

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA  
ENGENHARIA MECÂNICA**

**LAÍS FORIGO DE LIMA**

**ANÁLISE TÉRMICA COMPARATIVA DE HIDROCARBONETOS  
COMERCIAIS COM ÓLEO OBTIDO DA PIRÓLISE DE POLIETILENO  
PARA FINS ENERGÉTICOS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PONTA GROSSA**

**2018**

**LAÍS FORIGO DE LIMA**

**ANÁLISE TÉRMICA COMPARATIVA DE HIDROCARBONETOS  
COMERCIAIS COM ÓLEO OBTIDO DA PIRÓLISE DE POLIETILENO  
PARA FINS ENERGÉTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica, do Departamento Acadêmico de Mecânica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ivanir Luíz de Oliveira

**PONTA GROSSA**

**2018**



Ministério da Educação  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Câmpus Ponta Grossa

Diretoria de Graduação e Educação Profissional  
Departamento Acadêmico de Mecânica  
Bacharelado em Engenharia Mecânica



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

**ANÁLISE TÉRMICA COMPARATIVA DE HIDROCARBONETOS COMERCIAIS  
COM ÓLEO OBTIDO DA PIRÓLISE DE POLIETILENO PARA FINS ENÉRGÉTICOS**

por

**LAÍS FORIGO DE LIMA**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado(a) em 6 de dezembro de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

**Prof. Dr. Ivanir Luíz de Oliveira**  
Orientador

**Profa. Dra. Juliana de Paula Martins**  
Membro Titular

**Prof. Dr. Davi Fusão**  
Membro Titular

**Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares**

Responsável pelos TCC

**Prof. Dr. Marcelo Vasconcelos de  
Carvalho**

Coordenador do Curso

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

## **AGRADECIMENTOS**

Muitos foram os desafios enfrentados no percurso deste projeto, tanto vinculados à pesquisa, com relação ao atingimento dos objetivos traçados inicialmente, quanto pessoalmente, devido às barreiras que a vida nos impõe e nos forçam a redirecionar o foco temporariamente. Em meio a esta perspectiva, gostaria de agradecer a Deus, por me proporcionar saúde para buscar os meus objetivos e por colocar as pessoas certas em meu caminho.

Registro o meu agradecimento especial ao Professor Dr. Ivanir Luíz de Oliveira por todo apoio, compreensão, companheirismo e ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho e nos demais estudos sob sua orientação. Durante este período, mais do que um orientador, tive um amigo querido pelo qual possuo muito respeito e admiração.

Aproveito para agradecer a todos os docentes e comunidade, em geral, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Ponta Grossa, por todo conhecimento transmitido e solicitude durante estes anos acadêmicos e permissão para utilização de equipamentos fundamentais à pesquisa.

No âmbito das etapas experimentais, agradeço aos pesquisadores da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) pelo auxílio na obtenção dos espectros de infravermelho, e ao professor engenheiro Maurício de Castro pelo apoio na utilização e calibração dos equipamentos destinados às análises termogravimétricas.

Por último, mas principalmente importante, deixo o meu agradecimento e total dedicatória àqueles que são o meu suporte em todas as circunstâncias e o meu motivo de maior orgulho e consideração, os meus pais e a toda família Forigo, que são o meu alicerce.

## RESUMO

DE LIMA, Laís Forigo. **Análise Térmica Comparativa de Hidrocarbonetos Comerciais com Óleo Obtido da Pirólise de Polietileno para Fins Energéticos.** 2018. 75 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

O cenário atual incentiva a viabilização de alternativas energéticas aos derivados do petróleo, ao mesmo tempo que busca a sustentabilidade nos mais diversificados âmbitos. Entre os problemas ambientais, está a destinação dos compósitos poliméricos amplamente utilizados na indústria, citam-se como exemplo os materiais multicamadas. Com isso, o presente trabalho avaliou o potencial de aplicação energética do óleo gerado a partir de pirólises de polietileno com reforço em alumínio. Inicialmente, foi avaliada a composição a partir de espectros de infravermelho (FTIR) deste óleo primário em comparação a substâncias semelhantes, caracterizando-o como um hidrocarboneto do tipo alceno. Na sequência, foram realizadas análises termogravimétricas (TG), a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, avaliando o seu comportamento térmico de vaporização em comparação aos hidrocarbonetos comerciais: óleo diesel S10 e parafina, e o éster biodiesel. Fundamentado nos resultados termogravimétricos e calorimétricos, constatou-se que o óleo sob análise corresponde a um material multifásico com potencial para produção de combustíveis e parafina por destilação fracionada.

**Palavras-chave:** Hidrocarbonetos. Pirólises. Polietileno. Termogravimetria. Óleo Parafínico.

## ABSTRACT

DE LIMA, Laís Forigo. **Comparative Thermal Analysis of Comercial Hydrocarbons with Oil Obtained from Pyrolysis of Polyethylene for Energy Purposes**. 2018. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Federal University of Technology - Paraná. Ponta Grossa, 2018.

The current scenario encourages the feasibility of energy alternatives to petroleum derivatives, while seeking sustainability in the most diversified areas. Among the environmental problems, is the destination of the polymeric composites widely used in the industry, as an example, the multilayer materials. In this way, the present study evaluated the potential for energy application of the oil generated from polyethylene with reinforcement in aluminum pyrolysis. At first, it was evaluated the composition from infrared spectra (FTIR) of this primary oil in comparison to similar substances, characterizing it as a hydrocarbon of the alkanum type. Subsequently, Thermogravimetric analysis (TG) was performed at a heating rate of 10 K/min, evaluating its thermal vaporization behavior in comparison to commercial hydrocarbons: S10 diesel oil and paraffin, and the biodiesel ester. Based on the thermogravimetric and calorimetric results, it was known that the oil under analysis corresponds to a multiphasic material with potential for the production of fuels and paraffin by fractional distillation.

**Keywords:** Hydrocarbons. Pyrolysis. Polyethylene. Thermogravimetry. Paraffin Oil.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Espectro Eletromagnético .....	35
Figura 2 - Fluxograma das Metodologias Experimentais Desenvolvidas na Análise.	37
Figura 3 - Compósito de Embalagens PEBD/Al .....	38
Figura 4 - Banho de Aquecimento do Material Condensado .....	39
Figura 5 - Material Condensado Homogeneizado .....	40
Figura 6 - Infravermelho IR Prestige-21 .....	40
Figura 7 - Pastilha em Branco de KBr .....	41
Figura 8 - Pastilha Preparada de KBr e Material Condensado.....	42
Figura 9 - Equipamento LABSYS evo TG/DTA/DSC 1600.....	43
Figura 10 - Haste Composta LABSYS evo TG 1600 com Cadinhos .....	45
Figura 11 - Aquecimento do Forno Mufla EDG3P-S 3000 .....	48
Figura 12 - Combustão das Amostras para Análise do Teor de Cinzas .....	49
Figura 13 - Representação de Curva DSC.....	57
Figura 14 - Cinzas da Amostra do Material Condensado .....	61

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Curva Operacional Térmica-Temporal dos Experimentos .....	46
Gráfico 2 - Espectro Derivado do Material Condensado (Pastilha KBr) na Região do Infravermelho .....	50
Gráfico 3 – Espectros de Alcanos: (a) Decano e (b) Óleo Mineral na Região do Infravermelho .....	51
Gráfico 4 – Comportamento Termogravimétrico e Energético do Material Condensado PEBD/Al .....	52
Gráfico 5 – Comportamento Termogravimétrico e Energético do Óleo Diesel S10...	53
Gráfico 6 – Comportamento Termogravimétrico e Energético da Parafina Comercial .....	54
Gráfico 7 – Comportamento Termogravimétrico e Energético do Biodiesel .....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de Derivados do Petróleo 2017.....	16
Tabela 2 - Especificações das Propriedades Físico-Químicas dos Combustíveis ....	18
Tabela 3 - Especificações das Propriedades Físico-Químicas do Óleo Diesel .....	21
Tabela 4 - Especificações das Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel .....	23
Tabela 5 - Percentual do Teor de Biodiesel no Diesel Fóssil no Brasil .....	24
Tabela 6 - Caracterização e Parâmetros dos Processos de Pirólise.....	30
Tabela 7 - Parâmetros para Maximizar o Rendimento dos Produtos da Pirólise .....	33
Tabela 8 - Condições para Obtenção do Espectro de Infravermelho .....	42
Tabela 9 - Zonas Térmicas da Curva Operacional das Análises Térmicas .....	47
Tabela 10 - Dados do Evento Térmico das Amostras Seleccionadas.....	57
Tabela 11 - Máxima Taxa de Perda Mássica das Amostras Seleccionadas .....	58
Tabela 12 - Frações Mássicas das Amostras Seleccionadas .....	59
Tabela 13 - Frações Mássicas do Material Condensado em Relação às Amostras Seleccionadas.....	60
Tabela 14 - Teor de Cinzas das Amostras .....	61

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1 OBJETIVOS .....	14
1.1.1 Objetivo Geral .....	14
1.1.2 Objetivos Específicos .....	14
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>15</b>
2.1 DERIVADOS DO PETRÓLEO NO BRASIL .....	15
2.1.1 Caracterização de Combustíveis .....	17
2.1.1.1 Óleo diesel .....	19
2.1.1.2 Biodiesel .....	22
2.1.2 Parafina .....	24
2.1.3 Polietileno .....	25
2.2 COMPÓSITO DE POLIETILENO E ALUMÍNIO .....	26
2.2.1 Reaproveitamento do Polietileno e Alumínio .....	28
2.2.1.1 Pirólise .....	29
2.2.1.1.1 <i>Produtos da pirólise</i> .....	32
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS .....	34
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>37</b>
3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS .....	38
3.2 HOMOGENEIZAÇÃO .....	39
3.3 ANÁLISE POR INFRAVERMELHO .....	40
3.3.1 Preparação de Amostras .....	41
3.3.2 Parâmetros de Varredura .....	42
3.4 ANÁLISE TÉRMICA .....	43
3.4.1 Equipamento .....	43
3.4.2 Premissas para Realização dos Ensaios .....	44
3.4.3 Preparação das Amostras .....	44
3.4.4 Parâmetros dos Experimentos .....	46
3.5 TEOR DE CINZAS .....	47
3.5.1 Procedimentos .....	48
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>50</b>
4.1 ANÁLISE POR INFRAVERMELHO .....	50
4.2 ANÁLISE TÉRMICA .....	51
4.2.1 Material Condensado de Pirólises de PEBD/Al .....	52
4.2.2 Óleo Diesel S10 .....	53
4.2.3 Parafina Comercial .....	54
4.2.4 Biodiesel .....	55
4.2.5 Análise Térmica Geral .....	56
4.3 TEOR DE CINZAS .....	60

<b>5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXO A – CERTIFICADO DE QUALIDADE DO ÓLEO DIESEL S10.....</b>	<b>69</b>
<b>ANEXO B – CERTIFICADO DE QUALIDADE DO BIODIESEL.....</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Ao realizar abordagens a respeito do petróleo, a atenção remete-se essencialmente aos combustíveis. Além do direcionamento energético, o refino do petróleo propicia inúmeros derivados passíveis de aplicações, nos mais variados ramos industriais, entre eles estão as parafinas e os polímeros.

As matrizes poliméricas são amplamente aplicadas em compósitos, devido à necessidade em se combinar propriedades físicas e químicas de materiais distintos, agregando características relacionadas a estabilidade, resistência e atendimento a aplicações específicas. (ASTM D3878-16, 2016) Apesar de existirem inúmeros estudos para o desenvolvimento dos materiais compósitos de matriz polimérica (PCMs), poucas são as alternativas relacionadas ao reaproveitamento destes materiais amplamente utilizados e descartados atualmente, sendo a trituração seguida de reprocessamento para reutilização dos resíduos, a principal opção promovida.

Apesar desta possibilidade de direcionamento, deve-se considerar o fim da cadeia de consumo como um grande problema, pois, quando não há mais possibilidades técnicas para reinserção dos resíduos na cadeia produtiva, estes tornam-se descartes e com volumes consideráveis. A solução mais adequada para os polímeros e compósitos poderia ser a energética, com o uso de processos termoquímicos de pirólise para obtenção de orgânicos condensáveis. Considerando sua composição em hidrocarbonetos, a reciclagem terciária de materiais compostos e compósitos poderia estender o ciclo dos derivados do petróleo.

O material fóssil em questão caracteriza-se por seu poder energético, no entanto, é uma fonte mineral não renovável. Neste âmbito, em conjunto à crescente busca por alternativas renováveis, com redução nos impactos ambientais, o presente estudo analisa o subproduto condensado da pirólise de compósitos Polietileno/Alumínio.

Após tratamento por pirólise de material pós-consumo, conseguiu-se frações orgânicas e inorgânicas, sendo o óleo condensável o foco do estudo. Por possuir potencial para aplicações energéticas e geração de novos produtos, o trabalho comparou o hidrocarboneto produzido com combustíveis e parafina comercial para avaliar futuras destilações fracionadas do mesmo. As técnicas envolvidas no estudo

foram: análise térmica diferencial, termogravimetria (TG) e análises por infravermelho (FTIR).

O trabalho segue disposto em cinco seções: Fundamentação Teórica, Materiais e Métodos, Resultados e Discussões e Conclusão e Considerações Finais.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar frações condensáveis de óleo obtido da pirólise de compósito de polietileno (PE) com reforço de alumínio (Al) em relação a hidrocarbonetos comerciais.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Analisar o comportamento térmico e termogravimétrico dos óleos obtidos por pirólises de polietileno/Al.
- Avaliar a composição química de óleo pirolítico de polietileno/Al pela técnica de infravermelho FTIR.
- Determinar por termogravimetria as frações de óleos leves e parafinas contidos no óleo condensado em comparação a hidrocarbonetos comerciais.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 DERIVADOS DO PETRÓLEO NO BRASIL

Devido ao interesse em torno da extração do petróleo e seu refino, atualmente, o Brasil detém 29 bacias sedimentares para dedicação à pesquisa de hidrocarbonetos, totalizando uma área de 7,175 milhões de km<sup>2</sup>. (ANP) Tratam-se de depressões da superfície terrestre em que, como a própria denominação sugere, foram depositados sedimentos, preservando um acervo delineado do local e dos processos tectônicos da formação superficial. Caracterizam-se por serem destacáveis repositórios de recursos naturais, como água, recursos minerais e o visado petróleo. (DEBELMAS e MASCLE, 2002)

Segundo dados estatísticos disponibilizados pelo órgão federal regularizador (criado em 1997 pela lei nº 9.478) das indústrias do ramo de hidrocarbonetos, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, a produção nacional geral de petróleo aumentou de 101.436.629m<sup>3</sup>, em 2007, para 152.139.361m<sup>3</sup>, em 2017. Representando um crescimento de aproximadamente 50% em dez anos, mantendo-se nestes anos, predominantemente, crescente.

Ainda que complexo e passível de alto investimento, o refino do petróleo, conjunto de processos de tratamento desta cadeia de hidrocarbonetos, traz consigo inúmeros derivados e subprodutos amplamente utilizados nas mais diversificadas aplicações. Desde a produção de combustíveis até o fornecimento de matérias-primas para fabricação de tintas, borrachas, cosméticos, embalagens, entre outros. (ANP)

No âmbito das classificações dos derivados de petróleo, produtos oriundos da sua transformação, estes são categorizados em Energéticos e Não Energéticos. Os Derivados Energéticos são essencialmente atribuídos como combustíveis, gerando energia a partir da sua combustão, sendo eles: óleo diesel, óleo combustível, gasolina A, gasolina de aviação, querosene iluminante, QAV, GLP e coque. Já os Derivados Não Energéticos não são direcionados para atribuições energéticas, consistindo em produtos como: lubrificantes, graxas, parafinas, asfaltos, solventes, diluentes, coque, nafta, extrato aromático, gasóleo de vácuo, resíduo atmosférico (RAT), entre outros. (ANP, 2017)

Embora haja o citado aumento progressivo na produção de petróleo no Brasil nos últimos dez anos, a produção dos derivados de petróleo em refinarias vem sofrendo alterações ao longo deste período. Segundo dados estatísticos disponibilizados pela ANP, apesar de o volume total registrado no ano inicial e final do período considerado permanecerem aproximados, em 2014 houve uma produção recorde de 126.468.034m<sup>3</sup>. Desta forma, conclui-se que, tendo uma produção de 105.841.305m<sup>3</sup> em 2017, houve uma redução de aproximadamente 16% no acumulado entre os anos de 2014 e 2017.

