



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIO-
COMBUSTÍVEIS VIA PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE
PNEUS**

WENDERSON GOMES DOS SANTOS

**Belém-PA
2019**



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIO- COMBUSTÍVEIS VIA PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE PNEUS

WENDERSON GOMES DOS SANTOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

ORIENTADORES: Nélio Teixeira Machado
Sergio Duvoisin Junior

**Belém-PA
2019**

**ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIO-COMBUSTÍVEIS VIA
PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE PNEUS**

Wenderson Gomes dos Santos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:



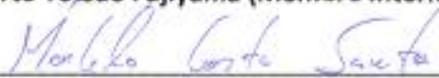
Prof. Dr. - Ing. Nélio Teixeira Machado (Orientador - FAESA/ITEC/UFPA)



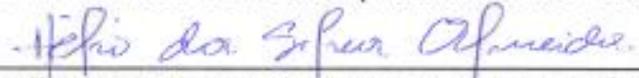
Prof. Dr. Sérgio Duvoisin Junior (Membro Externo – UEA)



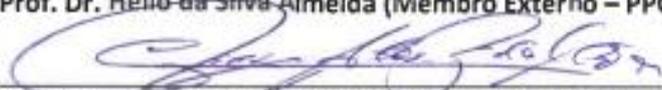
Prof. Dr. Roberto Tetsuo Fujiyama (Membro Interno – PRODERNA/ITEC/UFPA)



Prof. Dr. Marcelo Costa Santos (Membro Externo - UFRA)



Prof. Dr. Hélio da Silva Almeida (Membro Externo – PPGEC/ITEC/UFPA)



Prof. Dr. Sílvio Alex Pereira da Mota (Membro Externo – PPGQ/UNIFESSPA)

Belém-PA
24 de Outubro de 2019

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

S237e Santos, Wenderson Gomes dos
ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIO-
COMBUSTÍVEIS VIA PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE PNEUS /
Wenderson Gomes dos Santos. — 2019.
239 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
Coorientador(a): Prof. Dr. Sergio Duvoisin Junior
Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais na Amazônia, Instituto de Tecnologia,
Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

1. Resíduos de pneus. 2. Óleo de pirólise de pneu. 3.
Resíduos industriais. 4. Reologia de combustíveis. 5. d-
limoneno. I. Título.

CDD 620

Dedico este trabalho:

Aos meus pais Manoel Domingos dos Santos e Maria Ivone Gomes, pelo amor e ensinamentos durante minha vida.

À minha esposa Jamille dos Santos pelo companheirismo e apoio, essenciais para realização desse sonho.

Aos meus filhos Alice e Arthur, pela enorme fonte de motivação que me faz querer melhorar sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Manoel Domingos, que sempre mostrou que a educação e o trabalho são fundamentais no crescimento do ser humano. Minha referência masculina.

A minha mãe Maria Ivone, que com seu enorme coração, sempre se mostrou amiga, principalmente nos momentos mais difíceis. Minha referência feminina.

A Jamille dos Santos, minha esposa, pelo companheirismo e amor durante essa nossa caminhada. Por contribuir na realização desse sonho, não somente com incentivos, mas com todo apoio na obtenção das matérias-primas e inteligência emocional.

Aos meus filhos Alice e Arthur, pela inesgotável fonte de motivação de sempre buscar o melhor.

A todos os meus irmãos (Neto, Walleson, Weberson, Antominaldo, Juliana, Welleson e Welderson) pelo apoio nesta nova investida, principalmente nos momentos de dificuldades.

A toda minha família, em especial aos meus tios Mivaldo e Ligia e ao meu avô “Dedico”, os quais contribuíram direta e indiretamente para que eu pudesse alcançar mais este objetivo na minha vida.

Aos meus orientadores Prof. Dr. - Ing. Nélio Teixeira Machado e Prof. Dr. Sergio Duvoisin Junior, pela orientação, confiança, amizade, conhecimentos transmitidos e respeito a mim transmitidos, durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Anderson Mathias e ao Dr. Rafael Lopes, que contribuíram no apoio das análises de cromatografia e infravermelho, respectivamente.

Aos amigos desde os tempos da graduação, em especial aos amigos Dílson, Emerson e Romero, por todo o apoio ao longo de mais essa etapa.

Aos amigos do THEMITEK, em especial ao Douglas, Haroldo, Lauro, Paulinho, e outros que sempre ajudaram, quando solicitados, para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Programa de Doutorado em Engenharia de recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA/ITEC/UFPA), pela estrutura disponibilizada para a pesquisa.

Aos Laboratórios THEMITEK - UFPA, LABTERMO – UFAM e Central analítica - UEA, por fornecer estrutura necessária para a realização de diversas análises contidas nesse trabalho.

Por fim, agradeço a todos que de maneira direta e indireta contribuíram para a realização desse trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais. (D.Eng.)

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIO-COMBUSTÍVEIS VIA PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE PNEUS

Wenderson Gomes dos Santos

Orientadores: Nélio Teixeira Machado
Sergio Duvoisin Junior

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais.

Neste estudo, o processo pirólise de pneus inservíveis foi analisado nas escalas de bancada e piloto. Na escala menor, foi avaliado a variação de temperatura, o tipo de catalisador obtido comercialmente (CaCO_3 , Na_2CO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$), o tipo de catalisador sintetizado/tratado a partir de rejeitos industriais (LV 1M HCl, LV 2M HCl e zeólita de caulim de enchimento) e a concentração da solução de NaOH impregnado no pneu (0,5; 1 e 2M) nos rendimentos e composições do óleo de pirolise de pneus (OPP). Na maior escala foi avaliado a evolução das propriedades físico-químicas e composicionais dos OPP's durante o processo de craqueamento térmico ($T=400^\circ\text{C}$, $T=450^\circ\text{C}$ e $T=500^\circ\text{C}$), visando obter um produto líquido com características de combustíveis fosseis e/ou compostos de elevado valor comercial. Os resultados mostraram que os rendimentos dos OPP's são influenciados pelo aumento da temperatura do processo, pelo tipo de catalisador e pelo tratamento químico na matéria prima. Sendo o processo à 500°C e com zeólita de caulim de enchimento como catalisador o que mais otimizou o processo quanto ao rendimento e produção de compostos alifáticos no OPP. O uso de catalisadores propiciou a redução dos compostos aromáticos e de compostos com enxofre na fração líquida. Ainda na menor escala, o comportamento dos compostos alifáticos nos processos térmicos, termocatalítico e com impregnação química da matéria prima, foi fortemente influenciado pela composição do *d*-limoneno nos óleos de pirólise de pneus. Os resultados da escala piloto permitiram concluir que houve variações das propriedades físico-químicas e reológicas durante o processo de craqueamento, mas tendem a se estabilizar em 65 minutos de processo, apresentando baixa acidez e a baixa viscosidade. As principais substâncias identificadas durante todo o processo foram o *d*-limoneno, o

BTX (benzeno, tolueno e xilenos) e os cimenos. No fracionamento dos OPP's, a fração da gasolina (C_8 a C_{10}) e do querosene (C_8 a C_{17}) são constituídas essencialmente por hidrocarbonetos, enquanto o diesel leve (C_{15} a C_{21}) e diesel pesado (C_{17} a C_{23}) por heteroaromáticos. Conclui-se, ainda, que os compostos com enxofre e com halogênios tendem a ser separados a partir da faixa do diesel leve.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.).

STUDY OF THE PROCESS OF PRODUCTION OF BIOFUELS THROUGH PIROLYSIS OF TIRE WASTE

Wenderson Gomes dos Santos

Advisors: Nélio Teixeira Machado
Sergio Duvoisin Júnior

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources.

In this study, the pyrolysis process of waste tires was analyzed in the laboratory and pilot scales. In the lower scale, the temperature variation, the type of catalyst commercially obtained (CaCO_3 , Na_2CO_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$), the type of catalyst synthesized / treated from industrial waste (LV 1M HCl, LV 2M HCl and zeolite of kaolin) and the concentration of the NaOH solution impregnated into the tire (0.5, 1 and 2M) in the yields and compositions of the tire pyrolysis oil (TPO). In the larger scale, the evolution of the physicochemical and compositional properties of the TPO's during the thermal cracking process ($T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$ and $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$) was evaluated in order to obtain a liquid product with characteristics of fossil fuels and / or compounds of high commercial value. The results showed that the yield of the TPO's are influenced by the increase in process temperature, by the type of catalyst and by the chemical treatment in the raw material. Being the process at $500\text{ }^\circ\text{C}$ and with kaolin zeolite as the catalyst which most optimized the process for the yield and production of aliphatic compounds in the TPO. The use of catalysts led to the reduction of aromatic compounds and sulfur compounds in the liquid fraction. On the smaller scale, the behavior of the aliphatic compounds in thermocatalytic processes and chemical impregnation of the raw material was strongly influenced by the composition of d-limonene in the oils of pyrolysis of tires. The results of the pilot scale allowed us to conclude that there were variations in the physicochemical and rheological properties during the cracking process, but tend to stabilize in 65 minutes of process, presenting low acidity and low viscosity. The main substances identified throughout the process were d-limonene, BTX (benzene, toluene and xylenes) and cymenes. In the fractionation of TPO's, the fraction of gasoline (C_8 to C_{10}) and kerosene (C_8 to C_{17}) are

essentially hydrocarbons, while light diesel (C₁₅ to C₂₁) and heavy diesel (C₁₇ to C₂₃) by heteroaromatics. It is also concluded that sulfur and halogen compounds tend to be separated from the light diesel range.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1:INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS	23
1.1.1 Objetivo Geral	23
1.1.2 Objetivos Específicos	23
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 PNEUS	24
2.2 O RESÍDUO DE PNEU COMO FONTE DE ENERGIA	26
2.3 A RECICLAGEM DE PNEUS INSERVÍVEIS NO BRASIL NOS ANOS DE 2009 A 2017	28
2.4 CRAQUEAMENTO DE PNEUS INSERVÍVEIS	36
2.4.1 Anos de 2016, 2017 e 2018.	36
2.5 CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO NA UNIDADE PILOTO DE CRAQUEAMENTO DA UFPA	54
2.5.1 Descrição da unidade	54
2.5.2 Trabalhos desenvolvidos na unidade piloto de craqueamento termocatalítico.	60
2.6 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO.....	76
2.7 CATALISADORES	76
2.8 LAMA VERMELHA	77
2.9 CAULIM E ZEÓLITA	79
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	81
3.1 MATERIAIS	81
3.1.1 Matéria prima	81
3.2 CATALISADORES	81
3.2.1 Carbonato de Sódio (Na₂CO₃)	81
3.2.2 Carbonato de Cálcio (CaCO₃)	81

3.2.3 Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)₂)	82
3.3.1 Impregnação química do NaOH no pneu	84
3.3.2 Lama Vermelha 1M HCl (LV 1M) e Lama Vermelha 2M HCl (LV 2M)	84
3.3.3 Zeólita de rejeito de caulim de enchimento	85
3.3.4 Caracterização Do Pneu Inservível	85
3.3.4.1 Análise Granulométrica	85
3.3.4.2 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)	85
3.3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	86
3.3.5 Caracterização dos catalisadores	86
3.3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	86
3.3.5.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X	86
3.3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	87
3.3.5.4 Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX)	87
3.3.6 Caracterização do óleo de pirólise de pneu (OPP)	87
3.3.6.1 Caracterização físico química	87
3.3.6.2 Caracterização Composicional	88
3.3.6.2.1 <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier</i>	88
3.3.6.2.2 <i>Cromatografia</i>	88
3.3.6.3 Análise reológica	89
3.4 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE DE BANCADA	90
3.4.1 Aparato experimental	90
3.4.2 Procedimento experimental	91
3.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE PILOTO	93
3.5.1 Procedimento experimental	93
3.6 FRACIONAMENTO DO ÓLEO DE PIRÓLISE DE PNEU	96
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	97
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PNEU INSERVÍVEL	97

4.1.1 Análise Granulométrica do pó de borracha	97
4.1.2 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)	98
4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	100
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	101
4.2.1 Espectrometria na região do infravermelho	101
4.2.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X	103
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	104
4.2.3.1 Lama vermelha	104
4.2.3.2 Zeólita de caulim de enchimento	106
4.2.4. Análise por energia dispersiva de raios X (EDX)	106
4.2.4.1 Lama vermelha	106
4.3 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO EM ESCALA DE BANCADA	109
4.3.1 Índices de Acidez dos OPP's em escala de bancada	112
4.3.2 Composição dos OPP's em escala de bancada	114
4.3.2.1 Caracterização por Infravermelho	114
4.3.2.2 Cromatografia dos OPP's.....	118
4.4 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO EM ESCALA PILOTO	124
4.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO.	127
4.5.1 Caracterização Físico-Químicas	129
4.5.1.1 Caracterização físico-química dos OPP's durante o processo (Experimento 02 – T=400°C).....	129
4.5.1.2 Caracterização físico-química dos OPP's durante o processo (Experimento 03 – T=450°C).....	130
4.5.1.3 Caracterização físico-química dos OPP's durante o processo (Experimento 04 – T=500°C).....	131
4.5.2 Caracterização por Espectroscopia na região do infravermelho	132

4.5.3 Caracterização por CG-MS	135
4.5.3.1 Caracterização por Grupos	135
4.5.3.2 Identificação dos principais compostos no experimento 4.....	137
4.5.3.3 Estudo da influência da temperatura, durante o processo, na composição das principais substâncias obtidas no OPP.	140
4.6 COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	145
4.7 DESTILAÇÕES DO ÓLEO DE PIRÓLISE DE PNEU	150
4.7.1 - Rendimento e composição das frações do experimento 4 (T=500 °C)	150
CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS	161
5.1 – CONCLUSÕES GERAIS	161
5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	164
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165
ANEXOS	176

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura do pneu.....	26
Figura 2.2 - Quantidade de pneus novos colocados no mercado de reposição.	30
Figura 2.3 - Tecnologias utilizadas na destinação de pneus inservíveis.	31
Figura 2.4 - Reciclagem de pneu no Brasil total e por pirólise.	32
Figura 2.5 - Quantidade de pneus inservíveis destinados por região brasileira.	33
Figura 2.6 - Pontos de coleta de pneus inservíveis no Brasil.	34
Figura 2.7 - Pontos de coleta de pneus inservíveis declarados por região.	35
Figura 2.8 - Esquema da configuração experimental para a pirólise de pneus.	37
Figura 2.9 - Diagrama esquemático do sistema MP.....	38
Figura 2.10 - Diagrama esquemático do sistema experimental.....	39
Figura 2.11 - Diagrama esquemático da configuração de pirólise em escala laboratorial.	40
Figura 2.12 - Diagrama esquemático da planta de pirólise em escala de bancada.....	41
Figura 2.13 - Configuração experimental da pirólise de resíduos de pneus.....	42
Figura 2.14 - Configuração experimental.....	44
Figura 2.15 - Representação esquemática da instalação em escala de bancada.	45
Figura 2.16 - Sistema de pirólise à escala laboratorial.	46
Figura 2.17 - Diagrama esquemático do sistema fMACP.....	47
Figura 2.18 - Diagrama esquemático do reator de pirólise.	48
Figura 2.19 - Diagrama esquemático do sistema de pirólise.....	49
Figura 2.20 - Diagrama de fluxo e Fotografia da planta piloto de pirólise.	50
Figura 2.21 - Diagrama esquemático de configuração do motor	50
Figura 2.22 - Esquema de montagem experimental para a produção de combustíveis líquidos a partir da borracha natural.	51
Figura 2.23 - Diagrama esquemático da configuração experimental.	52
Figura 2. 24 - Esquema da pirólise com radiação solar.....	53
Figura 2.25 - Diagrama esquemático do sistema Fresnel.....	54
Figura 2. 26 - Planta de craqueamento termocatalítico.	55
Figura 2.27 - Infravermelhos das amostras da evolução do processo com o tempo de reação.....	72
Figura 3.1 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	83

Figura 3.2 - Sistema de craqueamento em bancada.	91
Figura 3.3 - Fluxograma da Usina Piloto de Craqueamento.	94
Figura 4.1 - Granulometria do Pneu.	97
Figura 4.2 - TGA, DrTGA e DTA do resíduo de pneu.	98
Figura 4.3 - Espectro de infravermelho do Pneu.	101
Figura 4.4 - Espectros de infravermelho dos catalisadores de resíduos industriais. ...	102
Figura 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura da lama vermelha in natura.	104
Figura 4.6 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador lama vermelha ativada (1M de HCl e 1000°C).	105
Figura 4.7 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador lama vermelha ativada (2M de HCl e 1000°C).	105
Figura 4.8 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador Zeólita de caulim de enchimento.	106
Figura 4.9 - Análise por energia dispersiva de raios X da lama vermelha.	107
Figura 4.10 - Análise por energia dispersiva de raios X do catalisador lama vermelha ativada (1M de HCl).	107
Figura 4.11 - Análise por energia dispersiva de raios X do catalisador lama vermelha ativada (2M de HCl).	107
Figura 4.12 - Resultados do índice de acidez dos Óleos de Pirólise de Pneu obtidos do craqueamento em Escala de Bancada.	113
Figura 4.13 - Espectros de Infravermelho dos OPP Térmico.	115
Figura 4.14 - Espectros de Infravermelho dos OPP com catalisadores.	116
Figura 4.15 - Espectros de Infravermelho dos OPP Impregnado com NaOH.	117
Figura 4.16 - Composição química dos OPP's dos craqueamentos térmicos.	118
Figura 4.17 - Composição química dos OPP's dos craqueamentos térmico catalítico.	120
Figura 4.18 - Redução dos Compostos com enxofre na composição dos OPP's.	121
Figura 4.19 - Composição química dos OPP's dos craqueamentos do Pneu impregnado com NaOH.	122
Figura 4.20 - Percentual de área cromatográfica do d-limoneno	123
Figura 4.21 - Rendimento dos produtos do Craqueamento Termocatalítico em Escala Piloto.	126
Figura 4.22 - Comportamento reacional da evolução do produto pirolítico líquido do pneu no experimento 4 (T=500°C).	128
Figura 4.23 - Infravermelhos das amostras coletadas durante o Experimento 4.	133

Figura 4.24 – Picos divergentes nos Infravermelhos das amostras coletadas durante o Experimento 4.	134
Figura 4.25 - Composição química das amostras dos OPP's durante o processo de Craqueamento do Experimento 4 (T=500°C).....	135
Figura 4.26 – Formação de compostos aromáticos a partir do <i>d</i> -limoneno.	136
Figura 4.27 - Comportamento das principais substâncias do OPP durante o craqueamento.....	138
Figura 4.28 - Produção do p-cimeno oriundo do limoneno	139
Figura 4.29 - Comportamento do <i>d</i> - limoneno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4.....	141
Figura 4.30 - Comportamento do tolueno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4.....	142
Figura 4.31 - Comportamento do o-Xileno/ p-Xileno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4.	143
Figura 4.32 - Comportamento do p-Cimeno / Benzeno, 1-methyl-3-(1-methylethyl) - / o-Cimeno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4.	144
Figura 4.33 - Comportamento reológico do produto pirolítico líquido do pneu em diferentes momentos do processo.....	146
Figura 4.34 - Comportamento da tensão residual na cinética do produto pirolítico líquido do pneu	149
Figura 4.35 - Comportamento da viscosidade plástica na cinética do produto pirolítico líquido do pneu	150
Figura 4.36 – Frações destiladas do óleo de pirolise de pneu.	151
Figura 4.37 – Rendimentos das Frações destiladas do óleo de pirolise de pneu, no decorrer do processo.....	152
Figura 4.38 – Cromatogramas dos destilados do OPP, obtido em 75 minutos de processo, nas faixas da gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado.....	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Análise elementar, aproximada e poder calorífico de diferentes tipos de pneus reportado na literatura.....	27
Tabela 2.2 - Poder calorífico de resíduos sólidos urbanos.	28
Tabela 2.3 - Dados dos processos de craqueamento na unidade piloto de craqueamento / THERMTEK / LEQ /UFPA.	64
Tabela 2.4 - Caracterização dos produtos líquidos Orgânicos por CG-MS.	66
Tabela 2.5 - Destilações dos produtos líquidos orgânicos.....	74
Tabela 2.6 - Área superficial da lama vermelha in natura e ativada.	78
Tabela 3.1 – Métodos Físicos químicos aplicados aos OPP's.....	88
Tabela 3.2 – Experimentos na Unidade de Escala de Bancada.	92
Tabela 3.3 – Experimentos na Unidade de Escala Piloto.	95
Tabela 4.1 - Estágios de perda de massa na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C.....	99
Tabela 4.2 - Fluorescência de raios-x da lama vermelha in natura.	103
Tabela 4.3 - Elementos que compõem a lama vermelha e o catalisadores (LV 1M HCl e LV 2M HCl) em % massa.	108
Tabela 4.4 - Elementos que compõem a Zeólita de rejeito de caulim em % massa....	109
Tabela 4.5 - Parâmetros operacionais e rendimentos dos experimentos de craqueamento em Escala de Bancada utilizando Pneu Inservíveis.....	110
Tabela 4.6 - Grupos funcionais encontrados nos OPP's do processo térmico.	114
Tabela 4.7 - parâmetros operacionais do processo de craqueamento de pneu inservível em escala piloto.	124
Tabela 4.8 - Parâmetros operacionais dos experimentos em Escala de Piloto.	125
Tabela 4.9 - Características das amostras coletadas no Experimento 2 T=400°C.	130
Tabela 4.10 - Características das amostras coletadas no Experimento 3 T=450°C.	131
Tabela 4.11 - Características das amostras coletadas no Experimento 4 T=500°C.	132
Tabela 4.12 - Parâmetros reológicos resultantes dos ajustes realizados na cinética do óleo de pirólise de pneu (OPP).....	148
Tabela 4.13 - Composições químicas das frações destiladas dos OPP's, no decorrer do processo, na faixa da gasolina (40°C-175°C).	154
Tabela 4.14 - Composições químicas das frações destiladas dos OPP's, no decorrer do processo, na faixa do querosene (175- 235°C).....	155

Tabela 4.15 - Composições químicas das frações destiladas dos OPP's, no decorrer do processo, na faixa do diesel leve (235 - 305°C).	156
Tabela 4.16 - Composições químicas das frações destiladas dos OPP's, no decorrer do processo, na faixa do diesel Pesado (305 - 400°C).	157

ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANIP – Agência Nacional da Indústria de Pneumáticos

ASTM – American Society for Testing

AOCS - American Oil Chemists' Society

BR - Polibutadieno

BTX – Benzeno, Tolueno e Xileno

CLP - Controlador Lógico Programável

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTF – Cadastro Técnico Federal

DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito

DR X – Difração de raios X

DTA - Análise Térmica Diferencial

Ea - Energia de ativação

FR X – Fluorescência de Raios X

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

GC/MS – Gas Chromatography / Mass spectrometry

GLP - Gás Liquefeito do Petróleo

IBAMA – Instituto Nacional do Meio Ambiente

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

Labtermo - Laboratório de Termodinâmica Aplicada

LV – Lama Vermelha

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NR – Natural Rubber

OPP – Óleo de Pirólise de Pneu

PC – Poder Calorífico

PLO - Produto Líquido Orgânico

PVL - Pneu de Veículo Leve

PVM - Pneu de Veículo Médio

PVP - Pneu de Veículo Pesado

RPA - Resíduos de Pneus de Automóveis

RU-Restaurante Universitário

SBR – Styrene Butadiene Rubber

TA - Taxas de Aquecimentos

TC - Temperatura de Craqueamento

TeIC - Tempo inicial de Craqueamento

TGA – Thermal Gravimetric Analyser

TIC: Temperatura Inicial de Craqueamento

TTP - Tempo Total de Processo

UFPA – Universidade Federal do Pará

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos, principalmente no meio urbano, têm gerado grande preocupação da sociedade, devido aos problemas ambientais oriundos da destinação inadequada destes rejeitos. Dentre esses resíduos, tem-se os pneus inservíveis que além de levarem centenas de anos para se decompor, ainda propiciam a proliferação de doenças (ex: dengue, Zica e Chikungunya), principalmente em épocas chuvosas, pois servem de criadores dos vetores destes males.

Além desses problemas com resíduos de pneus mencionados acima, os pneus também oferecem grandes oportunidades para a conservação de recursos, porque eles são uma fonte de grande potencial para obtenção de compostos valiosos (Limoneno, benzeno, tolueno, xileno), combustíveis (óleo de pirolise de pneu e suas frações) e energética (energia térmica) (ANTONIOU *et al*, 2014).

Existem algumas tecnologias ambientalmente adequadas para destinações dos pneus inservíveis. Dentre as quais podemos citar o coprocessamento que se baseia na queima dos resíduos no forno rotativo de clínquer em condições especiais (Rocha *et al*, 2011), a granulação que consiste na trituração dos compostos de borracha para posterior reutilização como matéria prima reciclada (Floriani *et al* 2015), a laminação que consiste na transformação de pneus convencionais em artefatos como cintas de sofá, solados e tapetes para carros (Liu *et al.*, 2012), a indústria do xisto (processo industrial de coprocessamento do pneumático inservível juntamente com o xisto betuminoso, como substituto parcial de combustíveis (IBAMA, 2013), a regeneração que é um processo de desvulcanização onde os pneus depois de triturados, são submetidos à temperatura, pressão, recebem oxigênio e vapor de produtos químicos, como álcalis e óleos minerais, dentro de uma autoclave rotativa (Largarinhos & Tenório, 2008) e a pirólise que consiste em uma decomposição termoquímica dos compostos orgânicos presentes neles, quebrando as ligações químicas através do aquecimento de 400 °C a 800 °C e na ausência de oxigênio (Martinez *et al*, 2013).

No Brasil a pirolise de pneus ainda é pouca empregada, talvez pelas complexidades inerentes ao processo em comparação, por exemplo, ao coprocessamento,

ou pelas dificuldades tecnológicas para recuperação / purificação dos produtos, o que geralmente encarece o processo.

Devido a isso, tem crescido o número de pesquisa a respeito das tecnologias aplicadas à pirólise de pneus, visando reduzir o alto teor de enxofre nos produtos da pirólise, recuperar substâncias valiosas, viabilizar economicamente o processo e adequar a emissão de gases aos padrões especificados pelas normas vigentes (DINA CZAJCZYNSKA *et al*, 2017). Dentre essas tecnologias, tem-se a pirólise atmosférica (realizada sob a pressão atmosférica), a pirólise a vácuo (conduzida sob pressão muito baixa), e a pirólise catalítica (uso de um catalisador para promover a melhora dos rendimentos, aprimorar as propriedades dos produtos, aumentar a taxa de reação e encurtar o tempo de reação). A pirólise também pode ser classificada em rápida e lenta (ZHANG *et al*, 2008).

Tem-se investigado, também, o craqueamento do diversos tipos de pneus (bicicleta, veículo leve, veículo médio e veículo pesado), a escala do craqueamento (bancada e piloto), o tipo de processo (térmico e termocatalítico), a co-pirólise (pirólise do pneu junto com outra fonte de carbono) e a fonte geradora de energia térmica para o reator (forno, micro-ondas, energia solar).

No caso específico de craqueamento termocatalítico de pneus, diversos autores têm relatado que o uso de catalisadores de óxidos metálicos (Al_2O_3 , MgO , FeO) ou zeolíticos tem grande aplicação na adsorção dos compostos de enxofre, e isso é de fundamental importância quando se deseja utilizar o óleo de pirólise como combustível. Muitos desses óxidos podem ser obtidos através de rejeitos das indústrias de alumínio e caulim.

Diante disso, este estudo propõe-se a investigar o processo de craqueamento térmico e termocatalítico dos pneus inservíveis em escala bancada e o craqueamento térmico em escala piloto. Na escala laboratorial buscou-se investigar as tecnologias para melhorar qualitativamente e quantitativamente o óleo de pirólise de pneu gerado. Na escala maior, buscou-se otimizar o processo para futura aplicação do produto líquido como combustível ou como precursor de compostos valiosos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar o processo de pirólise de pneus inservíveis, visando obter um produto líquido com características de combustíveis e/ou compostos de elevado valor comercial.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Investigar o processo de Craqueamento térmico e termocatalítico na escala de Bancada e térmico na Piloto;
- Sintetizar catalisador oriundo de rejeito da indústria de caulim e realizar o tratamento químico e térmico do rejeito da indústria de alumínio.
- Estudar a influência das variáveis do processo: Temperatura, teor de NaOH impregnado no pneu, teor e tipo de catalisador na eficiência dos processos;
- Analisar a influência das variáveis do processo: Temperatura, teor de NaOH impregnado no pneu, teor tipo de catalisador na qualidade dos óleos de pirólise gerados;
- Pesquisar a dinâmica do processo reacional na escala piloto, avaliando as características físico-químicas, reológicas e composicionais;
- Avaliar o fracionamento do óleo de pirolise de pneu obtido no decorrer do processo de craqueamento.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PNEUS

O pneu é um material compósito formado, principalmente, por misturas de borracha, metal e fibras têxteis. Cada material tem propriedades específicas, que usadas na combinação certa fornecem ao pneu a força e a flexibilidade necessárias (DINA CZAJCZYNSKA *et al*, 2017).

As misturas de borrachas são formadas por borracha natural (NR), borracha sintética (BR e SBR), negro de fumo, sílica amorfa, agentes de vulcanização e muitos aditivos. Pode-se dizer que mais de cem compostos podem ser adicionados ao pneu, dependendo do uso específico a ser dado ao pneu (MASTRAL *et al*, 2000).

No entanto, os três componentes majoritários do pneu são: a borracha sintética, a borracha natural e o negro de fumo. Segundo estudos do BNDES (1998), o pneu de passeio no Brasil possui 27% de borracha sintética, 14% borracha natural, 28% de negro de fumo. Enquanto na Europa, segundo Sienkiewicz *et al* (2012), a composição do pneu de passeio apresenta 23% de borracha sintética, 22% borracha natural, 28% de negro de fumo. Para os caminhões a composição de borracha sintética é de 15%, 30% de borracha natural e 20% de negro de fumo. Essa diferença de composição do carro de passeio para os de cargas pode ser explicada pelas suas aplicações. Enquanto um é direcionado para resistir a velocidades o outro tem sua aplicação em resistir a elevadas cargas.

O negro de fumo é uma carga reforçante do pneu, proveniente da conversão de hidrocarbonetos em carbono elementar e hidrogênio, por combustão parcial ou por decomposição térmica. Ele é incorporado à borracha para aumentar a resistência mecânica dos pneus, e é considerado o grande problema para a indústria de pneus, uma vez que dificulta imensamente a reciclagem dos pneus usados, e está presente em percentuais semelhantes tanto em pneus de automóveis como os de caminhão (MARTÍNEZ, 2013).

A borracha natural é um polímero natural, extraído através do processo de sangria da seiva da árvore *Hevea brasiliensis*, e constituída essencialmente pelo polímero poliisopreno. Devido suas características físico-químicas (elasticidade, resistência ao desgaste, impermeabilidade a líquidos e gases, isolante elétrico, plasticidade etc.) continua sendo um dos principais constituintes na produção de pneus. (MORCELI, 2004).

As principais borrachas sintéticas utilizadas na confecção dos pneus são as borrachas de polibutadieno (BR) oriunda do monômero butadieno e as borrachas de estireno e butadieno (SBR) oriunda da copolimerização do estireno com o butadieno. Ambas borrachas sintetizadas a base da indústria do petróleo.

Na mistura das borrachas, pode-se destacar a incorporação de aditivos, que servirão para melhorar as propriedades mecânicas dos pneus, através da formação de ligações cruzadas (pontes) entre cadeias poliméricas individuais, durante o processo de cura. Entre os agentes de cura, pode-se destacar o uso de enxofre e o óxido de zinco, que são comumente usados como ativadores de vulcanização (DINA CZAJCZYNSKA *et al*, 2017).

A quantidade de produtos incorporados na confecção de um pneu acontece em função de sua estrutura, uma vez que este artefato é composto por várias partes: banda de rodagem, cintas de aço, talão, carcaça de lona, parede lateral ou flanco. Na figura 2.1, conforme o corte feito no pneu, pode-se notar mais precisamente todas as partes que compõem um pneu radial de veículo de passeio.

A Banda de rodagem é parte externa do pneu, é ela que faz o contato com o solo, por isso sua formação é feita por um composto de borracha que oferece grande resistência ao desgaste, além disso, seus desenhos são projetados cuidadosamente para proporcionar uma boa tração, estabilidade e segurança ao veículo. As Cintas de aço têm a função de estabilizar a carcaça dos pneus radiais. O talão é constituído por vários arames de aço de alta resistência unidos e recobertos por borracha, possuindo o formato de um anel e tem a função de manter o pneu acoplado ao aro sem permitir o vazamento do ar. A Carcaça de lona é a estrutura interna do pneu, responsável pela retenção do ar sob pressão e com função de suportar o peso do veículo, é constituída por lonas de poliéster, náilon ou aço, disposta na diagonal ou radial. A Parede lateral ou flanco é composto por borrachas de alto grau de flexibilidade, sua função é proteger a carcaça. Vale lembrar que também existem pneus sem a câmara de ar, os que não possuem esta câmara, na camada interna da carcaça há uma borracha chamada liner que garante a retenção do ar (ANDRADE,2007). Estes pneus oferecem um fator extra à questão da segurança, pois

caso sejam perfurados, o ar sairá de seu interior lentamente. Além disso esses pneus apresentam montagem e desmontagem mais rápida que os pneus que apresentam câmara de ar” (RAMOS, 2005).

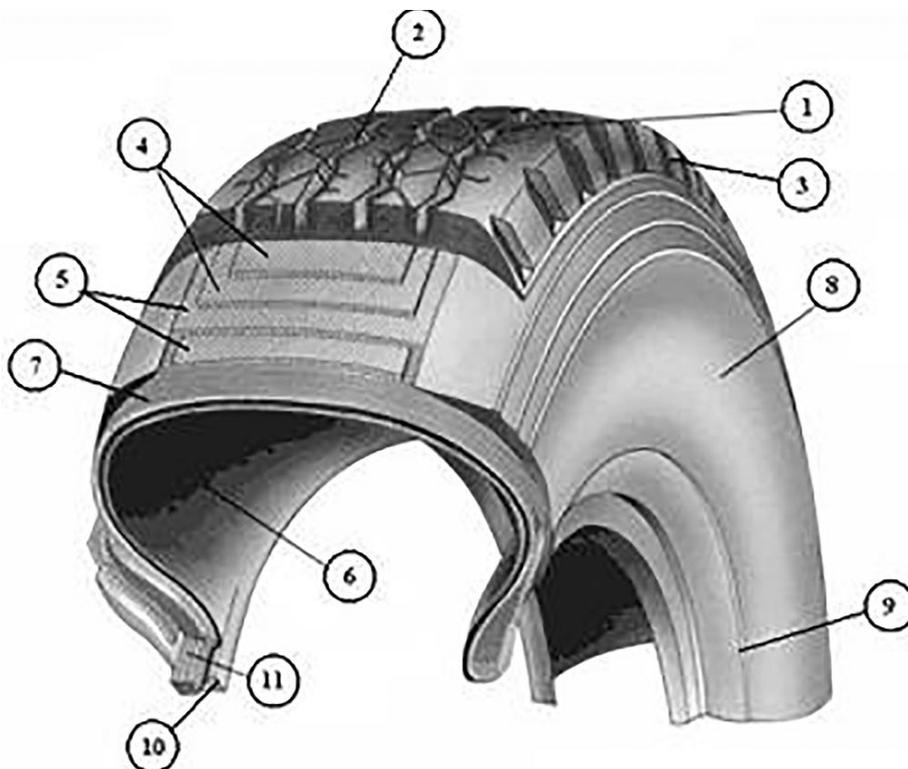


Figura 2.1 - Estrutura do pneu. 1. Banda de rodagem, 2. Ranhura da banda de rodagem, 3. ombro, 4 e 5. Cintas de aço, 6. Liner, 7. Lonas de carcaça, 8. Parede lateral, 9. Cinta, 10. Talão, 11. Aro. Fonte: UNEP 2011

2.2 O RESÍDUO DE PNEU COMO FONTE DE ENERGIA

Nos combustíveis, uma propriedade muito importante é o poder calorífico, que quanto maior for o valor dessa propriedade maior será a energia contida nesse combustível. Os resíduos de pneus de carros e caminhões apresentam poder calorífico em torno de 30 a 40 MJ/kg, conforme mostra a tabela 2.1. Valores considerados altos e próximos aos encontrados nos combustíveis de origem fóssil, como a gasolina, o querosene e o diesel.

Segundo M. Rofiquil Islam *et al* (2008) o pneu de motocicleta (MT) tem um poder calorífico inferior que normalmente não excede 30 MJ / kg devido à fração volátil mais

baixa (58% em peso) bem como o maior teor de cinzas (20% em peso) para este tipo de pneu.

Os resíduos de pneus apresentam alto teor de carbono, entre 70 a 90% em peso. Percentual de carbono fixo entre 20 a 30%. O teor de materiais voláteis entre 56 a 69% e o teor de cinzas entre 4 a 21 % em peso. Valores estes, ótimos para aplicação na pirólise.

Tabela 2.1 - Análise elementar, aproximada e poder calorífico de diferentes tipos de pneus reportado na literatura.

Análise elementar (base seca-%)						Análise Aproximada (%)				Ref
C	H	N	S	O	MV	CF	U	CI	PC(MJ/kg)	
85,06	7,56	0,63	1,31	5,44	66,73	28,20	1,85	3,22	16,97	MZ. Farooq <i>et al</i> (2018)
82,59	8,17	0,92	2,18	6,14	66,76	28,53	1,15	3,56	40	N. Ahmad <i>et al</i> (2018a)
84,2	7,9	1	1,4	5,5	64,5	26,3	1,8	7,4	33,2	R.K Singh <i>et al</i> (2018) PVL
89,48	7,61	0,27	1,88	0,76	56,72	26,43	1,53	15,32	36,77	R.K Singh <i>et al</i> (2018) PVM
89,5	7,5	0,25	2,09	0,66	68,43	24,30	1,60	5,67	34,74	R.K Singh <i>et al</i> (2018) PVP
85,00	5,5	0,21	1,2	8,09	56,4	27,1	0,5	16,00	31,22	J.I. Osayi <i>et al</i> (2018)
70,9	6,2	0,7	1,2	15,2	62,8	31,9	0,44	4,9	30,22	Qinghai Li <i>et al</i> (2018)
81,14	7,18	0,51	1,53	9,64	61,70	30,30	0,69	7,31	40,24	Z. Song <i>et al</i> (2017a)
84,3	7,7	0,8	2,5	4,7	65,1	29,9	0,60	4,90	38,20	J. Alvarez <i>et al</i> (2017)
75,50	6,75	0,81	1,44	15,50	57,50	20,,85	1,53	20,12	29,12	M. Rofiqul Islam <i>et al</i> (2008) PM

Em que C: carbono, H: Hidrogênio, S: enxofre, O: Oxigênio, MV: material volátel, CF: Carbono fixo, U: Umidade, CI: Cinzas, PC: Poder Calorífico, Ref: referências, PVL: Pneu de veículo leve, PVM: Pneu de Veículo Médio, PVP: Pneu de Veículo Pesado, PM: Pneu de Motocicleta. Fontes: 1-

Quando comparado a outros resíduos sólidos urbanos, ver tabela 2.2, pode-se constatar que o pneu inservível não pode ser tratado como um resíduo comum. Segundo Soares (2011) a madeira e plásticos duros possuem poder calorífico de 8,44 MJ/ Kg e 22,68 MJ/ Kg respectivamente, valores estes bem inferiores aos encontrados nos resíduos de pneus.

O teor de umidade dos resíduos de pneus é muito baixo em comparação com fontes alternativas de energia, como os resíduos sólidos urbanos (tabela 2.2). A

composição dos pneus também é estável e não apresenta diferenças significativas. Tendo em conta esses fatores, os pneus usados devem ser considerados como uma fonte de energia altamente valiosa, em vez de resíduos (DINA CZAJCZYNSKA *et al*, 2017).

Tabela 2.2 - Poder calorífico de resíduos sólidos urbanos.

Material	Poder Calorífico (MJ/Kg)	Umidade (bu %)
Isopor	37,54	12,00
Madeira	8,59	50,00
Matéria Orgânica	0	90,63
Papel/ Papelão	8,44	37,50
Plástico Fino	16,61	33,33
Plástico Duro	22,68	50,00
Trapos	6,75	70,00
Coco	1,55	90,91
Capim	4,66	75,00
Fibras	3,70	60,00

Fonte: Soares (2011)

2.3 A RECICLAGEM DE PNEUS INSERVÍVEIS NO BRASIL NOS ANOS DE 2009 A 2017

A poluição ambiental causada pela má destinação de resíduos sólidos em todo mundo é um problema grave que precisa ser solucionado. Para os pneus inservíveis, por exemplo, a cada ano, cerca de 1,5 bilhão de pneus são produzidos em todo o mundo, o que corresponde a cerca de 17 milhões de toneladas de pneus usados (Czajczynska *et al*, 2017). A China, os países da União Europeia, os EUA, o Japão e a Índia produzem a maior quantidade de resíduos de pneus e, juntos, quase 88% do total (Kandasamy & Gokalp, 2014).

No Brasil, essa preocupação com o descarte adequado com os resíduos dos pneus, foi intensificado a partir resolução Conama nº 416, de 30 de setembro de 2009. A resolução determina aos fabricantes e importadores de pneus novos, com peso unitário superior a dois quilos, a coletarem e destinarem adequadamente os pneus inservíveis existentes no território nacional. Além disso, estabelece a implementação de pontos de

coleta de pneus inservíveis em todos os municípios com população superior a 100 mil habitantes (CONAMA, 2009 e IBAMA, 2018).

O Ibama, por meio da Coordenação de Controle de Resíduos e Emissões, vinculada à Coordenação-Geral de Gestão da Qualidade Ambiental, da Diretoria de Qualidade Ambiental, é o responsável pelo controle e fiscalização da Resolução. Com esse intuito, publicou em 18 de março de 2010 a Instrução Normativa nº 01, que institui o Relatório de Pneumáticos: Resolução Conama nº 416/2009, inserido no Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras e/ou Utilizadora de Recursos Ambientais (CTF/APP), que é preenchido pelos fabricantes e importadores de pneus novos, bem como pelas empresas destinadoras de pneumáticos inservíveis. (IBAMA, 2011)

Conforme Rombaldo (2008), a complexa estrutura e a composição da borracha dos pneus dificultam sua reciclagem. Para a fabricação dos pneus são empregados diversos tipos de borrachas, tais como: borracha natural, polímero estireno-butadieno e copolímero.

O mercado de reposição é determinado a partir da declaração da produção e importação de pneus novos realizados pelos fabricantes e importadores, além das exportações e do envio de pneus às montadoras de veículos. (IBAMA, 2018).

Sabe-se que o mercado de reposição é dado por 4 variáveis que são: O total de pneus produzidos (P), o total de pneus importados (I), o total de pneus exportados (E) e o total de pneus que equipam veículos novos (EO), através da equação 2.1.

$$\mathbf{MR} = (\mathbf{P} + \mathbf{I}) - (\mathbf{E} + \mathbf{EO}) \quad (\text{equação 2.1})$$

Isso é de fundamental importância para a destinação adequada dos pneus inservíveis, pois a resolução Conama nº 416/2009 estabelece que, para cada pneu novo comercializado para o mercado de reposição, as empresas fabricantes ou importadoras devem dar destinação adequada a um pneu inservível (relação 1:1). A meta de destinação a ser cumprida é calculada a partir da conversão em peso dos pneus comercializados no mercado de reposição, considerando o desconto de 30% em peso pelo fator de desgaste do pneu novo (CONAMA, 2009 e IBAMA, 2012).

A figura 2.2 mostra a quantidade total, em unidades e em toneladas, de pneus novos colocados no mercado de reposição de 2009/2010 até 2017.

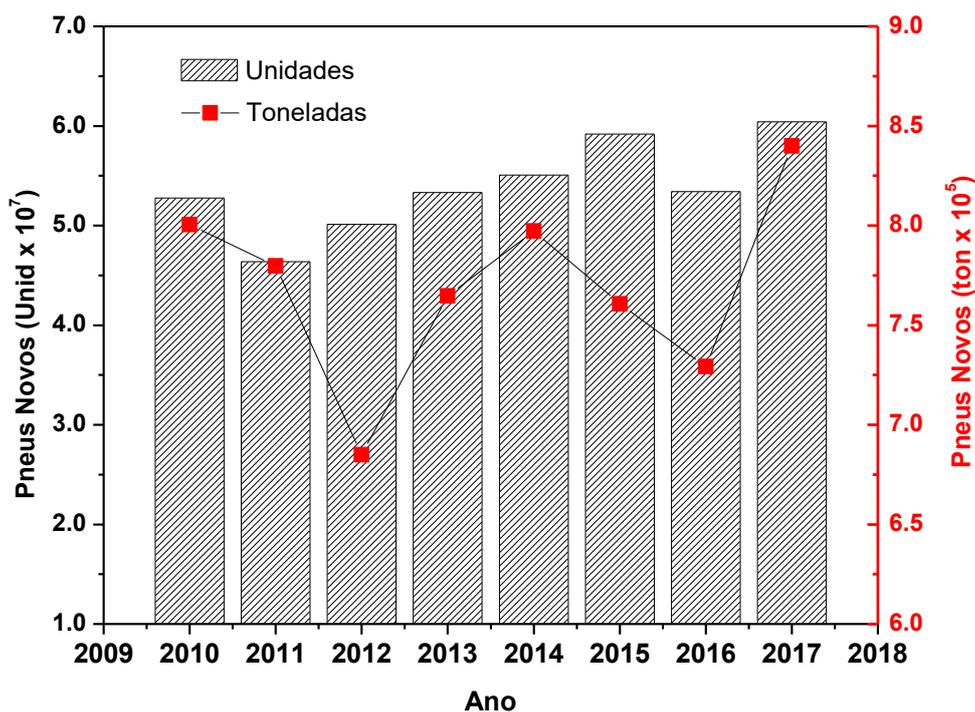


Figura 2.2 - Quantidade de pneus novos colocados no mercado de reposição.

Fonte CFT/IBAMA

Segundo a Associação nacional da indústria de pneumáticos (ANIP,2015) a indústria de pneus do país apresentou leve queda de produção em 2014, com relação ao ano anterior (-0,2%), apesar da indústria nacional de veículos ter produzido 15% a menos. Enquanto as vendas chegaram a um novo recorde, 74,3 milhões de pneus, em função do crescimento da frota nos períodos anteriores

Observa-se que no ano de 2017, por exemplo, houve a reposição de 60424080 unidades de pneus novos o que equivale a 839868,47 toneladas. Sendo que 73,15% foram fabricados no Brasil e 26,85% importadas (IBAMA, 2018).

Verifica-se, nos relatórios de pneumáticos, que desde o início da CTF/IBAMA (2009/2010) até o CTF/IBAMA de 2017, os fabricantes nacionais cumpriram com a meta de destinação adequada dos pneus inservíveis, mas os importadores de pneu não (IBAMA, 2011; IBAMA, 2012; IBAMA, 2013; IBAMA, 2014; IBAMA, 2015; IBAMA, 2016; IBAMA, 2017 e IBAMA, 2018). Segundo a ANIP (2015), constata-se, através dos mesmos relatórios, um acumulado de passivo ambiental, de 2009 a 2013, de aproximadamente 150 mil toneladas de pneus inservíveis de responsabilidade dos importadores, que não cumpriram sua meta.

A figura 2.3 representa as tecnologias utilizadas na destinação de pneus inservíveis de 2009/2010 até 2017.

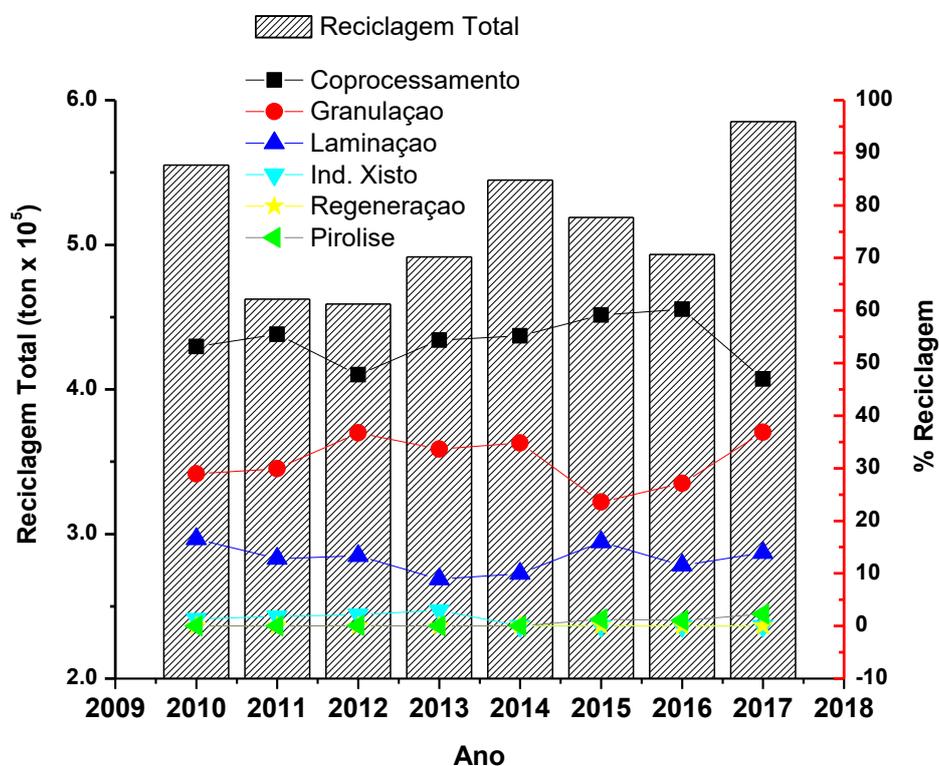


Figura 2.3 - Tecnologias utilizadas na destinação de pneus inservíveis.

Fonte CFT/IBAMA

Nota-se que o mercado de reciclagem de pneus realmente segue a tendência do mercado de reposição de pneus novos, em massa (figura 2.2). Do ano 2009/2010 até 2012 houve um decréscimo do mercado de reposição (MR), de 2012 á 2014 observa-se um efetivo crescimento do MR, de 2014 a 2016 o MR voltou a reduzir e, por fim, de 2016 á 2017 houve um substancial aumento. Essa tendência se reproduziu no mercado de reciclagem de pneus inservíveis conforme mostra a figura 2.3.

As tecnologias de destinação ambientalmente adequadas praticadas pelas empresas destinadoras e declaradas no Relatório de Pneumáticos em (IBAMA, 2011-IBAMA,2018) são o coprocessamento, a granulação, a laminação, a indústria do xisto, a regeneração e a pirolise.

Observa-se que o coprocessamento, a granulação e a laminação são as principais tecnologias de destinação dos pneus inservíveis, em todos os anos estudados (2009-2017).

