recolhida por caminhões e enviada para lixões e aterros sanitários ou reciclagem. Composto

cerca de 13,5 % do volume de materiais descartados em território nacional (Tabela 1), o plástico é o produto a ser enterrado ao invés de ser destinado à reciclagem (ABIPLAST, 2016).

Tabela 1 - Principais materiais descartados no Brasil

Material	Composição no RSU (%)
Aço	2,3
Alumínio	0,6
Matéria orgânica	51,4
Papel, papelão e longa-vida	13,1
Plástico	13,5
Vidro	2,4
Outros	16,7

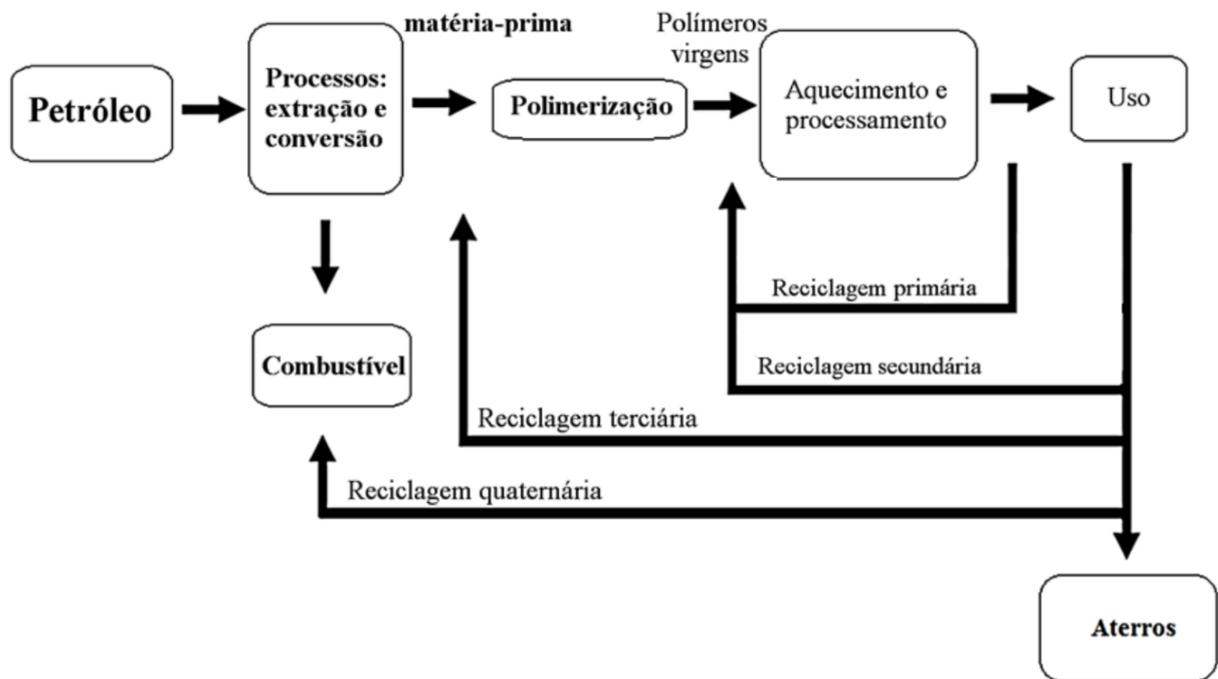
Fonte: Adaptado de (ABIPLAST, 2016, p. 44).

2.3 RECICLAGEM DE PLÁSTICOS

Os tipos de plásticos mais encontrados nos resíduos sólidos domiciliares são: PVC, PET, PEAD, PEBD, PP e PS. Estima-se que o consumo mundial está em torno de um milhão de sacolas plásticas por minuto. Em geral a reciclagem consiste em uma boa separação dos polímeros com o melhor grau de pureza possível, o que nem sempre é simples, para em seguida passarem por um tratamento térmico para serem transformados em matéria prima para a fabricação de outros produtos (Portal de Resíduos Sólidos, 2013).

A classificação mais utilizada, para a reciclagem se divide em mecânica, térmica e química, está baseada no tipo de processo ao qual o resíduo plástico vai ser submetido (KIPPER, 2005). A Figura 7 mostra as principais rotas de reciclagem para os resíduos poliméricos pós-consumo.

Figura 7 - Produção e rotas de reciclagem para plásticos



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA, 2012, p.18).

A reciclagem mecânica (primária ou secundária) consiste do processo de derretimento do plástico sólido com equipamentos de processos convencionais, pois o principal desafio enfrentado na reciclagem mecânica deste material é a coleta, separação dos outros RSU e separação dos diferentes tipos de plásticos ABRE (Associação Brasileira de Embalagem. Reciclagem no Brasil, 2004). O Brasil realiza reciclagem do tipo mecânica nos RSU como os plásticos de forma espontânea sem uma legislação complexa e de custos elevados, o que facilita e estimula a prática da atividade de reciclagem no país (GONÇALVES, 2007).

Segundo Paradela (2012), a reciclagem Química ou processos termoquímicos (terciário) atualmente utilizados no tratamento de resíduos tem utilizado temperaturas e/ou pressões elevadas para alterar a estrutura química destes, empregando as técnicas do tipo: Gasificação, processo de conversão termoquímica de materiais para a produção de compostos gasosos, que podem atingir temperaturas entre 750 a 900°C; Liquefação direta é a conversão de materiais em produtos líquidos de elevado valor econômico que poderão ser utilizados como combustíveis ou matéria-prima na indústria, com temperaturas entorno, ocorre em uma única etapa, com temperatura moderada (350 a 500°C) e pressões elevadas;

Liquefação indireta, processo de produção de líquidos que são obtidos a partir do gás de síntese (CO, CO₂, H₂ e CH₄). A técnica envolvendo a pirólise foi desenvolvida mais detalhadamente no subcapítulo seguinte, por ser o processo de conversão termoquímica estudado neste trabalho.

Os compostos químicos produzidos por reciclagem química são obtidos por mecanismos de despolimerização e os produtos resultantes podem ser usados para a produção dos polímeros originais, de novos polímeros ou de insumos petroquímicos básicos de refinarias ou centrais petroquímicas (SASSE e EMIG *et al.*, 1998). A despolimerização pode ser conduzida por solvólise (despolimerização com auxílio de solventes, como a água – hidrólise, álcoois – alcoólise, dentre outros), por métodos térmicos (degradação das cadeias induzida pelo aumento da temperatura, como nos processos de pirólise e de gaseificação) ou por reações com reagentes capazes de promover a degradação das macromoléculas, na presença ou ausência de catalisadores (OLIVEIRA, 2010). A técnica mais utilizada para tratamento termoquímico é a pirólise, pois se torna diante da solvólise economicamente mais viável, uma vez que esta última técnica envolve solventes, catalisadores e demanda cuidados de manuseio em relação ao meio ambiente por envolver produtos tóxicos (OJOLO *et al.*, 2004).

A Reciclagem por Recuperação Energética ou Térmica (quaternária) consiste na tecnologia que transforma o plástico em energia térmica e elétrica, aproveitando, por meio da incineração, o poder calorífico armazenado neles. A reciclagem energética é muito importante, pois cria novas matrizes energéticas e traz ainda um grande benefício para as cidades, as quais já não têm tanto espaço para a destinação do lixo urbano (GALDEANO, 2013; PEREIRA, 2016). Processo que envolve sistemas de incineração modernos que utilizam altas temperaturas, sistemas de controle de emissão de gases e controle de mistura de resíduos dos mais variados tipos de características físicas, químicas ou biológicas (AWARA, 2005; SANTOLERI, 2011). O poder calorífico dos plásticos, conforme apresentado na Tabela 3, é de um modo geral elevado, o que os tornam uma conveniente fonte de energia. Calcula-se que a incineração de resíduos plásticos proporcione uma redução de 90-99% em volume, diminuindo, assim, o descarte em aterros (OLIVEIRA, 2012).

Tabela 2 - Poder calorífico de alguns plásticos e outros combustíveis

Material	Poder calorífico (MJ/KG)
Polietileno	43,3-46,5
Polipropileno	46,5
Poliestireno	41,9
Querosene	46,5
Gasolina	45,2
Petróleo	42,3
RSU	31,8

Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA, 2012, p. 25).

2.4 PIRÓLISE

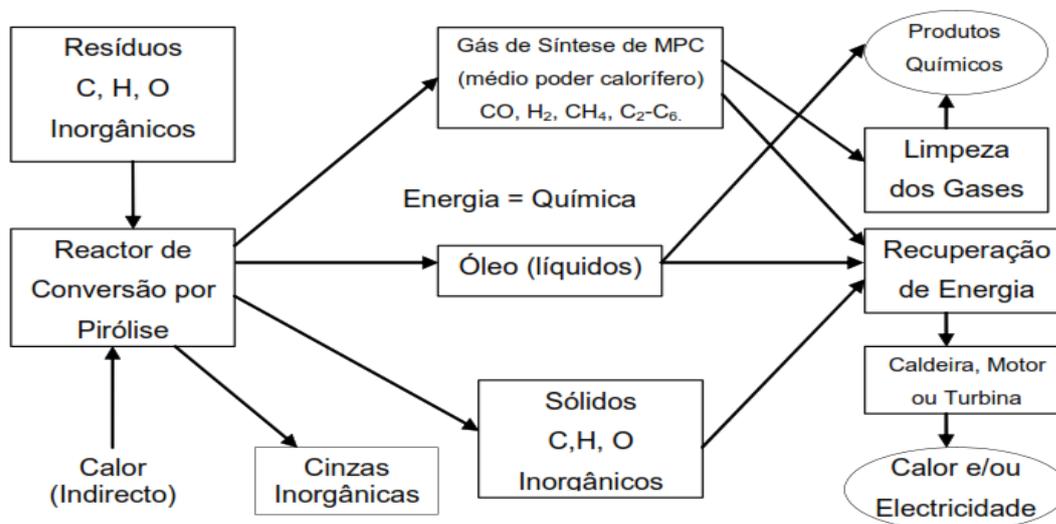
Paradela (2012, p. 39) “O termo *pirólise* (do grego: *pur* = fogo; *luo* = soltar), se resume a decomposição térmica de materiais na ausência de oxigênio. Também são usados no mesmo sentido os termos termólise e craqueamento térmico”.

Segundo ABRE (Associação Brasileira de Embalagem. Reciclagem no Brasil, 2004) a termólise é usada nos polímeros de reação de formação irreversíveis (PP, PS e PE) que consiste na gaseificação e liquefação dos polímeros pela aplicação de calor, sendo estes transformados em óleos, ceras e gases, que podem ser usados como combustíveis ou como matéria-prima à produção de outros compostos químicos. A Pirólise é o tratamento dos rejeitos pós-consumo por intermédio de processos termoquímicos, de transformação química. Tais processos permitem a obtenção de novas substâncias químicas que podem ser reincorporadas à cadeia produtiva, e o tipo de processo utilizado dependerá do material a ser reciclado (tipo do material, massa, aplicação, etc.) (HORVAT e FLORA *et al.*, 1999).

O processo de pirólise é um processo de quebra das ligações químicas das cadeias orgânicas pelo calor, sendo os produtos obtidos como gases, líquidos e ceras, dependendo do material e da temperatura submetida, em geral, a pirólise é controlada pela taxa de aquecimento do material, contudo o tamanho da partícula, a velocidade do gás, e o tempo de pirólise interferem no processo (GONÇALVES,

2007). A Figura 8 apresenta-se um resumo esquemático de um processo de pirólise aplicado a resíduos.

Figura 8 - Esquema de um processo de pirólise aplicado a resíduos



Fonte: Adaptado de (PARADELA, 2012, p. 40).

“O rendimento e a composição dos produtos dependem de parâmetros tais como: tipo de material a ser pirolisado, tipo do reator, temperatura de reação, tempo de residência, e presença de catalisadores” (ONWUDILI *et al.*, 2009 apud OLIVEIRA JÚNIOR, 2016, P. 33). A Tabela 4 apresenta alguns parâmetros da reciclagem por pirólise, bem como descreve os efeitos por eles causados.

Tabela 3 - Influência dos parâmetros no processo de pirólise

(continua)

Parâmetro de influência	Efeito
Tipo de polímero	Os produtos gerados estão diretamente relacionados à estrutura química e ao mecanismo de decomposição da resina polimérica
Temperatura e taxa de aquecimento	Temperaturas mais elevadas e maiores velocidades de aquecimento aumentam a quebra das ligações e favorecem a produção de pequenas moléculas

(conclusão)

Parâmetro de influência	Efeito
Tempo de pirólise	Elevados tempos de residência favorecem a conversão de produtos
Tipo de reator	Determina a qualidade da transferência de calor, dos tempos de residência da mistura, do gás e da fase líquida
Pressão de operação	Pressões baixas reduzem a condensação de fragmentos reativos formando mais resíduo carbonoso
Presença de gases reativos como oxigênio (ar), e hidrogênio	Gera calor internamente através de oxidações parciais, dilui os produtos e influência nos equilíbrios cinéticos e mecanismos

Fonte: Adaptado de (PARADELA, 2012).

Na decomposição térmica de materiais poliméricos pode-se obter: gases combustíveis, gases olefínicos úteis em síntese química (petroquímica), nafta e destilados médios, frações de óleo, parafinas e olefinas de cadeia longa, coque, que podem ser diretamente usados como combustíveis ou como matéria-prima de produtos químicos, ou em alternativa, podem ser processados e melhorados em refinarias para produzir combustíveis de melhor qualidade (PARADELA 2012, p. 41).

A pirólise de plásticos poliolefinicos como o PP (polipropileno) produz um óleo, que consiste, principalmente, em alcenos, alcanos e alcadienos; um produto gasoso, consistindo em hidrogênio, alcanos e alcenos; e resíduo carbonoso em quantidade insignificante (Jung *et al.*, 2010).

2.4.1 Tipos de Pirólise

O processo de pirólise geralmente é classificado em função das condições que esta ocorre como a taxa de aquecimento, temperatura de reação e tempo de resistência. Podendo ser do tipo: pirólise lenta, pirólise rápida e pirólise instantânea, (PARADELA, 2012).

A pirólise lenta (carbonização) se encontra em temperaturas inferiores a 600 °C e em taxas de aquecimento na faixa de 20 a 100°C/min. A baixa taxa de aquecimento e a lenta remoção dos produtos da pirólise do reator podem levar à formação de reações secundárias entre os voláteis que se desprendem da matriz

sólida, que são importantes para determinar a distribuição física dos produtos de pirólise. Os radicais livres e hidrocarbonetos saturados e insaturados de menor peso molecular, que se produzem primariamente durante a decomposição do material, reagem entre si por meio de reações de síntese e de dissociação (WILLIAMS, 2006 apud OLIVEIRA JÚNIOR, 2016).

Na pirólise rápida, as taxas de aquecimento são elevadas (100-1000 °C/min) e a temperatura de reação é inferior a 650 °C. Os produtos de reações primárias são rapidamente resfriados, o que reduz seu tempo de residência no reator e impede a ocorrência de reações secundárias. Como consequência, a fração líquida é elevada, e a de sólidos e gases é reduzida (WILLIAMS, 2006 apud OLIVEIRA JÚNIOR, 2016).

A pirólise instantânea (flash), a taxa de aquecimento é superior a 1000 °C/min, o tempo de residência é curto (na faixa dos segundos) e a temperatura pode variar de 450 °C a 1000 °C. O uso de partículas muito pequenas de material tende a maximizar a transferência de calor (PARADELA, 2012).

2.4.2 Tipo de reator

O tipo de reator utilizado no processo de pirólise determina alguns fatores importantes como: a qualidade da transferência de calor, a qualidade da mistura e o tempo de residência das fases líquida e gasosa. Os diferentes reatores podem ser classificados em reator do tipo batelada, semi-batelada e reator de fluxo contínuo, com modificações ou combinações dos sistemas. Em operações em batelada e semi-batelada, gás nitrogênio é utilizado para remoção contínua dos voláteis gerados no reator. Os produtos são obtidos em um balão de coleta de vidro, após o sistema de condensação, à medida que os vapores atravessam este sistema (OLIVEIRA JÚNIOR, 2016). Geralmente nos trabalhos publicados sobre o processo de pirólise de poliolefinas, diferentes reatores têm sido utilizados, como por exemplo: reatores de leito fixo (SYAMSIRO *et al.*, 2014), leito fluidizado (SCOTT *et al.*, 1999) e extrusoras (WALLIS e BHATIA, 2007).

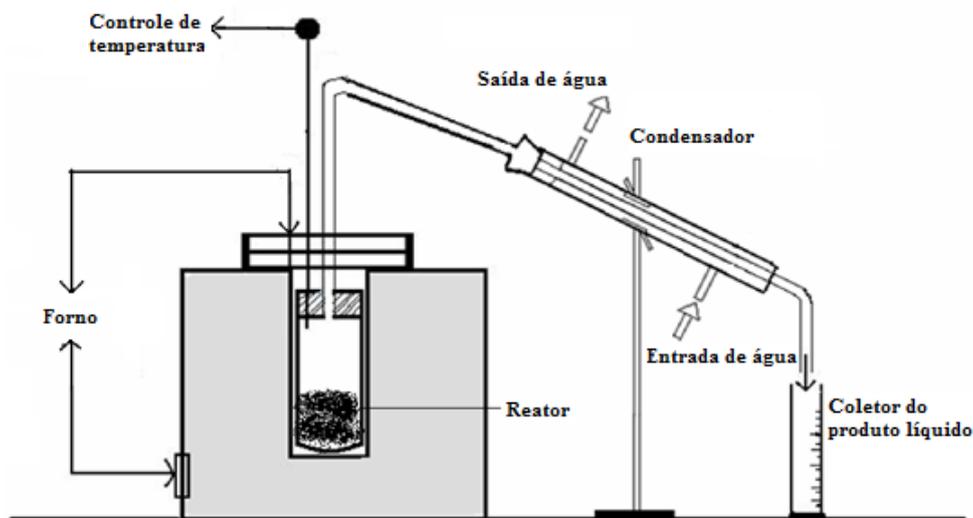
Segundo Oliveira Júnior (2016, p. 35) “Os reatores de escala de laboratório costumam ser de vidro, quartzo ou aço inoxidável”.

Este tipo de forno costuma ser de dimensões adequadas a bancada onde serão realizados os experimentos e tem sua configuração da seguinte forma, dentro

do forno é inserido o reator, o qual contém a amostra a ser pirolisada, em atmosfera inerte. O reator está conectado ao condensador e este, por sua vez, a um banho termostático a fim de condensar os gases provenientes da pirólise. Na extremidade do condensador, um frasco coletor retém a fração líquida e o produto sólido da reação permanece no reator sendo os gases gerados no processo descartados para atmosfera após passarem por um recipiente com água que funciona como purificador dos mesmos antes da sua descarga (OLIVEIRA JÚNIOR, 2016).

A Figura 9 apresenta um esquema para realização de ensaios de pirólise que segue a descrição citada. Industrialmente, são utilizados sistemas de reação contínua, como extrusoras, por apresentarem maior operacionalidade em grande escala. A velocidade da rosca da extrusora controla o tempo de pirólise e, por conseguinte as frações líquidas e gasosas obtidas no processo (PANDA *et al.*, 2010).

Figura 9 - Esquema para pirólise em batelada



Fonte: Adaptado de (KUMAR e SINGH, 2011, p. 662 apud OLIVEIRA JÚNIOR, 2016, p. 36).

2.4.3 Fração líquida da pirólise de Polipropileno (PP)

Kiang *et al.* (1980) estudou a decomposição térmica de duas formas de PP: isotático e atático. Foi observado que a primeira forma se degradou mais rapidamente que a segunda e que as conversões obtidas foram superiores a 80% a 414°C em menos de 20 minutos, conduzindo à formação de gases e líquidos numa

proporção de cerca de 30/70% (m/m). Segundo Oliveira Júnior (2016) os polímeros derivados de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) que podem receber o processo de craqueamento térmico são (PP, PS e PE), assim como, misturas dos mesmos. O autor ainda evidencia que o PP apresentou maior fração de produto líquido (óleo) nesse processo. Um comparativo da fração líquida da pirólise, entre produtos feitos de PP (rótulos de embalagens e tampas de PET) foi realizado, o autor evidenciou que as tampas tinham maior fração líquida devido a menor carga encontrada e os óleos das duas frações apresentavam poder calorífico um pouco acima ao da gasolina, com grande composição de hidrocarbonetos alifáticos, o que confere grande potencial como combustível líquido ou mistura com combustíveis comerciais (KAHLOW, 2007).

No trabalho Abbas-Abadi *et al.*(2014), sobre degradação de polipropileno, o autor relata que o condensado formado da pirólise do PP apresenta em sua formação naftenos, parafinas, olefinas e aromáticos, sendo a fração C₅-C₉ do óleo de maior interesse como substrato para combustíveis líquidos

Kalargaris *et. al.* (2017) analisou a eficiência, consumo e emissões, do óleo de pirólise constituído por uma mistura de plásticos (PE, PP, PS e PVC), assim como, frações de misturas deste com o diesel comercial, através do teste em um motor de ciclo diesel, pois o óleo de pirólise apresentou propriedades semelhantes com o óleo combustível.

As frações líquidas da pirólise do PP, apresentam bons rendimentos e sua composição é formada por hidrocarbonetos, o que confere ao subproduto da fase oleosa do processo, características de combustível líquido (AHMAD *et al.*, 2017; OLIVEIRA JÚNIOR, 2016; BRAS, 2011). Misturas de óleo derivado da pirólise do PP com diesel foram estudadas na literatura, com intuito de verificar efeitos sobre a viscosidade, densidade e índice de cetano, sendo constatado que o óleo de PP pode ser usado como aditivo para melhorar tais propriedades no combustível diesel comercial (SUGUMARAN *et al.*, 2017).

2.5 ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO

Os óleos obtidos do processo de pirólise de resíduos plásticos geralmente podem apresentar materiais particulado de origem orgânica e coloração escura (BRÁS, 2011). O processo do acúmulo de substâncias, ou acúmulo da concentração

de substâncias em uma superfície, essencialmente através da atração de moléculas de um adsorvato pela superfície de um adsorvente, é conhecido como adsorção (KAHLOW, 2007). Os processos de adsorção são eficazes na remoção de poluentes orgânicos, sendo o carvão ativado amplamente utilizado na técnica (BOVING *et al.*, 2004). O processo de adsorção vem se destacando e ganhando importância em processos de separação, purificação e descoloração de líquidos, melhorando, desta forma, a qualidade de combustíveis derivados do processo de pirólise (KAHLOW, 2007). A purificação através do carvão ativado pode reduzir os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) presentes em óleos combustíveis que contribuem para o aumento das emissões de gases poluentes, que podem ser de origem tóxica e caráter cancerígeno (BUDHWANI *et al.*, 2015).