Com relação à produção de derivados no Brasil no ano de 2017, os valores individuais para cada produto que compõem este total encontram-se dispostos na Tabela 1, com sua devida classificação.

**Tabela 1 - Produção de Derivados do Petróleo 2017**

<b>Derivados de Petróleo</b>	<b>Produção de 2017 (m<sup>3</sup>)</b>	
<b>Energéticos</b>		
Óleo Diesel	40.581.202	38,34%
Gasolina A	26.214.555	24,77%
Óleo Combustível	11.692.764	11,05%
GLP	7.419.930	7,01%
QAV	6.168.600	5,83%
Coque	4.928.529	4,66%
Outros Energéticos	62.709	0,06%
Gasolina de Aviação	59.662	0,06%
Querosene Iluminante	5.899	0,01%
	<b>97.133.850</b>	<b>91,77%</b>
<b>Não Energéticos</b>		
Nafta	3.089.527	2,92%
Outros Não Energéticos	2.623.069	2,48%
Asfalto	1.955.427	1,85%
Lubrificante	593.536	0,56%
Solvente	325.846	0,31%
Parafina	120.051	0,11%
	<b>8.707.456</b>	<b>8,23%</b>
<b>Total</b>	<b>105.841.305</b>	<b>100,00%</b>

Fonte dos Dados: Produção Nacional de Derivados de Petróleo (ANP, 2017).

Conforme os dados dispostos, os derivados energéticos de petróleo representam aproximadamente 92% da produção total do ano de 2017, com destaque para o óleo diesel.

### 2.1.1 Caracterização de Combustíveis

Os combustíveis líquidos, derivados do petróleo, do gás natural, do etanol e do diesel-biodiesel, são especificados e controlados pela ANP, que visa estabelecer características físico-químicas de cada produto. Desta forma, para a comercialização e a liberação na utilização dos derivados, estes devem estar regulares, conforme os limites pré-estabelecidos.

A respeito das famílias dos combustíveis líquidos, pode-se afirmar que apesar de serem provenientes do petróleo, integral ou parcialmente, estas se distinguem entre si e dentro do próprio grupo ao qual pertencem. Uma vez que a composição dos produtos referenciados na Tabela 1 e quaisquer outros derivados, é variável de acordo com o petróleo que os origina e ao modo com que é refinado, tendo influência em suas propriedades por cada processo. Deste modo, torna-se necessário que os valores assegurados pela instituição responsável pela regularização destes produtos, estejam em uma faixa condizente com a citada variação.

Portanto, seguem, na Tabela 2, as propriedades dos combustíveis Diesel S10, Diesel S500, Biodiesel B100, Gasolina A e Gasolina C. Verificados em Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), correspondente a cada produto, atribuídos pela Petrobrás.

Tabela 2 - Especificações das Propriedades Físico-Químicas dos Combustíveis

	<b>Diesel S10</b>	<b>Diesel S500</b>	<b>Biodiesel B100</b>	<b>Gasolina A</b>	<b>Gasolina C</b>
<b>Aspecto</b>	Líquido límpido	Líquido límpido	Líquido límpido	Líquido límpido	Líquido límpido
<b>Ponto de Fusão</b>	-40 - 6°C	-40 - 6°C	-	-	-
<b>Temperatura de Ebulição</b>	150-471°C	150-471°C	> 200°C	> 35°C	> 35°C
<b>Ponto de Fulgor</b>	< 38°C	< 38°C	< 100°C	< -43°C	< 0°C
<b>Inflamabilidade</b>	Inflamável	-	Não Inflamável	Inflamável	-
<b>Pressão de Vapor</b>	0,4 kPa (40°C)	0,4 kPa (40°C)	< 0,267 kPa	69 kPa (37,8°C)	79 kPa (37,8°C)
<b>Densidade a 20°C</b>	0,82–0,865 g/cm <sup>3</sup>	0,82–0,865 g/cm <sup>3</sup>	0,82–0,88 g/cm <sup>3</sup>	0,72–0,76 g/cm <sup>3</sup>	0,73–0,77 g/cm <sup>3</sup>
<b>Viscosidade Cinemática</b>	2,5–5,5 Cst (40°C)	2,5 – 5,5 Cst (40°C)	3 – 6 Cst	0,41 cP	-
<b>Faixa de Destilação</b>	100–400°C	100–400°C	100-400°C	27 – 220°C	27 – 220°C
<b>Temperatura de Decomposição</b>	400°C	400°C	-	-	-
<b>Temperatura de Autoignição</b>	> 225°C	≥ 225°C	-	257°C	> 250°C

Fonte: Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), da Petrobrás.

Cabe citar que os ensaios para cada propriedade físico-química da Tabela 2, seguem normativas vigentes apropriadas para a obtenção de resultados padronizados. As indicações de cada norma para os produtos selecionados encontram-se na FISPQ correspondente a cada qual, sendo que a definição dos métodos a serem seguidos são de responsabilidade da ANP, órgão controlador responsável.

Segundo a legislação, compete à ANP a implementação da política nacional visando a garantia do suprimento do petróleo e seus derivados, gás natural e seus

derivados, e de biocombustíveis. Assim como assegurar aos consumidores preço, oferta e disponibilização destes e principalmente especificação das características que garantam a qualidade dos produtos.

#### 2.1.1.1 Óleo diesel

Segundo a agência reguladora ANP, o derivado óleo diesel possui hidrocarbonetos (carbono e hidrogênio) em sua composição, com cadeias de 8 a 16 átomos de carbono, e parcelas inferiores de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Caracterizado por seu potencial energético, sendo inflamável, volátil, relativamente tóxico e com aspecto límpido e odor forte e característico.

Uma propriedade importante na composição do óleo diesel, em suas diferentes frações, refere-se ao teor de enxofre variando entre 0,1 a 0,5% de sua massa, responsável pela classificação do óleo dentro da família do diesel. Esta característica é responsável por qualificar o óleo diesel, sendo um indicador do tipo do produto e da sua qualidade. Sendo que este último aspecto é inversamente proporcional à quantidade de enxofre presente, ou seja, quanto menor o teor de enxofre, maior a qualidade do óleo diesel.

Deste modo, o enxofre pode ser considerado como um poluente na composição deste combustível. Sendo que a concentração deste propicia em emissões de material particulado e de poluentes, principalmente dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e óxido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ). Contribuindo ainda para a existência da chuva ácida, a partir da formação do ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), gerado pela reação entre o enxofre e a umidade atmosférica. (CNT, 2012) Concluindo, portanto, que além de prejudicial aos componentes dos motores durante a combustão do óleo diesel, o enxofre é prejudicial à saúde humana e à natureza.

O direcionamento do diesel é essencialmente para a geração de energia em motores de combustão interna e ignição por compressão, tanto em veículos que exigem potência elevada por sua aplicação, quanto em geradores de energia elétrica.

Em território nacional, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) determina no Art. 2º da Resolução nº 50, de 23 de dezembro de 2013, as seguintes classificações para os óleos diesel de uso rodoviário:

- I. Óleo diesel A: combustível produzido a partir do refino do petróleo em centrais autorizadas, designado a veículos com motores do ciclo rodoviário, sem adição de biodiesel;
- II. Óleo diesel B: combustível produzido a partir da adição de biodiesel no óleo diesel A, conforme o teor estabelecido em legislação.

Nesta Resolução nº 50, também ficam estabelecidas as nomenclaturas dos óleos de acordo com os teores máximos de enxofre presentes:

- I. Óleo diesel A S10 e B S10: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 10 mg/kg;
- II. Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg.

Anexo à Resolução nº 50, está o Regulamento Técnico nº 4/2013, constando demais especificações aplicáveis ao óleo diesel de uso rodoviário, sendo as destacáveis ao estudo em questão apresentadas na Tabela 3. Considera-se ainda alterações em métodos e utilização de normas técnicas nas especificações, a partir da Resolução nº 69, de 23 de dezembro de 2014.

Destaca-se ainda que os óleos diesel A S500 e B S500 devem ter corante vermelho adicionado em sua composição, enquanto que para os óleos diesel A S10 e B S10 proíbe-se a presença de quaisquer corantes.

Vale ressaltar que os óleos diesel intitulados como S50 e S1800, das classes A e B, de uso rodoviário, tiveram sua substituição integral pelos óleos diesel com baixo teor de enxofre S10 e S500, respectivamente, determinada pela ANP através da Resolução nº 65, de 9 de dezembro de 2011. Esta determinação fez-se necessária para a redução na emissão de poluentes na atmosfera, provenientes da concentração de enxofre nos óleos. Atualmente, o óleo diesel S1800 em uso direciona-se apenas para mineração a céu aberto, transporte ferroviário e geração de energia elétrica, mantendo-se excluído do direcionamento rodoviário.

Tabela 3 - Especificações das Propriedades Físico-Químicas do Óleo Diesel

	Unidade	Limite	
		Diesel S10	Diesel S500
<b>Aspecto</b>	-	Límpido e isento de impurezas	
<b>Cor</b>	-	Incolor - amarelada	Vermelho
<b>Cor ASTM, máx.</b>	-	3	
<b>Teor de biodiesel</b>	% volume	De acordo com a lei vigente $\pm$ 0,5% do volume	
<b>Enxofre total, máx.</b>	mg/kg	10	500
<b>10% vol., recuperados, mín.</b>	°C	180	-
<b>50% vol., recuperados</b>	°C	245-295	245-310
<b>85% vol., recuperados, máx.</b>	°C	-	360,0
<b>90% vol., recuperados</b>	°C	-	-
<b>95% vol., recuperados, máx.</b>	°C	370	-
<b>Massa específica (20°C)</b>	kg/m <sup>3</sup>	815-850	815-865
<b>Ponto de fulgor, mín.</b>	°C	38	
<b>Viscosidade cinemática (40°C)</b>	mm <sup>2</sup> /s	2,0-4,5	2,0-5,0
<b>Cinzas, máx.</b>	% massa	0,01 %	
<b>Teor de água, máx.</b>	mg/kg	200	500
<b>Contaminação total</b>	mg/kg	24	-
<b>Água e sedimentos, máx.</b>	% volume	-	0,05

Fonte dos Dados: Regulamento Técnico nº 4 (ANP, 2013).

Além dos citados tipos de óleos diesel, a ANP estabelece e controla as especificações e demais atribuições dos combustíveis destinados às embarcações, óleo diesel marítimo. Definidos para uso aquaviário, a partir da Resolução nº 52, de 29 de dezembro de 2010, como:

- I. Óleo diesel marítimo A ou DMA: combustível destilado médio;
- II. Óleo diesel marítimo B ou DMB: combustível com predominância de destilados médios, podendo possuir baixos percentuais de óleos de processo do refino.

De modo mais resumido, estes óleos são destinados aos motores principais de combustão interna nos sistemas de propulsão de navios e embarcações de diferentes portes. Sendo utilizados sobretudo nos sistemas secundários de geração energética e de emergência destas. (PETROBRÁS, 2013)

#### 2.1.1.2 Biodiesel

Atualmente existe uma constante busca das nações por alternativas de fontes renováveis de energia, em função da visada sustentabilidade e futura escassez do petróleo. Neste ponto, segundo a ANP, responsável pela regularização e especificação dos biocombustíveis, o Brasil destaca-se como o pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, apresentando uma utilização de cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis como renováveis. Sendo destacáveis como os principais biocombustíveis líquidos da matriz energética brasileira, o etanol e o biodiesel. A partir da origem renovável, a utilização dos biocombustíveis evita o aumento da emissão de gases poluentes na atmosfera, justificando o almejo dos países em introduzir novas alternativas em suas cadeias energéticas.

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é derivado de biomassa renovável utilizado como combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, capaz de substituir parcial ou totalmente o óleo diesel originado do petróleo. Sendo definido pela ANP, através da Resolução nº 45, de 26 de agosto de 2014, como um composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, obtido a partir de processos de transesterificação e/ou esterificação de gorduras de origem vegetal ou animal. A partir deste processo químico, os triglicerídeos das gorduras reagem com um álcool primário, originando a glicerina e o éster, sendo este purificado e adequado como o dito biodiesel.

Além de todas as regulamentações exigidas para comercialização e certificação do biodiesel, existentes na citada Resolução nº 45, são apresentados os

limites das especificações físico-químicas do produto do Regulamento Técnico nº 3/2014, dispostos na Tabela 4.

**Tabela 4 - Especificações das Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel**

	<b>Unidade</b>	<b>Limite</b>
<b>Biodiesel</b>		
<b>Aspecto</b>	-	LII
<b>Massa específica (20°C)</b>	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900
<b>Viscosidade cinemática (40°C)</b>	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0
<b>Teor de água, máx.</b>	mg/kg	200
<b>Contaminação total, máx.</b>	mg/kg	24
<b>Ponto de fulgor, mín.</b>	°C	100
<b>Teor de éster, mín.</b>	% massa	96,5
<b>Cinzas sulfatas, máx.</b>	% massa	0,02
<b>Sódio + Potássio, máx.</b>	mg/kg	5
<b>Cálcio + Magnésio, máx.</b>	mg/kg	5
<b>Fósforo, máx.</b>	mg/kg	10
<b>Metanol e/ou Etanol</b>	% massa	0,2

Fonte dos Dados: Regulamento Técnico nº 3 (ANP, 2014).

Além da sua comercialização como biocombustível, o biodiesel deve ser obrigatoriamente adicionado ao óleo diesel fóssil, conforme as normas vigentes. Esta exigência teve início a partir da Lei nº 11.097/2005 e entrou em vigor em janeiro de 2008, com o percentual obrigatório nacional de mistura de 2%, denominando o biodiesel como B2. Tendo sido este percentual incrementado com o passar dos anos, conforme apresentado na Tabela 5.

**Tabela 5 - Percentual do Teor de Biodiesel no Diesel Fóssil no Brasil**

<b>Data da Exigência</b>	<b>Teor de Mistura</b>	<b>Nomenclatura Biodiesel</b>
Janeiro de 2008	2%	B2
Julho de 2008	3%	B3
Julho de 2009	4%	B4
Janeiro de 2010	5%	B5
Agosto de 2014	6%	B6
Novembro de 2014	7%	B7
Março de 2017	8%	B8
Março de 2018	9%	B9
Até Março de 2019	10%	B10

Fonte dos Dados: Lei nº 11.097/20015, ANP.

Todas as alterações de percentuais dos teores de biodiesel presentes no óleo diesel foram determinadas a partir de modificações nas últimas leis vigentes, sendo a mais recente delas a Lei nº 13.263/2016, que determinou o cronograma de aumento deste teor a partir de 2017.

Seguindo a nomenclatura apresentada na Tabela 5, cabe ressaltar que o biodiesel comercializado em sua forma pura é denominado como B100. Assim como indica quaisquer outros percentuais de misturas do biodiesel, de acordo com a aplicação e regularização autorizada.

### 2.1.2 Parafina

Segundo a Petrobrás, a parafina é obtida a partir do refino dos óleos lubrificantes, sendo um coproduto derivado do petróleo. Composta por hidrocarbonetos saturados de alto peso molecular, com átomos de carbono arranjados em cadeias abertas de ligações simples. Para adquirir as propriedades características da parafina, a sua matéria prima é submetida a um alto grau de refino, fator que a atribui excelente estabilidade química e coloração branca. (PETROBRÁS)

A partir dos processos de refino da parafina, os seus componentes tendem a cristalizar como placas ou nódulos, tendo propriedades termoplásticas e solubilidade em éter e benzeno. O seu ponto de fusão encontra-se na faixa de 58°C a 62°C, é altamente inflamável e possui como característica: tornar-se frágil sob baixas temperaturas e, em contrapartida, fluido plástico sob aquecimento. (REED, 1995)

Possui uma gama de aplicação considerável, de acordo com as suas propriedades, utilizada desde a fabricação de velas, produtos farmacêuticos e produtos de limpeza, até em cosméticos e protetores de frutas e sementes.

Além das citadas aplicações comumente conhecidas, em 1997 iniciou-se um estudo em que era proposta a geração de combustíveis à base de parafina, pela Universidade de Stanford, nos Estados Unidos da América (EUA). A partir deste, em 2001, foi publicada uma pesquisa de desenvolvimento deste combustível como propelente em sistemas de propulsão híbrida, por Arif Karabeyoglu, de Stanford, em parceria com a NASA Ames Research Center (centro de pesquisas da norte-americana National Aeronautics and Space Administration – Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço). (GOUVÊA, 2017) Deste modo, observa-se o potencial energético da parafina, levando-a a qualificações diferenciadas quanto a aplicação e desempenho.

