



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Oliveira, Mara L. de; Cabral, Lucianna L.; Leite, Marcia C. A. M.; Marques, Mônica R. C.

Pirólise de resíduos poliméricos gerados por atividades offshore

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, núm. 4, 2009, pp. 297-304

Associação Brasileira de Polímeros

São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47020179009>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe , Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Pirólise de Resíduos Poliméricos Gerados por Atividades Offshore

Mara L. de Oliveira, Lucianna L. Cabral, Marcia C. A. M. Leite, Mônica R. C. Marques
Laboratório de Tecnologia Ambiental, Instituto de Química, UERJ

Resumo: Resíduos plásticos gerados pelas atividades *offshore* da indústria de exploração e produção de óleo e gás, após caracterização por ensaio de identificação das classes poliméricas e análise térmica, foram pirolisados em atmosfera inerte a 450 °C. Os óleos pirolíticos foram caracterizados por espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), indicando a composição de parafinas, olefinas e aromáticos.

Palavras-chave: Pirólise, resíduo offshore, caracterização de polímeros.

Pyrolysis of Offshore Solid Wastes

Abstract: Solid wastes from oil and gas offshore exploration and production activities, after characterization of polymeric classes and thermal identification analysis tests, were pyrolysed under an inert atmosphere at 450 °C. The pyrolysis oil was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) gas chromatography mass spectrometry (CG/EM), indicating high generation of paraffin, olefines and aromatics.

Keywords: Pyrolysis, waste offshore, polymers characterization.

Introdução

A exploração e a produção (E&P) de petróleo e gás em ambiente marítimo são atividades que vêm se desenvolvendo tecnologicamente visando à exploração de reservas em águas profundas e ultra profundas. São consideradas de extrema importância, porque a matriz energética mundial depende, em grande parte, destas reservas. Entretanto, estas atividades são potencialmente causadoras de impactos ambientais, principalmente devido à natureza de seus resíduos que necessitam de tratamento específico para possibilitar a disposição final no meio ambiente de forma segura^[1].

Com o desenvolvimento crescente das atividades de E&P, seus impactos ambientais têm sido amplamente discutidos com o objetivo de avaliar sua magnitude, bem como evitá-los ou minimizá-los. Para sua mitigação, faz-se necessária a implantação de tecnologias que possibilitem a disposição final dos resíduos no meio ambiente de forma segura^[2].

A Tabela 1 apresenta os principais tipos de resíduos gerados nas unidades marítimas da Petrobras que operam na Bacia de Campos, sua respectiva classificação segundo a NBR 10.004^[3] e a forma usual de destinação final empregada por esta empresa.

Observa-se que a incineração é a forma de disposição final mais utilizada para a extinção de resíduos classificados como perigosos (classe I). Entretanto, essa forma de disposição, mesmo que adequada e de acordo com as

diretrizes estabelecidas na legislação ambiental, apresenta um impacto ambiental considerável em função das emissões de efeito estufa.

Além da diversidade dos resíduos gerados por esta atividade, a quantidade extremamente elevada é um outro fator que contribui significativamente para a potencialidade de seus impactos. Oliveira (2006)^[5] cita que a Petrobras gerou no período de janeiro a julho de 2005, cerca de 20 mil toneladas de resíduos *offshore*. Dentre estes resíduos, cerca de 20% correspondem a resíduos com potencial energético, que são constituídos de polímeros orgânicos, naturais ou sintéticos, ou de materiais de base orgânica e que poderiam ser reaproveitados transformando-se em insumo energético através da implantação de uma tecnologia mais limpa.

Dentre as tecnologias disponíveis e adequadas no mercado, o tratamento térmico por pirólise recebe destaque por reduzir o volume do resíduo em até 90% de seu peso, além de favorecer o reaproveitamento da matéria-prima em vários segmentos industriais^[6,7].

O tratamento por pirólise é definido como a degradação de resíduos por aquecimento em atmosfera deficiente de oxigênio, abaixo do nível estequiométrico de combustão^[6]. Os processos pirolíticos são endotérmicos, ao contrário do processo de incineração, sendo assim, é necessário o fornecimento de calor ao sistema^[7]. Ocorrem em temperaturas na faixa de 150 até 1600 °C^[8,9], por meio de conversão catalítica ou não, dependendo do tipo de resíduo a ser tratado e do equipamento utilizado. Os óleos pirolíticos

Autor para correspondência: Mônica R. C. Marques, Programa de Pós-graduação em Química, Laboratório de Tecnologia Ambiental, UERJ, Rua São Francisco Xavier 524, CEP: 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: monica@pesquisador.cnpq.br

Tabela 1. Tipos de resíduos gerados nas plataformas da região da Bacia de Campos^[4].