No ano de 2016, quanto ao destinação adequada dos pneus inservíveis, o coprocessamento correspondeu à 60,23%, a granulação à 27,15%, a laminação a 11,54% e a pirolise à 1,08%. Segundo o relatório de pneumáticos (2017) não houve registro de destinação nem na indústria do xisto nem na da regeneração no ano de 2016.

No ano de 2017, o coprocessamento em fornos rotativos para produção do clínquer continua sendo a principal tecnologia realizada no País, apesar da evidente queda em relação ao ano anterior. No total, 30 empresas cimenteiras declararam este tipo de destinação ao Ibama, o que representou 46,96% do total de pneumáticos destinados. Em segundo lugar, permanece a granulação, com 36,84%. (IBAMA, 2018). Esse lugar de destaque, na reciclagem dos pneus usados, ocupado pelo coprocessamento se deve principalmente pelo crescimento do mercado de cimento no Brasil. Quando esse mercado apresentou queda a reciclagem por coprocessamento também reduziu.

A figura 2.4 representa o quantitativo total de pneus reciclados e reciclado por pirolises de 2009/2010 até 2017.

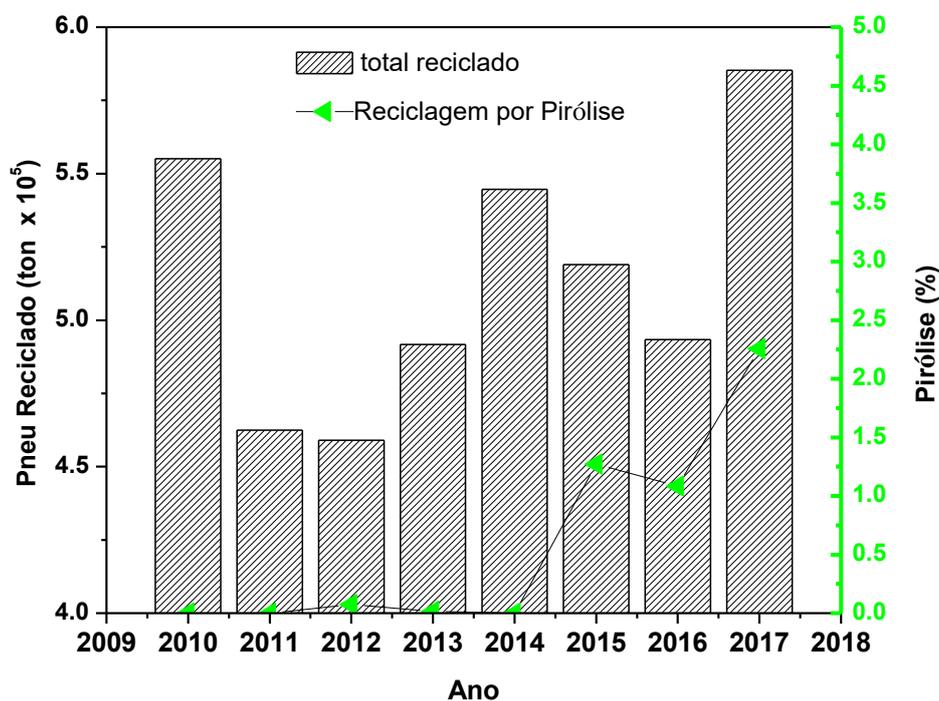


Figura 2.4 - Reciclagem de pneu no Brasil total e por pirolise.

Fonte CFT/IBAMA

Verifica-se na figura 2.4 que a contribuição por pirolise como tecnologia de destinação de pneus inservíveis é ínfima no Brasil quando comparada, por exemplo, com

o coprocessamento. Nos primeiros anos da resolução Conama nº 416/2009, de 2010 a 2014, constata-se valores próximo a zero. A partir do ano de 2015, nota-se um crescimento significativo, chegando ao seu máximo no ano de 2017, correspondendo a 2,26 % do total de pneus reciclados no Brasil, o que equivale à 13208,46 toneladas.

Segundo Rocha *et al*, (2011), o coprocessamento surgiu como uma estratégia para melhorar o desempenho econômico (menor consumo energético) da indústria cimenteira. Desde então essa tecnologia vem sendo empregada e está bem consolidada. A pirolise, em contrapartida, apesar de ser uma tecnologia antiga, ainda não encontra espaço na reciclagem de pneus no Brasil, devido à falta de investimentos e legislação adequada sobre a qualidade dos produtos gerados.

A figura 2.5 representa a quantidade de pneus inservíveis destinados por região brasileira de 2009/2010 até 2017.

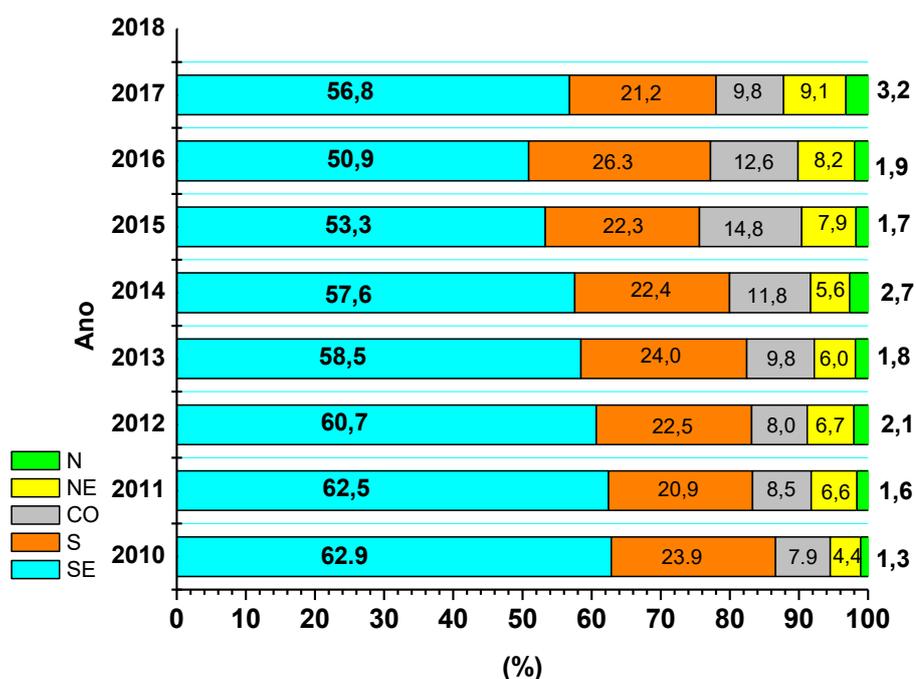


Figura 2.5 - Quantidade de pneus inservíveis destinados por região brasileira.

Fonte CFT/IBAMA (2017)

Pode-se observar que a maioria das destinações de pneus inservíveis foram realizadas nas Regiões Sul e Sudeste, no período de outubro de 2010 a dezembro de 2017. Segundo Lagarinhos *et al* (2008) os estados de São Paulo, Minas Gerais e Paraná concentram a maior parte das empresas que processam e destinam os pneus inservíveis.

A região sudeste, no período estudado, sempre foi a maior região do país em termos de destinos adequados aos pneus inservíveis, embora note-se um decréscimo constante desde o ano de 2010 (62,9%) até 2016 (50,9%). No ano de 2017 a destinação dos pneus inservíveis na região sudeste cresceu, em relação ao ano anterior, atingindo um valor de 56,8%.

Em contraste a região sudeste temos a região norte, em termos de destinação adequada aos pneus inservíveis. Nota-se um crescimento do ano de 2010 (1,3%) até o ano de 2014 (2,7%) devido principalmente às empresas destinadoras localizadas no estado do Amazonas (AM). Em 2017 encontra-se o maior valor (3,2%) de pneus com destinação adequada na região norte, no período estudado, o que corresponde 18571,38 toneladas. Isso pode ser explicado, além das contribuições das empresas localizadas no Estado do Amazonas, pelo crescimento de uma empresa no Pará.

A figura 2.6 mostra os pontos de coleta de pneus inservíveis declarados no Brasil de 2009/2010 até 2017.

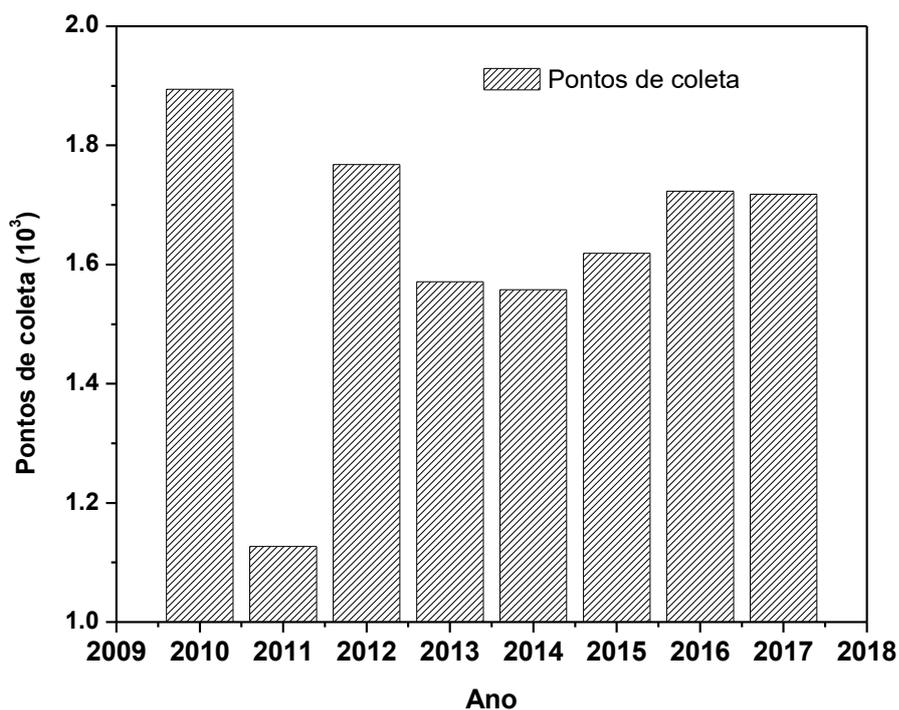


Figura 2.6 - Pontos de coleta de pneus inservíveis no Brasil.

Fonte CFT/IBAMA

Em 2011 houve uma redução no número dos pontos de coletas em relação ao ano de 2010, 1127 e 1894 pontos respectivamente, uma vez que foram identificados alguns locais cadastrados inadequadamente (IBAMA, 2012).

Em 2017, foram cadastrados 1.718 pontos de coleta, sendo 925 localizados em municípios com população residente acima de 100 mil habitantes, restando 12 municípios com esta característica sem nenhum ponto de coleta declarado (Brasil, 2018). De acordo com Largarinhos & Tenório (2012), com relação às especificações para a montagem de um ponto de coleta, não existe uma legislação, o que há é a proibição para a armazenagem dos pneus a céu aberto

A figura 2.7 mostra os pontos de coleta de pneus inservíveis declarados por região de 2009/2010 até 2017.

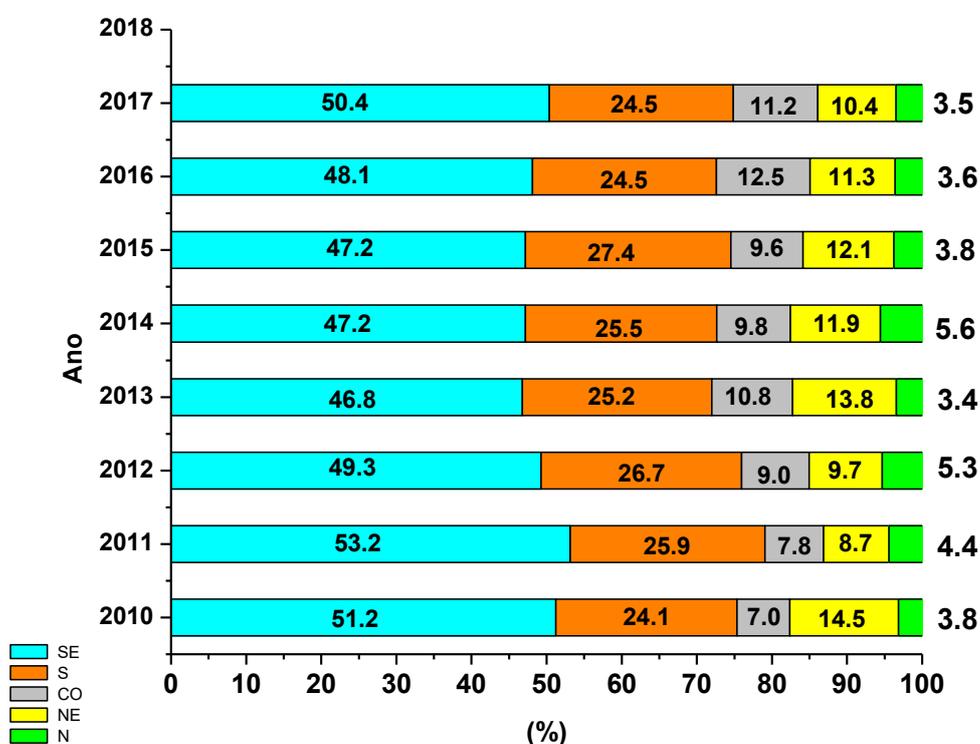


Figura 2.7 - Pontos de coleta de pneus inservíveis declarados por região.

Fonte CFT/IBAMA

De maneira geral os pontos de coleta de pneus inservíveis declarados por região seguem a tendência da quantidade de pneus inservíveis destinados por região. Sudeste > Sul > Norte. A região nordeste foi maior do que a região centro Oeste dos anos de 2010 até 2015, em 2016 e 2017 a região centro Oeste ultrapassou a região nordeste em relação ao número de pontos de coleta de pneus inservíveis.

Em 2017 foram cadastrados 20 pontos de coleta no estado do Pará e 9 no Amazonas dos 45 da região norte, sendo que 4 estão localizadas na cidade de Parauapebas e 8 na cidade de Manaus (Brasil, 2018). Essa discrepância, entre os números de pontos de coleta, entre esses dois Estados se deve, principalmente, pelo quantitativo da frota veicular. Segundo DENATRAN (2017), a frota de veículos automotivos no Estado do Pará, em dezembro de 2017, foi de 1.918.077 enquanto no Amazonas foi de 846.928 veículos.

2.4 CRAQUEAMENTO DE PNEUS INSERVÍVEIS

Nesta seção abordaremos os artigos sobre craqueamento de pneus nos anos de 2016, 2017 e 2018. Buscou-se uma literatura atualizada, mas que abordasse o tema do craqueamento de pneu de forma completa. Assim, os estudos a seguir irão mostrar o craqueamento de pneus tendo como variáveis os tipos de pneus (bicicleta, veículo leve, veículo médio e veículo pesado), a escala do craqueamento (bancada e piloto), o tipo de processo (térmico e termocatalítico), a co-pirólise (pirólise do pneu junto com outra fonte de carbono), a fonte geradora de energia térmica para o reator (forno, micro-ondas, energia solar) e um teste deste biocombustível em motores.

2.4.1 Anos de 2016, 2017 e 2018.

Em F. Xu *et al* (2018) estudaram o comportamento de decomposição térmica, mecanismo de pirólise e distribuição de produtos de pneus de bicicletas residuais. De acordo com os resultados do TG, foram observados dois estágios principais de pirólise de resíduos de pneus de bicicletas, que foram considerados como a decomposição de borracha (285-531°C) e posterior pirólise de produtos pirolíticos (663-847 °C), respectivamente. As características de liberação dos voláteis e o espectro de FTIR nas diferentes temperaturas apresentaram boa consistência com o comportamento de pirólise. Uma informação detalhada dos produtos de pirólise foi analisada por Py-GC / MS, que inclui principalmente gases, alcenos e aromáticos. O mecanismo de pirólise do pneu de bicicleta residual era reação de radicais livres, e a possível outra via de pirólise de D-limoneno e estireno também foi apresentada. Além disso, a distribuição dos produtos sob

diferentes temperaturas de pirólise e as condições das taxas de aquecimento foram resumidas.

No trabalho de J.I Osayi *et al* (2018) um reator químico de deposição de vapor, figura 2.8, foi utilizado para a pirólise do pneu, e os efeitos das variáveis operacionais no processo foram estudados. As variáveis operacionais foram a massa e tamanho das partículas do pneu na alimentação, a taxa de aquecimento e a temperatura. Os parâmetros operacionais também foram otimizados para produzir um rendimento ótimo de 34,03% em peso para o produto líquido (óleo pirolítico) temperatura de funcionamento de 600°C a uma taxa de aquecimento de 15 °C / min para um tamanho de partícula de alimentação de 6 mm. Os resultados obtidos revelam que o óleo pirolítico é uma mistura complexa, principalmente de compostos alifáticos e aromáticos, que pode servir como matéria-prima na aplicação industrial. Além disso, as propriedades físico-químicas do óleo eram comparáveis às do óleo combustível convencional, o que implica a possibilidade de os pneus usados serem uma fonte alternativa de combustível líquido.

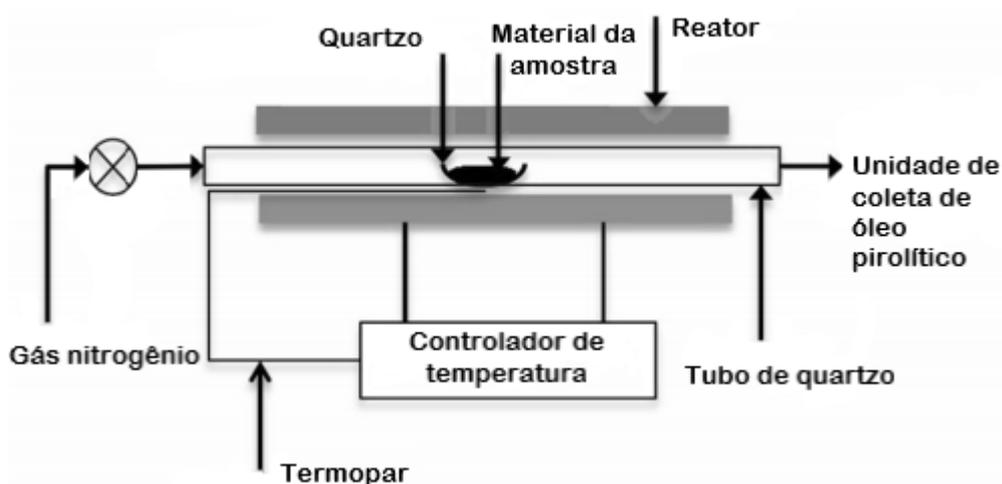


Figura 2.8 - Esquema da configuração experimental para a pirólise de pneus.

Fonte: JI Osayi *et al* (2018)

Em Z. Song *et al* (2017a) o desempenho pirolítico do pó de pneu tratado sob diferentes potências espectrais de micro-ondas (EMO), potências por 1 g de amostra, (9, 15 e 24 W / g) foi investigado, ver figura 2.9. Os resultados experimentais mostram que o nível de pirólise do pó do pneu foi aumentado com o aumento do EMO. Os rendimentos máximos do produto líquido (45%) e do produto gasoso (18,5%) foram obtidos em 15 e 24 W / g, respectivamente. Além disso, foram calculadas as taxas de conversão dos principais elementos orgânicos transferidos para produtos trifásicos. Todos os gases

desenvolvidos foram coletados em sacos de gasolina sucessivos, e 80% dos volumes eram gases de baixo peso molecular, como H_2 , CH_4 e C_2H_4 ; a fração de gases gerada aumentou com o aumento do EMO. Os produtos líquidos continham uma grande quantidade de hidrocarbonetos aromáticos, e mais limoneno (quase 10%) foi produzido na pirólise por micro-ondas do que na pirólise convencional de pneus. As análises imediatas e final do produto sólido mostraram uma pequena diferença na composição em função do EMO. Além disso, pode haver uma reação competitiva entre a liberação de enxofre para os voláteis e a fixação de enxofre, formando ZnS ; a quantidade de ZnS variou com o EMO.

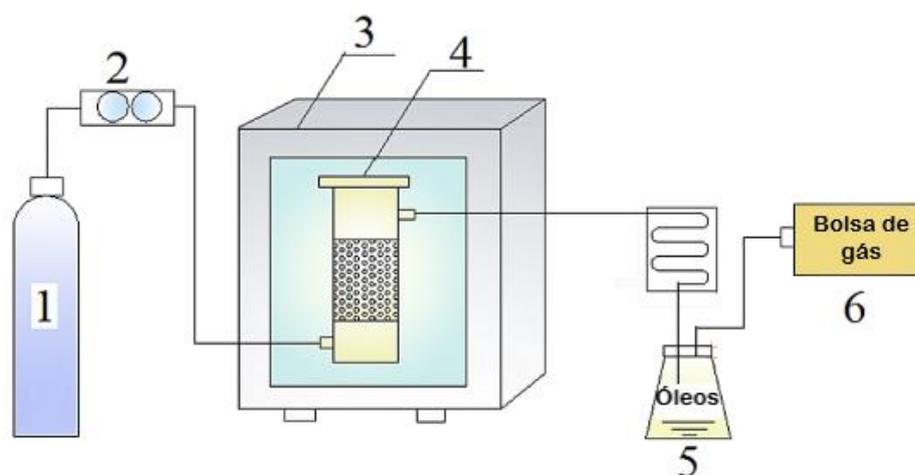


Figura 2.9 - Diagrama esquemático do sistema MP.

Fonte: Z. Song *et al* (2017a). 1-Nitrogênio; 2-Rotametro; 3-Microondas; 4-Reator de Quartzo; 5-Sistema de Coleta do OPP; Sistema de Coleta de Gás

Z. Song *et al* (2017b) estudaram a evolução dos produtos de pós de pneus, com especial atenção para os rendimentos e composição ao longo do tempo sob a pirólise de micro-ondas. Os produtos sólidos, líquidos e gasosos gerados foram coletados separadamente durante o processo de pirólise e caracterizados. A temperatura da amostra primeiro subiu, depois caiu e finalmente se estabilizou em aproximadamente $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os principais componentes dos gases de pirólise foram H_2 , CH_4 e C_2H_4 . Os produtos líquidos eram misturas complexas de compostos orgânicos com grandes proporções de aromáticos e limoneno. Os resíduos sólidos, com alto conteúdo de negro de fumo e S, pirolisaram quase completamente aos 20 min, e as amostras no centro do reator foram pirolisadas mais cedo do que as das áreas circundantes. Ao final da pirólise, foram obtidos 43% dos resíduos sólidos, 45% dos óleos e 12% dos gases de pirólise.

Z. Song *et al* (2018) realizaram a pirólise de pneus inservíveis em micro-ondas buscando investigar os efeitos de diferentes fatores nas características de produção de

limoneno em óleos, ver figura 2.10. Os resultados mostraram que os parâmetros ótimos de processamento para a produção de limoneno foram a potência específica de microondas de 15 W / g, a velocidade espacial de 3,75 h⁻¹, o tamanho de partícula do pneu de 0,6 mm e a ausência de fios de aço. O rendimento de limoneno no óleo de pirólise sob este conjunto de condições foi de até 23,4%. Em comparação com a pirólise convencional, a pirólise por micro-ondas dos resíduos de pneus tem um rendimento mais alto de limoneno em condições otimizadas. Os resultados fornecem uma referência importante para a utilização de alto valor de resíduos de pneus e a utilização de recursos, especialmente a produção subsequente de limoneno.

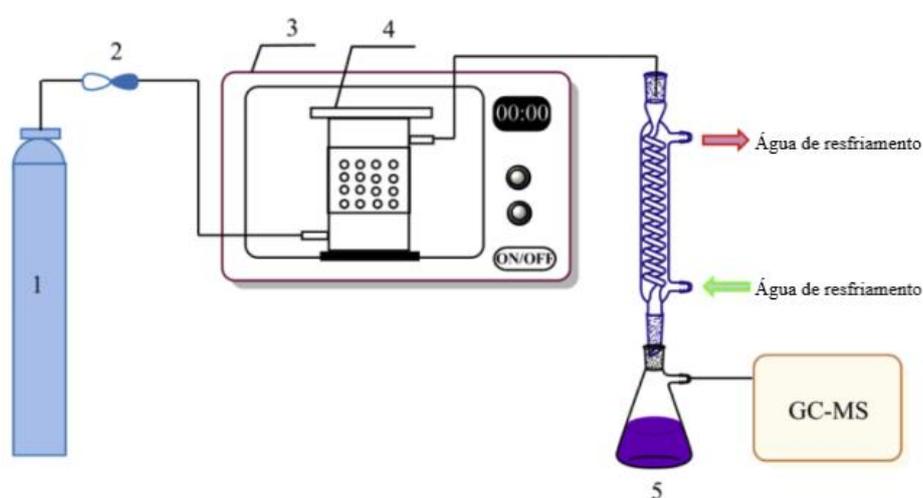


Figura 2.10 - Diagrama esquemático do sistema experimental.

Fonte: Song *et al* (2018). 1-Nitrogênio; 2-Rotametro; 3-Microondas; 4-Reator de Quartzo; 5-Sistema de Coleta do OPP; Sistema de Coleta de Gás

R. Kumar Singh *et al* (2018) realizaram a pirólise térmica, ver figura 2.11, de três resíduos de pneus de automóveis (RPA) - pneu de veículo leve (PVL), pneu de veículo médio (PVM) e pneu de veículo pesado (PVP). Foram investigados o efeito das frações de borrachas naturais e sintéticas sobre o rendimento do produto dos diferentes tipos de resíduos de pneus. Os rendimentos dos produtos foram influenciados fortemente pela temperatura do reator. A temperatura mais alta favorecendo a formação de mais gases e mais carvão sendo formado a temperaturas mais baixas. A faixa de temperatura de degradação foi considerada a menor para o PVL e continha principalmente borracha natural (NR), enquanto era o maior para PVP devido à presença de NR e borracha butílica sintética (SBR), tendo temperaturas de degradação muito diferentes. No reator batelada,

os rendimentos máximos líquidos de 51%, 45% e 63,5% foram obtidos para PVL, PVM e PVP nas temperaturas ótimas de 650 °C, 750 °C e 750 °C, respectivamente, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. O óleo obtido de PVL apresenta alto teor aromático, enquanto o óleo de PVM e PVP apresenta alta presença de componente naftalênico. O perfil de pressão no reator mostrou que o PVL começou a produzir a fração gasosa não condensável mais cedo devido à degradação mais rápida. Mais reações secundárias para o PVM geraram mais gases, levando à maior pressão final do reator e à alta concentração de gases não condensáveis. A análise por cromatografia gasosa (CG) indicou que H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂, C₃H₈ e C₄ foram os principais gases obtidos para todos os tipos de resíduos de pneus. As energias de ativação para a reação de pirólise dos resíduos de PVL, PVM e PVP foram estimadas em 53,185, 62,489 e 64,574 kJ/mol, respectivamente.

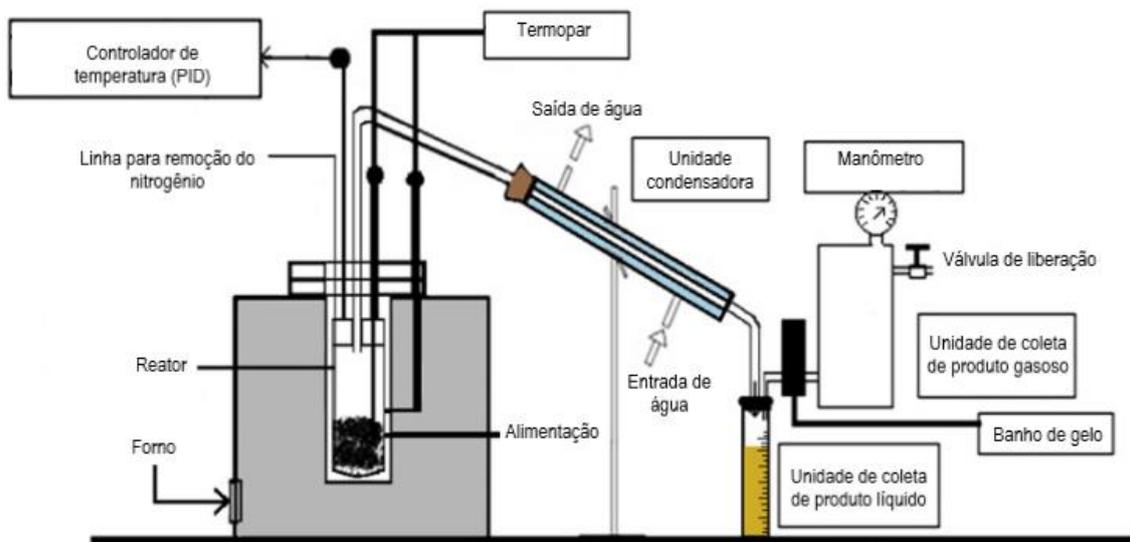


Figura 2.11 - Diagrama esquemático da configuração de pirólise em escala laboratorial.

Fonte: Singh *et al* (2018)

A degradação de pneus de caminhões usados, em J. Alvarez *et al* (2017), foi realizada por pirólise rápida em um reator cônico de leito de jorro na faixa de 425 e 575 °C, ver figura 2.12. Verificou-se que o rendimento do óleo de pirólise do pneu (OPP) diminuía com o aumento da temperatura enquanto o rendimento do gás aumentava. O efeito da temperatura nas propriedades da OPP foi estudado para estabelecer a melhor rota de valorização possível. FTIR e análise cromatográfica revelaram a presença de alguns compostos indesejados com funcionalidades de enxofre, nitrogênio ou oxigênio (benzotiatóles, nitrilas e ácidos carboxílicos, entre outros) e um aumento da aromatização da OPP com o aumento da temperatura. O teor de carbono, enxofre e poder

calorífico do OPP aumentaram com a temperatura. A destilação simulada demonstrou que aproximadamente 70% dos OPP's produzidos a 425 e 475 °C correspondem à faixa do diesel, enquanto o OPP obtido a 575 °C está entre as faixas do diesel e da gasolina. As propriedades dos OPP's evidenciaram seu potencial para substituir os combustíveis convencionais. No entanto, alguns deles precisam de ser melhorados, isto é, por redução do teor de enxofre, nitrogênio e aromático. Além disso, o OPP obtido em 425 e 475 °C pode ser uma importante fonte de limoneno e a 575 °C de xilenos, embora os métodos atuais de remoção apresentem algumas limitações.

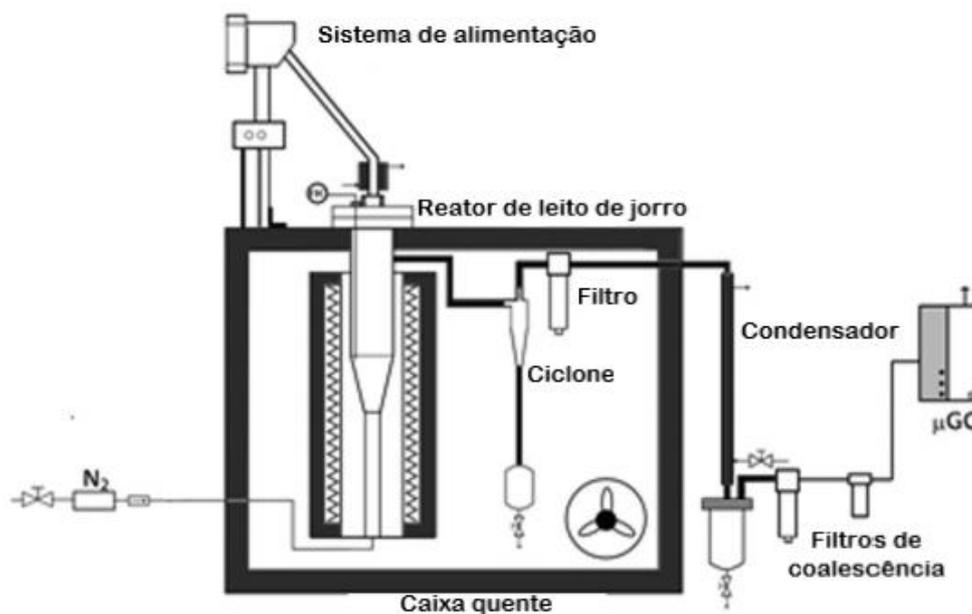


Figura 2.12 - Diagrama esquemático da planta de pirólise em escala de bancada.

Fonte: Alvarez *et al* (2017)

N. Akkouche *et al* (2017) realizaram o craqueamento do pó de pneu de caminhão inservíveis em um reator de leito fixo, ver figura 2.13, em taxas de aquecimentos (TA) variando de 5 a 25 °C. min⁻¹. A TA, que praticamente não tem influência na qualidade e no rendimento do carvão (38% em peso), tem um efeito significativo sobre os vapores pirolíticos, especialmente nas reações de craqueamento dos vapores pesados. Ao aumentar a TA de 5 a 25 °C min⁻¹, o rendimento do gás aumenta de 7,24 para 18,04% em peso, em detrimento do rendimento de óleo. As altas taxas de aquecimento favorecem a produção de CH₄ e prejudicam a produção de C₄H₈. Além disso, as taxas de aquecimento entre 10 e 15 °C min⁻¹ minimizam as concentrações de H₂, CO e CO₂ e maximizam o C₂H₆, C₃H₆, C₄H₆ e Concentrações de H₂S. No que diz respeito aos óleos produzidos, consistem principalmente em produtos aromáticos cujo poder calorífico

superior é de cerca de 40 MJ kg^{-1} . Independentemente das taxas de aquecimento, cerca de 97,15% da energia contida na matéria-prima (pneu) é encontrada nos três produtos de pirólise. Os compostos orgânicos sulfurados aparecem nas formas de $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ e $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$.

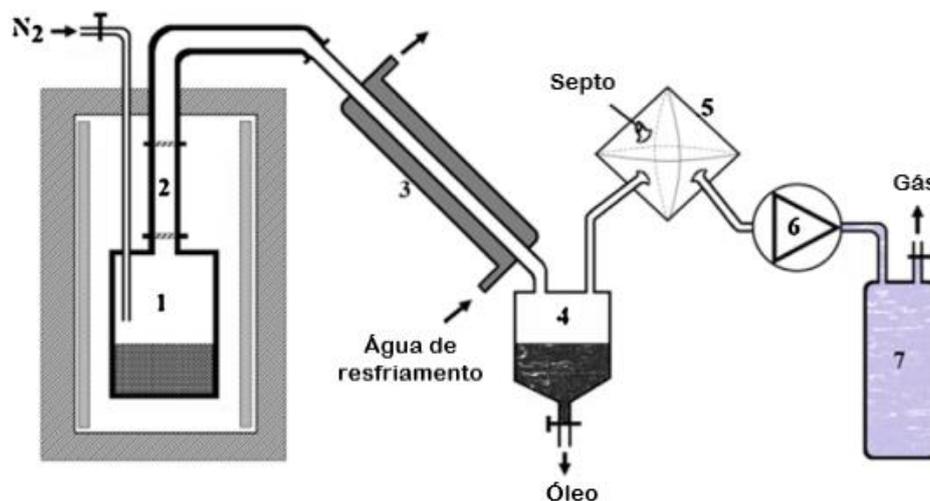


Figura 2.13- Configuração experimental da pirólise de resíduos de pneus.

Fonte: Akkouche *et al* (2017). 1-Reator; 2-Coluna de aço; 3-Condensador; 4-Funil de decantação; 5-Sistema de Coleta de Gás

G.G Choi *et al* (2017a) utilizaram um pirolisador contínuo de dois estágios consistindo em um reator helicoidal e reator de leito fluidizado e vários aditivos (CaO , Fe , FeO , olivina calcinada) foram testados para a dessulfuração in-situ. O reator helicoidal operado a $\sim 340 \text{ }^\circ\text{C}$ produziu um fluido com 3 e 5% em peso. O teor de DL-limoneno neste produto líquido foi $\sim 51\%$ em peso e aumentou ainda mais para $\sim 76\%$ em peso através da subsequente extração com etanol. O reator de leito fluidizado ($\sim 510 \text{ }^\circ\text{C}$) produziu óleos de pirólise com rendimentos em torno de 30 e 37% em peso. A maioria dos aditivos dessulfurizantes testados reduziu o teor de enxofre no óleo de pirólise, e a aplicação de pó de FeO e N_2 , em particular, produziu óleo de pirólise com o menor teor de enxofre (0,39% em peso). Dois métodos de dessulfuração ex-situ (extração com etanol e oxidação / extração com etanol) foram testados para reduzir ainda mais o teor de enxofre. O método de oxidação / extração com etanol reduziu o teor de enxofre no óleo de pirólise para 0,17% em peso.

G.G Choi *et al* (2016) realizaram a pirólise do pneu de inservíveis utilizando um pirolisador de dois estágios, consistindo em um reator helicoidal e um reator de leito fluidizado para produzir um óleo de pirólise com baixo teor de enxofre. Nos

experimentos, o efeito do tempo de residência do material de alimentação no reator de parafuso sem-fim foi investigado em ~ 300 (reator de parafuso sem fim) e 500°C (reator de leito fluidizado). Além disso, dolomita natural, olivina natural, dolomita calcinada e olivina calcinada foram usadas como materiais de leito fluidizado para examinar seus efeitos na redução do teor de enxofre do óleo de pirólise. Nos experimentos, os rendimentos do óleo do reator helicoidal foram de 1,4 e 3,7% em peso, e foi enriquecido com DL-limoneno cujo conteúdo no óleo foi de 40 e 50% em peso. Os rendimentos do óleo do reator de leito fluidizado foram 42 e 46% em peso. O tempo de residência ideal do material de alimentação no reator helicoidal foi de 3,5 min. A dolomita calcinada e a olivina calcinada diminuíram significativamente o teor de enxofre do óleo de pirólise. Os óxidos metálicos dos aditivos pareciam reagir com o H₂S para formar sulfetos metálicos. O teor de enxofre do óleo de pirólise obtido com olivina calcinada foi de 0,45% em peso.

S. Vichaphund *et al* (2017) realizaram a pirólise de resíduos de borracha coletados da indústria de freios de bicicletas com interesse na produção de combustível líquido. Três zeólitas HZSM-5 foram utilizados como catalisador. O primeiro sintetizado a partir do método hidrotérmico convencional (CV-HZSM-5), o segundo sintetizado com níquel (Ni-HZSM-5) e o terceiro com HZSM-5 derivado de cinza volante (FA-HZSM-5). A pirólise foi realizada a 500 °C com diferentes proporções de peso de borracha: catalisador (1: 1, 1: 5 e 1:10). O aumento do teor de catalisador aumentou notavelmente a formação de hidrocarbonetos aromáticos e diminuiu drasticamente as frações não aromáticas, e a melhor proporção de borracha: catalisador foi a de 1:5 produzindo 80,8 - 95,9% de produtos de hidrocarbonetos aromáticos e 2,8 - 18,7% de alifáticos e apenas aproximadamente 2% oxigenados e nitrogenados. A seletividade aromática dos catalisadores foi classificada na ordem de CV-HZSM5 > Ni-HZSM-5 > FA-HZSM5. No geral, os três catalisadores HZSM-5 mostraram um desempenho catalítico superior para melhorar os vapores pirolíticos dos resíduos de borracha em termos de aumentar a produção aromática, especialmente os compostos benzeno, tolueno e xileno.

Em S. Kordoghli *et al* (2017a), um gás alternativo foi produzido a partir de resíduos de pneus de automóveis por meio de uma pirólise controlada. Para tanto, um novo sistema catalítico foi projetado com o objetivo de aumentar a taxa de conversão e melhorar a qualidade dos produtos de pirólise, ver figura 2.14. Este trabalho teve como objetivo também reduzir a severidade das reações globais, utilizando catalisadores em pó (MgO, Al₂O₃, CaCO₃ e zeólita ZSM-5) uniformemente distribuídos em duas camadas de partículas de conchas de ostras (CO). A relação massa catalítica / pneus foi mantida para

todos os testes em 1/30. O reator de pirólise foi mantido a 500 °C e a influência de cada catalisador e do número de camadas de conchas (0, 1 ou 2), no rendimento e composição dos produtos derivados, foi examinada. Verificou-se que, com o uso de catalisador suportado, o gás produzido é 45% maior em comparação com a pirólise térmica clássica. O valor de aquecimento do gás produzido também foi melhorado pelo uso de catalisadores suportados. Foi encontrado 16% maior com o uso de Al_2O_3 / OS comparado a pirólise não catalítica. Quando comparado com o gás obtido de apenas um leito catalítico, o teor de enxofre foi reduzido em 80% com o uso de CaCO_3 / OS em dois leitos catalíticos.

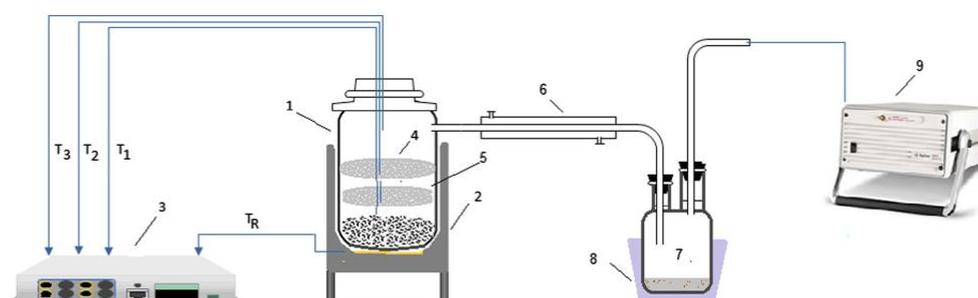


Figura 2.14 - Configuração experimental.

Fonte: S. Kordoghli *et al* (2017). 1-Reator de leito fixo; 2-Aquecedor elétrico; 3-Controlador; 4 e 5-Leitos catalíticos; 6-Condensador; 7-Sistema de Coleta de OPP; 8-Gelo; 9-Cromatógrafo

No trabalho de S. Kordoghli *et al* (2017b) a correlação entre a influência de catalisadores na pirólise de resíduos de pneus em instalações de pequena escala e em escala laboratorial é destacada, ver figura 2.15. Parâmetros cinéticos e termodinâmicos de transformações termoquímicas de borracha de pneus foram avaliados usando análises termogravimétricas (TGA). Para isso, zeólita (ZSM-5), alumina (Al_2O_3), carbonato de cálcio (CaCO_3) e óxido de magnésio (MgO) foram utilizados como catalisadores. Verificou-se que todos os catalisadores induzem um início tardio do processo pirolítico e MgO e CaCO_3 reduziram significativamente a energia de ativação (E_a) de 246,89 kJ/mol (pirólise térmica) para 121,82 e 128,34 kJ/moles, respectivamente. Em escala de laboratório, um reator de leito fixo foi utilizado para distinguir como a forma de contato entre pneus e catalisadores influencia o rendimento dos produtos de pirólise, bem como a qualidade do gás. Foi provado que CaCO_3 e Al_2O_3 são os catalisadores mais adequados para aumentar a fração de gás, enquanto o MgO promove a formação de fração líquida.

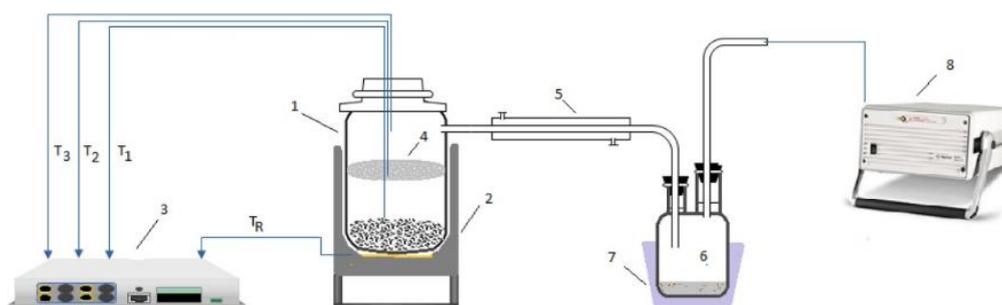


Figura 2.15 - Representação esquemática da instalação em escala de bancada.

Fonte: Kordoghli *et al* (2017b). 1-Reator de leito fixo; 2-Aquecedor elétrico; 3-Controlador; 4-Leito catalítico; 5-Condensador; 6-Sistema de Coleta de OPP; 7-Gelo; 8-Cromatógrafo

A reforma catalítica do óleo pirolítico proveniente da borracha de pneus inservíveis (STR) foi estudada por C.T Ruiz *et al* (2018) utilizando três catalisadores heteropoliácidos (HPA) suportados em sílica comercial (CARIACT Q-10); $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo) e $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (HPMoV). Uma atenção específica foi dada à influência da acidez dos catalisadores (Lewis e / ou Brønsted) na concentração de cimenos no óleo pirolítico. O desempenho catalítico foi avaliado num reator de leito fixo à escala laboratorial equipado com duas zonas térmicas independentes; no primeiro, a pirólise do STR produz compostos voláteis que, conseqüentemente, foram transformados em uma zona catalítica, ver figura 2.16. Os resultados mostraram uma diminuição no rendimento do óleo pirolítico quando os catalisadores baseados em HPA foram utilizados, o que parece ser promovido por um maior número de sítios de Brønsted. Alcançou um aumento na concentração de aromáticos, em comparação com o ensaio sem catalisador, de até 140% para os catalisadores à base de molibdênio e próximo a 89% para o catalisador à base de tungstênio. Os principais compostos obtidos foram as cimenos e sua produção estava intimamente associada ao tipo e à força dos sítios ácidos. Assim, a maior quantidade de cimenos (principalmente p-cimeno) foi obtida com o maior número de sítios de Lewis e a maior proporção de sítios ácidos de Lewis / Brønsted (catalisadores à base de molibdênio). Pelo contrário, os menores rendimentos foram obtidos quando o catalisador à base de tungstênio foi utilizado associado ao maior número de sítios ácidos de Brønsted e sua forte acidez que promove as reações de craqueamento.

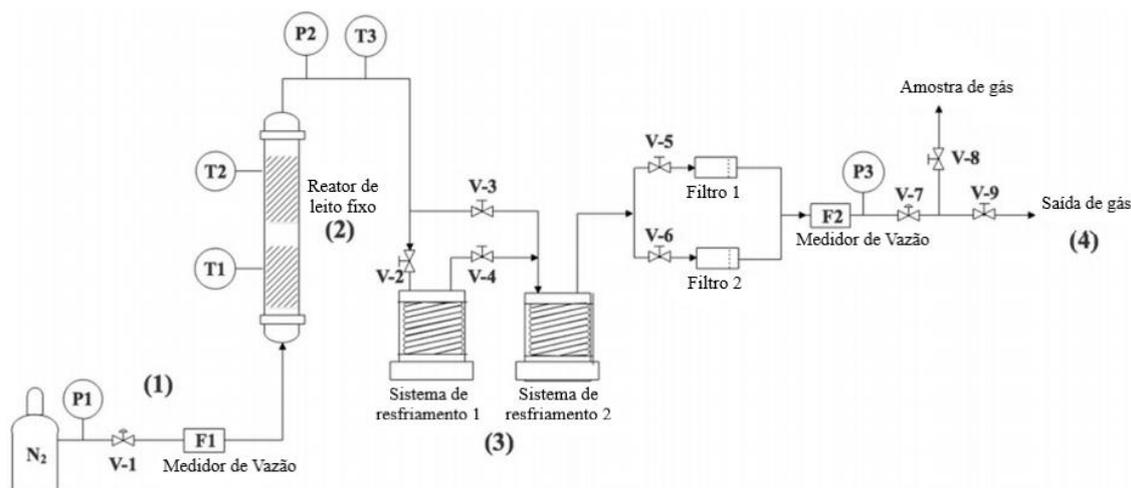


Figura 2.16 - Sistema de pirólise à escala laboratorial.

Fonte: C.T Ruiz *et al* (2018). (1) a seção de suprimento de gás, (2) a seção de reação com um reator de leito fixo, (3) a zona de resfriamento e (4) a zona de evacuação de gás. V-1 a V-9 são válvulas. T1 a T3 são pontos de medição da temperatura. P1 a P3 são pontos de medição da pressão. F1 e F2 são medidores de fluxo

L. Dai *et al* (2017) produziram bio-óleo através da co-pirólise rápida catalítica assistida por micro-ondas usando HZSM-5 como catalisador e sabão e resíduos de pneus como matéria prima, ver figura 2.17. Foram estudados os efeitos da temperatura da co-pirólise, da relação entre o catalisador e a alimentação de matéria prima e da relação entre o sabão e pneu na alimentação, com relação aos rendimentos fracionados do produto e da composição química. Resultados experimentais indicaram que a temperatura ótima de co-pirólise foi de 550 °C, onde se obteve o maior rendimento de bio-óleo e proporção de aromáticos no bio-óleo. O uso de catalisador aumentou a proporção de aromáticos, mas reduziu o rendimento de bio-óleo. O resíduo de pneu apresentou um efeito sinérgico significativo com o sabão para facilitar a produção de aromáticos no bio-óleo. Além disso, o carvão como subproduto pode ser usado como aditivo do solo ou combustível sólido.

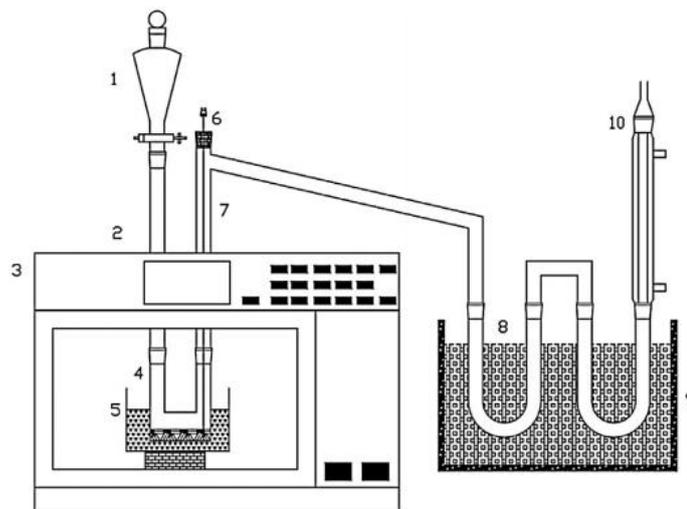


Figura 2.17 - Diagrama esquemático do sistema fMACP.