### 2.1.3 Polietileno

No grupo das poliolefinas estão os polímeros mais importantes no que se diz respeito a produção mundial, uma vez que representam aproximadamente 60% da demanda de termoplásticos. Cada componente individual do grupo das poliolefinas gera uma considerável quantidade de polímeros, tendo destaque os polietilenos (PE), correspondendo a cerca de 40% (RETO, 2000), sendo o material sintético mais produzido na indústria. Devido às suas características em função de sua densidade, inversamente proporcional à sua resistência ao impacto e diretamente proporcional à sua resistência mecânica, temperatura e barreira. (CABRAL, 1984)

O polietileno é parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (DOAK, 1986). Possui, ainda, resistência elevada a impacto, alta resistência a umidade, estabilidade térmica (até  $\approx 100^\circ\text{C}$ ) e fácil processamento. Além de não ser tóxico em condições

normais. Vale ressaltar ainda que, por ser um termoplástico, o polietileno pode ser reprocessado por uma quantidade considerável de vezes sem perder suas propriedades, viabilizando sua reciclagem.

Outra característica deste polímero é ser inerte aos produtos químicos comuns, por possuir natureza parafínica, alto peso molecular, assim como por sua estrutura cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C, são parcialmente solúveis em todos os solventes. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados:

- Interação com solventes, sofrendo inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou, com o tempo, completa degradação do material.
- Interação com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial. (NEVES, 1999)

Os PE's são obtidos a partir de diferentes condições reacionais e do sistema catalítico empregado. Cada qual apresenta características específicas como morfologia, flexibilidade, transparência e resistência ao impacto. (RUBIN, 1990)

## 2.2 COMPÓSITO DE POLIETILENO E ALUMÍNIO

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a embalagem para alimento é uma forma de acondicionamento destinada, em geral, a proteger ou conservar matérias-primas e produtos. Podendo ser qualificadas em embalagens primárias, secundárias e terciárias. (SILVA, 1999)

As primárias basicamente conservam e contêm o produto ao estar em contato o mesmo. (RIBEIRO, FUJI, *et al.*, 2008) Desta forma, a variedade existente quanto aos materiais que as compõem é dada pela consideração de fatores tanto em função do alimento quanto à sua distribuição, podendo ser de vidro, metais, plásticos, celulósicos e materiais compostos. (CABRAL, 1984)

Inúmeros são os envoltórios disponibilizados para alimentos, cada qual adaptado basicamente à necessidade específica de conservação do mesmo. As embalagens plásticas flexíveis podem ser consideradas compostas por sua estrutura poder incluir outros materiais, apesar de seu percentual estrutural ser

consideravelmente um termoplástico. (RIBEIRO, FUJI, *et al.*, 2008) Segundo (ROSSIGNOLI, 1983), filmes de polietileno são capazes de gerar uma atmosfera modificada aos alimentos e produtos que armazena.

Conforme relatado por (PENTEADO, 1998), os poliolefínicos, como o polietileno, o polipropileno e o polibutileno, assim como seus copolímeros apresentam, em geral, boa barreira ao vapor d'água, alta permeabilidade aos gases e favorável resposta à selagem a quente.

No caso de embalagens para café, por sua sensibilidade ao oxigênio, luz e umidade, o envase dá-se na presença de alumínio (Al) em folhas ou laminado, metalizado em filme plástico de polietileno de baixa densidade (PEBD). (EMBALAGEM IDEAL) O alumínio é visado para compor embalagens alimentícias por suas características físico-químicas, como: resistência à oxidação e à sulfuração, alta condutividade térmica, flexibilidade, leveza, viabilidade em reutilização e especialmente por ser um material inerte. Entretanto, apesar de possuir eficiente atribuição de barreira à luz e ao oxigênio, o alumínio possui menor resistência mecânica e barreira a alimentos ácidos. (RIBEIRO, FUJI, *et al.*, 2008)

Outro componente desta variedade, popularmente conhecida como “longa vida”, é a embalagem Tetra Brik Aseptic, voltada à maior preservação dos alimentos que armazena. Compostas por aproximadamente 75% de papel cartão, 20% de filmes de polietileno de baixa densidade e 5% de alumínio. Estas vêm fazendo do seu setor de origem, um dos grandes responsáveis pela preservação ambiental, em função da sua possibilidade de reciclagem integral e a crescente industrialização dos produtos. (SANTOS, 1999) Este fator é devido à constante cautela da sociedade em relação aos reflexos dos alimentos e suas embalagens com a saúde e o meio ambiente, dando, portanto, destaque a produtos que busquem atender estes fatores. (GONÇALVES, PASSOS e BIEDRZYCKI, 2008)

Entretanto, poucas são as alternativas focadas no reaproveitamento destes e, ainda menores, os estudos para aplicação dos subprodutos gerados nos processos de reuso. Estes fatores dão-se pelo baixo incentivo no desenvolvimento de técnicas com este foco.

Porém, em vista da deterioração dos bens naturais e consequentes impactos ambientais, nota-se a intensificação na conscientização sustentável dos desenvolvedores de embalagens e usuários. Segundo o Compromisso Empresarial para Reciclagem (Cempre), associação que promove a reciclagem quanto ao

gerenciamento integrado do lixo, entre os anos de 2010 e 2014, a quantidade de municípios brasileiros que realizam coleta seletiva de materiais para reciclagem aumentou em aproximadamente 109%, ou seja, mais do que dobrou neste período.

A importância da utilização das alternativas de reaproveitamento de materiais e o estudo deste impacto, ultrapassa os limites de um território, uma vez que trata-se de um foco mundial. Em Portugal, a Associação dos Fabricantes de Embalagens de Cartão para Alimentos Líquidos (AFCAL), destaca a redução de cerca de 3 m<sup>3</sup> de ocupação em aterro sanitário através da destinação de embalagens multicamadas a partir de processos de geração de energia. Ressaltando que cada tonelada destas evita a emissão de aproximadamente 900 kg de gases com efeito estufa. (MARTINS, 2013)

### 2.2.1 Reaproveitamento do Polietileno e Alumínio

Os processos desenvolvidos para reutilizar materiais podem ser categorizados conforme a disposição a seguir, de acordo com o produto a ser gerado:

1. Primário: obtenção de produto igual ou similar ao reprocessado;
2. Secundário: obtenção de produto com propriedades distintas do original;
3. Terciário: separação dos polímeros utilizados nos compósitos em seus componentes químicos, permitindo a reutilização dos hidrocarbonetos relacionados e das fibras e cargas obtidas;
4. Quaternária: utilização da energia dos gases da queima dos resíduos, para outras aplicações. (MOURA, MORAIS e MAGALHÃES, 2010)

Apesar da limitada quantidade de métodos de reaproveitamento do composto de polietileno e alumínio, os habituais e viavelmente conhecidos se resumem a: recuperação da energia dos componentes, por meio da incineração em caldeiras de biomassa; recuperação do alumínio em fornos de pirólise ou plasma; e fabricação de peças por processos de extrusão ou termo injeção. (NEVES, 1999)

O primeiro, trata-se da geração de vapor e energia pela utilização deste composto como combustível, através da incineração em caldeira que retenha os

particulados de alumínio no processo. Neste processo é gerado o trióxido de alumínio, podendo ser direcionado ao tratamento de água ou a indústrias de refratários. (NEVES, 1999)

O segundo, se diz respeito à recuperação do alumínio por meio de forno de pirólise, processo terciário, em que o polietileno tem por função liberar energia através de sua reação com o baixo teor de oxigênio mantido na atmosfera do procedimento (MOURA, MORAIS e MAGALHÃES, 2010), gerando gases do próprio processo reativo e óleos com alto peso molecular, que condensam ao serem resfriados, adquirindo aspecto de pastoso. Podendo o alumínio puro, então, ser reutilizado para novos fins.

Por fim, no terceiro procedimento, o composto é capaz de ser submetido a injeção ou extrusão, processos de moldagem de polímeros, sem que haja interferência do alumínio na qualidade do produto final ao estar incorporado a este. Sendo que para que o compósito termoplástico seja utilizado nesta técnica, deve ter sido submetido à trituração. Neste pré-processo, classificado como secundário, em que os resíduos são, como subentende-se por sua denominação, cortados no tamanho próprio para a aplicação destinada. (MOURA, MORAIS e MAGALHÃES, 2010)

Vale ressaltar ainda que existe o processo de dissolução por ácidos, inadequado ambientalmente, em que é realizada a utilização de produtos químicos para dissolver o polímero, gerando uma mistura de hidrocarbonetos e ácido que necessita de posteriores processamentos. (MOURA, MORAIS e MAGALHÃES, 2010)

#### 2.2.1.1 Pirólise

Dentre as técnicas apresentadas, a mais viável do ponto de vista de geração de produtos reutilizáveis é a pirólise.

O termo pirólise pode ser utilizado para definir a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, inibindo a ocorrência de combustão. De forma que, o ambiente em que se dará a reação, tenha uma concentração de oxigênio capaz de evitar a gaseificação intensiva do mesmo. (PEDROZA, 2011) Desta forma, conforme definido por estudiosos, deve-se utilizar uma corrente contínua de um gás inerte com temperatura situada na faixa

adequada aos materiais a serem pirolizados, de modo a evitar interferências não desejadas nas reações do processo. (SANTOS, 2013)

Existem variantes deste processo, em que pode ser classificado em função dos parâmetros aplicados a ele, conforme descrito na Tabela 6, categorizando-o como pirólise lenta, pirólise rápida e pirólise ultrarrápida.

**Tabela 6 - Caracterização e Parâmetros dos Processos de Pirólise**

Pirólise	Tempo de Residência (s)	Taxa de Aquecimento (K/s)	Temperatura (°C)	Frações Produtos (%)		
				Líquido	Sólido	Gasoso
<b>Lenta</b>	450-550	0,1-1	550-950	30	35	35
<b>Rápida</b>	0,5-10	10-200	850-1250	50	20	30
<b>Ultrarrápida</b>	< 0,5	>1000	1050-1300	75	12	13

Fonte dos Dados: (JAHIRUL, RASUL, *et al.*, 2012).

A pirólise lenta, ou convencional, ocorre com o sistema submetido a temperaturas mais baixas, assim como a taxa de aquecimento, e, em contrapartida, tempos de reação mais longos. (GUEDES, LUNA e TORRES, 2018) A partir desta configuração dos parâmetros em comparação com as demais, conforme verificável nas frações apresentadas na tabela acima, obtém-se um percentual significativo de produtos sólidos, sendo estes, em geral, carvão. Trata-se de um processo economicamente rentável, no entanto, a pirólise lenta possui limitação para a produção do bio-óleo de qualidade, devido ao alto tempo de residência em que o processo ocorre, impactando no rendimento das frações líquidas. (JAHIRUL, RASUL, *et al.*, 2012) Entretanto, no âmbito sustentável, esta tecnologia é caracterizada como a mais viável com relação ao tratamento de resíduos. (FONTES, 2011)

Em contrapartida, a pirólise ultrarrápida ou instantânea, caracteriza-se por ocorrer sob temperaturas consideravelmente elevadas, da mesma forma que a taxa de aquecimento do sistema, porém, com tempos de residência inferiores a meio segundo. (GUEDES, LUNA e TORRES, 2018) Esta configuração promove essencialmente a obtenção de subprodutos líquidos, podendo atingir

aproximadamente 75% de sua produção. Sendo que, apesar da pirólise ultrarrápida apresentar os maiores percentuais de geração do bio-óleo, os parâmetros específicos deste processo acabam não o caracterizando como o mais viável, devido ao custo elevado para realização dos procedimentos, baixa estabilidade térmica e qualidade do bio-óleo, aumento da viscosidade e produção de água de pirólise. (JAHIRUL, RASUL, *et al.*, 2012)

Desta forma, em processos nos quais o objetivo no direcionamento dos materiais é a obtenção do bio-óleo, aliado a uma relação de custo-benefício satisfatória, a categorizada como rápida torna-se a pirólise mais adequada para este fim. Processo avançado que permite altos valores de eficiência energética a partir de investimentos relativamente baixos. Tendo em vista que a formação de uma quantidade significativa de fração líquida se dá, neste tipo de pirólise, em temperaturas moderadas e menores tempos de residência, com alta taxa de transferência de calor e aquecimento, porém, inferior à da pirólise ultrarrápida. (SANTOS, 2013) (GUEDES, LUNA e TORRES, 2018) Ressalta-se ainda como característica básica da pirólise rápida, tempo de residência de vapor consideravelmente curto e resfriamento rápido dos vapores, para proporcionar alto rendimento de bio-óleo e precisão no controle da temperatura de reação. (JAHIRUL, RASUL, *et al.*, 2012)

Em justificativa ao crescente interesse na técnica da pirólise para redirecionamento do produto bio-óleo, estão os pontuais fatos de ser aplicável como combustível renovável, possuir baixo custo, neutralidade quanto à emissão de gás carbônico (CO<sub>2</sub>), alta densidade energética, conversão secundária, entre outros. (JAHIRUL, RASUL, *et al.*, 2012)

Conforme observável, do processo da pirólise são obtidas frações variadas de produtos combustíveis líquidos, sólidos e gasosos, com distintas aplicações. (MARTINS, 2013) Através deste, são produzidos monómeros, *fuel* e produtos químicos, classificados como hidrocarbonetos reutilizáveis que permitem a manutenção dos recursos petrolíferos. (MOURA, MORAIS e MAGALHÃES, 2010) Entretanto, os produtos resultantes possuem dependência direta com a composição do material que os originou ao ser submetido à pirólise, assim como, as condições do sistema e o modo de pirólise implementado. Porém, segundo (BARROS, 2012), considerando os subprodutos gerados, a pirólise permite um balanço energético sempre positivo a partir da recuperação da energia da matéria.

Incontáveis são os estudos que confirmam a viabilidade deste método, essencialmente no que se diz respeito à contribuição sustentável na gestão ambiental por meio do direcionamento das matérias obtidas da pirólise de resíduos. Dentre estes, um recente projeto colombiano de inovação tecnológica apontou a recuperação de 82% dos metais e obtenção de combustíveis sintéticos com poder calorífico inferior (PCI) situado entre 20.650 e 36.900 kJ/kg, por meio do desenvolvimento de uma planta piloto de pirólise de resíduos provenientes de uma siderúrgica. Este projeto relatou ainda a capacidade de se obter a partir das toneladas de compostos orgânicos, os combustíveis na proporção de 30% de óleo, 60% de carvão e 10% de gás, direcionáveis a aplicações secundárias. O óleo combustível, em especial, foi integrado ao combustível dos fornos de produção de lingotes de aço da siderúrgica em estudo. (CALLEGARI, HLAVINEK e CAPODAGLIO, 2018) A viabilidade da aplicação do óleo condensado proveniente da pirólise em questão é consideravelmente justificada ao analisar seu poder calorífico, uma vez que encontra-se situado em uma faixa compatível a combustíveis utilizados no mercado, como o álcool hidratado e o diesel, com PCI de aproximadamente 27.824 kJ/kg e 44.983 kJ/kg, respectivamente.

No caso de embalagens compostas por polietileno de baixa densidade (PEBD) na presença de alumínio (Al), são gerados resíduos carbonosos e bio-óleos de alto poder combustível, gás de síntese com poder calorífico e alumínio de elevada pureza, possibilitando destinação. (MARTINS, 2013) Como o compósito possui uma concentração de PEBD significativamente maior do que de Al e os pontos de degradação térmica destes materiais encontram-se em faixas distintas, estando a do polímero consideravelmente abaixo da do metal e devido à obtenção de alumínio puro a partir da pirólise, pode-se concluir que o PEBD possui influência direta nos demais produtos gerados no processo.

#### *2.2.1.1.1 Produtos da pirólise*

A obtenção de frações diferenciadas de produtos da pirólise de acordo com os parâmetros assumidos no processo, está relacionada ao fato de reações variadas ocorrerem em diferentes temperaturas. Especialmente com relação à produção da parcela líquida dos produtos da pirólise, segundo estudos, esta se dá entre as temperaturas aproximadas de 350 e 500 °C. (JAHIRUL, RASUL, *et al.*, 2012)

De modo geral, através da análise das parcelas de produtos obtidas em dependência ao tipo de pirólise aplicada, pode-se adotar determinados procedimentos para maximizar o rendimento de produtos específicos, dispostos na Tabela 7.