Tipo de resíduo	Classe		Destinação
	Nbr	10004 ^a	
Pilhas e baterias comuns e alcalinas	I		Encaminhadas para o fornecedor
Borras oleosas	I		Tratadas por Co-processamento em Cimenteira ou encapsulamento em instalações terrestres da Petrobras
Lâmpadas fluorescentes	I		Encaminhadas para empresa de reciclagem
Sacarias vazias de produtos químicos perigosos;	I		Encaminhados para empresas de incineração
Resíduos contaminados com óleo;			
Produtos químicos vencidos;			
Resíduos químicos de laboratório;			
Sinalizadores.			
Restos de alimentos	IIA		Triturados a bordo da unidade marítima e lançado ao mar em conformidade com a Convenção Marpol
Embalagens metálicas;	IIA		Encaminhadas para empresa de reciclagem
Sucatas de materiais elétricos;			
Sucatas de metais ferrosos			
Carepas de tinta e ferrugem.			
Sacaria de madeira papel recicável	IIB		Encaminhadas para empresa de reciclagem
Sucata de metais não ferrosos			
Plásticos recicláveis			
Entulho de obras			
Vidros recicláveis			
Latas de flandre			
Latas de alumínio			
Papelão			
Embalagens plásticas			
Sucata plástica	IIB		Encaminhada para empresas de incineração

a: Resíduos classe I - Perigoso; Classe IIA - Não - Inertes; Classe IIB - inertes.

produzidos podem ser utilizados como insumo na indústria química; os sólidos apresentam propriedades combustíveis e adsorventes; e os gases podem ser reaproveitados em plantas de geração de energia elétrica, comumente denominadas plantas de co-geração

Segundo Bhaskar et al. (2003)^[10], a pirólise é o melhor método para preservar as reservas de petróleo e reduzir o descarte de recursos não degradáveis dispostos no meio ambiente. A utilização do óleo pirolítico proveniente do tratamento de resíduos plásticos como *feedstock* em refinarias tem apresentado bons resultados em escala piloto e semi-comercial e tem representado uma das melhores tecnologias para a reciclagem de plásticos^[11,12].

No Brasil, desde 1998, a Petrobras instalou, em São Mateus do Sul no Paraná, uma usina de reprocessamento de xisto e pneus para a produção de óleo e gás combustível. Nesta unidade, uma mistura de 5% em peso de pedaços de pneus e 95% em peso de xisto é levada a um reator cilíndrico vertical (retorta), para ser pirolisada a 500 °C^[8]. Como produtos, são obtidos óleo pesado e gases de xisto que passam por outro processo de limpeza para produção do óleo leve.

Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias mais limpas para tratamento e destinação final dos resíduos tem sido amplamente discutido no setor industrial. Estas tecnologias devem atender ao conceito de desenvolvimento sustentável, minimizando a geração de emissões dos gases do efeito estufa e com recuperação energética de seus resíduos inevitáveis.

Assim, este trabalho tem como objetivo caracterizar os resíduos sólidos plásticos da indústria *offshore*, quanto a sua composição polimérica e avaliar a natureza química do óleo gerado durante a pirólise destes produtos.

Parte Experimental

Coleta e preparo de amostra

Para o estudo foram selecionados cinco resíduos poliméricos, considerados classe 1 por estarem contaminados com óleos e/ou produtos químicos, da unidade de produção PETROBRAS-40 (P-40), que opera no campo de Marlim Sul na bacia de Campos: embalagens plásticas (EP) vazias de produtos químicos, sacarias vazias de produtos químicos

(SP), cabos de borracha (CB), cabos de amarração (CA) e correias embrorrhachadas (CE). Estes resíduos foram triturados manualmente, sem nenhum tratamento prévio.

Caracterização das amostras de resíduos

Como os resíduos selecionados são provenientes de vários fabricantes, o polímero base de cada resíduo foi estimado considerando o aspecto de seu artefato, a sua densidade em relação à água^[13,14] e sua composição química obtida através dos ensaios qualitativos de identificação de plásticos, borrachas e fibras desenvolvida por Mano (2000)^[14].

Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA)

As análises termogravimétricas (TG) e térmica diferencial (DTA) foram realizadas em balança termogravimétrica SDT 2960, utilizando cápsula de platina, sob as seguintes condições: aquecimento de temperatura ambiente até 1.000 °C em atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 20 °C/min. A avaliação termogravimétrica das amostras seguiu as diretrizes estabelecidas nas normas técnicas ASTM E-1868-04^[15] e ASTM E-1131-03^[16].