De acordo com Macedo (2005 apud LIMA, 2015), o carvão ativado é caracterizado como um material carbonáceo, o qual possui estrutura porosa, apresentando heteroátomos ligados aos átomos de carbono, principalmente o oxigênio. Possui alta porosidade e elevada área superficial, dando-o capacidade de adsorver moléculas que se encontram em fase tanto líquida como gasosa.

O processo de adsorção com carvão ativado foi usado neste trabalho, no intuito de purificar a fração líquida do óleo obtida através da pirólise do PP pós-uso, sem considerar a isoterma de adsorção, que é a representação gráfica da quantidade de soluto adsorvida por um adsorvente como função da concentração de equilíbrio do soluto, e também a análise da concentração adsorvida após a aplicação do processo.

2.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E DOS PRODUTOS DA FASE LÍQUIDA DA PIRÓLISE

Kahlow (2007) em seu trabalho expõe que os produtos líquidos obtidos, na Pirólise do PP, foram caracterizados empregando-se análises do tipo poder calorífico, teor de enxofre, espectroscopia no infravermelho (FTIR) e cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC).

Vários métodos analíticos têm sido aplicados para caracterização de produtos de pirólise, como a cromatografia gasosa (*Gas Chromatography - GC*), cromatografia líquida de alta resolução (*High Performance Liquid Chromatography - HPLC*), espectrometria de massas (*Mass Spectrometry - MS*), cromatografia gasosa

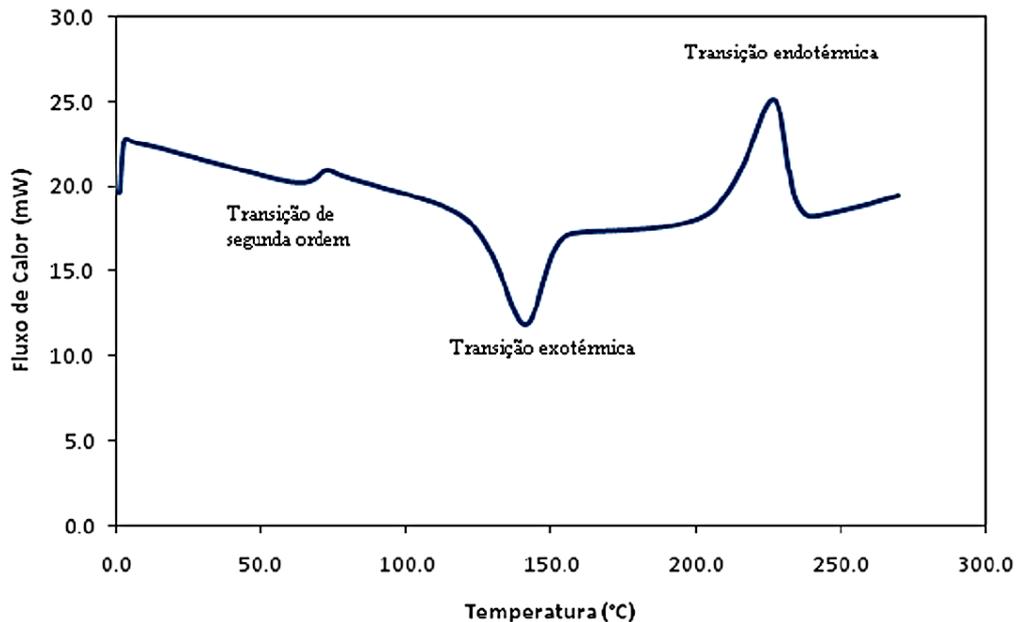
acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), pirólise-GC/MS (Py-GC/MS) e análise térmica (*Thermal Analysis - TA*) (SHIONO *et al.*, 2015 apud OLIVEIRA JÚNIOR, 2016).

2.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*)

A análise da pureza do material da amostra por DSC é uma técnica bem consolidada, sendo que a metodologia empregada está descrita na Norma ASTM E 928-03 (*Standard test method for purity by differential scanning calorimetry*). O método avalia a pureza do material por meio de uma análise do pico de fusão obtido, aplicando a lei do abaixamento do ponto de fusão de Van't Hoff (que prevê o abaixamento do ponto de fusão do composto puro devido à presença de impurezas) (SILVA *et. al.* 2016).

A DSC é a técnica de análise térmica, na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência (termicamente estável), em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Existem duas configurações possíveis para aparelhos de DSC, ou seja, *DSC com compensação de potência* e *DSC com fluxo de calor*. Na primeira configuração a amostra e o material de referência são aquecidos em compartimentos separados em condições isotérmicas e submetidos à igual variação de potência de entrada no forno. Neste caso, os eventos são apresentados na curva DSC como picos, os ascendentes correspondem a processos endotérmicos e os descendentes a exotérmicos. No caso da DSC com fluxo de calor, a amostra e o material de referência são colocados em cápsulas idênticas, localizadas sobre o disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. As curvas DSC obtidas nesse sistema mostram picos ascendentes que caracterizam eventos exotérmicos, enquanto os descendentes eventos endotérmicos (ABOUKAS, 2010). Na Figura 10, três tipos básicos de transformações podem ser usualmente detectados: transformações endotérmicas (como a fusão), transformações exotérmicas (como a cristalização) e transições de segunda ordem (como a transição vítrea), de uma amostra genérica de polímero (MACHADO *et al.*, 2007).

Figura 10 – Esquema de curva DSC



Fonte: Adaptada de (SOARES JÚNIOR, 2010).

As transições de segunda ordem são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica, sem variações de entalpia, portanto, não geram picos. Esse é o caso da transição vítrea, temperatura na qual se inicia o movimento de segmentos de uma cadeia polimérica, que é evidenciada na curva DSC por uma variação na linha base no sentido endotérmico. No caso de transições de primeira ordem, a área contida sob o pico representa a variação de entalpia, ΔH , sofrida pela amostra (MACHADO, 2004).

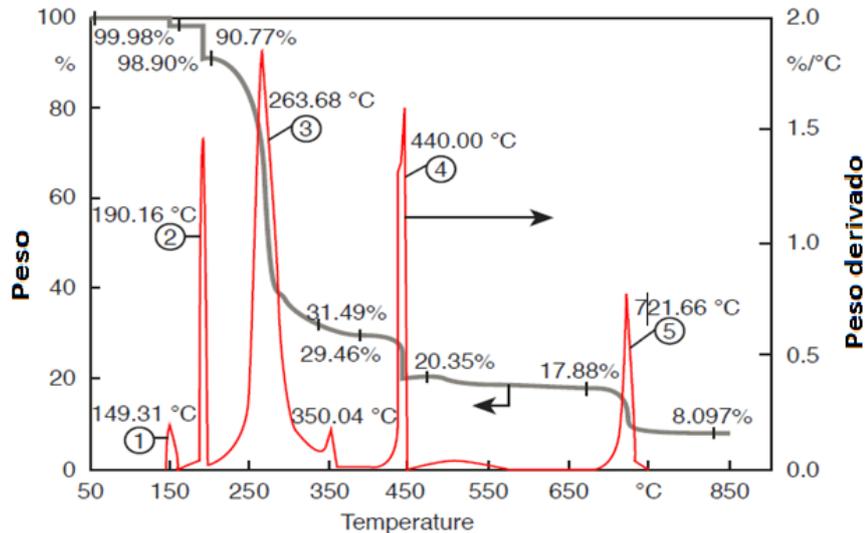
2.6.2 Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis, TGA*)

A análise termogravimétrica (TGA) ou termogravimetria (TG) é uma técnica onde a perda de massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada que variam em torno de 1000 °C ou mais e está sobre uma atmosfera que pode ser inerte ou reativa, com gases do tipo: nitrogênio, argônio ou hélio (MENCZEL e PRIME 2009).

A Figura 11 mostra os resultados de uma análise TGA de um tecido de PVC, onde são observadas cinco transições representando: (1) a decomposição de

componentes voláteis, (2) a decomposição do DOP plastificante, (3) formação de HCl, (4) cisão de carbono-carbono, e (5) a formação de CO₂ (OSSWALD e MENGES, 2012).

Figura 11 - Análise TGA de um tecido de PVC



(1) voláteis: umidade, monômeros, solventes, etc., (2) plastificante DOP, (3) formação de HCl, (4) cisão de carbono-carbono e (5) formação de CO₂

Fonte: Adaptado de (OSSWALD e MENGES, 2012, p. 104).

Oliveira Júnior (2016) em seu trabalho utilizou a análise termogravimétrica (TGA), para realizar os ensaios de perda de massa em função da degradação térmica dos polímeros PP, PEAD, PEBD e PEBDL. Os dados coletados serviram para estudar o comportamento da degradação dos polímeros em função da temperatura, a taxa de aquecimento e a faixa de temperatura compreendida entre o início e o término da degradação, com o objetivo de selecionar-se temperaturas específicas para os ensaios de pirólise analítica, Py-GC/MS, e de pirólise em reator batelada.

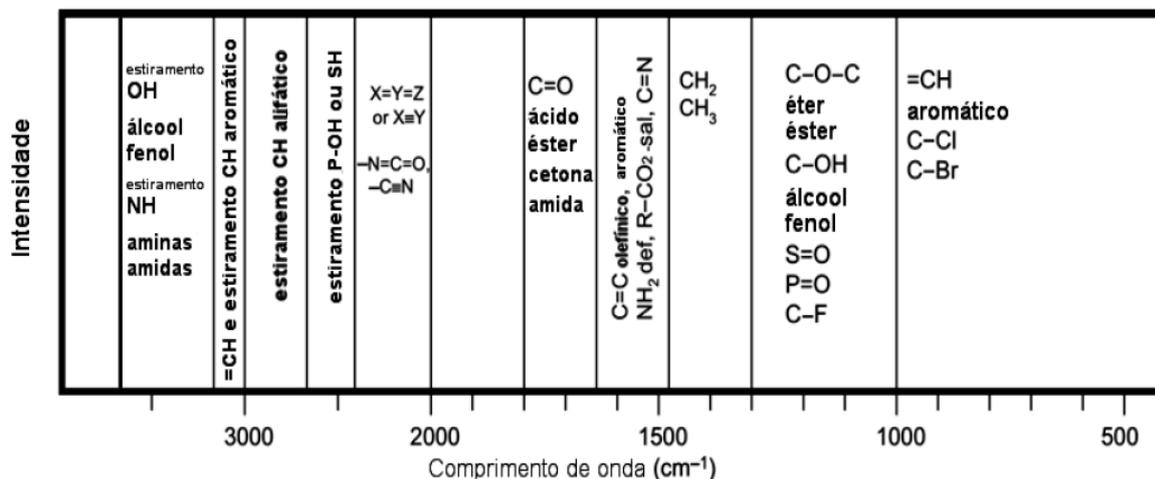
2.6.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared spectroscopy, FTIR*)

As análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) têm sido usadas em vários estudos para identificar grupos funcionais, como

os de ácidos carboxílicos, aminas, amidas, estruturas alifáticas e aromáticas e grupos hidroxilas (PAIM *et al.*, 1990). Esta técnica apresenta como vantagem em relação a outros métodos a rapidez na aquisição dos espectros, melhor relação sinal-ruído, alta resolução espectral sem ser destrutível, além de apresentar boa reprodutibilidade. A técnica baseia-se nos níveis vibracionais, pois as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico (SMITH, 1999).

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de caracterização, a qual torna possível a identificação dos produtos da pirólise de polímeros. Os espectros de absorção atuam como impressões digitais da amostra, nas quais a composição química e a disposição de ligação dos componentes podem ser obtidas (BHARGAVA *et al.*, 2003). A absorção de um feixe de radiação infravermelha promove a transição das moléculas de um estado quântico vibracional para outro, pois as vibrações estão associadas a muitas frequências de grupos funcionais e a análise das mesmas revela a presença e ausência desses grupos funcionais que estão associados a estrutura molecular. Para polímeros, os espectros podem revelar características da composição, como as interações entre as moléculas em misturas poliméricas (BARRIOS *et al.*, 2012; MOLDOVEANU, 2005; LARKIN, 2011). A Figura 12 representa o espectro de vibração e a divisão das regiões típicas deste.

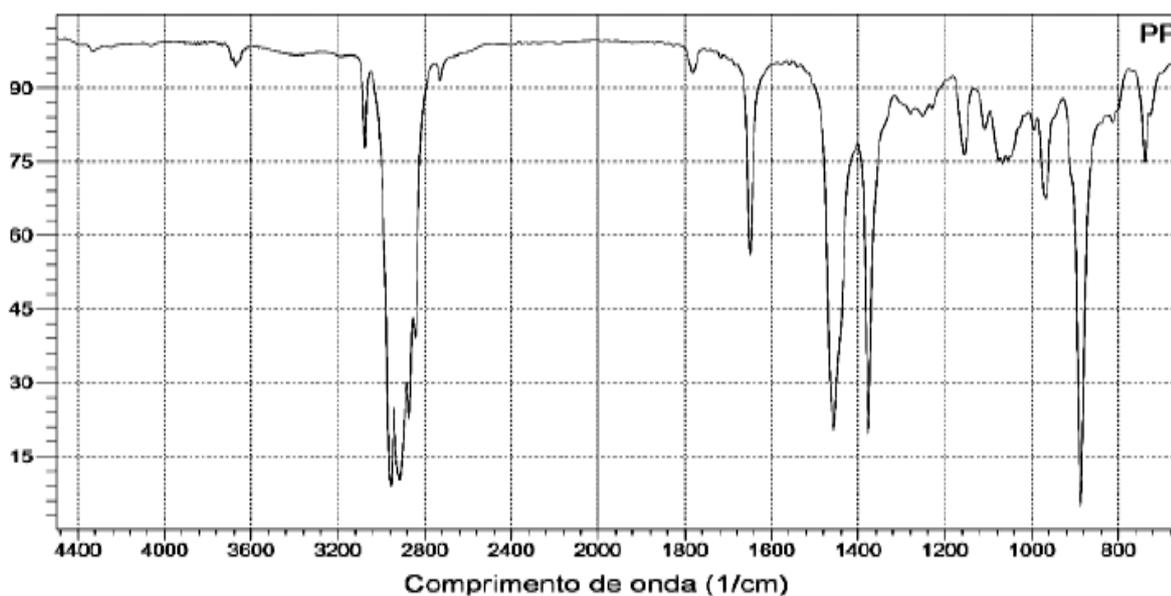
Figura 12 - Regiões do espectro vibracional fundamental e frequências características



Fonte: Adaptado de (LARKIN, 2011, p. 3).

Segundo Oliveira Júnior (2016) em seu trabalho foi realizada análise por FTIR dos óleos derivados da pirólise de polímeros individuais obtidos a 500 °C, para se encontrar os grupos funcionais e ligações, pertencentes aos espectros de absorção no infravermelho encontrados. Uma vez que o PEAD, o PEBD, o PEBDL e o PP possuem estruturas poliméricas parecidas e a sua degradação térmica produz compostos similares, os espectros de FTIR são bastante semelhantes. A Figura 13 o autor identifica picos de absorção presentes no PP, que correspondem a vibrações axiais de C-H, alcanos e alcenos.

Figura 13 - FTIR do óleo de PP obtidos a 500 °C



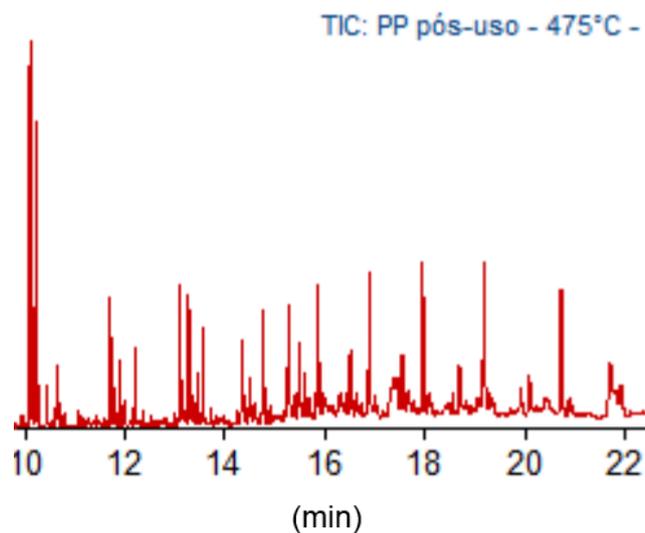
Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA JÚNIOR, 2016).

2.6.4 Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC-MS)

A análise GC-MS consiste na injeção da amostra através de uma unidade de injeção que esta conectada à porta de injeção do cromatógrafo gasoso, sendo os produtos separados em uma coluna de separação cromatográfica e direcionados ao espectrômetro de massas, onde ocorre a análise e formação do espectro de massas. Como resultado, obtém-se um gráfico do sinal de resposta *versus* o tempo de eluição, denominado de cromatograma (FRONTIER, 2009). Geralmente as amostras devem ser preparadas com solvente para não saturar a coluna (Brás, 2011), existe a

possibilidade de acoplar no lugar do injetor uma forno de pirólise (pirolisador), *Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas (Py-GC/MS)*, que torna o método relativamente simples para compreender a estrutura química de um material polimérico desconhecido, bem como investigar os caminhos de degradação térmica (HANTON, 2001). A figura 14 representa o gráfico resposta *versus* tempo para uma amostra de PP.

Figura 14 – Cromatograma de uma amostra de PP pós-uso



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA JÚNIOR, 2016, p.85).

Costa (2006) utilizou a análise GC-MS, para identificar os principais compostos presentes nas amostras, de forma quantitativa e qualitativamente, nos óleos da pirólise do PE, PP, PS e a mistura dos mesmos.

Kahlow (2007) aplicou a análise HRGC, para caracterização das amostras na fase líquida, após o processo de pirólise do polipropileno pós-consumo, sendo o equipamento HRGC da marca Shimadzu GC 17A, equipado com detector de ionização em chama (DIC).

Brás (2011), através do GC-MS, analisou de maneira quantitativa e qualitativamente as frações 1 e 2 formadas no produto líquido da pirólise, para determinar os principais compostos presentes nestas frações.

2.6.5 Propriedades físico-químicas do óleo de pirólise

Os óleos derivados da pirólise de plásticos têm potencial para serem utilizados diretamente como combustíveis. Porém, para que o óleo combustível derivado do petróleo possa ser substituído diretamente pelo óleo de polímeros, uma análise detalhada de suas propriedades combustíveis em comparação com os de combustíveis refinados de petróleo deve ser realizada. A Tabela 4 mostra as propriedades do combustível de óleos derivados da pirólise de vários plásticos (CUNLIFFE e WILLIAMS, 2003 apud SCHEIRS e KAMINSKY, 2006, p. 304). A Tabela 5 mostra dados comparativos para combustíveis refinados de petróleo (HARKER e BACKHURST, 1981 apud SCHEIRS E KAMINSKY, 2006, p. 304).

A análise dos óleos para suas propriedades de combustível envolve uma série de testes padrão ASTM. Por exemplo, o ponto de inflamação é determinado pela ASTM D93, poder calorífico (PC) pela ASTM D240-02, Teor de cinzas pela ASTM D482-74, intervalo de destilação pela ASTM D86, densidade relativa pela ASTM D1480 e viscosidade pela ASTM D445 Scheirs e kaminsky (2006).

Tabela 4 - Propriedades do combustível de óleos derivados da pirólise de vários plásticos

Propriedades	PE	PP	PS	Nylon	PP 50% PE 43% Nylon 7%	Poliéster copolímero de estireno
Ponto de inflamação (°C)	33,6	27,8	26,1	34,8	26,0	26,0
Viscosidade (cSt 50 ° C)	2,19	1,9	1,4	1,8	1,485	3,9
Densidade (kg / m ³)	0,858	0,792	0,960	0,926	0,799	0,83
Classificação de cetano		56,8	12,6		54,3	
Enxofre (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,013	0,0
PC (MJ / Kg)	52,3	53,4	50,4	44,4	46,3	33,6

Fonte: Adaptado de (CUNLIFFE e WILLIAMS, 2003 apud SCHEIRS e KAMINSKY, 2006, p. 304).

Tabela 5 - Propriedades dos combustíveis derivados de petróleo

Teste de combustível	Querosene	Gasóleo	LFO	HFO
Viscosidade 40 ° C (cSt)	1,2	3,3	21	30
Densidade (kg m ⁻³)	0,84	0,78	0,89	0,95
Conteúdo de cinzas			0,02	
Ponto de inflamação (°C)	40	75	79	110
Carbono (%)		87.1	85.5	
Hidrogénio (%)	13.6	12.8	12.4	11.8
Enxofre (%)	0.1	0.9	1.4	2.1
PC (MJ / kg)	46.6	46.0	44.8	44.0

Fonte: Adaptado de (HARKER e BACKHURST, 1981 apud SCHEIRS e KAMINSKY, 2006, p. 305).

Para caracterização da fração líquida (óleo) obtida do processo de pirólise do PP, para este trabalho, foram adaptados alguns parâmetros (viscosidade, densidade e poder calorífico), das análises contidas nas tabelas 4 e 5, referentes aos óleos combustíveis da pirólise de resíduos plásticos e dos combustíveis derivados do petróleo.

A viscosidade absoluta ou dinâmica representa a resistência de um fluido ao escoamento, podendo ser definida como a relação entre a tensão de cisalhamento aplicada ao fluido e a taxa de cisalhamento decorrente da aplicação dessa tensão. Por sua vez, a viscosidade cinemática pode ser definida como o quociente da viscosidade absoluta pela massa específica de determinada substância, ambas a mesma temperatura (FARAH, 2013). A viscosidade dos óleos de pirólise de plástico geralmente é inferior ou próxima à do gasóleo (combustível diesel). A viscosidade de um combustível é uma propriedade importante, pois afeta, por exemplo, o fluxo do combustível através de tubos e outros itens do sistema de alimentação de combustível, a atomização do combustível em sistemas de combustão por pulverização e o desgaste de bombas injetoras de motores ciclo diesel. Para se estimar esta propriedade físico-química, pode ser empregado a norma ASTM 445 (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006). A densidade é uma propriedade física que também tem relação com a atomização (*spray*), pois densidades altas afetam negativamente na formação de gotículas, para combustível diesel líquido, no momento da injeção dentro da câmara de combustão do motor (ciclo diesel). Para mensurar este valor,

pode ser empregado a norma ASTM D 1480 (LEFEBVRE, 1989). Sendo assim, o estudo da densidade e viscosidade reflete na atomização do combustível durante sua injeção dentro da câmara de combustão, pois este fator afeta a mistura ar-combustível e eficiência do motor (EJIM *et al.*, 2007)

O poder calorífico dos óleos de pirólise de plásticos costuma variar dentro de uma faixa compreendida entre 33,6 a 53,4MJkg⁻¹, sendo estes comparáveis ao valor energético do combustível diesel comercial (SCHEIRS e KAMINSKY, 2006). O poder calorífico dos óleos derivados da pirólise de resíduos plásticos, assim como o diesel tem relação com o consumo específico da máquina térmica, potência teórica e qualidade do combustível. Para obter este valor, pode ser empregada a metodologia contida na norma ASTM D 240 (OASMAA, 1997; PAPAGIANNAKIS *et al.*, 2017).