**Tabela 7 - Parâmetros para Maximizar o Rendimento dos Produtos da Pirólise**

<b>Produto</b>	<b>Parâmetros</b>
<b>Carvão</b>	Baixa temperatura
	Baixa taxa de aquecimento
<b>Bio-óleo</b>	Baixa temperatura
	Alta taxa de aquecimento
	Curto tempo de residência
<b>Gás Combustível</b>	Alta temperatura
	Baixa taxa de aquecimento
	Longo tempo de residência

Fonte dos Dados: (JAHIRUL, RASUL, *et al.*, 2012).

Apesar de explanado a respeito dos três principais produtos gerados a partir do processo da pirólise, torna-se importante destacar que estes são o carvão, os gases não condensáveis do processo pirolítico e os vapores das reações, que condensam ao serem submetidos a temperatura ambiente, adquirindo um aspecto de líquido viscoso marrom-escuro. (JAHIRUL, RASUL, *et al.*, 2012)

A fração sólida dos produtos, também conhecida como bio-carvão, possui potencial energético semelhante aos demais tipos de carvão utilizados para geração energética. Entretanto, suas características comportamentais permitem que este seja considerado em aplicações variadas como incremento das propriedades dos solos e purificação de água. (CALLEGARI, HLAVINEK e CAPODAGLIO, 2018)

Estudos apontam a viabilidade na utilização do bio-óleo para geração de calor e energia, apesar da necessidade de aprimoramento na qualidade deste com relação às suas propriedades, de modo a ser aplicável em sistemas que atualmente utilizam combustíveis fósseis. Entretanto, até o momento, esta alternativa combustível vem sendo implementada unicamente como geradora energética em caldeiras e fornos, devido a premissas reduzidas nestas aplicações em comparação a motores em geral.

Dentre as aplicações em que os gases produzidos no processo da pirólise podem ser submetidos, estão as de geração de energia através do seu potencial combustível. Porém, a recuperação, a armazenagem e o transporte dificultam o processo, elevando o balanço financeiro geral. Entretanto, de modo extremamente viável, está a utilização do bio-gás em um sistema de cogeração da reação, em que este produto é reutilizado no processo para realizar a secagem do material introduzido no reator. (BARRAGÁN-GUTIÉRREZ, LÓPEZ-DÍAZ e KRUMM, 2017) Portanto, o gás gerado no processo da pirólise tem a possibilidade de secar os produtos semelhantes aos que o originaram, formando uma espécie de ciclo ideal de reaproveitamento.

### 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

Existem diversas técnicas para caracterizar os polímeros, entre elas: infravermelho (FTIR), termogravimetria (TG), difração de raios (DRX), ressonância magnética nuclear (RMN), entre outros.

Uma das técnicas convencionais para identificação de polímeros é a de infravermelho (FTIR).

A descoberta inicial da radiação infravermelho foi dada em 1800, por meio de uma experimentação realizada por William Herschel. A utilização da espectroscopia de infravermelho para análise molecular é datada desde meados de 1940, em que químicos faziam uso da tecnologia de espectros Raman para este fim. (SALA, 2008) Entretanto, por sua limitação quanto às substâncias, foram realizados aprimoramentos nesta técnica e desenvolvidas novas metodologias.

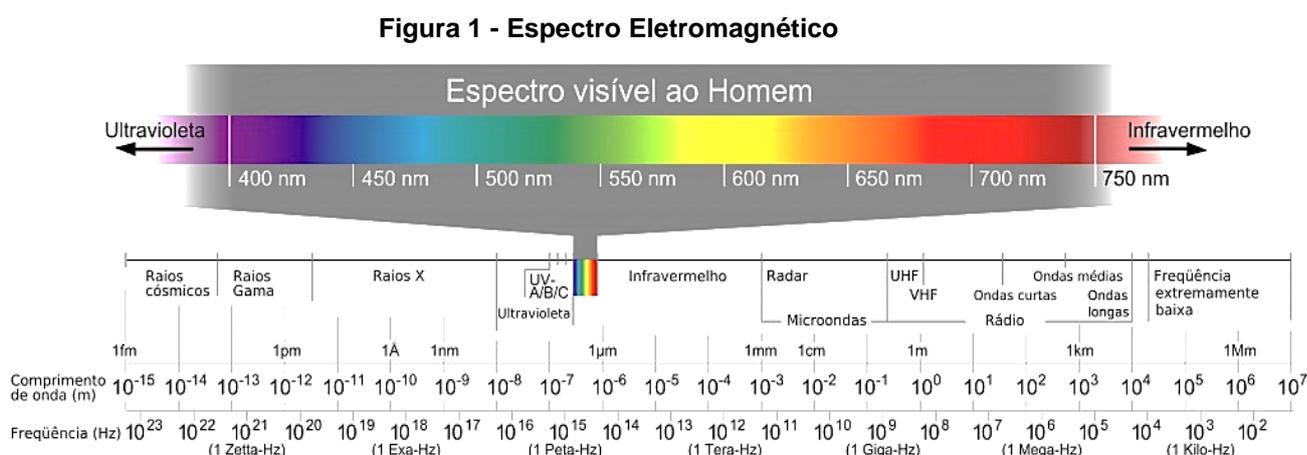
Em 1960, houve um considerável incremento quanto à espectroscopia no infravermelho, em que foram desenvolvidos espectrômetros interferométricos, através da teoria das transformadas de Fourier (SALA, 2008), incrementados em

sensibilidade. Proporcionando, em relação às espectroscopias anteriores, maior potência de radiação direcionada ao detector, significativo refinamento na qualidade dos espectros, redução no tempo de varredura e na quantidade de amostra necessária, e eficácia ao caracterizar estruturas complexas. (LOPES e FASCIO, 2004)

Considerada como um dos principais métodos de obtenção de detalhamentos a respeito das estruturas moleculares, níveis de energia e ligações químicas, a espectroscopia na região do infravermelho explora a interação da radiação eletromagnética com a matéria. (SALA, 2008) Podendo a amostra, apresentar uma gama variada de estado físico, havendo apenas adequação quanto à preparação desta.

Além desta análise ser um procedimento de relevância para a identificação estrutural de substâncias, possui importante papel na quantificação e na determinação da pureza das mesmas. Outra possibilidade proporcionada pelas informações obtidas por este experimento é o acompanhamento das reações e separação dos elementos. (LOPES e FASCIO, 2004)

A região de radiação do infravermelho encontra-se entre as micro-ondas e o visível do espectro eletromagnético, conforme representado na Figura 1. Sendo que a faixa de relação entre as absorções de estiramento e deformação com maior utilidade para análises corresponde aos números de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , identificado como infravermelho médio. (HAACK, 2010)



Fonte: SBFísica.

O espectro obtido deste procedimento, apresenta as diferenças de energia ou frequência entre os níveis energéticos, ou seja, as transições que determinam os

posicionamentos relativos nestes níveis. (SALA, 2008) Sendo usualmente adquirido através da incidência da radiação infravermelha em uma amostra e a especificação da fração da radiação incidente incorporada em cada frequência ou comprimento de onda. (PAVIA, LAMPMAN e KRIZ, 2001)

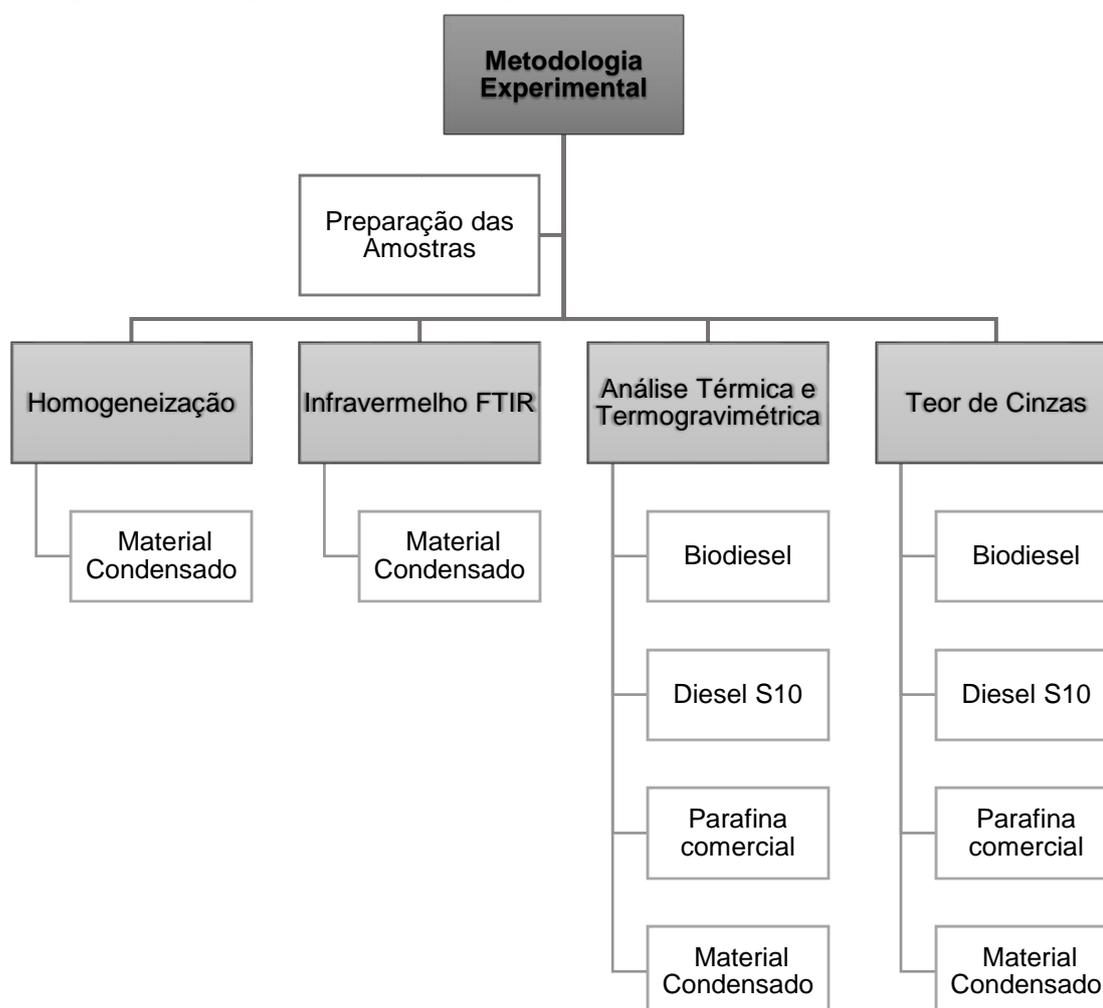
Vale ressaltar que aliado ao desenvolvimento desta técnica, está a modernização da Tecnologia da Informação (TI), atribuída aos instrumentos e ao tratamento e refino dos dados das análises, viabilizando a verificação de substâncias inaplicáveis anteriormente.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa se caracteriza como aplicada e quantitativa. Quanto à abordagem dos seus objetivos tem caráter exploratório. Os experimentos foram realizados no Centro de Termotransformação de Materiais – CETEM/UTFPR-Ponta Grossa, no Laboratório de Química Orgânica-DAENQ/UTFPR-Ponta Grossa e no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Um breve resumo dos procedimentos encontra-se no fluxograma da Figura 2.

**Figura 2 - Fluxograma das Metodologias Experimentais Desenvolvidas na Análise**



Fonte: Autoria própria.

Os métodos foram selecionados de acordo com as informações necessárias a cada substância sob análise.

### 3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

No trabalho foram utilizadas quatro amostras no total, o material da pesquisa e três amostras de hidrocarbonetos comerciais, usadas como referência. Os materiais de referência foram: biodiesel, óleo diesel S10 e parafina comercial. A amostra foco do estudo foi o material condensado obtido da pirólise de embalagens pós-consumo do tipo compósitos poliméricos/alumínio, neste caso, embalagens multicamadas de polietileno de baixa densidade (PEBD) com alumínio (Al), destinadas à armazenagem de café.

O óleo diesel S10 foi fornecido por empresa do ramo de armazenagem e logística de grânéis líquidos, cuja ficha técnica encontra-se no Anexo A, mantendo sob sigilo a identificação da empresa e do laboratório de inspeção. O biodiesel foi doado pelo Laboratório de Química Analítica da UTFPR/PG, cujas propriedades encontram-se no Anexo B e a parafina tipo plus comercial, foi adquirida sob a forma de grânulos para a fabricação de velas.

A amostra de material condensável, objeto de estudo, foi obtida da pirólise em um reator tubular contínuo sob atmosfera redutora, existente no Centro de Termotransformação de Materiais (CETEM) da UTFPR.

O material multicamadas, apenas com PEBD/Alumínio e sem resíduo de fibras, foi selecionado, cortado em formas retangulares com comprimento entre 80 e 100 milímetros (mm), limpo e triturado, conforme apresentado na Figura 3. A partir da secagem completa, foi separada uma amostra de aproximadamente dois quilogramas (kg) e inserida no sistema pirolítico por meio de configuração com parafuso de extrusão. A temperatura de operação foi aproximadamente de 650°C. Considerada limite para preservar o alumínio presente.

**Figura 3 - Compósito de Embalagens PEBD/Al**



Fonte: Autoria própria.

Os gases condensáveis foram recolhidos sob a forma de uma pasta, denominada no estudo como material condensado, em um condensador imerso em tanque d'água; e os gases não condensáveis foram armazenadas em um gasômetro.

Os demais produtos do reator representaram uma fração sólida inerte compreendendo folhas de alumínio metálico e negro de fumo. Estes permaneceram na câmara logo na saída do forno.

### 3.2 HOMOGENEIZAÇÃO

Finalizadas as pirólises no reator, foi reservada uma certa quantidade do material condensado em um Becker de 600 mL para homogeneização, em função do seu estado físico tender a se assemelhar ao aspecto pastoso, em temperatura ambiente. Além deste fator, com a realização deste procedimento, torna-se possível observar previamente o ponto no qual a amostra inicia a sua fusão, permitindo tal verificação com dados dos demais experimentos térmicos. O equipamento de Banho de Aquecimento foi o modelo 550 da marca Fisatom, conforme demonstrado na Figura 4.

**Figura 4 - Banho de Aquecimento do Material Condensado**



Fonte: Autoria própria.

A água foi aquecida gradativamente e mantida entre 50 e 60 °C. Durante o processo, verificou-se que a fusão teve início próximo dos 45 °C e se homogeneizou aos 55 °C, Figura 5. Estando em estado líquido, foi retirada uma amostra de 5 mL para

prosseguimento com as análises e experimentos de análises de infravermelho e térmica.

**Figura 5 - Material Condensado Homogeneizado**

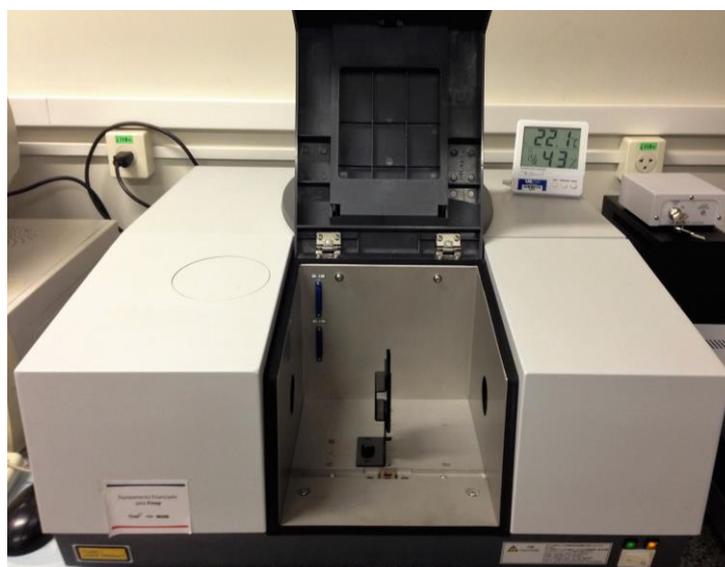


Fonte: Autoria própria.

### 3.3 ANÁLISE POR INFRAVERMELHO

Para análise da composição da substância proveniente da pirólise, foi utilizado o equipamento espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), modelo IR Prestige-21 da marca Shimadzu, representado na Figura 6. Realizado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

**Figura 6 - Infravermelho IR Prestige-21**



Fonte: Autoria própria.

O equipamento IR Prestige-21 possui, segundo o manual técnico, um sistema de alinhamento dinâmico e compartimento selado e dessecado com sistema automático controlado por “Peltier”. Tendo, especialmente, um sistema óptico interferômetro tipo Michelson com ângulo de incidência de 30°.