Pirólise dos resíduos

As amostras de resíduos foram submetidas à técnica de pirólise sob atmosfera de nitrogênio. A unidade de pirólise (Figura 1) é constituída basicamente de forno vertical e de um reator de aço. Pela extremidade superior do reator, é adaptada a válvula para entrada do gás nitrogênio (fluxo de 35 mL/min) e na extremidade inferior é acoplado um condensador de vidro imerso em um banho de gelo para recolhimento do líquido pirolítico. O sistema opera com base nas normas do *Standart Test Procedure* estabelecida no ASTM 3907-92^[17].

A pirólise ocorreu na temperatura de 450 °C, por 15 minutos, e os líquidos pirolíticos foram caracterizados por espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). A eficiência da pirólise foi avaliada considerando a quantidade mássica percentual de produtos líquidos, gasosos e sólidos gerados.

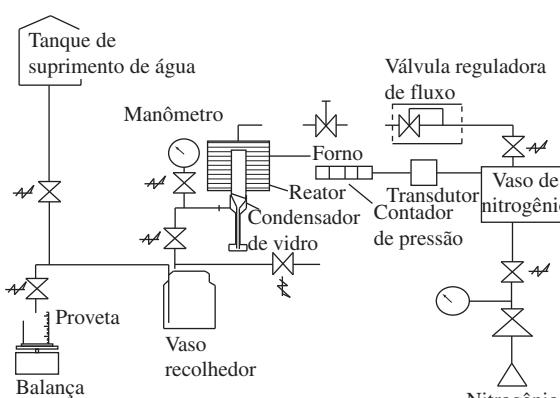


Figura 1. Fluxograma resumido da unidade de pirólise.

As análises por FTIR foram realizadas em filmes líquidos em células de KBr utilizando o espectrofotômetro Spectrum One da Perkin Elmer com as seguintes condições: resolução 4 cm⁻¹, região espectral 4000 a 400 cm⁻¹ e 40 varreduras. As análises por CG/EM foram realizadas em um equipamento Varian 1200 L, utilizando uma coluna capilar DB-5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) com a fase estacionária composta por 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano; gás de arraste hélio (pressão de 54 kPa e vazão de 1 mL min⁻¹, volume de injeção de 1 µL e modo *split* 1:20). Condições cromatográficas: 250 °C a temperatura da interface, gradiente de temperatura da coluna: 40 °C (2 minutos); 10 °C min⁻¹ até 200 °C (0 minuto); 20 °C min⁻¹ até 300 °C (10 minutos). A identificação dos compostos foi efetuada comparando-se os espectros de massas obtidos com a biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library* comercializada pela Varian e integrante do equipamento.

Resultados e Discussões

A Tabela 2 apresenta a caracterização prévia dos resíduos sólidos *offshore* selecionados, considerando o aspecto visual dos resíduos, as informações fornecidas pelos fabricantes e os ensaios de densidade do polímero, utilizando como referência a densidade da água^[13].

Os resultados da densidade em água indicaram que as amostras de correia embrorrhachada (CE), cabo de borracha (CB) e cabo de amarração (CA) foram identificadas como mais densas que água e, portanto não apresentam como principal constituinte poliolefinas. A única amostra que foi identificada como menos densa que a água foi a amostra de embalagem plástica (EP), corroborando com a estimativa de ser um artefato de PEAD.

A caracterização química das amostras poliméricas de resíduo *offshore* foi realizada com base na metodologia desenvolvida por Mano (2000)^[14]. As amostras foram submetidas aos ensaios para a verificação de presença de halogênios, nitrogênios, grupamento nitrílico e anéis aromáticos.

O ensaio de *Beilstein* permite a identificação de halogênios através da verificação de lampejos azuis e/ou verdes na chama do bico de *Bunsen*. Os resíduos de embalagem plástica (EP) e de sacaria de produtos químicos (SP) não foram testados já que foram previamente definidos como sendo poliolefinas pelo ensaio de densidade e pelos dados do fabricante respectivamente. O resultado do ensaio de *Beilstein*, para as demais amostras, confirmou a caracterização preliminar, uma vez que não se verificou lampejos coloridos, indicando que o polímero-base destes artefatos não são halogenados (Tabela 3).

A identificação de nitrogênio em polímeros é verificada pelo desprendimento de vapores de amônia durante a calcinação da amostra com óxido de cal. O óxido de cal retém os vapores ácidos e os vapores básicos e neutros são

Tabela 2. Caracterização prévia das amostras.

