

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA**

**DOUGLAS BITENCOURT VIDAL**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE  
DE COMPÓSITO DE PEBD/AI NA PRODUÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS**

**São Mateus-ES**

**2017**

**DOUGLAS BITENCOURT VIDAL**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE DE  
COMPÓSITO DE PEBD/AI NA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Taisa Shimosakai de Lira

Coorientador: Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier

São Mateus-ES

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Divisão de Biblioteca Setorial do CEUNES - BC, ES, Brasil)  
Bibliotecário: Filipe Briguiet Pereira – CRB-6 ES-000863/O

V648e Vidal, Douglas Bitencourt, 1987-  
Estudo da influência das condições de pirólise de compósito de PEBD/Al na produção de hidrocarbonetos / Douglas Bitencourt Vidal. – 2017.  
60 f. : il.

Orientador: Taisa Shimosakai de Lira.  
Coorientador: Thiago Padovani Xavier.  
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Pirólise. 2. Alumínio nas embalagens. 3. Reciclagem - Indústria. I. Lira, Taisa Shimosakai de. II. Xavier, Thiago Padovani. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

---

DOUGLAS BITENCOURT VIDAL

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE DE  
COMPÓSITO DE PEBD/AI NA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia na área de concentração Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Aprovada em 29 de agosto de 2017.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

  
Prof(a). Dr(a). Taisa Shimosakai de Lira  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientadora

  
Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier  
Universidade Federal do Espírito Santo

  
Prof(a). Dr(a). Ana Paula Meneguelo  
Universidade Federal do Espírito Santo

  
Prof(a). Dr(a). Kassia Graciele dos Santos  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

## RESUMO

O descarte de embalagens cartonadas vem se tornando um passivo ambiental à medida que seu consumo aumenta. Uma maneira de se aproveitar este material é pelo desagregador de papel, que resulta na formação do compósito de polietileno e alumínio (PEBD/Al). Capaz de separar o alumínio do polietileno presentes no compósito, a pirólise é uma técnica utilizada principalmente na recuperação de materiais subaproveitados, gerando produtos de interesse. Diante deste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi estudar as condições do processo de pirólise do PEBD/Al. Os experimentos ocorreram nas temperaturas 813, 853 e 893 K e taxas de aquecimento de 10, 30 e 50 K min<sup>-1</sup>. Analisou-se a influência da temperatura e da taxa de aquecimento sobre a pirólise do compósito PEBD/Al em leito fixo, a fim de estimar os efeitos destas variáveis de processo, bem como identificar os produtos obtidos. Inicialmente, análises termogravimétricas demonstraram que a degradação deste material se inicia a 670 K e torna-se completa à 820 K. Ao comparar a termogravimetria derivada (DTG) do PEBD/Al com o do polietileno puro, notou-se que as duas curvas se sobrepõem, demonstrando que o alumínio não interfere nas reações. A partir dos dados de termogravimetria e de modelos cinéticos isoconversionais, a energia de ativação global da reação de pirólise de PEBD/Al foi estimada: 169,61 kJ.mol<sup>-1</sup> (Ozawa), 170,79 kJ.mol<sup>-1</sup> (K-A-S), 181,33 kJ.mol<sup>-1</sup> (Starink) e 205,87 kJ.mol<sup>-1</sup> (Kissinger), sendo estes valores similares aos encontrados na literatura para o polietileno puro. Após análise dos rendimentos dos produtos, evidenciou-se maior participação de condensados, dos quais as olefinas apresentaram produção mais acentuada em 893 K. Observou-se também que a temperatura teve maior influência no rendimento dos produtos condensados do que a taxa de aquecimento. Com relação a composição das olefinas para as reações a 893 K, identificou-se principalmente compostos alifáticos, como os alcenos, de cadeia carbônica de C<sub>12</sub> à C<sub>20</sub>. Por ser formado majoritariamente de polietileno, os produtos da pirólise do compósito resultam em hidrocarbonetos que podem ser utilizados como matéria prima pela indústria.

Palavras-chave: Embalagens cartonadas. Pirólise. Polietileno de baixa densidade.

## ABSTRACT

The disposal of carton packs has become an environmental liability as its consumption increases. One way to take advantage of this material is by the paper disintegrator, which results in the formation of the polyethylene and aluminum composite (LDPE/Al). Able to separate the aluminum from the polyethylene present in the composite, pyrolysis is a technique used mainly in the recovery of underutilized materials, generating products of interest. In this context, the general objective of this work was to study the conditions of the LDPE/Al pyrolysis process. The experiments occurred at temperatures 813, 853 and 893 K and heating rates of 10, 30 and 50 K min<sup>-1</sup>. The influence of temperature and heating rate on the pyrolysis of the LDPE/Al composite in fixed bed was analyzed in order to estimate the effects of these process variables, as well as to identify the products obtained. Initially, thermogravimetric analyzes demonstrated that the degradation of this material starts at 670 K and becomes complete at 820 K. When comparing the derived thermogravimetry (DTG) of the LDPE/Al with that of the pure polyethylene, it was noticed that the two curves were overlap, demonstrating that aluminum does not interfere with reactions. From the data of thermogravimetry and isoconversion kinetic models, the overall activation energy of the PEBD / Al pyrolysis reaction was estimated: 169.61 kJ.mol<sup>-1</sup> (Ozawa), 170.79 kJ.mol<sup>-1</sup> (KAS), 181.33 kJ.mol<sup>-1</sup> (Starink) and 205.87 kJ.mol<sup>-1</sup> (Kissinger), these values being similar to those found in the literature for pure polyethylene. After analyzing the yields of the products, there was a greater participation of condensates, of which the olefins presented a more pronounced production in 893 K. It was also observed that the temperature had a greater influence on the yield of condensed products than the rate of heating. With respect to the composition of the olefins for the reactions at 893 K, mainly aliphatic compounds, such as the alkenes, of carbonic chain of C<sub>12</sub> to C<sub>20</sub> were identified. Because it is formed predominantly of polyethylene, the pyrolysis products of the composite result in hydrocarbons that can be used as raw material by the industry.

Key words: Cardboard packaging. Pyrolysis. Low density polyethylene.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Participação dos principais materiais no total encontrado de RSU no Brasil em 2012 .....	2
Figura 2.1 - Estrutura da embalagem cartonada .....	5
Figura 2.2 - Esquema do processo de separação da fibra de papel e do compósito PEBD/Al .....	7
Figura 2.3 - Polietileno .....	9
Figura 2.4 - Comparação de Curvas TG / DTG. (b), (c) e (d) exibem reações sobrepostas.....	11
Figura 2.5 - Esquema de um processo de pirólise aplicado a resíduos. ....	14
Figura 3.1 – Material utilizado: compósito PEBD/AL .....	18
Figura 3.2 - Desenho esquemático do processo de pirólise.....	22
Figura 4.1 - Espectro de infravermelho do compósito de PEBD\Al. ....	26
Figura 4.2 - Perda de massa (a) e taxa da perda de massa (b).....	27
Figura 4.3 - Sobreposição das taxas de perda de massa do PEBD puro com o PEBD/Al à taxa de aquecimento de 10 K/min. ....	28
Figura 4.4 - Regressões lineares para os métodos isoconversionais: (a) Ozawa (b) K-A-S, (c) Starink e (d) Kissinger. ....	29
Figura 4.5 - Superfície de resposta para rendimento da fração líquida do produto de pirólise em função da temperatura e da taxa de aquecimento. ....	35
Figura 4.6 - Superfície de resposta para rendimento da fração de olefina do produto de pirólise em função da temperatura e da taxa de aquecimento. ....	37
Figura 4.7 - Cromatograma dos compostos de olefinas à taxa de 10 K/min ....	38
Figura 4.8 - Cromatograma dos compostos de olefinas à taxa de 30 K/min ....	38
Figura 4.9 - Cromatograma dos compostos de olefinas à taxa de 50 K/min ....	39
Figura 4.10 - Porcentagem em área dos compostos identificados na fração de olefinas a 893 K.....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais processos básicos de pirólise. ....	15
Tabela 3.1 - Métodos isoconversionais. ....	21
Tabela 3.2 - Matriz do planejamento para as reações de pirólise em leito fixo. ....	23
Tabela 3.3 - Condições experimentais do CGMS. ....	24
Tabela 4.1 - Propriedades físicas - resultados e valores da literatura. ....	25
Tabela 4.2 - Análise elementar - resultados e comparativo ....	25
Tabela 4.3 - Energias de ativação da pirolise do PEBD/AL calculadas pelos métodos Ozawa, Starink e K-A-S. ....	31
Tabela 4.4 - Efeitos das variáveis Temperatura e taxa de aquecimento sobre o rendimento da fração líquida ( $R^2 = 0,94$ ). ....	34
Tabela 4.5 - Efeitos das variáveis temperatura e taxa de aquecimento sobre o rendimento da fração das olefinas ( $R^2 = 0,89$ ). ....	36
Tabela 4.6 - Compostos identificados à temperatura de 893 K. ....	39

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Parâmetros que afetam a distribuição dos produtos de pirólise. . 15

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$E_a$	Energia de ativação	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
$g$	Aceleração gravitacional	[m s <sup>-2</sup> ]
$k_0$	Fator pré-exponencial	[s <sup>-1</sup> ]
$r^2$	Coeficiente de correlação	[-]
$R$	Constante universal dos gases	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatura	[K]
$t$	Tempo	[s]
$\alpha$	Conversão	[-]
$\beta$	Taxa de aquecimento	[K min <sup>-1</sup> ]
$\rho$	Massa específica	[kg m <sup>-3</sup> ]

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1	EMBALAGENS CARTONADAS.....	5
2.1.1	Estrutura das embalagens .....	5
2.1.2	Métodos de Separação e Reciclagem das Embalagens.....	6
2.2	POLIETILENO (PE).....	8
2.3	DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS .....	9
2.3.1	Aspectos Gerais.....	9
2.3.2	Análise Termogravimétrica de polímeros.....	11
2.3.3	Cinética de Degradação Térmica.....	13
2.4	PIRÓLISE.....	14
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>18</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO MATERIAL .....	18
3.2	ANÁLISE ELEMENTAR .....	19
3.3	INFRAVERMELHO .....	19
3.4	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA .....	20
3.5	PIRÓLISE EM LEITO FIXO.....	21
3.5.1	Unidade Experimental.....	21
3.5.2	Efeito da Temperatura e da Taxa de aquecimento .....	22
3.5.3	Identificação dos Produtos.....	23
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PEBD/AI .....	25
4.2	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA .....	26
4.2.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	26
4.2.2	Modelo Cinético – Método Isoconversional.....	28
4.3	PIRÓLISE EM LEITO FIXO.....	32
4.3.1	Efeito da Temperatura e da Taxa de aquecimento .....	33
4.3.2	Identificação dos produtos .....	37

<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>42</b>
5.1	CONCLUSÕES.....	42
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	43
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente, aliada aos avanços da tecnologia, vem se tornando um processo fundamental para a construção de uma humanidade mais próspera. Desenvolver tecnologias que visam a sustentabilidade é um grande desafio para sanar os problemas que geram impactos ambientais, como por exemplo, a destinação de resíduos sólidos dos grandes centros urbanos.

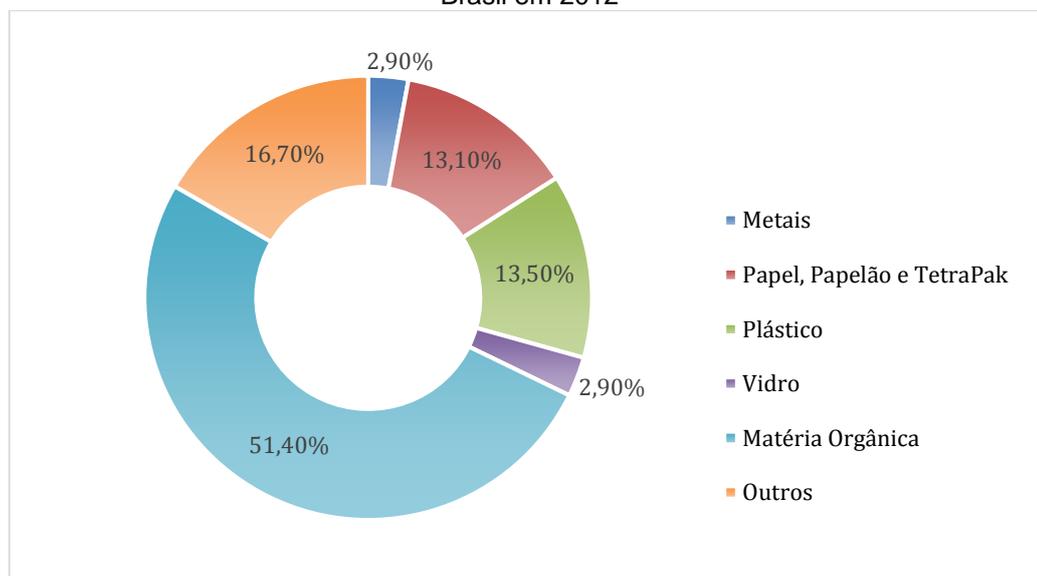
Uma das maiores dificuldades encontradas com relação ao reaproveitamento de resíduos se refere à variedade dos materiais descartados. A inovação tecnológica promove a criação de novos materiais para fins diversos. Porém, assim como a maioria dos materiais, após sua utilização, são descartados e dão origem a um novo nicho de resíduos que demandam uma destinação final diferenciada dos materiais já existentes.

De acordo à Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE (2016), foram gerados aproximadamente 79,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos no Brasil em 2015 o que, em comparação à 2014, representou um aumento de 1,65%. Deste volume, 46,6% dos resíduos tem destinação final inadequada, o que provoca sérios problemas ambientais, sociais e econômicos.

Como mostra a Figura 1.1, as embalagens cartonadas, juntamente com papel e papelão, compõem aproximadamente 13,1% do montante de resíduos sólidos urbanos no Brasil, o que as torna um dos resíduos encontrados com maior frequência nos grandes centros urbanos (IPEA, 2012).

As embalagens cartonadas são consideradas produtos de alto potencial em geração de resíduos (ZORTEA, 2001), pois compõem o grupo dos tipos de embalagens mais utilizadas no mundo. Só em 2015 foram produzidas e distribuídas cerca de 184 bilhões de embalagens em todo o mundo de acordo à Tetra Pak (2016a). Em contra partida, a taxa de reciclagem que em 2014 era de 46 bilhões de embalagens caiu em 2015 para 43 bilhões de embalagens (TETRA PAK, 2016a), o que confirma que o potencial gerador de resíduos deste tipo de embalagem vem crescendo com o passar dos anos.

Figura 1.1 - Participação dos principais materiais no total encontrado de RSU no Brasil em 2012



Fonte: Adaptado de ABRELPE, 2016.

No mercado brasileiro, essas embalagens começaram a ser introduzidas em 1957, tendo grande aceitação pelas empresas e pelos consumidores. Esta boa aceitação foi devido ao fato de que as embalagens cartonadas possuem algumas vantagens, como possibilitar que os alimentos sejam preservados sem que haja a adição de conservantes, bem como o transporte ser feito sem a necessidade de refrigeração, o que é bastante viável para países com grande extensão territorial como o Brasil (CEMPRE, 2013).

O descarte incorreto destas embalagens é considerado um sério problema ambiental, pois cada parte constituinte da mesma tem um tempo de decomposição natural diferente. Por isso, é de suma importância o estudo e aprimoramento de rotas para a recuperação dos resíduos cartonados visando ampliar as possibilidades de reaproveitamento.

O reaproveitamento das embalagens cartonadas ainda é precário no Brasil quando comparado a outros tipos de materiais como o próprio papel e o alumínio (ABRELPE, 2016). Apesar de serem constituídas de materiais totalmente recicláveis, para que isso aconteça é necessário um tratamento prévio para separação de cada uma das partes, tornando seu processo de reciclagem mais complexo em relação à reciclagem do alumínio, papelão e plástico separadamente. Apesar das limitações, a reciclagem e o reaproveitamento desses resíduos valorizam a matéria-prima, reduz a utilização de aterros sanitários, gerando benefícios econômicos e ambientais.

A Tetra Pak (2016b) afirma que, das embalagens cartonadas produzidas, em média apenas 23,6% são recicladas, indicando a necessidade de estudos que promovam a ampliação do reaproveitamento deste resíduo.

A busca por tecnologias de reciclagem das embalagens cartonadas vem recebendo destaque pela comunidade científica (SCHEIRS, 2006; ONWUDILI *et al.* 2009; PAPUGA *et al.* 2016; ALVARENGA, 2016), pois além do ganho ambiental com sua retirada do meio ambiente, são vistas como fonte de matéria-prima em outros processos.

A etapa inicial da reciclagem das embalagens cartonadas já é bem difundida no mercado, sendo realizada na indústria papelreira que, por sua vez, promove a separação das fibras de papel das camadas de polietileno e alumínio. Essas fibras podem ser usadas na confecção de papelão ondulado, bandeja de ovos e papel toalha (NEVES, 2000). Já para o compósito de alumínio e polietileno, as opções de reaproveitamento ainda são restritas.

Existem alguns estudos de técnicas de reciclagem do compósito de alumínio e polietileno. Dentre eles pode-se destacar a produção de telhas ecológicas (AYRILMIS *et al.*, 2008; DA SILVA *et al.*, 2015) e a pirólise das embalagens cartonadas (KORKMAZ *et al.*, 2009; HAYDARY *et al.*, 2013), da qual pode-se produzir diferentes produtos a depender das condições do processo.

A pirólise constitui um conjunto de reações de decomposição de materiais contendo carbono, por meio do calor na ausência parcial ou total de um agente oxidante (SANTOS, 2012). A maior parte do interesse atual associado a essa tecnologia tem viés ambiental e vem sendo aplicado ao tratamento e a destinação final dos resíduos sólidos (FEAM, 2010), uma vez que o processo apresenta uma forma atraente de reaproveitamento destes resíduos.

Todavia, se tratando de embalagens cartonadas, é mais interessante pirolisar somente o compósito formado pelo polietileno de baixa densidade e alumínio (PEBD/Al), levando-se em consideração que o papel é facilmente separado. Como este compósito é formado majoritariamente por polietileno (80%) e sua temperatura de decomposição é de aproximadamente 773 K (KORKMAZ *et al.*, 2009), trabalhando-se com temperaturas no intervalo de 773 K à 933 K, a pirolise deste compósito se compara à pirolise realizada em polímeros, já que o alumínio não é fundido a temperaturas abaixo de 933 K.

Os produtos resultantes da pirólise do compósito de polietileno e alumínio dependem das condições em que o processo é realizado. De acordo com Bagri e Williams (2002), da pirólise do polietileno de baixa densidade, em geral, são obtidos os seguintes produtos: gasoso (hidrogênio e hidrocarbonetos leves, de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>), líquido (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, de C<sub>9</sub> a C<sub>50</sub>) e sólido (carvão). Assim, a partir a pirólise do PEBD/Al, gera-se dois produtos de alto valor agregado: o alumínio metálico e a parafina (NEVES, 2000).

Diante deste contexto, o **objetivo principal** deste trabalho é estudar as condições do processo de pirólise do compósito de PEBD/Al, oriundo de embalagem cartonada, indicando aquela que gera uma maior conversão de hidrocarbonetos com alto potencial de aproveitamento comercial. E como **objetivos específicos**, tem-se:

- Fazer a caracterização química e física do compósito de PEBD/Al.
- Estimar parâmetros cinéticos da pirólise do compósito de PEBD/Al usando dados de termogravimetria;
- Realizar pirólise do compósito de PEBD/Al em leito fixo, em diferentes condições de temperatura e taxa de aquecimento e identificar os principais produtos obtidos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

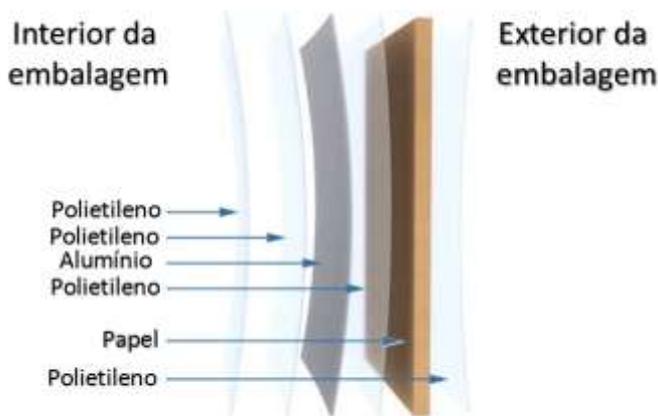
### 2.1 EMBALAGENS CARTONADAS

#### 2.1.1 Estrutura das embalagens

A comercialização das embalagens cartonadas se iniciou no ano de 1952, após sua invenção pelo empresário sueco Ruben Rausing e desde então vem sendo amplamente utilizada na indústria alimentícia (TETRA PAK, 2016c).

As embalagens cartonadas são constituídas por multicamadas de polietileno, papel e alumínio, como mostra a Figura 2.1. Em termos de composição, o papel representa a maior parte em massa da embalagem, que é de 75%, seguido do plástico e do alumínio que representam 20% e 5%, respectivamente (TETRA PAK, 2016d). A disposição destes materiais obedece a uma ordem determinada, passando por um processo conhecido como laminação, que consiste na compressão sobre as folhas destes constituintes.

Figura 2.1 - Estrutura da embalagem cartonada.



Fonte: Adaptado de Tetra Pak (2016d).

Para a fabricação das embalagens cartonadas, as bobinas de papel já impresso são intercaladas com o filme de polietileno e a folha de alumínio. Esta interposição em camadas passa pelo processo de laminação a quente, que faz a união das partes sem a utilização de aditivos como resina ou cola, pois o polietileno ao fundir, faz a adesão entre as camadas de papel e alumínio. Após a fundição, o material passa a ser considerado como um composto.

Por definição, um composto é um material multifase que apresenta uma proporção significativa das propriedades dos constituintes, de modo que a melhor

combinação das propriedades é obtida (CALLISTER, 2002). Ou seja, os elementos constituintes de um material compósito, apesar de atuarem conjuntamente, mantêm suas propriedades individuais e podem ser facilmente identificados. Assim, um material formado por um polímero e um metal ou por um polímero e uma cerâmica, ou ainda pela composição de um metal com uma cerâmica com um polímero é um compósito.

O papel tem por finalidade proporcionar suporte mecânico à embalagem e é feito a partir de fibras de celuloses da madeira, cujas propriedades devem ser controladas para que atenda as exigências de uma embalagem, como: brilho e brancura; índice de tração, índice de arrebentamento, índice de absorção de água, capacidade de impressão e desempenho gráfico, entre outras (NEVES, 2000).

A principal função do alumínio é impedir a entrada de oxigênio, microrganismos e luz, evitando que o meio externo entre em contato com o alimento. As folhas de alumínio possuem baixa resistência à tração, todavia, quando as temperaturas estão muito baixas, a resistência mecânica melhora, sendo adequadas para embalagens que ficam em frigoríficos (HANLON, 1998).

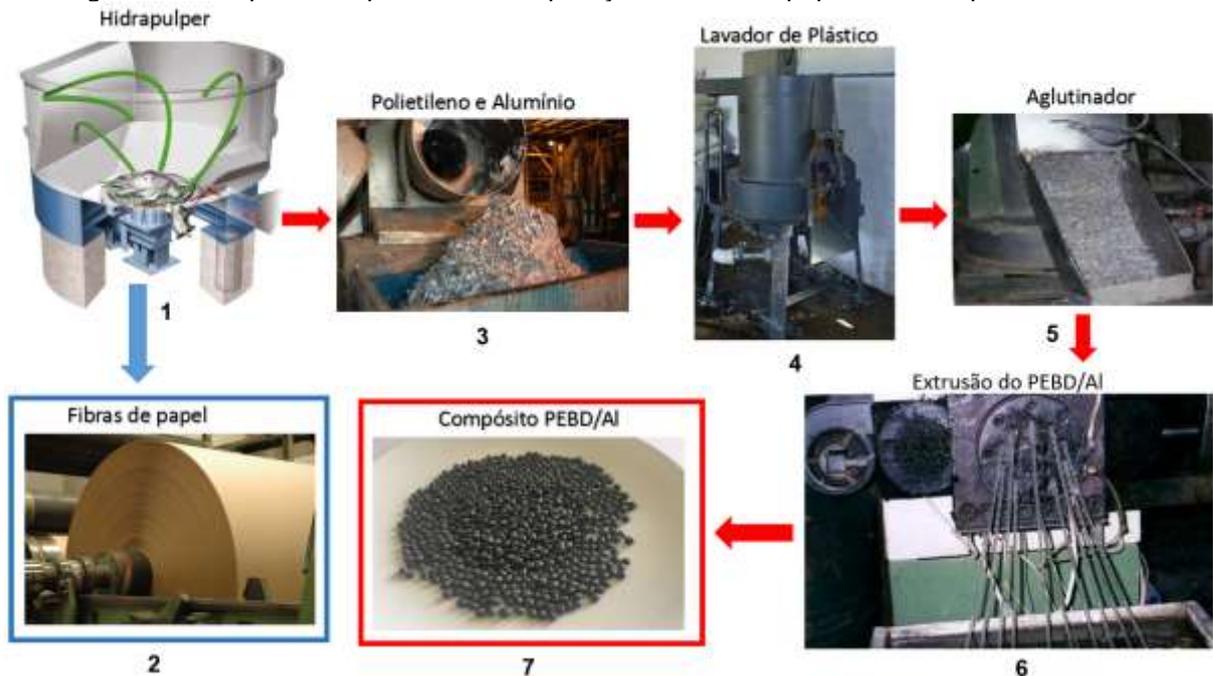
O polímero utilizado nessas embalagens é o polietileno de baixa densidade (PEBD), derivado do petróleo e atualmente também produzido a partir da cana-de-açúcar. Está presente em quatro camadas da embalagem, servindo para evitar o contato do papel com a umidade e do alumínio com o alimento. Além disso, é item de adesão entre as camadas dos outros materiais (NASCIMENTO *et al.*, 2007).

### **2.1.2 Métodos de Separação e Reciclagem das Embalagens**

Para que ocorra a reciclagem da embalagem, as camadas de materiais que a compõem devem ser separadas. O processo mais utilizado para esse tipo de separação é conhecido como *Hidrapulper*, que separa o papel do compósito de polietileno e o alumínio (ZUBEN, 1996; NEVES, 1999).

A Figura 2.2 mostra um esquema que exemplifica o processo de *Hidrapulper* enumerando e detalhando as etapas de acordo com cada parte do processo. É possível observar o momento em que as fibras de papel se separam do restante da embalagem e como acontece a formação do compósito de polietileno e alumínio em grãos.

Figura 2.2 - Esquema do processo de separação da fibra de papel e do composto PEBD/Al.



Fonte: Autor

As etapas do processo de *Hidrapulper* são descritas da seguinte forma:

- 1) A embalagem é adicionada, juntamente com água, a um rotor por cerca de trinta e cinco minutos para desagregação de alta e de baixa consistência das fibras.
- 2) Concluído o processo de hidratação, as fibras se separam e ficam suspensas, o que permite a sua retirada através de bombeamento. As fibras, já purificadas, são utilizadas na produção de diversos produtos como papel toalha, papel cartão, embalagem para ovos, etc. (BORGES, 2007).
- 3) O polietileno e o alumínio são retirados por gravidade pela parte lateral do *Hidrapulper*.
- 4) Posteriormente, o polietileno e o alumínio são colocados em um lavador de plástico (equipamento que possui um rotor não cortante) para remover os resíduos de fibras (ZUBEN, 1999).
- 5) Após sua purificação, essa mistura recebe um tratamento termomecânico, conhecido como aglutinação, no qual o plástico sofre agitação à seco por um rotor até que atinja a temperatura de plastificação e então aplica-se um choque térmico com a adição de pequenas quantidades de água. A finalidade do processo é proporcionar o aumento da densidade do material (BORGES, 2007).

- 6) Em seguida passa pela extrusora na qual é aquecido até que atinja o ponto de plasticidade, para posteriormente ser cortado em grãos, retirando resíduo de umidade (BORGES, 2007).
- 7) Após a embalagem cartonada passar por este processo, o compósito resultante corresponde basicamente a polietileno e alumínio, considerando-o, portanto como um compósito plástico.

O polietileno é um polímero termoplástico e pode ser reprocessado várias vezes, fazendo com que o alumínio presente no material fique contido apenas na peça final, não afetando o processo de extrusão, sendo uma opção interessante para as indústrias recicladoras de plásticos. Assim, diversos produtos podem ser produzidos com o plástico incorporado ao alumínio, como: lixeiras, bases de vassouras, materiais de escritório, dentre outros (SEIDEL, 2004).

Outra opção atualmente adotada é a produção de telhas e placas. Nesta forma de reciclagem, o material é prensado e aquecido para que as camadas de plástico/alumínio se fundam assumindo o molde em formato de telhas, ou placas que, após o resfriamento, estão prontas para o uso direto, ou para serem processadas como chapas (DAMAS, 2008).

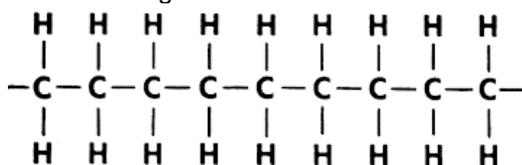
Existem processos que proporcionam a recuperação do alumínio com relação ao compósito PEBD/Al, pois este possui maior valor agregado. Um destes processos é a pirólise, que embora pouco utilizada comercialmente para este fim, é bastante promissora para a produção de matéria-prima (BASU, 2010), como é no caso das embalagens cartonadas.

No processo, o polietileno é transformado em parafina que pode ser comercializado com petroquímicas e o alumínio é totalmente recuperado em forma de lingotes ou pó de alta pureza que sendo transformados em folhas usadas na produção de novas embalagens (CHAGAS; CAVALCANTI, 2006).

## 2.2 POLIETILENO (PE)

O polietileno (Figura 2.3), é um polímero termoplástico cujo monômero é o etileno. É um elemento de baixo custo, sendo muito utilizado por suas características como a elevada resistência química e a solventes, baixo coeficiente de atrito, boas propriedades isolantes, baixa permeabilidade à água e não apresenta cheiro nem características tóxicas (MARTINHO, 2007).

Figura 2.3 - Polietileno



Fonte: Autor

Existem dois principais polímeros que constituem o grupo do PE, que são o polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD). O PEAD é bastante linear e degrada-se após os 690 K, enquanto que o PEBD é ramificado na sua estrutura, e decompõe-se termicamente a partir dos 720 K (PARADELA, 2012).

A presença de ramificações na estrutura de um polímero plástico está diretamente relacionada à sua velocidade de decomposição térmica. Quanto mais ramificada for a estrutura, maior é o grau de conversão da cadeia polimérica (AGUADO; SERRANO, 1999; WESTERHOUT *et al.*, 1997).

Segundo Aguado e Serrano (1999), a degradação do PE começa a 623 K com a diminuição da massa molecular do polímero. Quanto maior for a temperatura de degradação, maior será a produção da fração gasosa. Uma degradação mais extensa leva à formação de produtos condensados com elevada densidade. À medida que a degradação térmica do PE progride ocorre um aumento de compostos insaturados nos produtos.

## 2.3 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS

### 2.3.1 Aspectos Gerais

Como em sua composição o compósito PEBD/Al é formado majoritariamente do polímero de polietileno, sua degradação térmica pode ser comparada à degradação térmica do polietileno puro, já que o alumínio presente no compósito resultante não exerce influência significativa sobre os produtos de sua pirólise (KORKMAZ *et al.*, 2009).

Os primeiros estudos sobre a degradação térmica de polímeros não tinham como objetivo o desenvolvimento de alternativas viáveis para a conversão de resíduos poliméricos, e sim a determinação da sua estabilidade térmica ou mesmo constituição. Foi na década de 1970 que a degradação térmica de plásticos e borracha começou a ser considerada como uma alternativa interessante para a reciclagem de tais resíduos

(PARADELA, 2012).

A técnica de degradação térmica é uma ferramenta importante no que diz respeito ao desenvolvimento de novas tecnologias e na compreensão dos mecanismos de decomposição dos materiais poliméricos. A estrutura formada basicamente por átomos de ligações covalentes relaciona a sensibilidade térmica dos polímeros à mecanismos químicos de mudanças estruturais complexos. Essas ligações podem ser quebradas se uma energia de aquecimento for fornecida igual ou maior do que a energia de ligação do polímero (DE PAOLI, 2009).

Todas as mudanças na estrutura química e propriedades físicas devido a reações intra ou intermoleculares podem ser consideradas como degradação do polímero. A degradação pode ocorrer através de processos químicos (oxidação, hidrólise, ozonólise, entre outros), ou processos físicos como ações térmicas, mecânicas, fotoquímicas e de alta energia (DA SILVA *et al.*, 2016).

A degradação térmica pode ser classificada de acordo com a quebra de sua cadeia, podendo ocorrer de três tipos. O primeiro é com relação a degradação completa com quebra da cadeia principal. O segundo, pela ruptura de fragmentos laterais da cadeia com a geração de produtos voláteis e resíduos carbonizados. A ligação cruzada torna-se o terceiro tipo, formando pequenas quantidades de voláteis e grandes quantidades de resíduos da reação (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 2005).

A distribuição e o tipo dos produtos resultantes da degradação térmica de cada polímero estão associados a vários fatores: o tipo de polímero, condições de reação, o modo e tipo de operação do reator, dentre outros (AGUADO; SERRANO, 2006). Destas variáveis, a temperatura é a mais importante, pois influencia a transformação do polímero e a distribuição dos produtos. Da decomposição térmica de plásticos até quatro frações de produtos podem ser recuperados: líquidos, gases, ceras sólidas e resíduos sólidos. Deste modo, a degradação térmica de polímeros fornece uma gama de produtos: gases olefínicos, nafta, gases combustíveis, frações de óleo, coque, parafinas, etc., que podem ser utilizados como matéria-prima ou como combustíveis de maior qualidade se processados em refinarias (AGUADO; SERRANO, 1999).

São vários os métodos de degradação térmica que vem sendo estudados a fim de compreender a complexidade em que ocorre essa degradação, com destaque para a análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (PIELICHOWSKI e NJUGUNA, 2005).

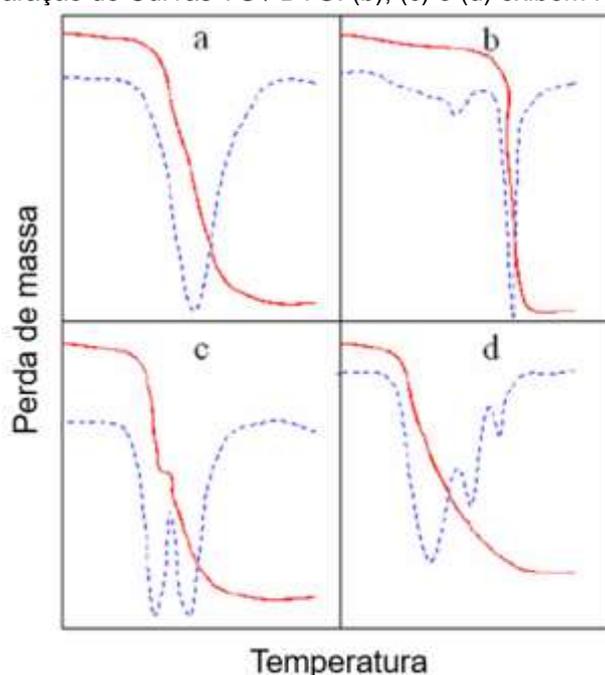
### 2.3.2 Análise Termogravimétrica de polímeros

A termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a massa é medida como uma função do tempo ou da temperatura. A TGA pode ser utilizada para avaliar tanto a cinética dos processos (físico-químicos) que ocorrem na amostra, como também a decomposição e estabilidade térmica de materiais sob diferentes condições. Em geral, somente com a TGA é difícil elucidar claramente o mecanismo de degradação térmica de um material polimérico (MENCZEL e PRIME, 2014).

A termogravimetria derivada (DTG) fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica da perda de massa ( $dm/dt$ ) em função da temperatura ou do tempo. Para melhorar a avaliação e visualização das curvas TG, instrumentos capazes de registrar automaticamente a derivada das curvas de termogravimetria foram desenvolvidos a fim esclarecer a degradação do material através da indicação dos picos relacionados a cada variação da massa da amostra.

Assim, permitindo uma melhor identificação da faixa de temperatura e variações de massa nas reações das substâncias presentes separadamente (Figura 2.4), já que apenas pelas curvas de TG isso se torna impraticável à medida que as curvas se sobrepõem nas reações que ocorrem numa mesma faixa de temperatura, originando apenas uma perda de massa contínua ao invés de várias perdas.

Figura 2.4 - Comparação de Curvas TG / DTG. (b), (c) e (d) exibem reações sobrepostas.



Fonte: Canevarolo Junior, 2006.

Outra vantagem sobre a análise das curvas de TG e DTG são referentes ao estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação.

Entre os métodos de análise termogravimétrica, o dinâmico (não isotérmico) é frequentemente utilizado, pois permite estudar a cinética da degradação térmica global de polímeros, fornecendo informações confiáveis para o cálculo da energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem global de reação. Entretanto, uma desvantagem é que este não fornece com precisão o mecanismo de degradação térmica devido à dificuldade para analisar misturas de gases produzidos. Por causa desta dificuldade, um método para a análise direta da composição do gás pela função de monitorização contínua de tempo foi desenvolvido.

A análise térmica combinada com técnicas analíticas como espectrometria de massa (MS), cromatografia gasosa (GC) e espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), são as mais amplamente utilizadas e importantes na identificação de produtos da pirólise (citações).

A análise termogravimétrica tem sido amplamente utilizada para estudo dos polímeros desde a década de 1960, no desenvolvimento de vários trabalhos relacionados à variação de massa em função do tempo ou temperatura (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Na avaliação termo analítica do PE feita por Sinfronio (2005) para verificar a estabilidade térmica dos polímeros, realizou-se um teste termogravimétrico na faixa de 303 a 1173 K, a diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 20 K min<sup>-1</sup>) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N<sub>2</sub>). O processo de degradação ocorreu entre as temperaturas de 660 – 792 K para PEBD, com a conversão máxima entre 763 e 765 K. Observou-se que houve uma mudança no início da perda de massa para temperaturas mais elevadas na medida em que se aquece.

Já as análises termogravimétricas realizadas pelo INMETRO (2004) indicaram que a degradação térmica ocorreu entre as temperaturas de 733 – 765 K para o PEBD, sendo atingida a máxima conversão entre 753 e 755 K.

A caracterização térmica do polietileno de embalagens multicamadas foi uma parte experimental do trabalho de Desiderá (2007). As análises termogravimétricas foram realizadas a uma temperatura de 303 a 1253 K a uma taxa de 10 K min<sup>-1</sup>. Os resultados encontrados para PEBD indicaram que as temperaturas correspondentes à perda de 1% e 50% em massa foram de 529 e 648 K, respectivamente.

Saha *et al.* (2008) também realizaram análises termogravimétricas em amostras

de resíduos de PEBD. Os ensaios se deram entre 303 – 875 K em cinco rampas diferentes de aquecimento 5, 10, 15, 20 e 25 K min<sup>-1</sup>. A temperatura na qual a perda de massa máxima foi identificada para cada taxa de aquecimento foi de 734, 748, 754, 763 e 770 K, respectivamente.

### 2.3.3 Cinética de Degradação Térmica

Entender a cinética de degradação térmica dos materiais é de grande importância em várias áreas de estudo para obtenção de informações sobre o mecanismo das reações químicas e por meio delas prever o comportamento de reações que ainda não foram realizadas. Segundo Alvarenga (2012), a cinética estuda a velocidade com que a composição química de um sistema muda ao longo do tempo. As razões para a realização deste tipo de estudo são: a determinação do mecanismo de reação mais provável e a obtenção dos parâmetros cinéticos.

Para pirólise, propor mecanismos para caracterizar com precisão a degradação térmica é um processo bem complexo, pois ocorrem diferentes tipos de reações simultaneamente como: reações paralelas primárias e secundárias, assim como reações competitivas.

Os modelos mais empregados na modelagem da cinética de degradação térmica primária são: reação global, isoconversionais e reações paralelas independentes (RPI) (XAVIER, 2016).

O modelo de reação global não é capaz de reproduzir detalhes da curva DTG para pirólise de materiais que apresentem dois ou três picos por ter apenas um pico ajustado à parte central da curva DTG (termogravimetria diferencial). Além disso, não é possível prever o rendimento dos produtos baseados nas condições do processo, pois este modelo é limitado pela consideração de razão fixa entre produtos (WHITE *et al.*, 2011).

No método das reações paralelas e independentes, a taxa total da reação é a combinação linear das taxas das reações parciais, considerando a fração mássica de cada um dos principais componentes do material (SANTOS, 2011), de modo que são degradados individualmente, garantindo uma eventual decomposição simultânea.

Os métodos isoconversionais consistem na obtenção da energia de ativação pela mudança de temperatura ocorrida devido à mudança da taxa de aquecimento, quando comparadas duas ou mais curvas em um ponto de conversão igual (XAVIER, 2016). A principal vantagem dos modelos isoconversionais é poder estimar a energia

de ativação, sem ter o conhecimento da rota de decomposição ou da ordem dessas reações (SANTOS *et al.*, 2012).

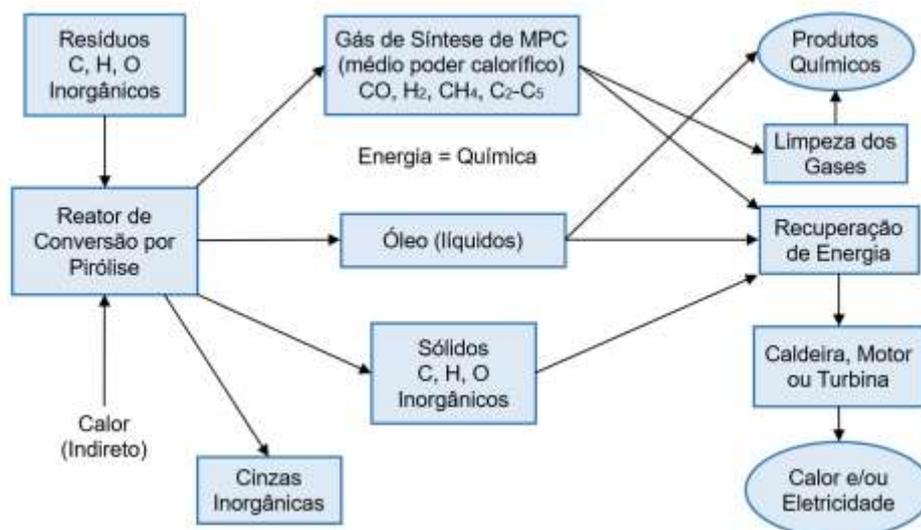
Dentre os métodos isoconversionais descritos na literatura, pode-se destacar: Ozawa (OZAWA, 1965), Starink (STARINK, 2007), Kissinger (KISSINGER, 1956) e Kissinger- Akahira-Sunose (AKAHIRA; SUNOSE, 1971) utilizados neste trabalho.

Alvarenga (2016) realizou um estudo das reações de pirólise dos resíduos cartonados e de seus componentes isoladamente, a fim de estimar os parâmetros cinéticos destas reações. Para isto, utilizou análises termogravimétricas e modelos isoconversionais e de reações paralelas independentes (RPI). Os resultados da sua pesquisa apresentaram que a degradação do polietileno puro ocorre no intervalo entre 670 e 790 K, a energia de ativação média de  $167,21 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e que a aplicação dos modelos isoconversionais se adequaram ao processo.

## 2.4 PIRÓLISE

A pirólise é um processo de decomposição térmica de um sólido orgânico por meio da quebra de ligações carbono-carbono que ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio resultando na formação de um grande número de compostos químicos com diversas aplicações (SHARUDDIN, *et al.* 2016; PARADELA, 2012), como mostra a Figura 2.5.

Figura 2.5 - Esquema de um processo de pirólise aplicado a resíduos.



Fonte: Adaptado de Paradela (2012).

Dependendo da condição de operação, a pirólise pode ser classificada em três categorias principais: lenta, convencional, rápida e *flash*. Cada uma destas categorias leva a diferentes rendimentos de produtos, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Principais processos básicos de pirólise.

Tipos de Pirólises	Tempo de residência (s)	Taxa de aquecimento (K/s)	Temperatura (K)	Composição resultante		
				Fração líquida	Fração sólida	Fração gasosa
Lenta	Horas/dias	baixa	573–773	-----	-----	-----
Convencional	450–550	0,1–1	Até 950	30	35	35
Rápida	0,5–10	10–200	850–1250	50	20	30
Flash	<0,5	>1000	1050–1300	75	12	13

Fonte: Adaptado de Jahirul *et al.* (2012) e Kimura (2009)

Assim, a depender das condições em que ocorre, a pirólise pode ser utilizada para maximizar ou minimizar determinada fração dos produtos. Temperaturas mais elevadas e curtos tempos de residência são utilizados para obtenção de produto líquido, enquanto longos tempos de permanência e baixas temperaturas levam a um aumento na produção de sólidos. Condições como: material a ser pirolisado e seu tamanho, taxa de aquecimento, temperatura de reação, pressão, gás de inertização e tempo de residência dos produtos no meio reacional, influenciam diretamente as reações de pirólise. No Quadro 2.1 apresenta-se um resumo dos efeitos que os principais parâmetros da pirólise exercem nos tipos e composição dos produtos finais de reação.

Quadro 2.1 - Parâmetros que afetam a distribuição dos produtos de pirólise.

Parâmetro	Efeito
Composição química	Os produtos primários da pirólise estão diretamente relacionados com a estrutura e composição dos reagentes, e também com o mecanismo da sua decomposição (puramente térmico ou catalítico).
Temperatura de pirólise e Taxa de aquecimento	Temperaturas mais elevadas e maiores taxas de aquecimento aumentam a quebra das ligações e favorecem a produção de pequenas moléculas.
Tempo de Pirólise	Maiores tempos de residência favorecem uma conversão secundária dos produtos primários, produzindo mais resíduo carbonoso, alcatrões, bem como produtos termicamente mais estáveis, diminuindo assim o efeito da estrutura original do polímero.
Tipo de reator	Determina principalmente a qualidade da transferência de calor e o tempo de residência de gases.
Pressão de operação	Pressões baixas reduzem a condensação de fragmentos reativos formando mais resíduo carbonoso.
Uso de catalisador	O seu uso influencia os mecanismos e a cinética, logo, a distribuição dos produtos.

Fonte: Adaptado de Paradela (2012).

A temperatura é um dos parâmetros operacionais mais significativos na pirólise, uma vez que controla a reação de craqueamento da cadeia polimérica. Quando a temperatura no sistema aumenta, a vibração das moléculas dentro do sistema é maior, o que resulta na quebra da cadeia de carbono (SOBKO, 2008).

Em geral na pirólise de polímeros plásticos como o compósito de PEBD/AL, quanto mais a temperatura é elevada, maior é a produção da fração gasosa não condensável juntamente com a produção de um combustível líquido de menor valor

agregado como o diesel (SCHEIRS, 2006).

A pirólise de plásticos conduz a uma ampla distribuição de hidrocarbonetos, uma gama entre C9-C50, sendo cada fração composta principalmente por dienos, alcenos e alcanos. Ocorrendo entre temperaturas de 773 K e 1173 K, a obtenção desta vasta gama de produtos é um fator determinante que contribui para o fomento de estudos sobre a temperatura ideal de maximização da fração ou produto de interesse.

Williams e Williams (1999), estudaram a influência da temperatura no tipo e composição dos produtos obtidos da pirólise de PE. Variaram a temperatura entre 773 K e 973 K e obtiveram duas frações principais: 15 – 17 % de gases e 80 – 84% de líquidos, verificando o crescimento significativo na percentagem de gases com o aumento da temperatura. Os líquidos foram essencialmente formados por hidrocarbonetos alifáticos com uma pequena porcentagem de olefinas, apresentando pontos de ebulição entre 373 – 773 K.

Na pirólise de PEBD, Marcilla *et al.* (2009a) observaram que uma pequena quantidade de óleo começou a se formar a uma temperatura de 663-658 K. O rendimento líquido máximo foi entre 742-767 K. Onwudili *et al.* (2009) observaram que a conversão de óleo de PEBD começou a 683 K. Um material ceroso castanho formado a uma temperatura inferior a 683 K indicou a conversão incompleta de óleo, de modo que concluíram que a variação da temperatura influenciou nos produtos obtidos.

Em outro estudo feito por Marcilla *et al.*, (2009b), concluiu-se que a temperatura ótima para obter óleo líquido de maior qualidade foi de 823 K. O aumento adicional da temperatura para 873 K só reduziu o rendimento líquido obtido (WILLIAMS; WILLIAMS, 1999), mostrando mais uma vez o efeito da temperatura sob diferentes condições com relação à pesquisa anterior.

O rendimento e a composição dos produtos obtidos da pirólise, como a do polietileno, não são controlados apenas pela temperatura, mas também pela duração da reação (SCHEIRS, 2006).

O tempo de residência permite que reações secundárias e/ou terciárias possam se desenvolver a medida em que aumenta, de forma que quanto maior o tempo, também maior a formação de carvão. Tempo de residência de até 30 minutos para pirólise de polietileno não registram o aparecimento de carvão e que reações com tempo de até 45 minutos são suficientes para a conversão total do PEBD a uma temperatura de 773 K (PAPUGA *et al.* 2016).

Onwudili *et al.* (2009), que estudaram a composição dos produtos de pirólise de PE de baixa densidade, num reator de leito fixo, em atmosfera inerte de nitrogênio, entre os 573 e 773 K, observaram que o PEBD foi totalmente convertido em óleo e gás durante o aumento da temperatura da reação a 723 K. Com o aumento do tempo de residência perceberam que o óleo estava sendo consumido em direção à produção de gás e carvão, no entanto nenhuma formação de carvão foi observada em corridas com tempo zero e 30 minutos, mas surgiu quando o tempo experimental foi prolongado para 60 min ou mais. O rendimento de óleo diminuiu com os tempos de residência prolongados dos produtos primários no reator. Os investigadores concluíram que existiu forte influência do tempo de residência nos rendimentos e nos compostos dos produtos da pirólise de PEBD.

Solak e Rutkowski (2014), estudaram a influência da utilização de diferentes tipos de catalisadores metálicos a base de cloreto sobre os produtos da pirólise de embalagens cartonadas. Concluíram que a utilização de catalisadores pode proporcionar maior produção de líquidos em detrimento a produção de cera característica da degradação do polietileno.

Se tratando de pirólise de compostos plásticos como o compósito PEBD/Al, a escolha do reator exerce grande influência sobre as condições experimentais como tempo de residência, eficiência de transferência de calor e reação para alcançar o produto final desejado (SHARUDDIN, *et al.* 2016).

Um dos reatores mais utilizados para a pirólise de polietileno são os de leito fixo (COSTA, 2006). São várias as investigações efetuadas sobre a influência das condições experimentais no processo de pirólise de PE, tendo em vista o reator de leito fixo (CEPELIOGULLAR; PUTUN, 2013; BAGRI; WILLIAMS, 2002; SAAD *et al.*, 2015; BALLICE, 2001).

Diante do contexto apresentado neste referencial teórico, foi possível determinar os parâmetros para este estudo. Entretanto, as pesquisas sobre a pirólise do compósito de PEBD/Al ainda são bem restritas, principalmente se tratando da utilização de reator de leito fixo, e inéditas nas condições aqui estabelecidas. Porém, trabalhos sobre a degradação térmica do PE e outros compostos plásticos em condições variadas já são bem difundidas no meio acadêmico e serviram como base comparativa para as análises dos parâmetros aplicados neste trabalho.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO MATERIAL

##### 3.1.1 Material

O material sólido foco do trabalho foi o compósito de polietileno e alumínio, ilustrado na Figura 3.1. O compósito é oriundo do processo de extrusão/injeção de resíduos de embalagens cartonadas e fornecido pela empresa Tetra Pak.

Figura 3.1 – Material utilizado: compósito PEBD/AL



Fonte: Autor

##### 3.1.2 Massa Específica Real

Determinada através do método de picnometria a gás, utilizando um picnômetro de gás hélio, da marca Micromeritics e modelo Accupyc 1331, do Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Foram realizadas três análises e os resultados finais são as médias dos valores. A sensibilidade de medida do picnômetro a gás utilizado é de  $10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>.

##### 3.1.3 Diâmetro

O diâmetro médio das partículas é obtido através da técnica de peneiramento com peneira de base vibratória. As partículas são alimentadas no conjunto de peneiras com aberturas distintas. Após aproximadamente 10 minutos de peneiramento, o

equipamento é desligado e observada a faixa de peneiras onde fica retida a maior fração de partículas. São selecionadas as partículas passantes na peneira de 2,80 e retidas na de 2,36 mm (equivalente a 7 e 8 *mesh* na escala Tyler, respectivamente) por apresentarem maior quantidade de material. Logo o diâmetro médio das partículas é estimado através de média aritmética entre o limite superior (2,80 mm) e o limite inferior (2,36 mm).

#### 3.1.4 Esfericidade

As partículas foram dispostas em uma bancada sobre folha milimetrada a fim de facilitar a determinação das medidas das amostras, e em seguida, foram fotografadas. A esfericidade das partículas do compósito foi determinada com o auxílio do software *ImageJ*, sendo calculada pela razão entre o diâmetro inscrito e o circunscrito à partícula.

### 3.2 ANÁLISE ELEMENTAR

Para realizar a análise elementar utilizou-se o equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer, instalado no laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.3 INFRAVERMELHO

O compósito de PEBD/Al foi caracterizado no Espectrofotômetro no Infravermelho com Transformada de Fourier para identificar as ligações químicas presentes na amostra a partir das bandas de absorção. Para isso, utilizou-se o Cary 630 FTIR (*Fourier Transform Infrared*), da *Agilent Technologies*, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais, do Mestrado em Energia, da UFES campus São Mateus.

As análises foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando 500 leituras com precisão de  $2\text{cm}^{-1}$ , na faixa de  $430$  a  $900\text{cm}^{-1}$ . A amostra foi colocada diretamente no orifício do cristal em que ocorre a leitura pelo acessório de ATR (refletância total atenuada).

### 3.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

#### 3.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios termogravimétricos foram realizados no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando o analisador termogravimétrico modelo DTG-60H, da marca Shimadzu, que apresenta sensibilidade de 0,1K para a medida de temperatura e possui balança analítica com sensibilidade de medida de  $10^{-6}$  g.

As análises foram feitas sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso a uma vazão de  $50 \text{ ml min}^{-1}$ . A massa inicial das amostras foi de aproximadamente 6 mg. Os ensaios dinâmicos foram executados desde a temperatura ambiente ( $\sim 298 \text{ K}$ ) até  $873 \text{ K}$ , a diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e  $50 \text{ K/min}$ .

#### 3.4.2 Modelos Cinéticos – Método Isoconversional

O método isoconversional tem como princípio a condição de que as velocidades da reação de conversão ( $\alpha$ ) constante são unicamente função da temperatura, como mostrado na Equação 3.1:

$$\frac{da}{dt} = k(T)f(a) \quad (3.1)$$

em que,  $k(T)$  é a constante da taxa de reação e é descrita pela Equação de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (3.2)$$

onde  $R$  é a constante de gás ideal e  $T$  é a temperatura,  $k_0$  é o fator pré-exponencial ou fator de frequência e  $Ea$  é a energia de ativação da reação.

A degradação térmica em condições não isotérmicas, considerando o material sólido, ocorre com um aumento linear da temperatura ( $T=T_0+\beta t$ ), com uma taxa de aquecimento definida por:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.3)$$

Assim, substituindo as Equações 3.2 e 3.3 na Equação 3.1, obtém-se:

$$\frac{da}{f(a)} = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} dT \quad (3.4)$$

Integrando a Equação 3.4, a partir da temperatura inicial ( $T_0$ ), correspondente à conversão ( $\alpha_0=0$ ), até a temperatura de inflexão  $T$ , correspondente à conversão  $\alpha$ , temos:

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (3.5)$$

Na Tabela 3.1 estão descritas as equações, geradas pela integração da Equação 3.5 de acordo com cada método utilizado para determinar a energia de ativação.

Tabela 3.1 - Métodos isoconversionais.

Método	Equação
Ozawa	$\ln(\beta) = -1,0518 \left( \frac{E_a}{RT} \right) + \left[ \ln \left( \frac{k_0 E_a}{R} \right) - \ln g(a) - 5,3305 \right]$ (3.6)
K-A-S	$\ln(\beta/T^2) = \ln \left[ \frac{k_0 R}{E_a g(a)} \right] - \left( \frac{E_a}{RT} \right)$ (3.7)
Starink	$\ln(\beta/T^{1,8}) = -(1,007 - 1,2 \times 10^{-5} E_a)(E_a/RT) + c_2$ (3.8)
Kissinger	$\ln \left( \frac{\beta}{T_{max}^2} \right) = - \left( \frac{E_a}{RT_{max}} \right) + \left[ \ln \left( \frac{k_0 R}{T} \right) - \ln g(a) \right]$ (3.9)

Fonte: Autor

Os métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) (AKAHIRA e SUNOSE, 1971), Ozawa (OZAWA, 1965) e Starink (STARINK, 2007) obedecem às mesmas considerações matemáticas e físico-químicas, entretanto se diferem quanto ao método de aproximação da integração da Equação 3.5. Já o método proposto por Kissinger (1956) utiliza a técnica de integração por partes e baseia-se no deslocamento do pico de temperatura mais alta à medida que há o aumento na taxa de aquecimento. De modo que, a partir da Equação 3.9, o valor da energia de ativação é obtido por uma única regressão linear simples. Para tanto, em diferentes taxas de aquecimento, usam-se os dados experimentais na forma:  $\ln \left( \frac{\beta}{T_{max}^2} \right)$  como função de  $\frac{1}{T_{max}}$  (RIEGEL et. al., 2008).

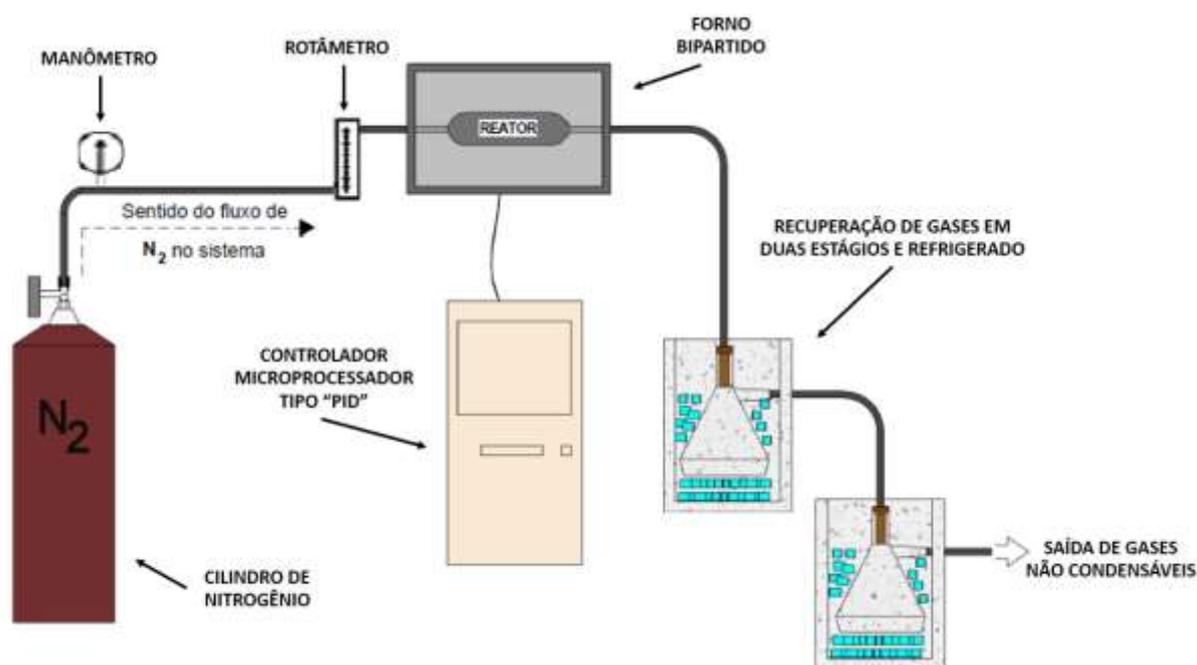
## 3.5 PIRÓLISE EM LEITO FIXO

### 3.5.1 Unidade Experimental

A pirólise do compósito de PEBD/Al foi realizada em um reator tubular de quartzo (leito fixo) de 3 cm de diâmetro interno e 0,9 cm de diâmetro na entrada, por 23 cm de

comprimento colocado em um Forno Tubular Bipartido Fortlab modelo FT 1200 H/V na posição horizontal, que por sua vez está acoplado ao controlador digital Modelo FE50RPN no Laboratório de Eficiência Energética II do CEUNES/UFES esquematizado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Desenho esquemático do processo de pirólise.



Fonte: Autor

No flange da parte direita do forno foi conectada uma mangueira para a entrada de nitrogênio e ao lado esquerdo outra mangueira foi conectada para a saída do gás de purga e para os gases expelidos na reação que, por sua vez, está conectada dois Kitassatos em banho de gelo em série para recuperação dos condensáveis. Os gases não condensáveis foram passados por lavagem em água e descartados para a atmosfera.

### 3.5.2 Efeito da Temperatura e da Taxa de aquecimento

As pirólises foram realizadas com a massa de 5 g do compósito de PEBD/Al inserida no reator de quartzo, juntamente com lã de quartzo (inerte) para compor o leito. As reações foram conduzidas nas temperaturas de 813, 853 e 893 K e taxas de aquecimento de 10, 30 e 50 K  $\text{min}^{-1}$  sob fluxo de nitrogênio (99,999%) como gás de arraste a uma vazão de aproximadamente 185 ml  $\text{min}^{-1}$ . Após atingir a temperatura final, a resistência permaneceu aquecida por 30 minutos.

Uma matriz de planejamento de experimentos foi montada para investigar os efeitos da temperatura e da taxa de aquecimento na reação de pirólise. Como variáveis respostas foram analisados os rendimentos dos hidrocarbonetos produzidos no processo. A Tabela 3.2 apresenta a matriz do planejamento fatorial  $3^2$ , resultando em um total de 9 experimentos.

Tabela 3.2 - Matriz do planejamento para as reações de pirólise em leito fixo.

Corrida	Temperatura (K)		Taxa aquecimento (K/min)	
	Valores escalonados	Valores reais	Valores escalonados	Valores reais
1	-1	813	-1	10
2	-1	813	0	30
3	-1	813	1	50
4	0	853	-1	10
5	0	853	0	30
6	0	853	1	50
7	1	893	-1	10
8	1	893	0	30
9	1	893	1	50

Fonte: Autor

### 3.5.3 Identificação dos Produtos

Para identificação dos produtos, foi utilizada a metodologia apresentada por Kumar e Singh (2013) em que aproximadamente 100 mg de cada amostra da fração líquida foram solubilizados em 500  $\mu\text{L}$  da solução do padrão interno *n*-tetracosano- $d_{50}$  98% a uma concentração de 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . A amostra fortificada com padrão foi aplicada no topo de uma coluna de vidro recheada com 2,5 g de sílica gel 60. As amostras foram fracionadas em parafinas, eluídas com 10 mL de *n*-hexano, olefina, eluídos com 10 mL de *n*-hexano: diclorometano (9:1) e os demais compostos não identificados, eluídos com 10 mL de diclorometano: metanol (9:1).

As frações foram recolhidas em balões de 50 mL e evaporou-se o solvente em evaporador rotatório sob pressão reduzida. Cada fração foi então transferida para frascos de 2 ml utilizando diclorometano.

Tabela 3.3 - Condições experimentais do CGMS.

GC-MS-OP 2010		
Shimadzu		
Condições GC		
Temperatura da coluna do forno	343 K	
Modo de injeção	Fracionado	
Temperatura de injeção	473 K	
Proporção fracionada	10	
Modo de controle de fluxo	Velocidade linear	
Fluxo de coluna	1,51 mL/min	
Gás de arraste	Hélio 99,9995% de pureza	
Avanço da temperatura da coluna do forno		
Taxa	Temperatura (K)	Tempo de espera (min)
--	343	2
10	573	7
		(32 min total)
Coluna: DB-5		
Comprimento	30,0 m	
Diâmetro	0,25 mm	
Espessura do filme	0,25 $\mu$ m	
Condições MS		
Temperatura da fonte de íons	473 K	
Temperatura da interface	513 K	
Início <i>m/z</i>	40	
Fim <i>m/z</i>	1000	

Fonte: Adaptado de Kumar e Singh (2013).

Os componentes das olefinas foram analisados usando GC-MS-QP 2010 (Shimadzu) usando o detector de ionização de chama. As condições do GC, o progresso da temperatura da coluna do forno, a coluna utilizada e as condições do MS são indicadas na Tabela 3.3.

Os dados fornecidos pelo equipamento foram tratados pelos *software* AMDIS\_32 versão 2.65, de forma a identificar os produtos, tendo como foco os compostos majoritários (áreas acima de 1%). Os produtos foram identificados utilizando a biblioteca NIST08 para índice de similaridade acima de 90%.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PEBD/AL

A Tabela 4.1 apresenta as propriedades físicas do compósito PEBD/Al em comparação ao polietileno de baixa densidade em sua forma pura.

Tabela 4.1 - Propriedades físicas - resultados e valores da literatura.

Material	Referência	Massa Específica ( $\rho$ )	Diâmetro ( $d_p$ )	Esfericidade ( $\phi$ )
PEBD/Al	Este Trabalho	0,9407 g/cm <sup>3</sup>	2,58mm	0,91
PEBD puro	Marques, 2012	0,906 g/cm <sup>3</sup>	-	-
	Alvarenga, 2016	0,9414 g/cm <sup>3</sup>	-	-

Fonte: Autor

O valor médio da massa específica do compósito PEBD/Al encontrada neste trabalho foi de 0,9407g/cm<sup>3</sup>. Este valor se encontra dentro da faixa de massas específicas encontradas na literatura para o PEBD quando analisado sem o alumínio.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da análise elementar do material analisado neste trabalho e os valores de referência encontrados na literatura para o polietileno de baixa densidade.

Tabela 4.2 - Análise elementar - resultados e comparativo

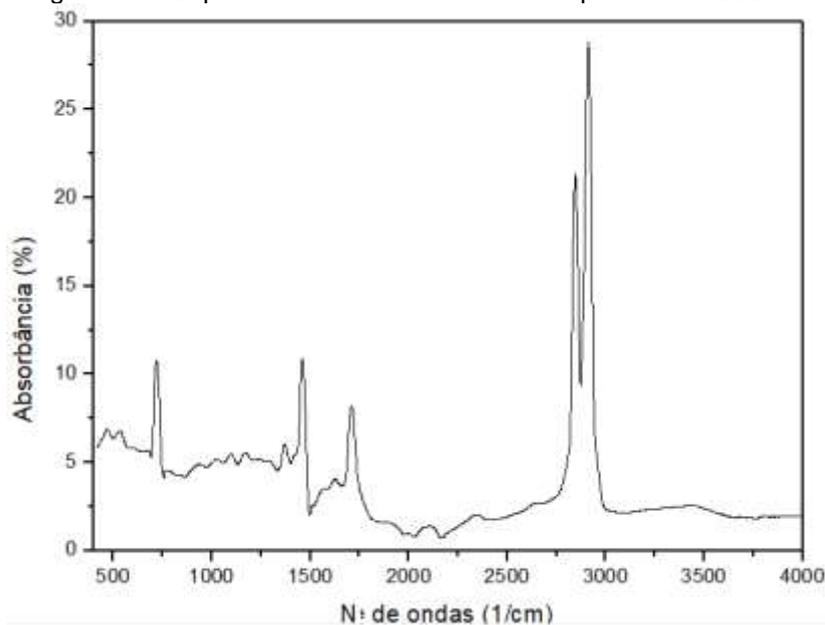
Material	Referência	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
PEBD/Al	Este Trabalho	65,18	11,34	0,1	1,59
PEBD puro	Park e Ahn (2012)	85,7	14,2	0,05	-
	Alvarenga <i>et al.</i> (2016)	84,6	14,52	0,12	0,01

Fonte: Autor

A amostra apresentou maiores porcentagens de carbono e hidrogênio em sua constituição, o que pode garantir uma melhor eficiência na queima e uma maior liberação de energia, já que quanto maior o teor de carbono, mais elevado é o poder calorífico do material. Se comparando aos resultados da literatura sobre o polietileno puro, nota-se uma diminuição do teor de carbono e de hidrogênio. Este fato pode estar relacionado a presença do alumínio que afeta diretamente a participação dos demais elementos na composição do compósito.

Uma análise dos grupos funcionais presentes na amostra de PEBD/Al foi realizada via espectrometria de infravermelho com transformada em Fourier. O espectro de infravermelho do compósito é apresentado na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Espectro de infravermelho do compósito de PEBD\Al.



Fonte: Autor

É possível observar uma banda mais intensa entre os números de onda 2750 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  associada a estiramentos simétricos, assimétricos alifático, aromáticos e alcenos. Nota-se a elevação do pico na região de 2900  $\text{cm}^{-1}$  o que indica a forte presença de carbonos primários e secundários de alifáticos.

Entre 1500 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ , os picos estão relacionados com vibrações de núcleos aromáticos, enquanto na faixa de 750  $\text{cm}^{-1}$  relaciona-se à anéis aromáticos, o que pode indicar a presença desse grupo na amostra de PEBD/Al.

A ausência do alumínio na detecção do infravermelho se deve ao fato de o mesmo ter uma baixa absorção de radiação infravermelho, sendo considerado um absorvedor pobre e altamente refletivo, difícil de aquecer com energia infravermelha.

## 4.2 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

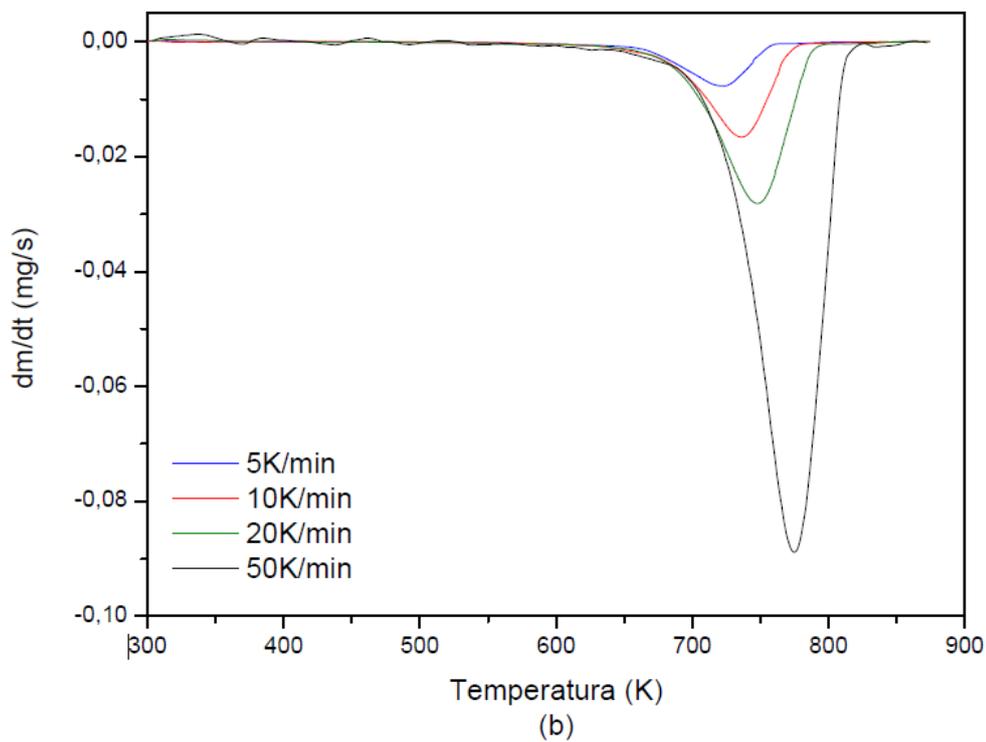
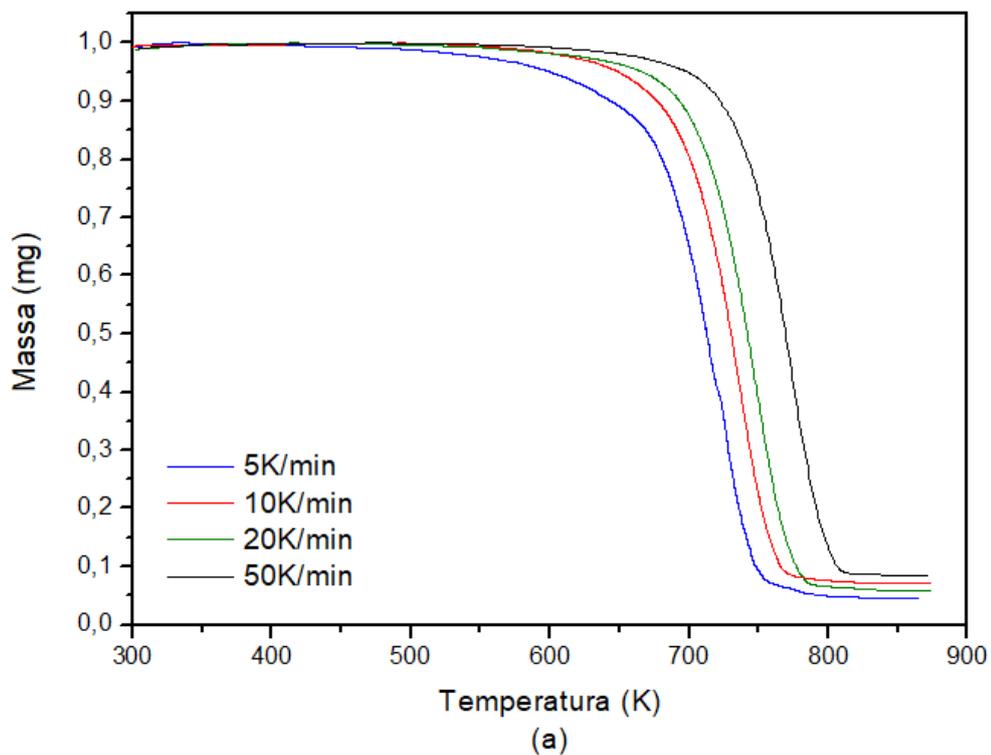
### 4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 4.2 são mostradas as curvas referentes à perda de massa e à taxa da perda de massa ( $dm/dt$ ) em função da temperatura para a pirólise da amostra a diferentes taxas de aquecimento.

É possível observar apenas uma etapa de devolatilização das amostras de PEBD/Al (Figura 4.2-b), indicando que a degradação térmica do polietileno se inicia em torno de 670 K e estende-se até 820 K, aproximadamente. Observa-se ainda que

a velocidade máxima de conversão do material durante a pirólise aumenta com o aumento da taxa de aquecimento.

Figura 4.2 - Perda de massa (a) e taxa da perda de massa (b)

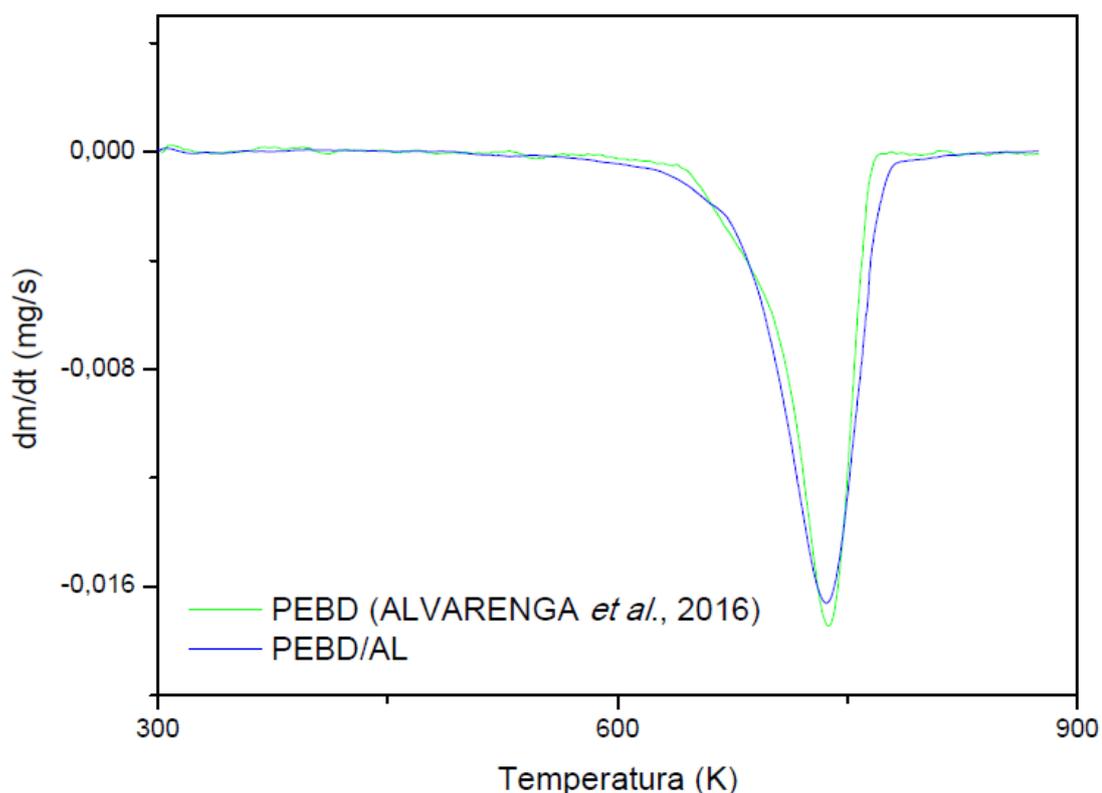


Fonte: Autor

Resultados semelhantes foram encontrados por Alvarenga (2016) para TG/DTG de PEBD puro a taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 50 K/min e temperatura final de 875 K.

Quando comparado as curvas da taxa de perda de massa do compósito de PEBD/Al com o polietileno puro (Figura 4.3), percebe-se que possuem perfis semelhantes, confirmando que o alumínio não interfere nas reações de pirolise.

Figura 4.3 - Sobreposição das taxas de perda de massa do PEBD puro com o PEBD/Al à taxa de aquecimento de 10 K/min.

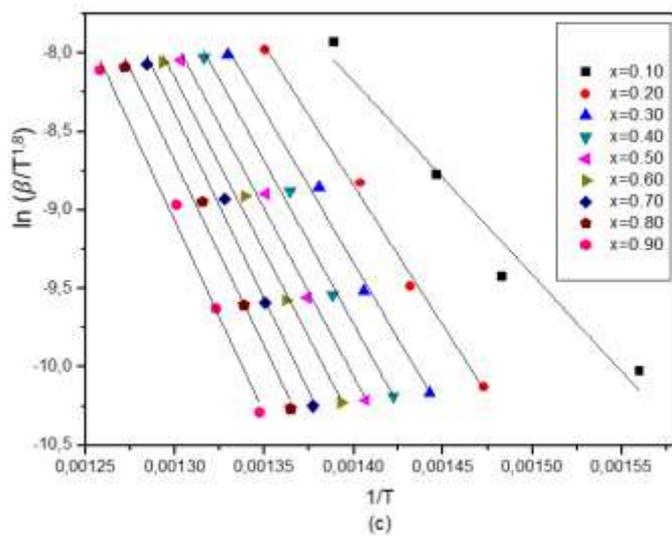
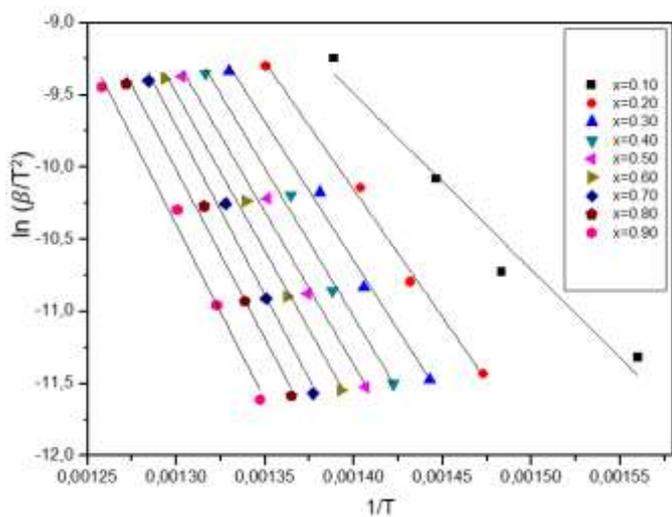
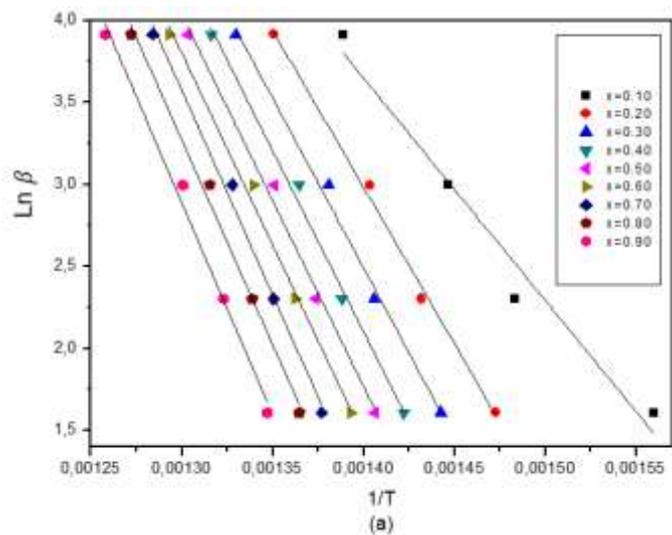


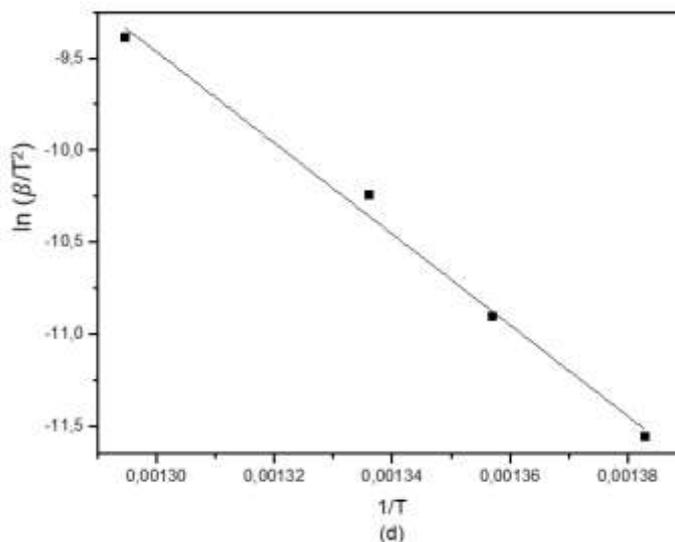
Fonte: Autor

#### 4.2.2 Modelo Cinético – Método Isoconversional

As regressões lineares referentes aos métodos de Ozawa, Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) e Kissinger para a reação de pirólise do compósito PEBD/Al são mostradas na Figura 4.4. Para os três primeiros métodos, as regressões lineares são para uma faixa de conversão de 10 a 90%. O modelo de Kissinger, por utilizar apenas a temperatura de pico, fornece uma única reta.

Figura 4.4 - Regressões lineares para os métodos isoconversionais: (a) Ozawa (b) K-A-S, (c) Starink e (d) Kissinger.





Fonte: Autor

Nos métodos apresentados nas Figuras 4.4-a, 4.4-b e 4.4-c as retas obtidas do ajuste linear são aproximadamente paralelas, principalmente no intervalo de 20 a 90%. O paralelismo destas retas denota um comportamento cinético semelhante, indicando que provavelmente o mecanismo de reação para essa faixa de conversão é o mesmo ou há uma unificação dos mecanismos de reações múltiplas. Entretanto, o não paralelismo das retas a 10% de conversão indica que existem mudanças nos mecanismos de reação a temperaturas mais amenas. Conseqüentemente, mecanismos de reação distintos apresentam diferentes valores para a energia de ativação (Alvarenga, 2012).

Utilizando o coeficiente angular das retas obtidas por regressão linear e as equações propostas por Ozawa (OZAWA, 1965), Starink (STARINK, 2007), Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) (AKAHIRA e SUNOSE, 1971) e Kissinger (1956), foi possível obter a energia de ativação da pirólise do compósito de PEBD/Al. A energia de ativação global obtida pelo método de Kissinger foi de 205,87 KJ/mol com  $r^2$  de 0,989.

A partir da análise da Tabela 4.3 sobre a energia de ativação calculadas para cada valor de conversão pelos métodos utilizados, observa-se que os valores dos coeficientes de determinação ( $r^2$ ) são adequados para as estimativas de energia de ativação e que há uma dependência da energia de ativação com a conversão da reação pirolítica, demonstrando o comportamento típico de reações complexas, envolvendo reações múltiplas, paralelas e consecutivas durante a degradação desse resíduo.

Tabela 4.3 - Energias de ativação da pirolise do PEBD/AL calculadas pelos métodos Ozawa, Starink e K-A-S.

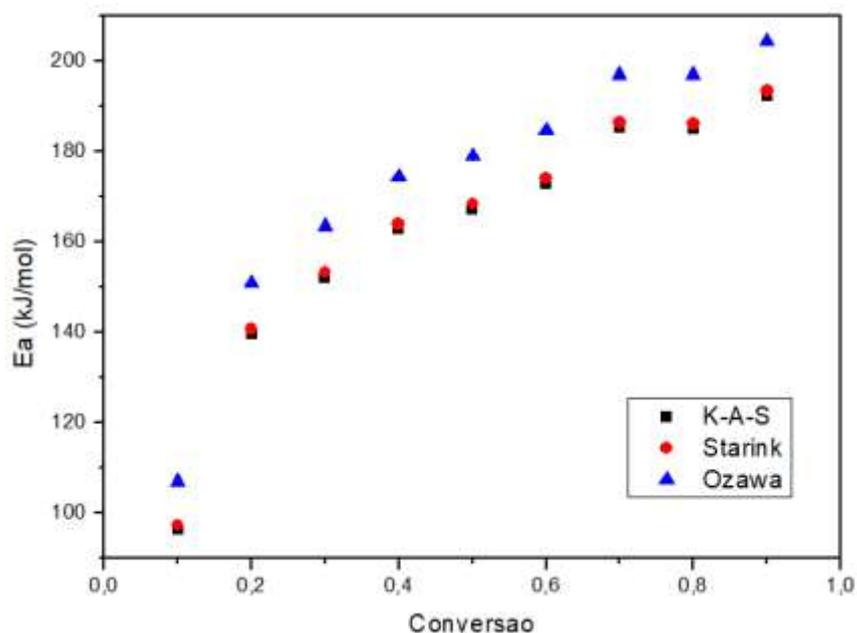
PEBD/AL						
Conversão	K-A-S		Starink		Ozawa	
	Ea(kJ.mol <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Ea(kJ.mol <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	Ea(kJ.mol <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
x=0,1	96,33	0,95	97,40	0,95	107,05	0,96
x=0,2	139,63	0,99	140,75	0,99	150,85	0,99
x=0,3	152,08	0,99	153,22	0,99	163,50	0,99
x=0,4	162,82	0,99	163,98	0,99	174,38	0,99
x=0,5	167,25	0,99	168,42	0,99	178,93	0,99
x=0,6	172,89	0,99	174,07	0,99	184,68	0,99
x=0,7	185,10	0,99	186,29	0,99	197,00	0,99
x=0,8	184,91	0,99	186,11	0,99	196,92	0,99
x=0,9	192,23	0,99	193,45	0,99	204,39	0,99
<b>Média</b>	<b>169,61</b>		<b>170,79</b>		<b>181,33</b>	
<b>Desvio-padrão</b>	<b>17,95</b>		<b>17,98</b>		<b>18,25</b>	

Fonte: Autor

Considerando que em 10% o comportamento é não apresentou linearidade com os demais, os valores médios de energia de ativação obtidos excluindo-se a de 10% foram 169,61, 170,79 e 181,33kJ mol<sup>-1</sup> para os métodos de K-A-S, Starink e Ozawa, respectivamente, considerando a faixa de conversão de 10 a 90%. Esses valores estão de acordo com os valores encontrados por Alvarenga (2016) para o PEBD puro para uma faixa de conversão de 15 a 90%. Através da comparação das energias de ativação estimadas com os diferentes modelos, pode-se afirmar que os modelos Ozawa, K-A-S e Starink apresentam resultados semelhantes, no entanto o método de Kissinger resulta em valor ligeiramente superior.

A Figura 4.5 mostra a distribuição de energia de ativação para todo o processo de pirólise do PEBD/AL, para os métodos de Ozawa, K-A-S e Starink de acordo à porcentagem de conversão de 10 a 90%. Nota-se que a energia de ativação para o intervalo de 20 até 90% apresenta um comportamento linear. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que o compósito é majoritariamente composto de polietileno.

Figura 4.5 - Energia de ativação da pirólise compósito de PEBD/Al em função da conversão.



Fonte: Autor

### 4.3 PIROLISE EM LEITO FIXO

O compósito de PEBD/Al se mostrou um composto bem volátil e, inicialmente, impôs algumas dificuldades técnicas para realização das corridas. Para efeito de comparação, até a realização deste trabalho, o laboratório só havia realizado pirólises em leito fixo de biomassa derivadas de vegetais. Este fato fez com que todos os parâmetros de entrada fossem semelhantes aos das biomassas estudadas.

Na corrida de teste, ao pirolisar o compósito de PEBD/Al com uma massa de 40g, com taxa de  $30 \text{ K min}^{-1}$ , temperatura final fixada para 893 K e ainda com o reator na posição vertical, percebeu-se que em aproximadamente 643 K o volume da massa expandiu rapidamente fazendo com que grande parte da massa se ejetasse do reator com uma pressão muito grande, a ponto de quase explodir o reator, deixando-o indisponível até que conseguisse limpar toda massa que solidificou em seu interior.

Outro fato de grande relevância é que após cada corrida o reator teve que ser submetido a um aquecimento de 1273 K para que toda massa residual encrostada na parede do reator pudesse volatilizar, já que os reagentes usuais não reagem com este material encrostado. Isto também fez com que o cronograma de corridas ficasse atrasados, pois o processo de limpeza do reator acabou sendo mais demorado que propriamente cada corrida.

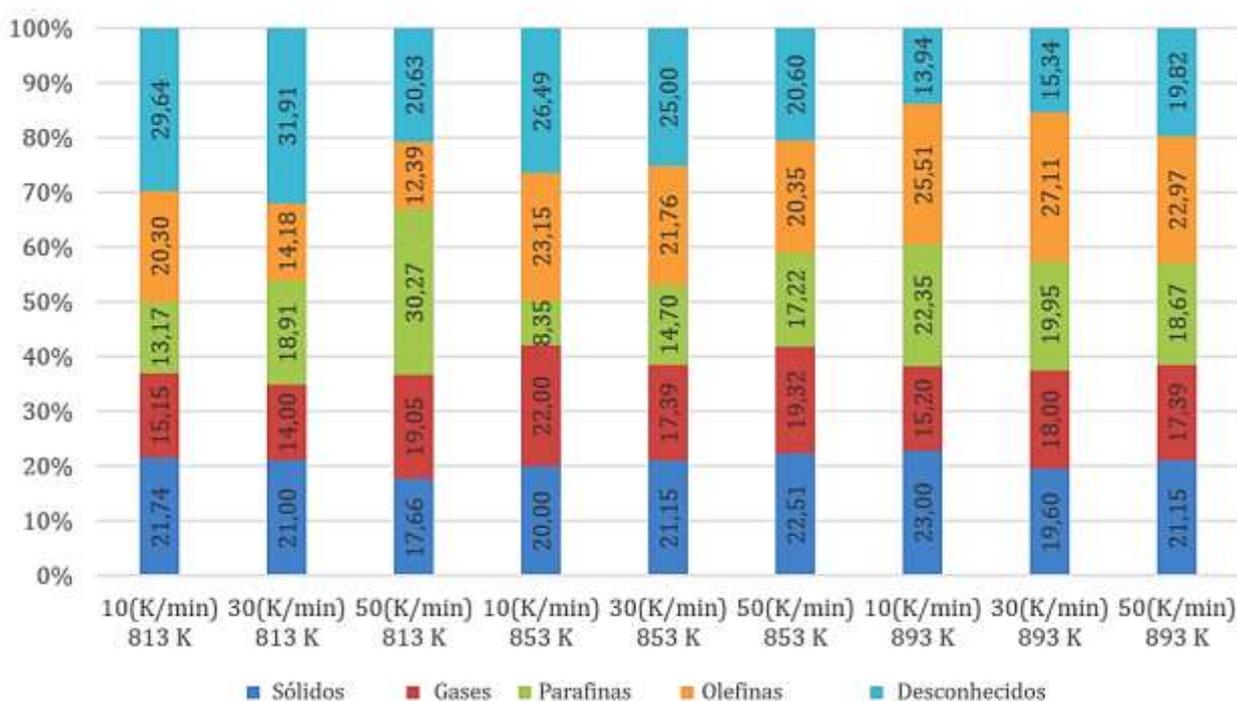
### 4.3.1 Efeito da Temperatura e da Taxa de aquecimento

A Figura 4.6 ilustra os parâmetros operacionais e as porcentagens de material recuperado em suas frações: sólidos, condensados e gases. Os condensados foram subdivididos em três grupos, o da parafina, das olefinas e desconhecidos.

Os compostos não identificados foram considerados como desconhecidos, pois ficaram na coluna de reagentes dos frascos de fracionamento, o que não permitiu serem recuperados para devida identificação por cromatografia gasosa.

Ao analisar a Figura 4.6 nota-se que, por se iniciar os experimentos a temperaturas mais altas, acima de 800 K, a composição das frações de Sólido/Líquido/Gás entre as corridas se mantem bem similares, em que a produção da fração líquida é sempre mais elevada em todas elas, o que vai de encontro aos resultados encontrados na literatura sobre a degradação térmica de PEBD (KORKAMZ, 2009).

Figura 4.6 - Produtos da pirólise de PEBD/Al por parâmetro estudado.



Fonte: Autor

Nota-se ainda que nas três últimas corridas, com a temperatura mais elevada (893 K), a produção de olefina se destaca das demais frações de condensados. Na literatura, vários autores constataram que a produção de óleos é maximizada pelo aumento da temperatura em pirólise de polietileno (ONWUDILI *et al.*, 2009;

WILLIAMS; WILLIAMS, 1999; BAGRI; WILLIAMS, 2002).

Foi definida a fração de olefinas como a fração a ser identificada, já que a mesma compõe a maioria absoluta dos produtos e a porcentagem de conversão a temperaturas mais elevadas é substancialmente alta.

Se tratando da variação da taxa de aquecimento na conversão em olefina, a mesma exerce menos influência que a variação da temperatura, apesar que, em conjunto com a temperatura de 893 K, a taxa de 30 K min<sup>-1</sup> apresenta o melhor valor em porcentagem de produção de olefinas que as demais taxas. A influência destes parâmetros é melhor percebida ao analisar as Tabelas 4.4 e 4.5, bem como as Figuras 4.7 e 4.8.

Para a análise estatística, a determinação dos efeitos significativos foi realizada a partir do teste de hipótese usando a distribuição *t-Student* com 5% de nível de significância.

A Tabelas 4.4 exibe os resultados da análise de efeitos obtidos a partir do *software* STATISTICA 12. Foram considerados apenas os termos que influenciaram significativamente ( $p\text{-valor} > 0,05$ ) o rendimento da fração líquida do produto da pirólise do compósito de PEBD/Al.

Tabela 4.4 - Efeitos das variáveis Temperatura e taxa de aquecimento sobre o rendimento da fração líquida ( $R^2 = 0,94$ ).

Fator	Efeito	Desvio	Nível de significância
<b>Média</b>	61,63222	0,230143	0,000000
<b>Temperatura (K)- L</b>	-1,91333	0,563733	0,019376
<b>Temperatura (K)-Q</b>	-3,63333	0,488207	0,000691
<b>Taxa (K/mim)-L</b>	1,98167	0,488207	0,009738

Fonte: Autor

Na Tabela 4.4 é observado que a média de produção da fração líquida é de 61,63%. Percebe-se que tanto o efeito da temperatura linear, quanto da temperatura quadrática exercem influência na produção da fração líquida, sendo mais acentuada na temperatura quadrática. Entretanto, observa-se que o aumento da temperatura tem influência negativa na produção da fração líquida, como já estudado por Scheirs (2006) em que afirma que quanto maior a temperatura, maior a produção da fração gasosa. Em contrapartida, o aumento linear da taxa de aquecimento promove maior produção da fração líquida.

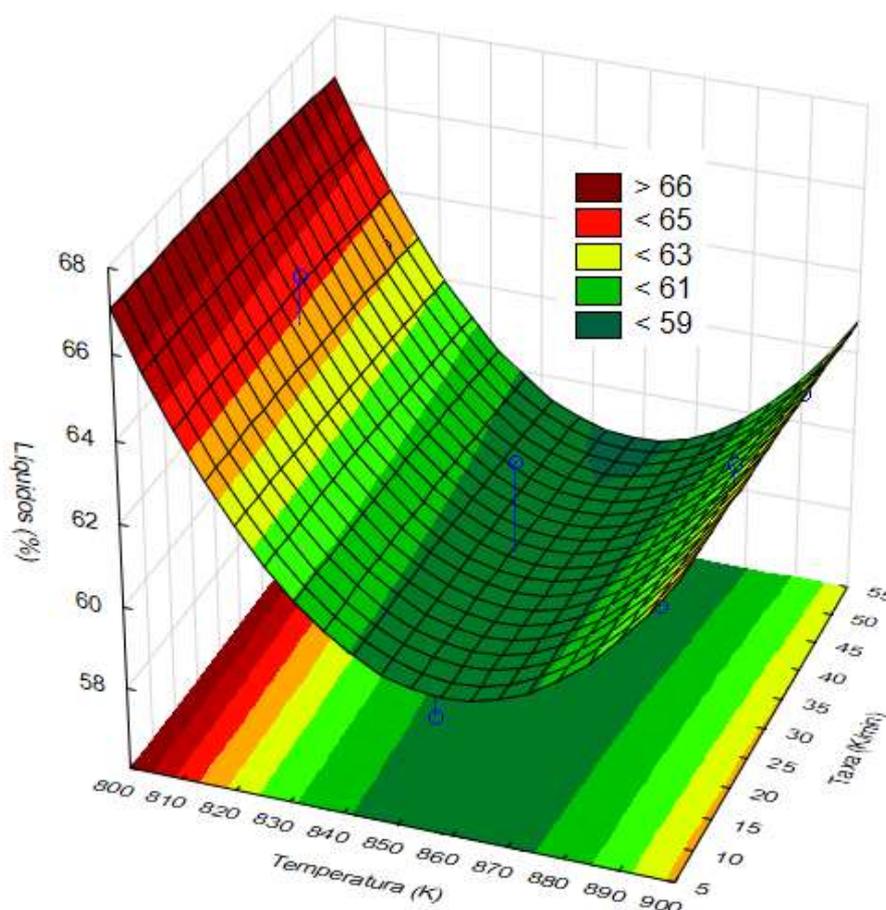
O modelo matemático, em termos das variáveis codificadas, é exposto na Equação 4.1.

$$\%Líquido = 61,63222 - 1,91333T - 3,63333T^2 + 1,98167\beta \quad (4.1)$$

Esta equação é válida para valores de temperatura entre 813 e 893 K, e taxa entre 10 e 50 K/mim, correspondentes as faixas de temperaturas e taxas estudadas neste trabalho.

A qualidade do modelo matemático pode ser garantida pela proximidade do coeficiente de correlação com um ( $R^2 = 0,94$ ). Este valor indica que 94% da variabilidade dos dados de rendimento é explicada pela Equação 4.1.

Figura 4.5 - Superfície de resposta para rendimento da fração líquida do produto de pirólise em função da temperatura e da taxa de aquecimento.



Fonte: Autor

A Figura 4.5 ilustra a superfície resposta para o rendimento da fração líquida, em que as temperaturas próximas à 800 K apresentam maiores rendimentos, enquanto a influência da taxa de aquecimento pouco contribui para o maior rendimento da fração

líquida. É possível observar também que entre as temperaturas de 830 – 890 K a produção da fração líquida diminui deixando a superfície côncava para baixo, para a partir de 890 K a produção tender a crescer. Este comportamento pode estar relacionado à ocorrência de reações secundárias durante o aquecimento.

Com relação a influência da temperatura e da taxa de aquecimento sobre o rendimento das olefinas, a Tabela 4.5 exibe os resultados da análise dos efeitos. Os critérios de análise são os mesmos utilizados anteriormente.

Tabela 4.5 - Efeitos das variáveis temperatura e taxa de aquecimento sobre o rendimento da fração das olefinas ( $R^2 = 0,89$ ).

Fator	Efeito	Desvio	Nível de significância
<b>Média</b>	20,74552	0,715292	0,000001
<b>Temperatura (K) - L</b>	9,57334	1,651897	0,002155
<b>Taxa (K/mim) - L</b>	-4,41989	1,651897	0,044049

Fonte: Autor

Para a fração de olefinas, a média produzida foi de 20,74%, sendo que o aumento da taxa de aquecimento exerce efeito negativo quanto a produção desta fração, ou seja, quanto maior a taxa de aquecimento menor a produção de olefinas. Já a temperatura promove um efeito mais positivo e mais significativo que a taxa de aquecimento, o que significa que o aumento da temperatura tem um efeito positivo na produção da fração de olefinas.

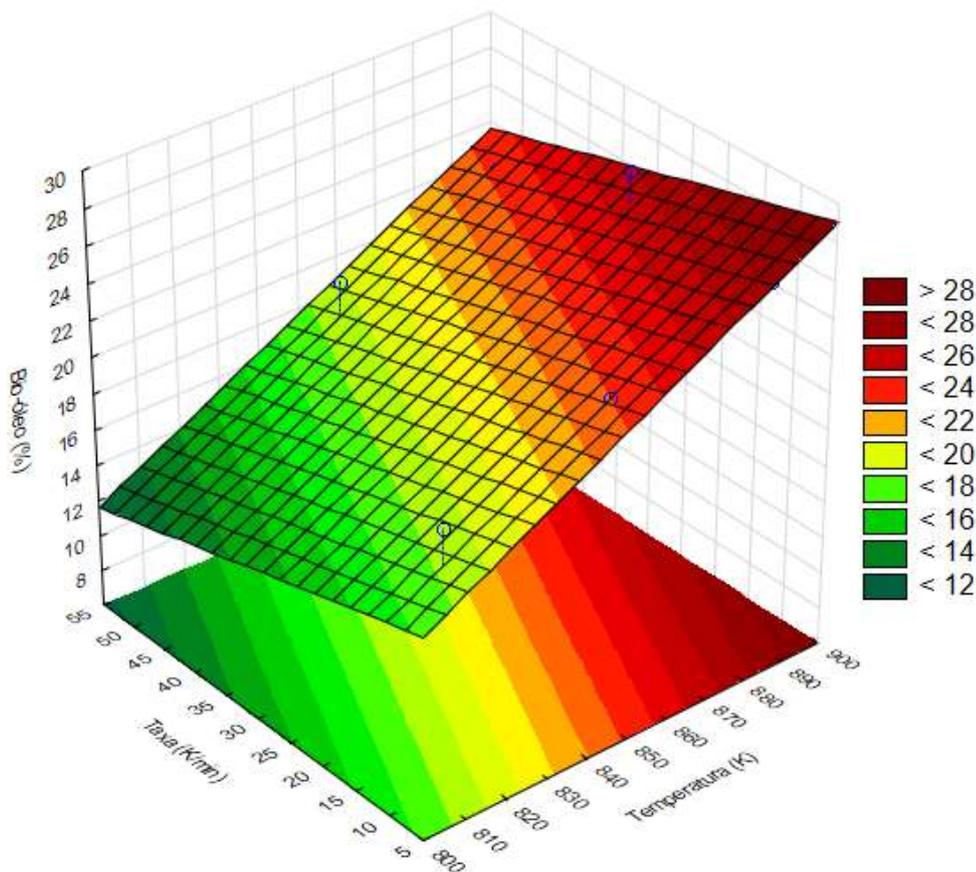
O modelo matemático, em termos das variáveis codificadas, é exposto na Equação 4.2.

$$\%BO = 20,74552 + 9,57334T - 4,41989\beta \quad (4.2)$$

Esta equação é válida para valores de temperatura entre 813 e 893 K, e taxa entre 10 e 50 K/mim, correspondentes a faixa de temperatura e taxa estudados neste trabalho.

A qualidade do modelo matemático pode ser garantida pela proximidade do coeficiente de correlação com um ( $R^2 = 0,89$ ). Este valor indica que 89% da variabilidade dos dados de rendimento é explicada pela Equação 4.2.

Figura 4.6 - Superfície de resposta para rendimento da fração de olefina do produto de pirólise em função da temperatura e da taxa de aquecimento.



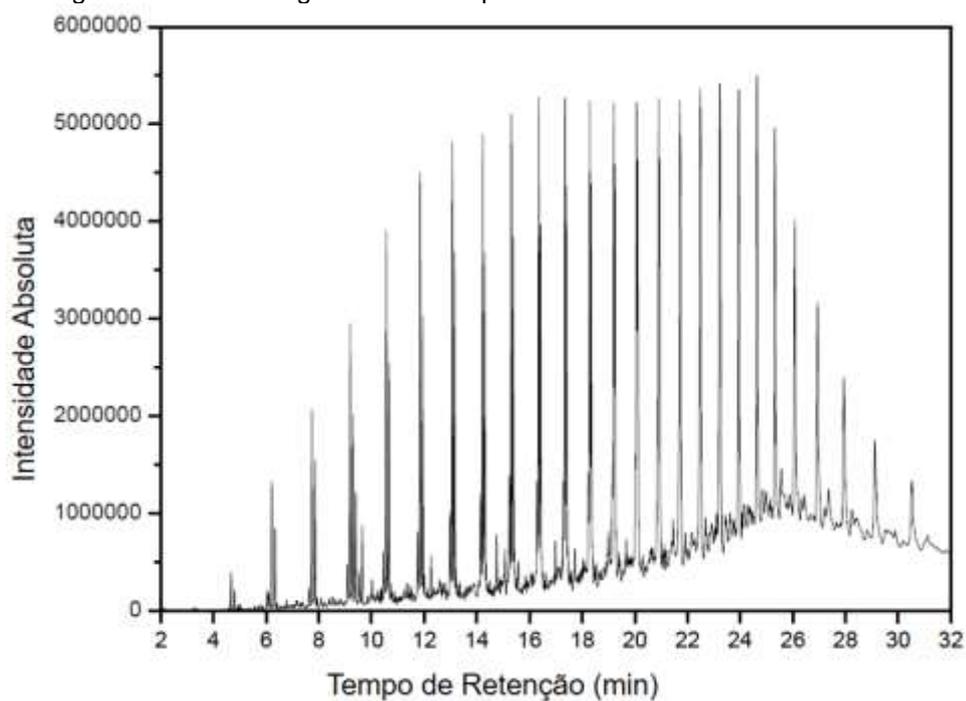
Fonte: Autor

A Figura 4.6 ilustra a superfície resposta para o rendimento da fração de olefinas, onde maiores temperaturas e menores taxas de aquecimento contribuem para o maior rendimento da fração de olefina.

#### 4.3.2 Identificação dos produtos

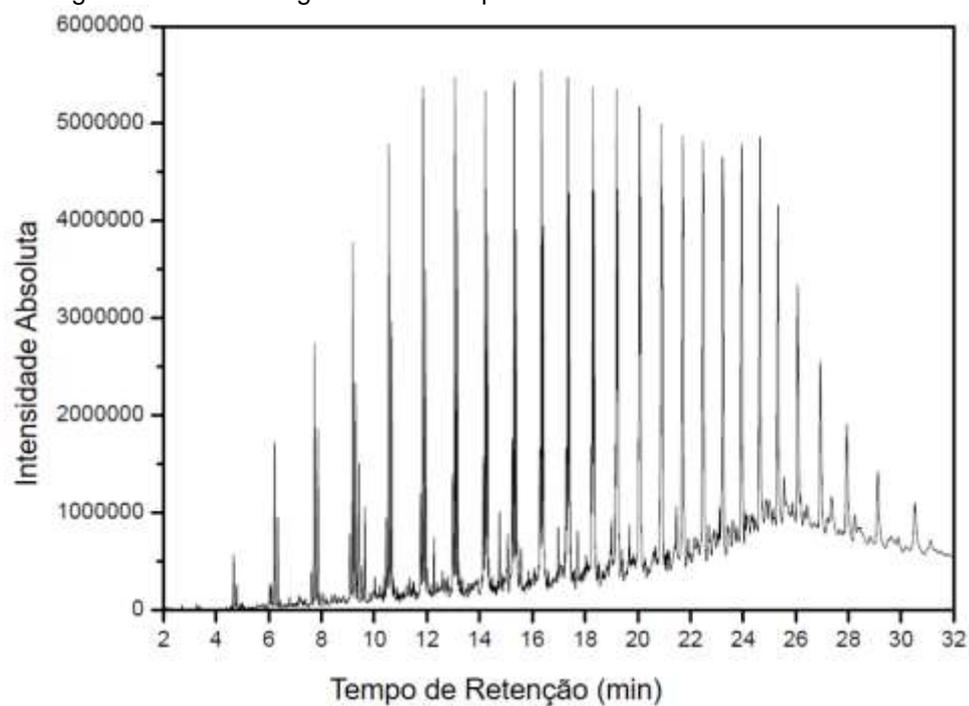
As olefinas obtidas foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas (GC/MS) de forma a avaliar a composição destes produtos tendo como foco aqueles com área de pico superior à 1%, ou seja, os compostos majoritários. Nem todos os picos formados na cromatografia podem ser identificados e por isso não há como fazer uma análise quantitativa dos produtos, sendo esta apenas qualitativa. As Figuras 4.7, 4.8, 4.9 e a Tabela 4.6 mostram os picos identificados no cromatograma e o tempo de retenção em que foram identificados nas referidas taxas de aquecimento.

Figura 4.7 - Cromatograma dos compostos de olefinas à taxa de 10 K/min



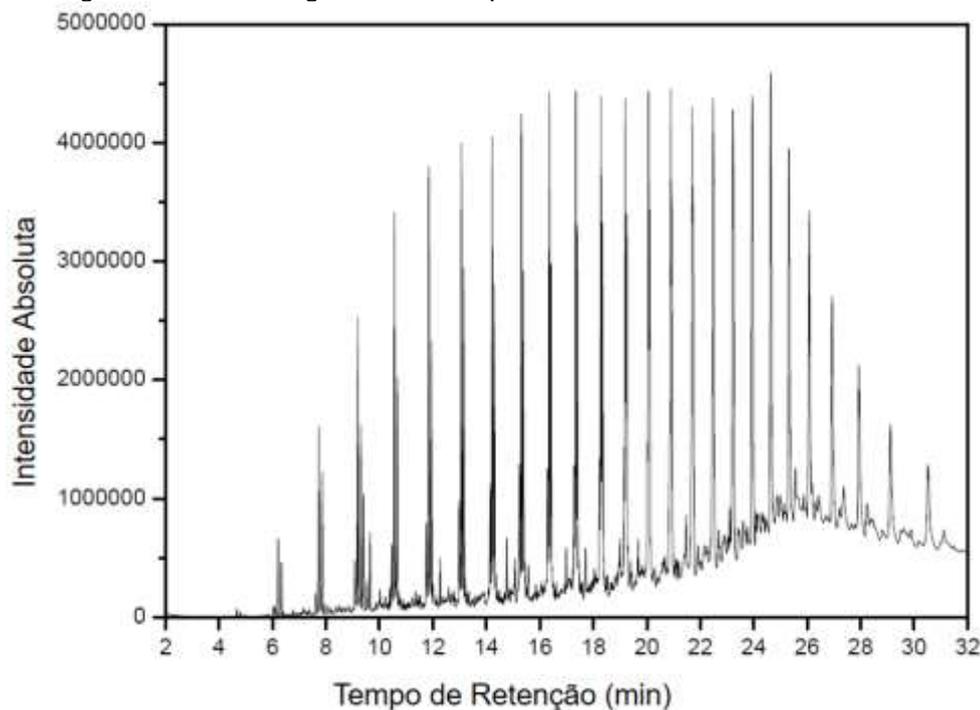
Fonte: Autor

Figura 4.8 - Cromatograma dos compostos de olefinas à taxa de 30 K/min



Fonte: Autor

Figura 4.9 - Cromatograma dos compostos de olefinas à taxa de 50 K/min



Fonte: Autor

Tabela 4.6 - Compostos identificados à temperatura de 893 K.

Composto	Fórmula	Tempo de retenção (min)		
		Taxa 10 K/min	Taxa 30 K/min	Taxa 50 K/min
1-Dodecene	C12H24	7.739	7.739	7.737
1-Tridecene	C13H26	9.191	9.192	9.191
1-Tetradecene	C14H28	10.560	10.562	10.560
1-Pentadecene	C15H30	11.849	11.850	11.849
1-Hexadecene	C16H32	13.066	13.067	13.067
1-Heptadecene	C17H34	14.217	14.219	14.218
Octadecene	C18H36	15.311	--	--
1-Octadecene	C18H38	--	15.313	15.310
1-Nonadecene	C19H38	16.351	16.352	16.350
1-Eicosene	C20H40	18.291	--	17.400

Fonte: Autor

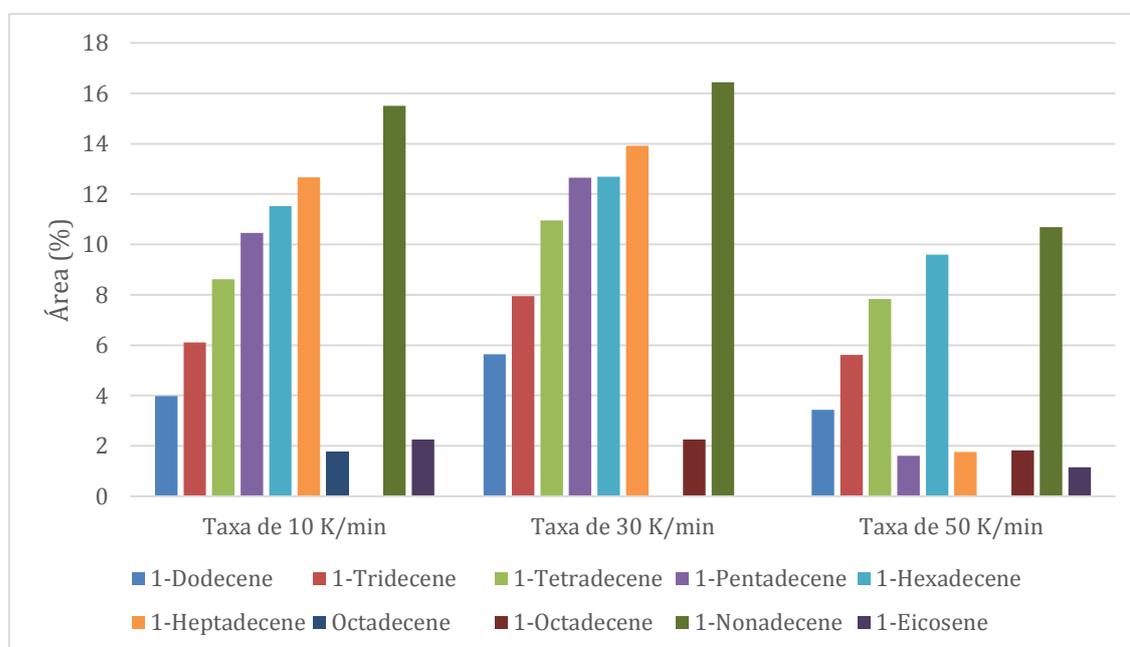
Levando-se em conta os 90% de similaridade para a identificação dos compostos dada pela metodologia apresentada, nota-se o predomínio de compostos alcenos entre os produtos presentes na fração das olefinas. Os compostos identificados com o passar do tempo de retenção têm suas cadeias e peso moleculares cada vez maiores, como já era esperado no procedimento de identificação do GC/MS, mantendo-se a ocorrência sempre de 9 dos 10 compostos alcenos, de C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub>.

Estes resultados são semelhantes aos de outros trabalhos. Marcilla *et al.*,

(2009b), em seu estudo sobre os efeitos da temperatura na composição dos produtos da pirólise de polietileno de baixa densidade, constataram a predominância de olefinas de cadeia de  $C_{16}$  à  $C_{25}$  como os compostos predominantes na análise dos produtos condensados. Além disso, Onwudili *et al.* (2009) também verificaram como resultados de seus estudos a participação elevada de alcenos na composição dos produtos derivados da pirólise de polietileno de baixa densidade. Já Williams e Williams (1999) concluíram que o alcenos tem a maior concentração entre os compostos presentes dos produtos deste mesmo processo.

A Figura 4.10 apresenta os compostos predominantes identificados e sua área relativa em porcentagem.

Figura 4.10 - Porcentagem em área dos compostos identificados na fração de olefinas a 893 K



Fonte: Autor

É possível observar que a maior área representativa nas três taxas estudadas é a do 1-nonadeceno. O 1-hexadeceno, que tem sua representatividade um pouco menor, também ocorre nas três taxas. Já o 1-heptadeceno apresenta grande ocorrência, mas apenas nas taxas de 10 e 30 K/min. Isto demonstra que como resultado da pirólise do compósito de PEDB/Al ocorre a formação principalmente de hidrocarbonetos olefínicos de cadeias longas.

Os maiores picos de áreas representativas acontecem na taxa de 30 K/min. Percebe-se que nesta taxa é onde ocorre também a maior número de compostos com representatividade acima de 10% de área, o que pode sugerir a relação entre a maior

formação de condensados com a produção destes mesmos olefínicos.

Na taxa de 50 K/min, as áreas representativas são as menores. Isto pode indicar tanto a degradação mais rápida dos compostos mais longos e a formação de compostos menores, porém sem representatividade de área, como também pode indicar a formação de mais frações sólidas e gasosas a esta taxa.

Olefinas são matérias-primas básicas da indústria petroquímica, sendo os precursores para a produção de uma ampla variedade de materiais de elevada importância. São principalmente obtidas a partir de componentes do petróleo via craqueamento. É crescente a busca pela substituição de produtos derivados de origem fóssil por matérias-primas provenientes de fontes renováveis ou resíduos, devido à escassez no futuro e aos prejuízos ambientais relacionados à exploração do petróleo (FERREIRA, 2012).

Uma possível rota de aproveitamento das olefinas identificadas por este trabalho é na produção de matéria-prima de interesse industrial através da síntese dos produtos com grande importância para a química fina e o desenvolvimento de materiais. Esta estratégia fornece produtos com diversas aplicações industriais como, por exemplo, na indústria de polímeros, tintas, detergentes, entre outras.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Com base nos resultados das análises realizadas neste trabalho, pode-se chegar as seguintes conclusões:

- Os dados experimentais obtidos da pirólise do compósito de PEBD/Al apresentaram similaridades com os resultados encontrados na literatura para polietileno de baixa densidade.
- As análises termogravimétricas dinâmicas possibilitaram entender o comportamento da pirólise do PEBD/Al: degradação do polietileno ocorre no intervalo de 670 a 820 K e a confirmação de que o alumínio não interfere nas reações de pirólise.
- As energias de ativação globais médias estimadas com os modelos isoconversionais apresentaram valores razoavelmente próximos àqueles valores encontrados na literatura para o polietileno de baixa densidade puro. Empregando os métodos isoconversionais K-A-S, Starink e Ozawa, a estimativa da energia de ativação global da pirólise do compósito foi de 161,47, 162,63 e 173,08 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto com o método de Kissinger resultou em um valor próximo, porém superior de 205,87 kJ/mol.
- Os métodos de Ozawa, Starink e K-A-S apresentaram retas do ajuste linear aproximadamente paralelas, indicando um comportamento cinético semelhante para uma faixa de conversão de 20 a 80%.
- Em concordância com os resultados encontrados na literatura, a pirólise do compósito de PEBD/Al na faixa de temperatura determinada para este estudo (813 – 893 K) apresenta uma produção acentuada da fração líquida. Entretanto, constatou-se que a taxa de aquecimento apresenta um efeito menos significativo sobre a produção da fração líquida que a temperatura. A produção de olefinas a partir da pirólise de PEBD/Al é

maximizada à uma faixa de temperatura de 850 à 900 K, para taxa de aquecimento de 30 K min<sup>-1</sup>.

- Os principais hidrocarbonetos presentes na fração de olefinas analisada são compostos majoritariamente de alifáticos alcenos de cadeia carbônica de C<sub>12</sub> à C<sub>20</sub>, com destaque para os de maiores áreas representativas: 1-nonadeceno, 1-heptadeceno e 1-hexadeceno.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade a este trabalho, seguem algumas sugestões para futuras investigações:

- Realizar pirólise do compósito de PEBD/Al com a presença de catalisadores como o ZnCl<sub>2</sub> e o MgCl<sub>2</sub>, ou de materiais como zeólitas e alumina, visando verificar, comparativamente, a composição dos produtos;
- Investigar técnicas de identificação para a fração desconhecida dos produtos condensados da pirólise de PEBD/Al e analisar a composição da fração de parafina.
- Estudar os parâmetros de taxa e temperatura aplicados neste trabalho para pirólise em leito de jorro;

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUADO, J.; SERRANO, D. P. **Feedstock recycling of plastic wastes**. RSC clean technology monographs, 1999.

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M. Catalytic upgrading of plastic wastes. **Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels**, p. 73-110, 2006.

AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint convention of four electrical institutes. **Res Rep Chiba Inst Technol**, v. 16, p. 22-31, 1971.

ALVARENGA, Larissa M. et al. Determination of activation energy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry. **Waste Management**, v. 53, p. 68-75, 2016.

ALVARENGA, Larissa Machado. Pirólise de resíduos de embalagens cartonadas e seus componentes puros: uma avaliação cinética. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS - ABRELPE. **Panorama de resíduos sólidos no Brasil em 2015, 2016**. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2015.pdf>. Acesso em: 23/07/2017.

AYRILMIS, Nadir; CANDAN, Zeki; HIZIROGLU, Salim. Physical and mechanical properties of cardboard panels made from used beverage carton with veneer overlay. **Materials & Design**, v. 29, n. 10, p. 1897-1903, 2008.

BAGRI, Ranbir; WILLIAMS, Paul T. Catalytic pyrolysis of polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, n. 1, p. 29-41, 2002.

BALLICE, Levent. A kinetic approach to the temperature-programmed pyrolysis of low-and high-density polyethylene in a fixed bed reactor: determination of kinetic parameters for the evolution of n-paraffins and 1-olefins. **Fuel**, v. 80, n. 13, p. 1923-1935, 2001.

BASU, Prabir. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Academic press, 2010.

BORGES, Daliana Gomes. **Aproveitamento de embalagens cartonadas em compósito de polietileno de baixa densidade**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CALLISTER, J. R. **WD Fundamentos da ciência e engenharia dos materiais**. Rio de Janeiro: LCT, 2002.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião Vicente. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Artliber, 2006.

CEMPRE. **Compromisso Empresarial para Reciclagem. Embalagens Cartonadas Longa Vida.** Disponível em: <http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/9/embalagens-longa-vida>. Acesso em: 23/07/2017.

CEPELIOGULLAR, Ozge; PUTUN, Ayse E. Utilization of two different types of plastic wastes from daily and industrial life. **Journal of Selcuk University Natural and Applied Science**, p. 694-706, 2013.

CHAGAS, Carmo; CAVALCANTI, Pedro. História da embalagem no Brasil. **São Paulo: Associação Brasileira de Embalagens**, 2006.

COSTA, Paula Alexandra da Conceição. Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2006.

DA SILVA, Julierme Siriano et al. ANÁLISE MECÂNICA E FÍSICO-QUÍMICA DE TELHAS ECOLÓGICAS CARTONADAS EM DIFERENTES IDADES DE UTILIZAÇÃO. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 8, n. 2, p. Páginas 211-222, 2016.

DA SILVA, Karen CP et al. Reaproveitamento de resíduos de embalagens Tetra Pak-® em coberturas. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 19, n. 1, p. 58-63, 2015.

DAMAS, E. A. **Reciclagem das embalagens cartonadas longa vida: análise da viabilidade técnica.** Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Telêmaco Borba, PR, 2008.

DE PAOLI, Marco Aurelio. Degradação e estabilização de polímeros. 2009.  
DESIDERÁ, C. **Blendas de Poliamida Reciclada e Polietileno Proveniente da Recuperação de Embalagens Multicamadas.** 2007, 125 f. Tese de Doutorado. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Curso de Pós Graduação em Química, Campinas, SP.

FEAM - **Estudo do estado da arte e análise de viabilidade técnica, econômica e ambiental da implantação de uma usina de tratamento térmico de resíduos sólidos urbanos com geração de energia elétrica no estado de Minas Gerais.** Belo Horizonte – Minas Gerais, 2010.

FERREIRA, Leonildo Alves. Reações em tandem para a produção de olefinas leves a partir de olefinas de maior peso molecular. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

HANLON, Joseph F.; KELSEY, Robert J.; FORCINIO, Hallie. **Handbook of package engineering.** CRC press, 1998.

HAYDARY, J.; SUSA, D.; DUDÁŠ, J. Pyrolysis of aseptic packages (tetrapak) in a laboratory screw type reactor and secondary thermal/catalytic tar decomposition. **Waste management**, v. 33, n. 5, p. 1136-1141, 2013.

INMETRO, R. J. Degradação de poliolefinas utilizando catalisadores zeolíticos. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 17-21, 2004.

IPEA - **Diagnóstico Dos Resíduos Sólidos Urbanos**. Disponível em: [http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009\\_relatorio\\_residuos\\_solidos\\_urbanos.pdf](http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf). Acesso em: 23/07/2017.

JAHIRUL, Mohammad I. et al. Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review. **Energies**, v. 5, n. 12, p. 4952-5001, 2012.

KIMURA, Lygia Maestri. Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

KISSINGER, Homer E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n. 4, p. 217-221, 1956.

KORKMAZ, Ahmet et al. Pyrolysis of the tetra pak. **Waste management**, v. 29, n. 11, p. 2836-2841, 2009.

KUMAR, Sachin; SINGH, R. K. Thermolysis of high-density polyethylene to petroleum products. **Journal of Petroleum Engineering**, v., 2013.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. I.; NAVARRO, R. Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 1, p. 14-21, 2009a.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. I.; NAVARRO, R. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, n. 1, p. 78-86, 2009b.

MARQUES, I. I. D. R. et al. Air-carton packaging waste flow dynamics in a conical spouted bed. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 70-79, 2012.

MARTINHO, M. G.; RODRIGUES, S. A. História da produção e reciclagem das embalagens em Portugal. **Edição Conjunta da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e da Sociedade Ponto Verde**, 2007.

MENCZEL, Joseph D.; PRIME, R. Bruce (Ed.). **Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2014.

NASCIMENTO, Renata Mara de Moura et al. Embalagem cartonada longa vida: Lixo ou luxo. **Química Nova na Escola**, v. 25, p. 3-7, 2007.

NEVES, F. L. **Efeito da interação entre fibras virgens e recicladas nas características físicas de cartões multifolhados**. 2000. 73 f. 2000. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba.

NEVES, Fernando Luiz. Reciclagem de embalagens cartonadas Tetra Pak. **O Papel**, v. 53, n. 2, p. 38-45, 1999.

ONWUDILI, Jude A.; INSURA, Nagi; WILLIAMS, Paul T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 2, p. 293-303, 2009.

OZAWA, Takeo. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

PAPUGA, Saša V.; GVERO, Petar M.; VUKIĆ, Ljiljana M. Temperature and time influence on the waste plastics pyrolysis in the fixed bed reactor. **Thermal Science**, v. 20, n. 2, p. 731-741, 2016.

PARADELA, Filipe Manuel Ramos. Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

PARK, S. H.; AHN, D. Theoretical studies on intervalley splittings in Si/SiO<sub>2</sub> quantum dot structures. **The European Physical Journal B**, v. 85, n. 1, p. 29, 2012.

PIELICHOWSKI, Krzysztof; NJUGUNA, James. **Thermal degradation of polymeric materials**. iSmithers Rapra Publishing, 2005.

RIEGEL, Izabel et al. Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of Acacia mearnsii de Wild. harvested in Rio Grande do Sul, Brazil. **Revista Árvore**, v. 32, n. 3, p. 533-543, 2008.

SAAD, Juniza Md; NAHIL, Mohamad Anas; WILLIAMS, Paul T. Influence of process conditions on syngas production from the thermal processing of waste high density polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 35-40, 2015.

SAHA, B.; REDDY, P. Karthik; GHOSHAL, A. K. Hybrid genetic algorithm to find the best model and the globally optimized overall kinetics parameters for thermal decomposition of plastics. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, n. 1, p. 20-29, 2008.

SANTOS, Kássia G. et al. Isoconversional kinetic analysis of pyrolysis of sugarcane bagasse. **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications. v. 727-728, p.1830-1835, ago. 2012.

SANTOS, Kássia Graciele dos. Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leite de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. 2011. 261 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SCHEIRS, John. Overview of commercial pyrolysis processes for waste plastics. **Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels**, p. 381-433, 2006.

SEIDEL, Juliana Matos. **Análise da viabilidade técnica, econômica e ambiental das várias formas de reciclagem de embalagens cartonadas revestidas com plástico e alumínio**. 2004. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em

Tecnologia Ambiental), Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo-IPT, São Paulo, SP.

SHARUDDIN, Shafferina Dayana Anuar et al. A review on pyrolysis of plastic wastes. **Energy Conversion and Management**, v. 115, p. 308-326, 2016.

SINFRONIO, F. S. M. et al. Kinetic of thermal degradation of low-density and high-density polyethylene by non-isothermal thermogravimetry. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 79, n. 2, p. 393-399, 2005.

SOBKO, A. A. Generalized van der Waals-Berthelot equation of state. In: **Doklady Physics**. MAIK Nauka/Interperiodica, 2008. p. 416-419.

SOLAK, A.; RUTKOWSKI, P. Bio-oil production by fast pyrolysis of cellulose/polyethylene mixtures in the presence of metal chloride. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 16, n. 3, p. 491-499, 2014.

STARINK, M. J. Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral. **Journal of materials science**, v. 42, n. 2, p. 483-489, 2007.

TETRA PAK (a). **Reciclagem**. Disponível em: <http://www.tetrapak.com/br/sustainability/recycling>. Acesso em: 23/07/2017.

TETRA PAK (b). **Sustainability Update 2016**. Disponível em: <https://endpoint895270.azureedge.net/static/documents/sustainability/sustainability-update-2016.pdf>. Acesso em: 23/07/2017.

TETRA PAK (c). **The history of an idea**. Disponível em: <http://www.tetrapak.com/br/about/history/ruben-rausing>. Acesso em: 23/07/2017.

TETRA PAK (d). **Material da embalagem**. Disponível em: <http://www.tetrapak.com/br/packaging/materials>. Acesso em: 23/07/2017.

WESTERHOUT, R. W. J. et al. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethene, polypropene, and polystyrene modeling, experimental determination, and comparison with literature models and data. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 6, p. 1955-1964, 1997.

WHITE, John E.; CATALLO, W. James; LEGENDRE, Benjamin L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1-33, 2011.

WILLIAMS, Paul T.; WILLIAMS, Elizabeth A. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1, p. 107-126, 1999.

XAVIER, Thiago Padovani. Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico. 2016. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

ZORTEA, Rafael Batista. **Viabilidade econômica e tecnológica para a reciclagem das embalagens cartonadas longa vida pós-consumo de Porto Alegre.** 2001. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ZUBEN, Fernando Von ; NEVES, Fernando; PAK-BRASIL, Tetra. RECICLAGEM DO ALUMÍNIO E POLIETILENO PRESENTES NAS EMBALAGENS CARTONADAS TETRA PAK. **Brasil. s/d**, 1999.

ZUBEN, Fernando Von. Reciclagem de Embalagens Longa Vida Tetra Pak. **III Seminário Internacional de Reciclagem do Alumínio**, 1996.