Com relação ao processo experimental, foi realizado em condições atmosféricas de 22°C.

### 3.3.1 Preparação de Amostras

No processo de pesagem utilizou-se uma balança científica Shimadzu do modelo AY220, com resolução de quatro casas decimais, com três medições para cada massa a ser analisada, obtendo o valor médio das mesmas.

Inicialmente, pastilhas de sal brometo de potássio (KBr) foram pesadas em balança científica, com uma média mássica de 0,1005g. O KBr foi utilizado tanto como branco, quanto como suporte da amostra do condensado. Realizou-se a preparação do KBr em acessórios higienizados com acetona e, a seguir, prensado. Após as leituras do KBr como referência, utilizando-se a mesma pastilha, foi adicionado o material condensado para análise. Isto inibiu interferências externas devido à preparação das amostras. Na análise, a pastilha foi posicionada no compartimento do Infravermelho, conforme ilustra a Figura 7, para então ser realizada a varredura.

**Figura 7 - Pastilha em Branco de KBr**



Fonte: Autoria própria.

Na execução do ensaio, após a análise do branco de KBr, foi preparada a pastilha com a amostra do material condensado. Utilizou-se de proporção padronizada entre este sal e a substância a ser analisada, de 1% de massa da amostra do condensado para 99% de sal. Isto é, considerando a massa de 0,1005g de KBr, a

massa do material condensado foi inferior a 1mg. No mais, foram seguidos os mesmos procedimentos de maceração e prensagem da pastilha do KBr puro para preparo da pastilha da amostra em estudo, vista na Figura 8.

**Figura 8 - Pastilha Preparada de KBr e Material Condensado**



Fonte: Autoria própria.

Estando a pastilha, devidamente fixada no suporte para fixação na placa do equipamento, foi dado seguimento ao experimento para obtenção dos espectros na região de infravermelho.

### 3.3.2 Parâmetros de Varredura

Na espectroscopia FTIR, a varredura, ou scan, está relacionada à movimentação e distanciamento do espelho móvel com relação a determinado ponto. Sendo que, a quantidade mínima de varreduras recomendada para experimentações é de 32 varreduras, segundo as normas da ASTM. Os parâmetros adotados encontram-se dispostos na Tabela 8.

**Tabela 8 - Condições para Obtenção do Espectro de Infravermelho**

<b>Número de Varreduras</b>	<b>Resolução</b>	<b>Faixa do Espectro</b>
<b>64 scans</b>	<b>4 cm<sup>-1</sup></b>	<b>4000 a 400 cm<sup>-1</sup></b>

Fonte: Autoria própria.

### 3.4 ANÁLISE TÉRMICA

As análises térmicas avaliaram os comportamentos mássico (termogravimetria - TG) e energético (calorimetria exploratória diferencial - DSC) das amostras selecionadas para a pesquisa, ao serem submetidas às curvas operacionais programadas ao sistema.

#### 3.4.1 Equipamento

O equipamento utilizado para obtenção dos espectros térmicos foi o modelo LABSYS evo TG/DTA/DSC 1600, da marca SETARAM, com análises simultâneas TG/DTA/DSC (STA). A Figura 9 o apresenta, possibilitando a visualização da haste de apoio dos recipientes destinados a amostra e a referência.

**Figura 9 - Equipamento LABSYS evo TG/DTA/DSC 1600**



Fonte: Autoria própria.

Além dos itens que compõem fisicamente o equipamento, a partir do sistema Data Acquisition integrado ao STA, foram definidas as condições experimentais e as

curvas de operação para as análises. Foi utilizado ainda, o software integrado de tratamento de dados, denominado Calisto. A partir deste, foram realizadas, por exemplo, subtrações dos ensaios brancos, derivação das curvas térmicas para resultados pontuais e sobreposição de curvas e sinais para avaliação.

#### 3.4.2 Premissas para Realização dos Ensaios

Tendo em vista que as curvas obtidas em análises TG-DSC demonstram os quantitativos de perda de massa em função da temperatura e a possibilidade de avaliar as reações endotérmicas e exotérmicas do composto; foram adotadas como comparativas à amostra de material condensado, as análises de hidrocarbonetos comerciais, levando em consideração semelhanças composicionais e/ou futuras aplicações.

Sendo assim, admitiu-se a realização de procedimentos com as mesmas curvas térmicas de operação, massa e parâmetros experimentais do condensado proveniente de pirólises de polietileno na presença de alumínio, com amostras de: biodiesel, diesel S10 e parafina. Quanto à seleção das substâncias comparativas citadas, devido ao material condensado apresentar uma cadeia de hidrocarbonetos, admite-se, neste trabalho, que possua percentuais significativos da ordem da família diesel e da parafina. Enquanto que a comparação ao biodiesel se fundamenta na distinção composicional, devido às funções diversificadas das cadeias carbônicas entre este e o diesel e a parafina, ou seja, éster e hidrocarbonetos saturados.

#### 3.4.3 Preparação das Amostras

Os ensaios térmicos foram realizados em cadinhos de alumina, mantidos abertos durante os experimentos. Além do que comporta a amostra, foi mantido um cadinho padrão vazio, como referência. Para tal, a balança da haste do LABSYS possui exatamente dois locais para posicionar ambos cadinhos, conforme verifica-se na Figura 10, em que um deles mantém o condensado e o outro permanece sem amostra.

**Figura 10 - Haste Composta LABSYS evo TG 1600 com Cadinhos**



Fonte: Autorial própria.

O cadinho de referência foi mantido o mesmo para todos os ensaios realizados. Outro fator importante diz respeito à limpeza dos cadinhos das amostras após cada análise, viabilizando a reutilização deste sem interferência do material analisado sobre o seguinte. Para tal, com base em estudos de compósitos semelhantes, os recipientes foram mantidos em meio à ácido nítrico por cerca de 30 minutos e direcionados para tratamento final em forno tipo mufla à 930 °C por aproximadamente 01 hora.

Para a preparação das amostras foi determinada uma massa máxima de aproximadamente 30mg de amostra para cada experimento, sendo devidamente verificada com o auxílio de uma balança analítica de alta precisão da marca Shimadzu, modelo AUW220D, com resolução de cinco casas decimais.

Os procedimentos seguidos para a preparação das amostras a serem submetidas à análise foram: (I) pesagem dos cadinhos vazios com o auxílio da balança analítica; (II) separação das amostras, com auxílio de micropipeta para substâncias líquidas e pinça para substâncias sólidas; (III) pesagens e inserção das amostras no cadinho de análises; (IV) posicionamento e retirada dos cadinhos da haste composta; (V) pesagem final dos cadinhos submetidos às análises.

Foram realizadas três medições para cada processo de pesagem, obtendo, a partir destas, uma média para cada massa.

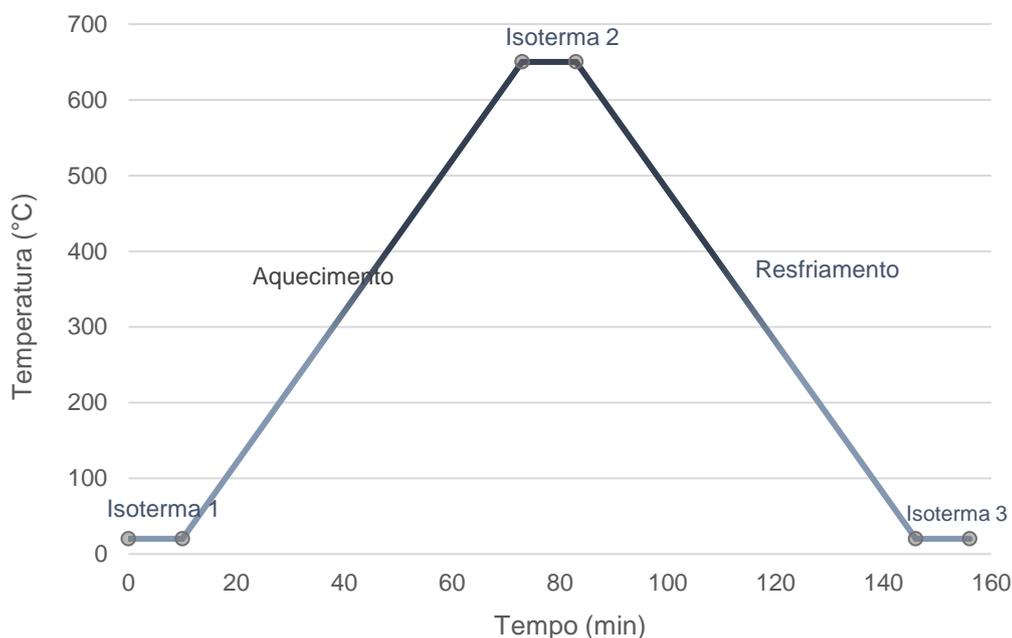
### 3.4.4 Parâmetros dos Experimentos

Curvas térmicas e calorimétricas foram inicialmente levantadas com ligas metálicas padrões, compatíveis com as faixas consideradas como baixas temperaturas (até 1500 °C), para calibração do equipamento. As taxas de aquecimento e fluxo de gás inerte foram as mesmas utilizadas no presente trabalho.

Após a calibração interna do equipamento, foram estabelecidas as curvas de base a serem subtraídas das curvas das amostras. Para isto, mantendo a programação térmica adotada, realizaram-se ensaios com cadinhos vazios, sem amostras, nas mesmas condições dos ensaios.

Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: fluxo constante do gás inerte argônio a 20 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min e curva de aquecimento adotada como padrão para a aplicação conforme Gráfico 1 e Tabela 10.

**Gráfico 1 - Curva Operacional Térmica-Temporal dos Experimentos**



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros térmicos adotados para cada experimento foram dispostos e agrupados em cinco zonas diferentes, descritas na Tabela 9.

**Tabela 9 - Zonas Térmicas da Curva Operacional das Análises Térmicas**

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
<b>Característica Térmica</b>	Isoterma 1	Aquecimento	Isoterma 2	Resfriamento	Isoterma 3
<b>Temperatura Inicial</b>	20 °C	20 °C	650 °C	650 °C	20 °C
<b>Temperatura Final</b>	20 °C	650 °C	650 °C	20 °C	20 °C
<b>Tempo de Permanência</b>	10 min	63 min	10 min	63 min	10 min

Fonte: Autoria própria.

As curvas Isoterma 1, Isoterma 2 e Isoterma 3 mantêm a estabilidade do processo e evitam a sobreposição de dados nos espectros por mudanças térmicas repentinas. Entretanto, no procedimento de Isoterma 3, o fluxo do gás argônio foi zerado em função da massa da amostra ser nula, já que a temperatura máxima de aquecimento é superior ao ponto de vaporização dos compostos analisados.

### 3.5 TEOR DE CINZAS

Para efeito de qualificação dos materiais, foram determinados os teores de cinzas das 04 amostras analisadas: diesel S10, parafina, biodiesel e material condensado.

Este ensaio teve por objetivo verificar os percentuais dos resíduos inorgânicos, como sais e óxidos metálicos, com relação às massas das amostras consideradas (RANDAZZO, 2009) após submetidos a um processo de queima em temperatura elevada por determinado tempo. O teor de cinzas da amostra foi determinado pela Equação 1:

$$Cinzas(\%) = \frac{m}{M} \times 100 \quad (1)$$

Em que  $M$  é a massa da amostra utilizada no experimento e  $m$ , a massa de cinzas, ou seja, a matéria restante após o processo de aquecimento.

O experimento consistiu em aquecer determinada amostra, com no mínimo 1g, em cadinhos de porcelana por cerca de 02 horas em um forno mufla a 930°C, modelo EDG3P-S 3000, conforme Figura 11.

**Figura 11 - Aquecimento do Forno Mufla EDG3P-S 3000**



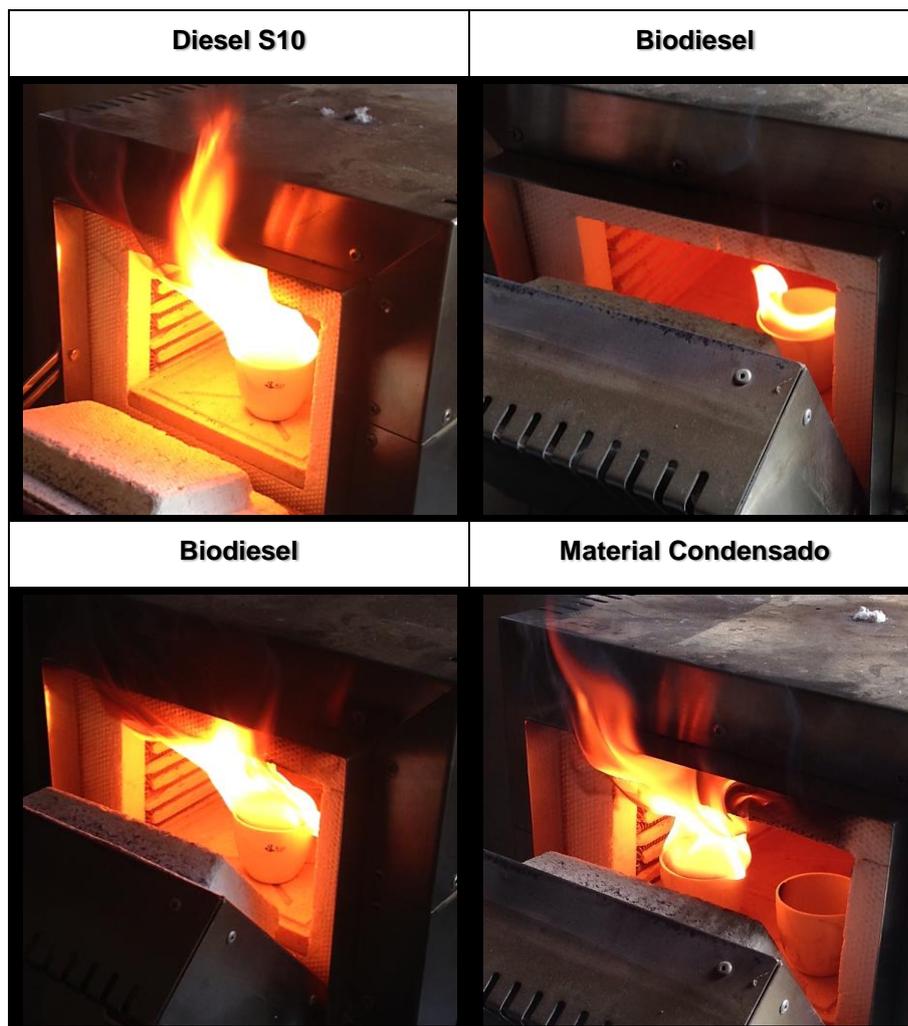
Fonte: Autoria própria.

Os procedimentos adotados para estas análises foram: (I) pesagem e inserção do produto no cadinho; (II) aquecimento do forno mufla vazio a 930 °C e inserção do cadinho com amostra; (III) retirada do cadinho após a queima e direcionamento ao dessecador para resfriamento e pesagem.

### 3.5.1 Procedimentos

Referente à combustão das amostras inseridas no forno mufla, em função da elevada temperatura mantida em seu interior, o produto iniciava o processo de queima, enquanto a porta do equipamento era conservada aberta, sendo fechada na ausência da chama. Durante este procedimento, observou-se a incidência e permanência da chama de combustão e registrou-se em fotos, conforme as imagens dispostas na Figura 12.

Figura 12 - Combustão das Amostras para Análise do Teor de Cinzas



Fonte: Autoria própria.