Resíduos	Aspecto visual	Densidade em relação à densidade da água	Estimativa do principal constituinte
Embalagem plástica (EP)	Branco, opaco, superfície fosca, duro e resistente	Menos denso	PEAD
Correia emborrachada (CE)	Preto, textura compacta, rígido	Mais denso	Mistura de borrachas
Cabo de borracha (CB)	Preto, textura compacta, rígido	Mais denso	Mistura de borrachas
Cabo de amarração (CA)	Fios brancos, opacos e resistentes	Mais denso	Poliéster ou poliamida
Sacarias de produtos químicos (SP)	Fibra branca, opaca, flexível e resistente	Não testada	PP

Tabela 3. Caracterização das amostras por caracterização química.

Resíduos ^a	Análise química				Polímero-base
	Halogênio	Nitrogênio	Grupo nitrila	Aromático	
EP	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Polietileno
CE	Negativo	Negativo	Negativo	Positivo	Estirênico
CB	Negativo	Positivo	Positivo	Negativo	Nitrílico
CA	Negativo	Positivo	Negativo	Negativo	Poliamida
SP	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Polipropileno

n.a.: não avaliado (poliolefinas); ^aembalagem plástica (EP), correia emborrachada (CE), cabo de borracha (CB), cabo de amarração (CA), sacarias de produtos químicos (SP).

deslocados até a boca do tubo de ensaio, alterando a coloração do papel de tornassol de rosa para azul.

Este ensaio foi positivo para as amostras cabo de borracha (CB) e cabo de amarração (CA), caracterizando que o polímero base destas amostras é constituído por átomos de nitrogênio trivalente. De acordo com este resultado, sugere-se que o cabo de amarração (CA) é uma poliamida comumente utilizada na fabricação de fibras e o cabo de borracha (CB) é um artefato constituído de borracha nitrogenada (Tabela 3).

A identificação de polímero nitrílico é observada na pirólise da amostra pelo desprendimento de vapores de ácido cianídrico que ao reagir com acetato cúprico/benzidina forma o nitroprussiato de cobre. Como resultado, observou-se a formação de coloração azul na pirólise da amostras de cabo de borracha (CB), que caracteriza a possível presença de polímero nitrílico (Tabela 3).

A verificação de presença de anel aromático, alquilado ou arilado em moléculas orgânicas é feita por meio de reações de substituição eletrofílica em anéis aromáticos. O ataque de ácido sulfúrico ao anel aromático forma um composto sulfonado que possui coloração alaranjada. Assim, a mudança de cor nos fragmentos de amostra comprova a existência de anel aromático na composição do polímero. Este ensaio foi realizado nas amostras de correia emborrachada (CE), cabo de borracha (CB) e cabo de amarração (CA). A presença de anel aromático foi verificada somente na amostra de correia emborrachada - CE (Tabela 3).

Neste estudo, o TG e o DTA foram empregados para verificação das alterações que o aquecimento pode provocar na massa das amostras de resíduos *offshore*, a fim de poder estabelecer a faixa de temperatura na qual o material inicia o processo de decomposição^[18].

A curva de TG da amostra de resíduo de embalagem plástica – EP (Figura 2a) apresenta perda de massa entre as temperaturas de 240 e 500 °C, na ordem de 99,4%,

com observação de um resíduo após 1000 °C de cerca de 0,6%. A curva de DTA mostra dois tipos de transformações endotérmicas: aproximadamente 150 e 500 °C.

Ao comparar as curvas de TG e DTA (Figura 2a), observa-se uma perda de massa na segunda região, o que sugere a degradação do material. A primeira transformação refere-se à fusão do material que se encontra na faixa de temperatura da Tm do HDPE^[19,20].

A curva de TG da amostra correia emborrachada - CE (Figura 2b) apresenta perdas de massas entre a temperatura ambiente e 550 °C na ordem de 56%, entre 550 e 1000 °C em torno de 5% e um resíduo após 1000 °C de 39%. De acordo com as curvas desta amostra, a ocorrência de duas etapas de degradação pode indicar que esta amostra é constituída de material multifásico ou um copolímero. O percentual de resíduo elevado pode ser oriundo da adição de negro de fumo, normalmente utilizado na composição de borrachas de coloração preta.

Na curva de TG da amostra de cabo de borracha - CB (Figura 2c), são verificadas perdas de massas entre as temperaturas de 180 a 510 °C na ordem de 56%, entre as temperaturas de 700 e 1000 °C de 3% e um resíduo após 1000 °C de 40%. O percentual de resíduo elevado nesta amostra também pode ser proveniente da presença de negro de fumo.