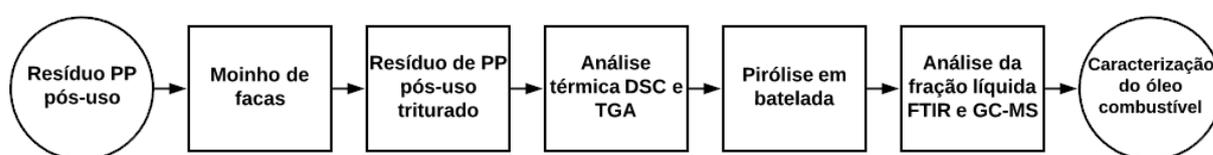
O pH é uma característica de todas as substâncias, determinado pela concentração de íons de Hidrogênio (H⁺). Os valores variam de 0 a 14, sendo que valores de 0 a 7 são considerados ácidos; valores em torno de 7 são neutros; e valores acima de 7 são denominados básicos ou alcalinos. Quanto menor o pH de uma substância, maior a concentração de íons H⁺ e menor a concentração de íons OH. Os valores abaixo de 7 podem causar a corrosão de elementos metálicos e a formação e depósito de goma. O valor de pH está ligada a propriedades corrosivas que podem afetar motores, caldeiras, equipamentos de refinaria e armazenamento como tanque de combustível (ANUAR SHARUDDIN *et al.*, 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho visa caracterizar e comparar o óleo obtido através do processo de pirólise do polímero PP, com o óleo combustível diesel S10 comercial, pois a fração líquida da pirólise apresenta características próximas aos combustíveis (gasolina e diesel) comerciais (HEYDARIARAGHI *et al.*, 2016; SUGUMARAN *et al.*, 2017; AHMAD *et al.*, 2017). No anexo A, foi colocado o teste preliminar do óleo de pirólise do PP pós-uso purificado, em um motogerador de ciclo diesel da marca Branco BD 2500 CF, realizado para avaliar somente o funcionamento da máquina a vazio e com acréscimo de carga, utilizando esse produto.

Foi utilizado neste trabalho uma parcela de PP pós-uso, fornecido pela empresa *Chip Inside*, para se obter óleo através da técnica de pirólise, assim como análises de amostras do mesmo para caracterização do produto. Os ensaios de pirólise e as análises foram realizados no Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM) pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). A metodologia utilizada neste trabalho segue o fluxograma da Figura 15 e representa as fases de caracterização do óleo produzido a partir do PP pós-uso.

Figura 15 - Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: Autor.

3.1 MATERIAL DA AMOSTRA

Nesta etapa foi selecionado o material formado pelo polipropileno PP de coloração azul, sendo este fornecido pela empresa *Chip Inside*, localizada em Santa Maria RS, que também o classificou como PP isotático (iPP). Tal produto manufaturado é usado em coleiras de monitoramento de bovinos e seu descarte era feito em associações de coleta seletiva. O resíduo tem características industriais,

porém foi classificado como Resíduo Sólido Urbano (RSU) de PP pós-uso, segundo *Chip Inside* e ASMAR. Após a escolha do material, este foi cominuído por moinho de facas de marca SEIBT 250LR com malha de tamanho 8 mm, localizado no laboratório de polímeros do Colégio Técnico Industrial de Santa Maria (CTISM), subunidade da UFSM, para se obter a amostra em dimensões granulométricas do material. Na Figura 16 temos a representação do material antes e após ser cominuído no moinho de facas.

Figura 16 - Amostra de polímero utilizado nos experimentos antes e após ser cominuído em moinho de facas



Fonte: Autor.

O óleo diesel combustível utilizado como comparativo com o óleo obtido da pirólise da amostra de PP foi o diesel S10, com teor de enxofre na ordem de 10 ppm e comercializado em postos de abastecimento de veículos automotores que circulam no Brasil no estado do Rio Grande do Sul (RS), proveniente da BR Distribuidora S.A. Petrobras.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POR ANÁLISE TÉRMICA

3.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nesses ensaios foram caracterizados *pellets* de PP e PP pós-uso pela temperatura de fusão, através da utilização do equipamento DSC-60 Plus, Shimadzu. Cadinhos selados de alumínio foram utilizados para armazenar tanto a referência quanto a amostra, sendo mantido vazio o de referência. A metodologia

aplicada segue os trabalhos de (ACHILIAS *et al.*, 2007; OLIVEIRA JÚNIOR, 2016). As Amostras de 2.0 ± 0.1 mg foram aquecidas da temperatura ambiente até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Gás nitrogênio foi utilizado para manter a atmosfera inerte, a uma vazão de $50\text{ mL}/\text{min}$. Os resultados finais foram registrados no *software* TA-60WS *Collection Monitor* (Shimadzu) e analisados no *software* TA60 (Shimadzu).

3.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de perda de massa em função da degradação térmica das amostras do PP (pellet e pós-uso) foram realizados através de Análise Termogravimétrica, utilizando o equipamento TGA-50. Amostras de PP (pellet e pós-uso) de 10 ± 1 mg foram inseridas em um cadinho de alumina e degradadas em atmosfera inerte de nitrogênio, a uma vazão de $50\text{ mL}/\text{min}$. O aquecimento se deu a partir da temperatura ambiente até ser atingida a temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Essa metodologia empregada foi adaptada dos trabalhos (BRÁS, 2011; ABOULKAS *et al.* 2010; KUMAR *et al.*, 2013). Este ensaio gerou um gráfico da perda de massa percentual em função da temperatura e os resultados foram registrados no *software* TA-60WS *Collection Monitor* (Shimadzu) e analisados no *software* TA60 (Shimadzu).

Através deste ensaio foram coletados os dados sobre o comportamento da degradação dos polímeros em função da temperatura, assim como, a taxa de aquecimento. Do intervalo de temperatura entre o início e o término da degradação foram selecionadas as temperaturas específicas para os ensaios de pirólise em reator batelada.

3.3 ENSAIO DE PIRÓLISE EM REATOR POR BATELADA

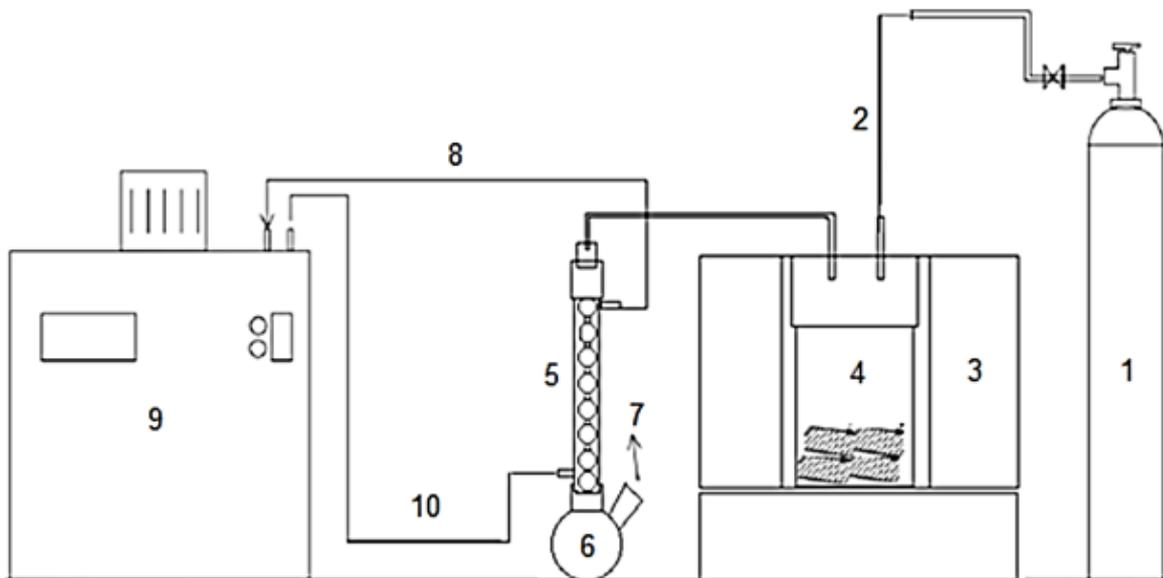
Os ensaios de pirólise em batelada foram realizados com o objetivo de se obter a maior fração de líquido proveniente das amostras de PP pós-uso, que serviram para alimentar o reator de aço inox, sobre atmosfera inerte de Nitrogênio (N_2). As condições estabelecidas para degradação foram obtidas por meio da análise termogravimétrica: temperatura de $475\text{ }^{\circ}\text{C}$; tempo de reação de 90 minutos; taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; e vazão de nitrogênio de $50\text{ mL}/\text{min}$. Como

forma de avaliar a influência da temperatura no rendimento de produtos sólidos, líquido.

os e gasosos foi utilizado um controlador PID Novus N1200 em conjunto com um termopar tipo K instalado no forno, para se estabelecer a programação e controle das condições de temperatura. O *pellet* de PP também foi pirolísado nas mesmas condições para se estabelecer um comparativo na caracterização do óleo de PP pós-uso coletado do ensaio de pirólise.

A Figura 17 ilustra um esboço do layout experimental. Em cada teste adicionou-se ao reator de aço inox 200 g de amostra previamente cominuída em moinho de facas SEIBT 250 LR, ideal para materiais poliméricos, que depois foi levado ao forno SANCHIS – ESP. A Figura 18 representa o reator utilizado no experimento.

Figura 17 - Layout da montagem experimental



(1-cilindro de Nitrogênio (N₂), 2-entrada de N₂, 3-forno, 4-reator, 5-condensador, 6-frasco coletor condensado, 7-saída de N₂ e gases da pirólise, 8-saída de água do condensador, 9-banho termostático, 10-entrada de água no condensador)

Fonte: Autor.

O rendimento mássico das frações líquidas, sólidas e gasosas, em percentagem, foi calculado através da Equação 1 conforme o sugerido nos trabalhos (ANUAR SHARUDDIN *et al.*, 2017; AHMAD *et al.*, 2017; BRÁS, 2011; KAHLOW *et al.*, 2007).

$$\eta_p(\text{Wt}\%) = \frac{m_p}{m_A} \times 100\% \quad (1)$$

Onde, η_p é o rendimento dos produtos (P = líquidos e sólidos) (%), m_p é a massa dos produtos (P = líquidos e sólidos) (g) e m_A é a massa da amostra, sujeita a pirólise (g). A fração de gás foi estimada através das diferenças mássicas encontradas para o líquido e sólido do rendimento total de produto.

Figura 18 - Reator de aço inox



Fonte: Autor.

O N_2 gasoso foi utilizado para manter a atmosfera inerte durante a reação, bem como promover o transporte dos produtos ao condensador, que por sua vez, estava conectado a um banho termostático com temperatura ajustada para 15 °C. No condensador ocorreram as trocas de calor entre a água do banho e os produtos da decomposição do polímero, arrastado pelo N_2 , dando início a formação da fração líquida (óleo), que posteriormente era depositada no frasco de coleta de condensado. A metodologia aplicada segue os trabalhos de (Adrados *et al.*, 2012; Kumar *et al.*, 2011; Kumar *et al.*, 2013; Oliveira Júnior, 2016).

3.4 PURIFICAÇÃO

A técnica de adsorção com o auxílio de filtração a vácuo envolveu a utilização de 2 g de carvão ativado para cada 50 mL que equivalem a 37,2 g da amostra de óleo do PP pós-uso e papel filtro 150 mm 80 g, permanecendo a amostra de óleo da pirólise de PP pós-uso por 24 horas em contato com o adsorvente. A Figura 19 ilustra a montagem do experimento.

Figura 19 - Experimento de adsorção com carvão ativado



Fonte: Autor.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO LÍQUIDA DA PIRÓLISE

3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Este ensaio foi realizado nas amostras do PP *pellet*, PP pós-uso e combustível diesel S10 comercial, para comparar os grupos funcionais, a composição química e a disposição das ligações dos componentes observados nos espectros (BHARGAVA *et al.*, 2003; HEYDARIARAGHI *et al.*, 2016). O óleo do PP

pós-consumo foi analisado de duas formas, sendo a primeira no óleo bruto coletado imediatamente após o processo de pirólise e a segunda no produto após etapa de purificação. Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos na região entre 650 e 4000 cm^{-1} em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Shimadzu (IRPrestige-21), acoplado ao acessório HATR (Refletância Total Atenuada Horizontal) da marca Pike Technologies, adequado para análise de líquidos e óleos.

3.5.2 Cromatografia gasosa acoplada com Espectrômetro de Massa (GC-MS)

Antes do ensaio de Cromatografia gasosa acoplada com Espectrômetro de Massa (GC-MS) foram realizados dois preparos de amostra da fração líquida da pirólise, para evitar saturação e interferências na coluna, o que poderiam prejudicar o equipamento.

O preparo de amostra para cromatografia foi realizado de duas maneiras, pois o que apresentasse menor distorção e interferência nas bandas espectrais em função do tempo de retenção seria o mais indicado para analisar este tipo de óleo derivado da pirólise do polipropileno. No preparo de amostra 1, as amostras de 10 mg cada foram previamente filtradas com filtro de seringa de nylon (25 mm de diâmetro, poro de 0,45), após adicionou-se 0,01 g do filtrado a 1mL de hexano da marca Sigma-Aldrich, grau de pureza, $\geq 97,0\%$ formando a solução A. NA solução A adicionou-se 50 μL de solução na concentração de 1 mg/mL de Tricosanoato de metila C23 (padrão interno) da marca Sigma-Aldrich, grau de pureza, $\geq 99,0\%$ e 850 μL de hexano Sigma-Aldrich, grau de pureza, $\geq 97,0\%$ formando a solução B, que foi injetada numa alíquota de 1 μL no cromatógrafo. Esse preparo seguiu a metodologia contida na norma (EN 14103:2011.-FAME) empregada para biodiesel. A utilização da norma FAME ocorreu, porque não havia um padrão de condições de preparo amostral pré-definido, para análise cromatográfica de óleos derivados da pirólise de resíduos plásticos. A Figura 20 representa os materiais filtro, seringa e vials utilizados no desenvolvimento do preparo amostral. No preparo de amostra 2, as amostras de 60 mg cada foram previamente filtradas com filtro de seringa de nylon (25 mm de diâmetro, poro de 0,45), após foram dissolvidas em 1mL de hexano Sigma-Aldrich, grau de pureza, $\geq 97,0\%$ formando uma solução. A solução formada

foi injetada numa alíquota de 1 μ L no cromatógrafo e se iniciou as análises (BRÁS, 2011).

Figura 20 - Materiais utilizados no preparo das amostras: (a) PP pellet, (b) PP pós-
uso purificado, (c) diesel S10



Fonte: Autor.

A técnica GC-MS aplicada neste trabalho foi desenvolvida no equipamento GCMS-QP2010 (*Shimadzu*, Kyoto, Japan), que apresenta a coluna conforme a tabela 6 e a identificação de componentes individuais foi feita usando seus índices relativos de retenção com os Registros *Wiley* e *Nest* de dados espectrais de massa (*Palisade Corporation*, Newfield, NY) (MIANDAD *et al.*, 2017; AHMAD *et al.*, 2017), para analisar os resultados das amostras de óleo derivado do PP pós-
uso purificado e diesel S10.

Tabela 6 - GC-MS condições experimentais

condição	Nível / especificações
coluna	Rtx-5MS (30 m ×0,25 mm i.d., 0,25 μm) (Restek, Bellefonte, PA)
gás transportador	Helium (AR. grade)
injetor	injetor automático series AOC-20is (Shimadzu, Kyoto, Japan)
taxa de divisão	50
volume de injeção da amostra (μL)	1
taxa de fluxo de gás transportador (mL / min)	1,12
temperatura do injetor (° C)	250
a temperatura inicial do forno (° C)	50
programa de rampa de temperatura (°C / min)	7
Temperatura final do forno (°C)	310 (mantido durante 5 min)

Fonte: Autor.

3.5.3 Propriedades Físico-Químicas do óleo

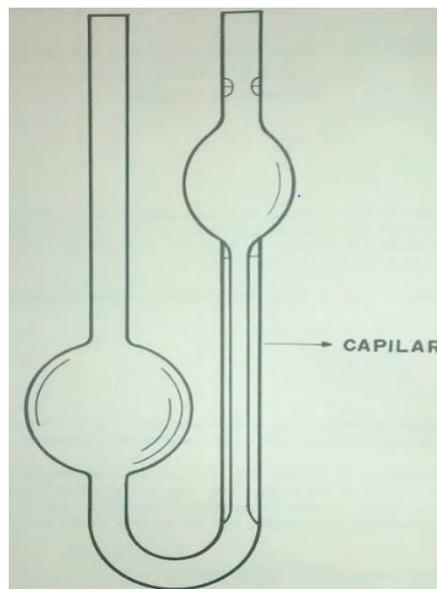
Nesta análise foi utilizado um picnômetro de 50 mL para determinar a densidade das amostras dos óleos PP (pellet e pós-uso purificado) e diesel S10, testados a 15, 20 e 40 °C, tal ensaio foi adaptado de (ANUAR SHARUDDIN et al., 2017) e seguem a metodologia contida na (ASTM D 1480-02).

A viscosidade está associada ao processo de injeção de combustível e por isso sua medida tem significância (ABNISA et al., 2014). Para mensurar esta propriedade foi utilizado um viscosímetro de Ostwald (Viscosímetro capilar Cannon-Fenske) (Figura 21), para cada 15 mL de amostra de óleo em separado a 20 e 40 °C, sendo as mesmas compostas pelo diesel S10 e PP (pellet e pós-uso purificado). A expressão matemática que estabelece a relação entre viscosidades para este tipo de experimento segue a Eq. (2):

$$\frac{\mu(x)}{\mu(H_2O)} = \left(\frac{\rho(x)}{\rho(H_2O)} \right) \times \left(\frac{t(x)}{t(H_2O)} \right) \quad (2)$$

Onde μ , representa a viscosidade dinâmica (cp), ρ , densidade (Kg/m^3) e t , tempo de escoamento do líquido no viscosímetro (s). A $\mu(\text{H}_2\text{O})$ e $\rho(\text{H}_2\text{O})$ são os valores usados de referência para o experimento (ASTM D 445-65, BUENO, 1980).

Figura 21 - Viscosímetro de Ostwald



Fonte: Adaptada de (BUENO, 1980).

Para a determinação do poder calorífico superior (HHV) e inferior LHV, dos óleos de PP (pellet e pós-uso) e óleo diesel S10, utilizou-se uma bomba calorimétrica conforme a metodologia adaptada da ASTM D 240. O método consistiu no preparo de amostra padrão em formato de pastilha com ácido benzoico, ou seja, como as amostras eram óleos, estas foram misturadas ao ácido benzoico na quantidade de 30 μL cada, para serem compactadas e formarem as amostras do experimento. O procedimento experimental consiste no preparo de uma pastilha amostral de ácido benzoico de 0,5 g aproximadamente, com fio de ignição de aço, para posterior montagem dentro da bomba calorimétrica, que é fechada e pressurizada a 25 atm com gás O_2 , sendo esta colocada em um recipiente calorimétrico contendo 2 litros de água entre 20 a 30 $^{\circ}\text{C}$, quando o sistema alcança o equilíbrio, através do dispositivo de ignição é provocado a combustão dentro da bomba e posteriormente se começam as leituras de temperatura do sistema. Após o

término do ensaio, a bomba é retirada do recipiente calorimétrico e a saída de gases aberta, por conseguinte ocorre a liberação dos gases formados na combustão e diminuição da pressão interna da mesma. A bomba é pesada para se obter m_{H_2O} a massa de água formada, em gramas, por unidade de massa de combustível, na parede interna da mesma, sendo esta medida utilizada para o cálculo LHV do combustível. Para este ensaio foi usado um Calorímetro Babelsberg, MOD. KALORIMETER e n° de série 081027, ácido benzoico ($C_7H_6O_2$), termômetro Tropter Hg=1,5 °C (conhecido como Beckmann por apresentar escala de 5 °C e divisões até 0,001 °C - ASTM D 240-02). A Figura 22 representa a bomba utilizada no experimento. Os ensaios foram realizados em triplicatas, utilizando o menor diâmetro de partícula empregado neste estudo, de modo a produzir pastilhas mais compactas formadas pela mistura de ácido benzoico com os óleos de PP (pellet e pós-uso) e óleo diesel S10, com massas de 0,5 g aproximadamente. O poder calorífico das amostras foi calculado de acordo com a Eq. (3) e Eq. (4):

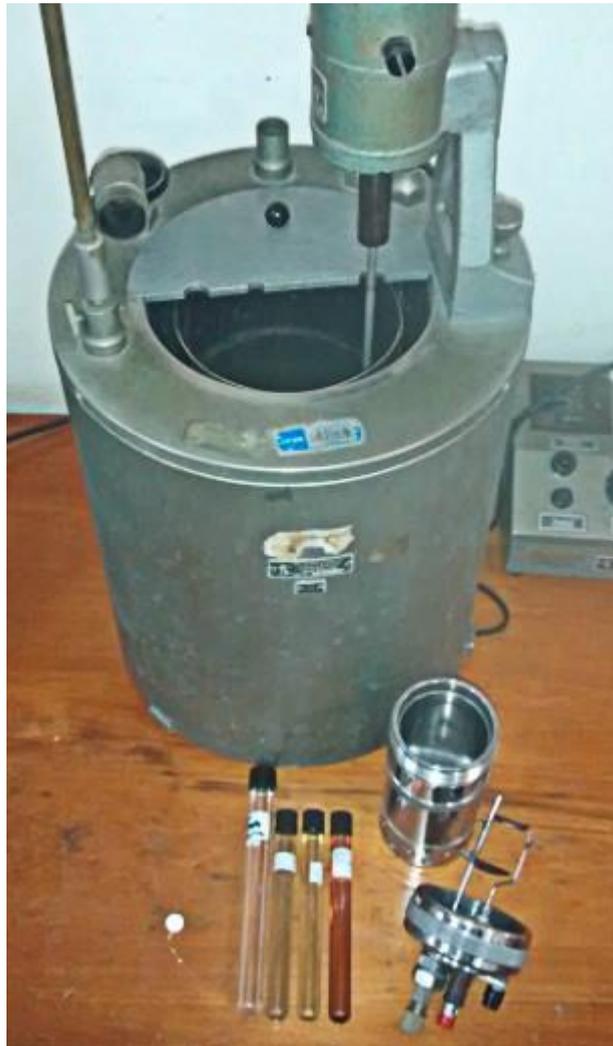
$$HHV = \frac{T \times E - e_1 - e_2}{m_b} \quad (3)$$

Onde HHV é o poder calorífico superior da amostra (kJ/kg), m_b é a massa da amostra (g), e_1 : correção para poder calorífico para o fio de ignição (J), e_2 : Correção para o calor de formação do ácido benzoico (J), T: temperatura de ensaio E: capacidade calorífica do calorímetro (J/°C) (ASTM D 240-02).

$$LHV = HHV - (2,3195) \times \frac{m_{H_2O}}{m_b} \quad (4)$$

Onde LHV é o poder calorífico inferior da amostra (kJ/kg), m_{H_2O} : massa de água formada (g), m_b : massa da amostra (g), (554 cal/g): calor de vaporização da água a 20 °C, (2,3195): calor de vaporização corrigido em MJ/kg.