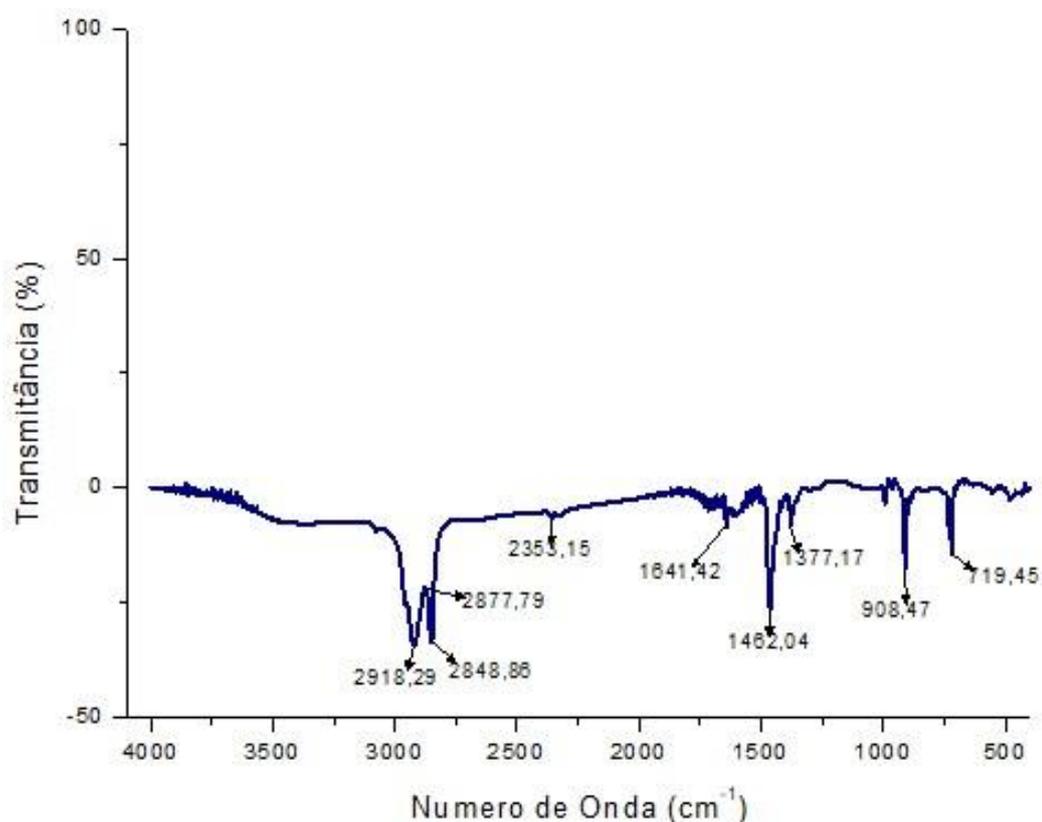
As imagens dispostas na Figura 12 retratam o processo de queima das amostras dos hidrocarbonetos óleo diesel S10, parafina, biodiesel e material condensado. Estes registros correspondem à combustão de cada material em forno mufla mantido a 930 °C.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISE POR INFRAVERMELHO

O espectro por infravermelho (FTIR) do material condensado pode ser acompanhado no Gráfico 2. Segundo (PAVIA, LAMPMAN e KRIZ, 2001), picos intensos com números de onda inferiores e em torno de  $3000\text{cm}^{-1}$  caracterizam ligações carbono e hidrogênio (C-H), mais especificamente da família dos alcanos. Já a absorção próxima dos  $1465\text{cm}^{-1}$  aponta a grupos de metileno ( $\text{CH}_2$ ), seguido dos grupos de metila ( $\text{CH}_3$ ) na faixa de  $1375\text{cm}^{-1}$ . Sabe-se ainda que presença de pico em aproximadamente  $720\text{cm}^{-1}$  indica a associação de quatro ou mais grupos  $\text{CH}_2$  em uma cadeia aberta. (PAVIA, LAMPMAN e KRIZ, 2001) Desta forma, o condensado proveniente de pirólises de PEBD/Al pode ser caracterizado como um composto de hidrocarbonetos saturados.

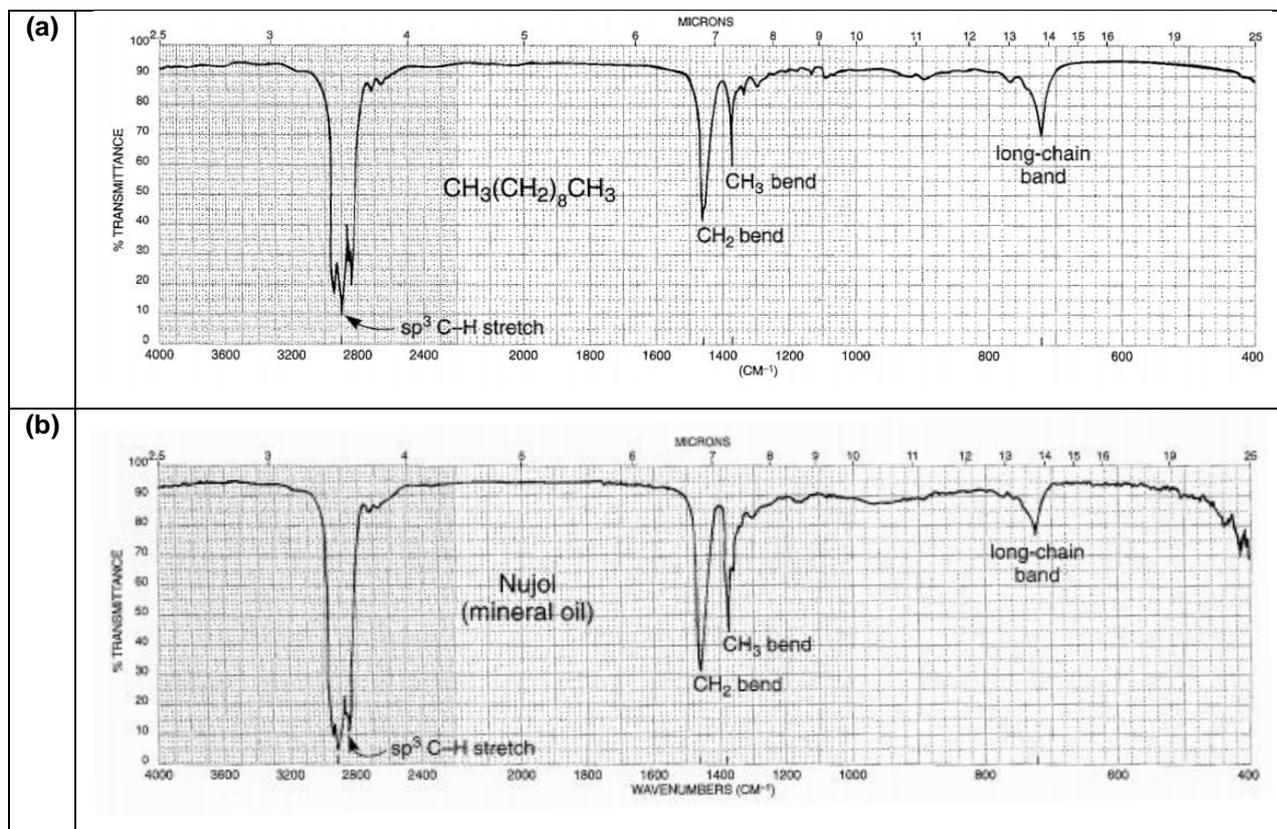
Gráfico 2 - Espectro Derivado do Material Condensado (Pastilha KBr) na Região do Infravermelho



Fonte: Autoria própria.

Para efeitos comparativos e constatação de que a amostra trata-se de um hidrocarboneto, pode-se observar a semelhança entre o Gráfico 2 e os Gráficos 3a e 3b, decano e óleo mineral, respectivamente.

**Gráfico 3 – Espectros de Alcanos: (a) Decano e (b) Óleo Mineral na Região do Infravermelho**



Fonte: (PAVIA, LAMPAN e KRIZ, 2001).

Conforme abordado, pode-se constatar que o comportamento do material em análise assemelha-se com os pontos característicos de hidrocarbonetos parafínicos. De forma complementar, o material não apresenta teor de enxofre, fator favorável no quesito ambiental de direcionamento e aplicação da substância.

## 4.2 ANÁLISE TÉRMICA

Após a confirmação de que a amostra obtida por pirólise trata-se de um óleo parafínico, foram realizadas análises termogravimétricas para identificar as possíveis frações de hidrocarbonetos passíveis de destilação fracionada. Como comparativo,

foram utilizados dois hidrocarbonetos comerciais: óleo diesel S10 e parafina comercial. O óleo biodiesel, da classe dos ésteres, também foi analisado, porém servindo como comparativo externo.

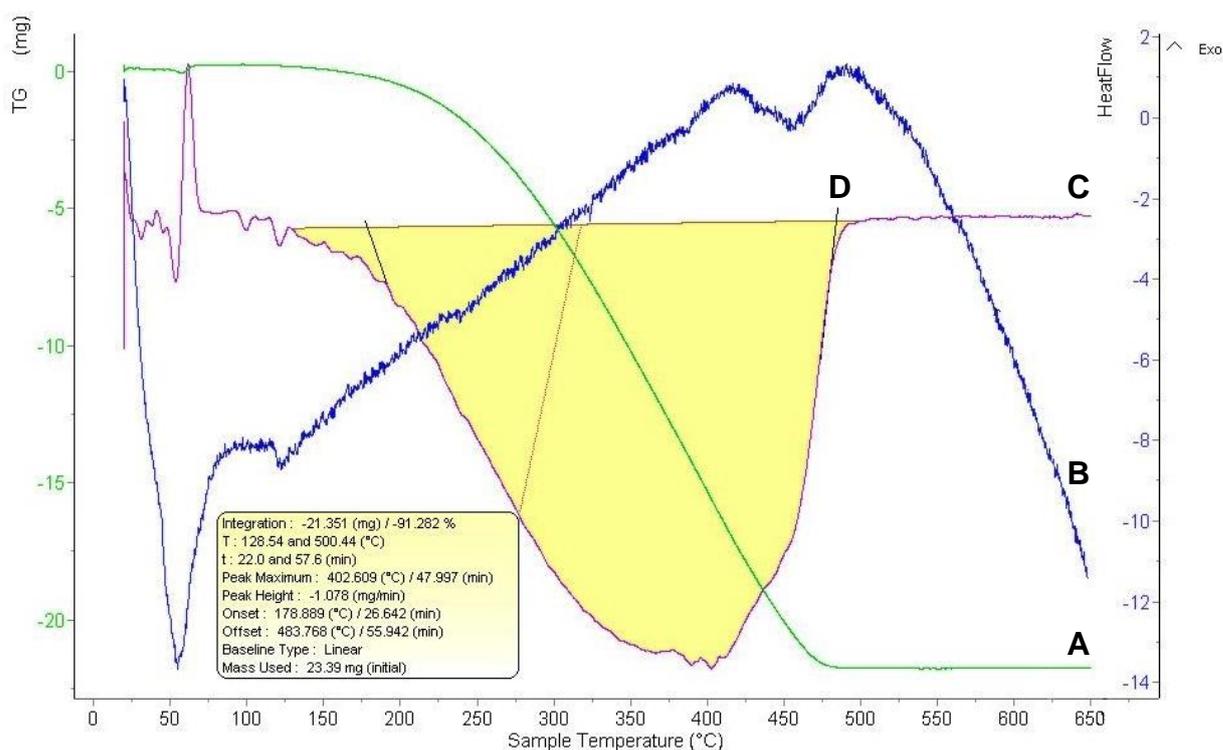
Além dos dados referentes às análises termogravimétricas (TG), foram obtidos os valores correspondentes à calorimetria exploratória diferencial (DSC). Estes valores serviram para balizar os dados dinâmicos termogravimétricos das transformações durante o aquecimento.

Com relação à realização das análises, cabe ressaltar que, conforme apresentado na seção de Materiais e Métodos, os cadinhos foram mantidos abertos. Após o térmico de cada experimento, os cadinhos foram verificados, não sendo notadas substâncias residuais ou modificações visíveis.

#### 4.2.1 Material Condensado de Pirólises de PEBD/Al

As curvas primárias do comportamento termogravimétrico e mássico (TG), identificada como A, de fluxo energético (Heatflow), como B, e a curva derivada termogravimétrica (dTG), como C; podem ser vistas no Gráfico 4.

**Gráfico 4 – Comportamento Termogravimétrico e Energético do Material Condensado PEBD/Al**



Fonte: Autoria própria.

Analisando a curva do fluxo de calor, observa-se um pico endotérmico a 54,88°C, associado à fusão da amostra. Além deste, são observadas outras duas faixas endotérmicas, a 122,15 °C e 453 °C, estando a segunda entre dois picos exotérmicos de 416,86 °C e 490,68 °C, evidenciando a vaporização de duas frações significativas.

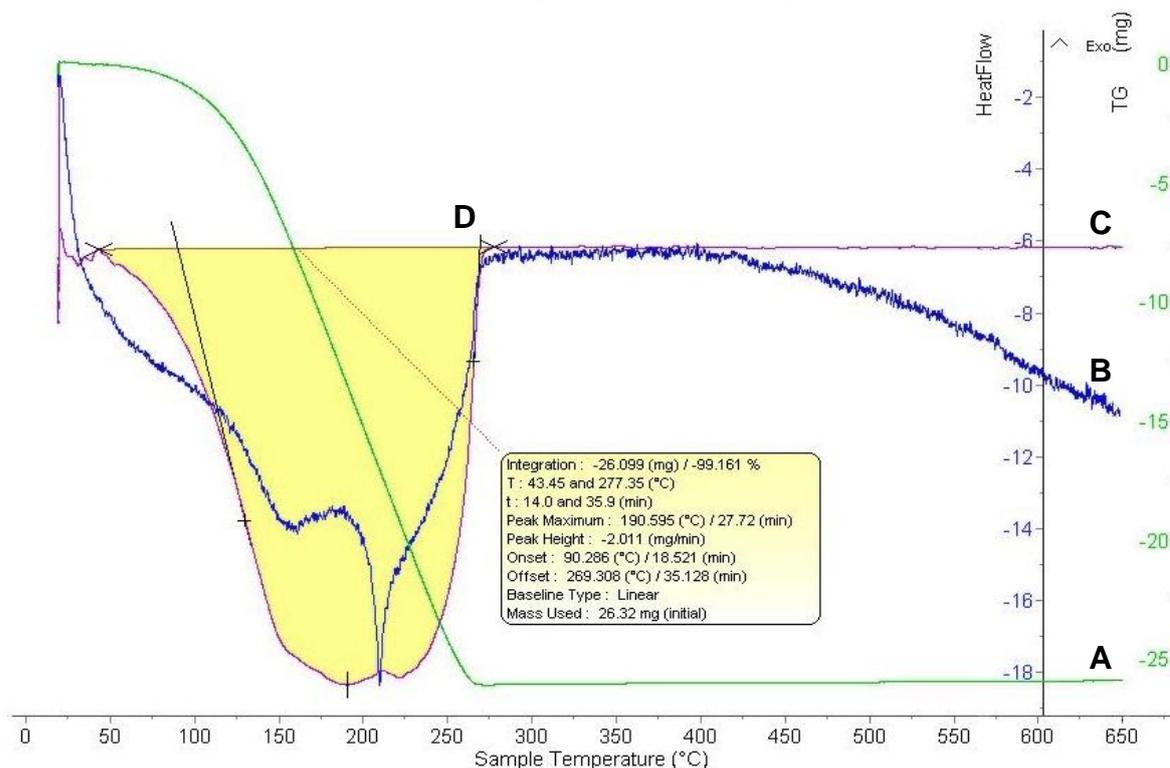
Através da derivada dTG, nota-se o início e o término do processo de perda mássica nas temperaturas de 128,54 °C e 500,44 °C, com redução mássica de 91,28%. Nota-se, ainda, que a maior taxa de perda mássica corresponde a 1,08 mg/min, situada em torno dos 402,61 °C.

Portanto, para o material condensado da pirólise, observa-se uma extensa faixa de formação gasosa mostrando tratar-se de um hidrocarboneto multifásico. Após a realização deste experimento, partiu-se para as análises termogravimétricas dos hidrocarbonetos óleo diesel S10 e parafina, e do éster biodiesel.

#### 4.2.2 Óleo Diesel S10

As curvas A, de variação mássica em função da temperatura (TG), e B, de fluxo de calor (Heatflow), para o óleo diesel S10 estão representadas no Gráfico 5.

**Gráfico 5 – Comportamento Termogravimétrico e Energético do Óleo Diesel S10**



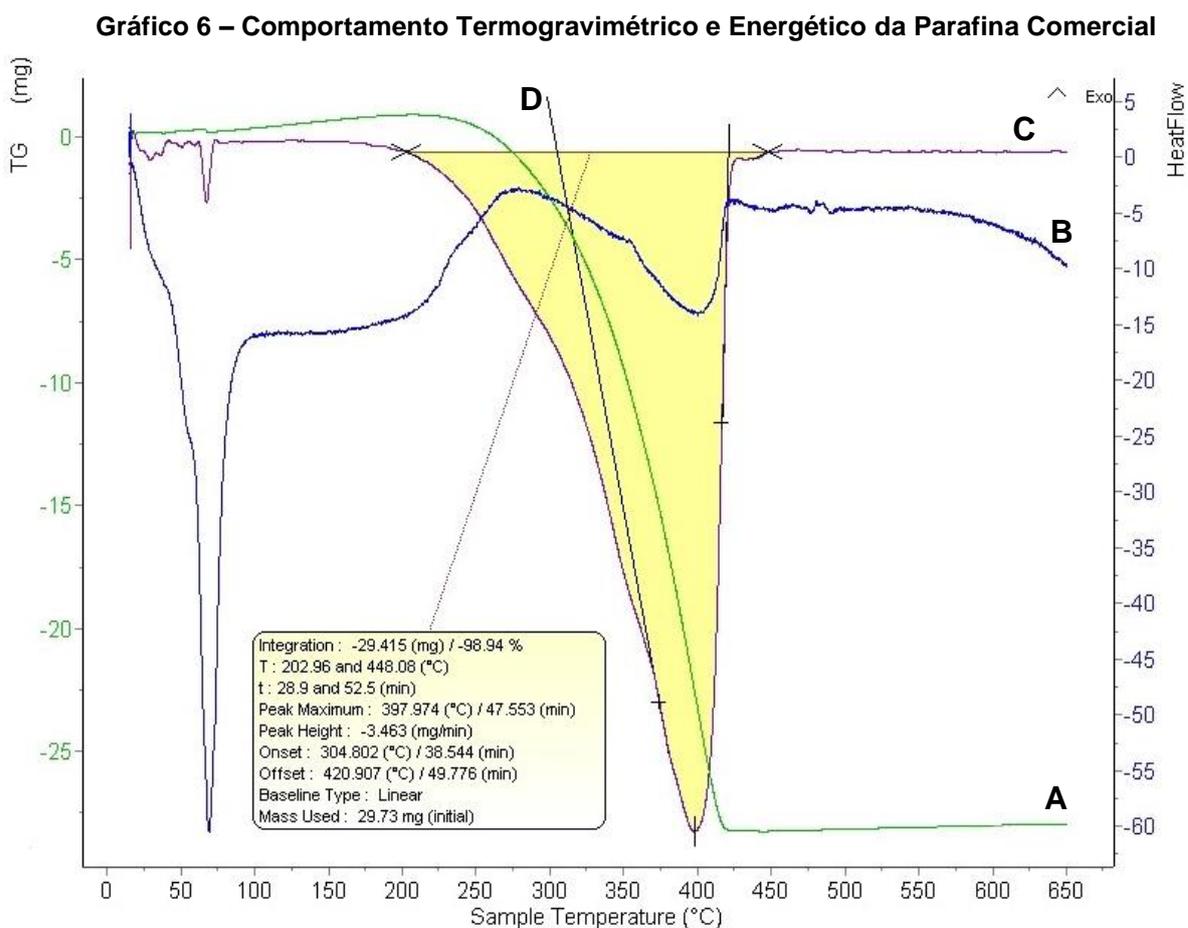
Fonte: Autoria própria.

Através da curva B, notam-se dois picos endotérmicos: um a 160,64 °C, e outro máximo a 209,76 °C.

Pela curva C, derivada da termogravimétrica (dTG), do combustível S10, a variação mássica ocorreu entre 43,45 e 277,35 °C, totalizando uma perda de massa de 99,16%. Notam-se, ainda, dois picos de maior taxa de perda mássica, um a 190,60 °C, com máxima taxa de vaporização de 2,01 mg/min, e outro a 221,94 °C.

#### 4.2.3 Parafina Comercial

No Gráfico 6, constam as curvas termograviméticas (TG e dTG), A e C, e a de fluxo energético (Heatflow), B, correspondentes à amostra de parafina granulada comercial.



Fonte: Autoria própria.

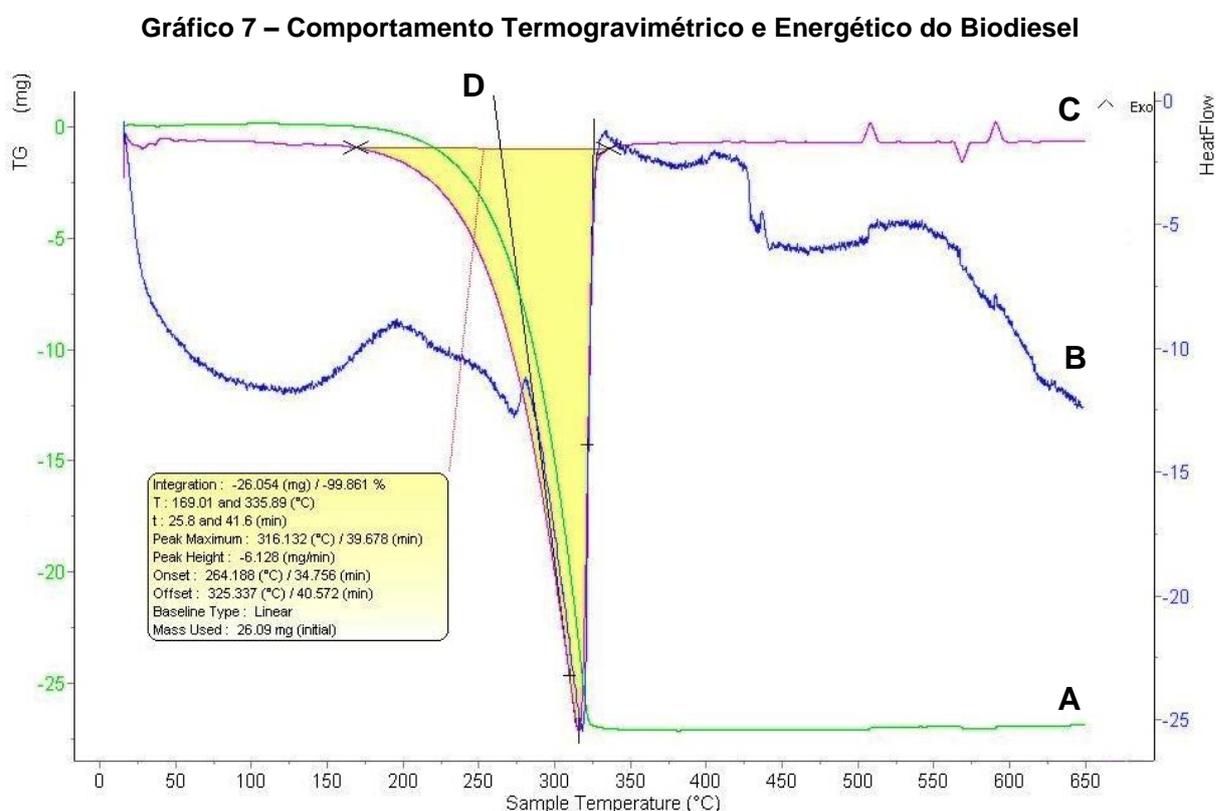
Pela curva B, do fluxo de calor, observa-se um pico endotérmico a 69,18 °C, associado à fusão da amostra; logo após um patamar aproximadamente entre 100 e 175 °C, relativo ao aquecimento da parafina líquida.

Através da derivada da curva termogravimétrica (dTG), curva C, nota-se que a vaporização se inicia a 202,96 °C e se encerra a 448,08 °C, com uma perda total de massa de 98,94% do conteúdo inicial. A maior taxa de perda mássica foi de 3,46 mg/min, na temperatura de 397,97 °C.

#### 4.2.4 Biodiesel

Como comentado na Seção 3, Materiais e Métodos, um combustível hidrocarboneto não alceno foi escolhido como referência externa adicional, para balizar qualitativamente os resultados. O material pertence à família dos ésteres e ganha espaço comercial no Brasil, o óleo biodiesel.

Após a realização do ensaio termogravimétrico para o éster biodiesel, foram obtidas as curvas térmicas e de fluxo de calor, A e C, e B, respectivamente, conforme espectro do Gráfico 7.



Fonte: Autoria própria.

Pela curva C, referente à derivada termogravimétrica (dTG), nota-se que os picos de início e fim de vaporização a 10°C/min ocorrem a 169,01 °C e 335,89 °C, correspondentes a uma perda total de massa de 99,86% do biodiesel.

A partir da análise das curvas, nota-se que os picos das curvas termogravimétricas e de fluxo energético coincidem entre as temperaturas de 300 e 325 °C, correspondendo aos pontos de máxima taxa de perda mássica e de vaporização da amostra.

A maior taxa mássica de vaporização foi de 6,13 mg/min, na temperatura de 316,13 °C.

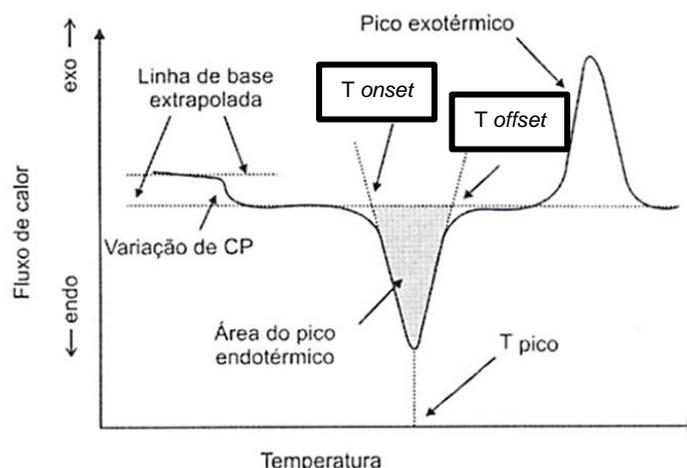
#### 4.2.5 Análise Térmica Geral

Observa-se uma semelhança entre a curva derivada (dTG) da parafina de pureza comercial, refinada em estreita faixa de temperatura, e a curva do biodiesel, de composição monofásica. Por outro lado, o diesel S10 e o material obtido por pirólise apresentam uma banda larga de vaporização e característica multifásica.

Para análises quantitativas, a literatura indica a necessidade de realizar a correta definição das áreas dos picos térmicos a serem analisados. Isto impõe a consideração adequada dos limites térmicos inferiores e superiores destes picos. Pela literatura, deve-se estabelecer as chamadas temperatura *onset* ( $T_{onset}$ ) e temperatura *offset* ( $T_{offset}$ ), sendo que, dentro deste intervalo é possível definir os parâmetros associados às áreas sobre os picos, sejam energias ou perdas mássicas.

Assim, foi verificado para cada amostra as temperaturas *onset* ( $T_{onset}$ ), como o início extrapolado da perda de massa da amostra, e *offset* ( $T_{offset}$ ), final do evento térmico extrapolado, como é denominado. Estes pontos estão demarcados como D nos Gráficos 4, 5, 6 e 7. Determinados a partir do ponto no qual existe uma intersecção entre a extrapolação da região linear do pico de perda mássica com o prolongamento horizontal da linha base. (GRANATO e NUNES, 2016) Estas temperaturas e as definições apresentadas podem ser analisadas na Figura 13.

**Figura 13 - Representação de Curva DSC**



Fonte: Adaptado de (CANEVAROLO JÚNIOR, 2003)

A Tabela 10 resume os dados obtidos das análises térmicas das amostras, a partir da consideração da extrapolação dos limites térmicos (temperaturas *onset* e *offset*).

**Tabela 10 - Dados do Evento Térmico das Amostras Selecionadas**

	<b>Material Condensado</b>	<b>Diesel S10</b>	<b>Parafina</b>	<b>Biodiesel</b>
Temperatura <i>onset</i>	178,89 °C	90,29 °C	304,80 °C	264,19 °C
Temperatura <i>offset</i>	483,77 °C	269,31 °C	420,91 °C	325,34 °C
$\Delta T$ Evento Térmico	304,88 °C	179,02 °C	116,11 °C	61,15 °C
Período Evento Térmico a 10K/min	29,30 min	16,61 min	11,23 min	5,81 min
Massa Inicial da Amostra	23,39 mg	26,32 mg	29,73 mg	26,09 mg
$\Delta$ Massa Evento Térmico	- 21,56 mg	- 25,35 mg	- 25,22 mg	- 21,96 mg
<b>% Perda de Massa</b>	<b>92,18%</b>	<b>96,31%</b>	<b>84,83%</b>	<b>84,17%</b>

Fonte: Autoria própria.

Ao avaliar os dados apresentados na Tabela 11, pode-se observar que as amostras de óleo diesel S10 e de material condensado pirolítico se destacam quanto

aos percentuais de perda de massa referentes ao evento térmico limitado pelas temperaturas *onset* e *offset*.

Para efeito comparativo, foram destacados os pontos correspondentes aos instantes máximos de perda mássica durante o processo térmico, apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11 - Máxima Taxa de Perda Mássica das Amostras Seleccionadas**

	<b>Material Condensado</b>	<b>Diesel S10</b>	<b>Parafina</b>	<b>Biodiesel</b>
Máxima Taxa de Perda Mássica	1,08 mg/min	2,01 mg/min	3,46 mg/min	6,13 mg/min
Temperatura de Máxima Taxa de Perda Mássica	402,61 °C	190,60 °C	397,97 °C	316,13 °C
Período de Máxima Taxa de Perda Mássica a 10K/min	48,00 min	27,72 min	47,55 min	39,68 min

Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar na Tabela 11 que é crescente a taxa de perda mássica na ordem do material condensado, óleo diesel S10, parafina e óleo biodiesel. Este comportamento reforça o fato de que o material obtido por pirólise gera um produto multifásico em maior proporção do que os outros produtos. Em contraste, o biodiesel se mostra mais homogêneo entre os demais.

Quanto às temperaturas de vaporização, nota-se que a temperatura de máxima taxa de perda mássica do condensado, 402,61 °C, é ligeiramente superior à da parafina, 397,97 °C.

De modo geral, ao se avaliar os hidrocarbonetos considerados no estudo, em conjunto com os comportamentos visualizados nos espectros, pode-se considerar que o material possui similaridade com o óleo diesel S10 e a parafina. A curva desta amostra demonstra uma taxa de perda mássica em uma faixa térmica considerável, englobando-as. Outro aspecto é que não houve descontinuidade na curva de vaporização do condensado.

Na Tabela 12, estão dispostas as proporções mássicas das amostras de hidrocarbonetos com relação a faixas térmicas distintas, as quais apresentam

possíveis mudanças de fase nas amostras, estabelecidas a partir da análise pontual das curvas termogravimétricas em conjunto com as calorimétricas. Sendo identificadas como Fração I (20-100°C), Fração II (100 a 225 °C), Fração III (225 a 450 °C) e Fração IV (450 a 650 °C). Como comparativo ao material condensado, e com o mesmo procedimento, são apresentadas as frações presentes nas composições do diesel e da parafina.

**Tabela 12 - Frações Mássicas das Amostras Seleccionadas**

		<b>Material Condensado</b>	<b>Diesel S10</b>	<b>Parafina</b>
	Faixa Térmica	% Massa	% Massa	% Massa
Fração I	20-100 °C	<b>6%</b>	5%	-
Fração II	100-225 °C	<b>6%</b>	72%	2%
Fração III	225-450 °C	<b>81%</b>	23%	98%
Fração IV	450-650 °C	<b>7%</b>	-	-
Total		<b>100%</b>	100%	100%

Fonte: Autoria própria.

A partir da análise térmica e dos valores relacionados às frações correlacionadas a temperaturas distintas, pode-se concluir que o condensado enquadra-se como um material multifásico e, ao mesmo tempo, possui semelhança composicional com o óleo diesel S10 e a parafina comercial.

Na Tabela 13, foram analisados os percentuais de perda mássica do material condensado nas faixas térmicas de perda mássica dos “eventos térmicos”, delimitados pelas temperaturas *onset* e *offset*, correspondentes aos demais hidrocarbonetos.

Tabela 13 - Frações Mássicas do Material Condensado em Relação às Amostras Seleccionadas

Material Condensado	Óleo Diesel S10		Parafina		Transição	
	Faixa Térmica	% Massa	Faixa Térmica	% Mássico	Faixa Térmica	% Mássico
<i>Evento Térmico onset/offset</i>	90,29 - 269,31 °C	20%	304,80 - 420,91 °C	65%	269,30 – 304,79 °C	15%

Fonte: Autoria própria.

Com relação ao processo de *Evento Térmico*, na Tabela 13, avaliado com relação às temperaturas *onset* e *offset* das amostras, este abrange uma massa de 17,70 mg, correspondente a 76% do total do material condensado. Nota-se a similaridade térmica de 20% para com o diesel, enquanto que para a parafina tem-se 65%. Nesta análise não existe sobreposição nas perdas mássicas, uma vez que as faixas térmicas dos eventos térmicos do diesel e da parafina não se encontram. No entanto, a faixa situada entre a  $T_{\text{offset}}$  do diesel e a  $T_{\text{onset}}$  da parafina, apresenta uma perda mássica de 15% da amostra do condensado.

Os valores apresentados foram obtidos com o auxílio dos softwares *Origin* e *Microsoft Office Excel*.

#### 4.3 TEOR DE CINZAS

Os resultados dos teores de cinzas presentes no material condensado em análise, no diesel S10, na parafina comercial e no biodiesel, encontram-se na Tabela 16.

Os cadinhos pós queima completa a 930°C por cerca de duas horas foram analisados por ensaios visuais. Constatou-se apenas a presença de matéria residual para o condensado, conforme apresentado na Figura 14.

**Figura 14 - Cinzas da Amostra do Material Condensado**



Fonte: Autorial Própria.

Os percentuais que encontram-se dispostos na Tabela 14, foram obtidos a partir da Equação 1.

$$Cinzas(\%) = \frac{m}{M} \times 100 \quad (1)$$

**Tabela 14 - Teor de Cinzas das Amostras**

	<b>Material Condensado</b>	<b>Diesel S10</b>	<b>Parafina</b>	<b>Biodiesel</b>
Massa Amostra (M)	1,12853 g	1,34691 g	1,06765 g	1,15993 g
Massa de Cinzas (m)	13,85 mg	0,07 mg	0,05 mg	0,06 mg
Teor de Cinzas	<b>1,227%</b>	<b>0,005%</b>	<b>0,004%</b>	<b>0,005%</b>

Fonte: Autorial própria.

Através de estudos e experimentações em substâncias semelhantes ao material em análise neste trabalho, foi estabelecido para o condensado, um teor de cinzas de aproximadamente 0,5%, diferentemente do obtido.

No entanto, os teores de cinzas presentes nas amostras do diesel S10, da parafina e do biodiesel, encontram-se condizentes com as expectativas.

Considerando ainda que a ANP, órgão regularizador dos derivados do petróleo, gás natural e biodiesel, determina que o teor máximo de cinzas presentes no óleo diesel S10 seja de 0,01% e de 0,02% no biodiesel. Portanto, as amostras estudadas estão dentro dos parâmetros de qualidade exigidos.

Entretanto, a massa de cinzas obtida no material condensado apresenta-se aproximadamente 2,5 vezes maior do que a esperada. Porém, trata-se de um material primário produzido e coletado sem refino ou destilação. Neste sentido, pode-se considerar um bom resultado para uma matéria prima a ser submetida a destilação fracionada. Quanto à composição das cinzas, há razões para se supor que seja composta principalmente de alumina (óxido de alumínio -  $Al_2O_3$ ), uma vez que o alumínio é o principal elemento inerte presente no compósito de polietileno.

## 5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pesquisa em questão visou a análise de um material obtido a partir da pirólise de materiais de embalagens pós-consumo do tipo Polietileno/Alumínio. O principal foco foram análises para avaliação do seu potencial como matéria prima com aplicação energética.

Os dados experimentais indicaram, por FTIR e análise comparativa com materiais de composição semelhante, se tratar de um hidrocarboneto do tipo alcano, semelhante aos óleos parafínicos.

Partindo desta premissa, foram realizados experimentos termogravimétricos (TG) comparativos a hidrocarbonetos comerciais: óleo diesel S10 e parafina comercial (alcanos), e com um biodiesel (éster), para análises de alterações mássicas e energéticas em função da temperatura.

As análises termogravimétricas e calorimétricas evidenciaram que o material condensado possui comportamento multifásico, semelhante ao diesel e parafina, no entanto, em uma faixa mais ampla de temperaturas.

Para efeitos de destilação fracionada deste material condensado, a uma taxa de aquecimento de 10K/min, é possível observar a similaridade no comportamento térmico de 20% para a fração diesel e de 65% de parafina, conforme as análises das faixas de temperaturas *onset* e *offset*.

A maior taxa de vaporização do condensado foi 1,078 mg/min, a temperatura de 402,61 °C, enquanto que a parafina apresentou 3,463 mg/min em uma temperatura semelhante, e metade da taxa máxima do diesel S10. Esta taxa de vaporização mostra a característica multifásica do material condensado da pirólise.

O estudo do teor de cinzas das amostras, com queima a 930 °C, apontou a presença de 1,227% de resíduos inertes no condensado, possivelmente atribuída ao óxido de alumínio, devido à origem da matéria prima de partida no reator pirolítico.

A partir destas informações, pode-se concluir que o material proveniente da condensação dos gases da pirólise de polietileno na presença de alumínio caracteriza-se como um material com valor agregado considerável, cabendo avaliar a viabilidade econômica de sua destilação para fins energéticos.

### **Sugestões para futuros trabalhos**

Como temas em estudos futuros, para o aprimoramento do presente trabalho sugere-se:

1. Estudo da origem das cinzas presente no material condensado.
2. Realizar destilação fracionada do material condensado da pirólise e avaliar seu potencial energético.
3. Analisar com técnicas específicas a composição das frações presentes.
4. Avaliar possíveis aplicações do material condensado em atividades energéticas

## REFERÊNCIAS

ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis - 2017**. Rio de Janeiro: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017.

ANP. Exploração e produção de óleo e gás. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas>>. Acesso em: 26 Fevereiro 2018.

ANP. Produção de derivados de petróleo e processamento de gás natural. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural>>. Acesso em: 26 Fevereiro 2018.

ASTM D3878-16. **Standard Terminology for Composite Materials**. West Conshohocken: ASTM International, 2016.

BARRAGÁN-GUTIÉRREZ, I. E.; LÓPEZ-DÍAZ, A.; KRUMM, W. Synthetic fuel production from shredded scrap waste. **Revista Facultad de Ingeniería**, Tunja-Bayacá (Colombia), v. 26, n. 44, p. 135-145, 2017.

BARROS, R. **Elementos de Gestão de Resíduos**. São Paulo: Tessitura, 2012.

CABRAL, A. C. D. **Apostila de embalagem para alimentos**. Campinas. 1984.

CALLEGARI, A.; HLAVINEK, P.; CAPODAGLIO, A. G. Production of energy (biodiesel) and recovery of materials (biochar) from pyrolysis of urban waste sludge. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 13, n. 2, April 2018.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. C. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CNT. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília: Confederação Nacional do Transporte, 2012.

DEBELMAS, J.; MASCLE, G. **As grandes estruturas geológicas**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 2002.

DOAK, K. W. Ethylene Polymers. In: MARK, H. M., et al. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, v. 6, 1986.

EMBALAGEM IDEAL. Laminados. **Embalagem Ideal**. Disponível em: <<http://www.embalagemideal.com.br/laminados>>. Acesso em: 21 Novembro 2017.

FONTES, L. A. D. O. **Desenvolvimento de uma Unidade Piro-lítica com Reator de Cilindro Rotativo: Obtenção de Bio-óleo**. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2011.

GONÇALVES, A. A.; PASSOS, M. G.; BIEDRZYCKI, A. Percepção do consumidor com relação à embalagem de alimentos: tendências. **Estudos Tecnológicos**, São Leopoldo, v. 4, n. 3, p. 271-283, 2008.

GOUVÊA, L. H. **Estudo da queima de polietileno e de combustíveis à base de parafina com soluções de peróxido de hidrogênio**. INPE. São José dos Campos, p. 162. 2017.

GRANATO, D.; NUNES, D. S. **Análises químicas, propriedades funcionais e controle de qualidade de alimentos e bebidas - uma abordagem teórico-prática**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 134-149, January 2018.

HAACK, M. S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025**. Graduação em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

JAHIRUL, M. I. et al. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis – A Technological Review. **Energies**, v. 5, n. 12, p. 4952-5001, 2012.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema de interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MARTINS, D. R. F. **Definição de layout de protótipo industrial para separação gravítica de embalagens Tetra Pak®**. Tese de Mestrado - Universidade do Minho. Braga. 2013.

MOURA, M. F. S. F. D.; MORAIS, A. B. D.; MAGALHÃES, A. G. D. **Materiais Compósitos - Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico**. 2. ed. Porto: PubIndústria, 2010.

NEVES, C. J. A. Resistência Química de PE's a Vários Reagentes Químicos. **Boletim Técnico nº 13**, n. OPP Petroquímica S.A., 1999.

NEVES, F. L. Reciclagem de embalagens cartonadas da Tetra Pak. **O Papel**, Fevereiro 1999.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G. **Introduction to Spectroscopy**. 3. ed. Washington: Thomson Brooks/Cole, 2001.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2011.

PENTEADO, S. R. **Uso de atmosfera modificada e embalagens ativas, na conservação de figo "Roxo de Valinho" (Ficus carica L.)**. Tese de Doutorado - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba. 1998.

PETROBRÁS. Combustíveis Marítimos - Informações Técnicas. **Petróleo Brasileiro S.A.**, 2013.

PETROBRÁS. Parafina. **Petróleo Brasileiro S.A.** Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/industriais/parafina/>>. Acesso em: 28 Abril 2018.

RANDAZZO, M. L. **Emissões e performance de um veículo operando com misturas de biodiesel e etanol**. Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2009.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2ª. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

RETO, M. A. S. **Revista Plástico Moderno**, p. 22, 2000.

RIBEIRO, M. P. R. et al. **O marketing e a embalagem no desenvolvimento do produto “milhitos” elaborado na disciplina de projeto interdisciplinar em ciência e tecnologia de alimentos.** 6º Simpósio de Ensino de Graduação. Piracicaba: UNIMEP. 2008.

ROSSIGNOLI, P. A. **Atmosfera modificada por filmes de polietileno de baixa densidade com diferentes espessuras para conservação da banana prata em condições ambientes.** Tese de Mestrado - Escola Superior de Agricultura de Lavras. Lavras. 1983.

RUBIN, I. I. **Handbook of plastic materials and technology.** New York: John Wiley & Sons, 1990.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho.** 2. ed. São Paulo: UNESP, 2008.

SANTOS, C. F. M. **Gestão Ambiental nas Empresas: O caso da Indústria de Embalagens Tetra Pak.** ENEGEP - Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Rio de Janeiro: [s.n.]. 1999.

SANTOS, M. B. D. **Modelagem e Simulação de um Reator de Pirólise de Bagaço de Cana-de-Açúcar.** Tese de Mestrado - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) – UFRJ. Rio de Janeiro. 2013.

SILVA, A. L. N. **Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-octeno).** Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 1999.

## ANEXO A – Certificado de qualidade do óleo diesel S10

**VESSEL** :  
**PRODUCT** : DIESEL S10  
**INSTALLATION** :  
**REPRESENTING** : SHORE TANK 317  
**DATE OF OPERATION** : FROM JUNE 11<sup>TH</sup> TO 15<sup>TH</sup>, 2017  
**CBB REF.** :

### CERTIFICATE OF QUALITY

Method Number	Test Description	Results	Spec Min	Spec Max	Units
D130	Corrosion, Copper Strip, 3hrs@50°C	1 A	-	1	-
D6371	Cold Filter Plug Point (CFPP) (***)	-12	-	12	°C
D524	Carbon residue on 10% bottom of distillation (***)	0.05	-	0.25	mass%
D5453	Sulfur	5.5	-	10	mg/kg
EN12662	Total Contamination (***)	0.1	-	24	mg/kg
D2709	Water and Sediments (***)	<0.005	-	-	vol%
D2274	Stability oxidation (***)	0.3	-	2.5	mg/100ml
D974	Acid Number	0.03	-	-	mgKOH/g
D2624	Electrical Conductivity	263	25.0	-	pS/m
D2624	Observed Temperature	25	-	-	°C
D445	Viscosity at 40°C	3.00	2.0	4.5	mm <sup>2</sup> /s
D86	Dist. 10% Recovered	220	180.0	-	°C
D86	Dist. 50% Recovered	282	245.0	295.0	°C
D86	Dist. 85% Recovered	332	-	-	°C
D86	Dist. 90% Recovered	341	-	-	°C
D86	Dist. 95% Recovered	351	-	370.0	°C
D482	Ash	<0.001	-	0.010	mass%
D6304	Water Content	66	-	200	mg/kg
Visual	Color	(*)	-	(*)	-
D4176	Appearance	(**)	-	(**)	-
D1500	ASTM Color	<1.0	-	3.0	-
D4052	Density at 20°C (Vac)	835.4	815.0	850.0	kg/m <sup>3</sup>
D4052	Density at 20°C (Air)	834.3	815.0	850.0	kg/m <sup>3</sup>
D93	Flash Point	66	38.0	-	°C
D5186	Polycyclic Aromatics (***)	1.7	-	11	mass %
D613	Cetane Number (****)	52.4	48	-	-
D6079	Lubricity (***)	180	-	520	µm

(\*) Colorless to yellow.

(\*\*) Clear and without impurities.

(\*\*\*) Tests performed at Santos laboratory.

(\*\*\*\*) Test performed at San Francisco, USA laboratory.

## ANEXO B – Certificado de qualidade do biodiesel

Dados da Amostra				
<b>Produto: Biodiesel</b>				
<b>Composição: Oleo de soja (60%), Gordura animal (38%), Óleo recuperado (2%) e Metanol</b>				
Nº Amostra: 2155	Data da Coleta: 04/03/2015	Nº do Lote: 1118		
Local Coleta: TQ 03 01	Data/Hora Recebimento: 05/03/2015 08:28	Volume do Lote: 1.544.525		
Lacre Amostra: 4374	Data início do Ensaio: 05/03/2015	Lacre Entrada: 1101881		
Data Produção: 04/03/2015	Data Término Ensaio: 09/03/2015	Lacre Saída: 99540		
Característica	Unidade	Resultado	Especificações	Métodos
Aspecto/Temperatura   22,0   °C	-	LII	LII	Visual
Massa Específica a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	877,6	850-900	NBR 14065:2013
Viscosidade Cinemática a 40	mm <sup>2</sup> /s	4,373	3,0-6,0	NBR 10441:2014
Teor de água	mg/kg	149	200 (máx.)	ASTM D6304-07
Contaminação Total	mg/kg	21,0	24 (máx.)	EN 12662:2014
Ponto de Fulgor	°C	171,0	100,00 (mín.)	NBR 14598:2012
Teor de éster	% massa	97,2	96,5 (mín.)	EN 14103:2011
Cinzas Sulfatadas	% massa	(##)	0,020 (máx.)	NBR 6294:2008
Enxofre total	mg/kg	8,1	10 (máx.)	ASTM D5453-12
Sódio + Potássio	mg/kg	1,9	5(máx.)	EN 14538:2006
Cálcio + Magnésio	mg/kg	0,2	5 (máx.)	EN 14538:2006
Fósforo	mg/kg	5,7	10 (máx.)	EN 14107:2003
Corrosão ao Cobre, 3h a 50 °C	-	(##)	1 (máx.)	NBR 14359:2013
Ponto de entupimento de filtro a frio(*)	°C	4	7 (máx.)	NBR 14747:2008
Índice de acidez	mgKOH/g	0,13	0,50(máx.)	ASTM D664-11a
Glicerol livre	%massa	0,012	0,02 (máx.)	ASTM D6584-13
Glicerol total	%massa	0,154	0,25 (máx.)	ASTM D6584-13
Metanol ou Etanol	%massa	-	0,20 (máx.)	EN 14110:2003
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	11,4	8 (mín.)	EN 14112:2003
Monoacilglicerol	%massa	0,501	0,70 (máx.)	ASTM D 6584-13
Diacilglicerol	%massa	0,057	0,20 (máx.)	ASTM D 6584-13
Triacilglicerol	%massa	0,033	0,20 (máx.)	ASTM D 6584-13
Índice de Iodo	g/100g	103	ANOTAR	EN 14111:2003
Especificações de acordo com a Resolução ANP N.º 45 de 25.08.2014 – DOU 26.08.2014. Regulamento Técnico ANP n.º 03/2014.				
OBS: (L.II) límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.				
(*) Resultado de acordo com contratos referentes aos leilões bimestrais.				
(##) Ensaio trimestrais.				
Nota 1: A amostragem é de total responsabilidade do cliente.				
Nota 2: Os resultados apresentados fazem referência apenas às amostras ensaiadas.				
Nota 3: Sua reprodução deve ser completa, do contrário, somente com aprovação escrita do laboratório.				