A curva de DTA (Figura 2c) apresenta duas transformações endotérmicas: a primeira em torno de 350 °C e a segunda iniciando-se em 500 °C, região onde há a perda de massa do material, sugerindo a degradação do mesmo. O pico na temperatura de 378 °C na curva de DTA não corresponde a um sinal exotérmico.

A curva de TG da amostra de cabo de amarração - CA (Figura 2e) apresenta transformações endodérmicas com perdas de massas entre a temperatura ambiente e 100 °C na ordem de 5%, entre 125 e 420 °C na ordem de 71%, entre

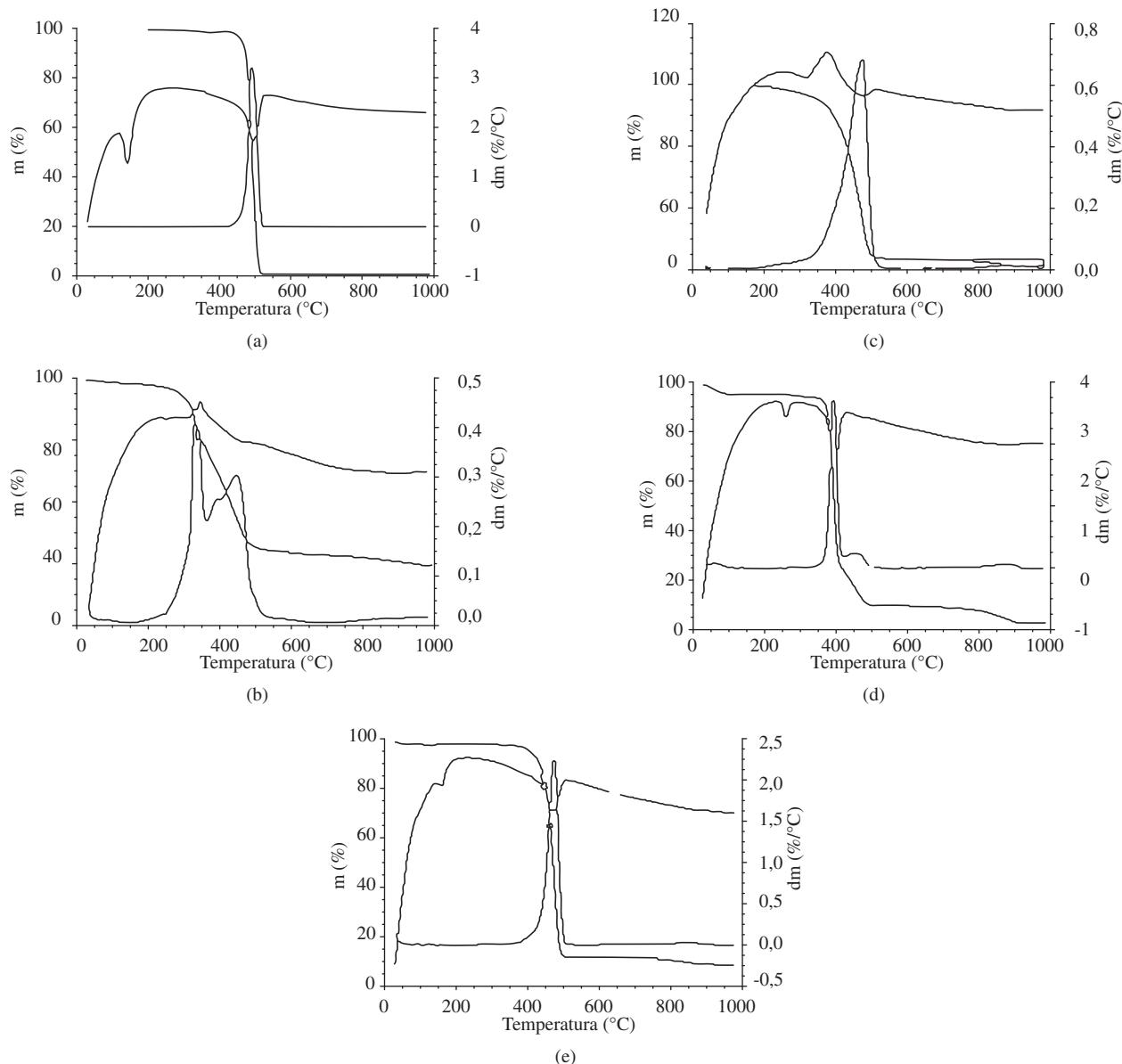


Figura 2. TGA/DT das amostras de resíduos offshore: a) embalagem plástica; b) correia emborrachada; c) cabo de borracha; d) cabo de amarração; e) sacaria de produtos químicos. (curvas de TG em verde, a DTG em azul e as DTA em vermelho).

420 e 510 °C na ordem de 14%, entre 650 e 910 °C em torno de 7% e um resíduo após 1000 °C de 3%. A transformação endotérmica em torno de 250 °C refere-se à fusão do material e coincide com a fusão verificada para as poliamidas utilizadas para a fiação^[21].

A primeira perda de massa refere-se à perda de água, que possuem estrutura semicristalina, polar e apresentam alto grau de hidroscopia.

A curva de TG da amostra de resíduo de sacarias de produtos químicos - SP (Figura 2d) apresenta transformações endodérmicas com perdas de massas entre as temperaturas de 300 e 550 °C na ordem de 88%, entre 650 e 880 °C na ordem de 3% e um resíduo após 1000 °C de 9%.

A curva de DTA apresenta duas transformações endotérmicas: a primeira iniciando-se em torno de 150 °C,

referente a fusão do material, e a segunda iniciando-se em 470 °C, que ocorre na região onde há a perda de massa do material, indicando a degradação do mesmo.

A Tabela 4 apresenta o rendimento dos produtos de pirólise (balanço de massas) das amostras picotadas manualmente e pirolisadas isoladamente na temperatura de 450 °C. De acordo com esses resultados, observa-se que os maiores rendimentos de óleo pirolítico foram obtidos para as amostras de correia emborrachada - CE (37%), cabo de borracha - CB (41%) e sacaria de produtos químicos - SP (38%).

Os resultados de pirólise das amostras foram compatíveis com o teste de TGA, excluindo-se o resíduo de cabo de amarração (CA), que apresentou uma perda de massa (28%), bem abaixo do esperado pela análise termogravimétrica (71% entre 125 e 420 °C). Este resultado pode ser devido

à granulometria do material, uma vez que foi picotado manualmente.

As principais bandas de absorção no infravermelho e os principais produtos sugeridos pelos espectros de massa da biblioteca NITS 05 Mass Spectral Library dos óleos pirolíticos provenientes das amostras de resíduos estão apresentados na Tabela 5.

A análise do espectro de FTIR do líquido pirolítico da embalagem plástica (EP) mostrou a presença de bandas de deformação axial assimétrico e simétrico do grupamento metileno em 2922 e 2851 cm^{-1} , respectivamente, e deformação simétrica fora do plano de metileno em 909 cm^{-1} , características de alcanos de cadeia longa. Observa-se também, bandas características de vibração axial de C=C de alcenos em torno de 1640 cm^{-1} ^[22].

Tabela 4. Balanço de massas (%) da pirólise dos resíduos sólidos offshore.

Resíduo ^a	Balanço de massas (% peso)		
	Gás	Óleo	Sólido
CA	16	12	72
CE	10	37	53
CB	14	41	45
EP	7	12	81
SP	10	38	52

^aCabo de amarração (CA); correia embrorrhachada (CE); cabo de borracha (CB); embalagem plástica (EP); e sacaria de produtos químicos (SP).

Tabela 5. Principais absorções do FTIR, classe de compostos e principais produtos dos líquidos pirolíticos das amostras.

Resíduo	Principais bandas de absorção no FTIR	Presença dos principais grupos funcionais	Principais produtos ^a
Embalagem plástica (EB)	a) def. axial assimétrica e simétrica CH ₂ , 2922 e 2851 cm^{-1} ; b) def. simétrica fora do plano CH ₂ , 909 cm^{-1} ; e c) vibração axial C=C, 1640 cm^{-1}	Parafínicos e olefínicos	5-eicoseno; 5-octadeceno; 3-eicoseno; 9-eicoseno
Correia embrorrhachada (CE)	a) def. axial assimétrica e simétrica CH ₂ , 2924 e 2855 cm^{-1} ; b) def. axial C=C, 1454 cm^{-1} e def. axial C=O, 1698 cm^{-1} ; e c) def. C–O, 1271 cm^{-1}	Aromáticos e carboxílicos	ácido benzóico; estireno
Cabo de borracha (CB)	a) def. axial assimétrica e simétrica CH ₂ , 2927 e 2857 cm^{-1} ; e b) def. axial de C≡N, 2237 cm^{-1}	Nitrílicos e grupos metilênicos	Ttetradecanitrila; Eeicosanonitrila; nonadecanitrila; hexadecanitrila; heptadecanitrila;
Cabo de amarração (CA)	a) def. axial de C=O, 1645 cm^{-1} ; b) def. axial e angular de N–H, 3272 e 1557 cm^{-1} ; c) def. axial assimétrica e simétrica CH ₂ , 2930 e 2858 cm^{-1}	Nitrogenados e oxigenados	8-aminoquinaldina; 4-metil-8-aminoquinaldina; acetamida
Sacaria de produtos químicos (SP)	a) def. axial assimétrica e simétrica CH, 2956 e 2870 cm^{-1} ; b) def. axial assimétrica C–H, 2916 cm^{-1} ; c) def. angular simétrica C–H, 1458 cm^{-1}	Parafínicos e olefínicos	3-eicoseno; 5-octadeceno; 9-eicoseno; 11-tricoseno; 1-tricoseno; ciclooctasano

^aConforme sugestão fornecida pela biblioteca NITS 05 Mass Spectral Library do CG/EM, com probabilidade superior a 70%.

Segundo Oliveira (2006)^[5] e Carneiro (2007)^[23], a pirólise de polietileno fornece altas concentrações de alcanos, alcenos e alcadienos. A análise de CG/EM de produtos de pirólise de polietileno no trabalho de Bockhorn (1998)^[24] também revelou altas quantidades de n-alcanos e n-alcenos, compostos característicos do óleo diesel.

O espectro de FTIR do líquido pirolítico da amostra correia embrorrhachada (CE) apresentou bandas características de: 1) alcanos (deformação axial assimétrica e simétrica de CH₂ em 2924 e 2855 cm^{-1}); 2) aromáticos (deformação axial C=C do anel em 1454 e 1604 cm^{-1} e deformação axial C=O de ácidos aril conjugados em 1698 cm^{-1}); e 3) ácidos (deformação axial de O–H em 3300 cm^{-1} e deformação axial C–O do ácido em 1271 cm^{-1}). Além desses, também foi observada uma banda característica de poliestireno em 1493 cm^{-1} , coerente com a estrutura do polímero-base (borracha estirênica)^[22].

A análise quantitativa do CG/EM indicou que o ácido benzóico foi a principal substância (rendimento em torno de 60%) formada na pirólise da CE. A formação de estireno também foi constatada, mas o seu rendimento ficou abaixo de 10%. Este fato não esperado, sugere que o teor de oxigênio do nitrogênio comercial, esteja acima do ideal para as condições de pirólise.

O espectro de FTIR do cabo de borracha (CB) mostra bandas de deformação axial assimétrica e simétrica do grupamento metileno nas faixas de freqüências 2927 cm^{-1} e 2857 cm^{-1} respectivamente, características de parafinas.

Observa-se também uma banda de formação axial da ligação C≡N na freqüência de 2237 cm⁻¹, característica de substâncias nitrílicas de cadeia saturada longa^[22]. Este resultado é coerente com a estrutura do polímero-base, borracha nitrílica.

O espectro de FTIR da amostra cabo de amarração (CB) apresenta bandas de deformação axial de grupo carbonila insaturada (1645 cm⁻¹) e deformações axial e angular de N-H características de amida nas freqüências 3272 e 1557 cm⁻¹, respectivamente. Além das bandas de deformação axial assimétrica e simétrica do grupamento CH₂^[22]. A existência de compostos contendo grupo amida no líquido pirolítico é coerente com a estrutura do polímero base (uma poliamida), conforme confirmado pelos espectros de massa dos subprodutos do óleo pirólítico.

São observadas no espectro de FTIR da amostra de sacaria de produtos químicos (SP) bandas características de alcanos em: 1) deformação axial assimétrica e simétrica de C—H do grupamento metila nas freqüências 2956 e 2870 cm⁻¹; 2) deformação axial assimétrica de grupamento metileno na freqüência 2916 cm⁻¹; e 3) deformação angular simétrica C—H do grupamento metila na freqüência 1458 cm⁻¹. Além destas bandas, também foram encontradas bandas de deformação axial C=C e deformação angular fora do plano de =CH₂ nas freqüências 1650 e 887 cm⁻¹ respectivamente, características de alcenos^[22].

Os espectros de massa indicaram por meio da biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library* produtos que confirmam a formação de compostos parafínicos e olefinicos, como sugerido pelo FTIR. Este resultado também foi verificado por Bockhorn (1998)^[24], onde a análise de CG/EM indicou que 85% de olefinas foram obtidas na pirólise de polipropileno.

Conclusão

A pirólise a 450 °C de resíduos sólidos *offshore* reduz o volume de resíduo gerado demonstrando ser uma das soluções para a questão de destinação final de resíduos no Brasil. Além disso, a pirólise de embalagens plásticas (EP) e de sacarias de produtos químicos (SP) forneceu um óleo pirolítico composto basicamente de parafinas e olefinas de peso molecular fornecendo uma possível reutilização para estes resíduos com óleo combustível.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Petrobras pela doação da Unidade de Pirólise e dos resíduos *offshore*. À Faperj, CNPq, Capes pelo aporte financeiro e ao Prof. Dr. Carlos Alberto Riehl da Silva do DQA do Instituto de Química, pelas análises de CG/EM. Lucianna Lopes Cabral agradece à Capes a bolsa de estudos.

Referências Bibliográficas

1. MINISTÉRIO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA - “Resolução n. 001, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre procedimentos relativos a estudo de impacto ambiental”, Brasília (1986).
2. PETROBRAS - “Relatório de Controle Ambiental, Bacia de Santos, Bloco BM-S-10”, NEXP Petrobras, Rio de Janeiro - RJ (2004).
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT – “NBR 1004. Resíduos sólidos – classificação”, Rio de Janeiro (2004).
4. Moni, R.C. - “O sistema de gerenciamento de resíduos da Bacia de Campos e sua relação com os sistemas de gestão ambiental existentes: uma proposta de gestão integrada”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil (2003).
5. Oliveira, M. L. - “Caracterização e pirólise dos resíduos da Bacia de Campos: análise dos resíduos da P-40”, Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil (2006).
6. Ojolo, S. J.; Bamgbose, A. I.; Aiyedun, P. O. & Ogunnyemi, A. P. - “Pyrolysis of shredded plastic waste”. Disponível em: <<http://www.isis.fastmail.usf.edu/ibl/manutech%20papers/ojolo%20%20sunday.pdf>>.
7. Aires, R. D. et al. - “Pirólise”, in: III Fórum de Estudos Contábeis, Rio Claro – SP (2003).
8. Andrietta, A. J. - “Pneus e meio ambiente: um grande problema requer uma grande solução”, (2002). Disponível em: <<http://www.reciclarpreciso.hpg.ig.com.br/recipneus.htm>>.
9. Menezes, R. - “Destruição Térmica de Resíduos Sólidos Urbanos e Especiais: indicadores operacionais”, Curso ABES – CEF (1999). Disponível em: <www.kompac.com.br>.
10. Bhaskar, T.; Uddin, M. D. A.; Murai, K.; Kaneko, J.; Hamano, K.; Kusaba, T.; Muto, A. & Sakata, Y. - *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **70**, p.579 (2003).
11. Kaminsky, W.; Predel, M. & Sadiki, A. - *Polym. Degrad. Stab.* **85**, p.1045 (2004).
12. Demirbas, A. - *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **72**, p.97 (2004).
13. Vilhena, A. (Coord.) - “Lixo Municipal: manual de gerenciamento integrado”, IPT/CEMPRE, São Paulo - SP (2000).
14. Mano, E. B. & Mendes, L. C. - “Identificação de plásticos, borrachas e fibra”, Edgard Blücher, São Paulo - SP (2000).
15. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. – “ASTM 1868, Standard Test

- Method for Loss-On-Drying by Thermogravimetry”, American Standart Methods (2004).*
16. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. – “ASTM 1131, Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry”, American Standart Methods (2003).
17. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. – “ASTM 3907, Standard Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC)”, American Standart Methods (1992).
18. Lucas, E. F.; Soares, B. G. & Monteiro, E. E. C. - “Caracterização de polímeros – determinação de peso molecular e análise térmica”, E-papers, Rio de Janeiro - RJ (2001).
19. Wu, Y.; Isarov, A.V. & O’Connell, C. - Thermochim. Acta. **340-341**, p.205 (1999).
20. Kim, S.; Jang, E. S.; Shin, D. H. & Lee, K. H. - Polym. Degrad Stab. **85**, p.799 (2004).
21. Mano, E. B. & Mendes, L. C. - “Introdução a polímeros”, Edgard Blücher, São Paulo - SP (1999).
22. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. & Morril, T. C. - “Identificação espectofotométrica de compostos orgânicos”, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro - RJ (1994).
23. Carneiro, D. S. - “Co-pirólise de resíduos de polietileno com gás-óleo da Bacia de Campos”, Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil (2007).
24. Bockhorn, H. et al. - Chem. Eng. Sc. **54**, p.3043 (1998).

Enviado: 19/01/09

Reenviado: 21/08/09

Aceito: 27/08/09