Fonte: Dai *et al* (2017). 1- Alimentador de biomassa semi-contínuo; 2- conector de entrada e saída; 3- micro-ondas; 4- reator de quartzo; 5- leito absorvente de micro-ondas; 6- termopar tipo K; 7- conector de quartzo; 8- condensador; 9 – água; 10- conexão para bomba de vácuo

MZ Farooq *et al* (2018) investigaram o efeito da adição de resíduos de pneus (RP) à matéria-prima de pirólise de palha de trigo (PT) na consequente qualidade e quantidade de rendimento líquido. Amostras de RP, PT e diferentes taxas de mistura dos dois resíduos foram alimentadas a um reator de leito fixo, ver figura 2.18. A temperatura do reator foi aumentada a 20 ° C/min até 500 ° C, como sugerido pela análise termogravimétrica das matérias primas. O nitrogênio foi usado como gás de varredura. Entre as misturas, PT / RP 2 : 3 produziu rendimento líquido máximo. A adição de RP aumentou o poder calorífico (de 23,3 para 40,7 MJ / kg), carbono (58 para 85%) e hidrogênio (8,6 para 9,6%) e diminuiu o conteúdo de oxigênio (de 32,8 para 5,1%) do óleo de co-pirólise comparado com o do PT. O óleo de co-pirólise também foi considerado o mais estável devido possuir menor quantidade de aldeídos.

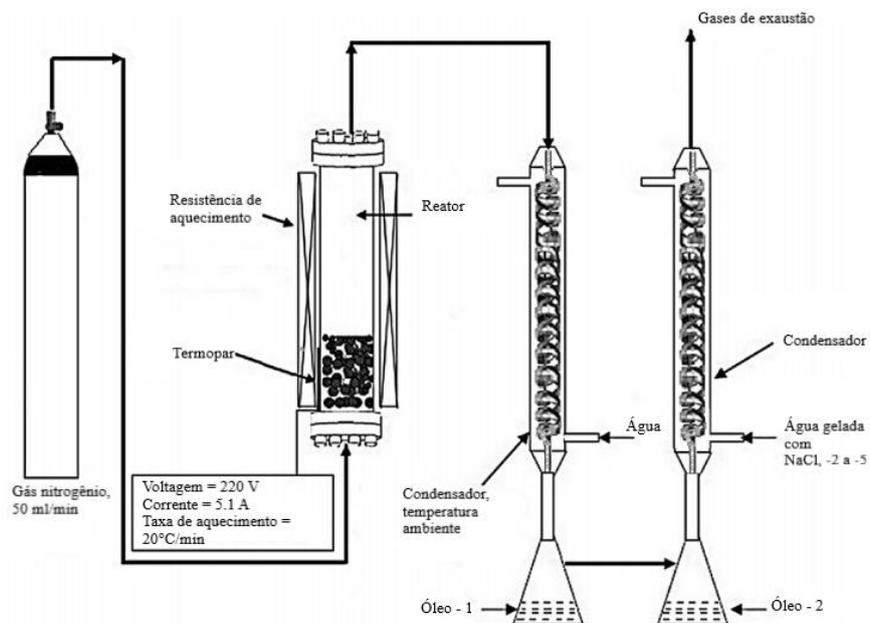


Figura 2.18 - Diagrama esquemático do reator de pirólise.

Fonte: Farooq *et al* (2018)

N. Ahmed *et al* (2018b) investigaram o potencial do resíduo de pneu e do bagaço de cana como matéria-prima da co-pirólise com foco no rendimento líquido. As duas matérias-primas foram alimentadas ao reator de leito fixo em várias proporções de mistura, ver figura 2.19. Os experimentos foram realizados a 500 °C com taxa de aquecimento de 20 °C /min e Nitrogênio (vazão: 50 ml / min) como gás carreador. A razão de bagaço de cana de açúcar / pneu (1: 3) produziu o maior rendimento líquido (49,7% em peso contra 42,1% do bagaço de cana pura). Efeitos sinérgicos significativos foram indicados pela qualidade e quantidade do rendimento líquido da co-pirólise. A melhor mistura de matéria-prima produziu óleo com poder calorífico de 41 MJ/kg com menor viscosidade quando comparado ao óleo de pirólise puro de bagaço de cana de açúcar. O óleo de co-pirólise mostrou alto potencial para ser usado como matéria-prima para a produção de combustível após o processamento requerido.

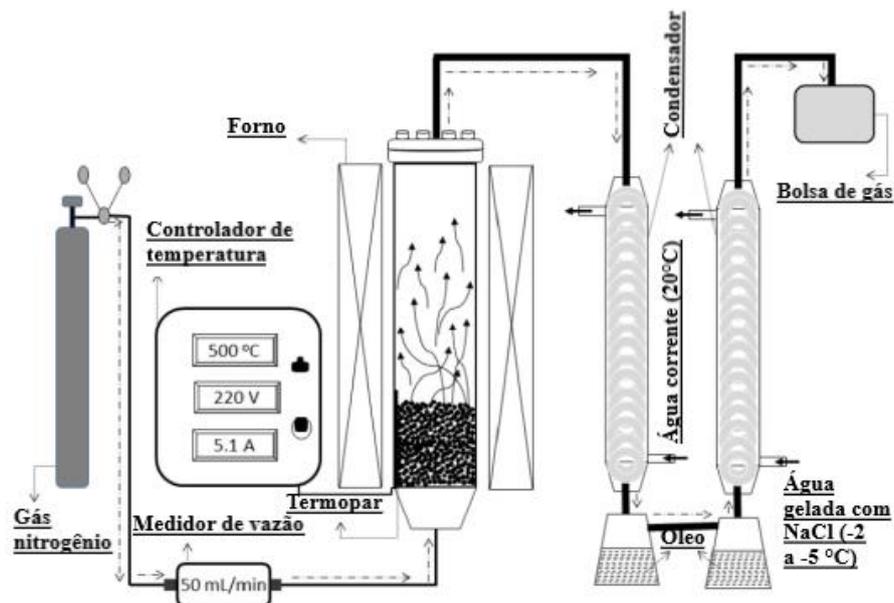


Figura 2.19 - Diagrama esquemático do sistema de pirólise.

Fonte: Ahmed *et al* (2018b)

Na pesquisa de Mohammad Abdul Aziz *et al* (2017), um teste de desenvolvimento e desempenho de um reator de pirólise de lote de leito fixo para produção de óleo de pirólise em escala piloto foi concluído com sucesso, ver figura 2.20. Um condensador horizontal sólido, um queimador para aquecimento do forno e uma blindagem do reator foram projetados. Devido à escala piloto, a produção de óleo pirolítico encontrou numerosos problemas durante a operação da usina. Este método de reator de pirólise por lote de leito fixo demonstrará o conceito de economia de energia do pneu de resíduos sólidos, criando estabilidade de energia. Desta experiência, os rendimentos de produto (% em peso) foram de 49% para o óleo pirolítico, 38,3% para o coque e 12,7% para o gás pirolítico, com um tempo de operação de 185 minutos.

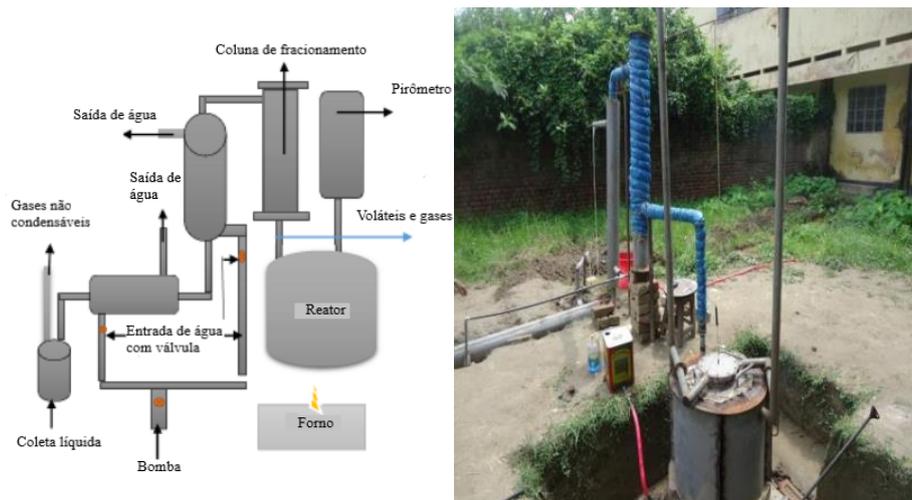


Figura 2.20 - Diagrama de fluxo e Fotografia da planta piloto de pirólise.

Fonte: Aziz *et al* (2017)

Das e Sharma (2017) realizaram uma investigação experimental sobre o potencial de uso de biodiesel de palma (PB) e óleo de pirólise de pneu (OPP) como substituto dos combustíveis convencionais à base de petróleo, ver figura 2.21. Os resultados mostraram que a eficiência térmica do freio a cargas menores de ambos os combustíveis, PB90TPO10 e PB80TPO20, é quase igual, mas nas cargas mais altas, a mistura com maior teor de TPO (PB80TPO20) resulta em maior eficiência térmica do freio. A partir dos dados de consumo específicos do freio, pode-se concluir que um maior teor de TPO significa uma combustão imediata e melhor do combustível, resultando em menor consumo de combustível por unidade de energia gasta. Foi possível demonstrar, também, que os parâmetros de desempenho e as propriedades físicas das misturas deste combustível estão em proximidade com as do diesel convencional.

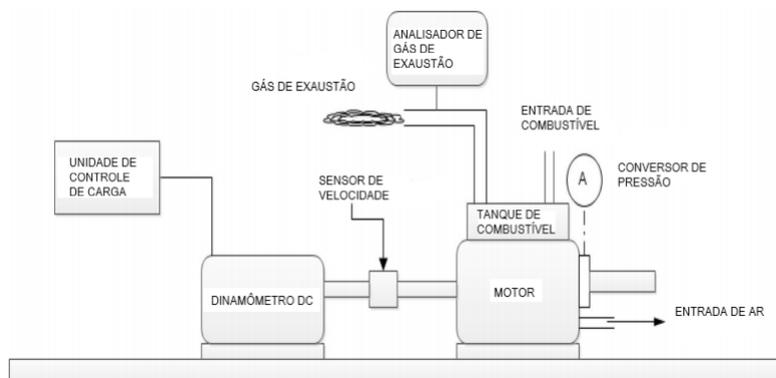


Figura 2.21- Diagrama esquemático de configuração do motor

Fonte: Das e Sharma (2017)

No estudo de Ahmad *et al* (2018a) a borracha natural (NR) foi liquefeita para produzir combustíveis líquidos utilizando a técnica da pirólise hidratada. O estudo foi realizado no reator em batelada autoclave em diferentes temperaturas (300 – 400 °C), com diferentes proporções de massa de água para borracha natural (1:1 – 5:1) e diferentes tempos de reação (15 – 75 min), ver figura 2.22. Os resultados mostraram que o maior rendimento líquido de 76% em peso foi obtido na temperatura, na proporção de H₂O / massa do material e no tempo de 375 °C, 3: 1 e 30 min, respectivamente. Entre os parâmetros, a temperatura foi o parâmetro mais importante, mostrando um efeito positivo notável na qualidade e quantidade do óleo líquido. Os resultados da caracterização mostraram que o óleo apresentou alta densidade energética, baixo teor de oxigênio e enxofre e não-ácido. A análise GC-MS mostrou que o óleo obtido era dominado por alquenos, aromáticos e alquilas. De todos os resultados característicos, mostrou-se que o óleo de NR era mais adequado para ser usado como combustível comparado ao óleo derivado de resíduos de pneu, onde o estudo sobre pirólise hidratada de resíduos de pneu também foi fornecido neste manuscrito como estudo comparativo. Além disso, a produção de combustível a partir da pirólise hidratada de NR na Malásia poderia aumentar o potencial de energia em cerca de 15 PJ / ano ou equivalente a 2,5 milhões de barris de petróleo por ano.

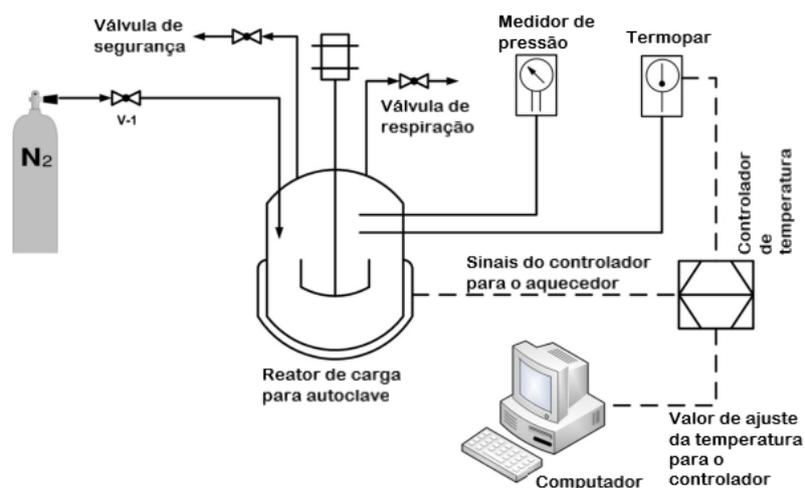


Figura 2.22 - Esquema de montagem experimental para a produção de combustíveis líquidos a partir da borracha natural.

Fonte: Ahmad *et al* (2018)

Q. Li *et al* (2018) realizaram a termólise de resíduos de pneu (RP), borracha natural (NR) e borracha de estireno-butadieno (SBR) em água subcrítica e supercrítica utilizando um reator tubular de lote ajustável e independente de pressão-temperatura, ver figura 2.23. Como resultado, o rendimento do óleo aumentou à medida que a temperatura e a pressão aumentaram, e eles atingiram valores máximos, já que o estado da água estava próximo do ponto crítico. No entanto, novos aumentos na temperatura e pressão da água reduziram o rendimento do óleo. O rendimento máximo de óleo, 21,21%, foi obtido à 420 °C e 18 MPa com um tempo de reação de 40 min. Os pesos moleculares relativos dos produtos químicos nos produtos petrolíferos estavam na faixa de 70-140 g / mol. O óleo produzido a partir de RP, NR e SBR continha compostos químicos semelhantes, mas o rendimento de óleo de RP estava entre os de NR e SBR. O rendimento de óleo da termólise de água subcrítica ou supercrítica deve ser melhorado. Os principais produtos gasosos, incluindo CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ e C₃H₈, aumentaram com o tempo de reação, temperatura e pressão, enquanto os resíduos sólidos, incluindo negro de fumo e impurezas, diminuíram. Estes resultados fornecem informações úteis para o desenvolvimento de um processo de termólise da água sub / supercrítico para regeneração de energia e materiais a partir de resíduos de pneus.

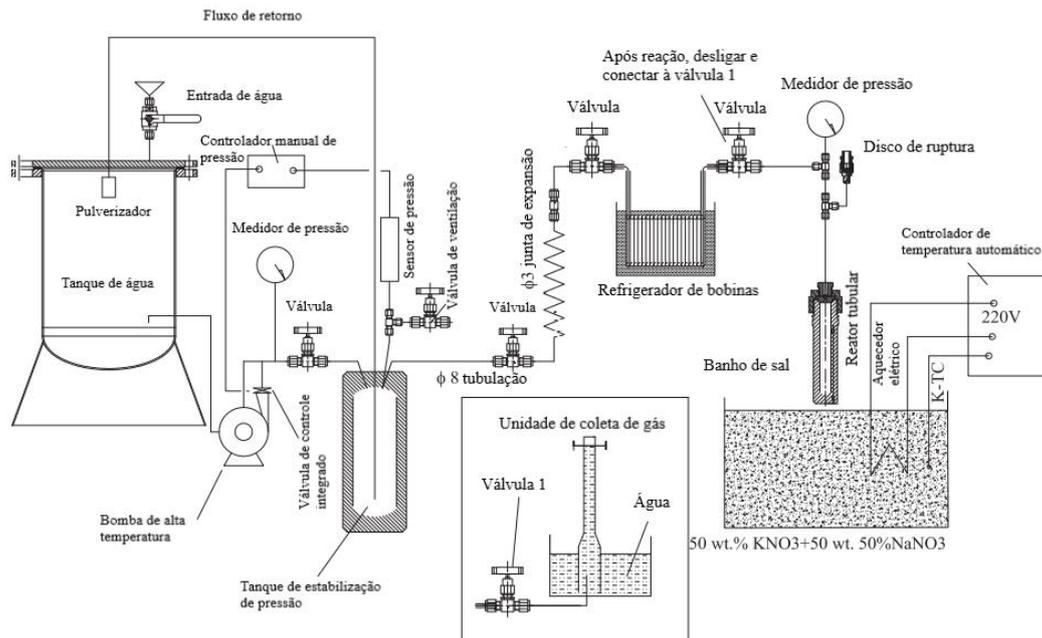


Figura 2.23- Diagrama esquemático da configuração experimental.

Fonte: Li *et al et al* (2018)

Rahman e Aziz (2018) realizaram a pirólise de resíduos de pneus usando radiação solar concentrada, ver figura 2.24. Nesta investigação, foi determinada a melhor condição

de operação para maximizar o rendimento do piro-óleo. Os parâmetros variados foram a temperatura do reator, a taxa de fluxo do gás nitrogênio e o tamanho das partículas de alimentação. O rendimento máximo do piro-óleo foi de 52% em peso a 400 °C no reator e taxa de fluxo de nitrogênio de 6 lpm para um tamanho de alimentação de 4 cm³. Esta pesquisa mostrou a viabilidade de converter pneus inservíveis em piro-óleos usando energia solar por meio de pirólise e a análise mostrou o potencial do óleo e do coque como fonte valiosa de produtos químicos.

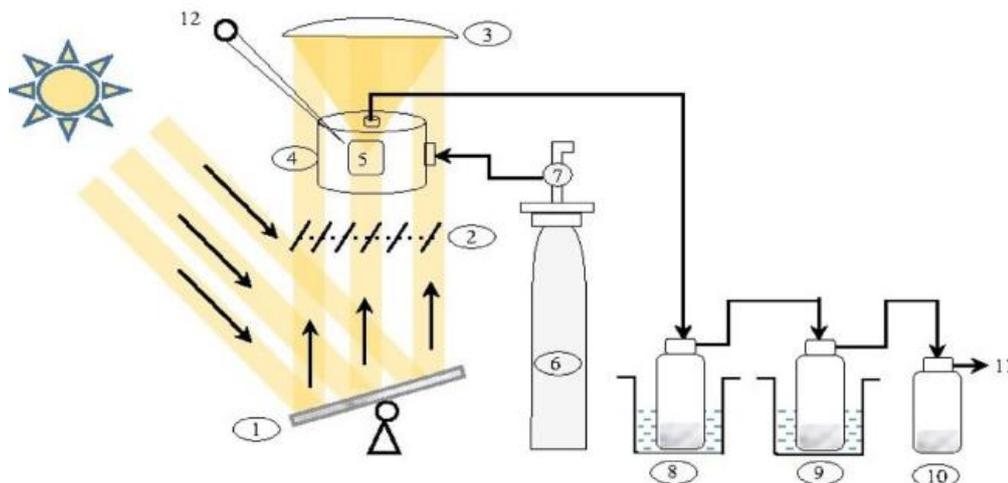


Figura 2. 24 - Esquema da pirólise com radiação solar.

Fonte: Rahman e Aziz (2018). 1- Heliostato; 2- modulador; 3- prato parabólico; 4- reator; 5- cadinho; 6- cilindro de N₂; 7- medidor de vazão; 8 e 9- condensadores; 10- lavador; 11- saída do gás; 12- pirômetro

No trabalho de J. Zeaiter *et al* (2018), investigou-se a pirólise de resíduos de pneus integrados com energia solar concentrada (ESC) usando a tecnologia de refletores Fresnel lineares, ver figura 2.25. O fluido de transferência de calor é aquecido à temperaturas de 520 °C para fornecer a energia térmica necessária para o reator de pirólise operando a 550 °C. O uso do Modelo System Advisor integrado com o fluxograma de pirólise de pneus Aspen Plus® provou que a energia solar no Líbano pode fornecer, em média, 47,14% das demandas anuais de energia do reator de pirólise. A economia de energia pode diminuir em média para 26,6% no inverno e aumentar para 60,8% no verão.

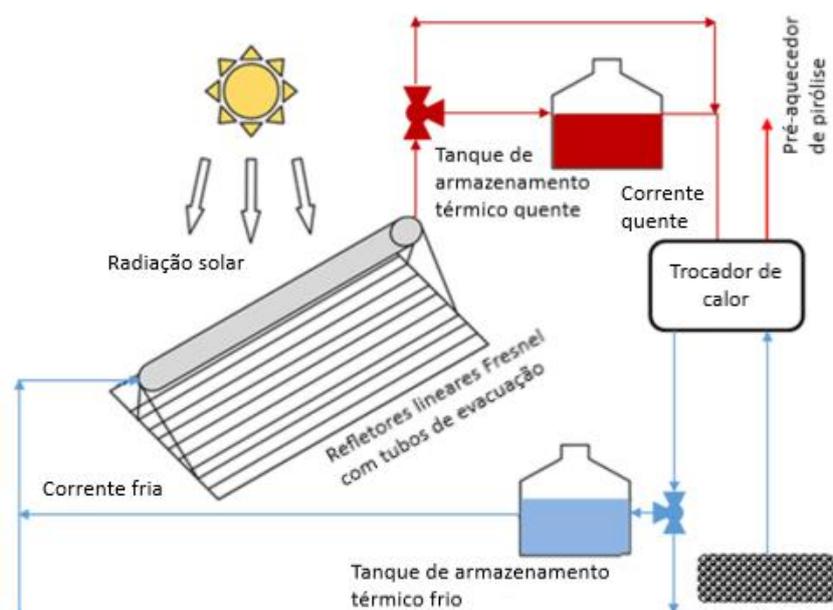


Figura 2.25- Diagrama esquemático do sistema Fresnel.

Fonte: J. Zeaiter *et al* (2018)

2.5 CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO NA UNIDADE PILOTO DE CRAQUEAMENTO DA UFPA

2.5.1 Descrição da unidade

A descrição da unidade piloto de craqueamento térmico e termocatalítico foi detalhada conforme Lhamas (2013) e Mota (2012), representado na Figura 2.26.

Inicialmente a unidade piloto de craqueamento térmico e termocatalítico foi projetada para operar com matéria prima na fase líquida, constituída de 09 sistemas.

- N°1: Sistema de Resfriamento;
- N°2: Sistema de Alimentação;
- N°3: Sistema de Pré-aquecimento;
- N°4: Sistema de Queima ou Combustão;
- N°5: Sistema de Transformação Termoquímica ou de Reação;
- N°6: Sistema de Agitação;
- N°7: Sistema de Condensação;
- N°8: Sistema de Coleta de Produto Craqueado ou de Separação;

- N°09: Sistema de Controle da Planta Piloto

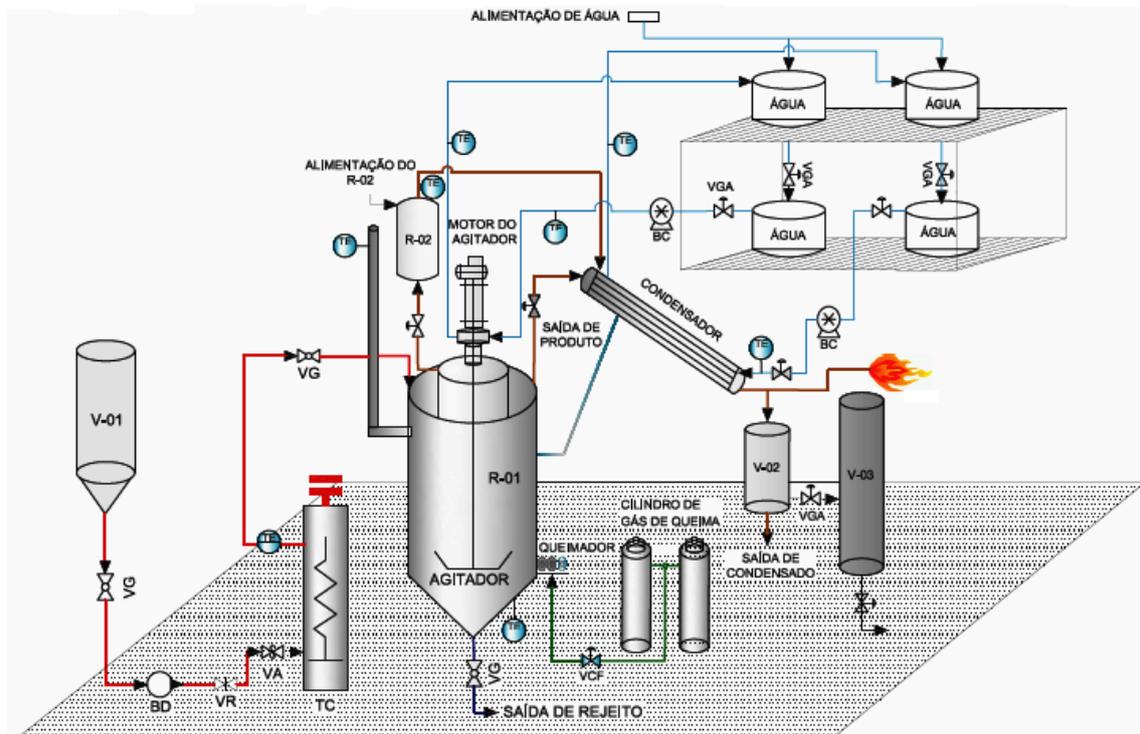


Figura 2. 26 - Planta de craqueamento termocatalítico.

Fonte: Mota (2012) adaptado em Santos (2013)

Sistema de resfriamento: constituído por três (03) tanques de polietileno, subdivididos em uma estrutura de madeira com formato retangular, sendo dois tanques com capacidade de 500L direcionados para o ciclo de resfriamento ou troca térmica dentro do condensador e o terceiro tanque com capacidade de 350L, instalado na parte superior da estrutura de madeira, o qual foi direcionado para constituir um ciclo de troca térmica no interior do selo de resfriamento do sistema de agitação do reator de craqueamento. Os tanques continham aproximadamente oitenta por cento (80%) da sua capacidade preenchidos com água, onde o bombeamento ocorria de forma contínua por duas (02) bombas centrífugas.

Sistema de Alimentação.

O sistema de alimentação é composto por um vaso constituído de polietileno, o qual possui capacidade volumétrica de 200L, formato cilíndrico na parte superior e cônico

na parte inferior, sendo esta última acoplada a uma válvula globo também de polietileno e subsequentemente interligada a uma corrente de condução de alimentação (tubulações) constituída de ferro fundido, pela qual é bombeado o material a ser craqueado (óleos vegetais, gorduras animais ou vegetais, assim como materiais residuais orgânicos passíveis de craqueamento) através de uma bomba dosadora B01 de deslocamento positivo modelo (tipo NM015By01L06B), a qual é controlada por um inversor de frequência CFW 08, e operado no painel de controle geral da planta piloto.

Sistema de Pré-aquecimento

Constituído por um trocador de calor de aço inox, modelo TMO-E com um comprimento de 90 cm e diâmetro externo de 22 cm, apresentando uma resistência elétrica interna com potência de 15.000 w, pressão de 1atm e temperatura de operação de 200 °C, além de um medidor de temperatura na saída da corrente de alimentação do sistema pré-aquecedor/reator que consiste de um sensor de temperatura ou termopar do tipo K, o qual transmite um sinal ao painel de controle geral da planta piloto, para que possa ser visualizada a temperatura de operação e compara-la com o set-point pré-determinado pelo operador. Este sistema (pré-aquecedor) possui a finalidade de elevar inicialmente a temperatura do material a ser craqueado, além de liquefazer e otimizar o escoamento do material utilizado como matéria prima no processo de craqueamento, contribui também para o alcance da temperatura inicial de craqueamento, diminuindo desta forma o consumo de gás GLP no sistema de queima e combustão da planta piloto, além disso diminui o tempo reacional de processo sendo portanto um fator primordial na questão da viabilidade econômica do projeto Unidade Piloto de Craqueamento. para completar o processo de craqueamento. Em relação ao gás GLP utilizado no processo de craqueamento este é armazenado em cilindros, os quais ficam acoplados ao sistema de queima ou combustão.

Sistema de Queima ou Combustão.

Esse sistema é constituído por um soprador de ar, o qual é acoplado a um sistema de injeção de combustível (GLP) controlado por um conjunto de solenoides responsáveis pelo acionamento de estágios de queima. O sistema de combustão foi projetado para trabalhar com dois estágios de queima, sendo o primeiro responsável pela injeção e

homogeneização do ar com o combustível GLP, para alimentar o sistema de queima, e o segundo possui a finalidade de aumentar a entrada de gás combustível, gerando desta forma a energia necessária para completar o processo de craqueamento. Em relação ao gás GLP utilizado no processo de craqueamento este é armazenado em cilindros de 108 L 1,70 Mpa com válvula de redução de pressão, os quais ficam acoplados ao sistema de queima ou combustão.

Com o decorrer do tempo, houve a necessidade da mudança do layout desse sistema, para proporcionar uma maior segurança dos operadores. No início do projeto os cilindros com GLP ficavam próximos ao reator de craqueamento. Hoje, esses cilindros ficam do lado externo da planta dentro de uma “casinha” que permite o isolamento térmico em relação ao reator.

Sistema de Transformação Termoquímica ou de Reação.

O sistema de transformação termoquímica ou de reação é constituída por dois reatores, sendo um reator de leito agitado e outro de leito fixo ou catalítico. O reator de leito agitado, denominado R01 possui uma estrutura de aço inox com capacidade total de 143 L e capacidade de operação de 125L; além disso o reator é revestido por um sistema de isolamento térmico com formato cilíndrico, constituído internamente por um material de alta resistência térmica (refratário), e externamente o revestimento isolante é envolvido por uma chapa metálica também no formato cilíndrico. O reator R01 foi projetado para operar sob pressão atmosférica (1atm), temperatura de operação de 500°C e eficiência de 0,7. O reator R01 ainda possui uma saída de corrente denominada R01/condensador, na qual percorre o produto gerado durante o processo de craqueamento (PLO e gases residuais não condensáveis); possui também uma saída na extremidade inferior, pela qual pode-se retirar materiais residuais de processo, obtidos após o término da operação de produção, além da utilidade de saída está também possui outra utilidade, como a entrada de catalisador, o qual será utilizado no processo de craqueamento; outra saída situada no reator R01 é denominada saída R01/R02, na qual percorrem correntes e gases gerados (PLO e gases residuais não condensáveis) durante o processo de craqueamento térmico no reator de leito agitado, os quais são direcionados para o reator de leito fixo R02, sendo está trajetória possível devido a fechamento da válvula de gaveta localizada na saída R01/condensador e abertura da válvula de gaveta localizada na saída R01/R02. O reator R01 ainda possui na parte superior um sistema de isolamento térmico constituído por lâ

de vidro, a qual é responsável pela conservação e diminuição da energia térmica conduzida no sentido do reator R01 para o motor elétrico do sistema de agitação.

Quanto ao reator de leito fixo ou catalítico, denominado R02, este é constituído de uma estrutura de aço inox com formato cilíndrico e base cônica, possui uma capacidade total de 24 L e capacidade de operação de 20 L, além disso, o reator é revestido por um sistema de isolamento térmico (manta térmica), constituída de lã de vidro. O reator R02 foi projetado para operar sob pressão de projeto e operação de uma atmosfera (1atm), temperatura de projeto de 550 °C e de operação de 500 °C, além de possuir uma eficiência de 0,7. Na parte inferior do reator R02 estão situados duas flanges, sendo que a flange localizada na extremidade inferior do reator R02 é responsável pela percolação dos gases através do leito catalítico, os quais são produzidos durante o processo de craqueamento térmico no reator R01. Outra flange também localizada na parte inferior é responsável pela retirada do catalisador utilizado durante o processo de craqueamento, o qual é introduzido por uma flange localizada na parte superior do reator R02, e também está acoplado a uma linha de corrente (tubo de aço inox), a qual é direcionada ao sistema de condensação, pelo qual passam os gases produto do processo de craqueamento térmico e catalítico.

O sistema de reação da planta piloto de craqueamento possui um conjunto de medidas os quais determinam o tipo de processo a ser realizado. Todos procedimentos citados anteriormente são pré-estabelecidos pelo operador, o qual estabelece o tipo de processo a ser realizado na planta piloto.

Sistema de Agitação Mecânica.

O sistema de agitação denominado AG01, é um sistema auxiliar localizado na parte superior do reator de craqueamento R01. Ele é constituído por um agitador impelidor do tipo turbina com seis (06) pás posicionadas com uma inclinação angular de 45°, sendo quatro (04) pás na extremidade inferior e duas (02) pás no meio, além de apresentar um diâmetro de 35cm. Em relação ao número de rotações por tempo, o agitador impelidor foi projetado para atingir uma agitação máxima de 175 rpm. O sistema de agitação tem a função de misturar ou homogeneizar o meio reacional dentro do reator R01, neste caso, o material a ser craqueado juntamente com o catalisador utilizado no processo de craqueamento. Outra função é atribuída ao sistema de agitação, a qual

corresponde a distribuição uniforme ou transferência de calor fornecida pelo sistema de queima ou combustão, em diferentes pontos dentro do reator R01.

Sistema de Coleta de Produto Craqueado ou de Separação.

O sistema de coleta da unidade piloto de craqueamento denominado de VC01 inicialmente foi projetado com um (01) vaso de coleta de condensado ou vaso de separação flash, o qual é constituído de aço inox e capacidade de 30L, além destas especificações o vaso de coleta é caracterizado por uma pressão de projeto de 1atm, temperaturas de projeto e de operação correspondentes a 550°C e 500°C respectivamente, e uma eficiência de 0,7. O vaso de coleta VC01 possui uma entrada, a qual está ligada ao sistema de condensação, correspondente a entrada de PLO e gases residuais não condensáveis oriundos do processo de craqueamento. Possui também duas saídas, dentre as quais, existe uma saída na parte superior, a qual corresponde à saída de gases não condensáveis, onde esta saída possui duas finalidades, uma possível queima ou combustão do gás residuais, evitando que o mesmo seja emitido para a atmosfera, outra é a finalidade de cogeração, objetivando-se realizar o reaproveitamento da energia contida nos gases residuais.

Sistema de Controle da Planta Piloto.

O controle do processo é realizado através de um painel de controle constituído por um Controlador Lógico Programável (CLP) N1100. Objetivando-se realizar o monitoramento ou controle do sistema operacional da planta piloto de craqueamento, em relação ao parâmetro temperatura, foram instalados sensores de temperatura (termopar e PT-100) denominados CT, os quais estão presentes nas entradas e ou saídas de correntes dos sistemas de pré-aquecimento, sistema de transformação termoquímica, sistema de condensação e no sistema de queima ou combustão. Esses sensores enviam informações para os controladores de temperatura PID, os quais possuem um duplo display, permitindo uma fácil e rápida ação sobre o processo, localizados no painel de controle da unidade piloto.

Os comandos de agitação do reator craqueador (R01), assim como o acionamento da bomba dosadora B01, pertencente ao sistema de alimentação, foram feitos através de inversores de frequência CFW08 (inversor agitador AG01/reator-R01; inversor

Bb/dosadora-B01), com módulos de comunicação feita utilizando-se uma interface serial RS232 (KCS - CFW08) ou RS485 (KRS485 - CFW08) ligado a um gateway MFW01 para Profibus DP, situados também no painel de controle da planta piloto.

Outro comando realizado no painel de controle é o acionamento das bombas 01 e 02 (marca DANCOR, CHS-17 e potência de 1cv), responsáveis pelo fluxo contínuo da água de resfriamento constituinte do sistema de resfriamento, através de chaves seletoras.

2.5.2 Trabalhos desenvolvidos na unidade piloto de craqueamento termocatalítico.

Nesta seção é apresentada uma revisão de alguns trabalhos realizados na Unidade Piloto de Craqueamento / THERMTEK / LEQ /UFPA, onde se obtêm biocombustíveis denominado de “Produto Craqueado Líquido” ou de “Produto Líquido Orgânico (PLO)” e seus derivados. As teses e dissertações foram obtidas no repositório institucional da Universidade Federal do Pará (<http://repositorio.ufpa.br/jspui/>) no dia 07/02/2017.

Lhamas (2013) estudou o processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma para produção de biocombustíveis utilizando o carbonato de cálcio (CaCO_3) como catalisador. Nessa escala, observou-se que os rendimentos em produtos líquidos aumentaram com o aumento da temperatura de operação e da porcentagem do catalisador básico. Parte dos produtos obtidos nesta escala foi submetida à destilação em bancada, visando obter frações correspondentes às faixas da gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado. Os resultados das análises cromatográficas dos produtos líquidos e destas frações destiladas confirmaram a presença de hidrocarbonetos correspondentes às principais frações de petróleo.

No trabalho desenvolvido por da Mota (2013), foi realizado o craqueamento em escala piloto seguido da etapa de destilação, onde se utilizou óleo de palma e Na_2CO_3 como catalisador, tendo como resultado à confirmação da obtenção hidrocarbonetos na faixa da gasolina, do querosene e do diesel, apresentando compostos parafínicos, olefínicos, naftênicos e traços de aromáticos em suas composições, variando a concentração destes para cada tipo de biocombustível produzido.

Santos (2013) estudou o processo de craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual, variando-se o percentual do catalisador carbonato de sódio de 5 e 10% m/m em relação a matéria prima utilizada e temperatura de 440 °C. Os resultados mostraram que o catalisador carbonato de sódio forneceu produtos de baixa acidez e com boas características para uso como combustível. A variação do percentual de catalisador

influencia significamente as propriedades físico químicas e composição tanto do produto líquido quanto de suas frações. Verificou-se, ainda, que o craqueamento termocatalítico do óleo de fritura propicia a formação de hidrocarbonetos ricos na fração do diesel (19,16% diesel leve e 41,18% diesel pesado para o teste com 10% de Na_2CO_3 e de 13,53% leve e 52,73% diesel pesado para o teste com 5% de Na_2CO_3). Para esses testes foi constatado que os intervalos de tempos finais do craqueamento (50-80 min após início do craqueamento) geram um combustível com baixo teor de acidez e com propriedades físico químicas em conformidade a norma especificada para o diesel mineral. A partir dos dados experimentais da evolução do processo de craqueamento, Santos (2013) sugeriu uma modificação nessa planta piloto de craqueamento. Uma válvula controladora de três vias seria instalada na saída do reator R01. Nos primeiros 50 minutos após o início do craqueamento todos os gases gerados seriam desviados, através dessa válvula, para o reator (R02) de leito catalítico, com o intuito de reduzir a elevada acidez nesse período. Decorridos esse tempo acionaria o comando para a válvula desviar os gases diretamente para o condensador, tendo em vista que nesses períodos a acidez do produto está reduzida.

No trabalho desenvolvido por Santos (2015) foi estudado o craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma oriundo do processo de neutralização. Neste estudo foram realizados experimentos de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização, utilizando Na_2CO_3 como catalisador nas proporções de 5 e 15% (m/m) a 440°C . Os resultados mostraram o maior rendimento (71%) obtido com 15% de Na_2CO_3 na temperatura de 440°C . Os resultados obtidos das análises cromatográficas dos PLO's obtidos nesta escala confirmaram que o aumento no percentual de catalisador possibilitou a formação de um PLO rico em hidrocarbonetos (91,22%) contendo alifáticos, olefínicos, naftênicos e aromáticos e baixos teores de compostos oxigenados (8,78%).

Mancio (2015), investigou as seguintes etapas: (1) etapa de produção dos biocombustíveis via craqueamento térmico catalítico; (2) etapa de fracionamento dos biocombustíveis e (3) etapa de tratamento dos biocombustíveis através da aplicação da extração líquido-líquido e da adsorção como alternativas a desacidificação dos biocombustíveis. Os resultados da etapa de produção de biocombustíveis mostram que a conversão variou de 86 a 97%. O rendimento em PLO aumentou de 41 a 76% e as propriedades físico-químicas como o Número de Ácidos Totais, diminuíram com o aumento da porcentagem de catalisador. Os resultados de GC-MS mostram que o aumento da porcentagem de catalisador promove um aumento no teor de hidrocarbonetos

e diminuição de compostos oxigenados no PLO. As olefinas foram as principais classes de hidrocarbonetos presentes no PLO.

O estudo da obtenção de biocombustíveis a partir do processo de Craqueamento Térmico-Catalítico em escala piloto, a partir da gordura residual removida das caixas de gordura do restaurante universitário da Universidade Federal do Pará (RU-UFGPA) foi o objetivo do trabalho de Almeida (2015). Foram utilizados como catalisadores o carbonato de sódio e a lama vermelha ativada termicamente a 1000 °C, material rejeito da produção de alumina da empresa Hydro-Alunorte, que também se trata de um passivo ambiental. Após o craqueamento, o Produto Líquido Orgânico obtido foi caracterizado e destilado em escalas de laboratório e piloto, obtendo-se biocombustíveis na faixa do bioquerosene, biogasolina, diesel leve e pesado. O maior rendimento em PLO, em torno de 82 %, foi obtido com 15% de catalisador carbonato de sódio. O índice de acidez do PLO (14,97 mg KOH/g) apresentou um valor considerado baixo e bastante satisfatório quando comparado a valores obtidos na literatura. Os resultados cromatográficos do experimento com 10% de carbonato de sódio apresentaram elevado teor de hidrocarbonetos PLO (78,98%), querosene verde (92,64% de hidrocarbonetos) e diesel leve (90,21% de hidrocarbonetos). Os resultados obtidos denotam viabilidade na produção dos biocombustíveis, a partir da gordura residual tratada das caixas de gordura.

Pereira (2017) estudou a utilização do sebo bovino como matéria-prima para a produção de biocombustível através do processo de reação de craqueamento térmico catalítico. Para o desenvolvimento deste estudo foram realizados três experimentos de craqueamento térmico catalítico em um reator de 143 litros, operando em modo descontínuo a 450 °C a pressão atmosférica, utilizando como catalisador o carbonato de sódio (Na_2CO_3). Dois experimentos foram realizados com o sebo bovino bruto (5 e 10 % de Na_2CO_3 – massa/massa) e um com o sabão de sebo bovino (5 % de Na_2CO_3 – massa/massa). Os produtos líquidos orgânicos obtidos das reações foram analisados através de análises físico-químicas e de composição química. Nestes produtos também foram realizadas a destilação fracionada com o intuito de obter frações de gasolina, querosene e diesel leve semelhantes ao do petróleo. Com o intuito de acompanhar as reações ao longo do tempo foram retiradas alíquotas de 10 em 10 minutos até um total de 10 amostras com o primeiro ponto coletado em 30 minutos de reação. Foram realizadas análises físico-químicas e de identificação dos compostos químicos nas amostras coletadas. Os resultados obtidos mostram uma tendência em obter rendimentos maiores em produto líquido orgânico (PLO) com o uso de catalisador em maiores quantidades

com a amostra bruta. A identificação química mostrou a quantidade de hidrocarbonetos presentes (parafinas e olefinas) variando de 89,28 a 92,23 % e os oxigenados (cetonas) de 7,77 a 10,72 %. Após as destilações fracionadas verificou-se uma predominância na fração referente ao diesel (235 – 305 °C) enquanto as frações de gasolina e querosene foram mais baixas, esse comportamento repetiu-se em todos os experimentos. Em relação as amostras coletadas ao longo do tempo das reações são possíveis verificar um aumento no índice de acidez e formação de oxigenados até em 60/70 minutos indicando a ocorrência do craqueamento primário e em seguida, até o final da reação, um decréscimo nestes valores evidenciando o craqueamento secundário.

Na tabela 2.3, encontra-se alguns dados dos processos de craqueamento na Unidade Piloto de Craqueamento / THERMTEK / LEQ /UFPA.

De acordo com Lhamas (2013) pode-se observar que o aumento da temperatura proporciona um aumento no rendimento em produtos líquidos, verificando-se um maior rendimento em produto líquido orgânico para a temperatura de operação de 440 °C. Os resultados encontrados para o rendimento em produto líquido estão de acordo com a literatura. Araújo (2012) variou a temperatura de craqueamento termocatalítico do óleo de girassol (300, 375, 400 e 425 °C) e obteve o maior rendimento na temperatura máxima de operação a 425 °C, e Silva (2010) realizou o craqueamento do óleo de soja nas temperaturas de 400, 440 e 460 °C obtendo rendimentos para os produtos líquidos de 66, 69 e 77%, respectivamente. Claramente, o aumento da porcentagem de produtos líquidos com a temperatura é consequência da conversão da carga (evidenciada pela redução do resíduo sólido). A produção de gás oscilou nos testes, sem mostrar um padrão mais definido. Ao analisar o índice de acidez, nota-se uma redução deste parâmetro com a elevação da temperatura, no entanto a diferença é menos significativa entre os experimentos a 430 e 440°C. Na temperatura de 400 °C a degradação das espécies ácidas, principalmente os ácidos carboxílicos, não foi eficiente elevando o índice de acidez para 64 mg KOH/g. Entretanto, em comparação com o craqueamento térmico, o resultado encontrado já é cerca de 50% mais baixo. Desta forma, provavelmente a elevação da temperatura contribui para o craqueamento secundário das moléculas, originando produtos mais ricos em hidrocarbonetos e apresentando uma menor formação de compostos oxigenados, principalmente os ácidos carboxílicos.

Tabela 2.3 - Dados dos processos de craqueamento na unidade piloto de craqueamento / THERMTEK / LEQ / UFPA.

Estudo	Tipo Catalisador	Catalisador (%)	T (°C)	PL (%)	Coque (%)	Gás (%)	I.A (mgKOH/g)
Lhamas (2013)	CaCO ₃	5	440	52,76	19,28	27,96	61,95
	CaCO ₃	7,5	440	73,40	16,26	10,34	71,05
	CaCO ₃	10	440	76,60	9,42	11,98	22,60
	CaCO ₃	10	430	56,14	20,32	23,54	23,30
	CaCO ₃	10	400	37,14	52,76	10,10	64,00
Mota (2013)	Na ₂ CO ₃ Recuperado	10	450	59,00	3,70	37,30	39,00
	Na ₂ CO ₃	10	450	63,60	8,00	28,4	8,98
	Na ₂ CO ₃	20	450	68,36	1,4	30,24	1,02
	Lama vermelha	5	450	75,2	20,2	4,6	3,00
	Lama vermelha	10	450	57,21	30,08	12,71	83,90
Santos (2013)	-	-	440	*	*	*	122
	Na ₂ CO ₃	5	440	68,4	16,6	15	29,86
	Na ₂ CO ₃	10	440	43,6	25,8	30,6	14,27
Mancio (2015)	Na ₂ CO ₃	5	450	62,32	15,19	5,09	51,56
	Na ₂ CO ₃	10	450	47,15	14,62	29,07	4,10
	Na ₂ CO ₃	15	450	58,74	15,47	12,15	3,55
	Na ₂ CO ₃	20	450	41,46	0,42	47,29	1,26
Ameida (2015)	Na ₂ CO ₃	5	450	41,87	12,33	19,65	39,97
	Na ₂ CO ₃	10	450	49,89	3,65	19,05	14,97
	Na ₂ CO ₃	15	450	63,02	5,63	8,42	13,6
	Sabão Na ₂ CO ₃	10	450	41,58	7,98	31,53	8,18
	Lama Vermelha	5	450	63,62	9,30	18,43	84,66
	Lama Vermelha	15	450	68,33	18,70	17,96	109,55
Santos (2015)	Na ₂ CO ₃	5	420	50,79	22,06	10,73	9,14
	Na ₂ CO ₃	5	440	46,65	11,46	30,35	0,25
	Na ₂ CO ₃	10	440	53,13	29,50	12,85	0,58
	Na ₂ CO ₃	15	440	71,37	23,89	0,41	1,07
Pereira (2017)	Na ₂ CO ₃ Sabão	5	450	56,8	11,37	23,54	5,79
	Na ₂ CO ₃	5	450	64,76	4,4	30,16	27,68
	Na ₂ CO ₃	10	450	66,5	7,7	23,6	8,36

T: Temperatura; PL: Produto líquido; I.A: índice de acidez; * não calculado

Ainda em Lhamas (2013), observou-se que os rendimentos em produtos líquidos aumentaram com a elevação da porcentagem de catalisador no processo, fato esse também demonstrado em. Lopes *et al.*, (2012) avaliaram o rendimento do produto obtido do craqueamento catalítico do sabão do óleo de palma obtendo como resultado um rendimento de 46, 65 % com 5,7 % de carbonato de sódio e 71,35 % com 22 % de carbonato de sódio, evidenciando que o aumento no teor de catalisador favorece no aumento de produtos líquidos. Pode-se observar que o aumento da porcentagem de catalisador, além de favorecer um maior rendimento em produtos líquidos, também proporcionou um menor teor de resíduo. A quantidade de gás formada foi maior para o experimento com a menor quantidade de catalisador. Esses comportamentos foram corroborados nos trabalhos de Mota (2013); Almeida (2015) e Pereira (2017).

Esse comportamento, em relação ao produto líquido, observado por Lhamas (2013) Mota (2013); Almeida (2015) e Pereira (2017) não se repetiu nos trabalhos de Santos (2013) e Mancio (2015), que de maneira geral, o aumento do percentual de catalisador propiciou a diminuição do rendimento do produto líquido. Isso demonstra que a matéria prima e o processo empregado são, também, parâmetros que influenciam no processo de craqueamento termocatalítico.

No estudo de Mota (2013) foi realizada também a comparação da eficiência do processo de craqueamento, mediante utilização de Na_2CO_3 virgem e reutilizado como catalisador. Foi verificado, que a quantidade de produto líquido. não se reduziu drasticamente quando se empregou o catalisador reutilizado, verificado pela diminuição de apenas 4,6 % em comparação ao craqueamento com catalisador virgem. Porém a qualidade do produto líquido foi bastante alterada. Isso pode ser verificado pela análise do índice de acidez desses produtos. Houve um aumento do índice de acidez em mais de 400% quando se empregou o carbonato de sódio reutilizado.

Com relação ao índice de acidez, observou-se o maior valor (122 mgKOH/g), entre os estudos aqui citados, para o craqueamento térmico do óleo de fritura neutralizado, realizado por Santos (2013). Isso demonstra que o uso de catalisadores, empregado nos outros trabalhos, favorece a degradação dos ácidos carboxílicos formados no craqueamento primário, reduzindo, assim tal parâmetro. Vale ressaltar que neste experimento não foi possível aferição do balanço de massa devido a excessiva liberação de acroleína durante a reação de craqueamento, porém tal experimento se torna útil para justificar e comparar o uso de catalisador nos craqueamentos de óleos e gorduras.

Observou-se, ainda, que um aumento na porcentagem de catalisador básico propicia uma redução expressiva do índice de acidez. Isso não se repetiu nos trabalhos de Mota (2013) Almeida (2015) quando estes empregaram como catalisador a lama vermelha. Nesses trabalhos, conforme se aumentava o percentual de catalisador, a acidez do produto líquido também aumentava.

Nos estudos realizados por Almeida (2015) e Pereira (2017), quando estes aplicavam a técnica de saponificação de suas matérias primas antes do craqueamento, verificavam que apesar de uma redução significativa no rendimento do produto líquido do craqueamento, obtinham um produto de melhor qualidade, observado pela redução no índice de acidez.

Os produtos líquidos obtido da unidade em escala piloto também, em alguns estudos, foram caracterizados em sua composição por meio de cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (CG-MS), ver tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Caracterização dos produtos líquidos Orgânicos por CG-MS.

Lhamas (2013) – Óleo de Palma			
	10% CaCO ₃	7,5% CaCO ₃	5 % CaCO ₃
Parafinas	31,107	19,977	23,194
Olefinas	24,525	20,696	30,933
Naftênicos	7,708	8,798	3,446
Aromáticos	-	-	0,385
Total de Hidrocarbonetos	63,34	49,471	57,958
Ácidos graxos	9,944	41,163	26,187
álcoois	6,213	1,165	3,98
cetonas	20,504	8,202	9,987
Aldeídos	-	-	1,888
Total de Compostos oxigenados	36,66	50,53	42,042
Almeida (2015) – Resíduos Sólidos de Caixa de Gordura			
	10% de Na ₂ CO ₃	5% de L.V	
Parafinas	31,91	14,16	
Olefinas	41,45	10,87	
Naftênicos	4,12	12,5	
Aromaticos	1,5	0	
Total de Hidrocarbonetos	78,98	37,47	
Acidos graxos	6,84	-	

alcoois	1,9	-
cetonas	6,98	1,14
Éster		0,55
Outros	5,3	60,82
Total de Compostos oxigenados	21,02	62,51

Mancio (2015) – Óleo de Palma

	5% de Na ₂ CO ₃	10% Na ₂ CO ₃	15% Na ₂ CO ₃	20% Na ₂ CO ₃
Parafinas	23.40	41.93	27.53	24.28
Olefinas	31.10	25.34	54.78	51.74
Naftênicos	6.51	21.97	10.53	12.08
Aromáticos	0	0	0	0,00
Total de Hidrocarbonetos	61.01	89.24	92.84	88.10
Ácidos carboxílicos	15.17	2.63	0,00	3.10
álcoois	0.41	3.37	2.66	3.31
cetonas	4.46	4.62	4.50	5.49
Éster	18.95		0,00	0,00
Outros	0	0.14	0,00	0,00
Total de Compostos oxigenados	38.99	10.76	7.16	11.90

Santos (2015) - “Borra de Neutralização do óleo de Palma”

	5% de Na ₂ CO ₃	15% de Na ₂ CO ₃
Parafinas	27,38	30,75
Olefinas	38,06	53,72
Naftênicos	3,12	4,5
Aromáticos	1,97	2,25
Total de Hidrocarbonetos	70,53	91,92
Ácidos carboxílicos	-	-
álcoois	4,93	2,27
cetonas	6,7	5,34
Éster	4,08	-
Éter	-	1,17
Outros	13,76	-
Total de Compostos oxigenados	28,82	8,78

Pereira (2017) – Sebo Bovino			
	5 % de Na₂CO₃	10 % de Na₂CO₃	Sabão com 5 % de Na₂CO₃
Parafinas	36,27	33,144	25,68
Olefinas	53,01	57,623	66,55
Naftênicos	-	-	-
Aromáticos	-	-	-
Total de Hidrocarbonetos	89,28	90,77	92,23
Ácidos carboxílicos	-	-	-
álcoois	-	-	-
cetonas	10,72	9,233	7,773
Éster	-	-	-
Outros	-	-	-
Total de Compostos oxigenados	10,72	9,23	7,77

Os resultados dos cromatogramas representados na Tabela 2.4 evidencia que o PLO's, obtidos no processo de Craqueamento Termocatalítico na escala piloto, apresenta em sua composição hidrocarbonetos na forma de parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos, assim como compostos oxigenados na forma de álcoois, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres.

O estudo realizado por Mancio (2015), entre os trabalhos aqui apresentados, foi o que apresentou o maior percentual de hidrocarbonetos (92.84%) e conseqüentemente menor de oxigenados (7.16%), quando este autor realizou o craqueamento termocatalítico do óleo de palma com 15% (peso) de Carbonato de Sódio a 450 ° C e 1 atm. Na contramão disso, observa-se que o menor percentual de hidrocarbonetos (37,47%) e maior de oxigenados (62,51%) formados, foi encontrado no trabalho de Almeida (2015) quando este submeteu os resíduos sólidos de caixa de gordura ao craqueamento termocatalítico com 5 % de lama vermelha como catalisador a 450°C e 1atm. Isso demonstra a efetividade dessa planta piloto na conversão de materiais de origem vegetal (óleos e gorduras), de animal (gordura) e até de rejeitos industriais em combustíveis com propriedades e composições semelhantes aos combustíveis fosseis.

Outra informação que podemos tirar dessa tabela é que as composições dos produtos são afetadas pelo teor de catalisador. Desta forma, os autores constataram que a conversão e a quantidade de hidrocarbonetos, de maneira geral, foram favorecidas pelo

aumento do teor do catalisador, enquanto as quantidades de espécies ácidas diminuíram com o aumento do teor de catalisador.

Observa-se que a porcentagem de catalisador tem um efeito significativo na distribuição de hidrocarbonetos, oxigenados e classes químicas de hidrocarbonetos. Nos estudos realizados com carbonato de sódio, como catalisador, observou-se, de forma geral, que o aumento no percentual de Na_2CO_3 favorece a formação de olefinas.

Lhamas (2013), verificou-se que o produto obtido com 10% de CaCO_3 apresentou maior quantidade em hidrocarbonetos (63,34%), ao passo que o produto mais rico em compostos oxigenados foi aquele obtido com 7,5% de CaCO_3 (50,53%). Outro fato relevante seria a redução significativa dos picos referentes aos ácidos graxos de cadeia longa, principalmente do ácido palmítico, observados na comparação do cromatograma do PLO com 10% de CaCO_3 com os cromatogramas dos experimentos obtidos com 5 e 7,5 % de CaCO_3 . Os resultados reforçam as evidências de que a quantidade de catalisador com maior atividade para a desoxigenação dos produtos foi de 10% de CaCO_3 , ou seja, o craqueamento secundário foi mais eficiente neste experimento, ocorrendo uma maior decomposição das espécies ácidas, principalmente os ácidos carboxílicos, formados na primeira etapa do craqueamento, o qual é feito via reações de descarboxilação e descarbonização

Em Santos (2015), dentre os compostos oxigenados obtidos, pode-se observar que o maior percentual foi para as Cetonas (5,34%), além disso, não foram obtidos ácidos carboxílicos, confirmado pelo baixo valor do índice de acidez e pela ausência das bandas características da carbonila dos ácidos. Em se tratando da influência da porcentagem de catalisador na formação dos compostos oxigenados, houve um aumento considerável relacionado ao teor de catalisador, ou seja, a diminuição no percentual de catalisador contribuiu no aumento do percentual dos compostos oxigenados. Este resultado confirma que a quantidade de catalisador empregado está diretamente relacionada com a desoxigenação dos produtos formados durante a etapa de craqueamento primário.

Pereira (2017) destacou em seu estudo que uso do catalisador em concentrações mais altas (10% de Na_2CO_3) e a saponificação da matéria-prima favorecem positivamente na desoxigenação dos produtos craqueados.

Mancio (2015) verificou que o PLO é formado por hidrocarbonetos e oxigenados. Os principais grupos de hidrocarbonetos encontrados foram identificados em 03 (três) classes químicas distintas: parafina normal, olefinas e naftênicos. Os oxigenados são compostos por ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e ésteres, indicando a presença de

óleo de palma não reagido no PLO. No craqueamento térmico catalítico de óleo de palma bruto a 450°C e 1 atm, utilizando 5, 10, 15 e 20% (p / p) de Carbonato de Sódio como catalisador, pode-se observar a presença de classes químicas de compostos semelhantes, embora com ligeiras diferenças de concentração. Os maiores níveis de concentração de ácidos graxos e ésteres (nenhum óleo de palma reagido) foram observados na experiência do craqueamento térmico catalítico usando 5% (p / p) de Carbonato de Sódio, mostrando a presença de ácido hexadecanóico, seguido por ido hexadecanico, metilpalmitato, metiloleato e metilestearato. De acordo com a Tabela, não foram detectadas as presenças de hidrocarbonetos aromáticos nos Produtos Líquidos Orgânicos.

Outro dado importante obtido em Mancio (2015) está relacionado ao efeito do teor de catalisador na distribuição de hidrocarbonetos e oxigenados no PLO. A quantidade de hidrocarbonetos aumenta com o aumento do teor de Carbonato de Sódio, enquanto a quantidade de oxigenados diminui, mantendo-se praticamente constante para 10, 15 e 20% (p / p) de Carbonato de Sódio. As frações de hidrocarbonetos nos Produtos Líquidos Orgânicos aumentam de 61,01 para 92,84 (p / p), enquanto o teor de oxigenados reduziu de 38,99 para 7,16% (p / p), com o aumento do teor de Carbonato de Sódio. Isso pode ser explicado de acordo com Dandik & Aksoy (1998), que afirmaram que os ácidos graxos produzidos pelo craqueamento de triglicerídeos reagem provavelmente primeiro com Na_2CO_3 para formar sais de sódio, sendo decompostos para formar frações de hidrocarbonetos.

Destaca-se ainda em Mancio (2015), que houve uma mudança significativa na distribuição das classes químicas de hidrocarbonetos presentes no PLO. A produção de parafinas normais foi evidenciada para a experiência utilizando Carbonato de Sódio a 10% (p / p), enquanto a produção de olefinas foi otimizada nas experiências utilizando 15 e 20% (p / p) de Carbonato de Sódio. Além disso, foi observado para todos os experimentos, exceto o que utilizou 10% (p / p) de Carbonato de Sódio, que o teor de olefina excedeu os parafínicos e naftênicos normais, ou seja, o Carbonato de Sódio favoreceu a formação de olefinas. Segundo Chen *et al.* (2010), as olefinas têm um efeito adverso na estabilidade à oxidação do PLO e, portanto, as grandes quantidades de olefinas no PLO produzidas por craqueamento térmico catalítico de óleo de palma a 450 ° C e 1 atm usando Carbonato de Sódio como catalisador, tornam os biocombustíveis extremamente instáveis à oxidação. Observou-se, ainda, que a concentração de ácidos carboxílicos em Produtos Líquidos Orgânicos diminui quase exponencialmente com o aumento do teor de Carbonato de Sódio.

A caracterização físico química e composicional (Infravermelho e CG-MS), durante o processo de craqueamento termocatalítico, também foi analisada.

Em Santos (2013) foram coletadas amostras na saída do vaso V-02, em intervalos regulares de 10 minutos, totalizando um total de oito amostras, a partir da temperatura inicial de craqueamento do produto condensado. Nas amostras iniciais predominava a fase com coloração amarelo claro e amarelo escuro, nas intermediárias as marrons e nas finais as pretas. Nestes testes em escala piloto, inferiu-se que os intervalos de tempos finais (a partir de 50 minutos de craqueamento) do craqueamento propicia a formação de um combustível com baixo teor de acidez, indicando que a ação do catalisador foi mais efetiva, quanto à desoxigenação dos ácidos graxos, nos instantes finais. As propriedades físico químicas dos produtos formados variaram durante todo o processo, mas entraram em conformidade a norma especificada para o diesel nos períodos finais do processo.

Ainda em Santos (2013), os infravermelhos das amostras da evolução do processo com o tempo de reação do craqueamento termocatalítico com 10% de Na_2CO_3 estão apresentados na Figura 2.27.

Nos espectros de infravermelho de 20 minutos, 30 minutos e 40 minutos da dinâmica de processo, ocorre um alargamento na faixa de 2400 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} e presença da banda de estiramento característica de ácidos carboxílicos em 1710 cm^{-1} , ratificando a alta acidez dessas amostras. A partir de 50 minutos observa-se que o estreitamento na faixa de 2400 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} , junto com a redução da intensidade de transmitância da banda característica de ácidos carboxílicos em 1710 cm^{-1} . Assim, observa-se a redução gradativa dos ácidos graxos. Pode-se inferir, também, que a banda próxima a 3426 cm^{-1} está associada ao estiramento 1710 cm^{-1} que indicam a presença de ácido carboxílico. As demais bandas dos espectros estavam presentes em todas as amostras. Vibração na região de 3.404 a 3.445 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento (Deformação axial) do grupo hidroxila (OH), e no intervalo de 2852 a 2946 cm^{-1} , referente ao estiramento C–H de CH_3 e CH_2 , sobrepostos à larga banda de estiramento O–H (ALBUQUERQUE et al., 2005;)

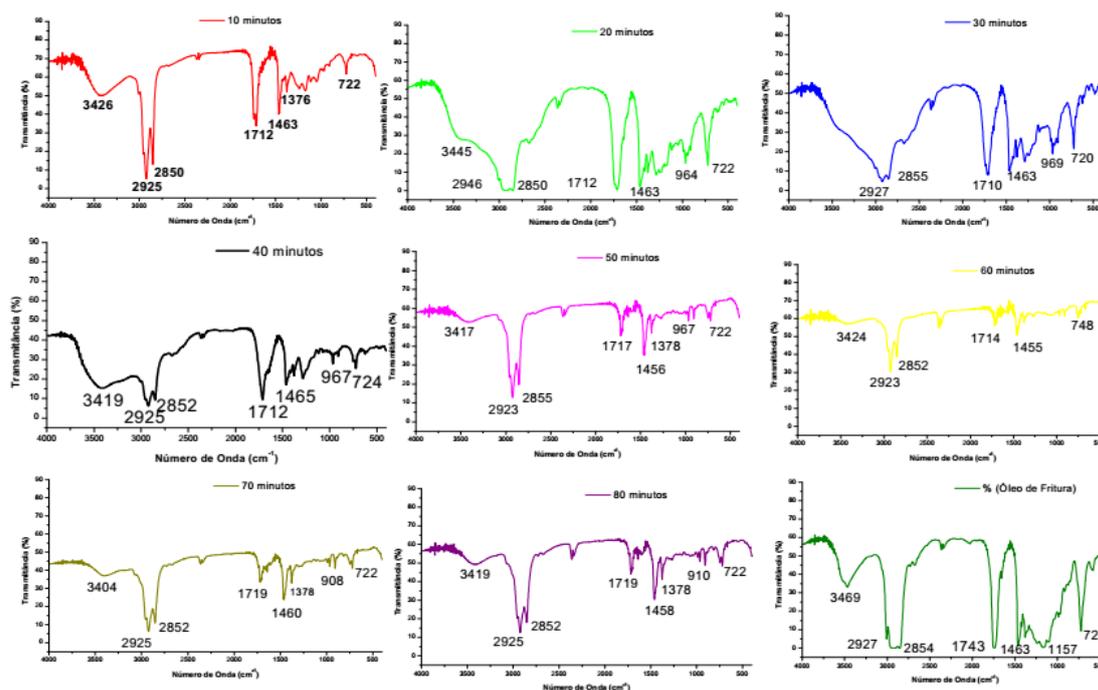


Figura 2.27- Infravermelhos das amostras da evolução do processo com o tempo de reação.

Fonte: Santos (2013)

Os espectros do óleo analisado apresentam bandas de estiramentos típicos de óleos vegetais, com destaque para a banda em 1743 cm^{-1} característica das carbonilas dos ésteres de triglicerídeos. Essa banda desapareceu em todas amostras da evolução do processo, indicando a efetiva transformação do óleo de fritura em um biocombustível semelhante ao diesel de petróleo.

Abreu (2013) e Santos (2015) estudaram a evolução do processo tendo a borra de neutralização do óleo de palma como matéria prima à 440°C , utilizando de Na_2CO_3 como catalisador. Nestes estudos fez-se a coleta das amostras e intervalos de 10 minutos, totalizando 10 amostras. Pela análise da dinâmica do processo notou-se que os parâmetros viscosidade, densidade, ponto de fulgor e índice de saponificação diminuem com o tempo e aumento da temperatura, formando hidrocarbonetos mais leves. À medida que o tempo e a temperatura de reação avançam foi possível observar uma efetiva transformação da matéria prima com o tempo, evidenciada pelo aumento na taxa das reações do craqueamento (aumento da massa de PLO com o tempo), assim como na redução do índice de acidez. A água gerada tende a diminuir com o tempo e temperatura, levando em conta que a maior parte seria de água residual contida na borra retirada nos primeiros 30 minutos de reação.

Pereira (2017) fez o estudo do comportamento reacional do craqueamento térmico catalítico do sebo bovino. As amostras foram coletadas em intervalos de 10 minutos, perfazendo um total de 10 amostras, sendo a primeira amostra coletada com 30 minutos de reação. Essas amostras foram analisadas, em especial, quanto a composição por cromatografia gasosa. Foram realizados três experimentos. O experimento 1 (450 °C e 10 % de Na₂CO₃), o experimento 2 (450 °C e 5 % de Na₂CO₃) e o experimento 3 (sabão de sebo bovino, 450 °C com 5 % de Na₂CO₃). Em relação as amostras coletadas ao longo do tempo dos experimentos 1 e 2, que utilizaram o sebo bovino bruto, é possível verificar um aumento no índice de acidez e formação de oxigenados até em 60/70 minutos indicando a ocorrência do craqueamento primário e em seguida, até o final da reação, um decréscimo nestes valores evidenciando a desoxigenação dos compostos, ou seja, o craqueamento secundário. Este comportamento já não foi observado no experimento 3, que utilizou o sabão de sebo bovino, e sim uma oscilação na produção destes compostos.

Geralmente os PLO's obtidos em escala piloto, também são submetidos a destilações em escala de laboratório, ver tabela 2.5. As destilações foram realizados com o intuito de obter frações correspondentes a faixa de gasolina (40°C-175°C), querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400°C), de acordo com as faixas de temperatura descrita na literatura (THOMAS et al., 2004; SZKLO e ULLER, 2008)

De maneira geral, pode-se inferir que as frações dos biocombustíveis geradas por destilação fracionada em escala de bancada são significativamente influenciados, tanto quantitativamente quanto qualitativamente, pela matéria prima utilizada. O aumento no percentual de catalisador provoca redução dos índices de acidez das frações. O aumento da temperatura de craqueamento proporciona a diminuição dos rendimentos e índices de acidez das frações nas faixas do querosene, diesel leve e diesel pesado.

Tabela 2.5 - Destilações dos produtos líquidos orgânicos.

Estudo	Matéria Prima	Catalizador	Temperatura do Craqueamento (°C)	Catalisador (%)	Gasolina (40-175°C) Rend. (%) / IA (mgKOH/g)	Querosene (175-235°C) Rend. (%) / IA (mgKOH/g)	Diesel leve (175-235°C) Rend. (%) / IA (mgKOH/g)	Diesel Pesado (175-235°C) Rend. (%) / IA (mgKOH/g)
Santos (2013)	Óleo de Fritura	Na ₂ CO ₃	440	10	1,12 / 7,77	8,36 / 27,09	19,16 / 15,66	41,18 / 9,85
			440	5	1,55 / 30,50	4,65 / 9,08	13,53 / 18,04	52,73 / 57,12
Lhamas (2013)	Óleo de Palma	CaCO ₃	430	10	1,47 / 13,68	5,31 / 33,10	15,28 / 25,34	26,06 / 26,13
			440	10	0,32 / 18,81	2,23 / 18,95	15,3 / 22,95	16,88 / 25,33
Corrêa (2015)	Resíduos de caixa de gordura	Na ₂ CO ₃	450	10	-	14,9/5,43	32,01 / 6,79	19,35 / 7,27
Almeida (2015)	Resíduos Sólidos de Caixa de Gordura	Lama Vermelha Calcinada 1000°C	450	5	-	-	6,39 / 126,24	41,33 / 94,18
				10	-	-	1,93 / 70,20	36,29 / 101,55
				15	-	-	4,8 / 77,00	40,20/ 136,08
Mancio (2015)	Óleo de Palma	Na ₂ CO ₃	450	5	-	1,93/ -	16,47 / 0,35	33,95 / 45,54
				10	-	7,05 / 7,88	16,39 / 1,15	45,82 / 35,79
				15	-	11,04 / 1,28	20,57 / 0,29	64,71 / 33,26
				20	-	13,82 / 0,79	30,51 / 0,70	80,70 / 5,14

Em Santos (2013) Observou-se que o maior percentual de hidrocarbonetos formados no processo de craqueamento termocatalítico de óleo de fritura com 10% de Na_2CO_3 , encontra-se na fase diesel (19,16% diesel leve e 41,18% diesel pesado). Justificado pela matéria prima ser majoritariamente constituída de óleo de soja, onde se destaca o ácido graxo linoleico (18:2). O teste com %5 de Na_2CO_3 apresentou um rendimento de diesel pesado maior que aquele realizado com 10 % de catalisador, demonstrando que a quantidade de catalisador influencia quantitativamente no produto. Nota-se, para o parâmetro índice de acidez, que a fração do diesel pesado apresenta um aumento significativo em relação à fração de gasolina, isto pode estar relacionado à presença de ácidos graxos de cadeia longa nessa fração (Palmítico, Esteárico, Oléico e Linoléico).

Lhamas (2013) observou que as faixas correspondentes à gasolina e querosene apresentaram os menores rendimentos, enquanto as faixas correspondentes ao diesel leve e pesado apresentaram maiores rendimentos. Também foi verificado que ao analisar os parâmetros de índice de acidez, verifica-se que a frações correspondente à gasolina e querosene apresentam valores baixos ao comparado com as outras faixas de destilação, o qual pode ser justificado pela presença de ácidos graxos livres em menores quantidades nessas frações ou o processo de destilação em temperaturas mais elevadas ocasionou o arraste em maiores quantidades dos ácidos graxos livres presentes no PLO, fato observado no resíduo obtido da destilação

Em Corrêa (2015) destacou-se a não presença da fração correspondente a gasolina, resultando somente as frações nas faixas do querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400°C). O processo de destilação do PLO de 10% de Na_2CO_3 apresentou maior rendimento para produção de frações nas faixas de temperatura do diesel verde leve e diesel verde pesado, sendo aproximadamente 32% e 19%, respectivamente.

Almeida (2015) verificou que não houve obtenção de biocombustíveis nas faixas da biogolina e querosene verde. Obteve-se nos três experimentos, frações do diesel leve verde e diesel pesado verde. Os melhores rendimentos foram obtidos na faixa de diesel pesado, sendo que a variação dos rendimentos, para os três experimentos, foi pequena em relação aos diferentes percentuais de catalisador utilizado no processo. No que tange ao índice de acidez, obteve-se valores altos para todas as frações de diesel pesado em comparação com os produtos líquidos orgânicos correspondentes.

Mancio (2015) concluiu que os maiores rendimentos das frações destiladas nas faixas de temperatura de destilação da gasolina (40-175°C), querosene (175-235°C), diesel leve (235-305°C) e diesel pesado (305-400°C) são alcançados a partir do fracionamento de PLO's obtidos por craqueamento térmico catalítico de óleo de palma empregando 15 e 20% de catalisador. Além disso, não se obteve fração de gasolina na faixa de temperatura de destilação de 40 a 175°C. Também foi possível concluir que o fracionamento do PLO promoveu uma redução nos valores de índice de acidez para todas as frações quando comparados com o índice de acidez dos PLO's.

2.6 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO

A presença de catalisadores na reação de craqueamento pode favorecer determinadas rotas, resultando na otimização do tempo da reação química e induzindo a formação de maiores alíquotas dos produtos mais desejados, pela formação de novos intermediários e pela seletividade química inerente a cada tipo de catalisador (IDEM *et al.*, 1996).

Quando se faz o craqueamento termocatalítico de óleos e gorduras, o principal objetivo do uso de catalisadores é reduzir o percentual de ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário, visando obter um biocombustível com baixo valor para a acidez.

No caso do craqueamento termocatalítico de pneus inservíveis, o uso de catalisador, relatados em diversos trabalhos na literatura, se emprega, entre outros motivos, na redução do teor de enxofre no produto líquido.

D.Y.C Leung *et al* (2002) realizaram a pirolise do pneu utilizando dolomita calcinada ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$) e calcário (CaCO_3) para explorar o seu efeito na distribuição do produto pirolisado e composição do produto gasoso. Descobriu-se que ambos afetam a distribuição do produto e que o H_2S pode ser absorvido efetivamente usando qualquer um deles. Cerca de 57% de enxofre é retido no carvão e 6% na fase gasosa.

2.7 CATALISADORES

Catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, porém sai inalterado do processo (FOGLER, 2009). O catalisador geralmente muda uma velocidade de reação por meio de uma diferente rota molecular (“mecanismo”) para a reação. O

desenvolvimento e o uso de catalisadores consistem na busca constante por novas maneiras de aumentar o rendimento no produto desejado. O uso de um catalisador proporciona um caminho de reação que tem energia de ativação mais baixa do que o da reação não catalisada (ATKINS, 2006).

Catalisador pode tanto acelerar como retardar a formação de um produto particular, no entanto o catalisador não altera a composição final do equilíbrio termodinâmico do sistema, e somente modifica a velocidade com que o sistema se aproxima deste equilíbrio (ATKINS, 2006).

No caso de catalisadores sólidos heterogêneos, onde a reação catalítica ocorre na interface sólido-fluido, uma grande área interfacial é quase sempre essencial para atingir significativa atividade. Em muitos catalisadores essa área é provida por uma estrutura porosa interna. Um catalisador que tem uma grande área resultante dos poros é dito ser um catalisador poroso. Algumas vezes, os poros são tão pequenos que admitem apenas pequenas moléculas, impedindo a entrada de moléculas maiores.

Segundo Ciola (1981) Um catalisador heterogêneo deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade catalítica, e por qualquer fenômeno, perdê-la, caso seja possível, economicamente, recuperá-lo através de um processo reacional simples de regeneração.

2.8 LAMA VERMELHA

A Lama Vermelha (LV), resíduo oriundo do processo Bayer na produção de alumina, é um resíduo insolúvel gerado após a digestão de bauxita com hidróxido de sódio à temperatura e pressão elevadas. Apresenta na sua composição fases cristalinas e amorfas constituídas principalmente de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 em concentrações variáveis que dependem da natureza da bauxita de partida (PARANGURU *et al.*, 1999). Os óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Zr, Th, Cr, Nb, etc., estão presentes em concentrações diminutas.

A LV possui ampla distribuição granulométrica, cujos valores típicos respondem por 90% do volume abaixo de 75 μm , variando a área superficial específica (BET) entre 10 – 32 m^2/g (tabela 2.6) e tem como principal característica uma alcalinidade elevada, pH na faixa de 10,0 a 13,0 (PRADHAN *et al.*, 1998; HIND *et al.*, 1999). A área superficial específica (BET) da lama vermelha é de cerca de 10-25 m^2/g .

Tabela 2.6 - Área superficial da lama vermelha in natura e ativada.

	Área específica (BET) m ² /g	Ref.
LV	31,25	M.L.P Antunes <i>et al</i> (2011)
LV400	39,06	M.L.P Antunes <i>et al</i> (2011)
LV	29,70	Mancio (2015)
LV400	35,24	Mancio (2015)
LV 1M HCl	45,97	Mancio (2015)
LV 2M HCl	43,17	Mancio (2015)

Devido possuir alto potencial de adsorção, ela pode ser usada na área de remediação ambiental como amenizante para solos contaminados (COSTA *et al.*, 2008), como sequestrador de CO₂ (SAHU *et al.*, 2010), como adsorvente para a remoção de metais pesados (AHMARUZZAMAN, 2011), de corantes em efluentes líquidos (SILVA FILHO & ALVES, 2008), na adsorção de derivados de petróleo (benzeno, tolueno e xileno) (SOUZA, 2013), na desacidificação de produto líquido orgânico oriundo do processo de craqueamento termocatalítico de óleos vegetais (MANCIO, 2015), além de ser empregado como catalisador, em diferentes sistemas reacionais (BALAKRISHNAN *et al.*, 2009; KARIMI *et al.*, 2012).

A lama vermelha in natura, apresenta baixa área superficial, e por isso baixo desempenho como adsorvedor. Entretanto quando ativado (térmico, químico ou químico/térmico) sua área superficial cresce de maneira considerável, tornando-se um adsorvedor de baixo custo, quando comparada com outros adsorvedores como: a sílica-gel, o carvão ativado e as peneiras moleculares (SILVA FILHO *et al.*, 2007). A ativação da LV pode ser feita através de tratamento térmico por calcinação, aumentando de 3 a 4 vezes sua área superficial. A lama vermelha também pode ser ativada por tratamento químico ou químico e térmico (ANTUNES *et al.*, 2012). Prado *et al.* (2012) relatam que a ativação química com ácidos, de forma geral, propicia o aumento da área específica do sólido, devido à desorganização da estrutura, bem como à eliminação de diversas impurezas minerais e criação de sítios vazios.

2.9 CAULIM E ZEÓLITA

Caulim é um minério constituído principalmente pelo argilomineral caulinita (ou outro mineral pertencente ao grupo da caulinita), além de outros minerais acessórios como o quartzo, mica, feldspato, óxidos de Fe, Ti, Al. A caulinita é o mineral de argila mais importante e comum do grupo da caulinita, que é composto também pela halloysita, dickita e nacrita (SANTOS 1989; MURRAY e KELLER, 1993 e BARATA, 1998).

O processo de beneficiamento de caulim gera uma quantidade significativa de rejeito, muitas vezes exposto de forma inadequada ao meio ambiente. O rejeito do beneficiamento de Caulim, mesmo não sendo um produto tóxico, é objeto de discussões ambientais devido ao grande volume gerado, devendo ser dada uma destinação final adequada a esse tipo de resíduo (RODRIGUES, 2013).

Um dos rejeitos do beneficiamento do caulim é formado por uma suspensão aquosa volumosa, constituída essencialmente de caulinita, que tem em sua estrutura Si e Al, proveniente em grande parte das centrífugas, o qual corresponde a aproximadamente 26% em relação ao caulim processado (SANTANA et al., 2012). Esse rejeito mineral possui granulometria e alvura inadequadas para utilização em cobertura de papel, podendo assim, ser utilizado como fonte alternativa e de baixo custo de matéria prima para a produção de zeólitas (SANTANA et al., 2012; CORREA, 2006).

De acordo com Coriolano *et al* (2015) zeólita são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO₄ (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio, com propriedades de adsorção, troca iônica e catalise.

As zeólitas possuem propriedades catalíticas não encontradas nos catalisadores convencionais amorfos. Essas propriedades são consequência da morfologia, da superfície ativa, do sistema interno de passagens e vazios, do tamanho das cavidades internas, da estabilidade térmica e a propriedade de troca catiônica (MORAES, 2010).

De acordo com environmental (1996), hazardous (2002), as principais aplicações das zeólitas como catalisador ou suporte, estão no craqueamento, hidro craqueamento, hidroisomerização, conversão de metanol em gasolina, alquilação, isomerização de aromáticos, polimerização, síntese orgânica e inorgânica (química fina).

Malvesti *et al* (2009) estudou a adsorção de compostos sulfurados (benzotiofeno dibenzotiofeno), presentes nos combustíveis fósseis, empregando zeólitas e constatou que

essas peneiras moleculares possuem grande capacidade de adsorção desses compostos à base de enxofre.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Matéria prima

No presente trabalho foi utilizada como matéria prima o pneu inservível triturado, cedido pela empresa JM pneus que fica localizada na rodovia BR 316 km 57 em Castanhal-Pará. Os pneus inservíveis inteiros passaram pelo processo de trituração, em trituradores industriais, que transformaram o pneu inteiro em grãos de borracha de pneu. Antes dos experimentos de craqueamento, o pneu triturado foi submetido ao processo de secagem à 100°C por 3 horas.

3.2 CATALISADORES

Para os experimentos em escala de bancada, utilizou-se catalisadores obtidos comercialmente (Carbonato de Sódio, Carbonato de Cálcio e Hidróxido de Cálcio) e catalisadores produzidos a partir de resíduos industriais (Lama Vermelha 1M HCl, Lama vermelha 2M HCl e zeólita de rejeito de caulim de enchimento).

3.2.1 Carbonato de Sódio (Na_2CO_3)

O Carbonato de sódio anidro PA – ACS foi fornecido pela Dinâmica química contemporânea Ltda.

3.2.2 Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

O Carbonato de Cálcio PA - ACS foi fornecido pela Dinâmica química contemporânea Ltda.

3.2.3 Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)₂)

O Hidróxido de Cálcio PA foi fornecido pela Dinâmica química contemporânea Ltda.

3.2.4 Lama vermelha e Rejeito de caulim de enchimento

A lama vermelha utilizada neste trabalho, foi fornecida pela indústria de refino Hydro-Alunorte localizada na região de Barcarena-PA. Enquanto o rejeito de caulim de enchimento, foi obtido junto a Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC, localizada no município de Barcarena, no estado do Pará.

3.3 METODOLOGIA

A metodologia realizada neste trabalho consistiu no craqueamento de pneus inservíveis em escala de bancada e piloto. Na escala menor, foram desenvolvidos quatorze experimentos com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros de processo como temperatura, tipo catalisador, origem do catalisador e concentração do hidróxido de sódio impregnado na matéria prima, na qualidade e quantidade do óleo de pirólise de pneu.

Na escala maior, realizou-se quatro experimentos avaliando a variação da massa da matéria prima e da temperatura de craqueamento nas características do OPP. Ainda na escala piloto, foi estudado o comportamento físico-químico, composicional e reológico do óleo de pirólise de pneu, durante o processo. Posteriormente, essas amostras foram fracionadas, via destilação fracionada, nas faixas da gasolina (40-175°C), do querosene (175-235°C), do diesel leve (235-305°C) e do diesel pesado (305-400°C), visando obter informações quantitativas e qualitativas acerca das frações do OPP, durante o processo. Esses procedimentos estão ilustrados na figura 3.1.

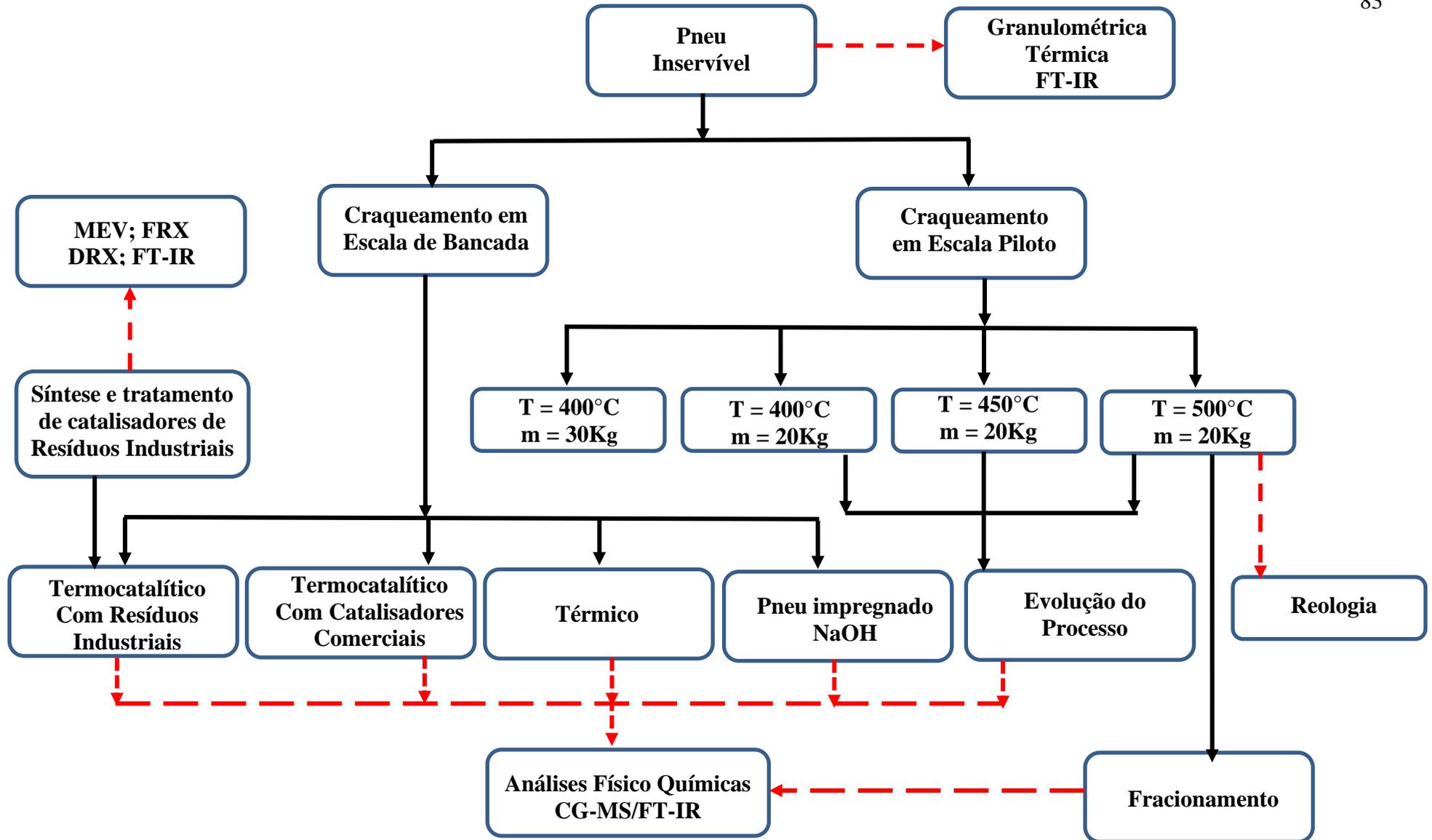


Figura 3.1 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.

3.3.1 Impregnação química do NaOH no pneu

Nos experimentos 12, 13 e 14 na escala de bancada, a matéria prima utilizada foi modificada. Para esses experimentos se fez a impregnação química do hidróxido de sódio, em diferentes concentrações, no pneu.

O processo de impregnação consistiu no contato direto de 56g de pneu seco com 112 g de uma solução de NaOH (0,5M; 1,0M e 2,0M) sob agitação constante, durante 2 horas, na temperatura ambiente. Após isso, o pneu impregnado passou pelo processo de secagem a 100°C, em uma estufa, por 3 horas.

3.3.2 Lama Vermelha 1M HCl (LV 1M) e Lama Vermelha 2M HCl (LV 2M)

A metodologia utilizada para síntese dos catalisadores a base de lama vermelha seguiu a utilizada por Gomes *et al* (2018). Inicialmente a lama vermelha foi seca à 100°C durante 24 horas. Ao final desta etapa foi verificado um valor de pH, em um pHmetro de bancada (RBR modelo 0162), de 12,80.

A lama vermelha desidratada foi submetida a uma etapa de cominuição em um moinho de bolas durante 30 minutos. Logo em seguida, foi realizado a ativação química.

A ativação química da lama vermelha foi realizada com uma solução de ácido clorídrico (HCl), nas concentrações 1 molar e 2 molares, nas proporções mássicas de 2 para 3, respectivamente. Esse processo ocorreu sobre agitação constante durante 60 minutos. Em seguida o material ficava em repouso por 24 horas para posterior ativação térmica.

Passando as 24 horas o material era submetido a uma secagem à 100 °C por 24 horas, a fim de se retirar o excesso de água contida na mistura. Após isso o material era submetido a uma recominuição no moinho de bolas, e em seguida, armazenados em recipientes de polietileno com vedação para evitar contato com a umidade do ar, para posteriormente serem encaminhados para última etapa de tratamento, a calcinação.

Na calcinação, a lama vermelha tratada e cominuida era acondicionada, em porções de 100 gramas em um forno mufla elétrico à 1000°C por 2 horas. Após o término, os catalisadores prontos eram retirados, pesados em balança analítica e armazenados para posterior utilização no processo de craqueamento.

3.3.3 Zeólita de rejeito de caulim de enchimento

As produções das zeólitas a partir de resíduo de caulim de enchimento foi realizada conforme metodologia desenvolvida em Rodrigues *et al* (2019). O caulim de enchimento foi transformado em metacaulim através do aquecimento em mufla à 600°C durante 2 horas. Então, 150g de metacaulim foi reagido com 350 ml de NaOH (5M) à 90°C durante 60 minutos sob agitação de 60 rpm. Após resfriamento, a Zeólita foi filtrada em papel de filtro. Logo em seguida, fez o ajuste do pH da zeólita, através de lavagens com água destiladas até pH se torne neutro. Após o término, os catalisadores prontos eram retirados, pesados em balança analítica e armazenados para posterior utilização no processo de craqueamento.

3.3.4 Caracterização Do Pneu Inservível

No pneu inservível foi realizado as análises de granulometria, de termogravimetria e de composição (FT-IR).

3.3.4.1 Análise Granulométrica

A caracterização granulométrica da matéria prima foi realizada na usina de materiais (USIMAT/FEQ/UFGPA). Essa análise foi realizada conforme norma NBR NM 248 (ABNT,2013) em um sistema de peneiramento, utilizando as peneiras #3,5; #7; #9; #12; #14; #28; #35; e #150 durante 15 minutos a uma potência de 10.

3.3.4.2 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)

A análise térmica foi realizada no Laboratório de Óleos da Amazônia, localizado no Parque de Ciência e Tecnologia - UFGPA, com o intuito de conhecer a estabilidade térmica e o processo de vaporização e decomposição dos constituintes das borrachas do Pneu.

As curvas termogravimétricas foram realizadas em um analisador térmico da Marca TA Instrument, Modelo SDT Q600. Inicialmente foi aferido aproximadamente 5 mg da amostra à 25°C em um cadinho de platina de 90 microlitros sem tampa, para

posterior aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até 1.000 °C, com fluxo de gás nitrogênio de 20 ml/min.

3.3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A caracterização química da matéria prima foi realizada na central analítica da Universidade do Estado do Amazonas UEA.

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo IRAffinity-1S com acessório ATR- 8000 acoplado. O espectro foi obtido por reflexão total atenuada horizontal com prisma de ZnSe com 64 varreduras.

Inicialmente, fazia-se a análise do “branco” (varredura do infravermelho sem amostras). Logo em seguida, a amostra era adicionada em um prisma, onde incidia os raios na região do infravermelho, com uma leve pressão sobre o sólido. Então, iniciava-se a varredura, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , e após as 64 varreduras o software gerava um gráfico do infravermelho da amostra, com as devidas correções do “branco”.

A identificação dos compostos foi realizada com a ajuda do software LabSolutions IR, parte integrante espectrofotômetro FTIR Shimadzu modelo IRAffinity-1S.

3.3.5 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores produzidos neste trabalho (LV 1M HCl, LV 2M HCl e zeólita de caulim de enchimento) foram caracterizados em relação as análises de FTIR e MEV e EDX.

3.3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os infravermelhos dos catalisadores foram feitos conforme metodologia descrita no item 3.4.3.

3.3.5.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X

A composição química da lama vermelha in natura foi obtida por espectrometria fluorescência de raios X (FRX) no programa IQ+ semiquant utilizando o espectrômetro

sequencial Axios Minerals, tubo de raios – x cerâmico ânodo de Rh de 2,4 KW, PANalytical. Na análise de FRX deste material foram feitas duas pastilhas prensadas com cerca de 3 cm de diâmetro, contendo uma mistura de 3 g de cada amostra e 0,6 g de parafina, utilizada como aglomerante. A aquisição de dados foi feita com o software IQ+, também da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100% (ALMEIDA,2015).

3.3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A composição morfológica física e química dos catalisadores foi determinada por um microscópio eletrônico de varredura (Hitachi modelo TM 3000) acoplado a um espectrofotômetro de energia dispersiva de Raios X (EDX) utilizando a energia do feixe de 20 kV com corrente de 25 mA com leitura de 150 segundos, e a pressão de 10^{-1} mbar. As amostras foram montadas sobre suportes de alumínio com 10 mm de diâmetros através de fita adesiva de carbono antes da colocação na câmara de análise para a digitalização. As imagens foram geradas a partir de elétrons secundários (SE), e registradas em alta resolução.

3.3.5.4 Análise por Energia dispersiva de Raios-X (EDX)

A análise por energia dispersiva de Raios-X realizada no microscópio eletrônico de varredura baseia-se na emissão de linhas características de raios X a partir de excitação efetuada pelo feixe de elétrons que incide sobre a amostra, com energias típicas da ordem de 15 keV a 25 keV. A análise elementar pode ser feita sobre toda a região da imagem, ou sobre um ponto determinado da amostra. Neste caso, a região analisada tem diâmetros da ordem de 1 μ m a 2 μ m. É possível ainda traçar perfis do teor de um dado elemento ao longo de uma linha, obter mapas de composição, etc. (NEYVA, 2004).

Esta análise foi realizada conjuntamente com a caracterização por MEV, visto que o microscópio eletrônico de varredura se encontrava equipado com um analisador de energia dispersiva (EDX), o qual permite obter a composição elementar da liga.

3.3.6 Caracterização do óleo de pirolise de pneu (OPP).

3.3.6.1 Caracterização físico química

As análises físico-químicas dos produtos pirolíticos líquidos do pneu foram realizadas no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK), da Faculdade de Engenharia Química – UFPA e no Laboratório de Termodinâmica Aplicada (Labtermo) da Faculdade de Ciências Agrárias – UFAM, de acordo com os métodos padrões AOCS, ASTM, NBR mostradas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Métodos Físicos químicos aplicados aos OPP's.

	Método	Observações
Índice de Acidez	AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 2004)	Adaptado com $m_{opp}=5g$
Viscosidade Cinemática	EN/ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D 2515	capilar N° 300
Massa Específica	AOCS Cc 10c-95 (AOCS, 2004)	$T_{opp} = 20^{\circ}C$
Corrosividade à Lâmina de Cobre	NBR 14359	-

3.3.6.2 Caracterização Composicional

3.3.6.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os infravermelhos dos OPP's foram feitos conforme metodologia descrita no item 3.3.4.3, Porém, como essas amostras se encontravam no estado líquido, fez-se necessário a utilização de um acessório junto ao prisma, com o objetivo de concentrar a amostra no feixe de infravermelho, evitando o espalhamento da amostra.

3.3.6.2.2 Cromatografia

As análises cromatográficas foram realizadas na Central Analítica da Universidade do Estado do Amazonas (UEA) e o sistema de cromatografia foi utilizado para a separação e identificação dos componentes presentes nos óleos de pirolise de pneu (OPP) tanto dos experimentos de bancada quanto os de escala piloto.

A separação e a identificação dos componentes presentes foram realizadas no equipamento Agilent Technologies – Modelo CG-7890B acoplado a Espectrômetro de Massas modelo MS-5977A, coluna capilar de sílica fundida SLBTM-5ms (30m x 0,25mm x 0,25um).

As condições utilizadas no CG-MS foram: temperatura do injetor: 250 °C; split: 1:50 temperatura do detector: fonte: 230 °C e quadrupolo: 150 °C; volume de injeção: 1,0 µL; forno: 30 °C/1 min. – 5,0 °C.min⁻¹ – 280 °C/13 min para as amostras do OPP's de bancada e evolução em escala piloto. Para as frações dos OPP's o forno foi programado com 70 °C/1 min. – 10,0 °C.min⁻¹ – 280 °C/39 min.

Este método de análise consiste na volatilização da amostra e no seu transporte por meio de um gás de arraste através de uma coluna cromatográfica onde acontece a separação. Para cada pico analisado foi registrada a sua intensidade, tempo de retenção e a identificação do composto de acordo com a biblioteca de espectros de massas da National Institute of Standards and Technology (NIST Standard Reference Database 1A v14) que faz parte do software usado. A identificação é feita baseando-se na similaridade do espectro de massas do pico obtido com os espectros que fazem parte do banco de dados da biblioteca inclusa no software. Os teores de todos os compostos presentes nas amostras (hidrocarbonetos, compostos com oxigênio, enxofre, nitrogênio, etc) foram separados e estimada a composição química de cada experimento, em percentual de área do cromatograma.

3.3.6.3 Análise reológica

As amostras dos combustíveis obtidos através do experimento 04, do ponto 1 (OPP 45 min) ao ponto 08 (OPP 115 min), foram separadas em diferentes frascos e identificadas conforme a sequência de obtenção no experimento a seguir.

Para a determinação da viscosidade dinâmica utilizou-se um Viscosímetro rotacional (HAAKE Viscotester modelo VT 550). O equipamento possui diferentes modelos de spindles, que possuem variação geométrica conforme a viscosidade de cada fluido. Para essa pesquisa foi utilizado a configuração cilindros coaxiais copo SV e cilindros SV₁. As amostras inicialmente foram inseridas em um banho termostático com precisão de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ acoplado ao viscosímetro, na qual foi programada uma temperatura constante de 28°C.

Na análise, variou-se a taxa de cisalhamento entre 0 a 600s⁻¹ num tempo de 180 s, a análise e os resultados foram programados e obtidos respectivamente utilizando o software computacional do equipamento (Thermo Scientific™ HAAKE™ RheoWin™ Measuring and Evaluation Software).

A dependência da taxa de cisalhamento dos Óleos de pirólise de pneu (OPP), do ponto 01 ao 08, foi investigada usando modelos reológicos de Herschel-Bulkley, Bingham e Ostwald de-Waele (Equações 3.1 a - 3.3), respectivamente.

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n \quad (\text{equação 3.1})$$

$$\tau = \tau_0 + \eta_p\gamma \quad (\text{equação 3.2})$$

$$\tau = K\gamma^n \quad (\text{equação 3.3})$$

Onde: τ é a tensão de cisalhamento (Pa); τ_0 é a tensão de cisalhamento residual (Pa); γ é a taxa de deformação (s^{-1}); K é o índice de consistência ($Pa.s^n$); n é o índice de comportamento (adimensional) e η_p é a viscosidade plástica;

3.4 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE DE BANCADA

Os experimentos de Craqueamento na Unidade de Bancada foram realizados no Laboratório de Separações térmicas (THEMITEK) na faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará.

3.4.1 Aparato experimental

Os testes em escala de bancada foram realizados em reator de vidro boro-silicato de geometria cilíndrica com capacidade volumétrica de 125 ml. O reator era aquecido por um forno de aquecimento com resistências cerâmicas em geometria cilíndrico. O aquecimento e a taxa de aquecimento eram controlados através um controlador e indicador de temperatura (THERMA, Modelo: TH90DP201-000) ligado a um termopar tipo K (Ecil, Modelo: QK.2) que se encontrava entre o reator e o forno. O reator foi acoplado a um condensador de vidro borosilicato conectado com o sistema de resfriamento constituído por um banho termostático com controle digital de temperatura. Os produtos condensados (OPP) foram recolhidos em um balão de vidro borosilicato de 50 ml. Os gases não condensáveis eram liberados por uma abertura (válvula) na curva acoplada entre o condensador e o balão de coleta, onde se realizava a combustão do mesmo e então, direcionados ao sistema de exaustão, figura 3.2.

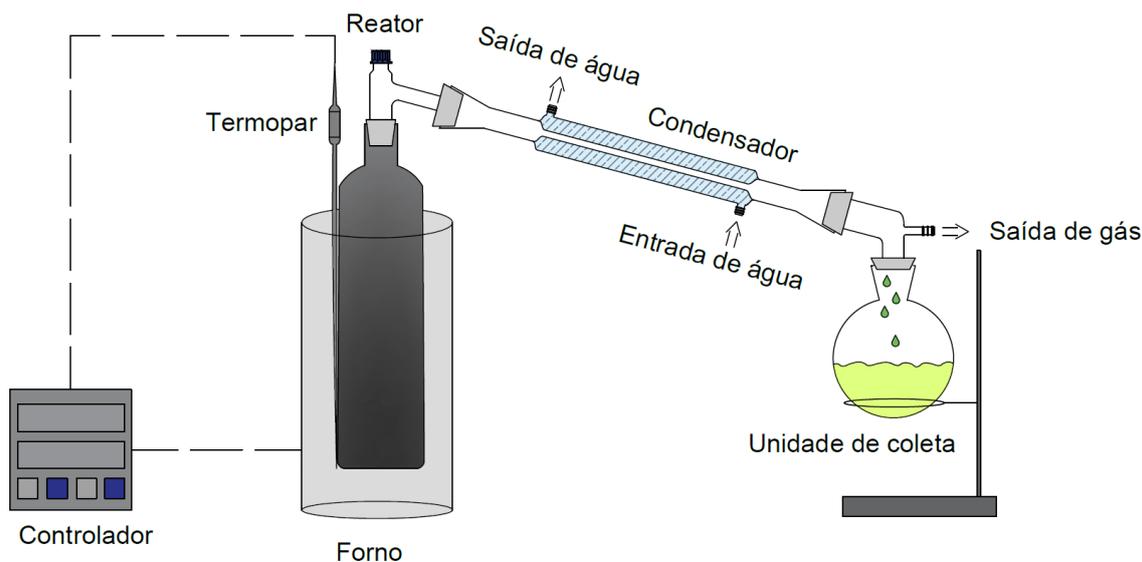


Figura 3.2 - Sistema de craqueamento em bancada.

3.4.2 Procedimento experimental

Os testes de craqueamento do pneu inservível, em escala de bancada, foram realizados de acordo com a Tabela 3.2. Inicialmente a matéria prima e o catalisador (para os testes termocatalíticos) utilizados para cada experimento foram pesados em uma balança (QUIMIS, Q – 500L210C), em seguida foram alocados no reator de vidro borossilicato de 100 mL. O reator, contendo o pneu triturado e o catalisador, foi inserido no forno cilíndrico com resistência cerâmica, onde o controle da temperatura foi realizado com o auxílio do termopar (sensor de temperatura) localizado na parede do reator. O aparato experimental foi montado com o acoplamento do reator no condensador. Deste modo, os produtos gasosos foram condensados a partir de um sistema acoplado à saída do reator, constituído pelo condensador acoplado a um banho termostático e controle de temperatura.

O controle de temperatura do craqueamento foi realizado por um Controlador, onde foram estabelecidos os seguintes parâmetros: A temperatura de operação (*set-point*), a taxa de aquecimento, o tempo reacional e o tempo na temperatura de operação. O tempo reacional consiste ao intervalo de tempo desde a o início do processo até o momento em que o sistema atinge a temperatura de operação. O tempo na temperatura de operação é o tempo em que o craqueador é mantido na temperatura determinada. A massa de pneu triturado utilizada para cada experimento foi de 46 g.

Tabela 3.2 – Experimentos na Unidade de Escala de Bancada.

Experimento	Matéria Prima	Tipo de Craqueamento	Catalisador	Temperatura de Craqueamento (°C)
1	Pneu	Térmico	-	400
2	Pneu	Térmico	-	425
3	Pneu	Térmico	-	450
4	Pneu	Térmico	-	475
5	Pneu	Térmico	-	500
6	Pneu	Termocatalítico	10 % de CaCO ₃	500
7	Pneu	Termocatalítico	10 % de Na ₂ CO ₃	500
8	Pneu	Termocatalítico	10 % de Ca(OH) ₂	500
9	Pneu	Termocatalítico	10 % de Lama vermelha -1M HCl	500
10	Pneu	Termocatalítico	10 % de Lama vermelha -2M HCl	500
11	Pneu	Termocatalítico	10 % Zeólita	500
12	Pneu Impregnado 0,5 M NaOH	Térmico	-	500
13	Pneu Impregnado 1,0 M NaOH	Térmico	-	500
14	Pneu Impregnado 2,0 M NaOH	Térmico	-	500

O óleo de pirólise de pneu recolhido no balão de vidro borosilicato foi pesada para a obtenção do rendimento do processo. Após a reação, o OPP foi armazenado em frascos de vidro, para posterior análises e destilações.

Na unidade em Escala de Bancada foram realizados 14 (Quatorze) experimentos, divididos em 4 (quatro) grupos. No primeiro grupo foi estudado o comportamento desse processo com relação a variação da temperatura (T=400°C, T=425°C, T=450°C, T=475 e T= 500°C). No segundo, modificou-se os catalisadores comerciais (carbonato de cálcio, carbonato de sódio e hidróxido de cálcio). O terceiro grupo foi composto por catalisadores

oriundos de resíduos industriais (lama vermelha 1M HCl, lama vermelha 2M HCl e zeólita de caulim de enchimento). O último grupo foi composto por craqueamento do pneu impregnado com hidróxido de sódio em diferentes concentrações (0,5M; 1,0M e 2,0M). Assim, nos experimentos foi avaliado a influência dos parâmetros de processo como temperatura, tipo e origem do catalisador e concentração do hidróxido de sódio.

3.5 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO NA UNIDADE PILOTO

Os experimentos de Craqueamento na Unidade Piloto foram realizados na Usina Piloto de Craqueamento (THERMTEK/FEQ/IME/UFPA).

3.5.1 Procedimento experimental

Normalmente, usa-se essa unidade de craqueamento para processar matérias primas líquidas, como descrito no trabalho de Mancio (2015). Porém para este trabalho, como a matéria prima está no estado sólido, precisou-se realizar algumas mudanças na metodologia adotada por Lhamas(2013), Santos (2013) e Mota (2013).

Para os testes com pneu inservível, modificou-se o sistema de alimentação, decrito na seção 3.4.1. O pneu triturado foi inserido no reator (R-01) através de uma entrada no topo do reator de tanque agitado.

Após acomodação de toda a massa de pneu dentro do reator, o mesmo era fechado. Após isso, no painel de controle, era acionado o sistema de resfriamento do condensador e do “selo” de agitação. Ainda no painel de controle, ajustava-se a temperatura de processo (500°C) no controlador de temperatura e então, fazia-se a abertura manual da válvula do fluxo de gás GLP (fonte de energia térmica). Após todo esse procedimento, acionava-se o queimador, dando início ao processo de craqueamento do pneu inservível.

Com o início das quebras das cadeias poliméricas, houve a produção de vapores e estes foram submetidos ao processo de condensação realizado pelo condensador (casco e tubo), de aço inoxidável acoplado na saída superior do reator (R01). Os gases passavam por dentro dos tubos e a água de refrigeração (em contracorrente) pelo casco.

O produto líquido condensado foi coletado no vaso de coleta (V-02) de 50L. No final de cada experimento, o óleo de pirólise do pneu (OPP) foi pesado, a fim de calcular o rendimento do processo, enquanto os gases não condensáveis (H₂, CH₄, C_nH_m, etc.) gerados durante a reação foram conduzidos por uma tubulação de aço para serem

queimados na saída em uma tocha com o intuito de reduzir os impactos ambientais desse processo.

Objetivando o estudo do comportamento reacional no decorrer do processo de craqueamento foram coletadas na saída do vaso V-02 alíquotas em intervalos regulares de 10 minutos, totalizando um total de oito amostras, a partir da temperatura inicial de craqueamento do produto condensado. Após a retirada dessas alíquotas, o óleo de pirólise de pneu (OPP) restante, considerado neste trabalho como o nono ponto, foi armazenado em toneis de polietileno com capacidade de 100 L, para posterior purificação e análise. A Figura 3.3 mostra o Fluxograma da planta piloto.

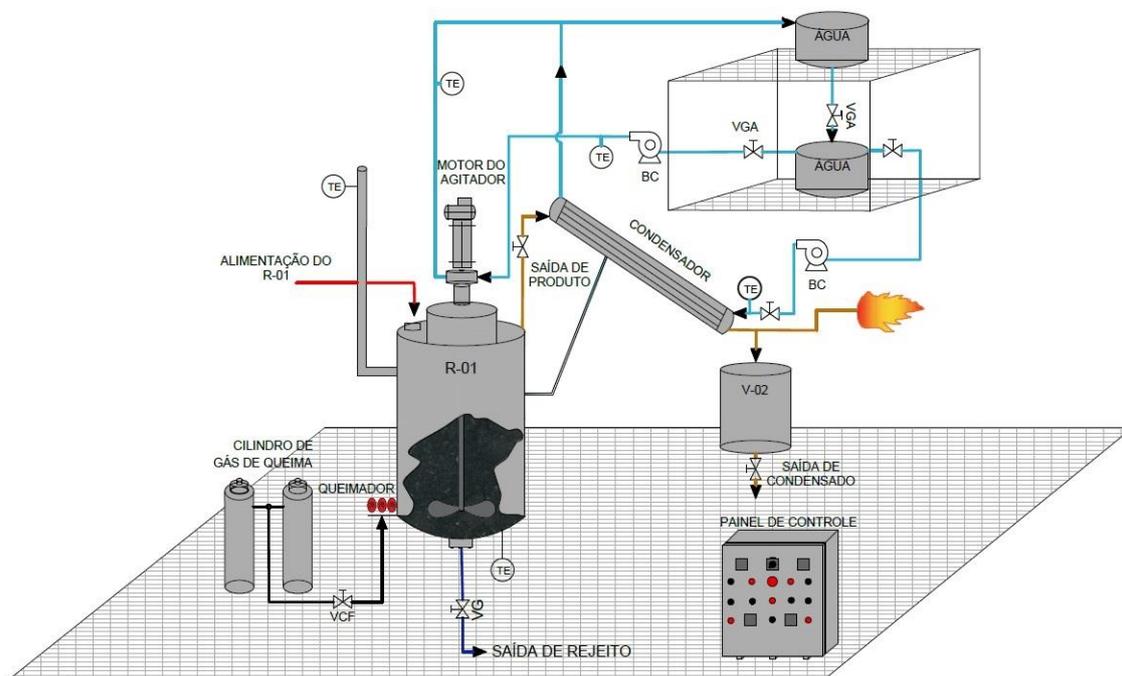


Figura 3.3 - Fluxograma da Usina Piloto de Craqueamento.

O rendimento do óleo da pirólise do pneu, a partir de cada experimento realizados nas diferentes escalas (Escala de Bancada e Escala Piloto) foi calculado conforme equação 3.4. O resíduo no reator foi pesado para se obter o rendimento de coque (equação 3.5), e nos casos de Experimentos Termocatalíticos, o catalisador foi subtraído da massa do coque. O rendimento da fase gasosa não condensável foi determinado por diferença considerando o rendimento total de 100% (equação 3.6).

$$\eta_{OPP} = \frac{M_{OPP}}{M_P} \times 100 \quad (\text{equação 3.4})$$

$$\eta_C = \frac{M_{\text{coque}}}{M_p} \times 100 \quad (\text{equação 3.5})$$

$$\eta_G = \left(1 - \frac{M_{\text{OPP}}}{M_p} - \frac{M_{\text{coque}}}{M_p} \right) \times 100 \quad (\text{equação 3.6})$$

Onde:

η_{OPP} – Rendimento do óleo da pirólise do pneu (%)

η_C – Rendimento do Coque (%)

η_G – Rendimento do Gás (%)

M_{OPP} - Massa do Produto Pirolítico Líquido do Pneu;

M_p - Massa inicial de pneu;

M_{coque} - Massa de coque sem o catalisador.

Na unidade em Escala Piloto foram realizados 4 (quatro) experimentos térmicos, conforme mostrado na tabela 3.3, objetivando avaliar a variação da massa inicial de pneu e da Temperatura do craqueamento. Entretanto, como as maiorias dos processos industriais são contínuos e as propriedades dos OPP's no decorrer do processo são variáveis, buscou-se analisar durante o processo as características físico-químicas e composicional durante a reação de craqueamento.

Tabela 3.3 – Experimentos na Unidade de Escala Piloto.

Experimentos	Temperatura de Craqueamento (°C)	Massa de Pneu inicial (kg)
1	400	30
2	400	20
3	450	20
4	500	20

3.6 FRACIONAMENTO DO ÓLEO DE PIRÓLISE DE PNEU

As amostra coletadas no experimento 4 ($T=500^{\circ}\text{C}$), no decorrer do processo nos tempos de 55'; 65'; 75'; 85'; 95'; 105'; 115' e após 115'), foram fracionadas, via destilação fracionada, em frações de acordo com a faixa de ebulição dos combustíveis derivados do petróleo (THOMAS et al. 2004). O sistema de destilação foi composta por: manta de aquecimento da QUIMIS modelo 0321A15, um balão de fundo redondo de duas vias (500 ml), uma coluna de fracionamento do tipo “*Vigreux*” de oito estágios, um condensador acoplado a um banho termostático (QUIMIS, modelo 0214M2), um funil de decantação de 500 ml e dois indicadores de temperatura, modelo POLI PM-1010, acoplado aos sensores de temperatura (termopar tipo k) . Esse sistema de destilação foi isolado termicamente com uma camada de lã de vidro coberta com papel alumínio, com o intuito de se evitar a perda de energia térmica entre o balão e a Coluna “*Vigreux*” e meio externo, e assim aumentar a eficiência do processo (SANTOS, 2013).

Então, o banho termostático era ligado para que o sistema de condensação operasse na temperatura de 10°C . Em seguida eram adicionados 200g do OPP no balão. Posteriormente, ligava-se a manta aquecedora, estando à mesma ajustada para operar com 4/5 de potência máxima, com o objetivo de evitar a ebulição abrupta da amostra. Os condensados foram coletados em um funil de decantação de acordo a faixa de destilação da gasolina (40°C - 175°C), querosene (175°C - 235°C), diesel leve (235°C - 305°C) e diesel pesado (305°C - 400°C), sendo essas temperaturas aferidas no topo da coluna “*Vigreux*”. Estas frações foram então armazenadas em recipientes de vidro com tampa para posteriores análises de composição.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PNEU INSERVÍVEL.

4.1.1 Análise Granulométrica do pó de borracha

Os resultados da análise granulométrica do pneu triturado, segundo NBR NM 248 (ABNT, 2003), está representado na figura 4.1.

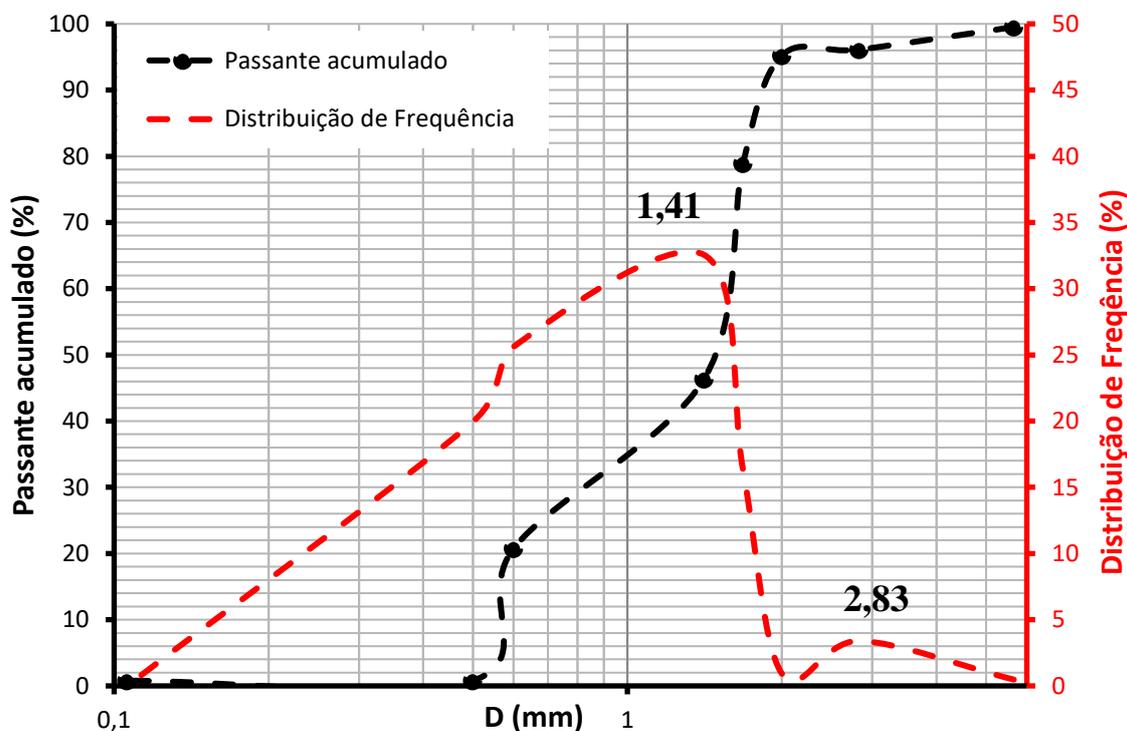


Figura 4.1 - Granulometria do Pneu.

Observa-se que o pneu triturado apresenta 96,13% das suas partículas com diâmetro inferior à 2,83mm, 90% das suas partículas com diâmetro inferior à 1,90, 50% das suas partículas (tamanho médio de partícula) com diâmetro inferior à 1,44 mm e 10% das suas partículas com diâmetro inferior à 0,55 mm. Choi *et al* (2014) realizou o craqueamento de pneus com granulometria variando entre 2 e 3 mm, valores estes semelhantes aos usados nessa pesquisa. Raj *et al* (2013) estudou a influência dos

tamanhos das partículas do pneu (0,30; 0,48; 0,71; 1,00 e 1,18mm) no rendimento do óleo pirolítico produzido, e constatou que o rendimento da fração líquida desse processo é diretamente proporcional ao tamanho das partículas. Para aguado *et al* (2005) o tamanho das partículas tem um grande efeito na cinética da pirólise, que é uma consequência das limitações na taxa de aquecimento das partículas e das limitações de transferência de calor e massa dentro da partícula durante a pirólise. Portanto, para aplicações industriais de um processo contínuo, é indicado trabalhar na faixa de tamanho entre 0,8 e 4,0 mm.

Através da curva de frequência, verifica-se que o material apresenta uma distribuição bimodal, com picos máximos em 1,41 mm e 2,83mm.

4.1.2 Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)

A Figura 4.2 apresenta as curvas das análises de termogravimétrica (TGA), termogravimétrica derivada (DrTGA) e térmica diferencial (DTA) para o resíduo de pneu.

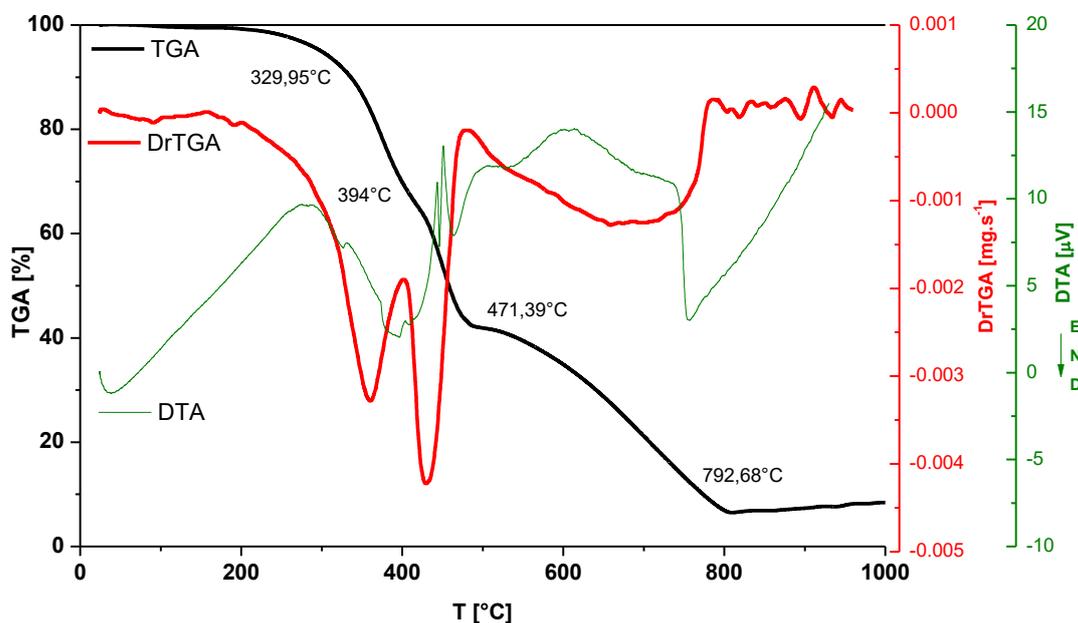


Figura 4.2 - TGA, DrTGA e DTA do resíduo de pneu.

As curvas TG e DTG mostraram sete estágios de perda de massa dentro da faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, especificado na tabela 4.1. Nenhuma mudança de massa óbvia foi registrada antes de 200 °C, indicando o teor de umidade é insignificante na

amostra de resíduo de pneu. A degradação térmica no intervalo de temperatura de 200 a 329,95 °C está associada à decomposição ou volatilização de aditivos usados no processo de fabricação de pneus, como agentes de vulcanização, plastificantes e óleos. O Terceiro estágio de perda de massa ocorreu dentro da faixa de 329,95–394 °C, que pode ser explicada pela decomposição da borracha natural (NR), que ocorre em temperaturas mais baixas que as borrachas de estireno-butadieno (SBR) e borracha de butadieno (BR) (CHOI, 2014). O quarto estágio ocorreu no intervalo de temperatura de 394 – 471,39 °C, atribuído a degradação do SBR e/ou componentes BR em pneus (T. KAN et al.,2017). O quinto estágio de perda de massa ocorreu de 471,39 a 579,46 °C pode ser atribuído à decomposição de borracha de butadieno (BR) (SEIDELT, 2006). Nota-se nesse estágio uma leve estabilização do resíduo de pneu em relação ao comportamento térmico. O sexto estágio corresponde a perda de massa entre 579,46 Á 792,68 °C, atribuída ao craqueamento térmico de carbono fixo do negro de fumo. No último estágio, 792,68 a 1000°C, houve uma estabilidade térmica do material, relacionado aos compostos inorgânicos adicionados como aditivos durante o processamento de borracha (S. VICHAPHUND,2017; WILLIAMS, 2013).

Tabela 4.1 - Estágios de perda de massa na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C.

Estágios	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{pico} (°C)	DTG _{pico} [mg.s ⁻¹ .10 ⁻²]	PMC (%)	PCD
I	25,00	200,00	-	-	-	Água
II	200,0	329,95	-	-	8,92	Aditivos Orgânicos
III	329,95	394,00	375,00	3,28	34,60	NR
IV	394,00	471,39	450,00	4,21	58,13	SBR
V	471,39	579,46	-	-	65,79	BR
VI	579,46	792,68	690,00	1,27	93,39	NF
VII	792,68	1000,00	-	-	-	Aditivos Inorgânicos

*PMC- Perda de massa cumulativa; PCD – Principal composto degradado

Na curva DrTGA, observa-se dois picos acentuados abaixo de 500°C. O primeiro desses picos aparece em 375,54°C e o segundo em 452,04°C. Segundo Osayi *et al* (2018), quando estes resultados são comparados com os valores de degradação térmica de tipos individuais de borrachas na literatura (WILLIAMS, 2013; QUEK & BALASUBRAMANIAN (2013) (NR degrada a cerca de 375 ° C, SBR a cerca de 445 °

C, e BR a cerca de 465 ° C), revela que o primeiro pico pode ser atribuído à degradação de NR e o segundo pico dominante indica a degradação de SBR e BR, um dos principais tipos de polímero na formulação de pneus de automóveis. Acima de 500° C verifica-se um pico muito largo, indicando a degradação do negro de fumo.

Xu *et al* (2018) diz que, Matematicamente, DTG é a curva diferencial da TG, que representa a taxa de perda de massa. Com a curva DTG fica mais claro observar a mudança de perda de massa do que a curva TG. Geralmente, quanto maior o valor do DTG, mais rápida será a reação. Assim, pode-se inferir que as degradações ocorridas antes de 500 °C são as principais reações de pirólise devido aos acentuados picos das curvas de DTG.

Quanto a análise das curvas da DTA, observa-se picos endotérmicos em 350,83°C e 426,76°C, que corrobora as análises de TG e DrTG, para a Volatilização / degradação da NR e SBR, respectivamente. Porém, dois picos endotérmicos, encontrados em 479,81 e 498,44°C, provavelmente relacionado a degradação da borracha BR, puderam ser vistos com clareza apenas nessa análise.

O resíduo sólido, à 792,68°C, foi relativamente baixo (6,61%), o que foi relacionado aos compostos inorgânicos adicionados como aditivos durante o processamento de borracha (WILLIAMS, 2013). Enquanto o resíduo sólido na temperatura de 471,19°C foi de 41,87%.

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada para determinar quais os grupos funcionais presentes na superfície do pneu. A Figura 4.3 apresenta a análise por infravermelho do pneu inservível.

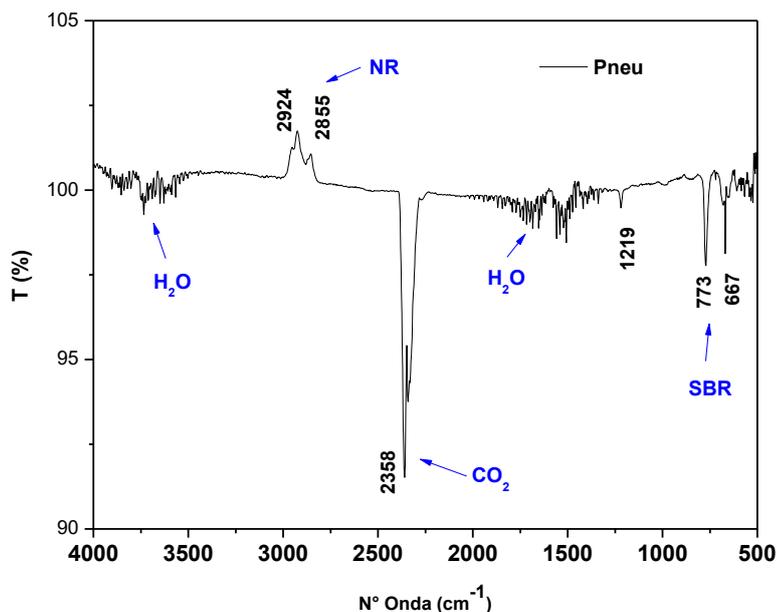


Figura 4.3 - Espectro de infravermelho do Pneu.

A composição da borracha de pneus depende entre outros fatores do fabricante e do tipo de pneu, podendo ser constituído por borracha natural e SBR, polibutadieno ou uma mistura destes (Williams et al, 1990).

Este Estudo obteve picos na região do infra vermelho semelhante aos encontrados por T. Kan *et al* (2017) que realizaram a caracterização da borracha de pneu inservível por meio de FT-IR e concluíram que a borracha analisada indicava mais características de borracha natural (2924 cm^{-1} e 2855 cm^{-1}) e SBR (773 cm^{-1} e 667 cm^{-1}).

Verifica-se, ainda na figura 5.3, picos frequentes entre 4000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} e entre 2000 cm^{-1} a 1312 cm^{-1} , associado a vapores d'agua, provenientes da amostra e/ou do meio. O pico em 2358 cm^{-1} se relaciona a presença de dióxido de carbono, proveniente do meio externo à amostra.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Espectrometria na região do infravermelho

Na figura 4.4 está representada a análise de espectrometria na região do infravermelho dos catalisadores oriundos de rejeito industriais. Analisando o espectro da região do infravermelho da lama vermelha, tratadas com 1M e 2M de HCl, e da zeólita de rejeito de caulim é possível determinar a presença compostos como: óxidos de ferro, óxidos de silício e óxidos de alumínio. Estes materiais enquanto reação com hidróxido de

sódio formam estruturas com ligações Si-O-Al, o que pode indicar a presença de sodalita, que é uma zeólita com estrutura de faces quadradas (sem o prisma), com grande capacidade de troca catiônica devido ao Si e Al, responsável pela maior adsorção em materiais porosos.

Pode-se verificar também a presença de bandas no intervalo de 4000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} que são referentes ao estiramento de grupos O-H indicando a presença de água no material (CASTALDI *et al*,2008). A vibração na banda 1646 cm^{-1} corresponde a presença de Fe-O e o indício dos carbonatos é confirmada pela presença da banda característica em 1384 cm^{-1} , indicativo da ligação C-O (AGRAWAL *et al*,2004). Os picos localizados entre a região 800 cm^{-1} a 600 cm^{-1} corroboram a presença de ligações Al-O em coordenada tetraédrica (CLAYDEN *et al*,2001).

Conforme observado nos infravermelhos, a maioria dos picos estão presentes em ambos catalisadores. A única exceção se encontra no pico localizado em 984 cm^{-1} que segundo Almeida (2015) e Castaldi *et al* (2008) é um pico característico das ligações do tipo Si-O-Al. Para o catalisador LV 1M HCl esse pico é quase imperceptível enquanto na zeólita é o que apresenta maior intensidade.

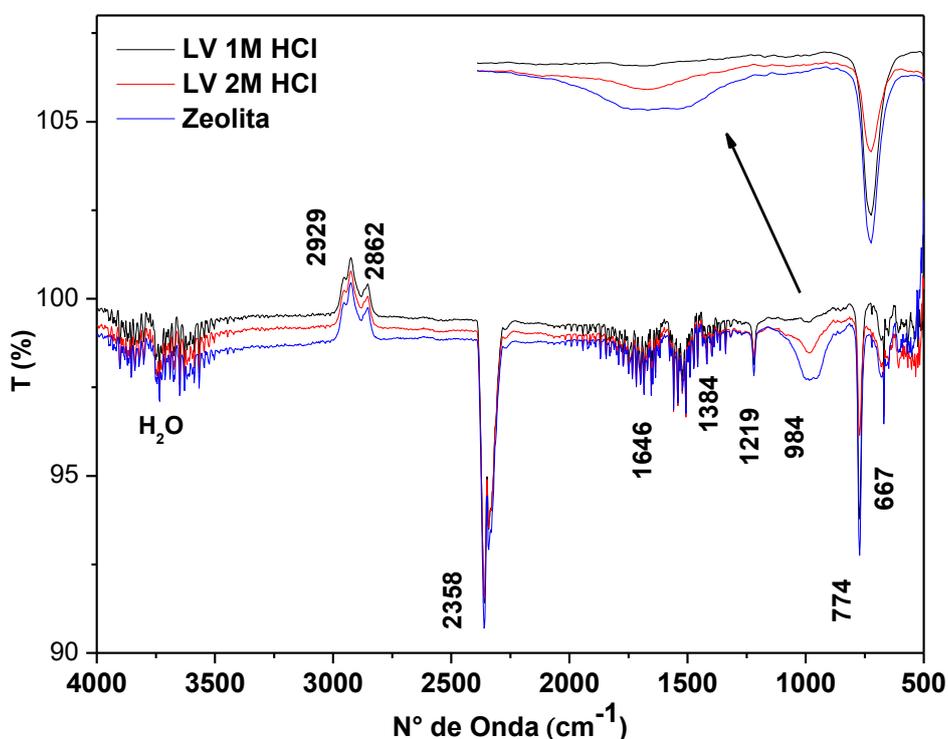


Figura 4.4 - Espectros de infravermelho dos catalisadores de resíduos industriais.

4.2.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X

Segundo Almeida (2015), o aumento da temperatura da calcinação (1000°C) não influencia de forma significativa na variação da composição dos óxidos metálicos majoritários (Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO). Conforme observado na tabela 4.2, fluorescência de raios-x da lama vermelha in natura, tem-se grande presença de óxidos característicos destes materiais como: óxido de ferro (50,65%), óxido de silício (22,49%), óxido de titânio (6,24%) e alumina (3,04%). Infere-se que esses percentuais de óxidos sejam mantidos para os catalisadores a base de lama vermelha. Fator esse desejado no processo de craqueamento do pneu, devido a adsorção dos componentes a base de enxofre do combustível formado.

Esses óxidos são provenientes do minério da bauxita, enquanto o sódio (13,60%) deve-se a adição de hidróxido de sódio durante a etapa de digestão do processo Bayer.

Tabela 4.2 - Fluorescência de raios-x da lama vermelha in natura.

Constituintes	Massa %
Fe_2O_3	50,65
SiO_2	22,49
Na	13,60
TiO_2	6,24
Al_2O_3	3,04
CaO	2,26
Zr	0,62
Ag	0,25
Cl	0,24
MnO	0,14
Co	0,12
S	0,10
K_2O	0,09
V	0,09
Cr	0,04
Nb	0,03

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.2.3.1 Lama vermelha

A figuras 4.5, 4.6, e 4.7 mostram as microscopias eletrônicas de varredura da lama vermelha in-natura e dos catalisadores ativados.

Verifica-se, tanto na LV in-natura quanto nos catalisadores (LV 1M HCl e LV 2M HCl), que os materiais são constituídos por partículas finas com formas de aglomerados, apresentando estrutura superficial e distribuição de tamanho das partículas irregulares. Nota-se ainda, que as amostras de lama vermelha não apresentaram mudanças estruturais significativas e visíveis em sua morfologia pós-tratamento, apresentando, de forma geral, apenas um aumento dos aglomerados de micropartículas com características amorfas.

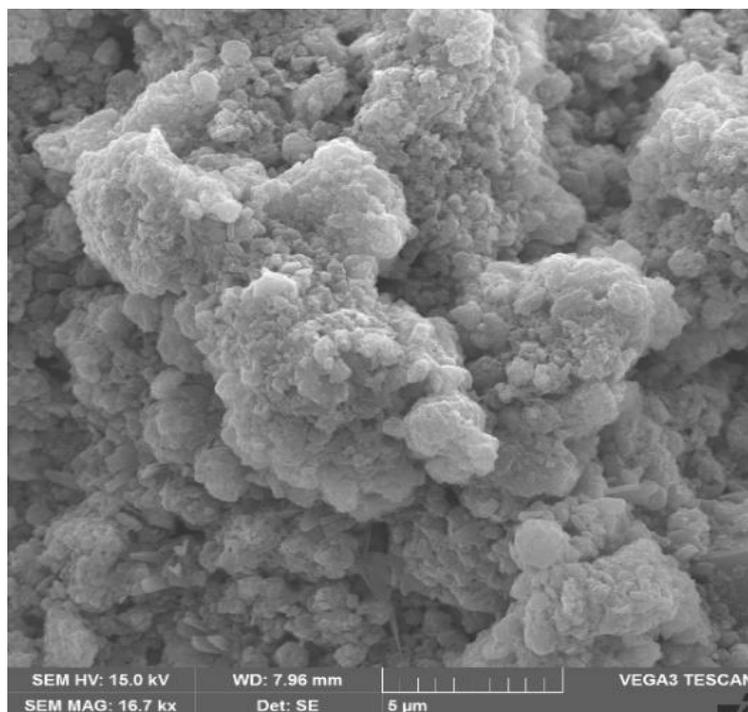


Figura 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura da lama vermelha in natura.

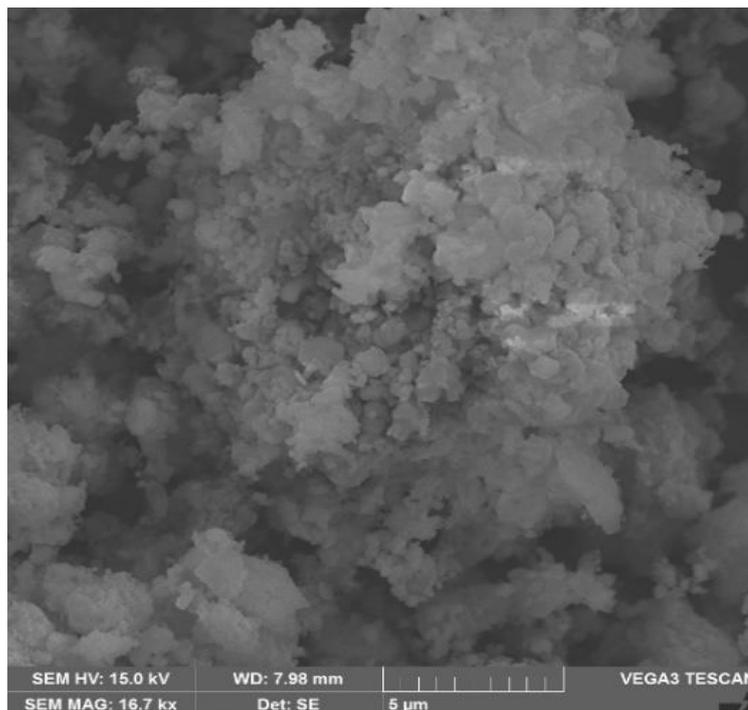


Figura 4.6 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador lama vermelha ativada (1M de HCl e 1000°C).

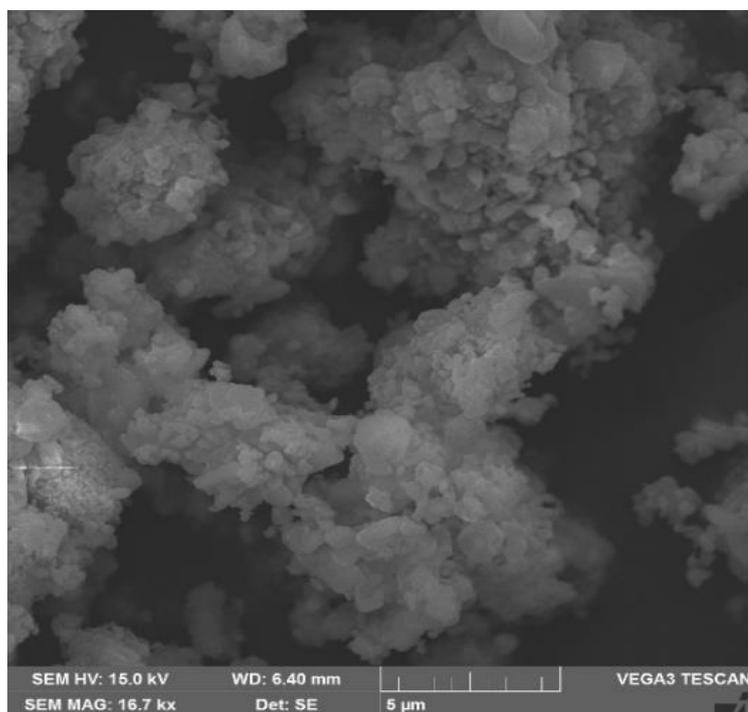


Figura 4.7 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador lama vermelha ativada (2M de HCl e 1000°C).

4.2.3.2 Zeólita de caulim de enchimento

A figuras 4.8 mostra a microscopia eletrônica de varredura da zeólita de caulim de enchimento.

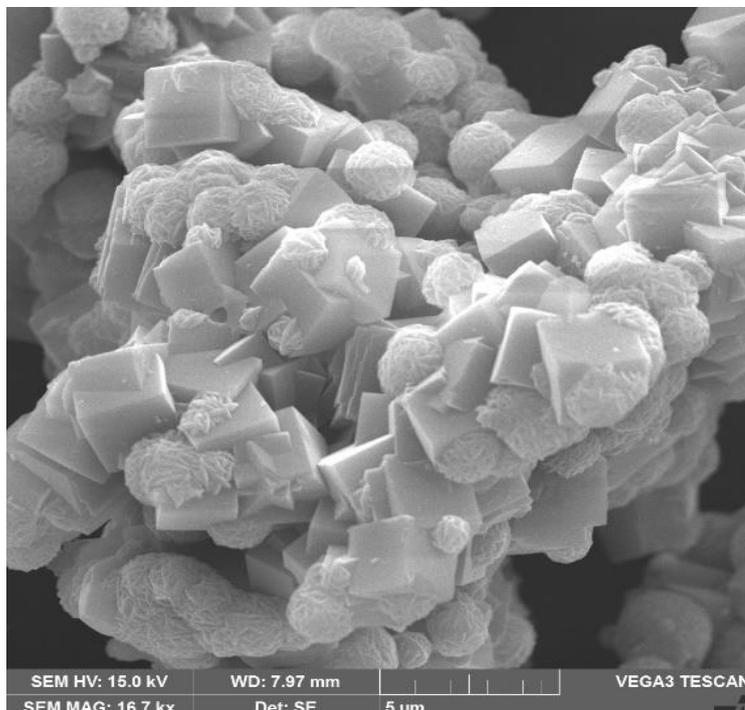


Figura 4.8 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador Zeólita de caulim de enchimento.

Através desta análise, pode-se constatar que o catalisador apresenta em sua morfologia, característica da zeólita A, identificada pela presença dos cristais no formato cúbico, e da hidroxisodalita, caracterizado pela presença de compostos com morfologia esférica.

4.2.4. Análise por energia dispersiva de raios X (EDX)

4.2.4.1 Lama vermelha

Na análise do EDX obtido do MEV, foi possível identificar, através dos mapas das superfícies selecionadas, a composição química dos catalisadores. Nas figuras 4.9, 5.10 e 5.11 estão representados os espectros da lama vermelha in-natura, do catalisador “LV 1M HCl” e do catalisador “LV 2 M HCl”.

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 mostram que os principais elementos na lama vermelha in natura e catalisadores ("LV 1M HCl" e "LV 2M HCl") foram: O, Al, Na, Si, Ti e Fe. Cloro e cálcio também foram encontrados, provavelmente devido à ativação química do catalisador com ácido clorídrico e carbonatos presentes no minério, respectivamente.



Figura 4.9 - Análise por energia dispersiva de raios X da lama vermelha.

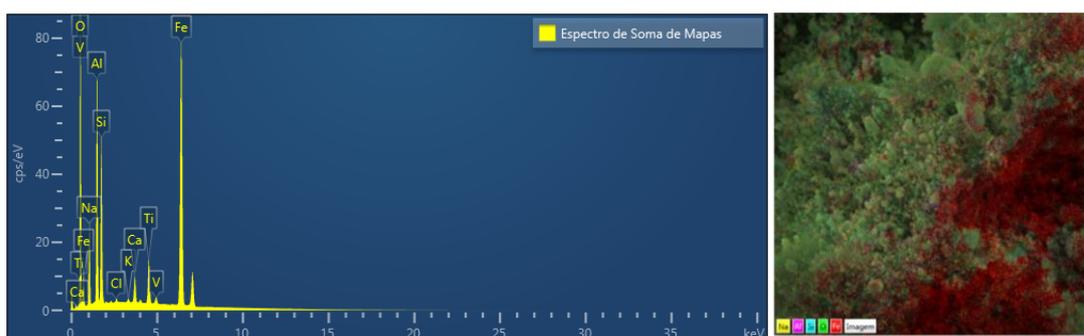


Figura 4.10 - Análise por energia dispersiva de raios X do catalisador lama vermelha ativada (1M de HCl).

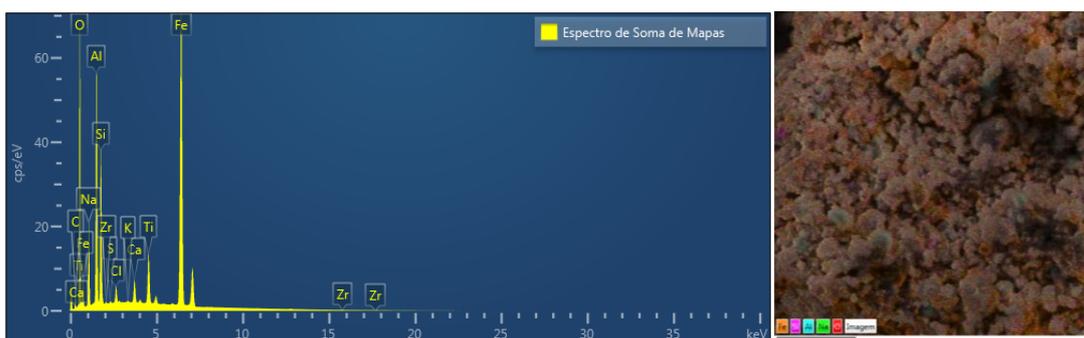


Figura 4.11 - Análise por energia dispersiva de raios X do catalisador lama vermelha ativada (2M de HCl).

Devido ao EDS ser uma análise elemental semiquantitativa da superfície do mineral, é possível obter valores para os elementos químicos identificados em termos de

% massa e % de massa atômica. Na tabela 4.3 está representado a composição química dos elementos, em % massa, para a lama vermelha in-natura e para os catalisadores (LV 1M HCl e LV 2M HCl).

Notou-se que conforme aumento da concentração do ácido, na ativação do catalisador, o teor de oxigênio diminuiu enquanto o de titânio e ferro aumentava. Pode-se, ainda, quantificar a presença de cloro nos catalisadores.

Nos três materiais, os componentes majoritários foram o oxigênio (29,903-46,672%), ferro (21,631-27,980%), Alumínio (7,341-14,332%) e sódio (4,955-8,511%), ratificando os dados obtidos na análise de fluorescência de raios-x.

Tabela 4.3 - Elementos que compõem a lama vermelha e o catalisadores (LV 1M HCl e LV 2M HCl) em % massa.

Elementos	Lama Vermelha	LV 1M HCl	LV 2M HCl
O	50.23	45.72	43.76
Na	12.27	9.31	9.29
Al	11.50	12.28	12.53
Si	7.66	8.06	7.42
Ti	2.08	2.16	2.41
Fe	15.67	21.11	22.77
Cl	0.29	0.15	0.64
Ca	0.21	1.01	0.86
K	0.05	0.13	0.05
V	0.05	0.07	-
S	-	-	0.09
Zr	-	-	0.19
Total	100.00	100.00	100.00

4.2.4.2 Zeólita

A partir da análise do MEV da zeólita, foi possível identificar a presença de dois tipos de zeólita (zeólita A e hidroxisodalita). Então a análise do EDS, deste material, foi realizada tanto por pontos selecionados (pontos onde se obtinha os compostos com morfologia cúbica e esférica) quanto por mapas das superfícies selecionadas. Os resultados estão mostrados na tabela 4.4, em % massa.

Comparado as duas zeólitas, observa-se baixa variação no percentual dos elementos químicos identificados. Porém, notou-se traços de ferro apenas na hidroxisodalita.

A razão Si/Al para zeólita A, foi de 1,014, enquanto para a hidroxisodalita foi de 0,997. Para o catalisador, como um todo, foi de 0,960, o que é próximo a 1, significando que a síntese das zeólitas foi realizada com êxito, pois segundo Wang *et al* (2009) e Freitas *et al* (2011) estas zeólitas apresentam relação Si/Al entre 1, e 1,2.

Observa-se, ainda, nas análises realizadas por pontos, valores elevados para o elemento carbono (próximo a 13%), enquanto na análise realizada por superfície não se identificou tal elemento. Então, pode-se inferir que este carbono pode advir da fita dupla face que prende o material a ser analisado ao suporte.

Tabela 4.4 - Elementos que compõem a Zeólita de rejeito de caulim em % massa.

Elementos	Zeólita A	Hidroxisodalita	Zeólita de rejeito de caulim
O	55,53 ± 2,24	52,71 ± 9,73	53.57
Na	9,31 ± 0,14	7,98 ± 0,41	15.14
Al	11,14 ± 1,90	12,82 ± 3,45	15.79
Si	11,11 ± 2,18	13,21 ± 4,04	15.08
Ti	-	-	0.13
Fe	-	0,17*	0.26
C	13,33 ± 1,99	13,19 ± 2,77	-
Total	-	-	100,00

* Identificado apenas em um ponto.

4.3 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO EM ESCALA DE BANCADA

O estudo do processo de craqueamento, em escala de bancada, ocorreu por meio de quatro grupos: No primeiro grupo foi estudado o comportamento desse processo com relação a variação da temperatura (T=400°C, T=425°C, T=450°C, T=475 e T= 500°C). No segundo, modificou-se os catalisadores comerciais (carbonato de cálcio, carbonato de sódio e hidróxido de cálcio). O terceiro grupo foi composto por catalisadores oriundos de rejeitos industriais (lama vermelha 1M HCl, lama vermelha 2M HCl e zeólita). O último

grupo foi composto por craqueamento do pneu impregnado com hidróxido de sódio em diferentes concentrações (0,5M, 1,0M e 2,0M).

A Tabela 4.5 mostra os parâmetros operacionais e os resultados obtidos para os quatorze experimentos de craqueamento de pneus inservíveis. Assim, nos experimentos foi avaliado a influência dos parâmetros de processo como temperatura, tipo e origem do catalisador e concentração do hidróxido de sódio. Todos experimentos, nessa escala, foram realizados à uma mesma taxa de aquecimento (10 °C/min).

Tabela 4.5 - Parâmetros operacionais e rendimentos dos experimentos de craqueamento em Escala de Bancada utilizando Pneu Inservíveis.

Parâmetros processo	TC (°C)	TIC (°C)	TeIC (min)	TTP (min)	OPP (%)	Coque (%)	Gás (%)
Pneu (térmico)	400	284	26	65	19,84	71,76	8,4
Pneu (térmico)	425	247	25	65	30,63	64,35	5,02
Pneu (térmico)	450	-	-	71	41,02	52,76	6,22
Pneu (térmico)	475	216	19	71	47,22	44,26	8,52
Pneu (térmico)	500	313	26	70	47,43	43,94	8,63
Pneu (10 % CaCO ₃)	500	253	23	75	47,3	45,45	7,25
Pneu (10 % Na ₂ CO ₃)	500	342	27	75	49,99	41,82	8,19
Pneu (10 % Ca(OH) ₂)	500	337	32	75	47,78	43	9,22
Pneu (10 % Lama vermelha -1M HCl)	500	377	35	70	47,6	42,78	9,62
Pneu (10 % Lama vermelha -2M HCl)	500	377	35	70	49,77	42,49	7,74
Pneu (10 % Zeólita)	500	262	24	70	52,42	39	8,58
Pneu Impregnado 0,5 M NaOH	500	406	32	70	44,95	44,81	10,24
Pneu Impregnado 1,0 M NaOH	500	408	39	70	46,66	43,85	9,49
Pneu Impregnado 2,0 M NaOH	500	393	32	70	46,44	44,73	8,83

TC: temperatura de craqueamento; TIC: Temperatura inicial de Craqueamento; TeIC: Tempo inicial de Craqueamento; TTP: Tempo total de processo

Verifica-se, nos craqueamentos térmicos que os rendimentos dos produtos líquidos crescem conforme a temperatura do processo aumenta. No craqueamento com

temperatura de 400°C o rendimento do OPP foi de 19,84% enquanto o realizado à 500°C foi de 47,43%. Conforme verificado nas análises termogravimétricas do pneu (seção 5.1.2), em torno de 400°C ocorre majoritariamente a degradação da borracha natural enquanto em temperaturas próximas a 500°C, além do NR, tem-se a degradação de SBR e BR que contribuem para aumentar o rendimento da fase líquida.

O resíduo sólido do processo de craqueamento obteve comportamento inverso ao líquido. Com o aumento da temperatura, o rendimento do coque diminuiu. O resíduo sólido para o processo com temperatura de 400°C foi de 71,76% enquanto o realizado à 500°C foi de 47,43%. Essa redução do coque com o aumento da temperatura também foi encontrada no trabalho de Osayi *et al* (2018) que craquearam pneu em temperaturas de 350 a 750°C.

Os gases obtiveram pouca variação no processo térmico. O menor valor foi obtido na temperatura de 425°C (5,02%) e a maior em 500°C (8,63%). Porém, observa-se um crescimento do percentual dos gases com o aumento da temperatura quando se estuda o intervalo de 425° à 500°C. Na temperatura de 400°C obtêm-se 8,4% de gases formados, valor este superior aos encontrados nas temperaturas de 425°C e 450°C. Possivelmente atribuído a gases de baixo peso molecular.

Para o craqueamento com catalisadores comerciais (CaCO_3 , Na_2CO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$), verificou-se que eles propiciam uma elevação no rendimento do OPP quando comparado com o processo térmico na mesma temperatura, sendo o processo com carbonato de sódio o que apresentou o maior rendimento (49,99%).

Nos processos com catalisadores de rejeitos industriais (LM 1M HCl, LM 2M HCl e zeólita de caulim de enchimento), constata-se que todos os rendimentos líquidos foram superiores ao craqueamento térmico à mesma temperatura. Destaque para o craqueamento com zeólita de caulim de enchimento que obteve o maior rendimento da fase líquida (52,42%) entre todos os 14 experimentos. Isso pode ser atribuído a estabilização do *d*-limoneno, junto com essa zeólita, em temperaturas acima de 400°C, para posterior condensação, aumentando assim o rendimento da fase líquida. Os rejeitos sólidos desses processos seguiram a seguinte ordem: $\text{Coque}_{\text{LV1M}} > \text{Coque}_{\text{LV2M}} > \text{Coque}_{\text{Zeólita}}$, Comportamento inverso ao encontrado na fase líquida.

Quanto aos processos de craqueamento utilizando pneu impregnado com hidróxido de sódio (0,5; 1,0 e 2,0 M) obtêm-se rendimentos, da fase líquida, inferiores aos demais processos à mesma temperatura, destaque para o processo com 0,5M de NaOH que obteve o menor rendimento do OPP (44,95%), entre todos experimentos de bancada.

Além disso, notou-se, neste experimento, que a fração gasosa foi a maior (10,24%) entre todos os experimentos. Provavelmente o ataque químico na borracha do pneu inservível propiciou um enfraquecimento de algumas ligações químicas gerando mais compostos de cadeia menores (não condensáveis) após a pirólise.

Para os parâmetros tempo inicial de craqueamento (TIC) e temperatura inicial de craqueamento (TeIC), verifica-se que os menores valores foram encontrados para o processo térmico a 475°C e o maior para processo utilizando pneu impregnado 1M de NaOH à 500°C.

Constata-se que o processo com carbonato de cálcio proporciona a maior redução dos valores tanto do TIC quanto do TeIC em comparação ao craqueamento térmico à mesma temperatura, mostrando que este catalisador possui uma ação mais efetiva na quebra das cadeias carbônicas, nos períodos iniciais, entre todos catalisadores estudados. Esse comportamento, redução da energia de ativação, do processo de craqueamento com CaCO_3 , como catalisador, também foi identificado nos estudos de Santos (2015), onde o processo com este catalisador foi o mais efetivo em comparação aos realizados com carbonato de sódio e alumina ativada.

Por outro lado, os processos com pneu impregnado obtiveram os valores de TIC e de TeIC elevados, indicando que o tratamento químico com NaOH no pneu inservível, antes do craqueamento, aumenta a estabilidade térmica do pneu. Destaque para o processo com pneu impregnado com 1M de NaOH, que obteve os maiores valores de TIC (39 minutos) e TeIC (408°C)

4.3.1 Índices de Acidez dos OPP's em escala de bancada

A figura 4.12 apresenta os índices de acidez dos Óleos de Pirólise de Pneu obtidos do craqueamento em Escala de Bancada.

Para o processo térmico (T=400°C, T=425°C, T=450°C, T=475°C, T=500°C), verifica-se que o índice de acidez apresenta valores relativamente baixos, quando se comparados com craqueados de óleos e gorduras. Essa diferença, possivelmente, deve estar associada à redução de ácidos carboxílicos com curtas cadeias carbônicas. Constata-se, ainda, que não houve uma variação significativa, desse parâmetro, nesses OPP's, com exceção do experimento em T=425°C, que obteve o menor valor em média (3,35 mgKOH/g).

Para os processos com catalisadores comerciais, segundo grupo, observa-se comportamentos bastantes distintos, dependendo do catalisador empregado. O craqueamento com carbonato de sódio (7,24 mgKOH/g) apresentou o maior valor para o índice de acidez e o com hidróxido de cálcio o menor (0,13 mgKOH/g) entre todos os processos estudados. No caso do processo com Na_2CO_3 , pode-se inferir que o uso desse catalisador faz com que a acidez do OPP cresça, possivelmente pela facilitação das reações de substâncias oxigenadas, presentes no pneu, com radicais livres, gerando OPP com maior percentual de produtos oxigenados. Enquanto no craqueamento com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, propicia a redução da acidez, provavelmente atribuída pela fusão por parte desse catalisador gerando uma base forte.

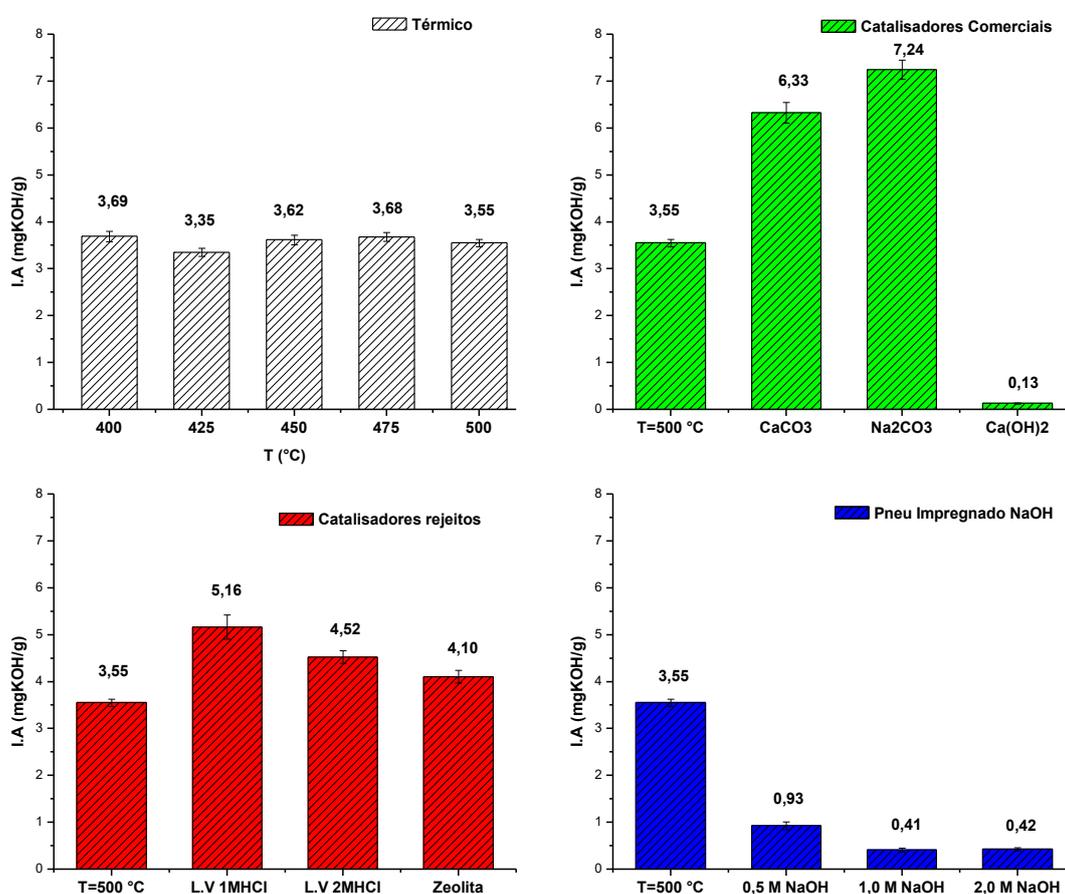


Figura 4.12 - Resultados do índice de acidez dos Óleos de Pirólise de Pneu obtidos do craqueamento em Escala de Bancada.

Os índices de acidez do processo com catalisadores oriundos de rejeitos industriais, grupo 3, também apresentaram valores superiores ao craqueamento térmico

na mesma temperatura. A acidez desses processos ficou classificada da seguinte maneira:

$$I.A_{LV1M} > I.A_{LV2M} > I.A_{zeólita}$$

Para o grupo 4, os valores para esse parâmetro foram inferiores a 1 mgKOH/g, demonstrando que o emprego dessa técnica (impregnação de NaOH no pneu) foi bem-sucedida na redução da acidez do produto. Uma possível explicação para isso, pode ser atribuído à reação de neutralização dos cristais de NaOH, impregnado no pneu, com os compostos ácidos gerados nesses craqueamentos.

4.3.2 Composição dos OPP's em escala de bancada

4.3.2.1 Caracterização por Infravermelho

A Figura 4.13 apresenta os espectros de infravermelho dos OPP obtidos nos processos de craqueamento térmico em escala de bancada.

A partir desses gráficos foi possível identificar os principais grupos funcionais encontrados nos OPP's do processo térmico e verificar se o incremento da temperatura altera na presença de um grupo funcional. Esses dados são mostrados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Grupos funcionais encontrados nos OPP's do processo térmico.

Tipo de Grupo funcional	Nº Onda (cm-1)	Classe do Componente	T=500°C	T=475°C	T=450°C	T=425°C	T=400°C
C-H Axial	3000-2800	Alcanos	x	x	x	x	x
C=O Axial	1710-1760	Ácidos carboxílicos	-	-	-	-	-
C=C Axial	1630-1590	Acenos	x	x	x	x	x
C-H Axial	1465-1350	Alcanos	x	x	x	x	x
C-O Axial	1300-950	Álcool 1°, 2°, 3°, Fenol	x	-	x	x	-
O-H Angular							
C-H Axial	900-650	Aromáticos	x	x	x	x	x

Observa-se estiramento vibracional C-H entre 2800 e 3000 cm^{-1} e deformação vibracional entre 1465 e 1350 cm^{-1} indicando a presença de carbonos com hibridização do tipo sp^3 , característicos de alcanos. Essas bandas foram encontradas para todos 5

experimentos. Grupos funcionais como alcenos e aromáticos também foram comuns a todos processos, identificados pelas bandas nas regiões de 1630-1590 e 900-650, respectivamente.

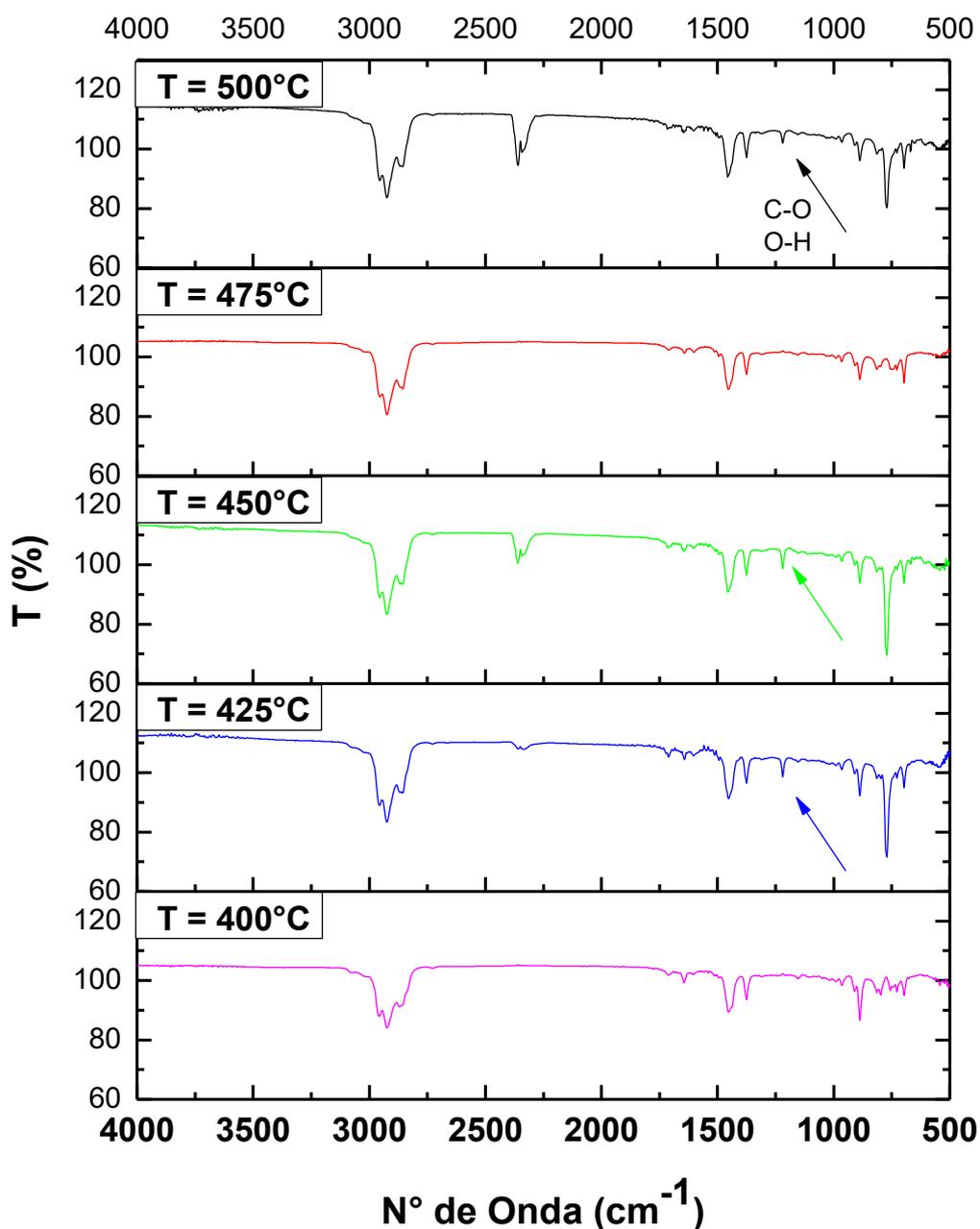


Figura 4.13 - Espectros de Infravermelho dos OPP Térmico.

Porém, nem todos grupos funcionais foram identificados em todos os experimentos. Os álcoois, identificado pelo estiramento axial do C-O e deformação

angular O-H entre $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$, foram encontrados apenas nos processos em $T=425^\circ\text{C}$, $T=450^\circ\text{C}$ e $T=500^\circ\text{C}$.

A Figura 4.14 apresenta os espectros de infravermelho dos OPP obtidos para os processos de craqueamento termocatalítico utilizando catalisadores comerciais (2º grupo) e catalisadores oriundos de rejeitos industriais (3º grupo) em escala de bancada.

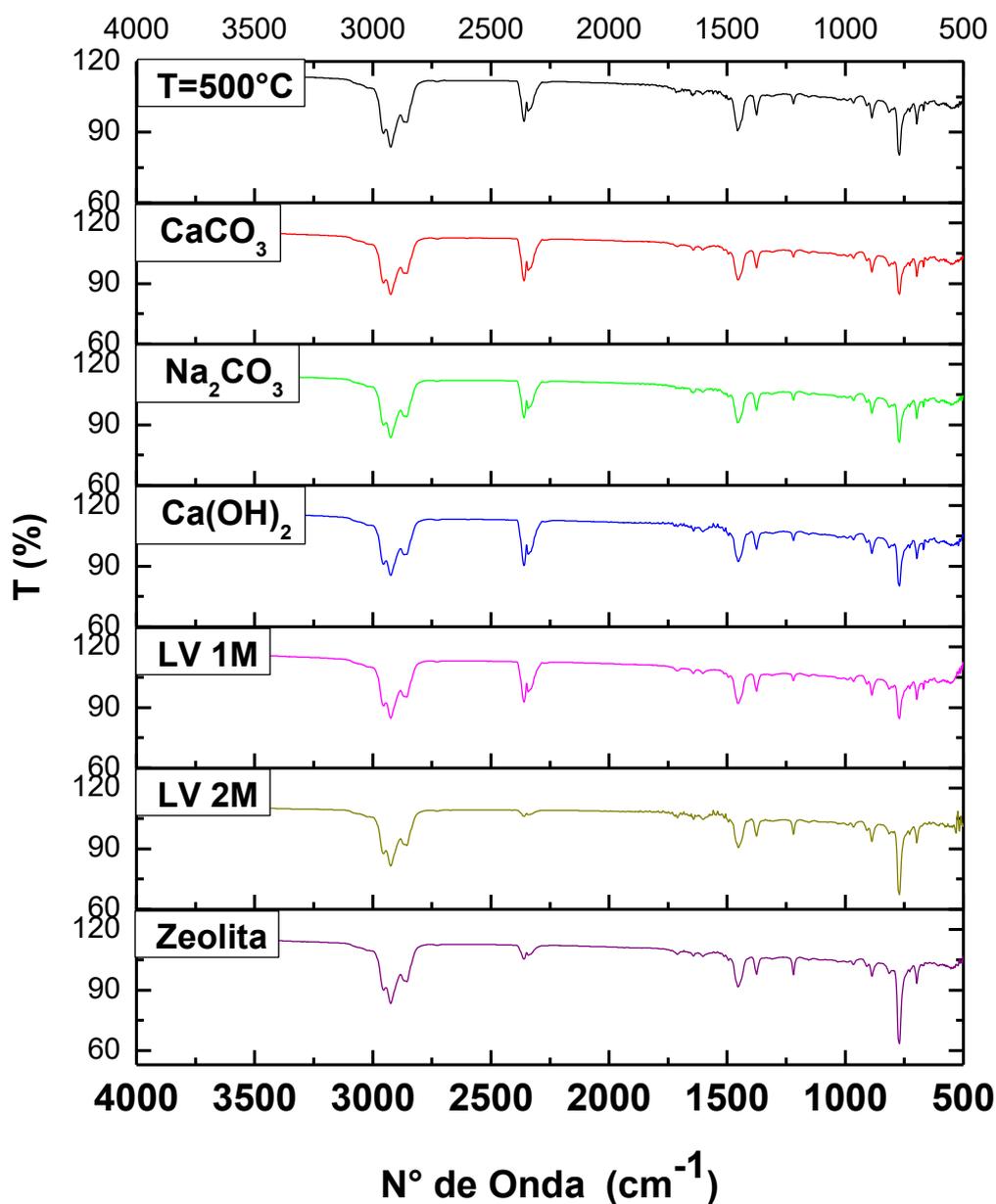


Figura 4.14 - Espectros de Infravermelho dos OPP com catalisadores.

Nestes espectros, observa-se que os picos identificados no tratamento térmico à 500°C foram também identificados nos Infravermelhos dos processos com catalisadores comerciais e com catalisadores oriundos de rejeitos industriais. Constata-se, porém, alteração na intensidade da transmitância quando se altera os catalisadores. Então, pode-se inferir que possivelmente os OPP's apresentam os mesmos compostos, mas com concentrações distintas.

A banda próxima de 2360 cm^{-1} , refere-se à deformação axial assimétrica característica do CO_2 , estiramento este presente em todos tratamentos com catalisadores.

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 4.15 mostra a análise composicional por Espectros de FIT-IR dos produtos líquidos, para os tratamentos com impregnação de NaOH em 0,5M; 1,0M e 2,0M.

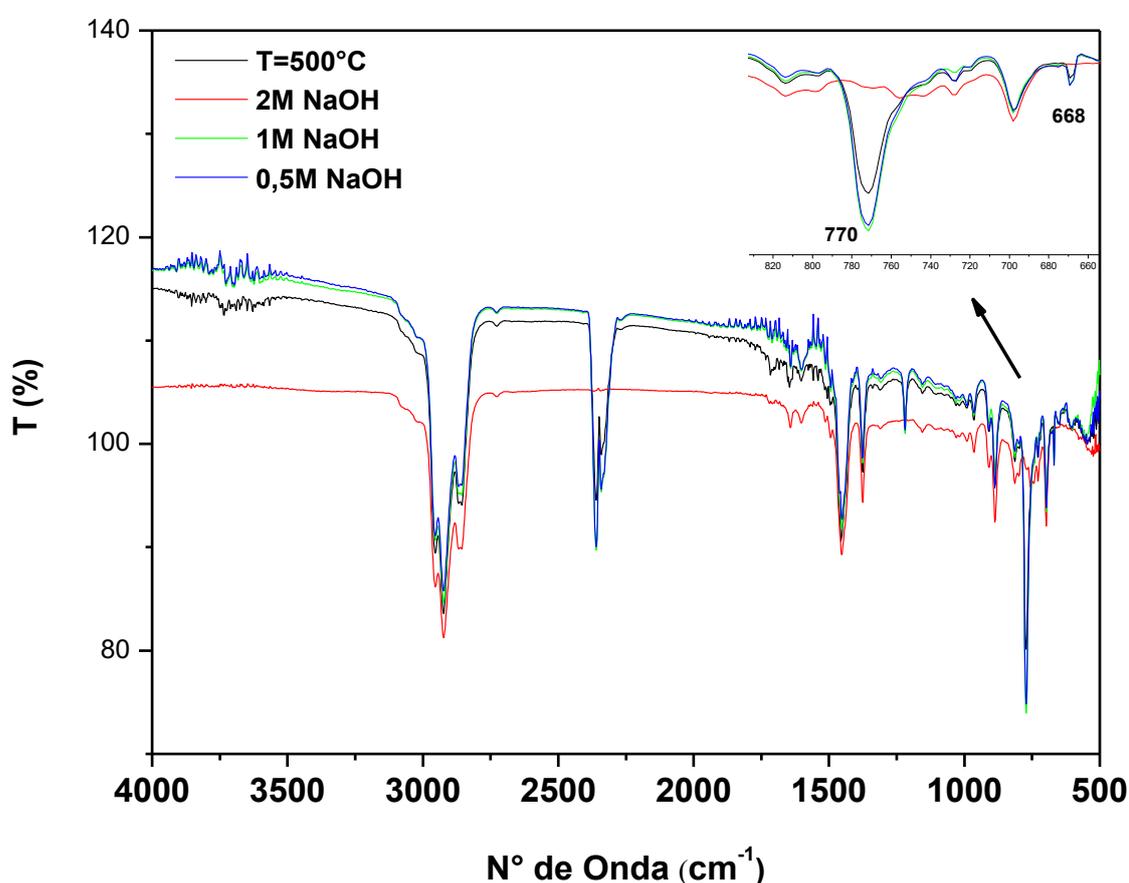


Figura 4.15 - Espectros de Infravermelho dos OPP Impregnado com NaOH.

Os picos característicos de alcanos, alcenos e álcoois caracterizados nos espectros de FTIR do processo térmico à 500°C se repetiram para todos processos de craqueamento que utilizaram a impregnação química do pneu.

No espectro de FTIR do OPP com 2M de NaOH, houve uma importante mudança em comparação aos demais espectros. As bandas 770 cm^{-1} e 668 cm^{-1} , relacionadas aos aromáticos mono ou dissustituídos, desapareceram.

4.3.2.2 Cromatografia dos OPP's

A figura 4.16 mostra a composição química dos OPP's obtidos dos craqueamentos térmicos ($T=400^{\circ}\text{C}$, $T=425^{\circ}\text{C}$, $T=450^{\circ}\text{C}$, $T=475^{\circ}\text{C}$, $T=500^{\circ}\text{C}$). Os compostos foram identificados e classificados em 3 grupos: Hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e heteroaromáticos (compostos que possuem outros elementos além de carbono e hidrogênio).

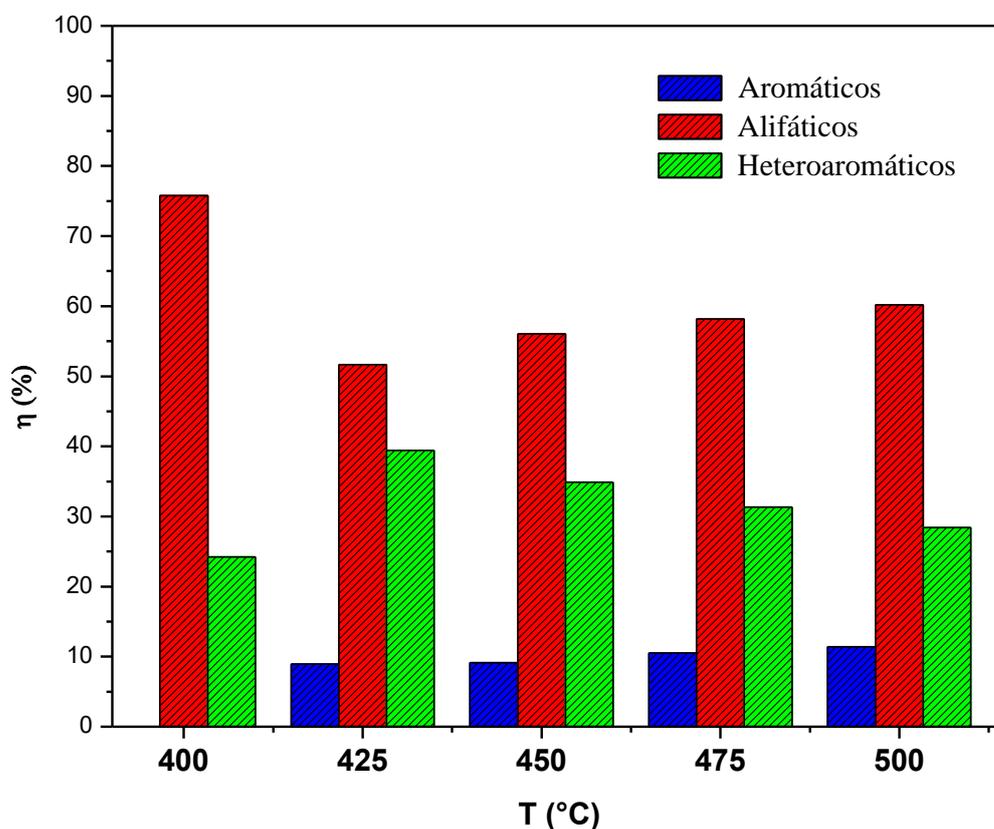


Figura 4.16 - Composição química dos OPP's dos craqueamentos térmicos.

Verifica-se que o percentual de hidrocarbonetos aromáticos foi semelhante ao encontrado na literatura. No trabalho Alvarez *et al* (2017) o percentual de aromáticos foi de 12,01 à 425°C e 12,76 à 475°C .

Observa-se que houve variação desses hidrocarbonetos conforme se alterava a temperatura do processo, obtendo como 0,00% de aromáticos no processo à 400°C e 11,40% à 500°C. Em Pinho *et al* (2018), o percentual de aromáticos também aumentou com o aumento da temperatura, o percentual de aromáticos à 425°C foi de 5,4% e à 500°C foi de 7,8%.

Os compostos alifáticos foram os compostos com maior percentual em todas as temperaturas, obtendo o valor máximo para $T = 400^{\circ}\text{C}$ (76,79%) e mínimo para $T = 425^{\circ}\text{C}$ (51,67%). Alvarez *et al* (2017) encontrou um percentual de alifáticos à 425°C de 40,85% e à 475°C de 44,14% enquanto Pinho *et al* (2018) encontrou à 425°C um valor de 31,4% e à 500°C de 29,8%. Provavelmente, essa diferença com a literatura se dê em decorrência do percentual de borracha natural empregado, na constituição do pneu deste estudo, ser maior do que observado na literatura.

Na temperatura de 400°C, encontra-se o mínimo valor para os hidrocarbonetos aromáticos (0,00%) e o máximo valor para compostos alifáticos (76,79%) entre todos craqueamentos térmicos. Isso ocorreu, possivelmente, pela degradação do polímero da borracha natural, gerando D-limoneno e compostos derivados dele, que ocorre em temperaturas mais baixas que as borrachas de estireno-butadieno (SBR) e borracha de butadieno (BR).

A partir de 425°C os OPP's do processo térmico obtiveram comportamento linear crescente para os compostos aromáticos e alifáticos e linear decrescente para os heteroaromáticos. Constata-se também que o percentual de heteroaromáticos decresce com o aumento de alifáticos.

A figura 4.17 mostra a composição química dos OPP's obtidos dos craqueamento do grupo 2 (com catalisadores comerciais) e do 3 (com catalisadores oriundos de rejeitos industriais). Os compostos foram identificados e classificados em 3 grupos: Hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e heteroaromáticos (compostos que possuem outros elementos além de carbono e hidrogênio).

De maneira geral, pode-se inferir que o uso de catalisadores favorece a produção de compostos alifáticos, sendo o processo com zeólita o que obteve o maior aumento em relação ao processo térmico (31,90%). Quanto aos compostos aromáticos, os processos com catalisadores proporcionaram uma redução dos mesmos, sendo o processo com lama vermelha 1M HCL o que obteve a maior redução (45,89%), justificado pela ausência dos picos característicos do tolueno e xilenos, e menor área de composto com benzeno em relação ao experimento com LV 2M e zeólita. Os compostos com mais de dois elementos

químicos em sua composição obtiveram, de maneira geral, uma redução em comparação ao processo térmico, sendo o processo com lama vermelha 2M o que obteve a maior redução (52,02%).

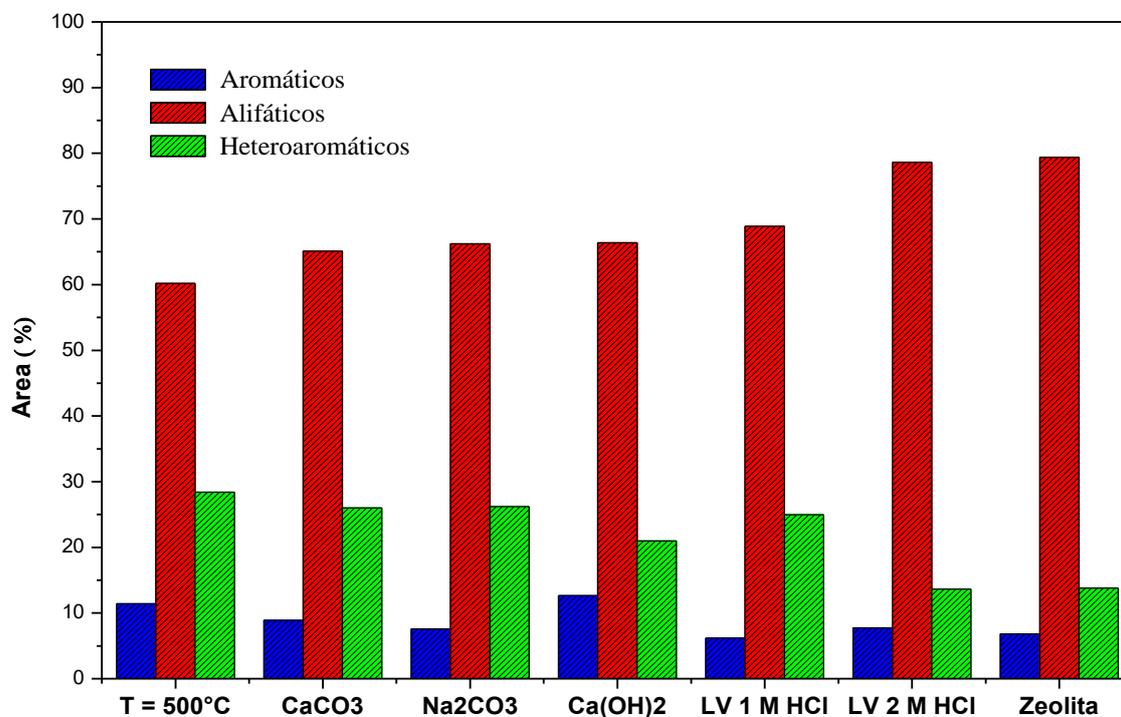


Figura 4.17 - Composição química dos OPP's dos craqueamentos térmico catalítico.

No craqueamento do grupo 2, chama-se a atenção para o processo com Ca(OH)₂ que obteve o maior percentual de aromáticos (12,63%) e alifáticos (66,39%), e consequentemente menor percentual de heteroaromáticos (20,98%).

Para o processo do grupo 3 destaca-se o craqueamento com lama vermelha 2M e com zeólita, pois ambos processos se assemelham quanto a composição, obtendo valores máximos para os alifáticos, 78,62 e 79,40 respectivamente, e mínimos para heteroaromáticos, 13,63% e 13,79% respectivamente.

Destaca-se, ainda, que os catalisadores oriundos de resíduos industriais possibilitaram os menores valores para os aromáticos. Nos processos com LV 1M, LV 2M e zeólita de caulim, obteve-se valores de 6,17; 7,75 e 6,82 em % de área, respectivamente. Isso pode ser explicado pela ausência de picos característicos do tolueno e xilenos. Souza (2013) avaliou a aplicação da lama vermelha na remoção de derivados

do petróleo (benzeno, tolueno e xileno) e verificou que esse rejeito possui a capacidade de adsorver esses compostos (BTX) em cerca de 85%.

Uma importante constatação obtida nos cromatogramas, mostrada na figura 4.18, refere-se a presença de compostos com enxofre na composição dos OPP's. Verifica-se que o uso de catalisadores no processo de craqueamento de pneus, favorece a redução ou eliminação de compostos com enxofre na fração líquida. Com exceção do experimento com CaCO_3 , nota-se que o pico característico do composto $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{S}$, obtido no experimento térmico à 500°C , deslucou-se, indicando presença de outros compostos sem enxofre, ou desapareceu.

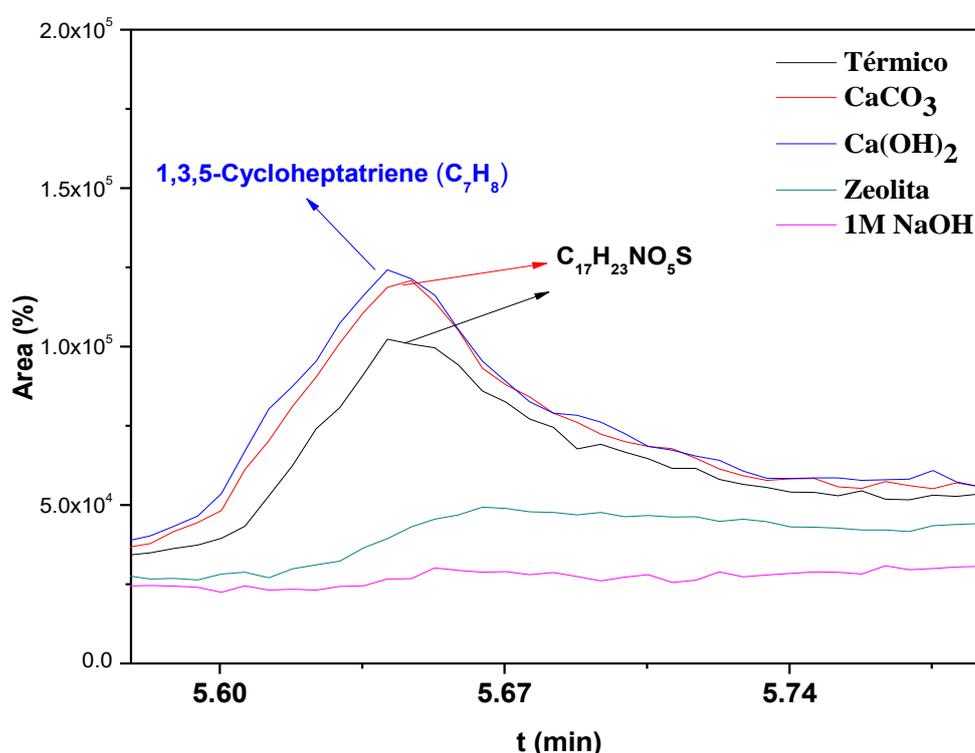


Figura 4.18 - Redução dos Compostos com enxofre na composição dos OPP's

A figura 4.19 mostra a composição química dos OPP obtidos dos craqueamentos dos grupos 4. Os compostos foram identificados e classificados em 3 grupos: Hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e heteroaromáticos (compostos que possuem outros elementos além de carbono e hidrogênio).

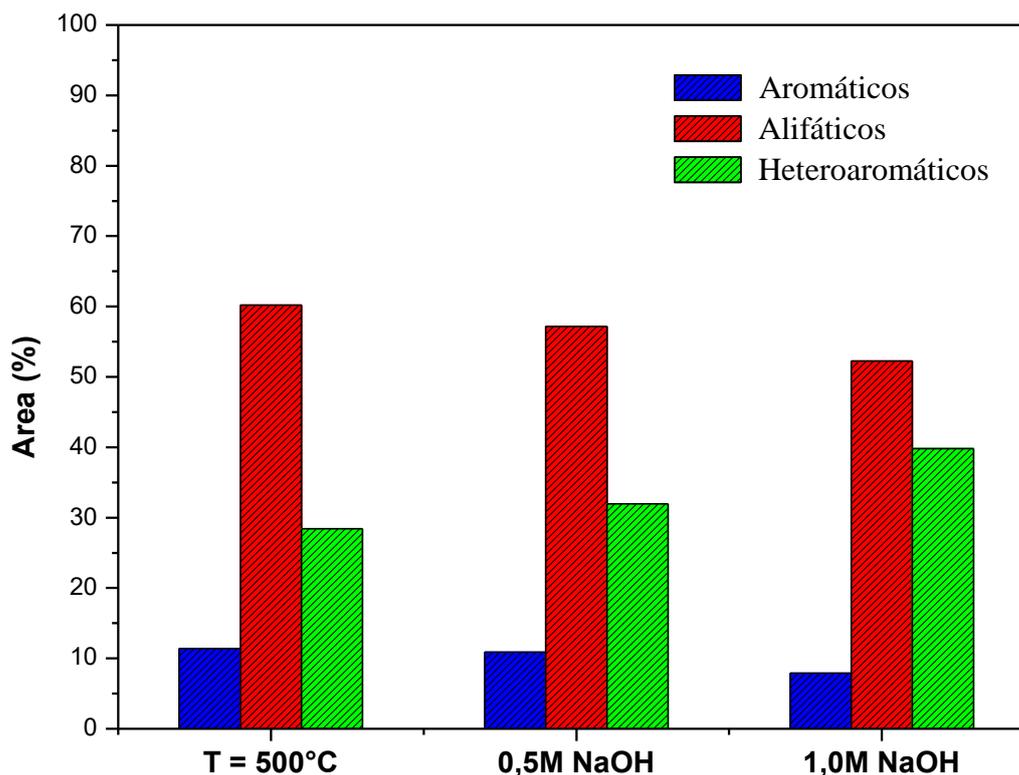


Figura 4.19 - Composição química dos OPP's dos craqueamentos do Pneu impregnado com NaOH.

Verifica-se, nas concentrações estudadas de NaOH, que o aumento da concentração da base favorece a formação de compostos heteroaromáticos e redução de alifáticos. Para o processo com 1M de NaOH obteve-se um aumento de 40,21% de heteroaromáticos e uma redução de 30,59% de alifático em comparação ao processo térmico. Uma possível explicação para isso, pode ser atribuída ao enfraquecimento das ligações do polímero da borracha natural pelo ataque químico da base, favorecendo a reação do oxigênio, ou outro elemento químico diferente do carbono e hidrogênio, com os radicais gerados da NR.

Dentro dos alifáticos, que foram os compostos com maiores áreas, em todos os experimentos, tem-se um composto que é primordial para que isso ocorra e esse composto é denominado de d-limoneno. Então, na figura 4.20 estão mostrados a variação desse componente para os craqueamentos dos 4 grupos.

No primeiro grupo, craqueamento térmico, verificou-se que o percentual de d-limoneno aumentou conforme aumento da temperatura, para a faixa de 425°C á 500°C. Porém o experimento realizado à 400°C apresentou a maior área (56,06%) de d- limoneno entre os experimentos térmicos.

Para o segundo grupo, com catalisadores comerciais, verifica-se que o experimento com carbonato de cálcio não teve influência significativa na quantidade de d-limoneno formada, enquanto o carbonato de sódio apresentou um incremento de 11,04% de área e o hidróxido de cálcio de 6,70% de área em relação ao experimento térmico na mesma temperatura.

No craqueamento térmico, tem-se a maior área cromatográfica (56,06%) para o experimento à 400°C, devido este ser o processo com temperatura final mais próximo a temperatura de degradação do d-limoneno ($T=394^{\circ}\text{C}$). Ahmad *et al* 2018 realizou craqueamento da borracha natural nas temperaturas de 300°C, 375°C e 400°C e obteve áreas cromatográficas para o d-limoneno de 26,89; 50,33 e 25,85%; respectivamente. Enquanto Alvarez *et al* (2017) realizou o craqueamento de pneus de caminhão nas temperaturas de 425°C, 475°C e 575°C e obteve áreas para o d-limoneno de 21,05; 22,84% e 7,04%, respectivamente. Mostrando a coerência dos dados deste trabalho com os da literatura.

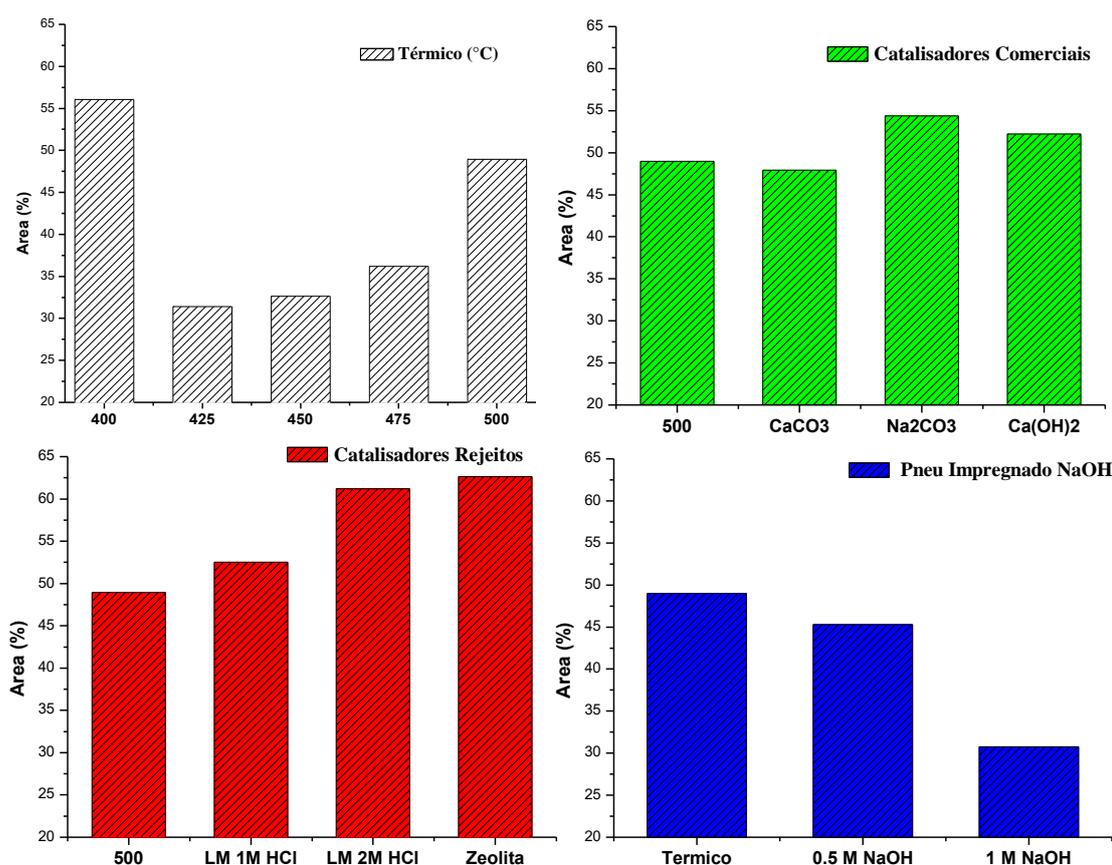


Figura 4.20 - Percentual de área cromatográfica do d-limoneno

Os maiores valores de área para o d-limoneno foram encontrados nos experimentos com lama vermelha 2 M (61,21%) e Zeólita de rejeito de caulim (62.65%). Como esses catalisadores, oriundos de rejeitos, passaram por processos de estabilização térmica e química, é provável que ajudem na estabilização térmica do d-limoneno, evitando que o mesmo se degrade.

Por outro lado, o uso de impregnação de hidróxido de sódio no pneu, reduz a área do d-limoneno no cromatograma. Essa redução é ainda maior quando se aumenta a concentração da base. Para o experimento com impregnação de 0,5M de NaOH essa redução foi de 7,47 e para o de 1 M foi de 37,16% em relação ao experimento térmico. Esse ataque químico, provavelmente, enfraqueceu as ligações do poli-isopreno, que possibilitou o ataque de outros elementos químicos, oxigênio por exemplo, na molécula do d-limoneno, reduzindo, assim o percentual de d-limoneno no produto.

4.4 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO EM ESCALA PILOTO

Em escala piloto, foram realizados quatro experimentos no qual foi investigado a quantidade de massa do pneu inservível, bem como a variação da temperatura de craqueamento, mostrado na tabela A Tabela 4.7. Também foram investigados o comportamento físico-químico, composicional e reológico durante o processo, através da coleta de amostras, nos respectivos experimentos, em intervalos regulares de tempo (10 minutos), iniciando a partir da temperatura inicial de craqueamento (início da formação do produto líquido condensado).

Tabela 4.7 - parâmetros operacionais do processo de craqueamento de pneu inservível em escala piloto.

Experimentos	Temperatura de Craqueamento (°C)	Massa de Pneu inicial (kg)
Exp. 1	400	30
Exp. 2	400	20
Exp. 3	450	20
Exp. 4	500	20

A tabela 4.8 mostra Parâmetros operacionais dos experimentos em escala piloto, onde se pode notar que os parâmetros operacionais do experimento 01 apresentaram valores altos em comparação aos encontrados no experimento 02, que ocorre à mesma temperatura, mas com massa inferior. Pode-se inferir que o aumento da massa inicial de pneu, aumenta a temperatura inicial de craqueamento (TIC), tempo inicial de craqueamento (TeIC) e tempo total de processo (TTP).

Pode-se constatar que a temperatura inicial de queima de gases foi semelhante em todos os experimentos, apresentando valores em torno de 106-115°C, mostrando que o processo de craqueamento de pneus em escala piloto começa a craquear em baixas temperaturas. Porém, esses gases são tão leves que não podem ser condensáveis. Pouco tempo depois, começou-se a quebrar e formar moléculas maiores que condensaram. Nesse ponto foram registrados os TIC's e TeIC's. Notou-se que os TIC's e os TeIC's tendem a aumentar com o aumento da temperatura. Santos (2015) realizou craqueamento de borra de neutralização em escala piloto e obteve uma redução tanto nas TIC's quanto nos TeIC's com o aumento da temperatura.

Tabela 4.8 - Parâmetros operacionais dos experimentos em Escala de Piloto.

Parâmetros processo	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4
Temperatura Craqueamento (°C)	400	400	450	500
Temperatura inicial de Queima gases (°C)	107	106	106	115
Temperatura inicial de Craqueamento (°C)	365	124	128	181
Tempo inicial de Craqueamento (min)	67	31	32	35
Tempo total de processo (min)	137	111	112	115

Apesar dos TIC's aumentarem conforme aumento da temperatura, na mesma massa inicial, observou-se que essa variação é no máximo de 4°C. Devido a isso, para o estudo do comportamento reacional, o ponto de coleta inicial foi realizado aos 45 minutos do processo, para todos os experimentos.

Esse estudo considerou o tempo total de processo como, apenas, o tempo necessário para coletar as oito amostras, a partir do tempo inicial de craqueamento (TIC).

Porém, passado esse tempo, como o reator ainda apresentava temperaturas elevadas, o mesmo ainda continuava realizando o processo de craqueamento. Toda a amostra coletada após os oitos pontos foi quantificada e denominada de após 115 minutos.

Na figura 4.21 são mostrados os rendimentos das fases líquida (OPP), sólida (coque) e gasosa (gás) nos quatro experimentos.

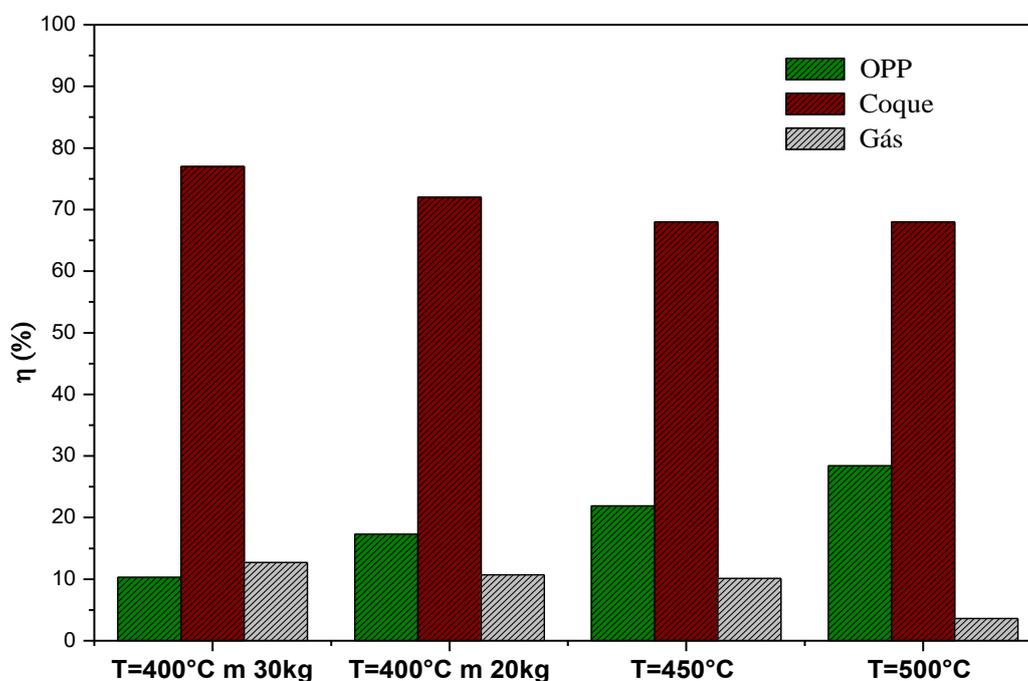


Figura 4.21 - Rendimento dos produtos do Craqueamento Termocatalítico em Escala Piloto.

De acordo com a figura 5.21, o rendimento da fase líquida teve uma crescente, quando se reduziu a massa inicial de pneu de 30kg para 20kg e quando se aumentou a temperatura final do processo. Esse aumento do rendimento da fase líquida está associado a uma maior degradação do pneu quando se tem uma menor massa inicial. No caso da temperatura, o aumento desse parâmetro na faixa estudada, favoreceu a uma maior degradação do pneu gerando um incremento de gases condensáveis e isso também ocorreu nos trabalhos de Rodrigues *et al* (2001) e Islam *et al* (2008).

Uma importante mudança do experimento 1 para o 2, além da redução da massa, foi otimizar o processo de troca térmica no condensador. O condensador foi retirado do sistema, com o intuito da limpeza dos tubos internos (ver figura anexo A.1), objetivando aumentar a área de contato de troca térmica. Após essas mudanças o rendimento da fase líquida aumentou 68,02% e a fase gasosa reduziu em 15,81%.

Em comparação aos testes de bancada na mesma temperatura, observa-se que os realizados em escala piloto obtiveram menores rendimentos da fase líquida e maiores da fase sólida. Isso, provavelmente, ocorreu devido as complexidades das transferências de calor e massa inerentes ao processo de maior escala. Uma possível forma de otimizar o processo em escala piloto seria distribuir de forma mais homogênea o calor no reator, como ocorre no reator de menor escala e melhorar o sistema de troca térmica no condensador. Pode-se também evitar perdas de energia térmica no reator por meio de um melhor isolamento térmico do mesmo.

Conforme mostrado na figura 4.21, o rendimento dos OPP do experimento 04 foi de 28,41% o que corresponde a 5681,61g e considerando apenas os gastos com energia elétrica e com gás para o aquecimento do reator (ver tabela anexo A.1), tem-se um custo de R\$ 14,63 por quilograma de OPP produzido ou R\$ 13,09 por litro de OPP produzido, considerando a massa específica média de 0,8947 g/ml. Esse alto valor para produção desse OPP pode ser subsidiado pelo governo, como acontece com o biodiesel, justificado pelas reduções das poluições ambientais e problemas de epidemias (dengue, zica e chicungunha). Atrelado a isso, a incorporação desse novo combustível na matriz energética Brasileira, significaria um avanço quanto à diminuição da dependência de combustíveis oriundos diretamente do petróleo.

A fase gasosa da escala piloto foi superior ao de bancada com exceção dos experimentos na temperatura de 500°C.

4.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO REACIONAL DO CRAQUEAMENTO EM ESCALA PILOTO.

Durante o processo de Craqueamento do pneu em Escala Piloto foi realizado um estudo do comportamento reacional do processo, o qual consistiu na coleta das amostras para os respectivos experimentos em intervalos de 10 minutos, perfazendo um total de 08 amostras, a partir da temperatura inicial de craqueamento do OPP. Este estudo foi detalhado para o experimento 04 (T=500°C), porém os dados das massas, durante o processo, dos experimentos 02 (T=400°C) e 03 (T=450°C) estão mostrados na figura do anexo A.2.

Observou-se que no resfriamento do reator para a temperatura ambiente, houve formação de OPP e esse líquido foi analisado com a denominação de após 115 min.

A Figura 4.22 mostra a massa do OPP (%), a massa de OPP cumulativa (%) e a temperatura do processo (°C) em função do tempo de craqueamento (min) a 500°C e 1,0 atmosfera. Observa-se que o primeiro ponto coletado foi realizado em 45 minutos do processo e o oitavo aos 115 minutos. Nota-se que o tempo inicial de coleta do OPP foi elevado, devido se tratar de um material sólido, necessitando passar por diversas transformações físicas (fusão – vaporização – condensação), até ser coletado. Outro fator que pode ter influenciado isso, se deve por se tratar de um compósito reticulado constituído por substâncias que precisam de altas temperaturas para se decompor. Pereira (2017) realizou craqueamento termocatalítico do sebo bovino em escala piloto e teve como o primeiro ponto de coleta em 30 minutos de processo na temperatura de 66°C, temperatura essa bem inferior à encontrada neste estudo (em torno de 280°C).

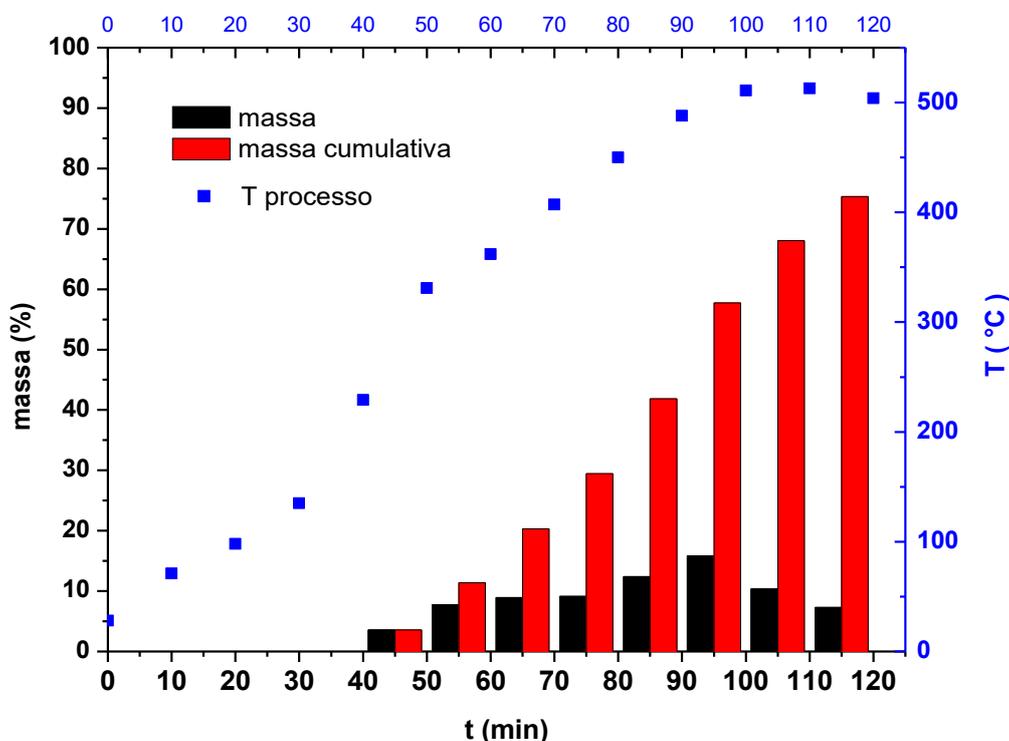


Figura 4.22 - Comportamento reacional da evolução do produto pirolítico líquido do pneu no experimento 4 (T=500°C)

Além disso, pode-se explicar esse alto tempo para se coletar a primeira amostra, em virtude da quantidade de amostra utilizada nesse experimento (20 kg), pois a medida que se aumenta a escala de um experimento, se aumenta também, as complexidades inerentes ao transporte de massa e energia do processo.

A partir do primeiro ponto de coleta, observa-se um aumento gradual na massa coletada até o sexto ponto (95 minutos). Esse aumento é devido, principalmente, pela elevação da temperatura do processo. Quando a temperatura se estabiliza, em torno de 500° C, nota-se que a massa coletada tende a reduzir, como observado nos pontos de 105 e 115 minutos. Isso possivelmente ocorreu, pelo cessamento de energia térmica externa ao reator, quando este atingiu a temperatura setada, ocasionando maiores tempos de residência dos vapores do produto pirolítico dentro do reator.

Como houve massa coletada em todos os 8 pontos da cinética, verifica-se que a massa cumulativa aumentou no decorrer do processo de forma linear, atingindo 75,36 % de todo OPP coletado, no oitavo ponto (115 minutos).

Quanto a temperatura do processo, pode-se dividi-la em 4 zonas. As 3 primeiras apresentando comportamento crescente e linear e a última com comportamento constante. A primeira zona corresponde ao tempo de 0 a 30 minutos, a segunda de 30 à 50 minutos, a terceira de 50 à 100 minutos e a quarta de 100 à 120 minutos

4.5.1 Caracterização Físico-Químicas

4.5.1.1 Caracterização físico-química dos OPP's durante o processo (Experimento 02 – T=400°C).

Na tabela 4.9 está mostrado a caracterização físico-químicas dos OPP's do experimento 02, durante o processo, através das análises de índice de acidez, viscosidade, massa específica e corrosividade ao cobre.

De forma geral, o índice de acidez dos OPP's apresentou valores baixos, em relação aos produtos líquidos oriundos de craqueamento de óleos e gorduras, durante todo o processo, apresentando pico máximo no primeiro ponto de coleta (2,23 mgKOH/g) e mínimo no segundo ponto (1,63 mgKOH/g). A partir do segundo ponto de coleta (55 minutos de processo) a acidez permaneceu estável em torno de 1,6 mgKOH/g. Santos (2013) realizou o craqueamento de óleo de fritura neutralizado e obteve uma acidez, para o produto líquido, de 105,41 mgKOH/g, enquanto Pereira (2017) realizou o craqueamento termocatalítico de sebo bovino com Na₂CO₃ e obteve uma acidez para o produto líquido no valor de 27,68 mgKOH/g.

Tabela 4.9 - Características das amostras coletadas no Experimento 2 T=400°C.

Características	45 min	55 min	65 min	75 min	85 min	95 min	105 min	115 min	Após 115 min
Temperatura (°C)	201	303	330	353	387	426	451	443	*
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,23	1,63	1,69	1,68	1,67	1,65	1,66	1,69	1,68
Viscosidade (cSt)	2,097	1,844	1,701	1,639	2,377	2,233	1,973	1,486	*
Massa específica (g/ml)	0,860	0,855	0,914	0,846	0,866	0,871	0,863	0,854	*
Corrosividade	1	1	1	1	1	1	1	1	1

*Não quantificado.

A viscosidade apresentou comportamento variável durante o processo, podendo ser estudada em duas zonas. Na primeira, de 55 até 75 minutos de processo, tem-se um comportamento decrescente, apresentando valores de 2,097 a 1,639 cSt, respectivamente. O ponto em 85 minutos, início da segunda zona, apresenta um aumento substancial da viscosidade em relação ao ponto anterior. Esse aumento dessa propriedade, nesse ponto, pode ser explicado pelo início da degradação da borracha de estireno butadieno (SBR) e borracha de butadieno (BR), pois o processo apresentava temperatura de 387°C. O restante desta segunda zona, apresentou comportamento decrescente.

A massa específica e a corrosividade ao cobre, apresentaram-se estáveis durante todo o processo, apresentando valores em torno de 0,860 g/ml e 1, respectivamente.

4.5.1.2 Caracterização físico-química dos OPP's durante o processo (Experimento 03 – T=450°C)

A tabela 4.10 apresenta as características físico-químicas dos OPP's, durante o processo do experimento 3, realizada através das análises de índice de acidez, viscosidade, massa específica e corrosividade ao cobre.

O índice de acidez apresenta comportamento distinguindo em duas zonas. A primeira decrescente (de 45 a 85 minutos de processo), variando de 3,51 a 2,13 mgHOH/g, e a segunda constante (de 85 a 115 minutos de processo) em torno de 2,2 mgHOH/g.

Tabela 4.10 - Características das amostras coletadas no Experimento 3 T=450°C.

Características	45 min	55 min	65 min	75 min	85 min	95 min	105 min	115 min	Após 115 min
Temperatura (°C)	200	279	324	361	401	445	470	472	*
Índice de Acidez (mg KOH/g)	3,51	3,27	2,76	2,59	2,13	2,22	1,68	2,19	2,22
Viscosidade (cSt)	3,227	2,002	1,912	2,080	2,349	2,418	2,302	1,985	1,489
Massa Específica (g/ml)	0,885	0,863	0,861	0,866	0,882	0,877	0,881	0,875	*
Corrosividade	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Neste experimento, a viscosidade apresentou comportamento bastante variável (3,227 a 1,489 cSt). Porém, a massa específica e a corrosividade ao cobre, mantiveram-se estáveis durante todo o processo.

4.5.1.3 Caracterização físico-química dos OPP's durante o processo (Experimento 04 – T=500°C)

Na Tabela 4.11 são apresentadas as características físico-químicas das amostras coletadas em intervalos de 10 minutos durante o Experimento 4 de craqueamento do pneu à T=500°C.

Os resultados para o índice de acidez de todas as amostras apresentaram valores relativamente baixos. No início, 45min de processo, tem-se uma acidez maior que as 5 amostras posteriores, evidenciando um maior percentual de oxigenados gerados, possivelmente oriundos dos aditivos deste pneu. Nota-se, ainda, um crescente aumento desse parâmetro do ponto 55 min até o 115 min, indicando um incremento ao longo do tempo de experimento, o que evidencia uma transformação efetiva da matéria prima, com o aumento da temperatura.

A viscosidade variou de 2,980 a 2,131 Cst durante o processo, sendo que o maior valor foi obtido para o tempo de 45min e o menor para o de 75 min. Com exceção do primeiro ponto, infere-se que a viscosidade foi relativamente estável durante todo o processo.

Tabela 4.11 - Características das amostras coletadas no Experimento 4 T=500°C.

Características	45 min	55 min	65 min	75 min	85 min	95 min	105 min	115 min	Após 115 min
Temperatura (°C)	277	346	383	426	467	498	511	507	*
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,82	1,62	1,76	2,21	2,28	2,61	3,52	3,84	3,85
Viscosidade (cSt)	2,980	2,220	2,137	2,131	2,162	2,439	2,470	2,4345	2,434
Massa Específica (g/ml)	0,929	0,916	0,866	0,865	0,864	0,881	0,875	0,928	0,928
Corrosividade	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Em relação a massa específica, identificou-se uma redução no início do processo, para posterior estabilização até o sétimo ponto (105min). No oitavo ponto a densidade voltou a aumentar, possivelmente devido à formação de substâncias com maiores pesos moleculares.

Os dados da corrosividade mostraram-se estáveis em função do tempo e temperatura, o mesmo verificado por Lhamas (2013), Santos (2015) e Mota (2013).

4.5.2 Caracterização por Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 4.23 apresenta os espectros de infravermelho das oito amostras coletadas em intervalos de 10 minutos durante o processo de Craqueamento Termocatalítico do Experimento 4.

Comparando os espectros de infravermelho obtidos das amostras coletadas durante o processo de craqueamento, notou-se que a maioria apresenta bandas de vibração semelhantes na mesma região de cada espectro, porém algumas variando apenas na intensidade. Deste modo percebe-se que a variação no tempo reacional de craqueamento contribuiu, na maioria dos casos, na formação de compostos semelhantes, porém em diferentes proporções.

Foram observados, em todos os pontos da cinética, picos próximos de 2960 cm^{-1} atribuído ao estiramento antissimétrico do grupo CH_3 , 2923 cm^{-1} atribuído ao estiramento

antissimétrico do grupo CH_2 , 2860 cm^{-1} associado ao estiramento simétrico dos grupos CH_2 .

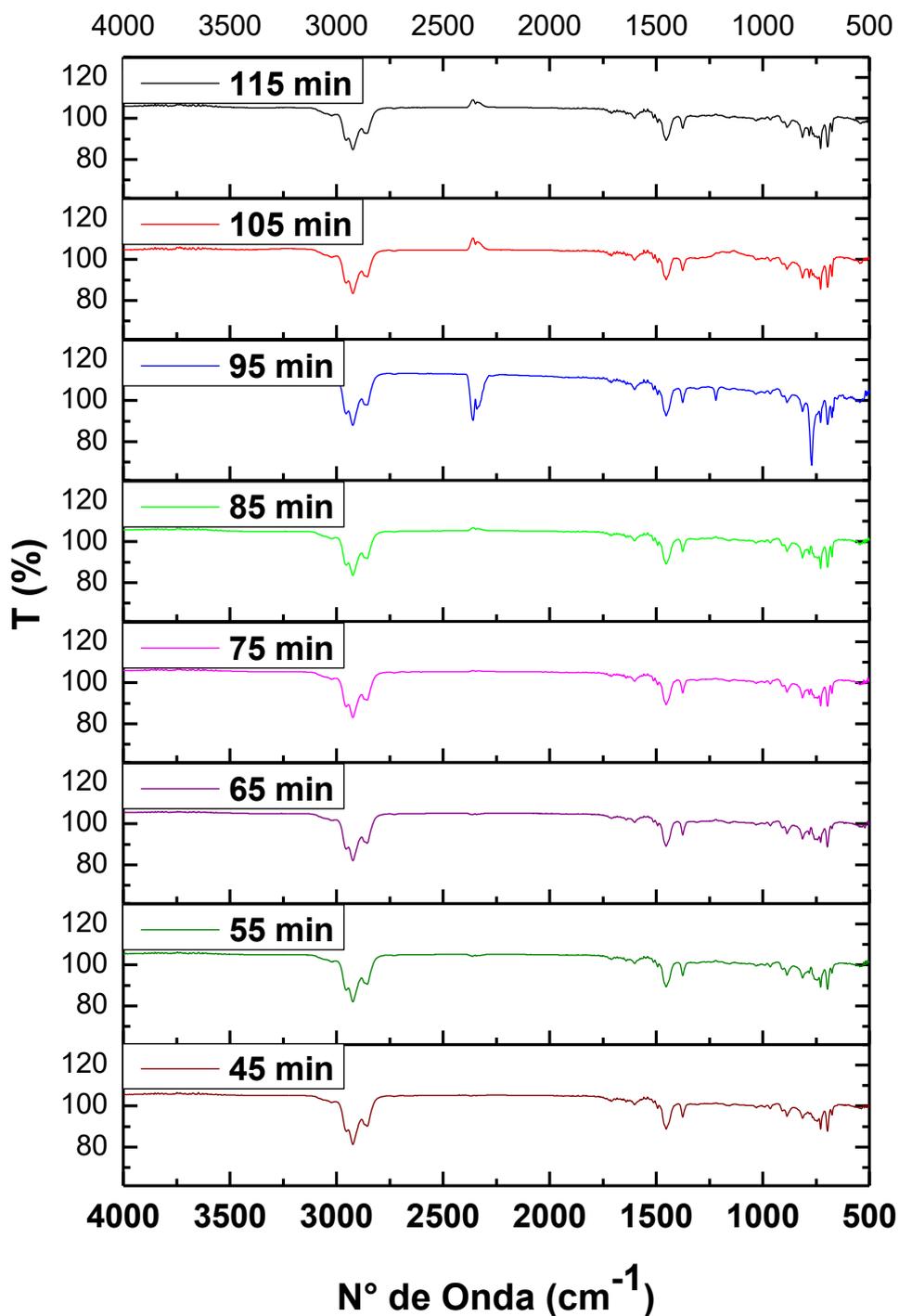


Figura 4.23 - Infravermelhos das amostras coletadas durante o Experimento 4

Vibrações de deformação C-H em 1455 e 1375 cm^{-1} indicam a presença de alcanos. Vários sinais foram identificados entre os números de onda $900\text{-}675 \text{ cm}^{-1}$, o que

confirmou a presença de compostos aromáticos. O CO_2 foi detectado, em todos os pontos, através do pico 2360 cm^{-1} .

Portanto, os OPP's obtidos no decorrer do processo, compreendem principalmente compostos alifáticos e aromáticos com a presença de outros compostos funcionais de hidrocarbonetos em baixa proporção.

Para visualizar os picos que foram divergentes, os espectros de infravermelho foram plotados e ampliados entre os números de onda de 700 a 2500 cm^{-1} , como mostrado na Figura 4.24.

Verifica-se que o sexto ponto de coleta (95 min de processo) foi o que apresentou picos divergentes dos demais. Observou-se que os picos em 1219 cm^{-1} e 766 cm^{-1} foram observados apenas neste ponto. O primeiro pico pode ser atribuído ao estiramento axial do C-O e deformação angular O-H de álcoois e o segundo a presença de anel aromático. Essa diferença provavelmente ocorreu devido que nesse ponto a temperatura do processo atingiu seu máximo, cerca de 500°C , proporcionando a geração de aromáticos em maior quantidade.

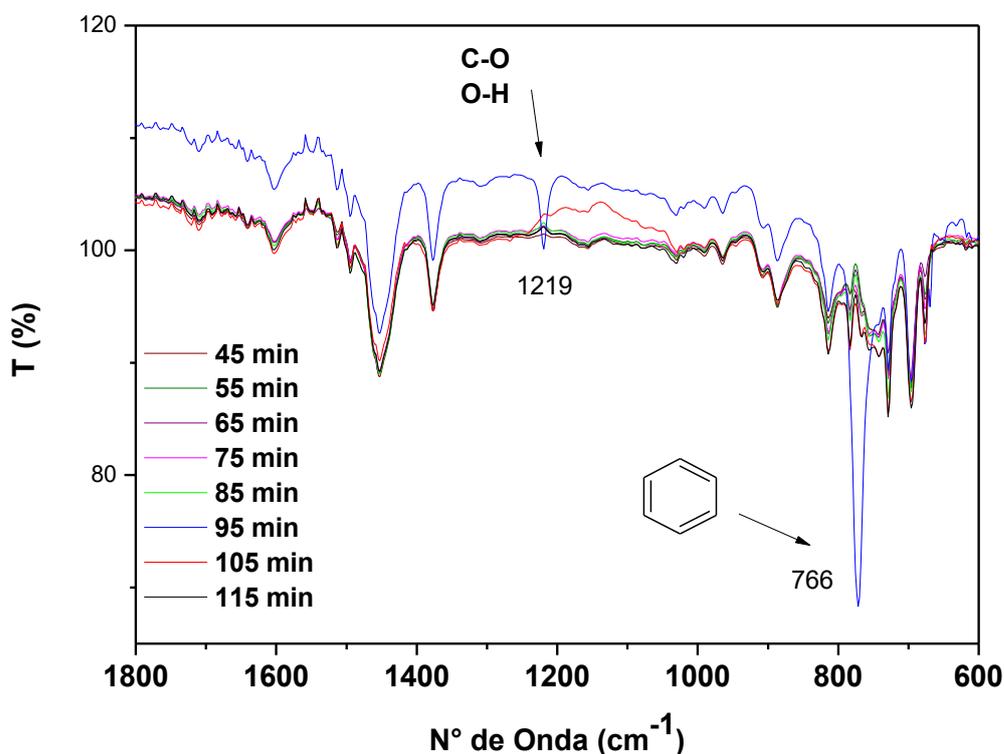


Figura 4.24 – Picos divergentes nos Infravermelhos das amostras coletadas durante o Experimento 4.

4.5.3 Caracterização por CG-MS

Nesta seção, objetivou-se estudar o comportamento das principais substâncias encontradas nos OPP's, em grupos e isoladas, visando a otimização do processo para a recuperação química desses compostos.

4.5.3.1 Caracterização por Grupos

A figura 4.25 mostra a composição química das amostras dos OPP's coletadas em intervalos de 10 minutos durante o processo de Craqueamento do Experimento 4 ($T=500^{\circ}\text{C}$). Os compostos foram identificados e classificados em 3 grupos: Hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e heteroaromáticos (compostos que possuem outros elementos além de carbono e hidrogênio).

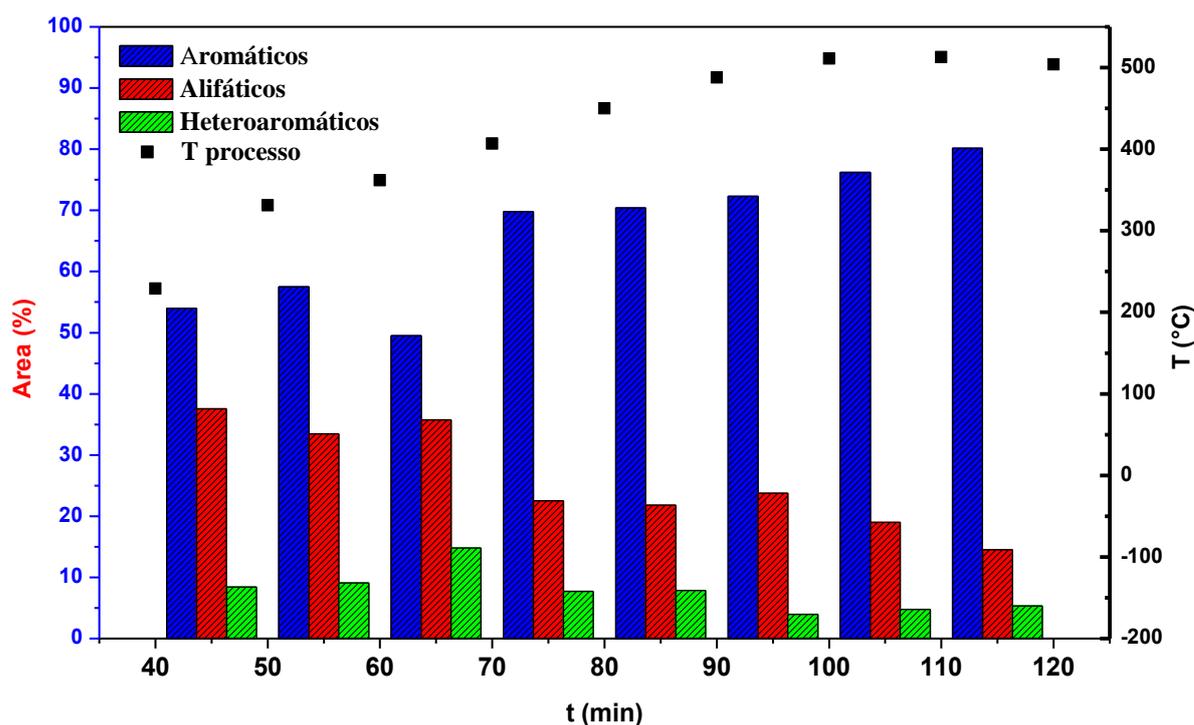


Figura 4.25 - Composição química das amostras dos OPP's durante o processo de Craqueamento do Experimento 4 ($T=500^{\circ}\text{C}$).

Pode-se notar que os compostos aromáticos foi o grupo de substâncias predominante durante todo experimento, variando de 49,48 a 80,14% de área

cromatográfica. Os alifáticos tiveram variação de 14,53 a 37,57% e os heteroaromáticos de 4,78 a 14,79 %. Resultados estes coerentes com a literatura uma vez que segundo Song *et al* (2017) e William e Besler (1995) os óleos de pirólise de pneu são uma mistura de compostos aromáticos e alifáticos, uma vez que os principais componentes da borracha butadieno-estireno-borracha (SBR) possuem estrutura aromática (unidade repetitiva de estireno) e estrutura alifática (a da unidade repetitiva de butadieno). Além disso, uma possível explicação para essa alta quantidade de aromáticos, nos experimentos em escala piloto, pode ser atribuído a um maior tempo de residência dos compostos gerados, dentro do reator, possibilitando reações de ciclização e aromatização.

Notou-se que os aromáticos, constituídos majoritariamente por compostos BTX (benzeno, tolueno e xilenos) e cimenos, tiveram comportamento proporcional a temperatura do processo. Conforme aumento da temperatura durante o processo, mais substância aromáticas se formavam. A máxima porcentagem de área formada, para esse grupo de composto, foi encontrada no oitavo ponto de coleta (115 minutos de processo) na temperatura de 508°C. Esse aumento pode estar relacionado, além da natureza aromática do material polimérico (SBR), às reações de recombinação que ocorrem entre os radicais livres alifáticos e aromáticos e, também, à ciclização de cadeias alifáticas (RODRIGUES *et al*, 2001), conforme mostra a figura 4.26.

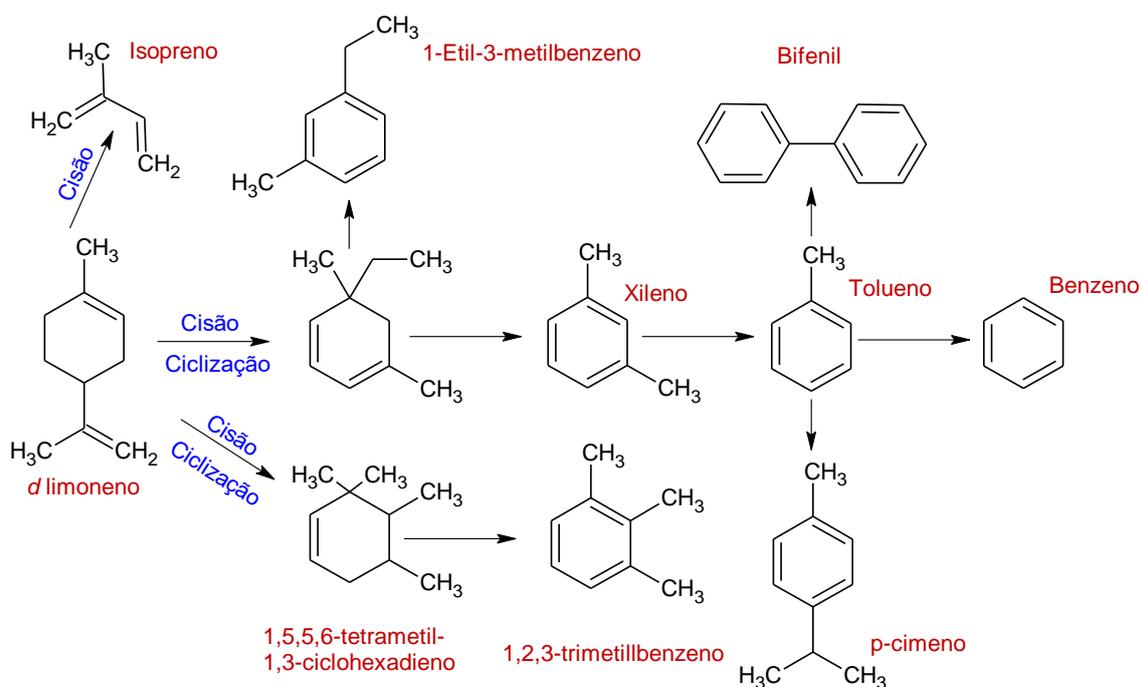


Figura 4.26 – Formação de compostos aromáticos a partir do *d*-limoneno.

Fonte: Adaptado de F. Xu *et al* (2018)

No terceiro ponto de coleta, notou-se o menor valor de área cromatográfica para os compostos aromáticos, e isso se deve à redução dos compostos BTX, ao aumento da área do *d*-limoneno e ao aumento dos compostos heteroaromáticos. Isso pode ser explicado pela temperatura do processo, que nesse ponto era de 384°C, valor este ótimo para degradação do poliisopreno.

Os compostos alifáticos tiveram comportamento divididos em 3 zonas. A primeira, até 65 minutos de processo, possuía comportamento estável em torno de 35% de área cromatográfica. A segunda, de 65 a 95 minutos de processo, também permaneceu estável, porém em torno de 21% de área. A última zona, de 95 a 115 minutos de processo, apresentou comportamento decrescente, registrando seu mínimo valor no último ponto de coleta (14,53%). De maneira geral, pode-se inferir que a composição dos compostos alifáticos teve comportamento inversamente proporcional a temperatura do processo.

Os compostos denominados de heteroaromáticos, constituídos majoritariamente por compostos oxigenados, tiveram o seu máximo valor no terceiro ponto de coleta (65 minutos de processo). Isso, provavelmente, ocorreu devido ao ataque do oxigênio, presente nos constituintes do pneu, aos radicais livres (oriundos de anéis benzênicos). Fato esse confirmado pela identificação do pico do 2-Naftalenol, 1,2-dihidro- acetato (não detectado nos pontos anteriores) e aumento da área cromatográfica para o composto 2,4,6-trimetilbenzil Álcool. Alvarez *et al* (2017) relata que a presença de compostos oxigenados é provavelmente devida à degradação térmica de alguns aditivos do pneu, como ácido esteárico ou óleos extensores que contêm oxigênio em sua estrutura molecular. Assim como as espécies nitrogenadas e nitrosulfuradas derivam dos aceleradores utilizados para a vulcanização da borracha, que são frequentemente compostos orgânicos à base de enxofre (ROFICUL *et al*, 2008).

4.5.3.2 Identificação dos principais compostos no experimento 4

A Figura 4.27 apresenta o comportamento das doze substâncias com maior área nas análises cromatográficas das amostras coletadas em intervalos de 10 minutos durante o processo de Craqueamento do Experimento 4, juntamente com a variação da temperatura do processo em relação ao tempo. No anexo A.3 e A.4, encontra-se os gráficos para o experimento 2 e 3.

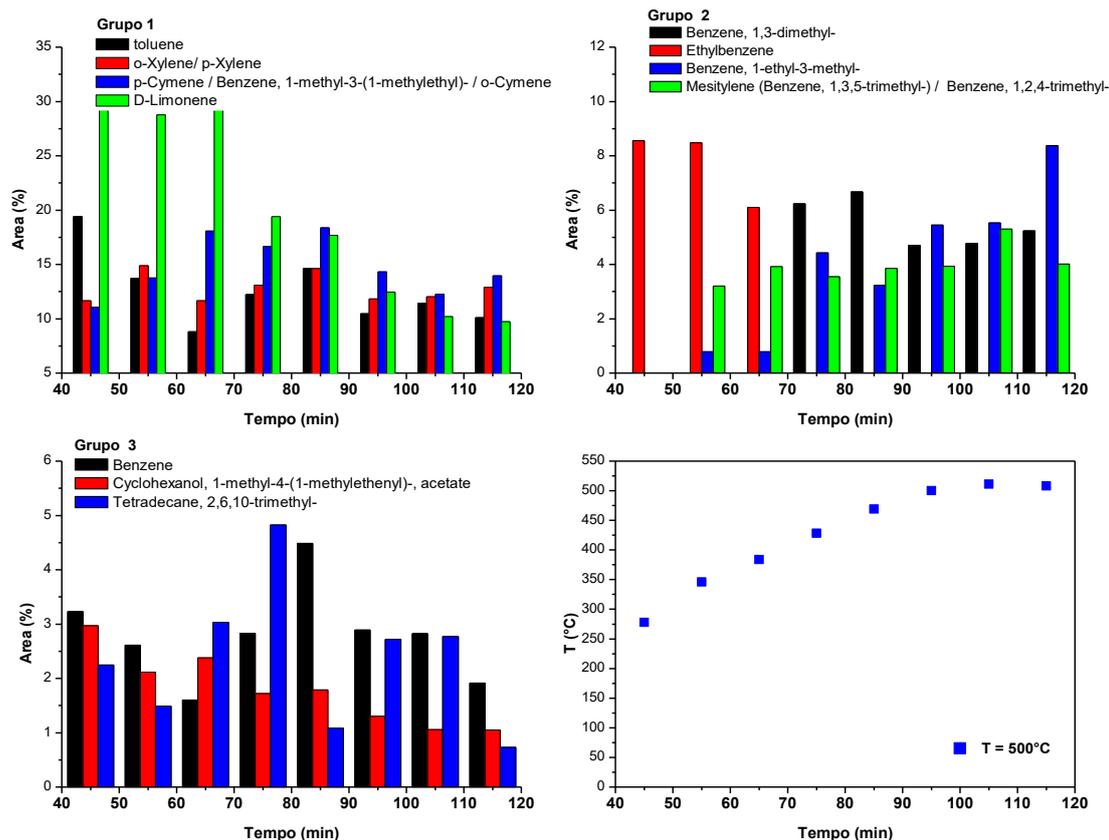


Figura 4.27 - Comportamento das principais substâncias do OPP durante o craqueamento.

Essas substâncias foram agrupadas em três grupos, conforme a intensidade da área do pico. No primeiro grupo estão o tolueno, o o-xileno / p-xileno, o p-cimeno/Benzeno 1 metil-3-(metiletil)-/o-cimeno e o D-limoneno. No segundo encontram-se o Benzeno 1,3-dimetil-, o etilbenzeno, o Benzeno 1-etil-3-metil e o mesitileno (Benzeno 1,3,5-trimetil-) / benzeno 1,2,4 – trimetil-. Por fim, o terceiro grupo é composto por benzeno, ciclohexanol 1-metil-4-(1-metiletenil) - acetato e tetradecano 2,6,10- trimetil-. Vale ressaltar que algumas áreas foram denominadas por mais de uma substância, exemplo do o-xileno / p-xileno. Optou-se por isso, devido que nesses pontos as probabilidades da ocorrência dessas substâncias eram próximas e nenhuma substância se apresentava majoritariamente em todas as amostras da cinética.

Observou-se que o d-limoneno foi a principal substância encontrada no início do craqueamento, apresentado área em torno de 30% nas três primeiras amostras (até 65 minutos de processo). No quarto ponto (75 minutos de processo), nota-se uma queda brusca dessa área, ficando em 19,4% e a partir desse ponto essa tendência de queda foi

percebida até o sétimo ponto (95 minutos de processo) que estabilizou em torno de 10%. Segundo Sun *et al* (2012), o limoneno é produzido pela reação de ciclização Diels-Alder do isopreno, derivada da despolimerização do hidrocarboneto de borracha, e se decompõe em elevadas temperaturas.

O tolueno apresentou um elevado pico de área no primeiro ponto (19,4%) reduzindo esse valor para de 8,8% no terceiro ponto. Do terceiro ao quinto ponto a área aumentou, chegando a 12,25%. No sexto ponto a área voltou a diminuir se estabilizando em torno de 10%. Song *et al* (2017) estudou a evolução dos produtos do craqueamento do pneu em escala de bancada e obteve para o tolueno valores de 6,06%, 7,65% e 7,32% de área cromatográfica em 10, 20 e 30 minutos de processo respectivamente. Essa diferença com a literatura, provavelmente, é devido ao tipo de pneu utilizado e a escala adotada.

O percentual do pico de área do o-xileno / p-xileno apresentou valores próximos à 12% durante todo o processo, com exceção do segundo e quinto ponto que apresentaram área de 14,9% e 14,6% respectivamente.

Quanto ao comportamento do p-cimeno / Benzeno 1 metil-3-(metiletil) - / o-cimeno, verifica-se que houve um crescimento do percentual de área até o quinto ponto, onde atingiu um valor de 18,4%. Esse aumento, possivelmente, ocorreu devido a degradação do d-limoneno pela adsorção da dupla ligação extra cíclica do dipenteno no sítio ácido, seguido pelo deslocamento do próton para formar o íon terciário carbônico mais estável a partir do qual os terpinolenos ou terpinenos são formados. Então os terpinenos são desidrogenados para produzir principalmente p-cimeno, ver figura 4.28 (MARTÍN-LUENGO *et al*, 2008). Após o quinto ponto de coleta o valor da área reduziu, estabilizando em torno de 13%.

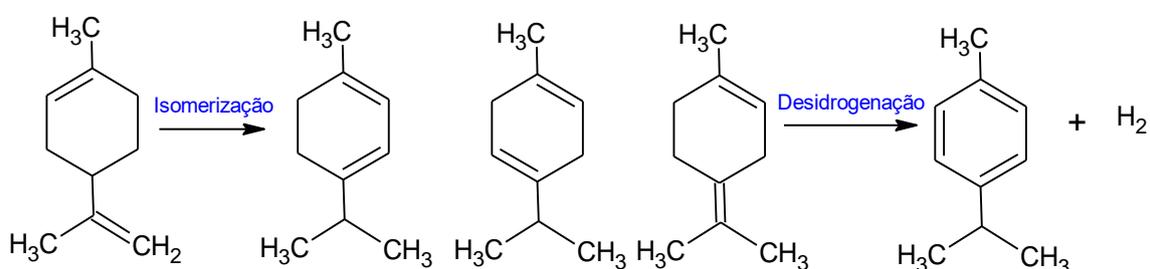


Figura 4.28 - Produção do p-cimeno oriundo do limoneno

No grupo 2, verifica-se a presença do etil benzeno no início do processo (de 45 min até 65 min), onde a área reduz de 8,6% até 6,1%. A partir do quarto ponto esse comportamento desaparece, surgindo o Benzeno 1,3-dimetil- que permanece em torno de 6,1% no quarto e quinto ponto. No sexto ponto essa área é reduzida para um valor entorno de 5 %, permanecendo assim no restante do craqueamento.

O Benzeno 1-etil-3-metil no primeiro ponto de coleta não foi identificado, justificado pela baixa temperatura nesse ponto (~278°C). A partir do segundo ponto verifica-se a presença desse componente, apresentando comportamento crescente no decorrer do processo, atingindo seu máximo valor no oitavo ponto de coleta, onde a temperatura do processo estava estabilizada em torno de 500°C.

O mesitileno (Benzeno 1,3,5-trimetil-) / benzeno 1,2,4 – trimetil- apresentaram comportamento estável durante o processo, ficando entre 3,2 a 4,0%. O único pico fora dessa faixa foi encontrado no sétimo ponto, que possui uma área de 5,3%.

O terceiro grupo de substâncias, composto por benzeno, ciclohexanol 1-metil-4-(1-metiletenil) - acetato e tetradecano 2,6,10- trimetil- foram identificados, embora em baixo percentual de área, em todos os pontos do processo, apresentando variações de 0,7 à 4,8% de área.

De maneira geral, verifica-se no início do craqueamento, onde as temperaturas são baixas, a formação majoritariamente de componentes alifáticos, e conforme o gradativo aumento da temperatura, tem-se a redução dos alifáticos e aumento das substâncias aromáticas.

4.5.3.3 Estudo da influência da temperatura, durante o processo, na composição das principais substâncias obtidas no OPP.

Do experimento 2 ao 4 variou-se a temperatura final do processo de 400°C à 500°C, então este tópico visa estudar a variação das 4 substâncias com maior área nos cromatogramas (grupo 1) nesses 3 experimentos, comparando-os com a mudança de temperatura durante o processo.

A Figura 4.29 apresenta o comportamento do d- limoneno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4, juntamente com a variação da temperatura do processo em relação ao tempo.

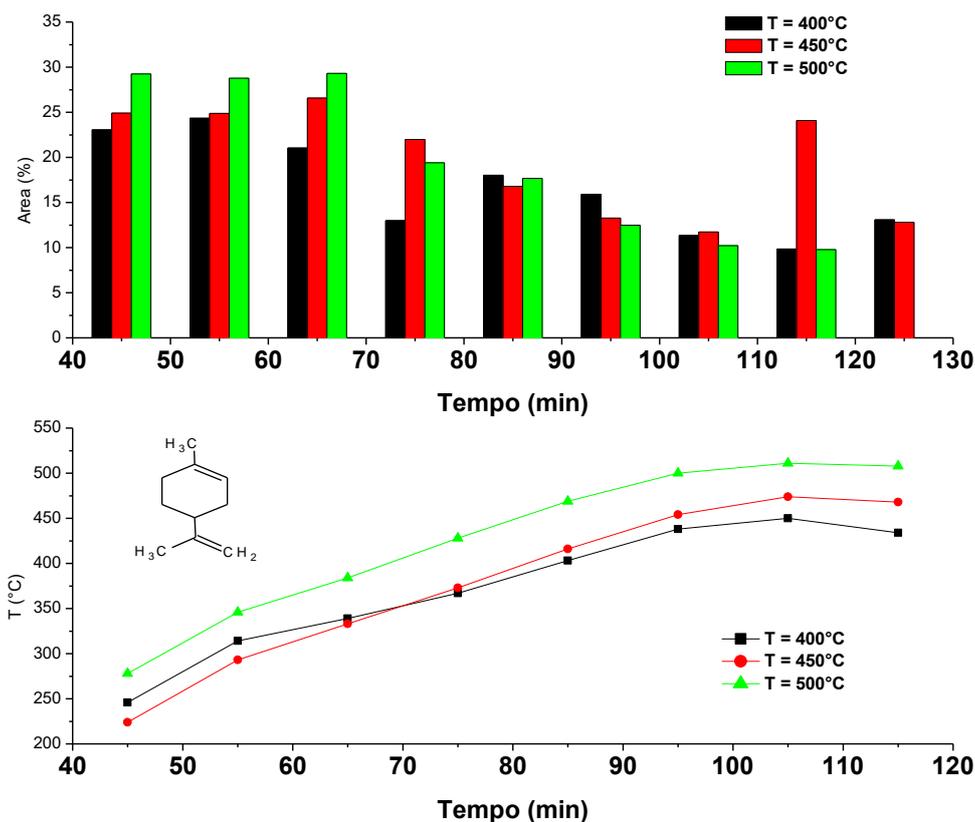


Figura 4.29 - Comportamento do *d*-limoneno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4

A partir da análise do gráfico é possível verificar a melhor temperatura para se obter a máxima área cromatográfica do *d*-limoneno. Para o processo com temperatura final de 500 °C, esse ponto ótimo ocorreu entre 278 °C à 384 °C. Para o processo com temperatura final de 450 °C esse ponto ótimo ocorreu entre 224 °C à 333 °C e para o processo com temperatura final de 400 °C esse ponto ótimo ocorreu entre 246°C à 339 °C. Essas faixas de temperaturas correspondem nos 3 primeiros pontos de coleta que equivale aos 65 minutos iniciais do processo. Cabe ressaltar que nesses primeiros pontos, a área de *d*-limoneno do processo à 500°C sempre foi maior que as dos outros 2 processos. Possivelmente atribuído a uma maior aproximação do limite da temperatura de degradação do *d*-limoneno ($T=394^{\circ}\text{C}$), mostrado na análise termogravimétrica. Isso fez com que a reação de pirólise acontecesse de forma mais rápida e intensa, empurrando imediatamente o *d*-limoneno recém-formado para fora do reator. Outro fator que corrobora para utilização do processo “setado” a 500°C é a quantidade de massa formada nesses primeiros três pontos. Conforme mostrado no anexo A.2, a massa acumulada até

65 minutos de processo para o experimento à 500°C foi de 1153,88g enquanto para os experimentos à 450°C e 400°C foi de 935,89g e 925g respectivamente.

Verifica-se, ainda, que a partir de 85 minutos de processo todos os experimentos têm temperaturas superiores a 400°C e mesmo assim apresentam uma elevada porcentagem de área (cerca de 17%). Isso ocorre, provavelmente, devida a não uniformidade de transferência de calor por toda a amostra, que faz com que parte da amostra craqueie em tempos distintos.

Então, se o objetivo for obter um produto com um máximo de d-limoneno, sugere-se que o processo seja programado com rampas de temperaturas. No primeiro momento seria setado a temperatura de 500°C e aos 65 minutos de processo essa temperatura seria mudada para 394°C, mantendo-se essa temperatura até o fim do gotejamento da fase líquida.

A Figura 4.30 apresenta o comportamento do tolueno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4, juntamente com a variação da temperatura do processo em relação ao tempo.

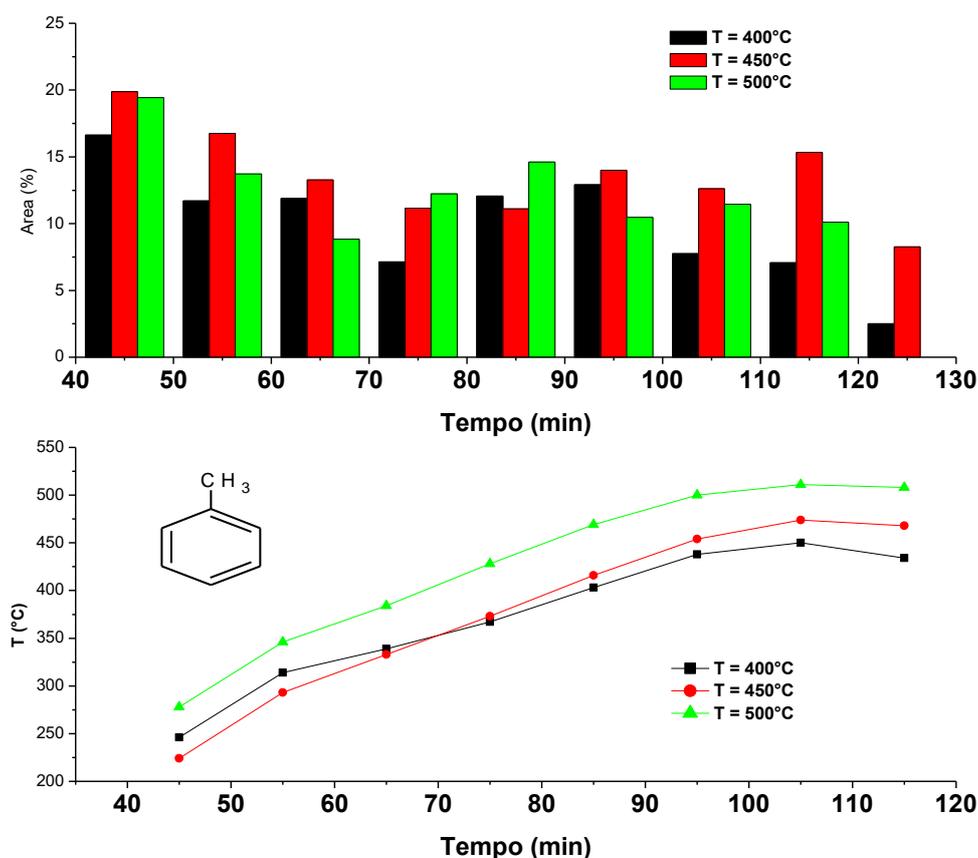


Figura 4.30- Comportamento do tolueno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4.

Comparando-se a temperatura final do processo, verifica-se que em todos os experimentos, os maiores picos de áreas foram encontrados nos três (3) primeiros pontos de coleta e que o experimento 3 ($T=450^{\circ}\text{C}$) obteve área superior nesses pontos em relação ao experimento 2 ($T=400^{\circ}\text{C}$) e 4 ($T=500^{\circ}\text{C}$). O pico máximo encontrado nesses experimentos foi registrado para o experimento 3 no primeiro ponto de coleta (área de 19,88% e $T=224^{\circ}\text{C}$).

A Figura 4.31 apresenta o comportamento do o-xileno/ p-xileno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4, juntamente com a variação da temperatura do processo em relação ao tempo.

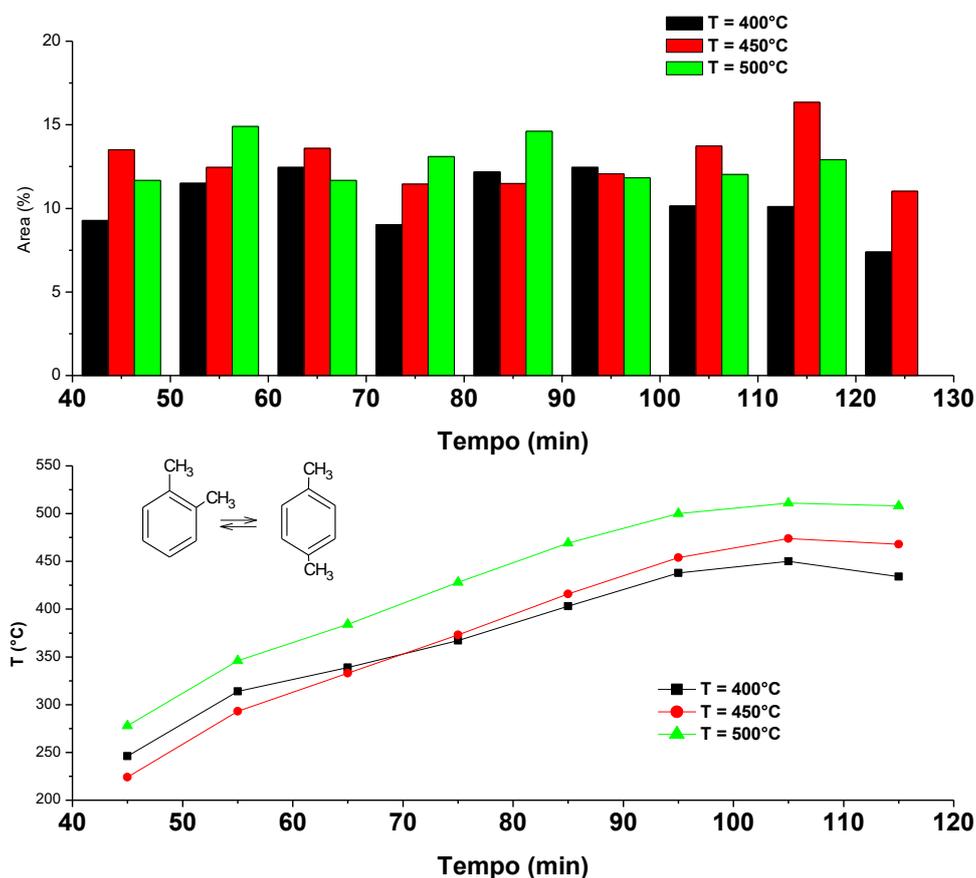


Figura 4.31 - Comportamento do o-Xileno/ p-Xileno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4.

O ponto ótimo (área = 16,35%) de obtenção do o-xylene/ p-xylene ocorreu no oitavo ponto de coleta (115 minutos de processo) do experimento 3, onde se registrava a temperatura de 468°C.

Considerando-se apenas os 8 primeiros pontos de coleta, verifica-se que essa substância para o experimento 2 variou entre 9,03% a 12,46%, para o experimento 3 de 11,46 à 16,35% e para o experimento 4 de 11,67% à 14,90% de área.

A Figura 4.32 apresenta o comportamento do p-Cimeno / Benzeno, 1-methyl-3-(1-methylethyl) - / o-Cimeno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4, juntamente com a variação da temperatura do processo em relação ao tempo.

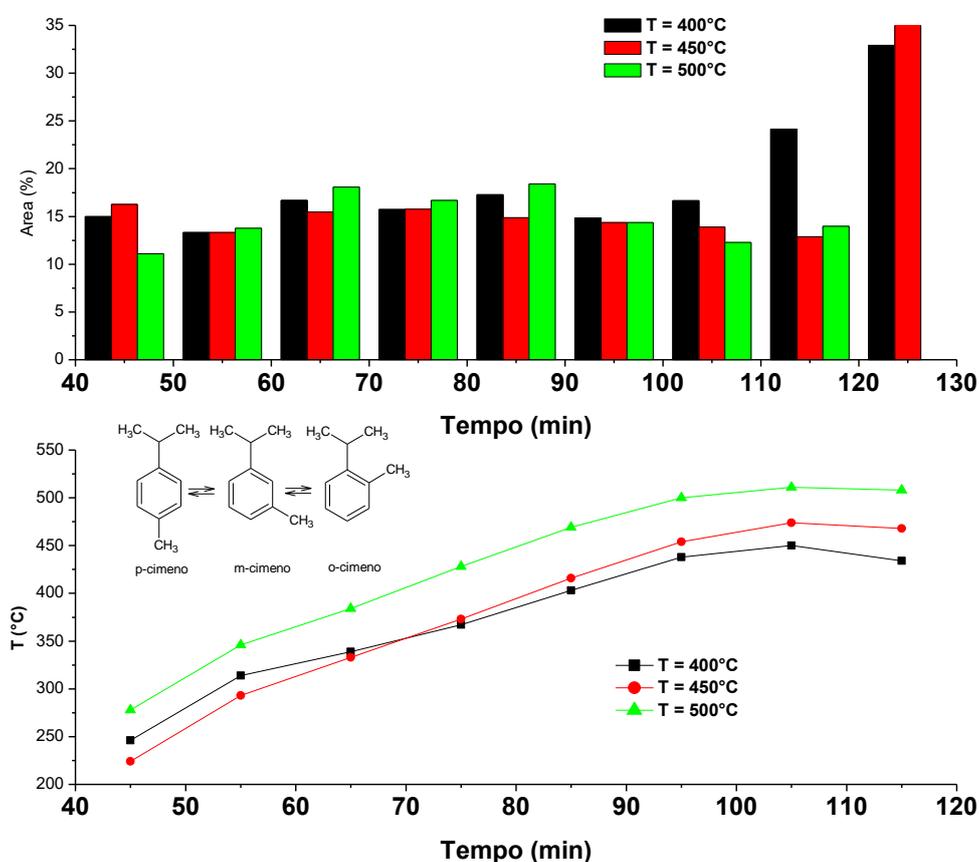


Figura 4.32 - Comportamento do p-Cimeno / Benzeno, 1-methyl-3-(1-methylethyl) - / o-Cimeno durante o processo de Craqueamento do Experimento 2 ao 4.

Considerando apenas os 8 pontos iniciais de coleta, o ponto ótimo (área = 24,16%) de obtenção do p-Cimeno / Benzeno, 1-methyl-3-(1-methylethyl)- / o-Cimeno ocorreu no

oitavo ponto de coleta (115 minutos de processo) do experimento 2, onde se registrava a temperatura de 434°C.

4.6 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

A figura 4.33 mostra o comportamento reológico do óleo de pirólise de pneu (OPP) em diferentes momentos do processo, onde o diagrama de tensão de cisalhamento (Pa) e viscosidade (Pa.s) são apresentados como uma função da taxa de cisalhamento ou deformação (s^{-1}). Nas curvas tensão x deformação são mostradas as modelagens realizadas pela equação de Herschel-Bulkley.

Nas curvas viscosidade x Tempo de craqueamento, observa-se 3 zonas. Na primeira, em pequenas taxas de cisalhamento ($<200s^{-1}$), a viscosidade decresce, indicando comportamento não newtoniano e com tensão inicial. Na segunda, entre de $200s^{-1}$ e $400s^{-1}$ a viscosidade tende a se estabilizar, apresentando viscosidade praticamente constantes entre 0,004 e 0,006 Pa.s. Comportamento semelhante foram encontrados em Nik *et al* (2005) para viscosidade de óleos bio comestíveis (palma, coco, canola, milho e girassol). Para Al-Zahrani (1997) este comportamento pode ser explicado devido ao cisalhamento aplicado no fluido quebrar a estrutura interna dentro do fluido muito rapidamente, reversível e sem dependência de tempo. Na terceira zona, em taxas de deformação maiores ($400 s^{-1} - 600 s^{-1}$), os valores para a viscosidade aumentaram. Segundo Capelli (2012), esse aumento de viscosidade, provavelmente, é devido à baixa viscosidade dos materiais analisados que, em altas taxas de deformação, apresentariam regime turbulento de escoamento.

Observa-se, de maneira geral, que todos os líquidos analisados apresentam uma resistência inicial ao escoamento, provavelmente devido às interações intermoleculares que conferem ao material um comportamento semelhante ao de sólidos.

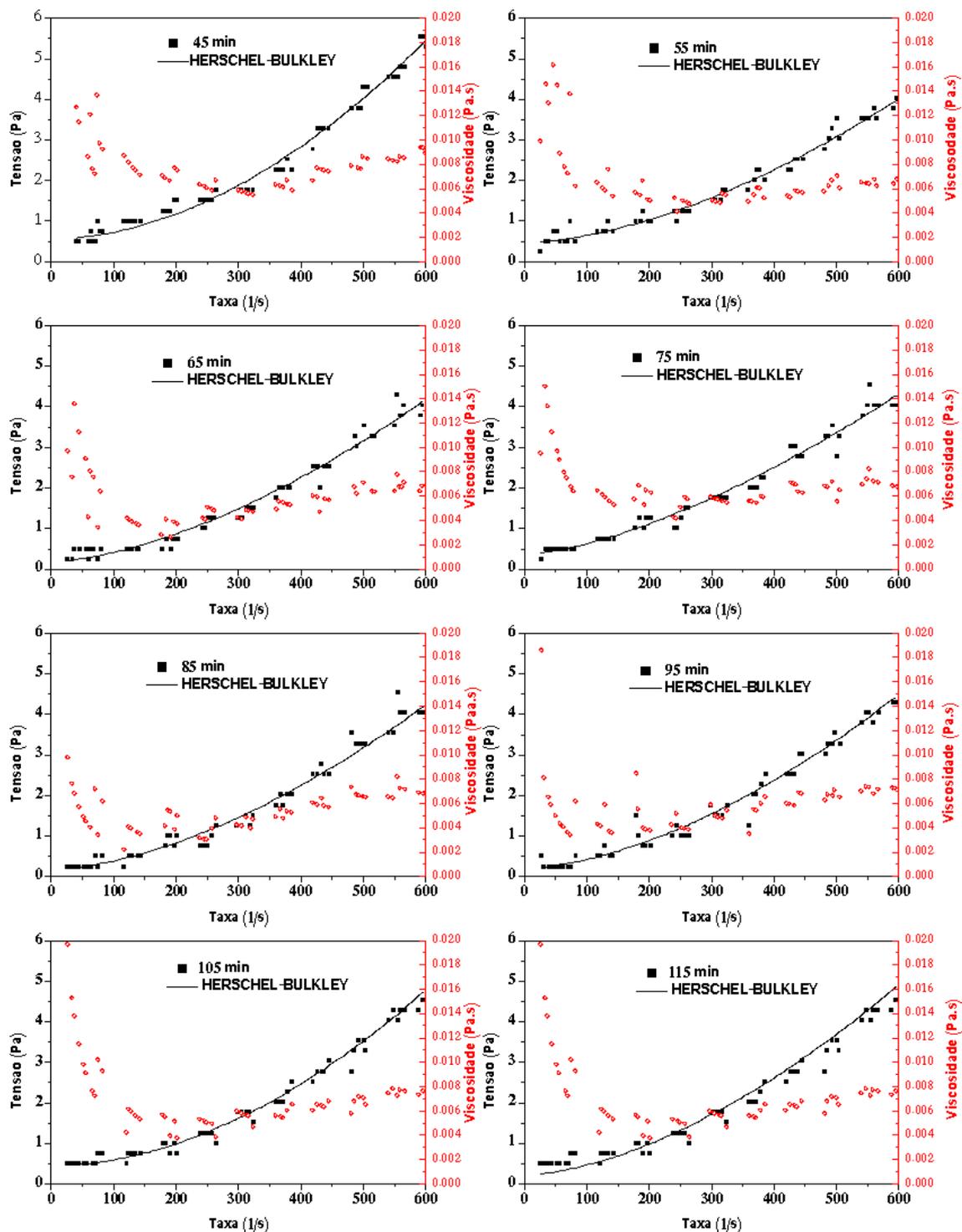


Figura 4.33 - Comportamento reológico do produto pirolítico líquido do pneu em diferentes momentos do processo.

Conforme verificado na tabela 4.12 o modelo de Herschel- Bulkley foi o que mais se enquadrou aos dados experimentais, o que sugere uma influência da taxa de

deformação sobre a viscosidade do fluido, e por isso foi representado nos gráficos tensão x deformação da cinética (figura 5.32). Capelli (2012) verificou que o modelo de Ostwald de Walle era o mais indicado para representar o comportamento reológico do diesel B (Diesel B S1800/100 5%) nas temperaturas 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

Outra constatação observada na tabela 4.12, diz que as amostras dos tempos finais do craqueamento se adequam melhor aos modelos estudados. Pode-se verificar, isso, por meio da análise dos R^2 das modelagens. A amostra de 55 minutos apresentou o menor valor de R^2 (0,9843) enquanto a de 115 minutos apresentou o maior valor (0,9924) na modelagem da cinética aplicando o modelo de Herschel-Bulkley. Para o modelo de Bingham o menor valor foi para a amostra de 45 minutos (0,9683) e o maior foi para 115 minutos (0,9789). Para o modelo de Ostwald de waele o menor valor foi para a amostra de 55 minutos (0,9741) e o maior foi para 115 minutos (0,9909).

Ao comparar os valores dos índice de consistência, que indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento, obtidos a partir do modelo de Herschel-Bulkley para diversos tempos de craqueamento, verifica-se que os valores seguem esta sequência: $(K_{75'}) > (K_{115'}) > (K_{65'}) = (K_{85'}) > (K_{95'}) > (K_{55'}) > (K_{45'}) > (K_{105'})$. Para o modelo de Ostwald de Waele temos: $(K_{55'}) > (K_{75'}) > (K_{45'}) > (K_{105'}) > (K_{115'}) > (K_{95'}) > (K_{65'}) = (K_{85'})$.

Comparando os valores do índice de comportamento de fluxo, que indica fisicamente o afastamento do fluido do modelo Newtoniano, obtidos a partir do modelo Herschel-Bulkley (n), encontra-se a seguinte sequência: $(n_{105'}) > (n_{45'}) > (n_{95'}) > (n_{55'}) > (n_{65'}) = (n_{85'}) > (n_{85'}) > (n_{75'})$. Para o modelo de Ostwald de Waele temos: $(n_{65'}) = (n_{85'}) > (n_{95'}) > (n_{115'}) > (n_{105'}) > (n_{45'}) > (n_{75'}) > (n_{55'})$. Conforme mostrado na tabela 4.12, todos os valores dos índices de comportamento do fluxo são maiores que 1, indicando que o produto pirolítico líquido do pneu apresenta, no âmbito global, comportamento dilatante.

Tanto os valores de K quanto os de η não permanecem os mesmos ao longo da evolução do OPP, uma vez que diferentes compostos são formados no decorrer do processo.

Tabela 4.12 - Parâmetros reológicos resultantes dos ajustes realizados na cinética do óleo de pirólise de pneu (OPP).

Tempo (min)	HERSCHEL-BULKLEY				BINGHAM			OSTWALD DE-WAELE		
	τ_0 (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n	R ²	τ_0 (Pa)	η_p (Pa.s)	R ²	K(Pa.s ⁿ)	n	R ²
45	0,5557	2,79E-05	1,887	0,9888	0,265	8,38E-03	0,9683	8,70E-04	1,358	0,9805
55	0,4642	7,84E-05	1,675	0,9843	0,2953	6,07E-03	0,9688	1,94E-03	1,186	0,9741
65	0,1737	9,35E-05	1,669	0,9855	0,3822	6,92E-03	0,9691	2,97E-04	1,492	0,9841
75	0,3516	2,56E-04	1,508	0,9867	0,1069	6,79E-03	0,9789	1,86E-03	1,206	0,982
85	0,1737	9,35E-05	1,669	0,9855	0,3822	6,92E-03	0,9691	2,97 E-04	1,492	0,9841
95	0,2006	9,08E-05	1,682	0,99	0,3933	7,31E-03	0,973	3,23E-04	1,488	0,9884
105	0,4451	2,31E-05	1,898	0,9907	0,2507	7,32E-03	0,9644	4,69E-04	1,436	0,9821
115	0,2196	1,11E-04	1,665	0,9924	0,4118	8,04E-03	0,9789	3,95E-04	1,471	0,9909

Na figura 4.34 encontra-se representado o parâmetro reológico denominado de tensão residual (τ_0) tanto do modelo de Herschel-Bulkley quanto do Bingham em relação ao tempo de craqueamento do pneu. Para o modelo de Herschel-Bulkley, verifica-se que no tempo de 45 minutos se encontra o maior valor para esse parâmetro (0,5557 Pa) e decresceu até o tempo de 65 minutos apresentando um valor em torno de 0,2 Pa. A partir deste ponto houve flutuações, porém observou-se nos pontos de 85, 95 e 105 minutos valores próximos a 0,2 Pa. Para o modelo de Bingham, esse parâmetro (τ_0) em 45 minutos de craqueamento apresentou um valor baixo (0,265 Pa) e conforme aumento do tempo de craqueamento o τ_0 aumentou linearmente até o tempo de 65 minutos, e após esse ponto também houveram flutuações próximos ao valor de 0,4 Pa, nos pontos 85, 95 e 105 minutos.

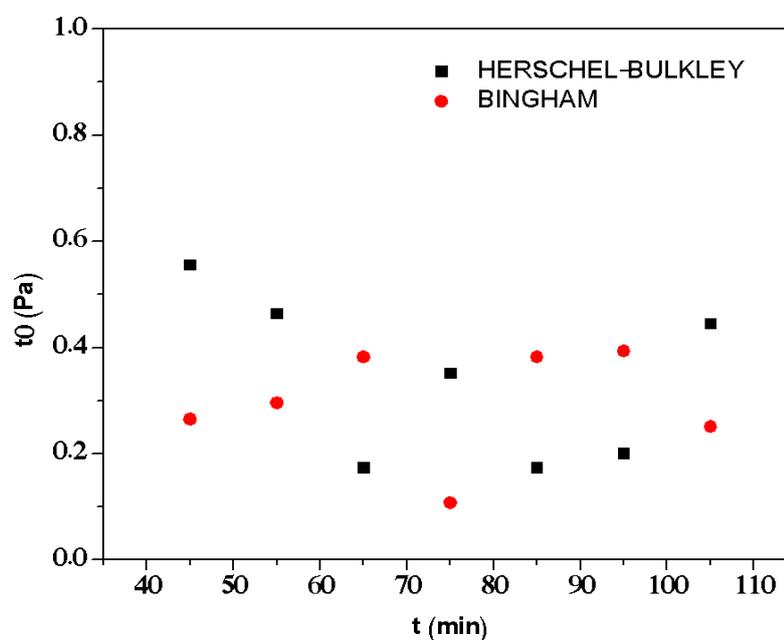


Figura 4.34 - Comportamento da tensão residual na cinética do produto pirolítico líquido do pneu

Verifica-se de maneira geral, tanto no modelo de Herschel-Bulkley quanto no de Bingham, que o τ_0 se estabiliza por volta de 65 minutos de craqueamento. Essa estabilização ocorre na terceira zona de temperatura do processo, onde, possivelmente, os compostos formados apresentam comportamento mais uniforme tanto em termos de qualidade quanto de quantidade. Entretanto, dois pontos da cinética (75 e 105 minutos) não seguiram essa estabilização.

A figura 4.35 mostra o parâmetro conhecido como viscosidade plástica (η_p) do modelo de Bingham em função do tempo de craqueamento do pneu. Verifica-se que a viscosidade plástica variou entre 0,006065 e 0,008383 Pa.s. O maior valor encontrado foi para o tempo de 45 minutos de craqueamento e o menor foi para o tempo de 55 minutos. Verifica-se que nos instantes iniciais do craqueamento do pneu, temos uma brusca variação da viscosidade plástica, tendendo a se estabilizar em torno de 0,007 Pa.s a partir de 65 minutos. Nos instantes finais do craqueamento, observa-se um leve aumento da viscosidade plástica, isso se deve, possivelmente, à formação de moléculas maiores.

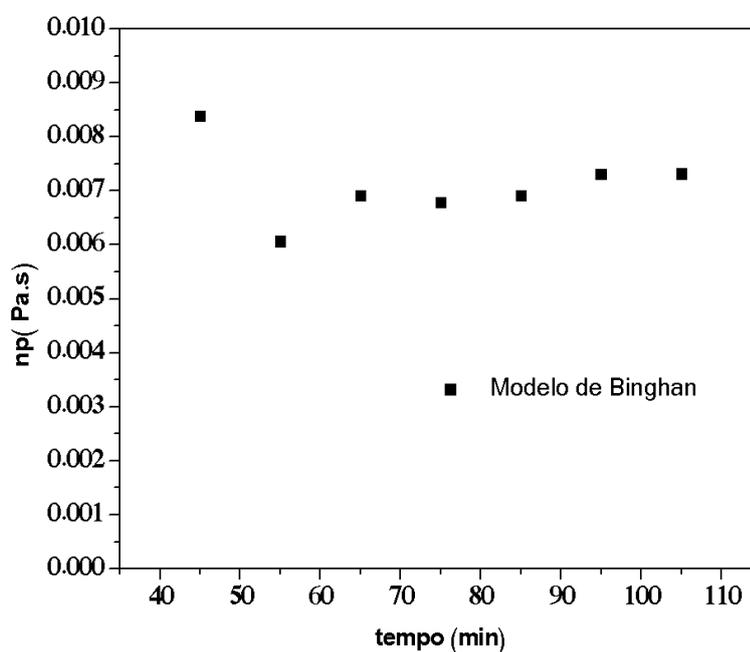


Figura 4.35 - Comportamento da viscosidade plástica na cinética do produto pirólítico líquido do pneu

4.7 – DESTILAÇÕES DO ÓLEO DE PIRÓLISE DE PNEU

4.7.1 - Rendimento e composição das frações do experimento 4 (T=500 °C)

O estudo da destilação dos óleos de pirólise de pneu ocorreu de acordo com a faixa de ebulição dos combustíveis derivados do petróleo (THOMAS et al. 2001). Os destilados separados segundo a faixa de destilação da gasolina (40°C-175°C), querosene (175°C-235°C), diesel leve (235°C-305°C) e diesel pesado (305°C-400 °C).

A figura 4.36 mostra as frações destiladas do óleo de pirólise de pneu. A fração

na faixa da gasolina possui uma coloração amarelo claro, enquanto o produto na faixa do querosene apresenta coloração verde claro. Para a faixa do diesel leve e pesado, observa-se uma coloração verde escuro.



Figura 4.36 – Frações destiladas do óleo de pirolise de pneu.

Os rendimentos dessas frações, no decorrer do processo, estão representados na figura 4.37 e na tabela do anexo A.2. Observa-se uma variação, em termos de quantidade, das frações durante o processo. O destilado na faixa da gasolina teve uma variação de 20,05 a 38,94% do total de produtos. Para os produtos na faixa do querosene, diesel leve e diesel pesado essa variação ficou nas faixas de 9,77 - 19,79%, 10,22 - 38,33% e 0 - 25,83%, respectivamente. Assim, nota-se que as destilações dos OPP's geram produtos em todas as faixas, devido as inúmeras matérias primas, com diferentes composições, que constituem a formulação do pneu. Diferente disso, foi relatado por Santos (2013) e Lhamas (2013) que a destilação dos produtos líquidos dos craqueamentos do óleo de fritura e palma, respectivamente, favorecem um produto na faixa do diesel, provavelmente devido a composição das matérias primas. Segundo Gustone (2005), os três principais ácidos graxos presentes no reino vegetal são o palmítico (16:0), o oléico (18:1) e o linoléico (18:2), acompanhados algumas vezes do ácido esteárico (18:0) e linolênico (18:3) e de acordo com Thomas *et al.* (2001) o diesel pesado é formado por 18 a 25 átomos de carbono, corroborando que a matéria prima influencia os produtos da destilação.

O maior rendimento, para a fração na faixa da gasolina, foi obtido para a destilação do OPP 85' (38,94%) e o mínimo para o OPP 55' (20,05%), mostrando que os OPP's deste trabalho, propiciam maiores rendimentos, na fração da gasolina, em comparação aos destilados de óleos e gorduras. Pereira (2017) realizou a destilação do produto líquido

do craqueamento do sebo bovino, e obteve valores para a faixa da gasolina variando de 10,93 a 12,92%, enquanto em Mancio (2015) não se observou destilado na fração da gasolina, quando a mesma realizou a destilação do produto do craqueado líquido do óleo de palma.

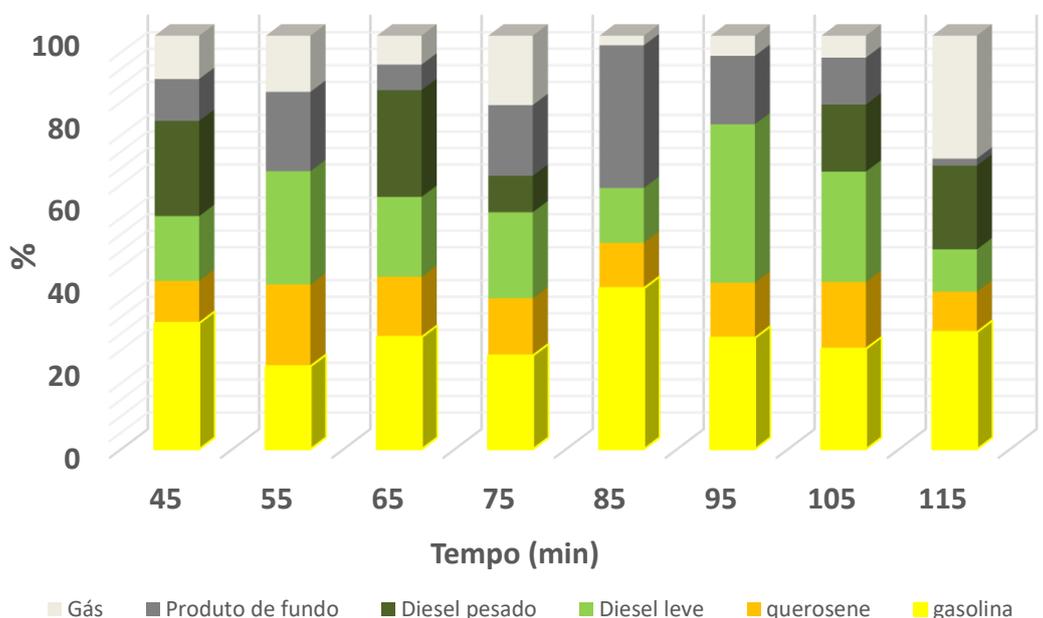


Figura 4.37 – Rendimentos das Frações destiladas do óleo de pirolise de pneu, no decorrer do processo.

Diferentemente da faixa anterior, a produto na faixa do querosene obteve um máximo rendimento no OPP 55' (19,79%) e mínimo no OPP 115' (9,77%). A fração do diesel leve teve seu maior rendimento para a destilação do OPP 95' e o menor para OPP 115', enquanto o diesel pesado o máximo valor obtido foi observado no OPP 65' e o mínimo para os OPP's 55', 85' e 95', onde não se obteve destilado nessa faixa. Ferreira *et al* (2017) realizaram a destilação, em escala piloto, do produto líquido orgânico (PLO) obtido do craqueamento do óleo de palma e obtiveram um rendimento para as frações de gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado de 3,95; 10,35; 18,38 e 0%, respectivamente.

As composições químicas das frações destiladas dos OPP's, no decorrer do processo, estão mostradas nas tabelas 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16. Na tabela 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 estão as composições na faixa da gasolina (40-175°C), do querosene (175- 235°C), do diesel leve (235-305°C) e do diesel pesado (305-400°C), respectivamente. Cada fração foi dividida em dois grandes grupos. O Primeiro denominado de hidrocarbonetos e o

segundo de heteroaromáticos (compostos que possuem outros elementos além de carbono e hidrogênio). Os hidrocarbonetos foram subdivididos em parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, enquanto os heteroaromáticos foram subdivididos em compostos oxigenados, nitrogenados, com enxofre e compostos com halogênios.

Tabela 4.15 - Composições químicas das frações destiladas dos OPP's, no decorrer do processo, na faixa do diesel leve (235 - 305°C).

ÁREAS CROMATOGRÁFICAS (%)								
Temperatura (°C)	278	346	384	428	469	500	511	508
Compostos	55'	65'	75'	85'	95'	105'	115'	Após 115'
Hidrocarbonetos	20,69	19,77	19,18	27,53	38,34	-	-	-
Parafínicos	12,16	6,35	7,62	9,61	5,16	-	-	-
Olefínicos	0,00	0,00	0,00	0,00	2,52	-	-	-
Naftênicos	0,00	6,55	6,78	2,73	4,14	-	-	-
Aromáticos	8,53	6,87	4,77	15,19	26,52	-	-	-
Heteroaromáticos	79,32	80,24	80,77	72,47	61,67	-	-	-
Compostos Oxigenados	65,79	70,43	71,15	38,44	46,84	-	-	-
Compostos Nitrogenados	1,48	6,40	4,78	13,03	7,24	-	-	-
Compostos com enxofre	0,00	0,00	4,84	5,34	2,05	-	-	-
Compostos com Halogênio	12,04	3,41	-	15,66	5,55	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	-	-	-

Tabela 4.16 - Composições químicas das frações destiladas dos OPP's, no decorrer do processo, na faixa do diesel Pesado (305 - 400°C).

ÁREAS CROMATOGRÁFICAS (%)								
Temperatura (°C)	278	346	384	428	469	500	511	508
Compostos	55'	65'	75'	85'	95'	105'	115'	Após 115'
Hidrocarbonetos	-	22,52	20,60	-	25,03	-	-	-
Parafínicos	-	4,70	5,69	-	4,98	-	-	-
Olefínicos	-	0,00	0,00	-	0,00	-	-	-
Naftênicos	-	1,60	0,00	-	0,38	-	-	-
Aromáticos	-	16,22	14,91	-	19,67	-	-	-
Heteroaromáticos	-	77,48	79,40	-	74,97	-	-	-
Compostos Oxigenados	-	51,34	40,41	-	52,23	-	-	-
Compostos Nitrogenados	-	9,17	8,25	-	8,22	-	-	-
Compostos com enxofre	-	4,08	0,43	-	0,00	-	-	-
Compostos com Halogênio	-	12,88	30,32	-	14,53	-	-	-
Total	-	100	100	-	100	-	-	-

De maneira geral, verifica-se na tabela 4.13, que o produto obtido na faixa da gasolina é constituído majoritariamente por hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos. Os aromáticos constituídos, essencialmente, por compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno) e cimenos, enquanto os naftênicos, em sua grande parte, por d-limoneno. Devido à presença desses cinco compostos, foi possível observar que essa fração, no decorrer do processo, é formada por 70,11 a 94,18% de hidrocarbonetos, em % de área cromatográfica.

Ainda na faixa da gasolina, os compostos oxigenados foram os heteroaromáticos em maior percentual de área cromatográfica, variando de 5,83 a 29,89%. Seguido por compostos nitrogenados. Nota-se, ainda, que os compostos com halogênio, somente foi verificado para a destilado do OPP 115' e não houve presença de compostos com enxofre nesses destilados.

Analisando a tabela 4.14, compostos separados na faixa do querosene, verifica-se, de maneira geral, que os hidrocarbonetos reduziram e os heteroaromáticos aumentaram, em comparação a fração da gasolina. Provavelmente esse aumento vertiginoso dos heteroaromáticos se deve pelo ataque de heteroátomos, principalmente o oxigênio, nos compostos aromáticos. No destilado do OPP após 115' verifica-se, na faixa do querosene, um total de 71,93% de compostos oxigenados e 3,63% de aromáticos, enquanto para a faixa da gasolina, tem-se 26,56% de compostos oxigenados e 38,62% de aromáticos.

Na tabela 4.15, compostos na faixa do diesel leve, verifica-se que o percentual de hidrocarbonetos continuou reduzindo, em comparação as faixas anteriores. Agora, além da redução dos compostos aromáticos, verifica-se a redução dos compostos naftênicos, principalmente o d-limoneno. Nessa faixa de destilação o percentual de naftênicos variou de 0 a 6,78% de área cromatográfica, enquanto na faixa do querosene esse grupo de compostos estava entre 4,87 a 33,35% e na faixa da gasolina entre 15,84 a 31,49%.

Ainda na faixa do diesel leve, verifica-se um crescimento significativo dos heteroaromáticos. Isso foi possível devido ao crescimento dos compostos com oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênios, de modo geral. Nessa faixa, encontra-se o maior percentual de área cromatográfica para os compostos oxigenados (71,15%), entre todas as amostras estudadas. Encontra-se, também, maiores percentuais de compostos com enxofre (5,34%) e com halogênios (15,66%), obtidos na destilação do OPP 85', comparado à fração anterior. O enxofre é um agente de vulcanização que ao ser adicionado ao pneu, juntamente com o incremento de calor e pressão, propiciará um aumento das ligações entre as macromoléculas (“crosslinking”) nas borrachas naturais e

sintéticas, transformando-as do estado plástico ao elástico. Os compostos com halogênios, podem advir de borrachas bromobutil e clorobutil, comumente utilizadas na fabricação de pneus, enquanto os compostos oxigenados e nitrogenados podem ser originados de diferentes fontes, deste a composição de alguns elastômeros (Elastômeros de Acrilonitrila-Butadieno - NBR) até na constituição dos aditivos (aceleradores de vulcanização, antioxidantes, ativadores, cargas, plastificantes, etc.) (GRISON,2010).

Para a faixa do diesel pesado, tabela 4.16, destaca-se um incremento de compostos halogenados, em relação aos destilados anteriores. O maior percentual de área cromatográfica para os halogenados, entre todos destilados, foi encontrado na destilação do OPP 75' na fração do diesel pesado. (30,32%).

Assim, pode-se inferir que a fração da gasolina e do querosene são constituídas essencialmente por hidrocarbonetos, enquanto o diesel leve e pesado por heteroaromáticos. Nota-se, ainda, que os compostos com enxofre e com halogênios tendem a ser separados a partir da faixa do diesel leve, conforme mostra a figura 4.38.

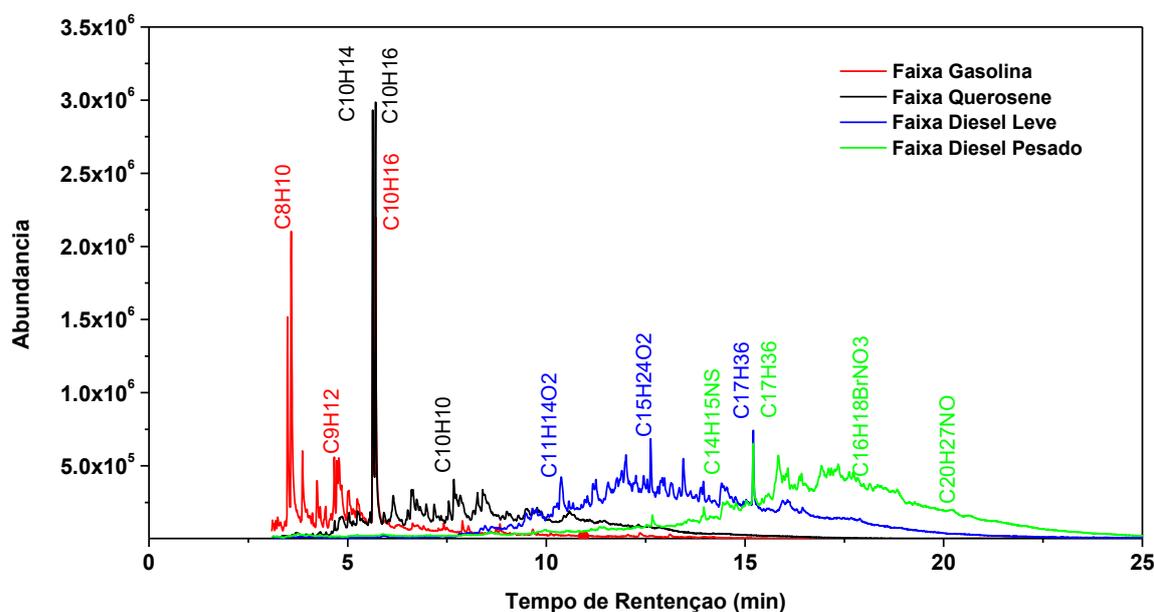


Figura 4.38 – Cromatogramas dos destilados do OPP, obtido em 75 minutos de processo, nas faixas da gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado.

Pode-se observar, também, que as composições químicas dos destilados, no decorrer do processo, sofreram alterações tanto do número de substâncias identificadas quanto na quantificação desses compostos, em termos de % de área cromatográfica. Isso ocorreu em todas as faixas destiladas, conforme mostra os anexos I (faixa da gasolina), J

(faixa do querosene), K (faixa do diesel leve) e L (faixa do diesel pesado). Porém, constata-se que a faixa da gasolina é formada, predominantemente, por compostos com 8 a 10 carbonos (C_8 a C_{10}), a faixa do querosene por C_8 a C_{17} , a faixa do diesel leve por C_{15} a C_{21} e a faixa do diesel pesado por C_{17} a C_{23} . Estes valores estão em conformidade aos destilados derivados do petróleo em relação aos números de carbonos, pois segundo Thomas *et al.*, (2004) e Szklo e Uller, (2008) as composições aproximadas dessas frações são: gasolina (C_5 a C_{10}), querosene (C_{11} a C_{12}), diesel leve (C_{13} a C_{17}) e diesel pesado (C_{18} a C_{25}).

CAPÍTULO 5

COSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 – CONCLUSÕES GERAIS

De acordo com os resultados obtidos na realização deste trabalho foram possíveis as seguintes conclusões:

Através da análise granulométrica foi possível verificar que 85,21% das partículas possuíam granulometria variando entre 0,94 a 2,83 mm. Valores estes ideais para aplicações industriais de um processo contínuo de pirólise.

A caracterização dos catalisadores permitiu concluir que esses materiais, sintetizados / tratados a partir de rejeitos industriais, possuíam características morfológicas e composicional propícios para aplicação em processos de pirólise de pneus.

Verificou-se, dentro da faixa de temperatura estudada, nos craqueamentos térmicos, que os rendimentos dos óleos de pirólise de pneu (OPP) se comportam de maneira diretamente proporcional a temperatura, enquanto o coque se comporta de modo inverso. Esses comportamentos foram constatados tanto na escala de bancada quanto na piloto.

O uso de catalisador no processo de craqueamento do pneu, favorece o aumento do rendimento do óleo de pirólise, principalmente nos processos que envolveram catalisadores oriundos de rejeitos industriais. Porém, o tratamento químico com NaOH na matéria prima fez com que os rendimentos da fase líquida da pirólise diminuíssem.

Os índices de acidez dos OPP's, tanto dos processos térmicos quanto dos termocatalíticos, mostraram-se baixos em comparação aos processos com óleos e gorduras. O uso do catalisador $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e da técnica de impregnação de NaOH no pneu, propiciou obter valores inferiores a 1 mgKOH/g. Esse parâmetro é fundamental, pois elevados valores tornam inviável a utilização do OPP em motores, devido à redução da vida útil destes.

No processo em escala de bancada, obtêm-se elevados valores para compostos alifáticos e mínimos para os aromáticos. No processo térmico essa constatação foi mais evidente para o processo realizado a $T=400^{\circ}\text{C}$.

No craqueamento termocatalítico, em $T=500^{\circ}\text{C}$ (maior rendimento), o uso de catalisadores favorece a produção de compostos alifáticos, sendo o processo com zeólita o que obteve o maior aumento em relação ao processo térmico (31,90%). Quanto aos compostos aromáticos, os processos com catalisadores proporcionaram uma redução dos mesmos, sendo o processo com lama vermelha 1M HCl o que obteve a maior redução (45,89%). Constata-se, ainda, que o uso de catalisadores no processo de craqueamento de pneus, favorece a redução ou eliminação de compostos com enxofre na fração líquida.

Verifica-se nos processos com impregnação química do pneu, nas concentrações estudadas de NaOH, que o aumento da concentração da base favorece a formação de compostos heteroaromáticos e redução de alifáticos.

O comportamento dos compostos alifáticos nos processos térmicos, termocatalítico e com impregnação química da matéria prima, foi fortemente influenciado pela produção do *d*-limoneno nos óleos de pirólise de pneus.

O acompanhamento da evolução do processo em escala piloto permitiu concluir que:

A propriedades físico-químicas apresentam variações durante o processo de craqueamento, e essas flutuações foram mais evidentes no início do processo. Destaca-se a baixa acidez e a baixa viscosidade desse produto durante todo o processo.

Pode-se notar que os compostos aromáticos foi o grupo de substâncias predominante durante todo experimento. Esse grupo é constituído majoritariamente por compostos BTX (benzeno, tolueno e xilenos) e cimenos. E sua formação é favorecida pelo aumento temperatura durante o processo.

A análise cromatográfica permitiu identificar e quantificar as principais substâncias obtidas nos OPP's durante o processo. Sendo os compostos *d*-limoneno e BTX (benzeno, tolueno e xilenos) e os cimenos os que se apresentavam em maior quantidade.

Para obtenção de compostos valiosos para a indústria química, a partir dos pneus inservíveis, faz-se necessário além da otimização dos parâmetros de projeto (homogeneização do calor no reator, isolamento do condensador, etc.) o ajuste das rampas de temperaturas no processo: A primeira rampa se daria em uma taxa elevada de temperatura até 394°C , mantendo-se nessa temperatura até o máximo de coleta de OPP.

Após isso, a taxa seria reduzida com aquecimento programado até 500°C, onde essa temperatura seria mantida até fim do gotejamento do OPP.

No estudo reológico dos OPP's durante o processo de craqueamento de pneus, pode-se inferir que:

A caracterização reológica do óleo de pirólise de pneu durante a evolução do processo, na temperatura de 28 °C e em taxas de deformação entre 0 s⁻¹ à 600 s⁻¹, demonstrou que todas as amostras apresentam comportamentos complexos. Em pequenas taxas (< 200 s⁻¹) comportam-se como fluidos pseudoplásticos, em taxas moderadas (200 s⁻¹ à 400 s⁻¹) como fluidos newtonianos e em taxas elevadas (400 s⁻¹ à 600 s⁻¹) como fluidos dilatantes. Porém, no âmbito global, as amostras apresentam comportamento de fluidos dilatantes.

Curvas de fluxo e de viscosidade foram obtidas experimentalmente e testadas pelos modelos de Herschel-Bulkley, Bingham, e Ostwald de Waele. Todos os modelos apresentaram bons coeficientes de determinação quando ajustados aos dados de fluxo, mas as análises dos parâmetros reológicos confirmaram que o modelo de Herschel-Bulkley é o que melhor descreve o comportamento reológico do fluido em todos os pontos da evolução do processo.

Os parâmetros reológicos dos modelos de Herschel-Bulkley, Bingham, e Ostwald de Waele tiveram variações no início do craqueamento, mas tendem a se estabilizar em torno de 65 minutos de processo.

Em Relação ao fracionamento dos OPP's, durante o processo de craqueamento de pneus, pode-se concluir:

Os rendimentos das frações na faixa da gasolina (20,05 a 38,94%), do querosene (9,77 – 19,79%), do diesel leve (10,22 - 38,33%) e do diesel pesado (0 -25,83%) foram influenciados pelo tempo de reação de craqueamento.

Os destilados na faixa da gasolina e do querosene são constituídos essencialmente por hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos. Os compostos aromáticos são constituídos, principalmente, por compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno) e cimenos, enquanto os naftênicos, em sua grande parte, por d-limoneno. Verificou-se também, que o d-limoneno é obtido, em maior quantidade, na faixa da gasolina e do querosene.

Os destilados na faixa do diesel leve e do diesel pesado são constituídos majoritariamente por compostos oxigenados, nitrogenados e halogenados. Nota-se, ainda, que os compostos com enxofre e com halogênios tendem a ser separados a partir da faixa do diesel leve.

A faixas de destilações proposto por Thomas *et al.* (2004), e utilizadas para fracionar os OPP's desse trabalho, mostraram-se adequadas para se obter compostos, em relação ao número de carbono, semelhantes aos derivados do petróleo (gasolina, querosene, diesel leve e diesel pesado).

5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Otimizar o processo de craqueamento, em escala piloto, objetivando aumentar o rendimento do óleo de pirólise de pneu.
2. Realizar o craqueamento termocatalítico, com catalisadores oriundos de rejeitos industriais, em escala piloto.
3. Investigar o óleo de pirólise de pneu, justamente com suas frações, com padrões analíticos correspondentes, objetivando conhecer a real composição destes componentes.
4. Estudar as aplicações de operações (extração líquido-líquido, adsorção, destilações, etc.) na retirada de compostos com enxofre nos óleos de pirólise de pneu.
5. Realizar testes em motores do óleo de pirolise de pneu e de suas frações.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. Agrawal, K. K. Sahu,; B. D. Pandey, Solid waste management in nonferrous industries in indian. Resources, Conservation & Recycling, n. 42, pp. 99-120, 2004.

Abreu, D. H. S. Craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma (*elaeis guineensis*) em escala piloto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2013.

A. C. Neyva, Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. Apostila da disciplina de pós-graduação do Departamento de Engenharia Química PQI - 5841.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. Advances in Colloid and Interface Science, New York, v. 166, n. 1/2, p. 36-59, 2011.

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JR., P.; MOREIRA, S.G.C.; BARBOSA NETO, N.M.; CORREA, D.S.; ZILIO S.C. Characterization of. Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies J. Braz. Chem. Soc., v.16, n°6 a, p.1113-1117, 2005.

Almeida, H.S. Produção de biocombustíveis via craqueamento térmico-catalítico de resíduos sólidos de caixas de gordura com carbonato de sódio e lama vermelha ativada termicamente. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade Federal do Pará. Belém. 2015.

Al-Zahrani SM. A generalized rheological model for shear thinning fluids. J. Pet. Sci. Eng. 17: 211–215, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(96\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(96)00072-1).

Andrade, H.S. Pneus inservíveis: Alternativas possíveis de reutilização. Monografia (Graduação em ciências econômicas). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2007.

ANIP - Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. Livro branco da indústria de pneus – uma política industrial para o setor .2015 Disponível em <<http://www.anip.org.br/anip-em-numeros/publicacoes/>> Acesso em: Fevereiro 2019.

ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T.; NAVARRO, G. R. B. Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações. 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo – Brazil – May 18th-20ndth – 2011.

Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP). Acessado em <<http://www.anip.com.br/> em 03/02/2019>.

Antoniou N, Stavropoulos G, Zabaniotou A. Activation of end of life tyres pyrolytic char for enhancing viability of pyrolysis e critical review, analysis and recommendations for a hybrid dual system. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;39:1053e73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.143>.

ATKINS, P; DE PAULA, J. Físico química, LTC, v 02, ed 08, 2006.

Aylon, E, Fernandez-Colino A, Murillo R, Navarro MV, García, T, Mastral, AM. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. *Waste Management*. 30: 1220–1224, 2010. <https://doi:10.1016/j.wasman.2009.10.001>.

BALAKRISHNAN, M. et al. Hydrogen production from methane in the presence of red mud: making mud magnetic. *Green Chemistry*, Cambridge, v. 11, n. 1, p. 42-45, Jan. 2009.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). Panorama da indústria de pneus no Brasil: ciclo de investimentos, novos competidores e a questão do descarte de pneus inservíveis. Brasília. Jun. 1998. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2529> >. Acesso em: 05 junho 2019.

BARATA, M. S. Concreto de Alto Desempenho no Pará: Estudo da viabilidade Técnica e Econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim. 1998. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Besma Khiari , Sana Kordoghli , Daoud Mihoubi , Fethi Zagrouba , Mohand Tazerout. Modeling kinetics and transport phenomena during multi-stage tire wastes pyrolysis using Comsol. *Waste Management* 78: 337-345, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.002>

Capelli.A. Influência da faixa de taxas de deformação na precisão de caracterizações reológicas de fluidos. Dissertação. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2012.

Claudia Tavera-Ruiz, Paola Gauthier-Maradei, Mickaël Capron, Deyanira Ferreira-Beltran, Cristian Palencia-Blanco, Jean-Charles Morin, Franck Dumeignil. An Alternative to the Cymenes Production from Scrap Tire Rubber Using Heteropolyacid Catalysts. *Waste and Biomass Valorization*, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0310-1>.

Choi GG, Jung SH, Oh SJ, Kim JS. Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO2 activation of pyrolysis char. *Fuel Process Technol* 2014;123:57 - 64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.007>.

CIOLA. R. Fundamentos da catálise, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

Claudia Tavera-Ruiz, Paola Gauthier-Maradei, Mickaël Capron, Deyanira Ferreira-Beltran, Cristian Palencia-Blanco, Jean-Charles Morin, Franck Dumeignil. An Alternative to the Cymenes Production from Scrap Tire Rubber Using Heteropolyacid Catalysts *Waste and Biomass Valorization*. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0310-1>.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 416, de 30 de setembro de 2009. Brasília: DOU nº 188, em 01/10/2009, págs. 64-65.

Coriolano, A.C.F; Barbosa, A.M.A; Lima, A.F; Melo, P.M.G; Araujo, A.S. Aplicações ambientais de zeólitas na indústria do petróleo. Revista eletrônica de petróleo e gás. P. 9-18, abr./set.2015. ISSN 2316-6681

CORREA, E. S. Síntese e caracterização de analcina obtida a partir o rejeito caulim com aplicação em adsorção. Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia (Dissertação de Mestrado). Belém, 2006.

Correa, O. A. Produção de biocombustíveis em diferentes escalas via craqueamento termico catalítico de resíduos de caixa de gordura com catalisador Na_2CO_3 . Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2015.

COSTA, E. T. de S. et al. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, v. 32, n. 6, p. 2533-2546, nov./dez. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832008000600030&nrm=iso>. Acesso em: 10 ago. 2012.

Czajczynska. D; Krzyzyska.R; Jouhara.H; Spencer.N. Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review. Energy, 134, 1121 – 1131, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042>.

DENATRAN - Departamento Nacional de Trânsito. Frota 2017. Disponível. <<http://www.denatran.gov.br/index.php/estatistica/610-frota-2017>> Acesso em: Fevereiro 2019.

D.Y.C. Leung, X.L. Yin, Z.L. Zhao, B.Y. Xu, Y. Chen. Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product. Fuel Processing Technology 79 (2002) 141– 155.

Doğan O, Çelik M.B, Bülent Ö. The effect of tire derived fuel/diesel fuel blends utilization on diesel engine performance and emissions. Fuel. 95: 340-346, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.033>

Economia. 2º Edição revisada. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.

E. C. Rodrigues; h. S. Almeida; j. C. F. Reis jr; c. A. F. Rocha junior; e. N. Macêdo; j. A. S. Souza. Síntese de material zeolítico a partir de caulim da amazônia para adsorção de cobre. 2019.

Edwin Raj R, Robert Kennedy Z, Pillai BC. Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor. Energy Convers Manag 2013;67:145e51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2012.11.012>.

Fanfan Xu, Bo Wang, Dan Yang, Xue Ming, Yuan Jiang, Junhui Hao, Yingyun Qiao, Yuanyu Tian. TG-FTIR and Py-GC/MS study on pyrolysis mechanism and products distribution of waste bicycle tire. Energy Conversion and Management 175 (2018) 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.09.013>.

Ferreira CC, Costa EC, de Castro DAR, Pereira MS, Mâncio AA, Santos MC, et al. Deacidification of organic liquid products by fractional distillation in laboratory and pilot scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017;**127**:468-489.

Floriani.M.A; Furlanetto. V. C; Sehnem. S. Descarte sustentável de pneus inservíveis. *Navus*, 6, n. 2, 37 – 51, 2016. <https://doi.org/10.22279/navus.2016.v6n2.p37-51.347>.

FOGLER, H.S. Elementos de Engenharia das reações Químicas. LTC, 4 ed: , 2009.

Gabas, A.L; Menezes, R.S; Romero, J.T. Reologia na indústria de biocombustíveis. Ed. Indi. 1º Ed. