



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ELTON FILIPE TENÓRIO DE LIMA

**PIRÓLISE E HIDROPIRÓLISE DE POLIPROPILENO EM CATALISADOR ÓXIDO
DE ESPINÉLIO CoAl_2O_4 PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS**

RECIFE

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ELTON FILIPE TENÓRIO DE LIMA

**PIRÓLISE E HIDROPIRÓLISE DE POLIPROPILENO EM CATALISADOR ÓXIDO
DE ESPINÉLIO CoAl_2O_4 PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS**

TCC apresentado ao Curso de Química Industrial da Universidade Federal de Pernambuco, Campus Recife, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador(a): Prof.^a Dr.^a Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Coorientador(a): Dr. Santiago Arias Heano

RECIFE

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Lima, Elton Filipe Tenório de .

Pirólise e Hidropirólise de Polipropileno em Catalisador Óxido de Espinélio
CoAl₂O₄ para Obtenção de Combustíveis Líquidos / Elton Filipe Tenório de
Lima. - Recife, 2023.

55 p. : il., tab.

Orientador(a): Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Coorientador(a): Santiago Arias Henao

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Química Industrial -
Bacharelado, 2023.

1. Reciclagem Química. 2. Polímeros. 3. Cobalto. 4. Gasolina. I. Barbosa,
Celmy Maria Bezerra de Menezes. (Orientação). II. Henao, Santiago Arias.
(Coorientação). IV. Título.

540 CDD (22.ed.)

ELTON FILIPE TENÓRIO DE LIMA

**PIRÓLISE E HIDROPIRÓLISE DE POLIPROPILENO EM CATALISADOR ÓXIDO
DE ESPINÉLIO CoAl_2O_4 PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS**

TCC apresentado ao Curso de Química Industrial da Universidade Federal de Pernambuco, Campus Recife, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado em: 06/10/2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **CELMY MARIA BEZERRA DE MENEZES BARBOSA**
Data: 14/12/2023 18:52:07-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof^a. Dr.^a Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 **LUCIANO COSTA ALMEIDA**
Data: 11/12/2023 13:34:03-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 **JEAN HELITON LOPES DOS SANTOS**
Data: 04/12/2023 15:11:40-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Dr. Jean Heliton Lopes dos Santos (Examinador Externo)
Pesquisador Visitante PRH30.1 / ANP-UFPE
Universidade Federal de Pernambuco

Dedicatória

À cada integrante da minha família e aos meus amigos, que sempre me deram suporte, me apoiaram e encorajaram com todo amor.

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente, meu refúgio e fortaleza, aos meus pais e meu irmão, Eufrásio, Patrícia e Bruno, tudo para mim, por todo o amparo, sacrifício e amor.

À minha Ray e a sua família, por todo o amor, carinho e acolhimento.

Aos meus orientadores Celmy, Geraldo, Santiago e Jean, e aos demais professores da UFPE por todo aprendizado, suporte e incentivo.

À toda a equipe do PRH 30.1 e do LabRefino/LATECLIM pela oportunidade concedida, pelo apoio e confiança em mim depositada.

A todos os meus amigos que de alguma forma estiveram comigo e me apoiaram ao longo dos últimos anos.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A pirólise é uma rota termoquímica promissora para aproveitamento de biomassa e resíduos poliméricos para produção de compostos de alto valor agregado como combustíveis. A versatilidade desta técnica permite o uso de diferentes tipos de matérias primas e condições reacionais, de modo a gerar seletividade a uma grande diversidade de produtos. Estas características aliadas à necessidade de promover uma economia circular para a cadeia de produção e consumo de polímeros termoplásticos evidencia uma ótima oportunidade. Num contexto de transição energética, o interesse em estabelecer novas rotas para a obtenção de combustíveis a partir de material residual tem sido cada vez mais urgente, e o uso de resíduos poliméricos como matéria prima para este fim possui potencial para reduzir a degradação ambiental e os impactos à saúde humana que a falta de um reaproveitamento efetivo deste tipo de material tem gerado em todo o planeta. Para isto, o desenvolvimento de catalisadores que possam melhorar as condições de reação e promover a geração de compostos de interesse comercial se mostra essencial. Neste trabalho foi utilizada a pirólise térmica e catalítica visando à degradação do polipropileno. Foram utilizados catalisadores óxidos de CoAl preparados por coprecipitação à baixa supersaturação. Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica – TG/DTG, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR, espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia – EDXRF, difração de Raios-X – DRX, redução termoprogramada – TPR, área superficial e porosidade – BET. A pirólise térmica do polipropileno gerou majoritariamente compostos insaturados (55%), no entanto, ao realizar a reação de pirólise na presença de catalisadores de CoAl o perfil de produtos gerados apresentou diferenças significativas, promovendo maiores rendimentos de alcanos em detrimento de alcenos. Resultados ainda melhores foram observados ao realizar a pirólise em atmosferas de H₂, uma hidropirólise, fazendo com que o rendimento e a seletividade para hidrocarbonetos saturados aumentassem consideravelmente (96%), promovendo condições ótimas para geração de hidrocarbonetos da faixa de gasolina (C₄-C₁₂) até 89%. Desta forma, a aplicação da pirólise para o tratamento de resíduos de polímeros termoplásticos para a obtenção de combustíveis demonstrou muito êxito, com perspectivas de aprimoramento futuro.

Palavras-chave: Reciclagem Química; Polímeros; Cobalto; Gasolina.

ABSTRACT

Pyrolysis is a promising thermochemical route for using biomass and polymeric waste to produce high-value compounds as fuels. The versatility of this technique allows the use of different types of raw materials and reaction conditions, in order to generate selectivity for a wide range of products. These characteristics combined with the need to promote a circular economy for the production and consumption chain of thermoplastic polymers highlights a great opportunity. In a context of energy transition, the interest in establishing new routes for obtaining fuels from waste material has become increasingly urgent, and the use of polymeric waste as a raw material for this purpose has the potential to reduce environmental degradation and impacts on human health that the lack of effective reuse of this type of material has generated across the planet. For this, the development of catalysts that can improve reaction conditions and promote the generation of compounds of commercial interest is essential. In this work, thermal and catalytic pyrolysis were used to degrade polypropylene. CoAl oxide catalysts prepared by coprecipitation at low supersaturation were used. The materials were characterized by thermogravimetric analysis – TG/DTG, Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR, energy dispersive X-ray spectroscopy – EDXRF, X-ray diffraction – DRX, thermoprogrammed reduction – TPR, surface area and porosity – BET. The thermal pyrolysis of polypropylene generated mostly unsaturated compounds (55%), however, when carrying out the pyrolysis reaction in the presence of CoAl catalysts, the profile of products generated showed significant differences, promoting greater yields of alkanes at the expense of alkenes. Even better results were observed when carrying out pyrolysis in H₂ atmospheres, a hydrolysis, causing the yield and selectivity for saturated hydrocarbons to increase considerably (96%), promoting optimal conditions for generating hydrocarbons in the gasoline range (C₄- C₁₂), up to 89%. In this way, the application of pyrolysis for the treatment of thermoplastic polymer waste to obtain fuels has demonstrated great success, with prospects for future improvement.

Keywords: Chemical Recycling; Polymers; Cobalt; Gasoline.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Produção dos principais polímeros termoplásticos	16
Figura 02 – Maiores produtores mundiais de resíduos plásticos	17
Figura 03 – Microplásticos em visão ampliada	19
Figura 04 – Mecanismo de decomposição do polipropileno.	22
Figura 05 – Estrutura de espinélio	24
Figura 06 – Estrutura dos HDL's	25
Figura 07 – Modelo de máscara utilizado	27
Figura 08 – Síntese dos materiais	29
Figura 09 – Catalisadores sintetizados	29
Figura 10 – TG/DTG do HDL sintetizado	33
Figura 11 – FTIR do HDL sintetizado	34
Figura 12 – TPR do CoAl-1 e CoAl-2	35
Figura 13 – DRX dos HDL's e catalisadores	36
Figura 14 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ e distribuição de poros	37
Figura 15 – Classificação dos produtos da pirólise a 450°C	38
Figura 16 – Classificação dos hidrocarbonetos e oxigenados da pirólise a 450°C	38
Figura 17 – Distribuição do número de carbonos da pirólise a 450°C	39
Figura 18 – Classificação dos produtos da pirólise a 500°C	40
Figura 19 – Classificação dos hidrocarbonetos e oxigenados da pirólise a 500°C	41
Figura 20 – Distribuição do número de carbonos da pirólise a 500°C	42
Figura 21 – Classificação dos produtos da hidropirólise a 450°C	43
Figura 22 – Classificação dos hidrocarbonetos da hidropirólise a 450°C	44
Figura 23 – Distribuição do número de carbonos da hidropirólise a 450°C	44
Figura 24 – Classificação dos produtos da hidropirólise a 500°C	45
Figura 25 – Classificação dos hidrocarbonetos da hidropirólise a 500°C	46
Figura 26 – Distribuição do número de carbonos da hidropirólise a 500°C	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Dados de consumo de máscaras hospitalares no HC-UFPE	20
Tabela 02 – Reagentes utilizados	27
Tabela 03 – Proporção dos polímeros na constituição da máscara	28
Tabela 04 – Composição dos metais nos catalisadores	35
Tabela 05 – Propriedades texturais dos catalisadores	37

LISTA DE ABREVIACÕES

ACV	Análise do Ciclo de Vida
EPI	Equipamento de Proteção Individual
GEE	Gases do Efeito Estufa
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
PA	Poliamida
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
QAV	Querosene de Aviação
RON	<i>Research Octane Number</i>
SUP	<i>Single Use Plastics</i>
WtE	<i>Waste to Energy</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 Polímeros termoplásticos	16
2.1.1 Polipropileno.....	19
2.2 Pirólise de polímeros termoplásticos.....	21
2.2.1 Catalisadores para a pirólise de polipropileno	23
3 OBJETIVOS	26
3.1 Objetivo Geral.....	26
3.2 Objetivos Específicos.....	26
4 METODOLOGIA	27
4.1 Reagentes utilizados	27
4.2 Preparação da matéria prima	27
4.3 Síntese dos HDL's e catalisadores.....	28
4.4 Caracterização dos HDL's e catalisadores.....	30
4.4.1 Análise Termogravimétrica (TG/DSC).....	30
4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	30
4.4.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)	30
4.4.4 Análise de Redução Termoprogramada (TPR)	31
4.4.5 Análise de Difração de Raios-X (DRX).....	31
4.4.6 Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP).....	31
4.5 Pirólises e hidropirólises	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 Caracterização dos HDL's e catalisadores.....	33
5.1.1 Análise Termogravimétrica (TG/DSC).....	33
5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Foutier (FTIR).....	34

5.1.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)	34
5.1.4 Análise de Redução Termoprogamada (TPR)	35
5.1.5 Análise de Difração de Raios-X (DRX)	36
5.1.6 Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP)	36
5.2 Pirólises.....	37
5.3 Hidropirólises.....	43
6 CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Um problema que impacta profundamente o meio ambiente e consequentemente toda a sociedade, indo de encontro às intenções de promover um futuro mais sustentável, é a crescente geração e descarte inadequado de resíduos poliméricos. Os polímeros são compostos que possuem propriedades muito variadas, e, portanto, são empregados em aplicações das mais diversas, desde utensílios domésticos a componentes automotivos (Kasar; Sharma; Ahmaruzzaman, 2020).

Dos tipos de polímeros existentes destacam-se dois grupos: os termofixos que mesmo ao serem submetidos a altas temperaturas não são fundíveis, e os termoplásticos, capazes de se fundir sem se decompor. Muitos dos polímeros termoplásticos estão na composição de bens duráveis, que possuem uma vida útil relativamente longa antes de serem descartados, no entanto, estes polímeros também estão presentes na composição de muitos produtos de vida útil curta ou que são descartáveis, os chamados plásticos de uso único, *single use plastics* - SUP, e nestes reside uma maior preocupação (Chen *et al.*, 2021a).

No mundo todo, apenas 9% de todo plástico produzido é reciclado, e o Brasil se encontra como um dos maiores produtores mundial de resíduos plásticos, com mais de 11 milhões de toneladas por ano, dos quais menos de 2% é reciclado e reinserido na cadeia produtiva (Wit *et al.*, 2019 apud Zamora *et al.*, 2020). Dentre os muitos motivos que levam a esses números estão as dificuldades enfrentadas pelo tratamento mais convencional desse tipo de resíduo.

A reciclagem mecânica enfrenta problemas relativos à coleta e separação dos diferentes tipos de plásticos a serem processados, à dificuldade de separação de plásticos multicamadas e à presença de contaminantes, além da perda de qualidade do produto gerado em comparação ao material virgem. Uma outra destinação destes materiais é a incineração, que por sua vez promove grave degradação ambiental pela emissão de gases tóxicos como dioxinas e furanos (Verma *et al.*, 2016). Desta forma, o destino mais comum destes materiais passa a ser os aterros e lixões. Isto representa um grave problema ambiental, mas também para a saúde humana, uma vez que, após o descarte inadequado desses resíduos, o intemperismo promove a geração de microplásticos que podem adentrar ao organismo humano por inalação, por absorção pela pele, ou pela ingestão de pescados, se acumulando em órgãos e tecidos (UNEP, 2021).

Apesar dos efeitos da presença de micro e nanoplásticos no organismo humano ainda não serem bem conhecidos, sabe-se que substâncias hormonalmente ativas presentes em parte

desses compostos funcionam como desreguladores do sistema endócrino, podendo estar associados a doenças como infertilidade, diabetes e câncer (Zamora *et al.*, 2020).

É evidente a necessidade da adoção de medidas que contribuam para o desenvolvimento de uma economia circular, e a reciclagem química apresenta vantagens valiosas para a promoção desse cenário, uma vez que possui uma maior tolerância à contaminantes, apresentando a capacidade de processar misturas de diferentes polímeros, reduzindo custos de pré tratamento e seleção, além de ser capaz de gerar uma grande variedade de produtos de interesse econômico.

A pirólise, uma das rotas de reciclagem química mais conhecidas, é um processo de degradação térmica que promove a clivagem das ligações químicas de macromoléculas em um ambiente de atmosfera inerte. Este processo tem sido amplamente estudado, e, países como Espanha e China tem liderado as publicações nesta área ao longo dos últimos anos (Armenise *et al.*, 2021).

O processamento de polímeros termoplásticos por meio da pirólise é amplamente reportado na literatura e possui capacidade de ser otimizado de modo a se obter seletividade para uma grande variedade de produtos, variando condições de temperatura, tempo de reação, atmosfera e empregando catalisadores. Por meio da pirólise é possível produzir altos rendimentos de aromáticos (Pyo *et al.*, 2021), olefinas (Saeung *et al.*, 2021), e de monômeros do polímero pirolisado (Shah; Jan; Adnan, 2014), que são compostos empregados como matéria prima para indústria petroquímica, além de produtos gasosos (Cai *et al.*, 2021), ou óleos pirolíticos com potencial para uso como combustíveis (Sharuddin *et al.*, 2018), (Quesada *et al.*, 2020), (Kremer *et al.*, 2021).

Há um grande interesse em promover maiores rendimentos de produtos oleosos, que está associado à intenção de gerar hidrocarbonetos dentro da faixa de combustíveis líquidos, como gasolina, querosene de aviação – QAV, ou diesel (Kassargy *et al.*, 2017), (Pan *et al.*, 2021). Para isso, o uso de catalisadores que possam promover esta seletividade tem sido uma estratégia empregada. Uma série de catalisadores tem sido estudados dentro da pirólise de polímeros termoplásticos, como zeólitas e catalisadores óxidos, de modo a promover o aumento do rendimento de hidrocarbonetos com cadeia de tamanho adequado, e composição semelhante, que, juntamente com o uso de atmosferas de H₂, situação na qual a pirólise passa a ser denominada de hidropirólise, são capazes de gerar frações líquidas de melhor qualidade, com menor teor de olefinas (Munir; Usman, 2018).

Desta forma, o desenvolvimento de novos catalisadores e o estudo do efeito das diferentes condições de reação são essenciais para a consolidação desta rota de conversão e a consequente redução de impactos ambientais, contribuindo para a criação de um futuro mais sustentável.

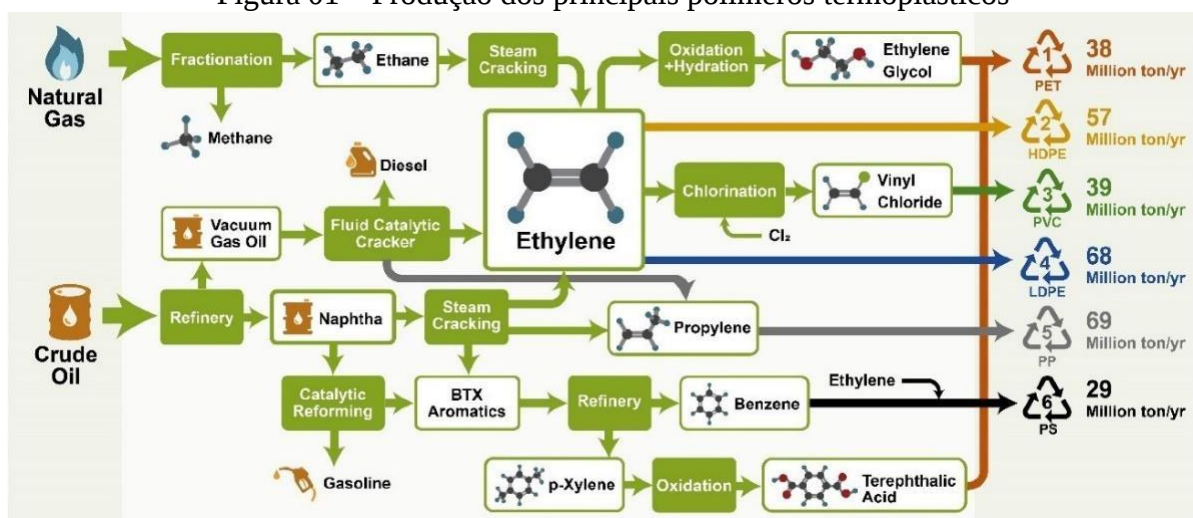
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Polímeros termoplásticos

O uso de petroquímicos está presente nas mais diversas atividades humanas, eles são produzidos a partir do gás natural e da nafta obtida nas refinarias de petróleo e correspondem a uma grande variedade de produtos utilizados cotidianamente. Dentre estes produtos se destacam os polímeros plásticos. Os plásticos são polímeros sintéticos presentes na constituição de embalagens, roupas, móveis, utensílios domésticos, equipamentos eletrônicos, materiais para construção civil, para indústria automotiva e em mais uma série de produtos de aplicações diversas, por seu baixo custo, versatilidade e confiabilidade (Jambeck; Walker-Franklin, 2023).

Existem mais de 300 tipos de polímeros plásticos, dos quais cerca de 60 tipos são mais populares, e em geral, podem ser classificados em dois grupos, polímeros termofixos e termoplásticos. Polímeros termofixos são considerados não recicláveis pois possuem uma rede covalente altamente reticulada com forças de atração elevadas (Chen *et al.*, 2021b), que faz com que se tornem resistentes a altas temperaturas e se decomponham antes de se fundirem. Já os polímeros termoplásticos são fundíveis e remoldáveis pois suas cadeias são unidas por forças intermoleculares, o que permite que sejam mais facilmente processáveis e recicláveis. Este é o caso de polímeros de uso muito expressivo, como polietileno (PE), PE de alta e baixa densidade (PEAD) e (PEBD), poliestireno (PS) e polipropileno (PP), conforme Figura 01 (Houqian *et al.*, 2022).

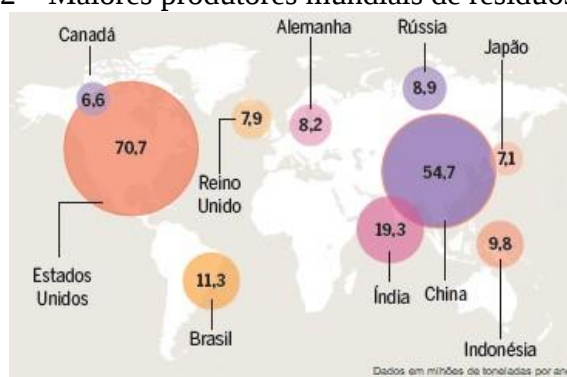
Figura 01 – Produção dos principais polímeros termoplásticos



Fonte: Houqian *et al.* (2022)

Consequentemente, de forma a atender a esta grande demanda, a produção desses polímeros tem crescido muito ao longo dos anos. Estima-se que nos últimos 20 anos, o mundo produziu uma quantidade de plástico equivalente a soma de todo plástico já produzido até o ano 2000 (Wit *et al.*, 2019). A produção mundial de polímeros plásticos em 2020 já alcançava cerca de 400 milhões de toneladas por ano e tende a crescer ainda mais sendo os maiores produtores mundiais, respectivamente, os Estados Unidos, a China e a Índia, seguidos pelo Brasil, como apresentado na Figura 02 (Zamora *et al.*, 2020),

Figura 02 – Maiores produtores mundiais de resíduos plásticos



Fonte: Adaptado de Zamora *et al.* (2020)

As estratégias mais utilizadas para gerenciamento do grande volume de resíduos plásticos gerados como consequência dessa produção e descarte, envolvem a reciclagem, a incineração e a deposição em aterros (Chen *et al.*, 2021a). Os processos de reciclagem de polímeros plásticos podem ser classificados como de reciclagem física, onde os materiais são processados sem modificações em sua estrutura química, e de reciclagem química, onde os polímeros processados dão origem a novos compostos químicos. Dentro da reciclagem física destaca-se a reciclagem mecânica, que pode ser primária, quando se processam resíduos pré consumo, ou secundária, no caso de resíduos poliméricos pós consumo. Esta tecnologia é a mais comum e amplamente empregada na maioria dos países e consiste em um processo que geralmente inclui seleção, trituração, lavagem, secagem, extrusão e granulagem para conversão em novos produtos, sendo esta, a rota que mais contribui para as taxas de reciclagem de polímeros plásticos atualmente (Tarłowska, 2022).

Apesar de suas vantagens como a menor emissão de gases do efeito estufa – GEE, quando comparada a reciclagem química ou a outros tipos de destinação, a reciclagem mecânica enfrenta limitações pois muitos resíduos são difíceis de processar, como plásticos

multicamadas, resíduos multimateriais, plásticos altamente contaminados por resíduos diversos ou por resíduos do processo de reciclagem (Tarłowska, 2022), fazendo com que apenas uma parte dos resíduos poliméricos possam ser reciclados mecanicamente, tornando este cenário preocupante, uma vez que menos de 10% de todo plástico produzido no mundo é reaproveitado por meio da reciclagem e quase metade vira lixo em menos de três anos (Wit *et al.*, 2019). O não reaproveitamento desse tipo de material para outros fins faz com que sua destinação final em aterros, lixões ou na incineração promova impactos ambientais severos.

A incineração é a abordagem *Waste to Energy* – WtE mais empregada atualmente, no entanto, apesar de sua capacidade de geração de energia e de sua eficiência na redução do volume de resíduo, de mais de 85% (EIA, 2022 apud Li, 2022), é a rota de poluição atmosférica mais elevada dentre os tratamentos termoquímicos. Análises de Ciclo de Vida – ACV, estimam que as emissões de GEE oriundos da incineração podem variar de 1,8 a 3,0 kg de CO_{2,EQ} por kg de resíduos plásticos processados (Li *et al.*, 2022).

A incineração em grande escala, por causar a liberação de substâncias tóxicas como compostos orgânicos voláteis diversos, exigindo equipamentos caros para o tratamento dos poluentes gerados, torna inviável a realização de um controle adequado, principalmente em países menos desenvolvidos (Chen *et al.*, 2021a), fazendo com que a deposição em aterros controlados ou lixões se torne o destino mais comum dos polímeros plásticos pós uso.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA (2020), a quantidade total de resíduos sólidos urbanos - RSU, destinados a aterros teve um aumento de cerca de um milhão de toneladas entre os anos de 1990 e 2018. Estes, no entanto, não são a melhor alternativa para o depósito destes resíduos uma vez que seu espaço é limitado e que apesar de não gerarem emissões podem causar poluição do solo e de reservatórios subterrâneos (Li *et al.*, 2022). Os aterros se diferem dos lixões pois possuem sistemas de contenção e gerenciamento dos líquidos e gases gerados pelo resíduo descartado, no entanto, mesmo em países que possuem ampla infraestrutura de descarte de resíduos sólidos como os EUA, onde cerca de 75% dos resíduos plásticos tem como destino os aterros controlados, estima-se que anualmente mais de um milhão de toneladas de polímeros plásticos escapem indiscriminadamente para o meio ambiente. Dispostos inadequadamente na natureza, estes materiais tendem a se degradar e fragmentar lentamente através da exposição à radiação UV, ao calor e ao estresse mecânico, dando origem a partículas de cerca de 5 mm de comprimento, chamadas de microplásticos secundários (Shopel, Stmminger, 2019 apud Chen *et al.*, 2021a), Figura 03, (UNEP, 2021).

Os microplásticos, presentes até na água potável (Schymanski *et al.*, 2018 apud Chen *et al.* 2021a) podem carregar uma série de aditivos químicos oriundos dos vários tipos de polímeros plásticos que lhe deram origem, representando um grave risco à saúde humana uma vez que muitos destes aditivos representam compostos tóxicos e carcinogênicos.

Figura 03 – Microplásticos em visão ampliada



Fonte: UNEP (2021)

Estima-se que a poluição de polímeros plásticos em solo seja mais de 20 vezes maior que a dos mares, no entanto, a presença de resíduos plásticos nos oceanos cresceu consideravelmente nos últimos anos e já corresponde a cerca de 85% do total dos resíduos marinhos. Cerca de 80% da poluição plástica nos oceanos tem origem em terra (Wit *et al.*, 2019). Projeções do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente indicam que se não houver intervenções, a presença de resíduos plásticos em ecossistemas aquáticos pode triplicar, alcançando de 23 a 37 milhões de toneladas por ano, até 2040, trazendo graves consequências também aos ecossistemas marinhos (UNEP, 2021).

2.1.1 Polipropileno

O polipropileno, identificado pelo número “5” na classificação como um material reciclável, é um polímero termoplástico produzido a partir da polimerização por adição do propeno. Sendo de morfologia semi-cristalina, o PP é bastante versátil por conta das propriedades químicas e físicas que apresenta. Diferentes fontes reportam o PP como o segundo ou atualmente o primeiro polímero termoplástico mais utilizado globalmente, (Abebe; Asfaw, 2020), (Li *et al.*, 2022) por seu custo-benefício de produção e amplas aplicações, sendo um dos polímeros encontrados em maior quantidade nos resíduos sólidos urbanos (Pan *et al.*, 2021).

Dentre os muitos produtos que empregam o PP em sua composição, pode-se destacar os SUP's. Estudos demonstram que a maior parte dos polímeros plásticos produzidos tem deixado

de ser empregado em produtos duráveis e passado a ser utilizado na produção de descartáveis (Chen *et al.*, 2021a), o que faz com que estes resíduos sejam depositados na natureza cada vez mais cedo, gerando contaminação ambiental e impactos à saúde pública.

Aditivos químicos presentes nos SUP's, são, muitas vezes, fontes de compostos cancerígenas como ftalatos, empregados como agentes plastificantes (Paluselli *et al.*, 2019). Estimativas apontam que cada cidadão brasileiro gera individualmente cerca de 1 kg de resíduo plástico por semana (Zamora *et al.*, 2020), e, mesmo em países europeus como Suíça e Noruega cerca de 45% do PP consumido é depositado em aterros (Chen *et al.*, 2021a).

O PP é também o componente majoritário de uma variedade de insumos clínico-hospitalares como placas de petri, frascos para amostras e seringas, além de equipamentos de proteção individual - EPI's, como aventais, sapatilhas, toucas e máscaras de proteção, como as amplamente utilizadas contra a Covid-19 entre os anos de 2020 e 2021. O expressivo crescimento da demanda por EPI's à base de polipropileno durante a pandemia fez com que houvesse um grande aumento na geração de resíduos (Akhbarizadeh *et al.*, 2021), (Harussani *et al.*, 2022) e a ampla gama de aplicação do PP em suprimentos hospitalares de uso necessário em quaisquer unidades hospitalares faz com que a geração de resíduos desta natureza seja considerável.

Dados diretamente fornecidos pelo Hospital das Clínicas da Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, sobre o volume de máscaras de proteção utilizadas ao longo de 6 meses, Tabela 01, mostram que, em média, mais de 20 mil unidades são consumidas mensalmente, evidenciando que a geração de todo o resíduo de PP oriundo dos demais insumos e das demais unidades hospitalares deve representar números muito mais expressivos.

Tabela 01 – Dados de consumo de máscaras hospitalares no HC-UFPE

Meses de 2022	Unidades Utilizadas
Abril	17.500
Maio	24.550
Junho	26.550
Julho	24.000
Agosto	10.680
Setembro	20.400
Média	20.613

Fonte: Hospital das Clínicas da UFPE (2022)

2.2 Pirólise de polímeros termoplásticos

É evidente a necessidade da exploração e aprimoramento de rotas e tecnologias ainda não empregadas de forma efetiva para a mitigação deste problema, e a pirólise como rota termoquímica se mostra como uma alternativa promissora. A pirólise é um processo de degradação térmica em atmosfera inerte que pode ser empregada para realizar a clivagem de macromoléculas de biomassa ou de polímeros, visando à obtenção de moléculas menores, de seus monômeros ou de novos produtos. A pirólise pode ser classificada de acordo com a taxa de aquecimento, sendo lenta, rápida ou ultrarrápida, e de acordo com suas demais condições, sendo catalítica ou hidropirólise quando em atmosfera de H_2 , além disso, comumente gera três frações de produtos, uma fração sólida, uma oleosa, e uma fração gasosa, que variam em proporção a depender das condições reacionais (Li *et al.*, 2022).

A pirólise de materiais poliméricos já é estudada a algum tempo pela alta capacidade de clivagem de ligações químicas que a técnica possui, sendo capaz de promover diferentes tipos de cisão, e a despolimerização de cadeias (Silvério, 2008). O processo tem se destacado pela capacidade de processar misturas de diferentes polímeros (Santos *et al.*, 2018), (Munir; Usman, 2018), (Kassargy *et al.*, 2018), uma vez que os resíduos reais são bastante heterogêneos e misturas de polímeros com biomassa, na co-pirólise, onde o uso de material residual renovável pode contribuir com a redução da pegada de carbono do combustível produzido fazendo da pirólise uma técnica extremamente versátil (Ryu *et al.*, 2020), (Chen, *et al.*, 2020), (Gin, *et al.*, 2021).

Os produtos gerados pela pirólise de polímeros termoplásticos variam conforme o tipo de matéria prima e as condições de reação empregadas. No entanto, é comum a aplicação de curtos tempos de residência para maior formação de produtos condensáveis (Papari, 2021), fazendo com que a pirólise destes resíduos em temperaturas abaixo de 600°C favoreça bons rendimentos de produtos oleosos ricos em alcenos diversos, com exceção do PS que tem como produto dominante seu próprio monômero (Maafa, 2021), enquanto temperaturas maiores promovem a formação de produtos gasosos C1-C4 (Zhou *et al.*, 2021). Segundo Houquian (2022) a decomposição térmica do PP se inicia com cisões aleatórias ao longo da cadeia do polímero, gerando um radical primário (1) e um secundário (2), Figura 04, dos quais derivam alcanos e alcenos, sendo majoritário o rendimento de monoalcenos, e, tendo como principal produto o 2,4-dimetil-1-hepteno, produzido a partir do radical secundário (Li *et al.*, 2022).

temperaturas próximas à 450°C, o PP foi capaz de produzir cadeias carbônicas na faixa de C7 a C12 e C13 a C20, com potencial para serem adicionados em diferentes proporções a combustíveis convencionais (Papari, 2021).

Para que seja possível gerar altos rendimentos de produtos de interesse, é necessário realizar o ajuste dos parâmetros operacionais da reação, e para aumento da capacidade de craqueamento da reação e gerar seletividade aos compostos desejados, se faz necessário o uso de catalisadores. Em alguns trabalhos a fração semelhante à gasolina obtida da reação apresentou índice de octanagem relativamente alto, de 91,7 e 97,8 *research octane number* - RON (Kassargy *et al.*, 2018), (Sharuddin *et al.*, 2018). A hidropirólise, pirólise sob atmosfera de H₂, surge como outra condição capaz de agregar seletividade ao processo, já que demonstrou ser capaz de reduzir o teor de olefinas promovendo sua hidrogenação, e, conseqüentemente, aumento dos teores de alcanos dentre os produtos (Munir; Usman, 2018), o que é essencial para gerar produtos com desempenhos semelhantes aos combustíveis tradicionais.

2.2.1 Catalisadores para pirólise de polipropileno

Muitos catalisadores têm sido estudados nas reações de pirólise, de modo a reduzir sua temperatura de degradação, aumentar a capacidade de craqueamento do processo e promover seletividade para compostos de interesse, favorecendo a formação de maiores proporções de frações condensáveis entre os produtos, de cadeias carbônicas na faixa de gasolina, QAV e/ou diesel. Os principais catalisadores empregados na pirólise de polímeros termoplásticos têm sido as zeólitas e os catalisadores metálicos, óxidos e suportados. Catalisadores do tipo zeólita têm se destacado por apresentar ótima eficiência catalítica no craqueamento de materiais poliméricos (Papari; Bamdad; Berruti, 2021).

No estudo do uso de diferentes catalisadores na pirólise de mistura PP e PE a 450 °C, a zeólita BHZSM-5 apresentou alto desempenho na formação de produtos líquidos, 88%, composta por olefinas predominantemente, sem a formação de sólidos, enquanto o uso de NH₄ZSM-5 resultou em maior formação de gás em comparação com a fração líquida (Santos *et al.*, 2018). No entanto, apesar dos resultados positivos de seletividade para compostos de gasolina (Pan *et al.*, 2021), as zeólitas são materiais de custo mais elevado e costumam favorecer a formação de aromáticos (Chen *et al.*, 2020), inclusive na pirólise de polipropileno (Pyo *et al.*, 2021).

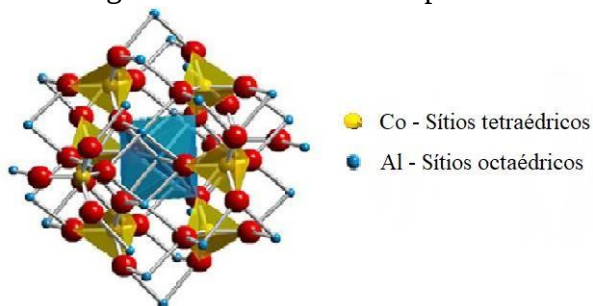
O estudo da pirólise de EPI's hospitalares tem crescido ao longo dos últimos anos, e diferentes catalisadores têm sido propostos para melhoria dos rendimentos de produtos de interesse, no entanto, muitos deles não tem promovido seletividade para produtos da faixa de combustíveis líquidos, promovendo maiores rendimentos de produtos gasosos. Ni/SiO₂ foi empregado como catalisador da pirólise de máscaras faciais descartáveis com o objetivo de gerar gás de síntese, onde se destacou o desempenho catalítico para cisões de ligações C-H, desidrogenação para produção de H₂ (Jung *et al.*, 2021).

Vários catalisadores óxidos como Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ e CeO₂ foram utilizados no craqueamento dos voláteis obtidos pela pirólise de máscaras de proteção, todos os catalisadores reduziram o rendimento de líquido, e o TiO₂ teve o maior aumento de rendimento de gás. (Sun *et al.*, 2022). O uso MgO na pirólise de PP favoreceu a geração de produtos gasosos, produzindo maior teor de alcenos que a pirólise térmica e apresentando baixa geração de alcanos entre os produtos líquidos (Saeung *et al.*, 2021).

Catalisadores Fe/Al₂O₃, Fe/SiO₂, Fe/TiO₂ utilizados na pirólise de polipropileno apresentaram baixos rendimentos de líquido, abaixo de 20%, favorecendo a formação de produtos gasosos (Cai *et al.*, 2021).

Estudos demonstram que a temperatura inicial de decomposição pode ser reduzida pelo uso de metais de transição como Ni, Co e Fe (Wang, 2018, 2019), enquanto Ni e Mo promoveram a formação de hidrocarbonetos cíclicos a partir de resíduos plásticos (Pan *et al.*, 2021) e o Fe é comercialmente preferido para a síntese de nanotubos de carbono devido ao baixo custo. O Co se mostra como uma alternativa pouco explorada.

Figura 05 – Estrutura de espinélio



Fonte: Adaptado de Okamoto *et al.* (2016)

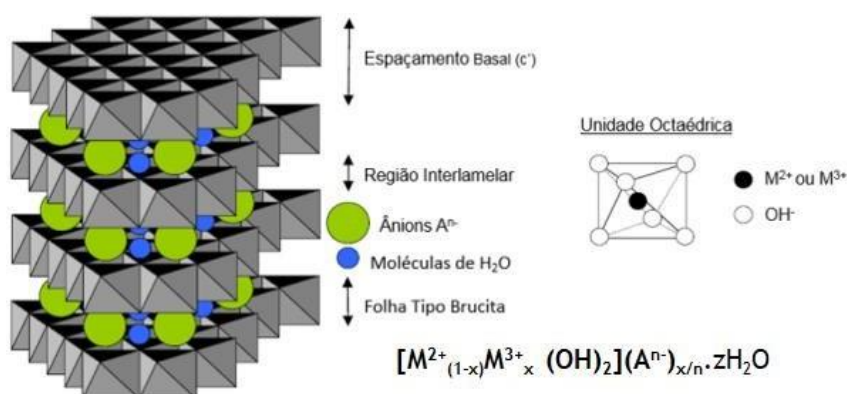
Óxidos bivalentes e trivalentes podem assumir uma estrutura cristalina específica chamada de espinélio, na qual o cámbio bivalente ocupa os sítios tetraédricos e o cámbio trivalente ocupa os sítios octaédricos (Figura 05), permitindo abrigar uma grande quantidade de cámbios, conferindo aplicabilidade a diferentes áreas, inclusive na catálise, (Okamoto *et al.*, 2016). No

entanto não existem muitos estudos que abordem o uso de óxidos com estrutura de espinélio na pirólise.

O uso do NiAl_2O_4 , relatado para a produção de gás de síntese via reforma a seco de metano e na reforma a vapor de metano, foi empregado na pirólise-reforma de vapor de biomassa onde se destacou por aumentar a conversão de hidrocarbonetos e pela inibição da formação de coque, capacidade atribuída à sua estrutura de espinélio (Yu, 2019). No entanto, o uso de Co no hidrocraqueamento de voláteis de PE resultou na obtenção de resultados significativos para obtenção de combustíveis (Wang, 2022).

Para a síntese dos catalisadores em questão, o uso de hidróxidos duplos lamelares – HDL's, como materiais precursores, já relatados na literatura (Arias *et al.*, 2022), se mostra como um ótimo caminho pois a estrutura organizada dos HDL's, conforme representação e fórmula apresentada (Figura 06), proporciona uma boa dispersão metálica e uma maior segurança da qualidade do material sintetizado, fator essencial para um bom efeito catalítico, (Goh; Lim; Dong, 2008).

Figura 06 – Estrutura dos HDL's



Fonte: Adaptado de Goh; Lim; Dong (2008)

A estrutura dos HDL's é capaz de ser formada com íons de Co e Al pois consiste na sobreposição de unidades octaédricas do tipo brucita, compostas por metais bivalentes ou trivalentes cercados por hidroxilas, formando as lamelas, dentre as quais existe um espaço denominado de região interlamelar ocupada por moléculas de água e por um ânion chamado ânion de compensação. A aplicação de catalisadores de CoAl com estrutura de espinélio na pirólise do PP pode ser promissora para promover a formação de alcanos em detrimento de alcenos visando a obtenção de óleos de melhor potencial energético.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar o uso do catalisador óxido de espinel CoAl_2O_4 na conversão de resíduos de polipropileno em combustíveis líquidos através da pirólise e hidropirólise, estudando a distribuição dos hidrocarbonetos gerados e o potencial desta técnica como rota alternativa para produção de combustíveis.

3.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar catalisadores de espinel CoAl_2O_4 a partir de HDL's de $X=0,5$ e $X=0,7$;
- Caracterizar o catalisador quanto à composição química, estrutura, estabilidade térmica, propriedades texturais e redutibilidade, por técnicas de fluorescência de raios X (EDXRF), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG-DSC), adsorção/dessorção de N_2 e redução termoprogramada (TPR);
- Avaliar a pirólise e hidropirólise termocatalítica de máscaras de proteção hospitalares;
- Comparar o efeito dos diferentes catalisadores de CoAl na distribuição dos produtos da pirólise do resíduo polimérico;
- Determinar o efeito da presença de hidrogênio na distribuição dos produtos da pirólise do resíduo polimérico;
- Comparar as semelhanças entre a composição química dos produtos obtidos e de combustíveis tradicionais.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagente Utilizados

Os reagentes utilizados nas sínteses e caracterizações estão presentes na Tabela 02

Tabela 02 – Reagentes utilizados

Substância		Pureza	Marca
Nome	Fórmula		
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Dinâmica
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,5%	Dinâmica
Hidróxido de Sódio	NaOH	99,2%	Neon
Ácido Tereftálico	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	98%	Sigma Aldrich
Hidrogênio	H_2	Alta pureza	White Martins
Hélio	He	Alta pureza	White Martins
Nitrogênio	N_2	Alta pureza	White Martins
Argônio	Ar	Alta pureza	White Martins

Fonte: O autor (2023)

4.2 Preparação da matéria prima

As máscaras de proteção empregadas neste estudo como fonte de PP, foram da marca NewDesc – Descartáveis Hospitalares (Emag, 2020), Figura 07, obtidas por meio de parceria com o Hospital das Clínicas da UFPE.

Figura 07 – Modelo de máscara utilizado



Fonte: Emag (2020)

Para a realização das pirólises o fio metálico contido no clipe foi removido das máscaras e foi realizada a amostragem de pequenos discos do material das máscaras, de massas entre 15-25 µg, por meio de amostradores específicos.

Apesar de ser constituída majoritariamente de PP, as máscaras de proteção possuem ainda em sua composição pequenas proporções de PE e de PA (Sun *et al.*, 2022). A proporção relativa a cada polímero foi determinada por separação e pesagem, conforme Tabela 03. Para obtenção das massas das amostras os polímeros foram pesados e misturados de forma proporcional à sua composição de forma a se obter uma amostra representativa do todo.

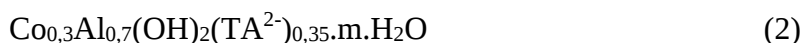
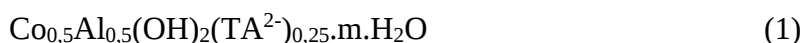
Tabela 03 – Proporção dos polímeros na constituição da máscara

Parte e Polímeros	Proporção (%)	Massas (µg)
Filtro (PP)	75	112
Elástico (PA)	13	20
Clipe (PE)	12	18

Fonte: O autor (2023)

4.3 Síntese dos HDL's e catalisadores

Os catalisadores óxidos de Co-Al foram sintetizados empregando hidróxidos duplos lamelares – HDL's, como materiais precursores, para obtenção de óxidos bimetalícos CoAl-1 e CoAl-2 de razão Co/Al de 1,00 e de 0,43 respectivamente. O HDL-1 e HDL-2 foram sintetizados por meio de método de coprecipitação à baixa supersaturação, adaptado de (Reynoso *et al.*, 2018), com ânion de compensação tereftalato, para obtenção de HDL's de X = 0,5 e X = 0,7 de fórmulas expressas nas Equações 1 e 2.



Soluções de 300 mL de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Solução I), e de NaOH e $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, (Solução II), foram preparadas de acordo com proporção estequiométrica de cada fórmula, com excedente de 10% de ácido tereftálico, e foram adicionadas gota a gota em um balão de três bocas contendo 200 mL de água deionizada previamente fervida, sob agitação

constante, entre 600-700 rpm, aquecimento à temperatura de 50°C e monitoramento e controle de pH em $6,5 \pm 0,3$ (Figura 08).

Figura 08 – Síntese dos materiais



Fonte: O autor (2023)

Após o término das adições o meio foi mantido sob agitação e aquecimento por 4h, e sob agitação sem aquecimento por 18h30min, à temperatura ambiente. O sólido formado foi posteriormente filtrado, lavado com água deionizada previamente fervida, e seco a 100°C por 16h. Os HDL's obtidos foram então moídos e calcinados em forno mufla à temperatura de 600°C por 5h, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ para obtenção dos catalisadores CoAl-1 e CoAl-2, Figura 09.

Figura 09 – Catalisadores sintetizados



Fonte: O autor (2023)

4.4 Caracterização dos HDL's e catalisadores

4.4.1 *Análise Termogravimétrica (TG/DSC)*

A termogravimetria é uma técnica que permite investigar as espécies químicas presentes em um determinado material por meio do aumento gradual da temperatura e consequente eliminação de voláteis em diferentes eventos de perda de massa. As análises de termogravimetria dos HDL-1 e HDL-2 sintetizados foram realizadas em um aparelho NETZSCH Júpiter STA 449 F3, no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia – LITPEG da UFPE, em condições de ar sintético, ($N_2/O_2 = 80/20$), a 50 mL.min^{-1} , com N_2 como gás protetivo, de 25°C a 900°C a $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, assim como em condições de N_2 a 50 mL.min^{-1} como gás de purga, nas mesmas condições.

4.4.2 *Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica analítica que emite radiação eletromagnética na região do infravermelho sobre o material estudado para identificar os diferentes grupos funcionais presentes por meio da geração de sinais de intensidade característica e em regiões específicas. As análises de espectroscopia de infravermelho dos HDL's foram realizadas em equipamento Perkin Elmer Spectrum 400, no Laboratório de Combustíveis do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia – LITPEG da UFPE, com 16 varreduras em comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.4.3 *Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)*

A espectroscopia de fluorescência de Raios-X por dispersão de energia é uma técnica que permite a identificação e quantificação de metais e óxidos metálicos por meio da absorção e emissão de Raios-X em bandas características. As análises de fluorescência de Raios-X dos HDL's e catalisadores foram realizadas em aparelho RIGAKU NEX DE VS, no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia – LITPEG da UFPE, em 200 mL.min^{-1} de He e diâmetro de feixe de 10 mm , por meio de curva de analítica construída no equipamento.

4.4.4 Análise de Redução Termoprogramada (TPR)

As análises de redução termoprogramada dos catalisadores CoAl-1 e CoAl-2 foram conduzidas em equipamento Micromeritics TPx System ChemiSorb 2720, no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia – LITPEG da UFPE, em condições de 20 mL.min⁻¹ de Argônio aquecendo a 10°C.min⁻¹ até 300°C, estabilização a 300°C por 1 h, resfriamento até 25° C e em seguida 50 mL.min⁻¹ de Argônio/Hidrogênio, (Ar/H₂ = 90/10), aquecendo a 10°C.min⁻¹ até 1000°C.

4.4.5 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de Raios-X foram realizadas em aparelho RIGAKU SmartLab, no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia – LITPEG da UFPE, por meio de uma varredura de 3 a 70° com velocidade de 2°.min⁻¹. A interpretação dos difratogramas e identificação das fases foi realizada por meio da base de dados de estruturas cristalinas *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD.

4.4.6 Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP)

As análises de área superficial e porosidade dos catalisadores CoAl-1 e CoAl-2 foram conduzidas em equipamento QuantaChrome Nova 1000, no Laboratório de Microrreatores Aplicados à Indústria Química do Departamento de Engenharia Química - DEQ da UFPE, em N₂ a uma temperatura de -196°C utilizando os métodos BET e BJH, respectivamente.

4.5 Pirólises e hidropirólises

As pirólises térmicas e catalíticas foram realizadas em micro reator Frontier Tandem μ Reactor, modelo Rx-3050TR, acoplado a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu GC/MS QP2020, no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia – LITPEG da UFPE. As reações foram realizadas em duplicata, em temperaturas de 450 e 500°C, com 150 μ g de amostra, em razão catalisador/matéria prima de 5:1, com tempo de contato de 30 s, em atmosfera de He na pirólise

e de H_2 na hidropirólise, totalizando 32 corridas. A identificação dos produtos gerados foi realizada por meio da biblioteca NIST considerando o limite 75% de similaridade.

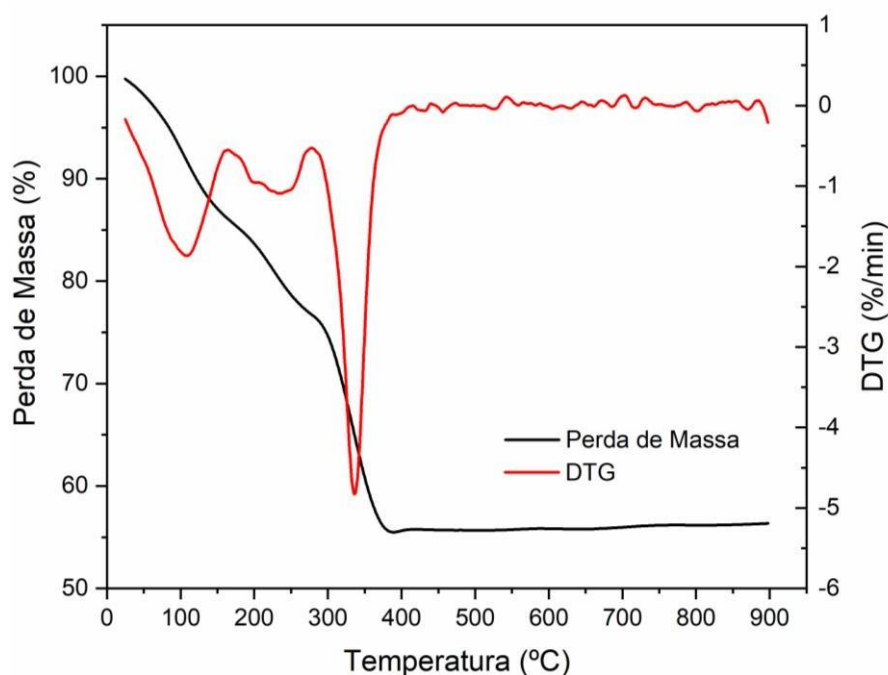
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos HDL's e catalisadores

5.1.1 Análise Termogravimétrica (TG/DSC)

As análises termogravimétricas dos HDL's sintetizados apresentaram comportamentos semelhantes e permitiram observar três eventos de perda de massa ocorridos ao longo do incremento de temperatura. O primeiro deles em 100°C, referente à eliminação da água adsorvida e presente na estrutura, o segundo entre 200 e 250°C, referente à eliminação da hidroxila presente nas lamelas, e o terceiro evento entre 300 e 350°C, referente à eliminação do ânion tereftalato do espaço interlamelar, conforme evidenciado pelo DTG (Figura 10).

Figura 10 – TG/DTG do HDL sintetizado



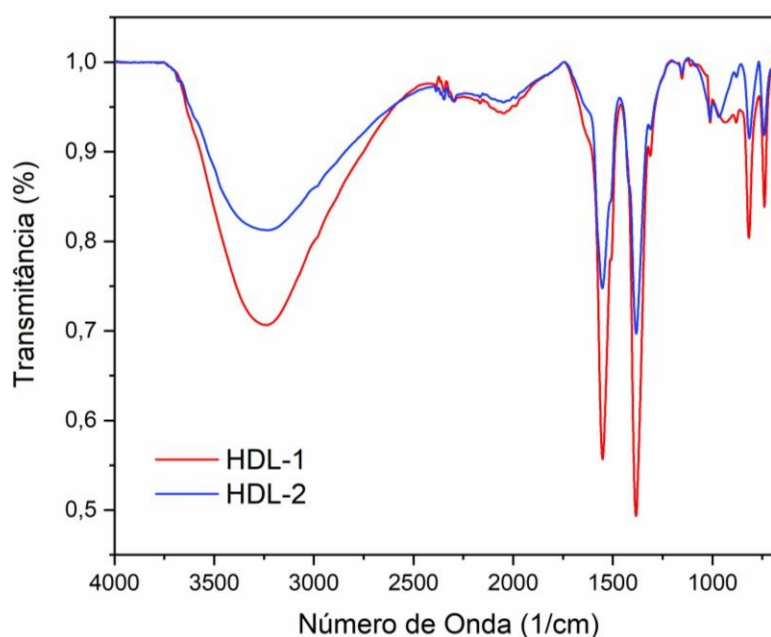
Fonte: O autor (2023)

Estes resultados permitem inferir que houve êxito na síntese do material pois foram observados os eventos de perda de massa esperados para os grupos volatilizáveis teoricamente presentes na estrutura dos HDL's.

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Analisando os espectros FTIR dos HDLS's sintetizados (Figura 11) observa-se a presença de bandas bastante semelhantes que evidenciam a existência de grupos OH pela presença de bandas largas e intensas na região de 3500 a 3200 cm^{-1} , assim como de grupos C-O e C=O pela presença de bandas estreitas de intensidade variável na região próxima a 1500 cm^{-1} , enquanto as pequenas, na região próxima a 600 cm^{-1} indicam a presença de aromáticos dissubstituídos, o que está de acordo com as estruturas teoricamente presentes no HDL. A sensibilidade do equipamento empregado para análise de FTIR não permitiu avaliar o comportamento dos óxidos, no entanto, foi possível verificar o desaparecimento das bandas referentes às estruturas presentes nos HDL's, indicando o êxito na síntese do material.

Figura 11 – FTIR do HDL sintetizado



Fonte: O autor (2023)

5.1.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)

A Tabela 04 apresenta resultado da composição dos metais, nos catalisadores preparados, obtido através das análises de EDXRF, onde se evidencia boa incorporação dos metais no método de síntese utilizado.

Tabela 04 – Composição dos metais nos catalisadores

Catalisador	Co Teórico (%)	Al Teórico (%)	Co Experimental (%)	Al Experimental (%)
CoAl-1	59,5	40,5	57,4	42,6
CoAl-2	23,9	76,1	33,6	66,4

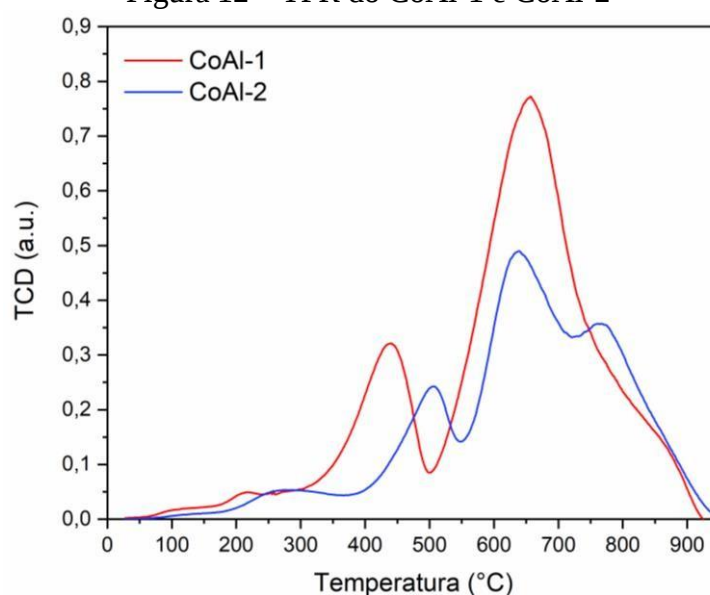
Fonte: O autor (2023)

Atribui-se a diferença observada entre os valores teóricos e experimentais do CoAl-2 às limitações da técnica empregada para quantificação dos metais, que costuma não apresentar a mesma sensibilidade que técnicas de absorção atômica.

5.1.4 Análise de Redução Termoprogramada (TPR)

A análise de redução termoprogramada dos catalisadores demonstrou que a redução do CoAl-1 ocorre em temperatura mais baixa do que o CoAl-2, uma vez que seus picos de redução são observados em temperaturas mais baixas, conforme Figura 12. O CoAl-1 apresentou eventos de redução de Co^{3+} a Co^{2+} em cerca de 450°C , enquanto a redução de Co^{2+} a Co^0 ocorreu em temperaturas superiores, de cerca de 650°C . Além disso, é possível observar que o aumento da razão Co/Al do catalisador faz com que haja o aumento do consumo de H_2 . Foi verificado um deslocamento dos picos de redução para CoAl-2, que pode ser interpretado como um efeito da polarização das ligações Co-O pelo Al^{3+} na estrutura de espinélio, sendo este, um indicativo de sua formação.

Figura 12 – TPR do CoAl-1 e CoAl-2

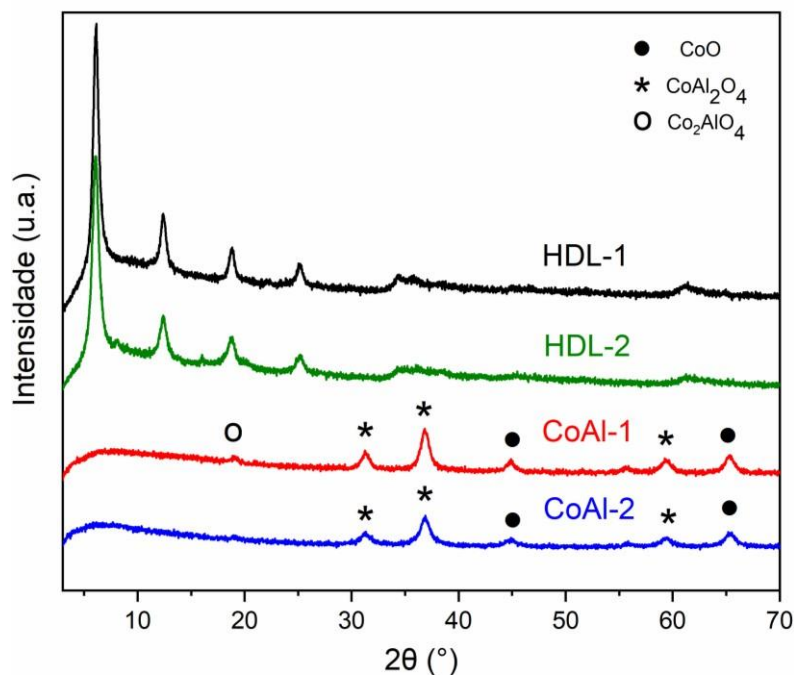


Fonte: O autor (2023)

5.1.5 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

As análises dos difratogramas de DRX dos materiais sintetizados apresentados na Figura 13 permitem observar a semelhança entre os picos referentes à estrutura dos dois HDL's sintetizados. Estas estruturas desaparecem após a calcinação do material como evidenciado pelo desaparecimento dos picos em CoAl-1 e CoAl-2. Em comparação com padrões do ICSD, os picos observados nos catalisadores evidenciam a formação de mais de uma fase de óxidos. É possível observar muitos picos referentes à formação da estrutura de espinélio na forma de aluminato, CoAl_2O_4 , e também picos referentes à CoO . Além disso, CoAl-1 exibe um pequeno pico referente à formação de espinélio da forma de Co_2AlO_4 .

Figura 13 – DRX dos HDL's e catalisadores

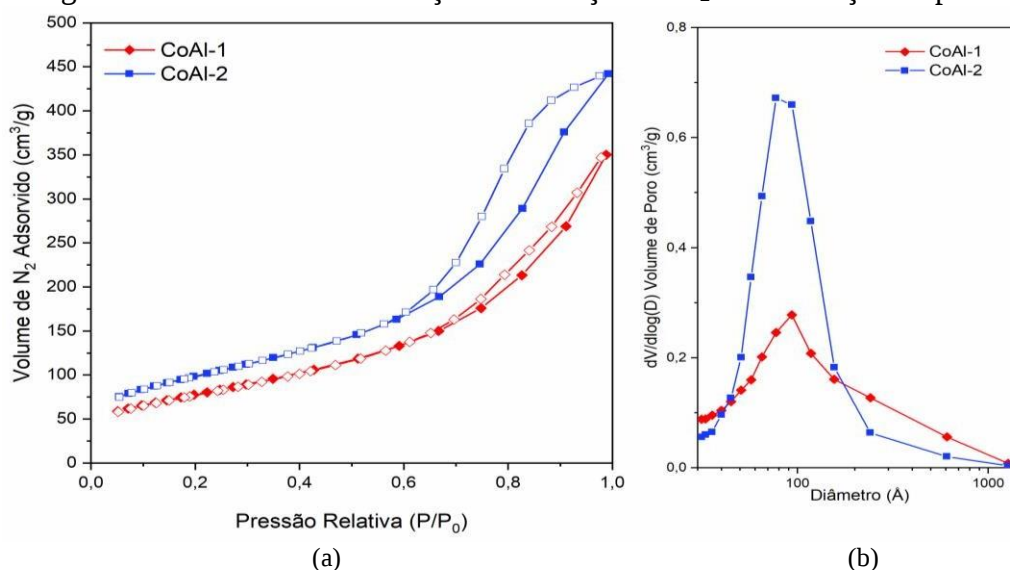


Fonte: O autor (2023)

5.1.6 Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP)

As Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros estão mostradas nas Figuras 14a e 14b, respectivamente.

Figura 14 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e distribuição de poros



Fonte: O autor (2023)

Analisando as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores CoAl-1 e CoAl-2 (Figura 15a) verifica-se que são do tipo IV, característica dos materiais mesoporosos.

Na Tabela 05 encontram-se os valores obtidos das análises de medida de área superficial específica e porosidade, dos catalisadores sintetizados, realizadas por meio do método BET e BJH. O catalisador CoAl-2 apresentou maior área superficial que CoAl-1, e também maior volume de poros.

Tabela 05 – Propriedades texturais dos catalisadores

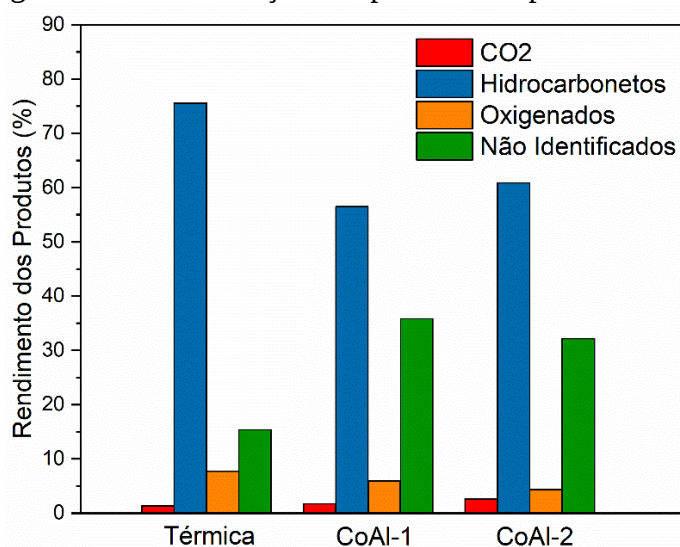
Catalisador	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de Poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro Médio de Poro (Å)
CoAl-1	109	0,19	77
CoAl-2	151	0,38	78

Fonte: O autor (2023)

5.2 Pirólises

Ao realizar as reações de pirólise das máscaras de proteção em temperaturas de 450°C foi possível observar que na pirólise térmica foram gerados cerca de 110 produtos na reação, enquanto na pirólise catalítica este número foi de cerca de 130 produtos. Os compostos produzidos foram classificados em categorias conforme Figura 15.

Figura 15 – Classificação dos produtos da pirólise a 450°C

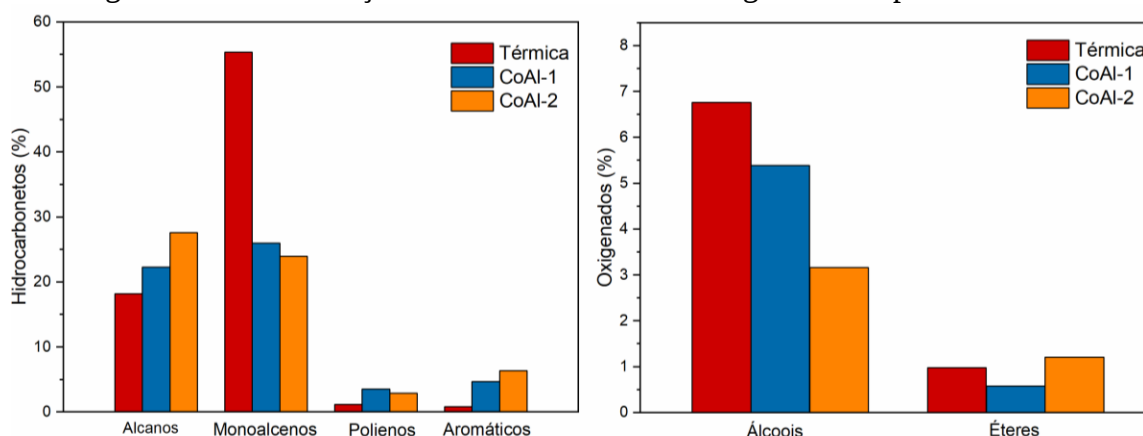


Fonte: O autor (2023)

Tanto a pirólise térmica quanto as catalíticas produziram majoritariamente hidrocarbonetos, com pequenos teores de CO₂ e de oxigenados, no entanto, é possível perceber que a proporção de compostos não identificados foi bastante expressiva nas reações que empregaram os catalisadores, mesmo que o número total de produtos gerados não tenha sido significativamente maior. Isso pode ser explicado pela maior variedade e complexidade de produtos que podem ser gerados pela ação dos catalisadores, que não puderam ser identificados pela comparação com a biblioteca disponível.

O aumento no rendimento de compostos não identificados nas reações que empregaram catalisadores fez com que o rendimento geral de hidrocarbonetos tenha sido maior na pirólise térmica que nas demais. No entanto, maiores diferenças podem ser observadas ao se analisar a classificação dos hidrocarbonetos e oxigenados formados, conforme Figura 16.

Figura 16 – Classificação dos hidrocarbonetos e oxigenados da pirólise a 450°C



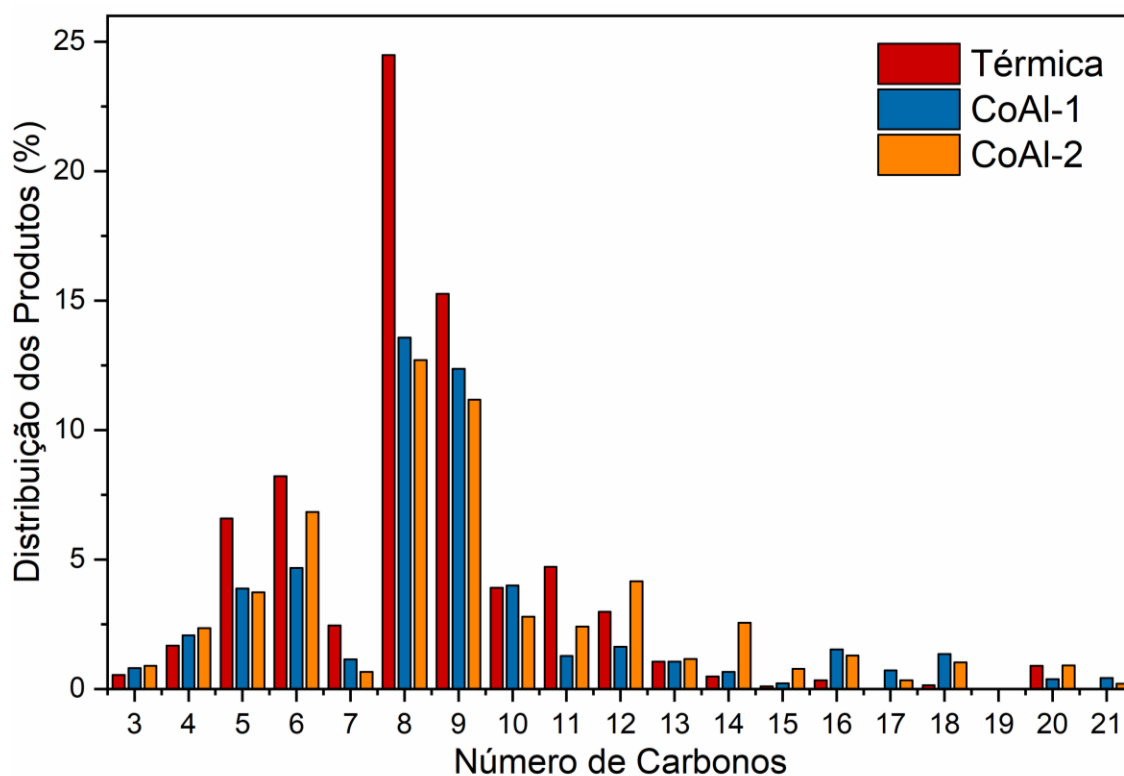
Fonte: O autor (2023)

Dentre os hidrocarbonetos gerados, os monoalcenos foram os mais predominantes, cerca de 55%, (PAPARI, 2021), seguidos de alcanos e menores teores de polienos e aromáticos. Os catalisadores CoAl-1 e CoAl-2 promoveram o aumento da geração de alcanos em detrimentos de alcenos, assim como leve aumento nos rendimentos de polienos e aromáticos.

Apesar de parte considerável dos produtos oriundos da pirólise catalítica não ter sido identificada, dentre os hidrocarbonetos que se pôde classificar é possível perceber uma maior seletividade a alcanos no CoAl-2, onde sua produção foi levemente maior que a produção de alcenos, um comportamento inverso do observado na relação de alcanos e alcenos da pirólise térmica. Dentre os oxigenados foram produzidos álcoois e éteres em pequenos rendimentos. O uso dos catalisadores também promoveu uma diminuição no rendimento de oxigenados, oriunda da queda na produção de álcoois, enquanto a geração de éteres foi quase semelhante.

A Figura 17 apresenta a distribuição do número de carbonos dos hidrocarbonetos gerados.

Figura 17 – Distribuição do número de carbonos da pirólise a 450°C

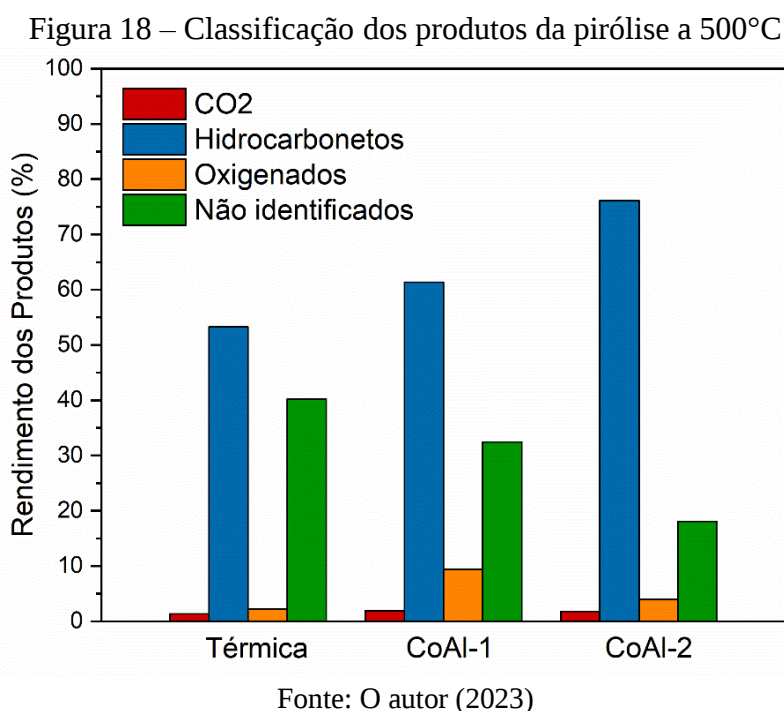


Fonte: O autor (2023)

Analisando os dados da Figura 17, é possível perceber uma concentração maior de produtos na faixa de C5 a C10 tanto para as reações térmicas quanto catalíticas, com maiores rendimentos de hidrocarbonetos C8 e C9. Isto coloca os produtos gerados dentro da faixa da

gasolina (C4-C12) e de nafta petroquímica (C4-C10), produtos de interesse comercial. Na pirólise térmica o rendimento de hidrocarbonetos na faixa de gasolina foi de 70% enquanto na pirólise catalítica foi de cerca de 45% para ambos os catalisadores. No entanto, este resultado é afetado pelo alto rendimento de compostos não identificados que ocorreu na pirólise catalítica, não significando necessariamente que a pirólise térmica tenha tido um melhor desempenho para produtos semelhantes à gasolina, visto que seu maior rendimento foi de alcenos, compostos indesejados na composição de combustíveis. Para QAV (C9-C15), e diesel (C8-C16), o comportamento foi semelhante, com rendimentos de 28% e 53% respectivamente, para pirólise térmica, e de 25% e 39% máximos, cataliticamente por CoAl-2. O alto teor de alcenos da pirólise térmica pode ter como aplicação alternativa o setor petroquímico, uma vez que 62% destes hidrocarbonetos gerados termicamente estão dentro da faixa de nafta.

A classificação dos produtos gerados na pirólise a 500°C está mostrada na Figura 18.

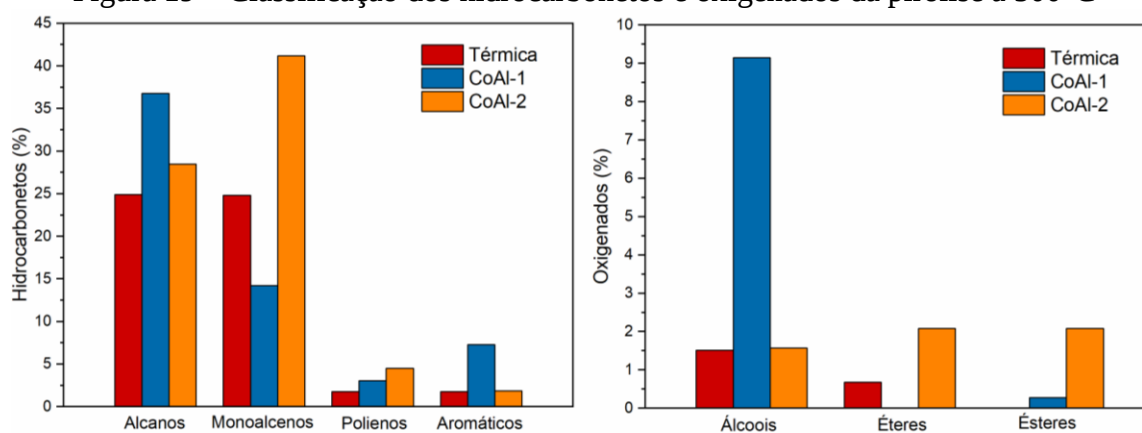


Analisando a Figura acima verifica-se um comportamento diferente ao observado a 450°C. O maior rendimento de produtos não identificados ocorreu na pirólise térmica ao invés das catalíticas. As pirólises catalíticas foram responsáveis pelas maiores produções de hidrocarbonetos e os menores rendimentos de compostos não identificados, com destaque para o CoAl-2. Uma explicação para estes resultados seria a já mencionada complexidade da decomposição térmica do polipropileno, que pode ter sido influenciada pelo aumento da temperatura a 500°C. Além disso, é necessário considerar que a amostra utilizada é composta

por uma mistura de polímeros em massas muito pequenas, da ordem de μg , de forma que pequenas variações nas pesagens podem influenciar significativamente a composição final da amostra, e, conseqüentemente, o resultado da reação. Em todos os casos a produção de CO_2 e de oxigenados foi pouco expressiva, o que é desejável uma vez que compostos oxigenados são responsáveis pela diminuição do poder calorífico em misturas de hidrocarbonetos. O CoAl-1 apresentou comportamento intermediário entre a pirólise térmica e a catalisada por CoAl-2.

Os produtos gerados entre hidrocarbonetos e oxigenados também apresentam um comportamento diferente na pirólise a 500°C , conforme Figura 19.

Figura 19 – Classificação dos hidrocarbonetos e oxigenados da pirólise a 500°C

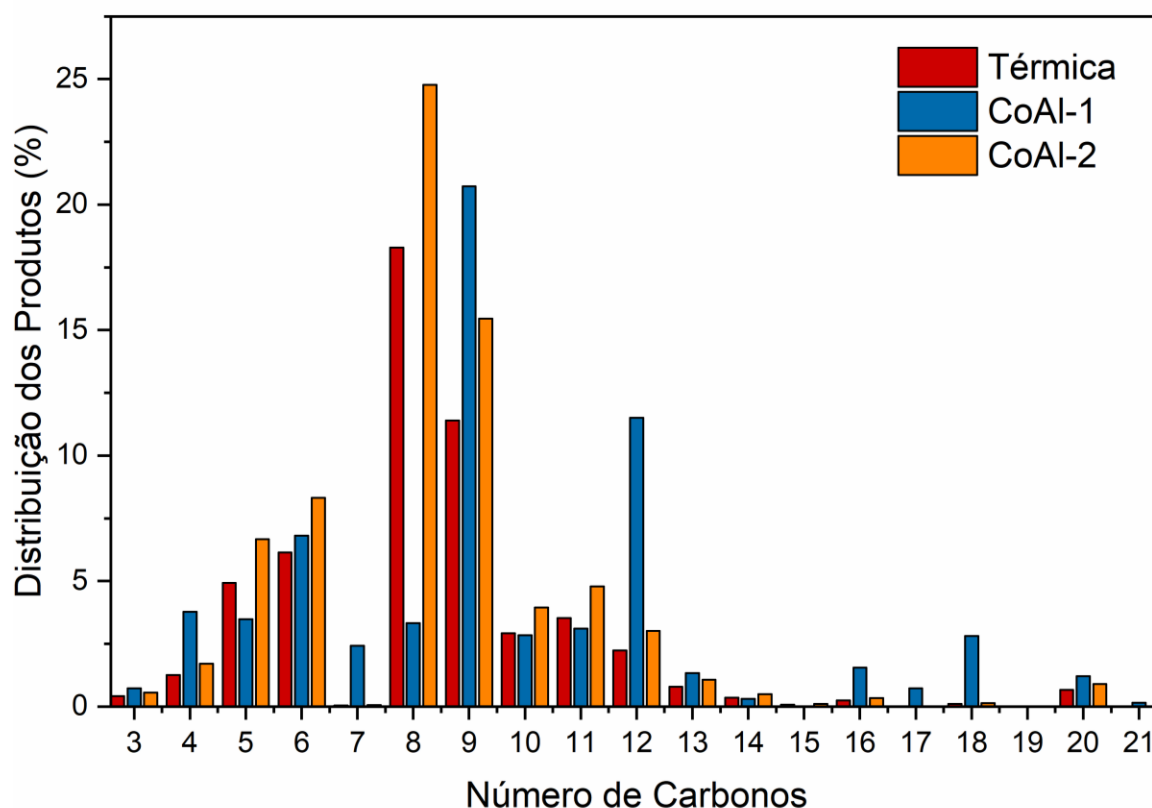


Fonte: O autor (2023)

Nesta Figura é possível observar que na pirólise térmica o rendimento de alcanos e alcenos é equivalente, enquanto os polienos e aromáticos permanecem pouco expressivos. Este comportamento pode ser explicado pelo crescimento de mais de 20% no rendimento de não identificados. O CoAl-1 foi responsável por gerar o maior rendimento de alcanos em detrimento de alcenos, e também o maior rendimento de oxigenados, sendo quase que completamente compostos por álcoois. O CoAl-2, que anteriormente apresentou melhor seletividade aos compostos de interesse, apesar de proporcionar a maior produção de hidrocarbonetos, também foi responsável pela maior geração de alcenos e polienos dentre os produtos da pirólise a 500°C . Novamente é necessário levar em conta o alto rendimento de não identificados, que chegaram a 40% na pirólise térmica a 500°C e a pouco mais de 30% a 450°C na pirólise catalítica. Estes compostos não contabilizados na classificação dos produtos podem ser os responsáveis pela aparente mudança de comportamento dos catalisadores. Dentre os compostos oxigenados houve a produção de pequenos rendimentos de ésteres entre os produtos, grupo não observado anteriormente, além de uma clara queda na produção de álcoois na pirólise térmica. O catalisador CoAl-1 foi também responsável pelo maior rendimento de aromáticos.

Na pirólise a 500°C, a distribuição dos hidrocarbonetos gerados apresentou uma concentração maior na faixa de C5 a C12, com ausência de cadeias C7 para a pirólise térmica e para CoAl-2, e novamente, com destaque para compostos C8 e C9 (Figura 20). Estando, portanto, o maior rendimento de produtos dentro da faixa de gasolina e nafta para ambas as temperaturas estudadas.

Figura 20 – Distribuição do número de carbonos da pirólise a 500°C



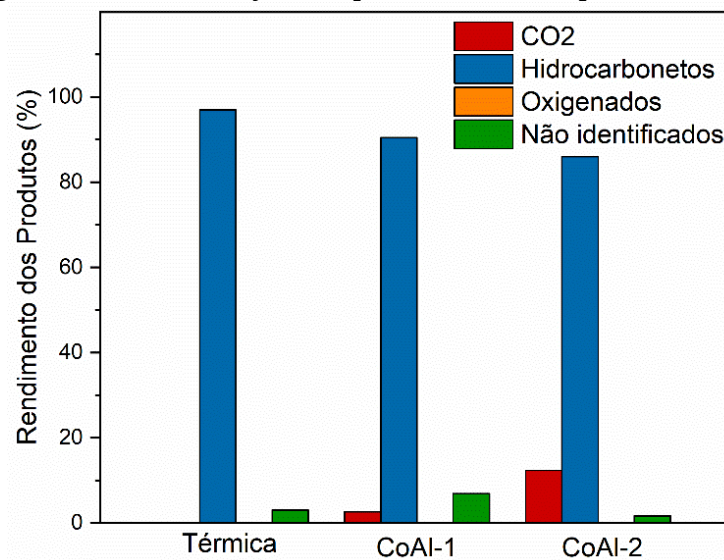
Fonte: O autor (2023)

O catalisador CoAl-2 proporcionou o maior rendimento de produtos de cadeias semelhantes à gasolina, com 55%, enquanto a pirólise térmica e o CoAl-1 apresentaram rendimentos equivalentes, de 50%. Além disso, maiores rendimentos de compostos de cadeia menor como C5 e C6 indicam uma maior capacidade de craqueamento do CoAl-2. Por sua vez, CoAl-1 gerou o maior número de hidrocarbonetos dentro da faixa de QAV e diesel, de 36% e 41% respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado pelo rendimento mais expressivo de C12 e C18 gerados, que parecem ter sido produzidos em detrimento de hidrocarbonetos C8, uma vez que cadeias C7 tiveram baixos rendimentos para as duas temperaturas estudadas. Para nafta petroquímica os rendimentos foram de 44%, 34% e 49%, para as condições térmica, CoAl-1 e CoAl-2, respectivamente.

5.3 Hidropirólises

As reações de hidropirólise estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Classificação dos produtos da hidropirólise a 450°C



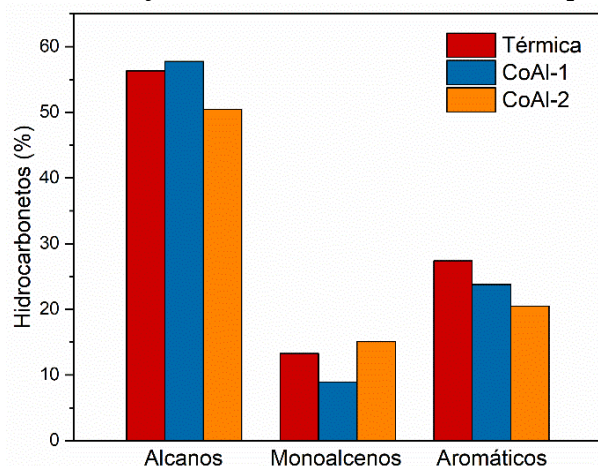
Fonte: O autor (2023)

Analisando a Figura 21 observa-se comportamentos muito promissores no que diz respeito à seletividade dos produtos gerados. Na temperatura de 450°C foram obtidos rendimentos expressivos de hidrocarbonetos tanto térmica como cataliticamente, sem nenhuma geração de compostos oxigenados, e com pequenos rendimentos de CO₂ e de não identificados.

A hidropirólise sem catalisador apresentou o rendimento máximo de hidrocarbonetos entre os produtos, uma vez que as reações catalíticas proporcionaram a formação de CO₂ pelo aumento da capacidade de craqueamento, e de discretos rendimentos de compostos não identificados. Estes resultados podem ser explicados pela presença de H₂ na reação promovendo reações de hidrodessoxigenação das cadeias carbônicas.

Ao observar a classificação dos hidrocarbonetos gerados percebe-se que todas as três condições de reação apresentaram semelhança nos resultados, conforme Figura 22. Em todos os casos o rendimento mais expressivo foi de alcanos, seguidos por aromáticos e monoalcenos. Não foi observada a formação de polienos. O CoAl-1, apesar de produzir o maior rendimento de não identificados, cerca de 7%, apresentou a melhor seletividade para alcanos, produzindo o menor teor de monoalcenos e um valor intermediário de aromáticos.

Figura 22 – Classificação dos hidrocarbonetos da hidropirólise a 450°C

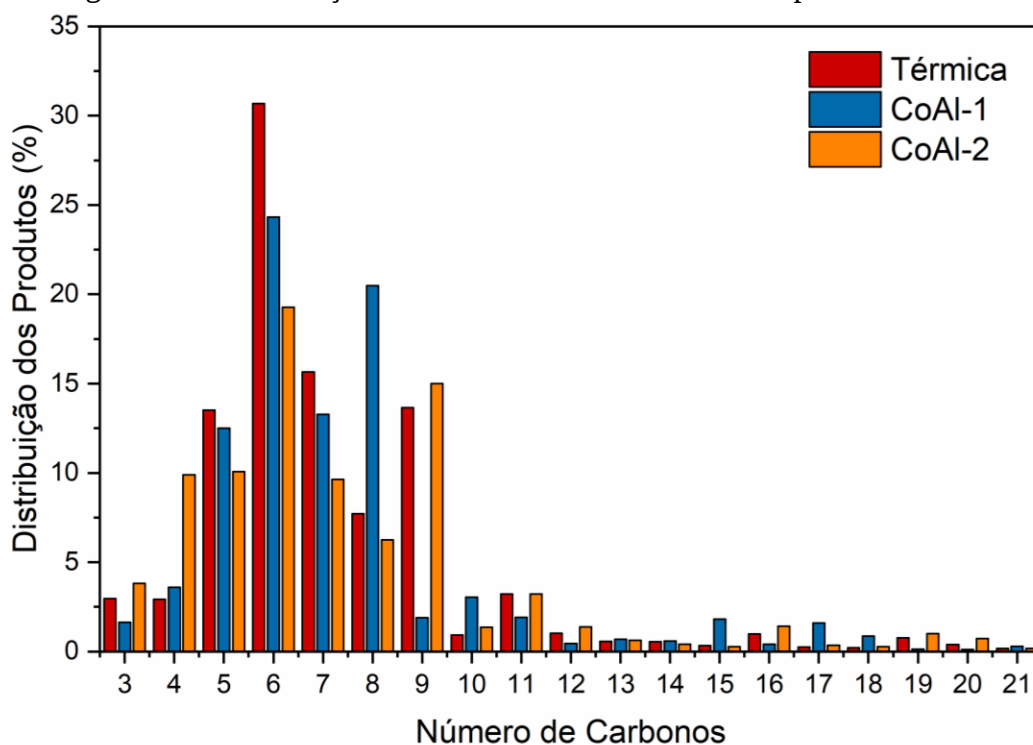


Fonte: O autor (2023)

O CoAl-2 gerou o menor teor de alcanos e o maior de monoalcenos, apesar de pouco expressivo quando comparado aos rendimentos da pirólise em atmosfera de He. Os resultados observados evidenciam a seletividade para geração de hidrocarbonetos saturados que a atmosfera de H₂ proporcionou por meio da hidrogenação de cadeias insaturadas.

A distribuição do número de carbonos das cadeias geradas na hidropirólise a 450°C mostram o aumento do rendimento de hidrocarbonetos mais leves, C₄ a C₉, com destaque para cadeias C₆, conforme Figura 23.

Figura 23 – Distribuição do número de carbonos da hidropirólise a 450°C



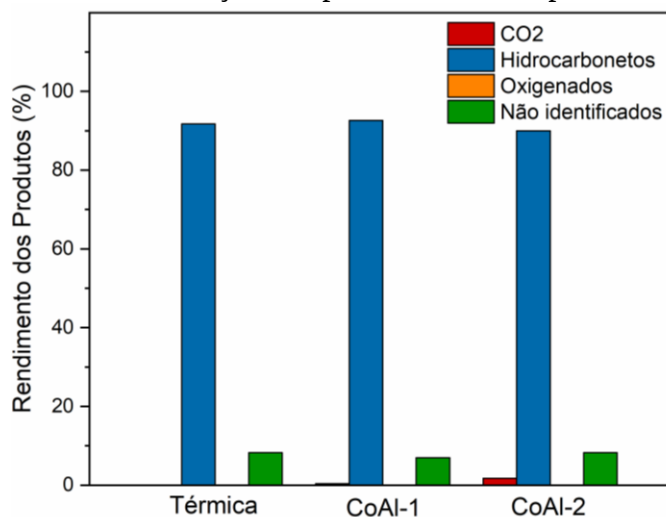
Fonte: O autor (2023)

Novamente as três condições de reação proporcionaram rendimentos parecidos, no entanto os catalisadores obtiveram rendimentos de C5 a C7 levemente menores que a hidropirólise térmica. O catalisador CoAl-2 apresentou o maior rendimento de gasosos, C3 e C4. Isto pode ser explicado pela menor razão Co/Al no CoAl-2, já que a presença de Al confere maior acidez ao catalisador, e, conseqüentemente, maior capacidade de craqueamento. O maior rendimento de hidrocarbonetos da faixa de gasolina foi gerado pela hidropirólise térmica, com 89%, seguido de 81% e 76% gerados por CoAl-1 e CoAl-2, respectivamente. Devido à pequena redução da faixa de carbonos dos produtos gerados, os rendimentos correspondentes a QAV e diesel foram menos expressivos na hidro pirólise, com máximo de 22% para QAV em CoAl-2 e de 31% para diesel em CoAl-1. Os rendimentos de produtos na faixa de nafta representaram 71%, 79% e 85%, para CoAl-2, CoAl-1 e hidropirólise térmica, respectivamente.

É importante destacar, no entanto, que houve uma redução significativa na conversão da matéria prima na hidropirólise. Quando comparada à pirólise em He, realizada na mesma temperatura, é possível perceber que existem diferenças de área absoluta de mais de $7,0 \times 10^7$ (u.a.), indicando que apesar da excelente seletividade obtida o rendimento total de produtos foi inferior às condições de reação da pirólise. Como esta condição foi observada tanto na hidropirólise térmica quanto catalítica, não é possível inferir que houve influência de coqueamento dos catalisadores.

A hidropirólise realizada a 500°C (Figura 24) replica o alto rendimento de hidrocarbonetos observado na temperatura de 450°C, com menor formação de CO₂ nas reações catalíticas, e com leve aumento nos rendimentos de compostos não identificados, chegando a pouco mais de 8%.

Figura 24 – Classificação dos produtos da hidropirólise a 500°C

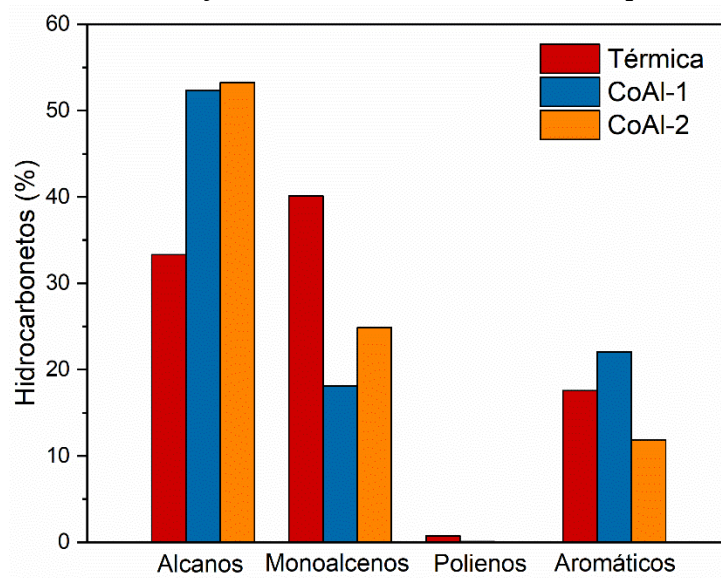


Fonte: O autor (2023)

Estes resultados corroboram com a proposta de que a atmosfera de H_2 é a condição promotora de seletividade a hidrocarbonetos, melhorando a qualidade dos produtos gerados. Foi observada uma maior semelhança entre os rendimentos de produtos na hidropirólise a 500°C para as três condições de reação.

A Figura 25 apresenta os resultados obtidos na reação de hidropirólise a 500°C.

Figura 25 – Classificação dos hidrocarbonetos da hidropirólise a 500°C



Fonte: O autor (2023)

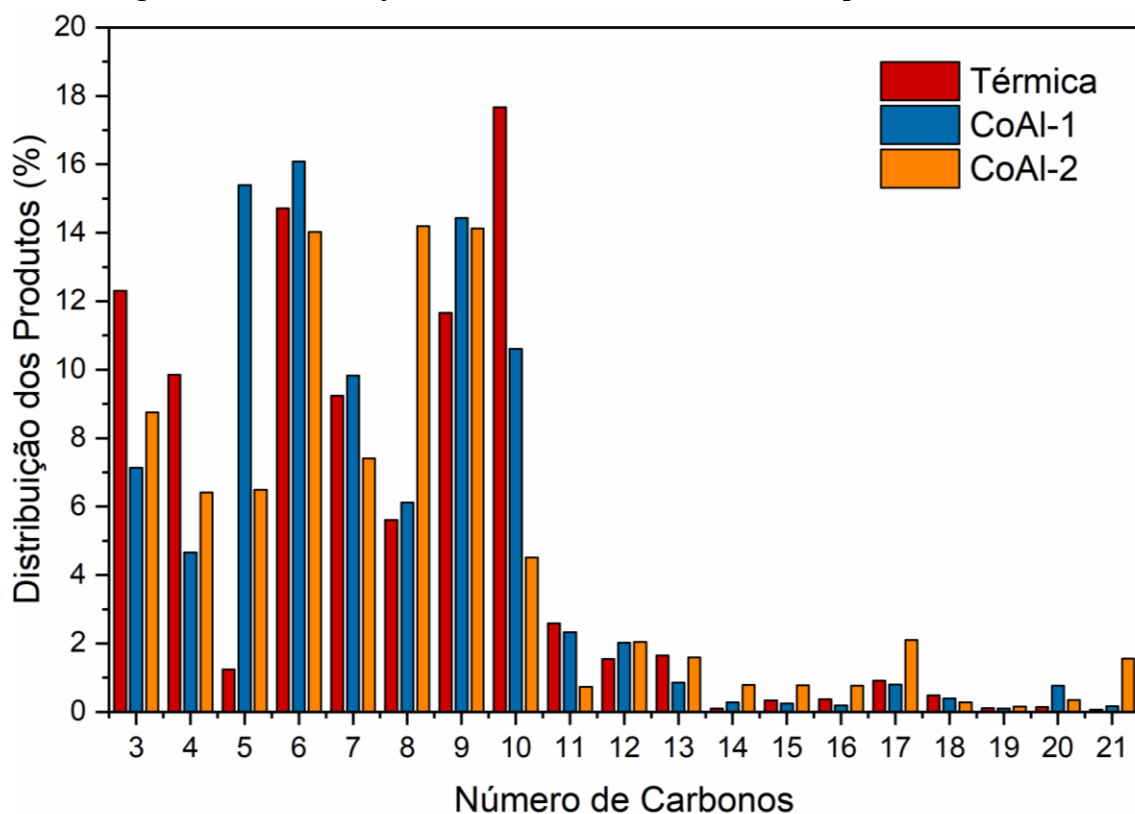
Os hidrocarbonetos gerados pela hidropirólise a 500°C (Figura 25) apresentaram resultados ligeiramente diferentes dos encontrados a 450°C. Um crescimento na geração de monoalcenos em detrimento de aromáticos, e de alcanos, principalmente, foi observado na hidropirólise térmica, assim como o surgimento de um pequeno teor de polienos, não encontrados anteriormente. Para ambos os catalisadores também houve aumento do rendimento de monoalcenos, no entanto, a predominância de alcanos se manteve, assim como uma produção de aromáticos e de monoalcenos maior para o CoAl-1 em comparação ao CoAl-2.

Os resultados observados indicam que o aumento da temperatura apresenta influência mais significativa nos produtos da hidropirólise, de modo que a ação dos catalisadores pode ter sido responsável pela manutenção das tendências observadas na hidropirólise a 450°C, de maior geração de alcanos em detrimento de monoalcenos.

A distribuição do número de carbonos da hidropirólise a 500°C apresentou diferenças significativas em relação à reação à 450°C (Figura 26). Os rendimentos de hidrocarbonetos de

cadeias mais curtas, C3 a C5, foram muito mais expressivos, tanto para a hidropirólise térmica quanto para as catalíticas.

Figura 26 – Distribuição do número de carbonos da hidropirólise a 500°C



Fonte: O autor (2023)

O rendimento de hidrocarbonetos gerados dentro da faixa de gasolina alcançou 81% em CoAl-1, seguido de 74% e 69% para hidropirólise térmica e CoAl-2, respectivamente, valores ligeiramente menores que na hidropirólise a 450°C. Esta redução é explicada pelo aumento do craqueamento das cadeias carbônicas proporcionado pela elevação da temperatura, gerando maiores rendimentos de hidrocarbonetos mais leves. Para QAV e diesel, o incremento na geração de cadeias C8 a C10 em temperatura de 500°C promoveu um leve aumento nos rendimentos, com 35% e 41% de produtos de número de carbonos semelhantes, ambos para hidropirólise térmica. Enquanto o rendimento de nafta obteve valor máximo de 77%, também em CoAl-1, seguidos de 69% e 67%, termicamente e em CoAl-2, respectivamente.

Na hidropirólise a 500°C foi possível observar um rendimento total de produtos bastante expressivo, entre $3,3$ e $5,3 \times 10^8$ (u.a.), quantidades maiores que algumas reações em atmosfera de He, $1,9$ a $5,0 \times 10^8$ (u.a.). Um comportamento diferente do percebido na hidropirólise a 450°C, que mostrou um rendimento total abaixo do observado em reações anteriores. Por meio

do valor total da área de todos os picos gerados nos cromatogramas, foi possível observar que tanto na pirólise, de 2,5 até $5,0 \times 10^8$ (u.a.), quanto na hidropirólise, de $8,0 \times 10^7$ até $5,3 \times 10^8$, o rendimento total de produtos foi maior em temperaturas de 500°C, como já esperado, tendo em vista que maiores temperaturas devem favorecer a degradação do material polimérico. Em atmosferas de He foi possível observar que o rendimento obtido com o uso do CoAl-1 sempre foi menor que o rendimento da reação não catalisada, enquanto o uso do CoAl-2 promoveu a maior conversão de produtos, o que pode ser explicado pelas diferenças na distribuição de poros de ambos. Este comportamento não se repetiu na hidropirólise.

6 CONCLUSÕES

Os HDL's e catalisadores de espinélio de CoAl propostos foram sintetizados com êxito conforme evidenciado pelos resultados das técnicas de caracterização, e a pirólise de máscaras de proteção de polipropileno para obtenção de produtos de elevado valor agregado como combustíveis demonstrou resultados muito bons uma vez que foi possível estudar diferentes condições de reação e avaliar a sua influência nos produtos gerados.

A pirólise térmica do material de PP produziu majoritariamente monoalcenos, cerca de 55%, no entanto, ao se realizar o uso de catalisadores óxidos de CoAl foi possível aumentar o rendimento de alcanos, em cerca de 10%, em detrimento de monoalcenos, gerando também um pequeno aumento no rendimento de aromáticos. Nas reações de pirólise não foi possível identificar efeitos do aumento de temperatura na reação, no entanto, na hidropirólise o aumento da temperatura promoveu um aumento no rendimento de hidrocarbonetos mais leves, C3 a C5.

Foi observada, para as duas temperaturas estudadas, uma pequena geração de compostos oxigenados na pirólise em atmosfera de He, inferior a 10%, enquanto a hidropirólise se destacou pela capacidade de gerar altos rendimentos de hidrocarbonetos, até 96%, majoritariamente compostos por alcanos, cerca de 57%, produtos de interesse para produção de óleos pirolíticos de composição semelhante a combustíveis. A distribuição do número de carbonos dos produtos gerados se concentrou entre C5 e C10 na pirólise e entre C4 e C9 na hidropirólise, faixas que compreendem hidrocarbonetos que fazem parte principalmente da composição da gasolina e de nafta petroquímica, representando menores semelhanças com QAV e diesel.

Os catalisadores estudados apresentaram boa atividade, aumentando a conversão de produtos em comparação com as reações não catalisadas, sendo capazes de promover seletividade para hidrocarbonetos saturados em atmosfera de He e de H₂. Semelhantemente, o aumento da temperatura de reação se mostrou como um fator capaz de aumentar a conversão do resíduo de PP em produtos da pirólise. Por vezes, o CoAl-2 apresentou maior capacidade de craqueamento, condição característica do maior teor de Al em sua composição.

Na reação de pirólise foi encontrada grande dificuldade com relação ao alto rendimento de compostos não identificados, que impediram uma análise mais criteriosa dos produtos formados, no entanto, este problema não foi enfrentado na hidropirólise, que além de promover a hidredesoxigenação dos produtos oxigenados, promoveram também a hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados, demonstrando, portanto, que esse tipo de polímero termoplástico, assim como os catalisadores empregados nas condições reacionais utilizadas, possuem

potencial para produção de hidrocarbonetos que possam ser incorporados de forma integrada à refinarias para uso como petroquímicos ou como combustíveis.

Estas avaliações criteriosas só foram possíveis com base nos conhecimentos adquiridos ao longo de todo o curso de graduação, especialmente em disciplinas de análise instrumental, química inorgânica, introdução à engenharia do petróleo, tecnologias do refino e biocombustíveis, que proporcionaram uma base de conhecimentos multidisciplinar, fundamental para formação acadêmica e profissional.

REFERÊNCIAS

- ABIDE, T.; ASFAW, B. T. Recovery of Liquid Hydrocarbon Fuels from Polypropylene Waste Plastics via Catalytic Pyrolysis. **Journal of Catalyst & Catalysis**, v. 7, n. 1, p. 33-48, 2020.
- AKHBARIZADEH, R.; DOBARADARAN, S.; NABIPOUR, I.; TANGESTANI, M.; ABEDI, D.; JAVANFEKR, F.; JEDDI, F.; ZENDEHBOODI, A.; Abandoned Covid-19 personal protective equipment along the Bushehr shores, the Persian Gulf: An emerging source of secondary microplastics in coastlines. **Marine Pollution Bulletin**, v. 168, p. 112386, 2021.
- ARIAS, S; VASCOCELOS, D. P.; LIBÓRIO, D. O.; GONZALEZ, J. F.; CÂMARA, A. G.; BARBOSA, C. M. B. M.; FRETU, R.; PACHECO, J. G. A. Hydrogen-free deoxygenation of industrial vegetable oil waste using Ce, Zr-NiAl catalysts for second-generation biofuels production. **Molecular Catalysis**. v 525, p. 112554, 2022.
- ARMENISE, S.; SYIELUING, W.; RAMÍREZ-VELÁSQUEZ, J. M.; LAUNAY, F.; WUEBBEN, D.; NGADI, N.; RAMS, J.; MUÑOZ, M. Plastic waste recycling via pyrolysis: A bibliometric survey and literature review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 158, p. 105265, 2021.
- CAI, N.; XIA, S.; LI, X.; XIAO, H.; CHEN, X.; CHEN, Y.; BARTOCCI, P.; CHEN, H.; WIALLIANS, P. T.; YANG, H. High-value products from ex-situ catalytic pyrolysis of polypropylene waste using iron-based catalysts: the influence of support materials. **Waste Management**, v 136, p. 47-56, 2021.
- CHEN, R.; ZHANG D.; XU X.; YUAN Y. Pyrolysis characteristics, kinetics, thermodynamics and volatile products of waste medical surgical mask rope by thermogravimetry and online thermogravimetry-Fourier transform infrared-mass spectrometry analysis. **Fuel**, v 295, p. 120632, 2021a.
- CHEN, W.; LU, J.; ZHANG, C.; XIE, Y.; WANG, Y.; WANG, J.; ZHANG, R. Aromatic hydrocarbons production and synergistic effect of plastics and biomass via one-pot catalytic co-hydrolysis on HZSM-5. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 147, p. 104800, 2020.
- CHEN, Y.; AWASTHI, A. K.; WEI, F.; TAN, Q.; LI, J. Single use plastics: production, usage, disposal and adverse impacts. **Science of the Total Environment**. v 753, p. 141772, 2021b.
- EMAG. **Masca chirurgicala**. Disponível em: <https://www.emag.ro/masca-chirurgicala-3-straturi-3-pliuri-set-30-bucati-bfe-98-tip-ii-alb-00000011/pd/DSJ7D3MBM/>. Acesso em 15 set. 2023.
- GIN, A.W.; HASSAN, H.; AHMAD, M. A.; HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M. Recent progress on catalytic co-pyrolysis of plastic waste and lignocellulosic biomass to liquid fuel: The influence of technical and reaction kinetic parameters. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103035, 2021.

GOH, K.; LIM, T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v.42, p. 1343-1368, 2008.

HARUSSANI, M. M.; SAPUAN, S. M.; RASHID, U.; KHALINA, A.; ILYAS, R. A. Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: Priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic. **Science of the Total Environment**, v. 803, p. 149911, 2022

JAMBECK, J. R.; WALKER-FRANKLIN, W. The impacts of plastics' life cycle. **One Earth**. v 6, p. 600-606, 2023.

JUNG, S.; LEE, S.; DOU, X.; KNOW, E. E. Valorization of disposable COVID-19 mask through the thermo-chemical process. **Chemical Engineering Journal**. v. 405, p. 126658, 2021.

KASAR, P.; SHARMA, D. K.; AHMARUZZAMAN, M. Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its co-processing with petroleum residue through pyrolysis process. **Journal of Cleaner Production**, v. 265, p. 121639, 2020.

KASSARGY, C.; AWAD, S.; BURNENS, G.; KAHINE, K.; TAZEROUT, M. Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over USY zeolite and separation to gasoline and diesel-like fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, p. 31-37, 2017.

KASSARGY, C.; AWAD, S.; BURNENS, G.; KAHINE, K.; TAZEROUT, M. Gasoline and diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite. **Fuel**, v. 224, p. 764-773, ISSN 0016-2361, 2018.
Não consta no texto

KREMER, I.; TOMIĆ, T.; KATANČIĆ, Z.; ERCEG, M.; PAPUGA, S.; VUKOVIĆ, J. P.; SCHNEIDER, D. R. Catalytic pyrolysis of mechanically non-recyclable waste plastics mixture: Kinetics and pyrolysis in laboratory-scale reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 296, p. 113145, 2021.

LI, H. HUBER G. W.; A. A. V. HORACIO; ALLEN, R. D.; BAI, X.; CRAIG, H. B. G.; BECKHAM, T.; BRADSHAW, S. L.; BROWN, J. L.; BROWN, R. C.; CECON, V. S.; CURLEY, J. B.; CURTZWILER, G. W.; DONG, S.; GADDAMEEDI, S.; GARCÍA, J. E.; I. HERMANS; KIM, M. S.; MA, J.; MARK, L. O.; MAVRIKAKIS, M.; OLAFASAKIN, O. O.; OSSWALD, T. A.; PAPANIKOLAOU, K. G.; RADHAKRISHNAN, H.; CASTILHO, M. A. S.; RIVERA, K. S; TUMU, H. N.; VAN, R. C. L.; KEITH, L; WRIGHT, V. M. M.; WU, J.; ZAVALA, V. M.; ZHOUA, P; HUBER, G. W. Expanding plastics recycling technologies: chemical aspects, technology status and challenges. **Green Chem.**, 24, 8899-9002, 2022.

MAAFA, I. M. Pyrolysis of Polystyrene Waste: A Review. **Polimers**. 13 (2), 225, 2021.

MUNIR, D.; USMAN, M. R. Catalytic hydrolysis of a model municipal waste plastic mixture over composite USY/SBA-16 catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 135, p. 44-53, 2018.

OKAMOTO, S.; PEREIRA, L. G. F.; MASCHIO, L. J.; MIRANDA, A. N. de; VIEIRA, R. Desenvolvimento de Catalisadores Mássicos à Base de Cobalto e Manganês para Aplicações Aeroespaciais. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE**. São José dos Campos, 2016.

PALUSELLI A., FAUVELLE, V. GALGANI, F. SEMPÉRÉ. R.. Phthalate Release from Plastic Fragments and Degradation in Seawater. **Environmental Science and Technology**. 2019.

PAN, D.; SU, F.; LIU, H.; LIU, C.; UMAR, A.; CASTAÑEDA, L.; ALGADI, H.; WANG, C.; GUO, Z. Research Progress on Catalytic Pyrolysis and Reuse of Waste Plastics and Petroleum Sludge. **ES Materials & Manufacturing**, v. 11, p. 3-15, 2021

PAPARI, S.; BAMDAD, H.; BERRUTI, F. Pyrolytic Conversion of Plastic Waste to Value-Added Products and Fuels: A Review. **Materials**. v. 14, p. 2586, 2021

PYO, S.; KIM, Y.; PARK, Y.; LEE, S. B.; YOO, K.; KHAN, M. A.; JEON, B.; CHOI, Y. J.; RHEE, G. H.; PARK, Y. Catalytic pyrolysis of polypropylene over Ga loaded HZSM-5. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 103, p. 136-141, 2021.

QUESADA, L.; CALERO, M.; MARTÍN-LARA, M.; PÉREZ, A.; BLÁZQUEZ, G. Production of an Alternative Fuel by Pyrolysis of Plastic Wastes Mixtures. **Energy & Fuels**, v. 34, p. 1781–1790, 2020

RATNASARI, D. K.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 631-637, 2017

REYNOSO, A. J.; AYASTUY, J. L.; IRIARTE-VELASCO, U.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A. Cobalt aluminate spinel-derived catalysts for glycerol aqueous phase reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 86-101, ISSN 0926-3373, 2018

RYU, H. W.; KIMA, D. H.; JAEB, J.; LAMC, S. S.; PARKD, E. D.; PARKE, Y. Recent advances in catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste for the production of petroleum-like hydrocarbons. **Bioresource Technology**, v. 310, p. 123473, 2020

SANTOS, B. P. S.; ALMEIDA, D.; MARQUES, M. de F. V.; HENRIQUES, C. A. Petrochemical feedstock from pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene using different catalysts. **Fuel**, v. 215, p. 515–521, 2018

SAEAUNG, K. PHUSUNTI, N. PHETWAROTAI, W. ASSABUMRUNGRAT, S. CHEIRSILP, B. Catalytic pyrolysis of petroleum-based and biodegradable plastic waste to obtain high-value chemicals. **Waste Management**. v.27, 110-110, 2021

SHAH, J.; JAN, M. R.; ADNAN. Catalytic activity of metal impregnated catalysts for degradation of waste polystyrene. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20 (5), 3604-3611, 2014.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A; PILÓ-VELOSO, D. A Pirólise como Técnica Analítica. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1543-1552, 2008.

SHARUDDIN, S. D. A.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W.; KAROUA, M. Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource. **IOP Conference Series: Material Science and Engineering**, v. 334, p. 012001, 2018,

SUN, X. LIU, Z. SHI, L. LIU, Q. Pyrolysis of COVID-19 disposable masks and catalytic cracking of the volatiles. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v 163, p. 105481, 2022.

TARLOWSKA, E., KNEZIC, N. PLASTICS RECYCLERS EUROPE. **25 years of making plastics circular**. v. 2, 2022. Disponível em: <https://www.plasticsrecyclers.eu/wp-content/uploads/2022/10/25-years-of-making-plastics-circular.pdf>. Acesso em 15 set. 2023.

UNEP. From Pollution to Solution: A global assessment of marine litter and plastic pollution. **United Nations Environment Programme, Synthesis**, ISBN 978-92-807-3881-0, Nairobi, 2021. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/pollution-solution-global-assessment-marine-litter-and-plastic-pollution>. Acesso em: 15 set. 2023.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Advancing Sustainable Materials Management: 2018 Fact Sheet. **Office of Land and Emergency Management**. 2020. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/202101/documents/2018_ff_fact_sheet_dec_2020_fnl_508.pdf. Acesso em 15 set. 2023.

VERMA, R.; VINODA, K. S.; PAPIREDDY, M.; GOWDA, A. N. S. Toxic Pollutants from Plastic Waste - A Review. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 701-708, 2016.

WANG, J.; JIANG, J.; WANG, X.; LIU, S.; SHEN, X.; CAO, X.; SUN, Y.; DONG, L.; MENG, X.; RAGAUSKAS, A. J.; WANG, Y. Polyethylene upcycling to fuels: Narrowing the carbon number distribution in n-alkanes by tandem hydropyrolysis/hydrocracking. **Chemical Engineering Journal**, p. 136360, 2022.

WANG, Z. LIU, G. SHEN, D. WU C., GU, S. Co-pyrolysis of lignin and polyethylene with the addition of transition metals - Part I: Thermal behavior and kinetics analysis. **Journal of the Energy Institute**. 2019.

WANG, Z. SHEN, D. WU, C. GU, S. Thermal behavior and kinetics of co-pyrolysis of cellulose and polyethylene with the addition of transition Metals. **Energy Conversion and Management**. V 172, P. 32-38, 2018.

WIT, W. de; HAMILTON, A.; SCHEER, R.; STAKES T.; ALLAN, S. Solucionar a Poluição Plástica: Transparência e Responsabilização. WWF - **Fundo Mundial para a Natureza**, ISBN 978-2-940529-93-3, Gland, 2019. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>. Acesso em: 15 set. 2023.

YU, L. Alumina-Supported Spinel NiAl₂O₄ as a Catalyst for Re-forming Pyrolysis Gas. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v 58, p. 11770, 2019.

ZAMORA, A. M.; CATERBOW, A.; NOBRE, C. R. et al. Atlas do Plástico: Fatos e Números Sobre o Mundo dos Polímeros Sintéticos. **Fundação Heinrich Böll**, ISBN 978-65-87665-02-3, Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <https://br.boell.org/pt-br/2020/11/29/atlas-do-plastico>. Acesso em: 15 set. 2023.

ZHOU, N.; DAI, L.; LV, Y.; LI, H.; DENG, W.; GUO, F.; CHEN, P.; LEI, H.; RUAN, R. Catalytic pyrolysis of plastic wastes in a continuous microwave assisted pyrolysis system for fuel production. **Chemical Engineering Journal**. v. 418, p. 129412, 2021.