Figura 22 - Bomba calorimétrica série 081027 e amostras



Fonte: Autor.

O caráter ácido, básico ou neutro foi obtido através do phmetro de bancada, medidor de pH Quimis, modelo Q400AS nº de série 1306015. O pHmetro foi calibrado utilizando soluções tampão de 4, 7 e 10. As leituras de dados amostrais foram realizadas a 20,5 °C, para 100 mL de amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

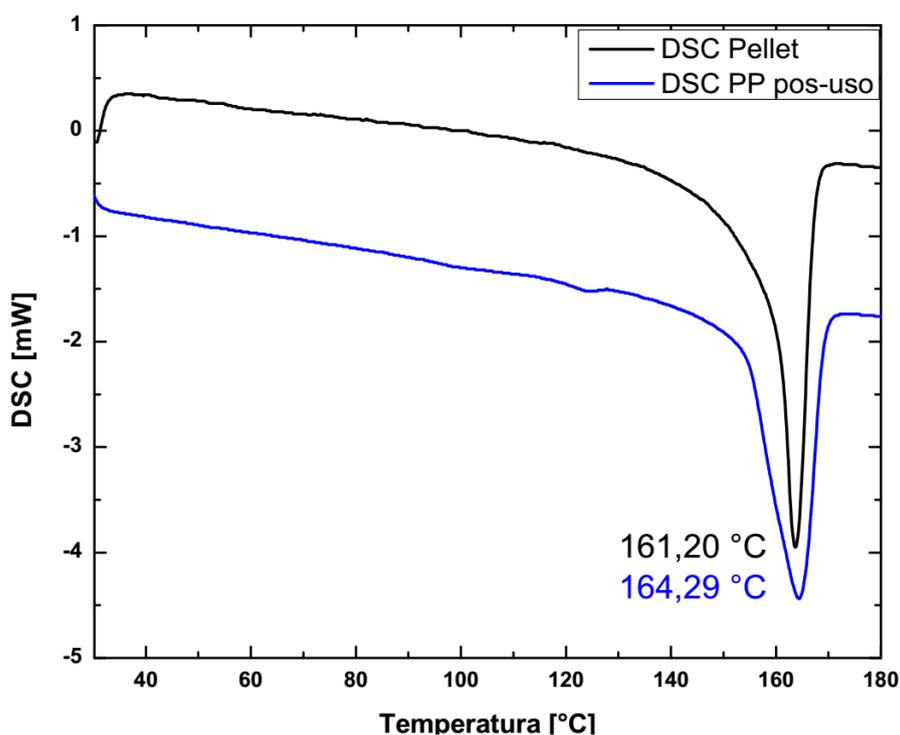
4.1 ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Neste item, são discutidos os resultados envolvendo a calorimetria exploratória diferencial e a análise termogravimétrica.

4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados inicialmente com o *pellet* de PP, para se obter a temperatura de fusão do polímero, para posteriormente compará-la com a temperatura de fusão (T_m) da amostra de PP pós-uso. As curvas apresentadas na Figura 23 correspondem ao segundo aquecimento de cada amostra, as curvas do primeiro aquecimento e do resfriamento não foram consideradas, visto que estas têm o propósito apenas de remover a história térmica do polímero (EGUTE *et al.*, 2009).

Figura 23 - Termograma das amostras de PP pós-uso e de pellet

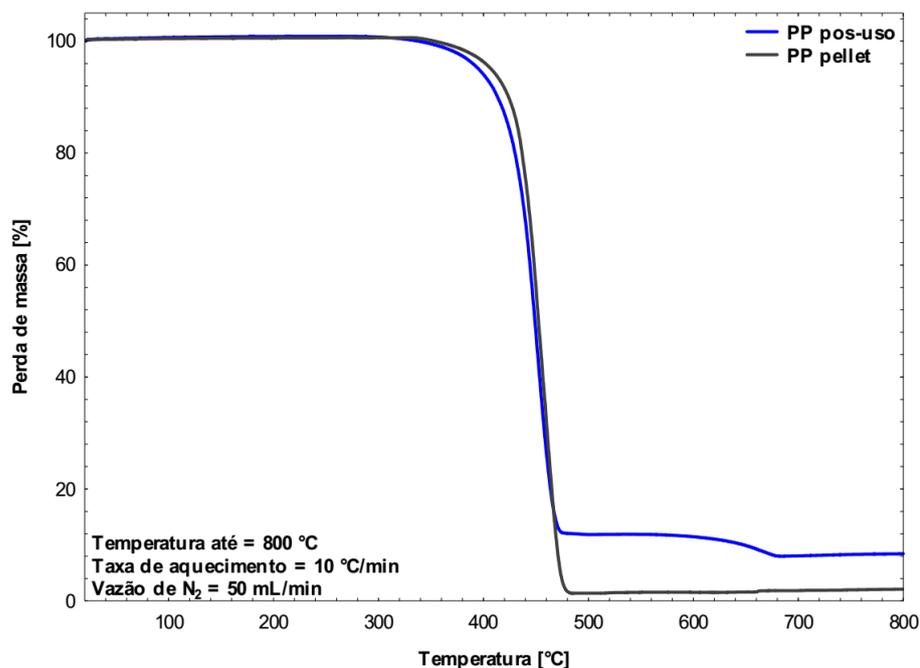


Os valores da temperatura de fusão, T_m , encontrados para as amostras de *pellet* e pós-uso foram de 161,20 °C e 164,29 °C, estas correspondem a faixa do PP. Os resultados são condizentes com os valores propostos por (EGUTE *et al.*, 2009; MARTIENSSEN, 2005; ROSA, 2007; WOHLFARTH, 2014).

4.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas no PP (*pellet* e pós-uso), para se estabelecer um comparativo entre as faixas de degradação dos mesmos. O termograma produzido na Figura 24 apresenta informações das faixas de degradação, as quais podem ajudar na escolha da temperatura do ensaio de pirólise para estes polímeros (HAKKI METECAN *et al.*, 2005; ROSA, 2007).

Figura 24 - TGA das amostras de PP pós-uso e de *pellet*



Fonte: Autor.

A faixa de degradação encontrada nas curvas do termograma para as amostras de PP (*pellet* e pós-uso) foi de aproximadamente 380 °C a 480 °C. No PP pós-uso a faixa compreendida entre 480 °C a 680 °C pode ter relação com os contaminantes (orgânicos ou inorgânicos) e aditivos ou cargas que não podem ter

degradado na faixa correspondente ao primeiro decaimento da curva. Após esta faixa de temperatura, a massa de amostra permaneceu constante, indicando o término da degradação. Portanto, a degradação do PP pós-uso ocorreu em duas etapas, que estão relacionadas a dois decaimentos da curva de degradação, enquanto o *pellet* de PP apresentou um decaimento na curva, que sugere uma única etapa de degradação, conforme o proposto nos trabalhos de Aboulkas *et al.* (2010) e Egute *et al.* (2009). A temperatura estabelecida para o ensaio de pirólise foi de aproximadamente 475 °C, que está dentro da faixa de temperatura encontrada para degradação do PP pós-uso. Essa temperatura está de acordo com a temperatura proposta no trabalho de Oliveira Júnior (2016), a fim de se obter uma fração de líquidos mais homogênea.

4.2 PIRÓLISE EM REATOR POR BATELADA

Os ensaios de pirólise em batelada originaram rendimentos mássicos de 94% de fração líquida e 4,8% de sólido, ou seja, para 200 g de amostra de PP pós-uso, uma média 188 g de líquido era obtida. O rendimento de 1,2% de fração gasosa foi estimado pela diferença do rendimento mássico total de produto com os encontrados para as frações líquida e sólida. Da pirólise do PP pós-uso foi obtido um líquido (óleo) de coloração escura, podendo ser proveniente do aditivo utilizado na fabricação da manufatura de cor azul, pois da pirólise do *pellet* de PP o líquido apresentou coloração clara.

Os ensaios de pirólise foram realizados sem a adição de catalisador nas amostras dentro do reator, como as metodologias de pirólise térmica sem catalisador de poliolefinas do tipo polipropileno (SORUM *et al.*, 2001; PANDA *et al.*, 2010; SETH *et al.*, 2005; MOTAWIE *et al.*, 20015). A Figura 25 representa o início da condensação da fração líquida que deu origem ao óleo de PP pós-uso.

O óleo do PP pós-uso proveniente da batelada do reator de pirólise apresentou coloração escura, parecida com o que já tinha sido evidenciado pelos autores citados anteriormente e para tentar diminuir este efeito no produto obtido foi realizado um processo de adsorção visando à purificação.

Figura 25 - Formação do óleo no condensador



Fonte: Autor

4.3 PURIFICAÇÃO

A utilização do processo de adsorção, através de carvão ativado seguido de filtragem a vácuo, apresentou uma diminuição na coloração escura do óleo de pirólise do polipropileno pós-uso e diminuição de material particulado, que estava presente no óleo antes do procedimento. A figura 26 ilustra o óleo de PP pós-uso antes e depois do processo de adsorção com carvão ativado.

Figura 26 - Óleo da pirólise do PP pós-uso (a) antes e (b) depois da adsorção com carvão ativado/filtro

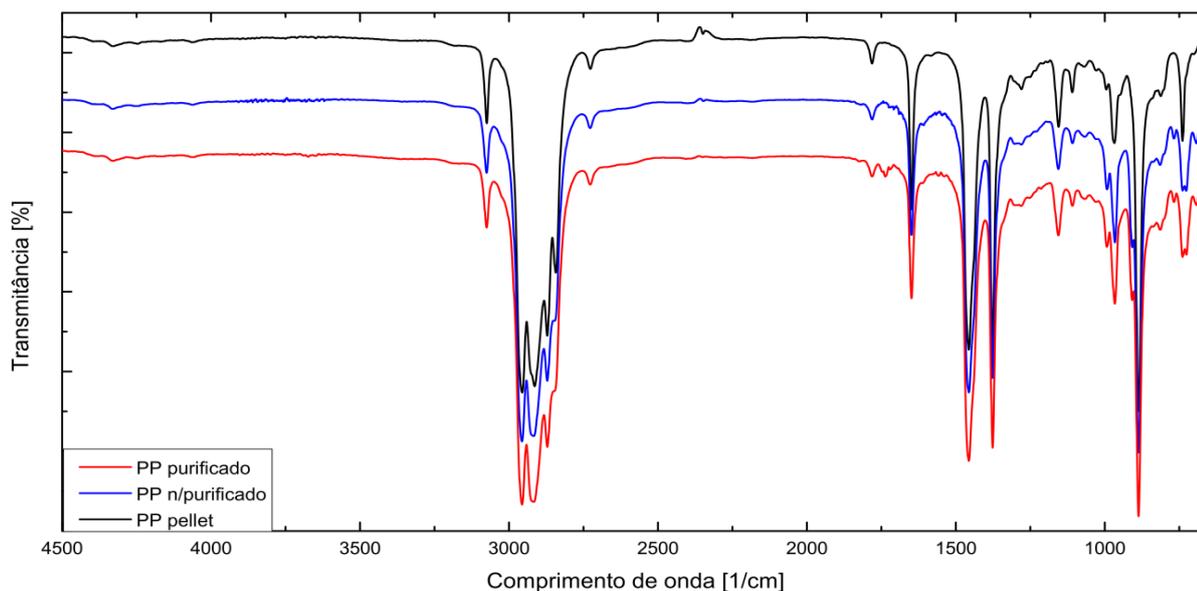


Fonte: Autor.

4.4 ANÁLISES DOS ÓLEOS POR FTIR

Os espectros dos óleos obtidos da pirólise das amostras de PP (*pellet* e pós-uso) não apresentaram diferenças significativas, como pode ser observado na Figura 27. Os resultados são condizentes com os encontrados na literatura (SILVERSTEIN, 2005; KUMAR *et al.*, 2011; AHMAD *et al.*, 2015; HEYDARIARAGHI *et al.*, 2016) e indicam a presença de grupos funcionais relacionados a alcanos e alcenos. Os espectros das amostras do óleo de PP pós-uso, pirolisados a temperatura de 475 °C, subdividem-se em óleo de PP pós-uso com purificação e sem purificação. Na Figura 28 foi abordado um comparativo entre o combustível diesel S10 comercial e o óleo de PP pós-uso purificado.

Figura 27 - FTIR dos óleos da pirólise do PP: pellet, pós-uso não e com purificação

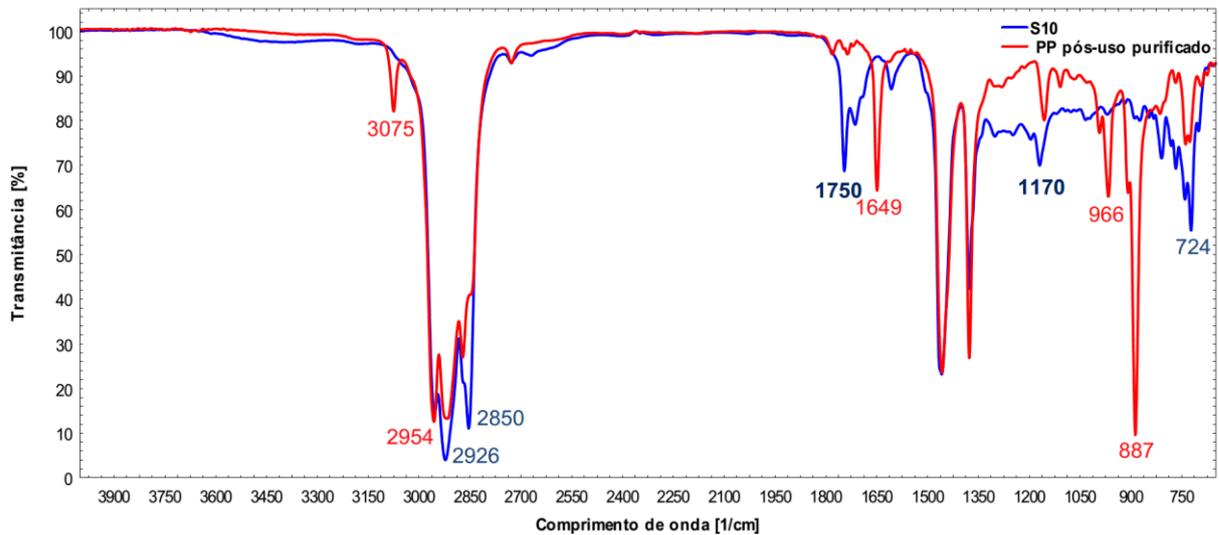


Fonte: Autor.

Os espectros podem ser divididos em três regiões. A primeira compreende comprimentos de onda entre 1000 e 700 cm^{-1} e apresenta bandas de deformação angular simétrica de C-H fora do plano (727 cm^{-1} , 887 cm^{-1} e 966 cm^{-1}), sendo o pico de 727 cm^{-1} , anel aromático ou alceno, em 966 cm^{-1} , grupo funcional alceno e no pico de 887 cm^{-1} , típico de grupo funcional de vinilideno, característica de alcenos. No segundo intervalo, de 1700 a 1200 cm^{-1} , observam-se bandas de deformação axial de C=C de alcenos (1457 cm^{-1} e 1649 cm^{-1}), em 1377 cm^{-1} ocorre uma banda de deformação angular simétrica de C-H para grupo CH_3 (metileno) e 1456 cm^{-1} , representativo de banda de deformação assimétrica C-H para grupo CH_2 , característica de metila (AHMAD *et al.*, 2015). Na terceira região, com comprimentos de onda variando de 3000 a 2800 cm^{-1} , ocorrem deformações axiais simétrica e assimétrica de -CH, indicando a presença de grupos - CH_3 , - CH_2 e C-H de espécie alifáticas como alcanos e alcenos. Sendo observado em 2957 cm^{-1} , uma banda de deformação axial C-H característica de um grupo alceno e grupo funcional alceno próximo a 2853 cm^{-1} e 2922 cm^{-1} (HEYDARIARAGHI *et al.*, 2016; JOPPERT JR *et al.*, 2015). Os espectros comparativos dos óleos não apresentaram distorções espectrais significativas, pois a faixa entre 1000 e 700 cm^{-1} contém grupo funcional alceno, de 1700 a 1200 cm^{-1} , grupos alcenos e no intervalo de 3000 a 2800 cm^{-1} , alifáticos. Estas observações espectrais reforçam que o aditivo não exerceu grande

influência no espectro do óleo de pirólise do PP (HEYDARIARAGHI *et al.*, 2016; BODZAY *et al.*, 2009).

Figura 28 - Comparativo dos espectros FTIR entre o óleo derivado da pirólise de PP com purificação e o combustível diesel comercial S10



Fonte: Autor.

A Tabela 7 representa os picos do óleo de PP pós-uso purificado sobrepostos à curva do diesel S10, referente à Figura 28.

Tabela 7 - Sobreposição de espectro FTIR de óleo PP pós-uso e diesel S10

Picos	Ligação	Grupo Funcional	Formação
3075,63	=CH ₂ alongada	Alcenos	α- olefinas
2954,11	C-CH ₃	Alcanos	metil
1649,21	C=C	Alcenos	olefinas
966,38	(vinil) =C-H	Alcenos	olefinas
887,29	(vinilideno) C=C-H	Alcenos	olefinas

Fonte: Autor.

A partir da comparação entre o óleo de PP pós-uso purificado e diesel S10, nos dois espectros FTIR, as intensidades dos picos atribuídos aos compostos aromáticos foram consideradas insignificantes, contudo as bandas atribuídas aos hidrocarbonetos de olefinas foram significantes, mas diferentes. Os picos entre 1000 e 960 cm^{-1} , no óleo de PP pós-uso purificado, sugerem vibrações axiais do tipo alcenos, os picos 887,29 cm^{-1} e 966,38 cm^{-1} estão dentro dessa faixa e podem ser característicos dos grupos funcionais de vinilideno e vinil. O pico de 1649,21 cm^{-1} entre 1700 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , referentes à deformação C=C pode confirmar a existência de alcenos no óleo de PP pós-uso purificado (formação de olefínicos). Entre 2960 cm^{-1} a 2840 cm^{-1} faixa espectral de comprimento de que pode corresponder a vibrações de alongamento C-H alifáticas, o pico 2954 cm^{-1} é sugestivo de grupo alceno. Para o espectro de pico 3075,63 cm^{-1} , foi sugerida uma ligação C-H terminal de alceno =CHH. Os trabalhos de (ESCOLA *et al.*, 2012; HEYDARIARAGHI *et al.*, 2016; ESCOLA *et al.*, 2015; ANUAR SHARUDDIN *et al.*, 2016) abordam métodos de análise parecidas com o desenvolvido. Os picos em destaque 1750 cm^{-1} e 1170 cm^{-1} correspondentes ao óleo diesel S10, podem sugerir a presença de biodiesel na composição do diesel S10, onde o primeiro pico pode ser característico de regiões de estiramento para a ligação de C=O, possíveis vibrações de deformação axial da ligação C=O (grupo carbonila) e o segundo na faixa de 1100-1200 cm^{-1} , pode pertencer a regiões de deformação axial da ligação C-O, como o sugerido por (SOUSA, 2015). Os picos 2926 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} se encontram na região de absorção entre 3000-2840 cm^{-1} , correspondente a vibrações axiais de C-H, e indicam a presença de grupos funcionais -CH₃, -CH₂ e C-H de espécies alifáticas, como alcanos e alcenos. O pico de 724 cm^{-1} sinaliza deformações de C-H, sugerindo a presença de anel aromático ou alceno oriundos de grandes cadeias de oligômero (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). O óleo de PP pós-uso purificado apresentou alguns picos diferentes do diesel, como pode ser observado na Figura 28, contudo este possui característica de combustível que também estão presentes no óleo diesel S10, como os hidrocarbonetos alifáticos (alcenos e alcanos).

4.5 ANÁLISES DOS ÓLEOS POR GC-MS

A análise GC-MS foi realizada de forma qualitativa para identificar os compostos químicos presentes no óleo derivado da pirólise do PP pós-uso purificado

e estabelecer um comparativo com o combustível diesel S10 comercial. A análise da amostra de óleo PP pós-uso purificado apresentou picos característicos de grupos funcionais do tipo alcanos, alcenos, cicloalcanos e cicloalcenos que fazem parte das cadeias de hidrocarbonetos (BRÁS, 2011). Na Figura 29 temos a comparação do GCMS entre o combustível diesel S10 e o óleo de PP pós-uso purificado, referente ao preparo de amostra 1, conforme a Seção 3 (item 3.5.2). A Tabela 8 representa os picos encontrados na análise gráfica e sua respectiva formula molecular. O tempo de ensaio foi 45 minutos, porém foi considerado 25 minutos de tempo de retenção para aquisição de dados, pois os picos mais intensos estavam nessa faixa de varredura. Picos correspondentes a compostos alifáticos como: 2,4-Dimetil-1-hepteno (C_9H_{18}), 1,2,4-Trimetil ciclohexano (C_9H_{18}), Heptano, 3,3,5-trimetil ciclohexano (C_9H_{16}) e 1-Dodeceno ($C_{12}H_{24}$) foram encontrados, o que pode conferir ao óleo de PP pós-uso purificado característica de combustível, pois estes picos também foram encontrados no diesel S10 (AHMAD *et al.*, 2017; SUGUMARAN *et al.*, 2017), as bibliotecas utilizadas nas análises foram Wiley9 e NIST14 (BRÁS, 2011).

Figura 29 - GCMS do diesel S10 e óleo de PP pós-uso purificado

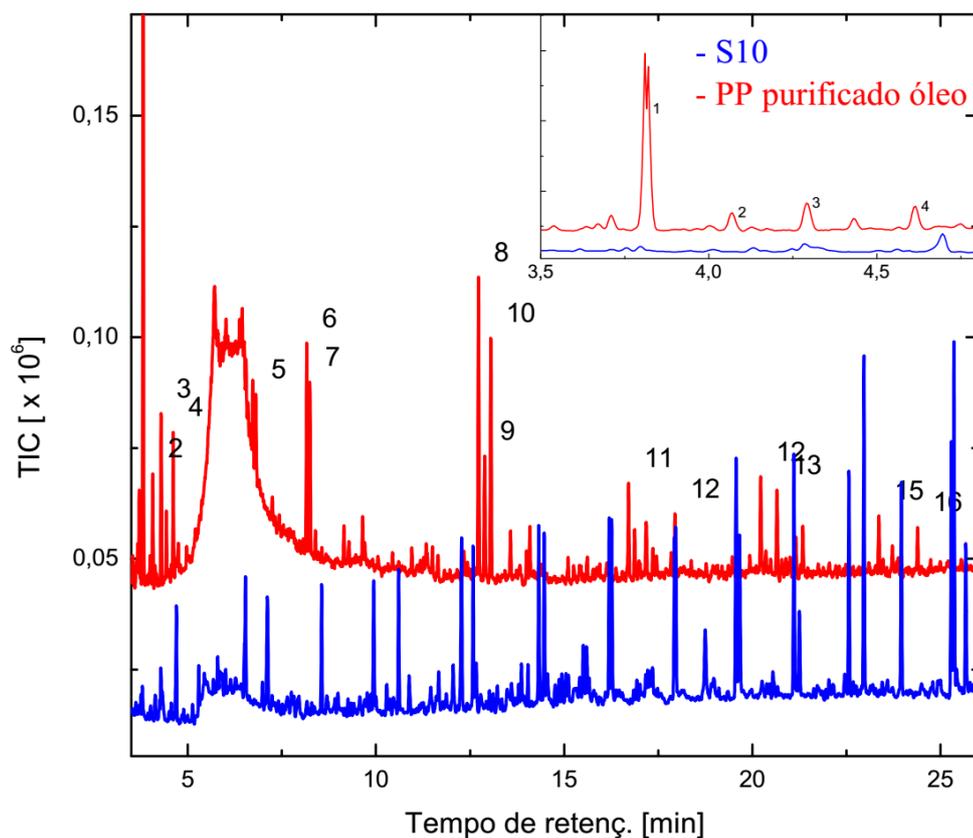


Tabela 8 - Análise GCMS do preparo de amostra 1, do óleo PP pós-uso purificado

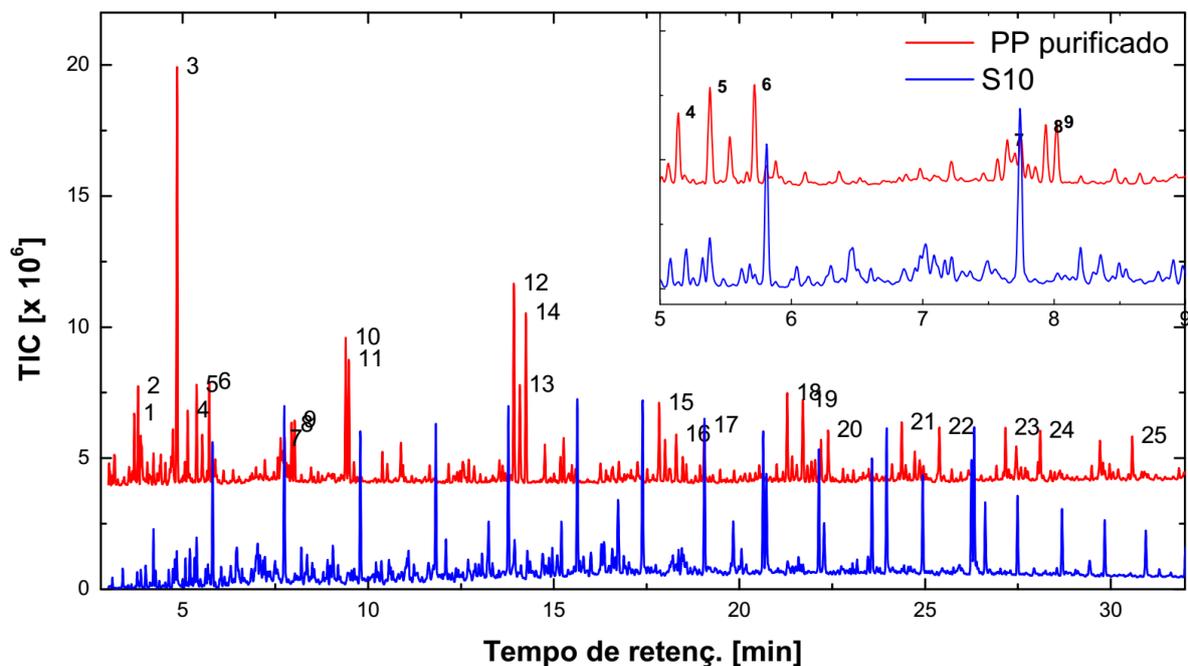
Picos	Tempo retenção	Nome	M. Formula
1	3,815	2,4-Dimetil-1-hepteno	C ₉ H ₁₈
2	4,070	1,2,4-Trimetil ciclohexano	C ₉ H ₁₈
3	4,290	3,3,5-Trimetil ciclohexeno	C ₉ H ₁₆
4	4,615	1-Dodeceno	C ₁₂ H ₂₄
5	6,810	1,1,3,3,5,5,7,7-Octametil-Ciclohexeno	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄
6	8,160	(E)-3-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈
7	8,245	(E)-3-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈
8	12,725	(Z)-3-Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂
9	12,890	7-Metil-1-Undeceno	C ₁₂ H ₂₄
10	13,050	7-Metil-1-Undeceno	C ₁₂ H ₂₄
11	16,710	Octadecil vinil ether	C ₂₀ H ₄₀ O
12	17,945	(4E)-2,3,4-Trimetil-4-tetradeceno	C ₁₇ H ₃₄
13	20,220	2-(1-Decilundecil)-1,4-dimetilciclohexano	C ₂₉ H ₅₈
14	20,655	7,9-Dihidroxi-5-methoxi-2-metil-1,4-anthracenedieno	C ₁₆ H ₁₂ O ₅
15	23,360	7,9-Dihidroxi-5-methoxi-2-metil-1,4-anthracenedieno	C ₁₆ H ₁₂ O ₅
16	24,390	2-Aminononadecano	C ₁₉ H ₄₁ N

Fonte: Autor.

Na Figura 30 temos a comparação gráfica do GC-MS entre o combustível diesel S10 e o óleo de PP purificado pós-uso referente ao preparo de amostra 2, conforme Seção 3 (item 3.5.2). A Tabela 9 representa os picos encontrados na análise gráfica e sua respectiva formula molecular. O tempo de ensaio foi 45 minutos, porém foi considerado 35 minutos de levantamento de dados devidos aos picos mais intensos estarem nessa faixa de varredura. Picos correspondentes a

compostos alifáticos como: 3,3-Dimetil-1-hexeno (C_8H_{16}), 2,3,4-trimetilpentano (C_8H_{18}), 2,4-Dimetil-1-hepteno (C_9H_{18}), 2,4-Dimetil-1-deceno ($C_{12}H_{24}$), 3,3,5-Trimetildecano ($C_{13}H_{28}$), 7-Tetradeceno ($C_{14}H_{28}$), 1-Octadeceno ($C_{18}H_{36}$), 1-Nonadeceno ($C_{19}H_{38}$), 3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno ($C_{20}H_{40}$) e 9-Ciclohexilnonadecano ($C_{25}H_{50}$) foram encontrados, o que confere ao óleo de PP pós-uso purificado característica de combustível, pois estes picos também foram encontrados no diesel S10 (AHMAD *et al.*, 2017; SUGUMARAN *et al.*, 2017), as bibliotecas utilizadas nas análises foram Wiley9 e NIST14 9 (BRÁS, 2011).

Figura 30 - Cromatograma do óleo de PP e óleo combustível S10



Fonte: Autor.

O desenvolvimento da análise foi qualitativo, porque o interesse era conhecer quais compostos estavam presentes na amostra de óleo e não a quantidade dos mesmos. Por isso, analisou-se a identificação dos picos com referência no banco de moléculas e fez-se a integração por normalização de área, para comparar entre os picos gerados pelo cromatograma a porcentagem em área de cada pico. Portanto, para fazer uma análise puramente quantitativa precisaríamos do padrão de referência, construir a curva de calibração e então analisar por GC-MS ou GC-FID (OLIVEIRA JÚNIOR, 2016).

Tabela 9 - Análise GCMS do preparo de amostra 2, do óleo PP pós-uso purificado

Picos	Tempo de retenção (min)	Área (%)	Nome	Fórmula molecular	Grupo funcional	M.Wt
1	3,700	2,11	3,3-Dimetil-1-hexeno	C ₈ H ₁₆	Alceno	112
2	3,800	3,43	2,3,4-trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	Alcano	114
3	4,855	17,60	2,4-Dimetil-1-hepteno	C ₉ H ₁₈	Alceno	126
4	5,140	2,38	1,3,5-TrimetilCiclohexano	C ₉ H ₁₈	Cicloalcano	126
5	5,380	3,91	1,3-Dimetilbenzeno	C ₈ H ₁₀	Aromático	106
6	5,720	3,47	2,4-Dimetil-1-deceno	C ₁₂ H ₂₄	Alceno	168
7	7,640	3,22	1,1,3,4-tetrametilciclopentano	C ₉ H ₁₈	Cicloalcano	126
8	7,935	2,29	3,3-Dimetilundecano	C ₁₃ H ₂₈	Alcano	184
9	8,020	2,36	3,3,5-Trimetildecano	C ₁₃ H ₂₈	Alcano	184
10	9,395	5,92	7-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	Alceno	196
11	9,480	5,13	7-Tetradeceno	C ₁₄ H ₂₈	Alceno	196
12	13,925	8,75	1-Hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂	Alceno	224
13	14,085	4,71	1-Octadeceno	C ₁₈ H ₃₆	Alceno	252
14	14,250	7,38	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	Alceno	266
15	17,840	3,05	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	Alceno	266
16	18,295	2,17	1-Nonadeceno	C ₁₉ H ₃₈	Alceno	266
17	19,055	2,06	1,2,3,5-Tetraisopropilciclohexano	C ₁₈ H ₃₆	Cicloalcano	252
18	21,285	3,92	3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecene	C ₂₀ H ₄₀	Alceno	280
19	21,710	4,08	3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecene	C ₂₀ H ₄₀	Alceno	280
20	22,390	1,93	3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecene	C ₂₀ H ₄₀	Alceno	280
21	24,370	2,44	3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecene	C ₂₀ H ₄₀	Alceno	280
22	25,385	2,06	9-Ciclohexilnonadecano	C ₂₅ H ₅₀	Cicloalcano	350
23	27,165	2,02	3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecene	C ₂₀ H ₄₀	Alceno	280
24	28,105	1,85	9-Ciclohexilnonadecano	C ₂₅ H ₅₀	Cicloalcano	350
25	30,581	1,78	9-Ciclohexilnonadecano	C ₂₅ H ₅₀	Cicloalcano	350

Fonte: Autor.

O gráfico da Figura 30 e a Tabela 9, referentes ao preparo de amostra 2, pode ser considerado como o ideal para análise cromatográfica da amostra de óleo do PP pós-uso purificado, porque o gráfico apresentou menor distorção e interferência nas bandas espectrais em função do tempo de retenção, em comparação ao gráfico do preparo de amostra 1. O gráfico da figura 30 e Tabela 9 apresentaram dados comparáveis aos encontrados no trabalho de Brás (2011).

4.6 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO

Os valores obtidos para as densidades do óleo de PP pós-uso purificado, óleo de *pellet* do PP e óleo diesel S10 foram obtidos em triplicata, na temperatura de 15 °C, sendo a média dos valores a medida considerada. O óleo de PP pós-uso purificado apresentou 762 kg/m³, o *pellet* 747,6 kg/m³ e óleo S10 829,8 kg/m³, o valor referência foi o óleo diesel comercial, que se aproxima dos encontrados por (HARIHARAN *et al.*, 2013; ANUAR SHARUDDIN *et al.*, 2017; AHMAD *et al.*, 2017; EJIM *et al.*, 2007). O valor encontrado de densidade é próximo ao combustível diesel, o que é um resultado muito satisfatório, pois valores muito elevados de densidade não são recomendáveis, à medida que este interferir diretamente na pulverização do jato na câmara de combustão, prejudicando o desempenho do motor (EJIM *et al.*, 2007).

A Viscosidade cinemática foi mesurada a temperatura de 40 °C em triplicata para os óleos de PP (pós-consumo purificado, *pellet*) e diesel S10 e apresentou aproximadamente os respectivos valores de 1,08 cSt, 0,842 cSt e 1,96 cSt. O valor referência foi o diesel comercial, que se encontra na faixa 1,9-4,5 cSt, como nos trabalhos de (KAMINSKY *et al.*, 2004; MURUGANA *et al.*, 2009; UMEKI *et al.*, 2016; WONGKHORSUB *et al.*, 2013). Tal valor de viscosidade obtido para o óleo de PP pós-uso purificado foi inferior ao encontrado para o diesel, o que sugere uma baixa resistência ao escoamento no sistema de alimentação de combustível em comparação ao combustível diesel. Este parâmetro também interfere de maneira positiva na nebulização do óleo no momento da combustão no motor (EJIM *et al.*, 2007; FARAH, 2013).

A caracterização ácida, básica ou neutra foi estimada através do pH, para os óleos derivado PP (*pellet* e pós-uso purificado) e o S10 a temperatura de 21,6 °C em triplicata e apresentaram os respectivos valores médios de 5,3 para o *pellet*, 5,34 PP

pós-uso purificado e 3,8 para o diesel S10. Os valores de pH tanto para o óleo diesel como óleo de PP pós-uso purificado foram diferentes e abaixo de 7, o que pode classificá-los com caráter ácido, porém o óleo de PP apresentou valor superior ao diesel podendo ser menos corrosivo no sistema de alimentação de combustível que o mesmo. O método foi adaptado do trabalho de Anuar Sharuddin *et al.* (2017).

O LHV do óleo de pirolise do PP (pellet e pós-uso) e combustível diesel S10 foram estimadas em triplicata e apresentaram os respectivos valores de 43,75 MJ/Kg, 43,06 MJ/Kg e 44,26 MJ/Kg, que conferem ao óleo de PP alto poder calorífico comparado ao diesel comercial (ASTM D 240-02; WONGKHORSUB *et al.*, 2013; SYAMSIRO *et al.*, 2014). Na Tabela 10 estão os valores da caracterização físico-química do óleo da pirolise do PP e diesel S10.

Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do óleo derivado de PP e diesel S10

Parâmetros	Método	Resultados dos estudos			Combustível	
		PP pellet	PP pós-uso	Diesel S10	Diesel Convencional	Referência
Viscosidade Dinâmica (m.Pa.s)	ASTM D 445	1,37	1,36	3,31	3,19	1
Viscosidade Cinemática a 40 °C (cSt)	ASTM D 445	0,84	1,08	1,96	1,9–4,1	2
Densidade a 15 °C (g/cm ³)	ASTM D 1480	0,748	0,762	0,821	0,807	3
pH		5,3	5,34	3,6	-	3
LHV (MJ/Kg)	ASTM D 240	43,75	43,06	44,26	42,9	4

Fonte: Autor.

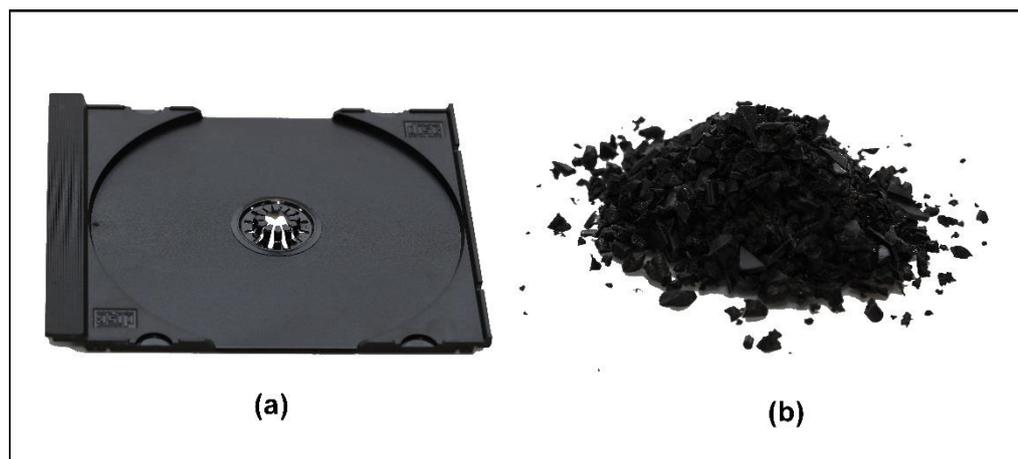
¹ Hariharan *et al.*, 2013; ² Anuar Sharuddin *et al.*, 2016; ³ Anuar Sharuddin *et al.*, 2017; ⁴ Wongkhorsub *et al.*, 2014.

4.7 ESTUDO DE CASO SUPLEMENTAR

4.7.1 Amostra

Para o desenvolvimento deste estudo foi utilizado um material polimérico do tipo polipropileno (PP) de coloração preta proveniente de capas e caixinhas de CD e DVD, fornecidas pela receita federal, após apreensões realizadas em procedimentos de fiscalização pelo órgão. O PP apreendido foi repassado ao laboratório de polímeros do CTISM-UFSM, para ser destruído e reaproveitado na forma de resíduo em estudos de injeção de polímeros sobre molde neste laboratório, que por sua vez cedeu uma pequena parcela de 10 kg para estudos no LAPAM. A ASMAR, como já citada no estudo anterior desenvolvido para o PP pós-uso coloração azul, recolhe a sobra deste resíduo de PP pós-uso coloração preto e o classifica como RSU. A Figura 31 ilustra o polímero em estudo antes e após o moinho de facas.

Figura 31 - Amostra de PP pós-uso preto: (a) antes e (b) depois do moinho de facas



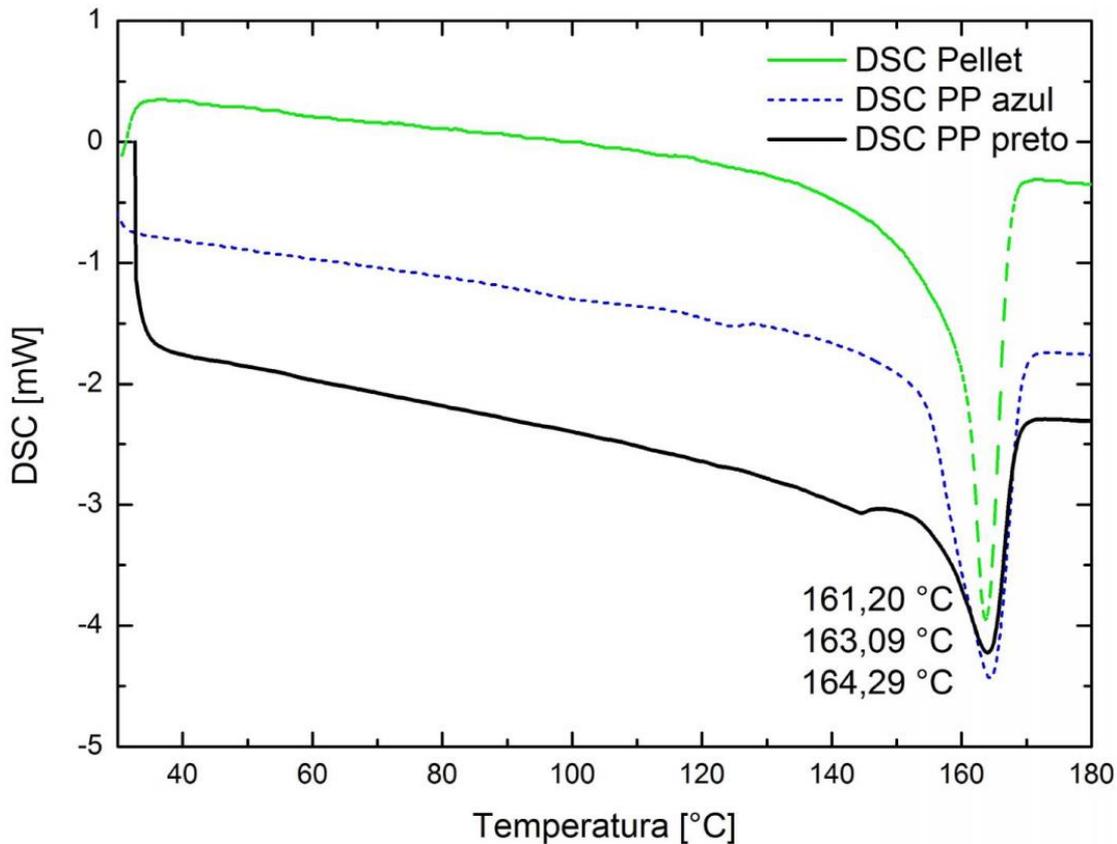
Fonte: Autor.

4.7.2 Análise de degradação térmica

Para se verificar se o resíduo de PP preto era mesmo de polipropileno foram efetuadas as mesmas análises térmicas de DSC e TGA, desenvolvidas no estudo anterior, com os mesmos equipamentos e condições de ensaio.

Os resultados obtidos graficamente são condizentes com os obtidos para o PP pós-uso purificado azul e podem ser visualizados nas Figuras 32 e 33 correspondentes ao DSC e TGA do PP preto em comparação com PP (pellet e azul).

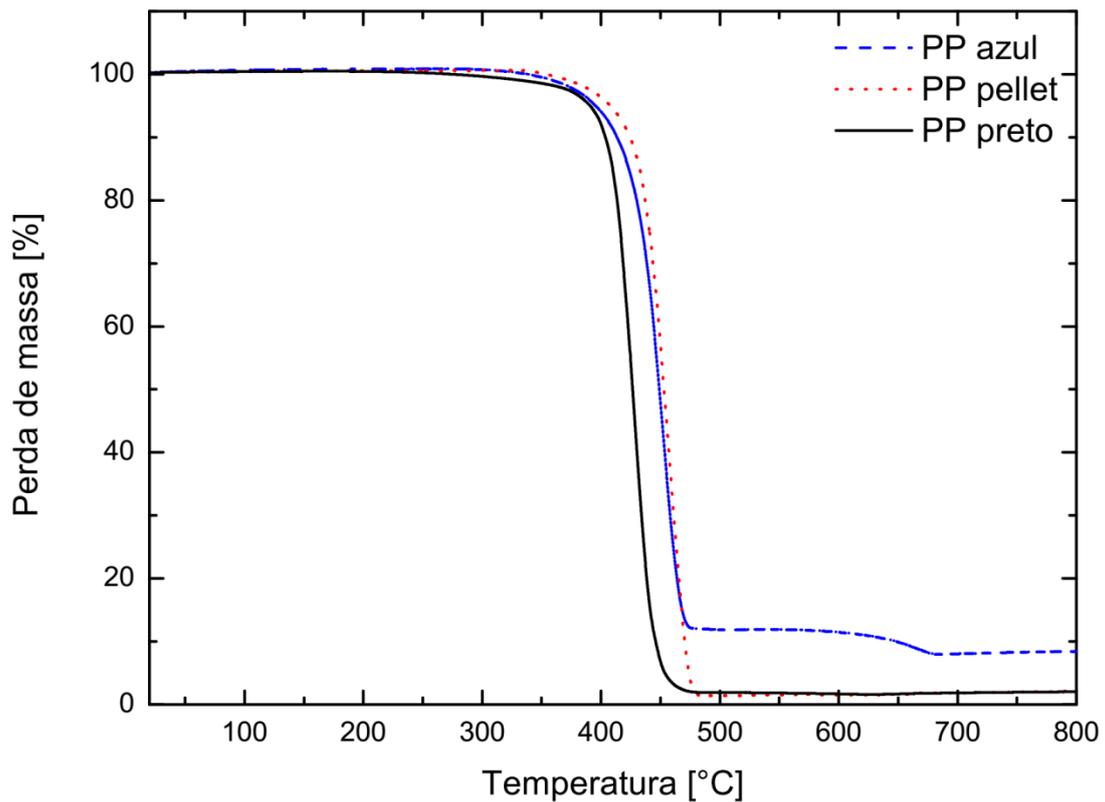
Figura 32 - Termograma de amostras PP pós-uso (preto, azul) e pellet



Fonte: Autor.

O valor da temperatura de fusão, T_m , encontrado para a amostra de PP pós-uso preto foi de 163,06 °C, sendo esta correspondente à faixa do polipropileno citado anteriormente no estudo do PP azul e presente na literatura (EGUTE *et al.*, 2009; MARTIENSSEN, 2005; ROSA, 2007; WOHLFARTH, 2014).

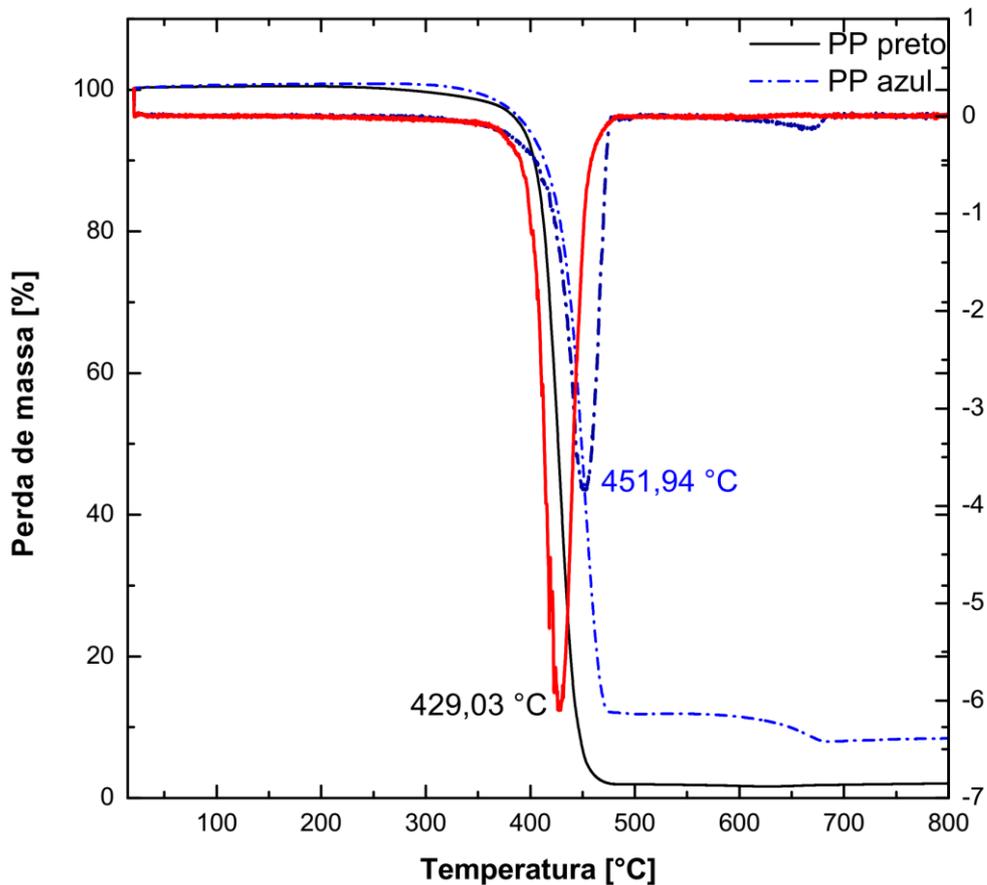
Figura 33 - TGA de amostras PP pós-uso (preto, azul) e pellet



Fonte: Autor.

A faixa de degradação encontrada na TGA foi 380 °C a 480 °C, semelhante ao estudo anterior do PP pós-uso azul, porém o PP pós-uso preto não apresentou uma faixa compreendida entre 480 °C a 680 °C, como a observada para o PP azul. Para se verificar se outros eventos térmicos ocorreram, pois estes poderiam estar sobrepostos na curva de TGA, foi obtida a Derivada do Termograma (DTG) da amostra. A Figura 34 representa a DTG obtida do óleo de PP preto e PP azul para comparar os picos encontrados.

Figura 34 - DTG da amostra de PP pós-uso preto e PP pós-uso azul



Fonte: Autor.

A DTG da degradação do PP pós-uso preto apresentou um único pico, correspondente de temperatura de 429,03 °C, a máxima velocidade de perda de massa do material, o que pode confirmar um TGA sem mais eventos térmicos sobrepostos e com apenas um decaimento em sua curva (ABOULKAS *et al.*, 2010; EGUTE *et al.*, 2009; OLIVEIRA JÚNIOR, 2016). A máxima perda de massa na temperatura de 429,03 °C foi abaixo da temperatura de pico de 451,94 °C encontrada para o PP pós-uso azul, o que pode sugerir uma massa molecular diferente. Tomando os valores obtidos para o DSC e TGA, referente à amostra derivada do resíduo de CD e DVD, pode-se considerar que ela está dentro da faixa de degradação do polipropileno, podendo pertencer a este material e ser usada no ensaio de pirólise, com temperatura semelhante ao estudo anterior do PP pós-uso de coloração azul.

4.7.3 Pirólise

O PP preto nas análises térmicas apresentou comportamento próximo ao PP azul, do estudo deste trabalho, por isso para o procedimento de pirólise foram considerados as mesmas condições do ensaio do estudo já realizado como: temperatura de 475 °C; tempo de reação de 90 minutos; taxa de aquecimento de 10 °C/min; e vazão de nitrogênio de 50 mL/min (OLIVEIRA JÚNIOR, 2016).

O óleo obtido das bateladas do reator apresentou coloração escura, muito diferente do óleo obtido na pirólise do PP azul como pode ser observado na Figura 35, que compara os óleos produzidos da pirólise do PP (pellet, azul) e PP preto. As bateladas apresentaram frações mássicas médias de 89% para a parte líquida, 7% em sólido e 4% como gás, frações próximas as encontradas com o PP azul.

Figura 35 - Diferença na coloração das amostras de óleo de PP, após a pirólise, para PP de cores diferentes



(a) PP preto, (b) PP azul, (c) PP pellet

Fonte: Autor.

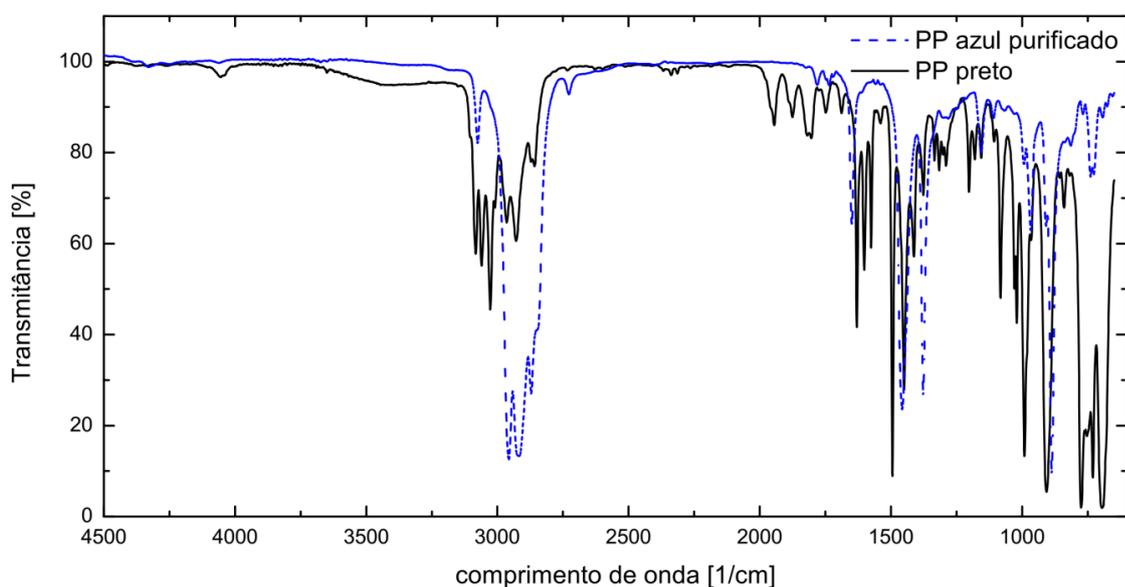
4.7.4 Purificação

Para o processo de purificação do PP preto foi utilizado adsorção por carvão ativado, como no estudo anterior com o polipropileno pós-uso de coloração azul, contudo esta técnica não teve nenhum efeito significativo sobre o óleo, que manteve sua cor escura intensa sem alterações, após as 24 horas de permanência com o adsorvente.

4.7.5 Técnica de FTIR

O ensaio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier segue as mesmas condições e utiliza o mesmo equipamento do estudo anterior, com PP pós-uso azul purificado. A Figura 36 representa os espectros obtidos na técnica FTIR para o óleo de PP preto e um comparativo com o óleo de PP azul. Analisando os espectros, vemos diferenças muito significativas existentes entre os óleos do mesmo material PP, o que sugere a interferência de contaminantes (orgânicos ou inorgânicos), aditivos ou cargas contidas em ambas as amostras.

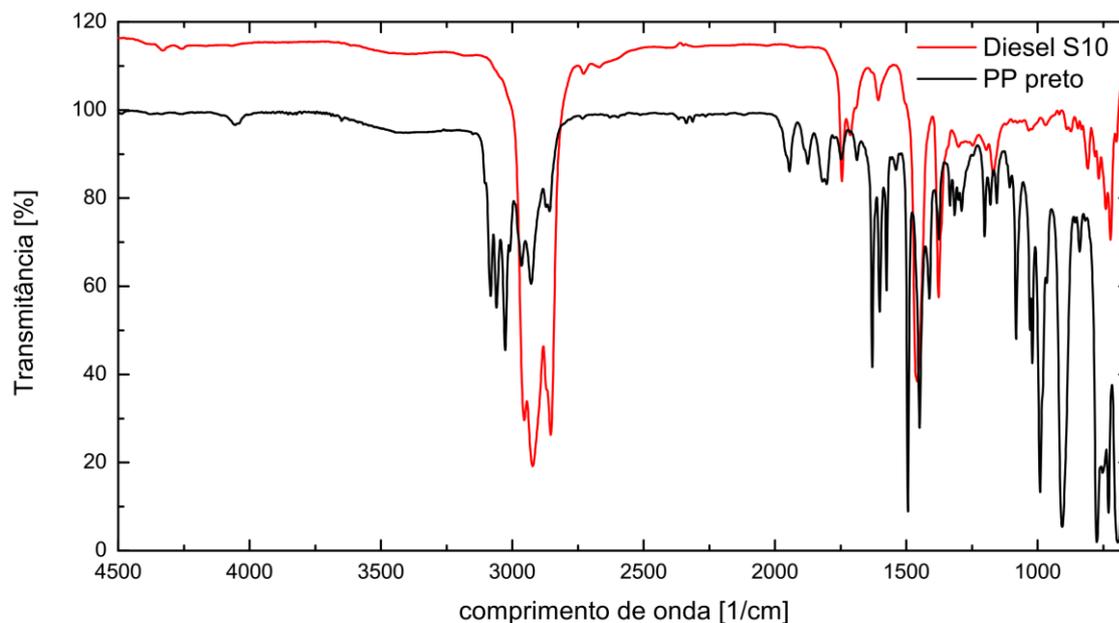
Figura 36 - FTIR do óleo de PP preto e PP azul



Fonte: Autor.

O gráfico ilustrado na Figura 36 apresenta bandas espectrais distintos, pois o óleo de PP preto, em sua composição apresentou maior quantidade de bandas características de aromáticos enquanto o óleo de PP azul, bandas características do grupo alceno na faixa compreendida entre 1000 e 600 cm^{-1} . Nesta faixa estão as bandas de deformação C-H angular (694 cm^{-1} , 775 cm^{-1} , 906 cm^{-1} e 990 cm^{-1}) que podem pertencer a grupos funcionais aromáticos e alcenos. Os picos 694 cm^{-1} e 775 cm^{-1} são muito intensos no óleo de PP preto comparado ao óleo de PP azul, possível característica de anel benzênico pertencente ao grupo funcional aromático. No intervalo, de 1700 a 1200 cm^{-1} , para o óleo de PP preto, observam-se bandas características de deformação de C=C característico de alcenos (1493 cm^{-1} e 1629 cm^{-1}) e deformação angular simétrica de C-H em (1377 cm^{-1} e 1451 cm^{-1}), o pico 1377 cm^{-1} para o óleo PP azul, sugere grupo CH_3 (metileno) presente também no óleo PP preto, porém de menor intensidade. Para o intervalo compreendido entre 3200 a 2800 cm^{-1} ocorrem deformações axiais simétricas e assimétricas de -CH do grupo funcional alceno próximas a 2870 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} , entretanto, para o óleo de PP preto nos picos (2957 cm^{-1} , 3027 cm^{-1} e 3083 cm^{-1}) sugeriu-se a ocorrência de deformações pertencentes ao grupo dos alcenos; o pico de 3074 cm^{-1} do óleo PP azul foi observado em menor intensidade, contudo também pertencer aos alcenos. Tal desenvolvimento segue as metodologias (AHMAD *et al.*, 2015; JOPPERT JR *et al.*, 2015; OLIVEIRA JÚNIOR, 2016; HEYDARIARAGHI *et al.*, 2016). O óleo de PP preto apresentou bandas alongadas entre 900 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , característico de alcenos ou aromáticos, com destaque para o 775 cm^{-1} que pertence ao grupo funcional aromático. Tais características de hidrocarbonetos no óleo de PP preto podem conferir comportamento de combustível ao produto derivado da técnica de pirólise (AHMAD *et al.*, 2015). As distorções observadas entre os dois espectros de mesmo material PP podem ter sido ocasionadas pela presença de aditivos ou cargas em quantidade maiores no óleo de PP preto, podendo ocasionar no momento da combustão do mesmo, emissões de gases tóxicos. Na Figura 37 foi efetuado um comparativo entre o óleo de PP preto e o combustível diesel S10.

Figura 37 - FTIR das amostras de óleo de PP preto e óleo diesel S10



Fonte: Autor.

O espectro do óleo de PP pós-uso preto na Figura 37 foi diferente do espectro do diesel S10, principalmente entre 3800 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , assim como, 1800 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , contudo os grupos funcionais de hidrocarbonetos alifáticos como alcanos e alcenos foram evidenciados nessas bandas para o óleo de PP preto. Os picos (2870 cm^{-1} e 2925 cm^{-1}) apresentam bandas de vibrações alongadas assimétricas e simétricas de C-H no grupo metil ($\text{H}_2\text{C-H}$) e metileno (HC-H) em (2957 cm^{-1} , 3027 cm^{-1} e 3083 cm^{-1}), onde o grupo com maior destaque é o metil, como o sugerido por (HEYDARIARAGHI *et al.*, 2016). O FTIR das amostras de óleo do PP preto e diesel S10 foram diferentes, porém a presença de hidrocarbonetos alifáticos na composição do óleo de PP é significativa, o que sugere que o mesmo pode ser inflamável e classificado como combustível (AHMAD *et al.*, 2015, BRÁS, 2011). A Tabela 11 representa algumas das bandas espectrais encontradas na análise FTIR do óleo de PP preto.

Tabela 11 - Bandas espectrais do óleo de PP preto

Banda	Ligação	Grupo funcional	Formação
3083	CH ₂ alongada	alceno	α-olefina
2957	C-CH ₃	alcano	parafínico
2925	C-H	alcano	parafínico
2870	CH ₂ alongada	alceno	olefina
1629	C=C	alceno	olefina
1601	C=C	alceno	olefina
1575	C=C	alceno	olefina
1493	C-C alongada	aromático	aromático
1451	CH ₂ alongada	alceno	olefina
1377	C-H	alcano	parafínico
990	(vinil) C=C-H	alceno	α-olefina
906	(vinil) C=C-H	alceno	α-olefina
775	C-H	aromático	aromático
694	C-H	aromático	aromático

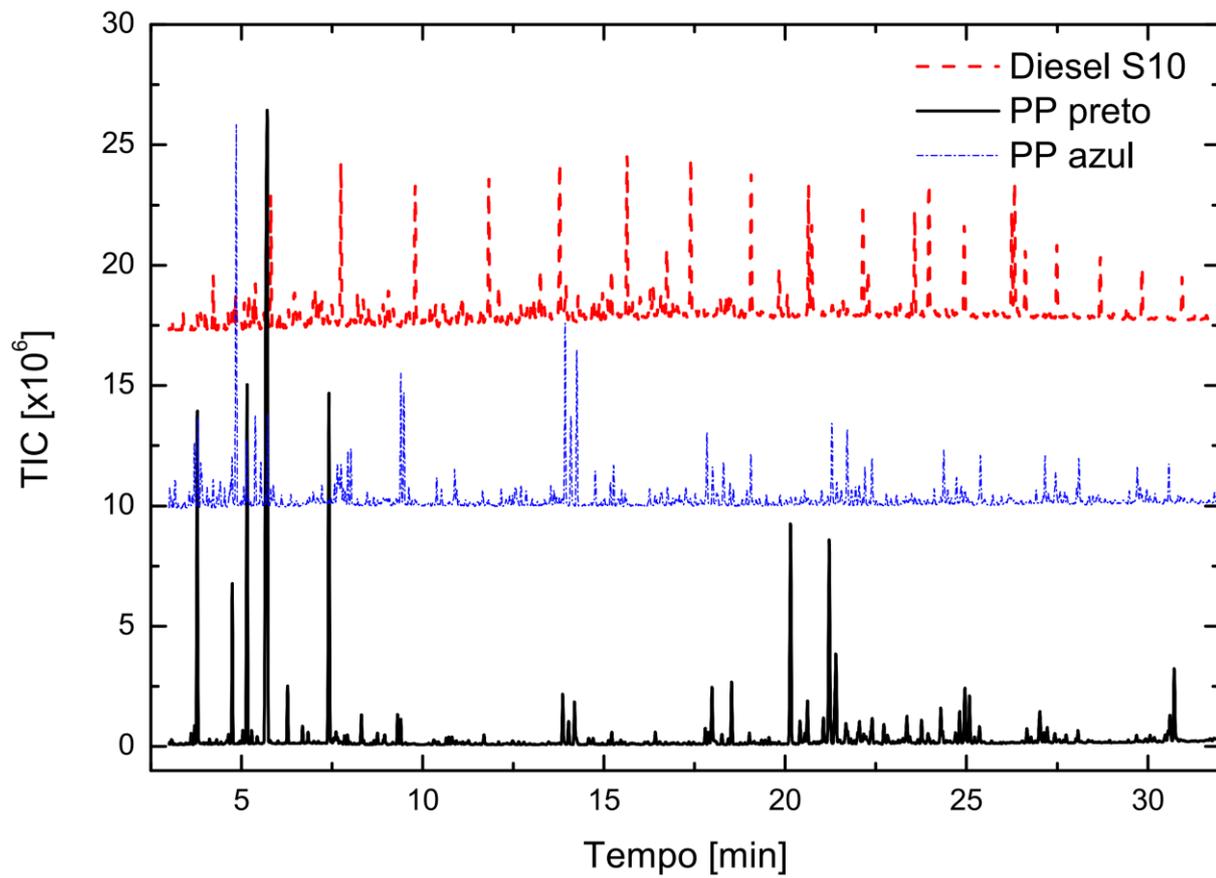
Fonte: Autor.

Estes resultados encontrados na análise de FTIR, para o óleo derivado da pirólise do PP de coloração preta deixam evidente a formação de aromáticos, parafínicos e olefinas, que compõem e formam o óleo diesel combustível vendidos comercialmente (HEYDARIARAGHI *et al.*, 2016).

4.7.6 Técnica de GC-MS

Para o desenvolvimento desta técnica foi adotado a mesma metodologia utilizada para análise do PP pós-uso azul, ou seja, o GC-MS foi realizado para identificar os compostos químicos presentes no óleo derivado da pirólise do PP pós-uso preto de forma qualitativa, para se estabelecer um comparativo com o combustível diesel S10 e o óleo de PP pós-uso purificado azul. A Figura 38 contém a representação do cromatograma dos óleos de PP pós-uso (preto e azul), assim como o combustíveis diesel S10.

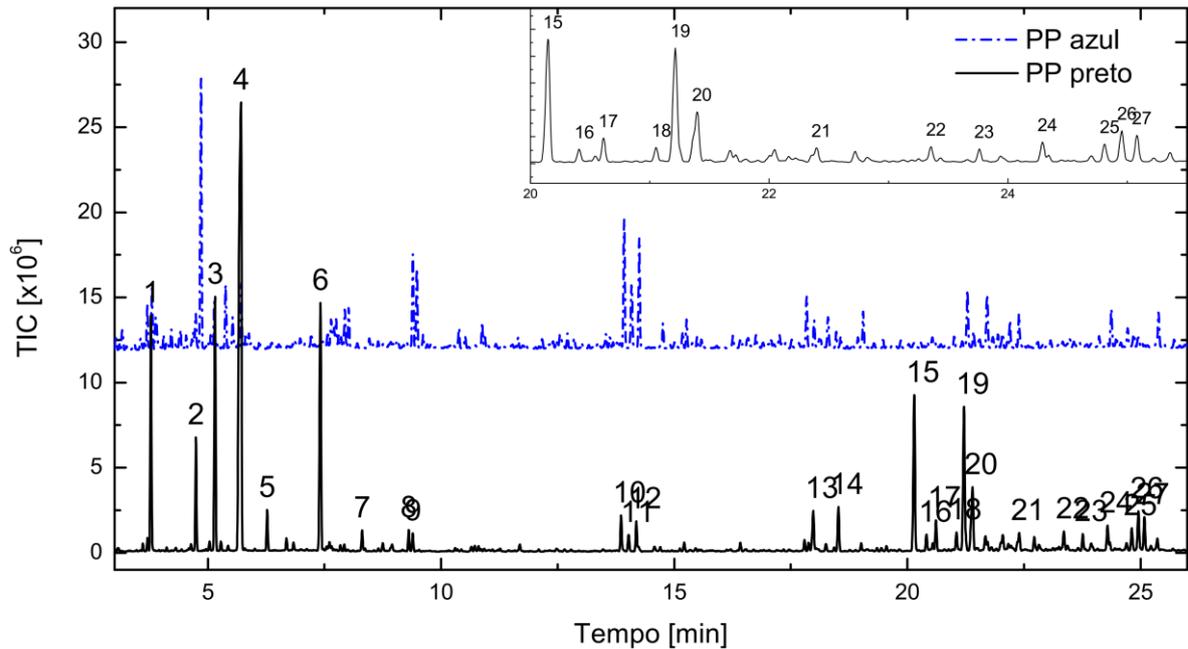
Figura 38 - GC-MS dos óleos de PP pós-uso (preto e azul) e diesel S10



Fonte: Autor.

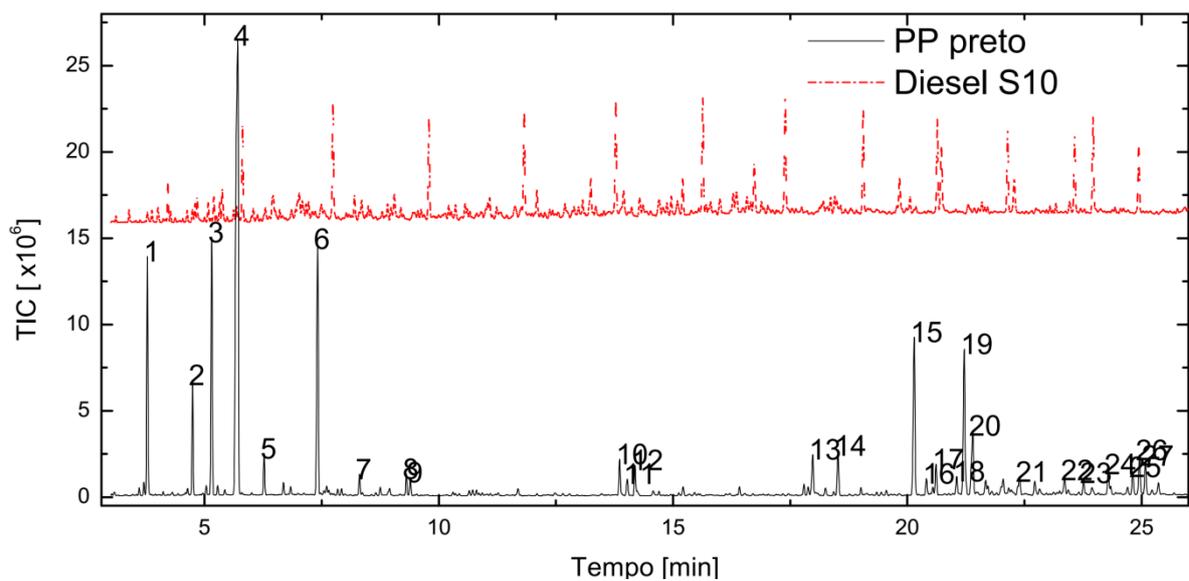
Foram gerados dois cromatogramas, para o óleo de PP preto, sendo o primeiro em função do óleo PP azul, Figura 39 e o segundo em função do óleo diesel S10, Figura 40, com o intuito de se obter um comparativo dos espectros.

Figura 39 - GC-MS do óleo de PP e gasolina



Fonte: Autor.

Figura 40 - GC-MS do óleo de PP e diesel S10



Fonte: Autor.

As Figuras 39 e 40 forneceram uma ideia dos espectros gráficos que a análise GC-MS gerou para as amostras em estudo, todavia estes foram diferentes, porém formados por hidrocarbonetos. A Tabela 12 traz o levantamento qualitativo do

óleo de PP preto, que em sua composição apresentou hidrocarbonetos do tipo aromáticos e olefinas que constituem também o óleo de PP pós-uso purificado de coloração azul e o combustível diesel S10.

Tabela 12 - Levantamento do tempo de retenção de 27 picos

Picos	Tempo de retenção (min)	Nome	Formula Molecular	Grupo
1	3,780	Tolueno	C ₇ H ₈	Aromático
2	4,745	5-Metil-1-heptene	C ₈ H ₁₆	Alceno
3	5,155	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	Aromático
4	5,710	1,3,5,7-Ciclooctatetraeno	C ₈ H ₈	Aromático
5	6,270	Benzeno, (1-metiletetil)	C ₉ H ₁₂	Aromático
6	7,415	Benzeno, 1-propenil-	C ₉ H ₁₀	Aromático
7	8,305	Benzeno, 1-propenil-	C ₉ H ₁₀	Aromático
8	9,305	2,4-Dimetil-1-decene	C ₁₂ H ₂₄	Alceno
9	9,395	2,4-Dimetil-1-decene	C ₁₂ H ₂₄	Alceno
10	13,860	2,4-Dimetil-1-decene	C ₁₂ H ₂₄	Alceno
11	14,025	2,4-Dimetil-1-decene	C ₁₂ H ₂₄	Alceno
12	14,185	2,4-Dimetil-1-decene	C ₁₂ H ₂₄	Alceno
13	17,980	1,2-Difeniletano	C ₁₄ H ₁₄	Aromático
14	18,520	2-Metil-3-fenilbutano	C ₁₁ H ₁₆	Aromático
15	20,145	Propano, 1,3-difenil	C ₁₅ H ₁₆	Aromático
16	20,410	trans- 1,2- difenilciclopropano	C ₁₅ H ₁₄	Aromático
17	20,610	1,3-difenilbutano	C ₁₆ H ₁₈	Aromático
18	21,055	(E)-Stilbene	C ₁₄ H ₁₂	Aromático
19	21,215	(Ciclopropilmetil) benzeno	C ₁₀ H ₁₂	Cicloalceno
20	21,395	(1-fenilciclopropil) benzeno	C ₁₅ H ₁₄	Aromático
21	23,355	9-vinilantraceno	C ₁₆ H ₁₂	Aromático
22	23,760	(1-metileno-4-fenil-4-pentenil) benzeno	C ₁₈ H ₁₈	Aromático
23	24,290	(3-Metilciclopentil) benzeno	C ₁₂ H ₁₆	Aromático
24	24,810	1-(4-Metilfenil)-4-fenilbut a-1,3-dieno	C ₁₇ H ₁₆	Aromático
25	24,955	2-Fenilnaftaleno	C ₁₆ H ₁₂	Aromático
26	25,080	(2-Fenil-2,4-ciclopentadien-1-il) benzeno	C ₁₇ H ₁₄	Aromático
27	27,020	2-Benzilnaftaleno	C ₁₇ H ₁₅	Aromático

Fonte: Autor.

Alguns compostos encontrados na análise cromatográfica para o óleo de PP preto da Figura 39 e 40 apresentaram bandas espectrais bem salientes como o

Tolueno (C₇H₈), Etilbenzeno (C₈H₁₀) e 1,3,5,7-Ciclooctatetraeno (C₈H₈), que são hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, tais compostos também estão presentes no combustível diesel S10. Os aromáticos: Benzeno, (1-metiletenil) (C₉H₁₂), Benzeno, 1-propenil- (C₉H₁₀) e Propano, 1,3-difenil (C₁₅H₁₆), foram encontrados, assim como o 5-Metil-1-heptene (C₈H₁₆), α -olefina e 2,4-Dimetil-1-decene (C₁₂H₂₄), olefina, conforme a literatura sugeriu, para óleos derivados da pirólise de polímeros (MIANDAD *et al.*, 2017; SUGUMARAN *et al.*, 2017). O óleo de PP azul em comparação ao preto para uma varredura de 25 minutos apresentou picos correspondentes a compostos alifáticos como: 3,3-Dimetil-1-hexeno (C₈H₁₆), 2,3,4-trimetilpentano (C₈H₁₈), 2,4-Dimetil-1-hepteno (C₉H₁₈), 2,4-Dimetil-1-deceno (C₁₂H₂₄), 3,3,5-Trimetildecano (C₁₃H₂₈), 7-Tetradeceno (C₁₄H₂₈), 1-Octadeceno (C₁₈H₃₆), 1-Nonadeceno (C₁₉H₃₈), 3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno (C₂₀H₄₀) e 9-Ciclohexilnonadecano (C₂₅H₅₀), estes resultados estão no estudo anterior sobre o óleo de PP pós-uso purificado azul. A análise cromatográfica para os óleos de PP preto e azul leva a crer, que o óleo do PP preto pode ter uma adição de aditivos ou cargas superiores ao azul, porém este também apresentou uma gama de hidrocarbonetos característicos do combustível diesel comercial.

4.7.7 Características físico-químicas

Para esta análise foi utilizada a mesma metodologia empregada para o estudo do PP azul pós-uso purificado. A Tabela 13 traz os valores correspondentes à viscosidade, densidade e LHV do óleo de PP preto.

Tabela 13 - Propriedades físico-químicas dos óleos de PP preto, azul e diesel S10

Parâmetros	Método	PP preto	PP azul	Diesel S10
Viscosidade Dinâmica (m.Pa.s)	ASTM D 445	1,07	1,36	3,31
Viscosidade Cinemática a 40 °C (cSt)	ASTM D 445	0,827	1,08	1,96
Densidade a 15 °C (g/cm ³)	ASTM D 1480	0,766	0,762	0,821
pH	-	6,7	5,34	3,6
LHV (MJ/Kg)	ASTM D 240	43,174	43,06	44,26

Fonte: Autor.

Os parâmetros como a densidade e viscosidade, como no estudo anterior, influenciam na atomização ou pulverização do jato no momento da injeção de combustível, para um motor de ciclo diesel e o poder calorífico estima a qualidade do combustível em função do poder de detonação deste sobre condições de pressão e temperatura controladas. Tal óleo apresentou poder calorífico (LHV) 43,17 MJ/kg próximo do diesel 44,26 MJ/kg e semelhante ao óleo de PP pós-uso purificado azul 43,06 MJ/kg. No anexo B, os resultados do teste preliminar no motogerador de ciclo diesel, do estudo anterior (óleo do PP azul), com o óleo de PP pós-uso preto.

5 CONCLUSÃO

O trabalho consistiu de uma série de experimentos envolvendo o óleo produzido a partir da pirólise do polipropileno presente no resíduo sólido urbano, a fim de caracterizá-lo como óleo combustível, para futuramente retirar esta parcela de resíduo do descarte ao meio ambiente, aproveitando assim seu potencial como subproduto de alto valor energético para combustíveis através do processo de reciclagem terciária que envolve a técnica de pirólise. O resíduo de PP selecionado foi obtido a partir de coleiras de coloração azul usadas no monitoramento de bovinos que, apesar da origem agroindustrial, são descartadas como resíduo sólido urbano (RSU).

O estudo da degradação térmica das amostras de PP avaliou o comportamento dos materiais em função da temperatura. A partir da técnica de DSC, foram obtidos gráficos de fluxo de calor *versus* temperatura para os polímeros PP pós-uso, bem como para polímeros PP puro, cujos resultados foram utilizados como referência. Observou-se a presença de picos endotérmicos em intervalos característicos de cada amostra analisada, associados à temperatura de fusão. A temperatura de fusão registrada para o PP pós-uso foi de 164,29 °C, valor superior ao encontrado para o PP pellet (161,20 °C) e mais próximo da região característica do PP. A partir das curvas de perda de massa *versus* temperatura da técnica de TGA, analisou-se o comportamento de degradação dos polímeros em atmosfera inerte, que teve início em 380 °C, com término em 480 °C, sendo a faixa de degradação entre 380 a 480 °C. A partir destes parâmetros foi possível estabelecer as melhores condições operacionais para os ensaios de pirólise do PP pós-uso azul, que resultaram na temperatura de 475 °C, tempo de reação de 90 minutos, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de nitrogênio de 50 mL/min, com as frações mássicas de 94% para líquido, 4,8% sólido e 1,2% de gás.

Um processo de purificação a partir de adsorção em carvão ativado com auxílio de filtração a vácuo foi realizado para reduzir o material particulado do óleo de pirólise de PP pós-uso amostra de PP pós-uso, assim como reduzir a coloração azul e o aditivo orgânico presente no óleo. Amostras do óleo de pirólise de PP pós-uso purificado e do combustível diesel S10 comercial foram submetidas a análise de FTIR para se estimar os grupos funcionais e um comparativo entre as amostras. Os resultados obtidos para o óleo de pirólise de PP pós-uso purificado indicaram a

presença de grupos funcionais pertencentes a alifáticos da ordem dos alcanos, alcenos, cicloalcanos e cicloalcenos, que também foram evidenciados na amostra do combustível diesel S10 comercial. A análise de GC-MS foi realizada também nessas amostras para se avaliar suas composições e realizar um estudo comparativo. Como resultados foram encontrados compostos olefínicos, aromáticos e parafínicos, que também são encontrados no combustível diesel S10 comercial.

Quanto às caracterizações de propriedades físico-químicas, o óleo de PP pós-uso purificado apresentou densidade a 15 °C de 0,762 g/cm³, viscosidade cinemática a 40 °C de 1,08 cSt, viscosidade dinâmica de 1,36 m.Pa.s e LHV de 43,06 MJ/kg. Quando comparadas às propriedades físico-químicas do combustível diesel S10 comercial, pode-se dizer que estas foram bem significativas para caracterizar o óleo de PP pós-uso purificado como combustível, pois a densidade e as viscosidades obtidas foram menores, e o LHV obtido foi muito próximo ao LHV encontrado para o combustível diesel S10 comercial (44,26 MJ/kg). Tendo em vistas esses resultados, foi possível concluir que o óleo de pirólise do PP pós-uso purificado apresenta características de óleo combustível e poderia ser usado em um motor de combustão interna ciclo diesel.

Concluiu-se que este óleo pode ser usado como combustível alternativo de alto valor energético, todavia não foram realizados estudos de eficiência, consumo específico, torque, potência e análise de emissões de poluentes gasosos para avaliar parâmetros mecânicos de funcionamento e ambientais.

Como estudo de caso suplementar, o mesmo procedimento de caracterização foi usado em uma amostra de óleo de pirólise de PP pós-uso obtido de CDs e DVDs de coloração preta, no intuito de verificar se este óleo também apresentava características físico-químicas similares ao combustível diesel S10 comercial, assim como verificar o funcionamento no conjunto motor-gerador ao ser abastecido com este outro tipo de óleo. Os resultados obtidos mostraram que o óleo de pirólise de PP pós-uso de coloração preta não apresentou mudanças visuais significativas no processo de adsorção com carvão ativado e auxílio de filtração a vácuo, que o espectrograma do FTIR foi muito diferente do encontrado para o óleo de pirólise de PP pós-uso de coloração azul, que a análise do cromatograma do GC-MS mostrou que o óleo possui na composição uma grande parcela de hidrocarbonetos aromáticos e olefinas, presentes também no estudo anterior, com o óleo de PP pós-uso purificado de coloração azul.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De modo a complementar os resultados obtidos no presente trabalho, são sugeridos como trabalhos futuros:

- Otimização do processo de pirólise com um reator em batelada de dimensões maiores para aumentar o rendimento de líquidos para possibilitar a realização de um número maior de testes em motores de combustão interna;
- Realização de outras análises de caracterização do óleo de pirólise importantes para garantir seu uso como combustível alternativo, tais como: análise elementar, ponto de fulgor, ponto de inflamabilidade, conteúdo de cinza, índice de cetano e número de cetano;
- Análise das emissões geradas pela queima do óleo de pirólise de polímeros pós-uso em motores de combustão interna;
- **Efetuar análise de eficiência, consumo específico, torque-potência e variação de taxa de compressão utilizando o óleo de pirólise do polipropileno pós-uso como combustível, puro e em misturas com o combustível diesel S10 comercial nas frações de 10, 20, 30, 40 e 50%;**
- Realizar análise cromatográfica quantitativa e GPC para caracterizar a distribuição de peso molecular do óleo de PP pós-uso purificado;
- Referente ao estudo de caso suplementar, referente ao PP pós-uso de coloração preta proveniente de CDs e DVDs realizar o teste de adsorção no óleo obtido da pirólise desses resíduo, utilizando outros adsorventes e aumentar a permanência do óleo sucessivamente por 48, 72 e 96 horas em contato com o adsorvente de carvão ativado, para avaliar alguma alteração neste óleo.

REFERÊNCIAS

AHMAD, I., KHAN, M. I., KHAN, H., ISHAQ, M., TARIQ, R., GUL, K., AHMAD, W. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *Int J Green Energy*, n. 12, p. 663-671, 2015.

A VAN DOOREN, A *et al.* Purity determinations of drugs with differential scanning calorimetry (DSC) – a critical review. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 20, p. 217–233, 1984.

ACHILIAS, D.S., ROUPAKIAS, C., MEGALOKONOMOS, P., LAPPAS, A.A., ANTONAKOU, E.V. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 536–542, 2007

AWARA, F. and PAVEL, D. Review: Recycling of PET. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 1453-1477, 2005.

ABOULKAS, A.; EL HARFI, K.; EL BOUADILI, A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energ. Conver. and Manag.*, v. 51, n. 7, p. 1363–1369, 2010.

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

ANTHONY L. A., Microplastics in the marine environment, *journal homepage*, 2011. Disponível em: <<http://www.journals.elsevier.com/marine-pollution-bulletin>> Acesso em: 28 jul. 2016.

ADRADOS, A., MARCO, I., CABALLERO, B.M., LÓPEZ, A., LARESGOITI, M.F., TORRES, A. Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. *Waste Manag.*, v. 32, n. 5, p. 826-832, 2012.

ALVARENGA, L. M. **Pirólise de resíduos de embalagens cartonadas e seus componentes puros: uma avaliação cinética.** 2013. 109 p. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo. São Mateus, ES, 2013.

ABBAS-ABADI, M.S, HAGHIGHI, M.N, YEGANEH, H., MCDONALD, A.G. Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 109, p. 272–277, 2014.

ABNISA F, DAUD WMAW, SAHU JN. Pyrolysis of mixtures of palm shell and polystyrene: an optional method to produce a high-grade of pyrolysis oil. *Environ Prog Sustain Energy*, n. 3, p. 1026–33, 2014.

ANUAR SHARUDDIN SD, ABNISA F, DAUD WMA, AROUA MK. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers Manage*, v. 115, p. 308-326, 2016.

ANUAR SHARUDDIN, S. D.; ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste. *Energy Conversion and Management*, v. 148, p. 925–934, 2017.

AHMAD I, KHANA M.I, KHANB H, ISHAQ M, KHAN R, GUL K, AHMAD W. Influence of waste brick kiln dust on pyrolytic conversion of polypropylene in to potential automotive fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 126, p. 247–256, 2017.

ABIPLAST, 2010, *Perfil Plástico- Indústria brasileira de transformação de material plástico 2010*. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>> Acesso em: 08 de outubro de 2016.

ABRE – Associação Brasileira de Embalagem. **Reciclagem no Brasil**, 2004. Disponível em: <www.abre.org.br> Acesso em: 28 jul. 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 445-65**: Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (kinematic and dynamic viscosities). 1965.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1480-02**: Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Viscous Materials by Bingham Pycnometer. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 240-02**. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 928-03**. “Standard Test Method for Purity by Differential Scanning Calorimetry”, West Conshohocken, USA, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS. **ABNT**: Projeto de revisão NBR 13230: simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos. Rio de Janeiro, 2006. 8 p.

BARBOSA, L.T. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos no Norte de Minas Gerais: Estudo Relativo à Implantação de Unidades de Reciclagem e Compostagem a partir de 1997**. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG, 2004.

BARRIOS, V. A. E.; MÉNDEZ, J. R. R.; AGUILAR, N. V. P.; ESPINOSA, G. A.; RODRÍGUEZ, J. L. D. FTIR - An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials, Infrared Spectroscopy - Materials Science, *Engineering and Technology*, Prof. Theophanides Theophile (Ed.), InTech, 2012, p. 195-212.

BHARGAVA, R.; WANG, S.; KOENING, J. L. FTIR Microspectroscopy of polymeric systems. *Adv. Polym. Sci.*, v. 163, p. 137-191, 2003.

BODZAY, B., MAROSFOI, B.B., IGRICZ, T., BOCZ, K., MAROSI, G. Polymer degradation studies using laser pyrolysis-FTIR microanalysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, v. 85, p. 313–320, 2009.

BOTTOM, R. *Thermogravimetric Analysis, In: GABBOTT, P. (Org.). Principles and applications of thermal analysis.* Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2008, p. 484.

BOVING, T.B & ZHANG, W. Removal of aqueous phase polynuclear aromatic hydrocarbons using aspen wood fibers. *Chemosphere*, v. 54, p. 839-881, 2004.

BRÁS, D. M., **Estudo da Pirólise de Resíduos Plásticos provenientes do Abate de Automóveis.** 2011. 144 p. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) - Faculdade de Ciência e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

BRIDGWATER, C.; CSERNIK, S.; DIEBOLD, J.; MEIER, D.; OASMAA, A.; PEACOCKE, C.; PIISKORZ, J.; RADLEIN, D. **Fast Pyrolysis of Biomass: a handbook.** Aston University, Bio-Energy Research Group, UK, 2008.

BRYDSON, J. A., 1999. **Plastics Materials** (7^o edition), Butterworth-Heinemann, Oxford.

BUDHWANI, N. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Present in Tyre Pyrolytic Oil Using Low Cost Natural Adsorbents. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering.* V. 9, n. 2, p. 186-190, 2015.

BUENO, W.A, DEGRÈVE, L. **Manual de Laboratório de Físico-Química.** Ed. McGraw-Hill, São Paulo, Brasil, 1980.

CUNLIFFE, A. M. AND WILLIAMS, P. T. Characterisation of products from the recycling of glass fibre reinforced polyester waste by pyrolysis, *Fuel*, v. 82, p. 2223– 2230, 2003.

CILIZ, N. K., EKINCI, E., & SNAPE, C. E. Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene. *Waste Management*, v. 24, p. 173–181, 2004.

COLTRO, L.; GASPARINO, B. F.; QUEIROZ, G. C. Reciclagem de materiais plásticos: a importância da identificação correta. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 2, p. 119-125, 2008.

CARVALHO, L. B., **Produção de polipropileno bi-orientado (bopp): tecnologia e aplicações.** 2008. 44 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança. Bragança, 2008.

COSTA, P. C. **Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos**. 2006. 424 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2006.

COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Instituto de Química, UERJ. **Polímeros**: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.

CROMPTON, T. R. Polymer reference book. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2006. 722 p.

DENARI, B. G.; CAVALHEIRO, T. E. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. Universidade de São Paulo Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2012.

ECYCLE. **Plástico**: como se dá a reciclagem e como se transforma. <<http://www.ecycle.com.br/component/content/article/35/711-plasticos-como-se-da-a-reciclagem-e-no-que-setransformam.html>>. Acesso em: 11/11/2017.

EGUTE, N.S., FORSTER, P.L., PARRA, D.F., FERMINO, D.F., SANTANA, S. AND LUGÃO, A.B. **Mechanical and thermal properties of polypropylene composites with curaua fibre irradiated with gamma radiation**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. ISBN: 978-85-99141-03-8, 2009.

EJIM, C.E, FLECK, B.A, AMIRFAZLI, A. Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: Surface tension and viscosity effects. **Fuel**. V. 86, p. 1534–1544, 2007.

EN 14103:2011. Fat and oil derivatives –Fatty Acid Methyl Esters (**FAME**) determination of ester and linolenic acid methyl esters content.

ERGUT, A.; LEVENDIS, Y. A.; CARLSON, J. Emissions from the combustion of polystyrene, styrene and ethylbenzene. **Fuel**, 2007, em impressão.

ESCOLA, J. AGUADO, D. SERRANO, L. BRIONES, J. DIAZ ´ DE TUESTA, R. CALVO, *et al.*, Conversion of polyethylene into transportation fuels by the combination of thermal cracking and catalytic hydroreforming over Ni-supported hierarchical beta zeolite, **Energy Fuels**., v. 26, p. 3187–3195, 2012.

ESCOLA, J.M., SERRANO, D.P., AGUADO, J., BRIONES, L. Hydroreforming of the LDPE thermal cracking oil over hierarchical Ni/Beta catalysts with different Ni particle size distributions, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 54, p. 6660–6668, 2015.

EXAME, 2013. Disponível em:<<http://exame.abril.com.br/mundo/noticias/15-paises-quedao-licao-em-reciclagem-de-lixo>> Acesso em: 08 de novembro de 2016.

FEEDSTOCK RECYCLING OF PLASTIC WASTES, J. Aguado and D. Serrano, Royal Society of Chemistry, 1999.

FARAH, M.A. **Petróleo e seus derivados**: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade, LTC, 2013.

GABBOTT, P. A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry. In: GABBOTT, P. (Org.). Principles and applications of thermal analysis. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2008, p. 1-50.

GALDEANO, L. A.R., **A Política Nacional de Resíduos Sólidos: Situação Atual e opções de Destino para Resíduos Sólidos Urbanos, Resíduos Industriais, Resíduos do Serviço de Saúde, Resíduos da construção Civil e a Logística Reversa**. 2013. 298 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT. São Paulo, 2013.

GONÇALVES, C. K. **Pirólise e Combustão de Resíduos Sólidos**. 2007. 74 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

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).

HORVAT, N., FLORA, N. T. “Tertiary Polymer Recycling: Study of Polyethylene Thermolysis as a First Step to Synthetic Diesel Fuel”, *Fuel*, n. 78, p. 459–470, 1999.

HAKKI METECAN, I., A.R. OZKAN, R. ISLER, J. YANIK, M. SAGLAM, AND M. YUKSEL. Naphtha derived from polyolefins. *Fuel*, v. 84, n. 5, p. 619-628, 2005.

HOPEWELL, J., DVORAK, R., KOSIOR, E., 2009, “Plastics recycling: challenges and opportunities”. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, n. 364, p. 2115-2126, 2009.

HARIHARAN, S, MURUGAN, S, NAGARAJAN, G. Effect of diethyl ether on Tyre pyrolysis oil fueled diesel engine. *Fuel*, v. 104, p. 109–115, 2013.

HEYDARIARAGHI, M. / GHORBANIAN, S. / HALLAJISANI, A. / SALEHPOUR, A. Fuel properties of the oils produced from the pyrolysis of commonly-used polymers: Effect of fractionating column. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 121, p. 307-317, 2016.

HARKER, J. H & BACKHURST, J. R. *Fuel and Energy*, Academic Press: London, 1981.

J. K. Y. KIANG, P. C. UDEN AND J. C. W. CHIEN, “Polymer reactions—Part VII: Thermal pyrolysis of polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 2, p. 113-127, 1980.

JINNO, D; GUPTA, A.K; YOSHIKAWA, K. Thermal destruction of plastic materials in solid waste, The proceedings of the 27th Int. Tech. Conf. on Coal Utilization & Fuel Systems, p. 357 – 363, 2002.

JOPPERT JR, N., SILVA, A. A, MARQUES, M. R. C. Enhanced diesel fuel fraction from waste high-density polyethylene and heavy gas oil pyrolysis using factorial design methodology. *Waste Management*, v. 36, p. 166–176, 2015.

JUNG, S.-H., CHO, M.-H., KANG, B.-S., & KIM, J.-S. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 91, 2010, p. 277–284, 2010.

JUNIPER CONSULTANCY SERVICES LTD., PYROLYSIS & GASIFICATION OF WASTE – A Worldwide Technology & Business Review, v. 2, 2001.

KALARGARIS, I, TIAN, G, GU, S. Combustion, performance and emission analysis of a DI diesel engine using plastic pyrolysis oil. *Fuel Processing Technology*, v. 157, p. 108–115, 2017.

KAMINSKY W, PREDEL M, SADIKI A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, n. 3, p.1045–1050, 2004.

KIM, S.-S., & Kim, S. Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, vl. 98, p. 53–60, 2004.

KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa: Avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa.** 2009. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2009.

KIPPER, L.M. **Ações estratégicas sistêmicas para a rede sustentável de reciclagem de plásticos.** 2005. 243 p. Tese (Doutorado em engenharia)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

KO, F.; WAN, Y. Introduction to nanofiber materials. 1st ed. Cambridge University Press, UK; 2014. 282 p.

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, 2011.

KUMAR, S., SINGH, R. K. Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products. *Journal of Petroleum Engineering*, p. 1-7, ID: 987568, 2013.

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

LARKIN, P. ***Infrared and Raman Spectroscopy; principles and spectral interpretation Elsevier***, Oxford, 2011, 230 p.

LIMA, A. K. M., **Purificação do óleo residual de fritura por carvão ativado visando a produção de biodiesel**. Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)– Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2015.

LUNDQUIST, L.; LETERRIER, Y.; SUNDERLAND, P.; MANSON, J. E. – Life Cycle ***Engineering of Plastics – Technology, economy and the environment***, Oxford; N.Y., Elsevier, 2000.

M. LANZETTA, C. DI BLASI AND F. BUONANNO, “An Experimental Investigation of Heat-Transfer Limitations in the Flash Pyrolysis of Cellulose”, ***Ind. Eng. Chem. Res.***, v. 36, n. 3, p. 542-552, 1997.

MACHADO, L.D.B.; MATOS, J.R.; **Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. In: CANEVAROLO JUNIOR., S.V., (Ed.). *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, p.229-261, 2004.

MACHADO, L. D. B., MATOS, J. R. **Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. In: Canevarolo, S. V., *Técnicas de caracterização de polímeros*, 2 ed., São Paulo, Brasil, Artliber, 2007.

MARTIENSSEN, W., WARLIMONT, H. **Springer handbook of condensed matter and materials data**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 477–522, 2005.

MENCZEL, J. D., PRIME, R. B. ***Thermal analysis of polymers fundamentals and applications***. Published by John Wiley & Sons, Canada, p. 698, 2009.

MIANDAD R., BARAKAT M.A., ABURIAZAIZA ASAD S., REHAN M., ISMAIL I.M.I., NIZAMI A.S. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. ***International Biodeterioration & Biodegradation***, v. 119, p. 239-252, 2017.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, **MIC: Óleos Vegetais – Experiência de Uso Automotivo Desenvolvida pelo Programa OVEG I**; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.

MOLDOVEANU, S. C. Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers. ***EUA: Elsevier***, 697 p., 2005.

MOTAWIE, M., HANAFI, S. A.; ELMELAWY, M. S.; AHMED, S. M.; MANSOUR, N. A.; DARWISH, M. S.; ABULYAZIED, D. E. Wax co-cracking synergism of high density polyethylene to alternative fuels. ***Egypt. j. pet.***, v. 24, n. 3, p. 353–361, 2015.

MURUGANA, S., RAMASWAMYA, M.C., NAGARAJANB, G. Assessment of pyrolysis oil as an energy source for diesel engines. ***Fuel Processing Technology***, n. 90, p. 67–74, 2009.

OASMAA A, LEPPAMAKI E, KOPONEN P, LEVANDER J, TAPOLA E. **Physical characterization of biomass-based pyrolysis liquids**. Application of standard fuel oil analyses. Espoo 1997, Technical Research Centre of Finland; 1997.

OJOLO, S. J., BAMGBOYE, A. I., AIYEDUN, P. O.; OGUNYEMI, A. P. Pyrolysis of shredded plastic waste. *In: Proceedings of the 7th Africa-America International conference on manufacturing Technology*, Port-Harcourt, Nigeria. v. 1, p. 412-518, 2004.

OLIVEIRA, C. B. R. **Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil**. 2012. 91 p. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

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*, v. 19, n. 4, p. 297-304, 2009.

OLIVEIRA JÚNIOR, D. L. **Pirólise de resíduos plásticos visando à obtenção de produtos de alto valor agregado**. 2016. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.

ONWUDILI, J. A.; INSURA, N.; WILLIAMS, P. T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: effects of temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 86, p. 293–303, 2009.

OZLEM ONAY, O. METE KOCKAR, “Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed”, *Renewable Energy*, v. 28, p. 2417-2433, 2003.

PAIM, S., LINHARES, L.F.; MANGRICH, A.S.; MARTIN, J.P. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. *Biology and Fertility of Soils*, v. 10, p. 72- 76, 1990.

PIYAPORN, I, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K.; *J.Am.Oil Chem.Soc.* v. 73, p. 471, 1996.

PYROLYSIS & GASIFICATION OF WASTE – A Worldwide Technology & Business.

PLASTIVIDA, 2009. **Reciclagem**. Disponível em: < http://www.plastivida.org.br/2009/Reciclagem_Oque-e.aspx> Acesso em 19 de dezembro de 2016.

PANDA, A. K., R.K. SINGH, AND D.K. Mishra. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 233-248, 2010.

PLASTIVIDA, 2010, “Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plástico no Brasil (IRmP)”. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br>> Acesso em: 15 de dezembro de 2016.

PLASTICS EUROPE, 2010, *Plastics – the Facts 2010. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009*. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/documents/document/20101006091310-final_plasticsthefacts_28092010_lr.pdf> Acesso em: 10 de Janeiro de 2017.

PLASTICS EUROPE, 2011, *Plastics – the Facts 2011. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2011*. Disponível em: <<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2011.aspx>> Acesso em: 26 de Janeiro de 2017.

PORTAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2013. Disponível em: <<http://www.portalresiduosolidos.com/reciclagem-de-plasticos-polimeros/>>. Acesso em: 11 de junho de 2016.

POLIESTIRENO - PS / PSAI, 2013. Disponível em: <<http://www.vick.com.br/vick/novo/datasheets/datasheet-PS-PSAI.pdf>>. Acesso em: 08 de dezembro de 2016.

PEREIRA, M. S., **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico de polímeros (polietileno, polipropileno e poliestireno) para produção de combustível**. 2016. 240 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

PAPAGIANNAKIS R.G., KRISHNAN S.R., RAKOPOULOS D.C., SRINIVASAN K.K., RAKOPOULOS C.D. A combined experimental and theoretical study of diesel fuel injection timing and gaseous fuel/diesel mass ratio effects on the performance and emissions of natural gas-diesel HDDI engine operating at various loads. *Fuel*, n. 202, p. 675–687, 2017.

REVIEW, Volume 2, Juniper Consultancy Services Ltd., 2001.

RAMOS, F.P.; ACHÁ, I.E.; GRADIM, P.H. & BATISTA, C.R. **Polímeros / plásticos**. Faculdades Integradas Espírito-Santenses. Unidade de conhecimento de engenharias e ciências agrônômicas- Vitória, 2006.

RESNICK, S.M, LEE, K AND GIBSON, D.T., Diverse reactions catalyzed by naphthalene dioxygenase from Pseudomonas sp strain NCIB 9816. *Journal of Industrial Microbiology*, v. 17, p. 438-457, 1996.

RESO: Soluções Ambientais 2007. Disponível em: <<http://resoambiental.com/2015/07/polietileno-o-que-e-onde-e-utilizado/>>. Acesso em: 09 de julho de 2016.

ROSA, S.M. **Estudo das propriedades de compósitos de polipropileno com casca de arroz**. 2007. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

SOUSA, C. L. S. **Novas possibilidades para determinação do teor de biodiesel em óleo diesel para aplicação em distribuidoras de combustíveis**. 2015. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiás, Goiânia, 2015.

SANTOLERI, J. J., *Pollution Issues, Incineration*. Disponível em <<http://www.pollutionissues.com/Ho-Li/Incineration.html>> Acesso em 03 de outubro de 2016.

SANTOS, R., & MARTINS, J. G. (2004). **Materiais de Construção - Plásticos** (1.^a ed.).

Scott, D.S.; Czernik, S. R.; Piskorz, j.; Radlein, D. St. A. G. “Fast pyrolysis of plastic wastes”, *Energy & Fuels*, v. 4, p. 407, 1990.

SASSE, F., EMIG, G. “Chemical Recycling of Polymer Materials”, *Chemical Engineering Technology*, v. 21, n. 10, p. 777-789, 1998.

SCHEIRS, J. Overview of Commercial Pyrolysis Processes for Waste 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. p. 381-433, 2006.

SETH D; SARKAR A. Thermal pyrolysis of polypropylene: effect of reflux-condenser on the molecular weight distribution of products. *Chemical Engineering Science*, v. 59, n. 12, p. 2433–45, 2004.

SHIONO, A.; HOSAKA, A.; WATANABE, C.; TERAMAE, N.; NEMOTO, N.; OHTANI, H. Thermoanalytical characterization of polymers: A comparative study between thermogravimetry and evolved gas analysis using a temperature-programmable pyrolyzer. *Polym. Test.* v. 42, p. 54–61, 2015.

SIDDIQUI, M. N., & REDHWI, H. H. Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 545–552, 2009.

SILVA, R. V., AZEVEDO, L. M., & BATISTA, W. R. *Determinação das propriedades químicas e mineralógicas do politereftalato de etileno. I congresso nacional de pesquisa e ensino em ciência. Anais I CONAPESC, V. 1, 2016, ISSN 2525-3999.*

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7th ed. John Wiley & Sons, New York, 2005, p.550.

SMITH, B. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. New York: CRC Press, 200 p.p, 1999.

SORUM L; GRONLI MG; HUSTAD JE. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel*, v. 80, n. 9, p. 1217–1227, 2001.

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

SUGUMARAN, V; PRAKASH, S; ARORA, A.K; KAPUR, G.S; NARULA, A.K. Thermal cracking of potato-peel powder-polypropylene biocomposite and characterization of products—Pyrolysed oils and bio-char. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 126 (2017) 405-414.

SYAMSIRO M.; SAPTOADIB H.; NORSUJIANTOB T.; NOVIASRIA P.; CHENGA S.; ALIMUDDINC Z.; YOSHIKAWA K. Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors. **Energy Procedia**, n. 47, p. 180–188, 2014.

UDEN, P. C. Nomenclature and terminology for analytical pyrolysis. **Pure Appl. Chem.** v. 65, p. 2405-2409, 1993.

UMEKI, E. R., OLIVEIRA, C. F., TORRES, R. B., SANTOS, R. G. Physico-chemistry properties of fuel blends composed of diesel and tire pyrolysis oil. **Fuel**, n. 185, p. 236–242, 2016.

Veja 2010. Disponível em: <<http://www.recicloteca.org.br/noticias/a-composicao-do-lixo-brasileiro/>>, Acessado em 13 dezembro (2016).

WALLIS, M. D.; BHATIA, S. K. Thermal degradation of high density polyethylene in a reactive extruder. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 92, n. 9, p. 1721–1729, 2007.

WAMPLER, T. P. **Applied Pyrolysis Handbook**. New York: *Marcel Dekker*, p. 361, 1995.

WOHLFARTH, C. **CRC Handbook of Thermodynamic Data of Polymer Solutions at Elevated Pressures**. U.S., Florida, editor *CRC Press Taylor & Francis Group*, p. 280–288, 2014.

WONGKHORSUB, C.; CHINDAPRASERT, N. A Comparison of the Use of Pyrolysis Oils in Diesel Engine. **Energy and Power Engineering**, n. 5, p. 350-355, 2013.

WORLD BANK, 2009, **What a Waste: Solid Waste Management in Asia, Report of the Urban Development Sector Unit**, Washington, 1999. Disponível em: <http://www.worldbank.org/urban/solid_wm/erm/CWG%20folder/uwp1.pdf> Acesso em 13 de dezembro de 2016.

WOLF, C. R., **Preparação, Caracterização e Aplicação de Catalisadores ZieglerNatta na Produção de Polietileno de Alta Densidade**. 2004. 144 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2004

Zhang, Z.; Hirose, T.; Nishio, S.; Morioka, Y.; Azuma, N., & Ueno, A. “Chemical recycling of waste polystyrene into styrene over solid acids and bases”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 4514-4519, 1995.

ANEXO

ANEXO A - Teste preliminar do óleo de PP pós-uso purificado azul em um motor do ciclo diesel

O motor estacionário usado nos testes foi de modelo Branco BD 5.0, motor mono cilindro, diesel e arrefecido a ar como características construtivas e dados técnicos a ficha técnica presente na Tabela A.

Tabela A - Ficha técnica do motor Branco BD 5.0

Catálogo Técnico do Motor Branco BD 5.0	
Partida	Manual
Tipo de Combustível	Diesel
Sistema de Combustão	Injeção direta
Diâmetro x curso (mm)	70 x 55
Deslocamento volumétrico (cm ³)	211
Razão de Compressão	20:01
Potência Máxima (KW a 2200 rpm)	5
Potência Contínua (cv a 2200 rpm)	4,2
Torque Máximo (Nm a 1800 rpm)	1,25
Peso (kg)	27
Lubrificação	Forçada por bomba de óleo
Consumo (l/h) em potência máxima	1,1
Capacidade do tanque	2,5 L
Nível de Ruído (dB A)	77

Fonte: Adaptado de (Catalogo Branco, 2011).

Inicialmente, o teste teve como objetivo avaliar se o óleo de PP conseguiria manter o motor em funcionamento. Tal procedimento começou com a ignição com óleo diesel S10, para se aquecer o motor antes da entrada do óleo amostra no sistema. Após este período ocorreu a troca dos combustíveis através de um sistema desenvolvido para efetuar este procedimento no ensaio, como pode ser evidenciado na Figura A1. O motor-gerador Branco BD-2500 CF tem uma geradora de 2,2 KW,

10 A, saída AC 220 V monofásica e corte de potência máxima após 30 min de operação.

Figura 41 - Sistema de alimentação acoplado ao motor-gerador Branco BD-2500 CF



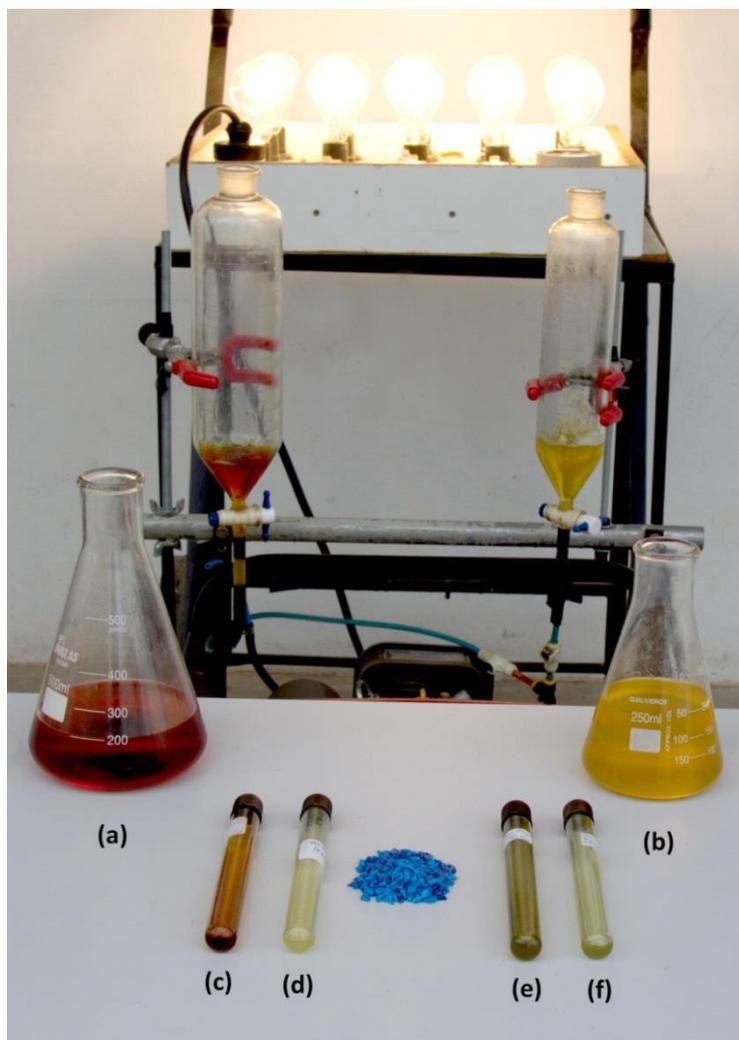
Fonte: Autor.

RESULTADO DO TESTE PRELIMINAR NO MOTOR

O procedimento de teste foi realizado inicialmente sem carga, contudo no desenvolvimento do ensaio se introduziu a carga de 500 W sucessivamente até se alcançar a potência nominal máxima da máquina de 2kVA. Este ensaio teve a duração de 6 minutos, pois não se evidenciou outros parâmetros como emissões, eficiência, consumo específico e ensaio com célula de carga (dinamômetro). O motor Branco BD 5.0 diesel apresentou bom funcionamento durante o ensaio, o que ratificou o óleo da pirólise de PP pós-uso purificado como combustível alternativo ao

diesel. A Figura A2 ilustra o funcionamento do conjunto motor-gerador, com carregamento de 2KVA.

Figura 42 - Motor-gerador branco BD-2500 CF funcionando com óleo de PP azul em carga



(a) e (c) óleo diesel S10, (b) e (f) óleo de PP pós-uso azul purificado, (d) óleo de PP pellet, (e) óleo de PP azul antes da purificação

Fonte: Autor.

ANEXO B - Teste do óleo de PP pós-uso coloração preta em um motor de ciclo diesel

Este teste foi realizado utilizando a metodologia do estudo anterior tendo em vista que a caracterização do óleo de PP pós-uso preto apresentou compostos e

propriedades físico-químicas parecidas com o estimado para o óleo de PP pós-uso purificado azul, optou-se por utilizar o mesmo conjunto motor-gerador do outro estudo.

Foram testadas primeiramente misturas volumétricas de 10, 20, 30, 40, 50% de óleo de PP preto com combustível diesel S10 comercial no conjunto motor-gerador. Observou-se que de 10 até 20% o conjunto motor-gerador apresentou um funcionamento razoável, para 30% notou-se forte cheiro e variação brusca na tensão do gerador, que não ultrapassou 140 VAC, por conseguinte, a carga mínima de 500 W do quadro de carga, compostos por quatro jogos de lâmpadas separados, onde cada jogo tinha 500 W de potência instalado não funcionou. As misturas de 40 e 50% não tiveram capacidade de manter a tensão nominal do gerador e as lâmpadas do quadro de carga em funcionamento. O óleo ainda foi testado sem mistura, mas sim puro o que não resultou no funcionamento da máquina.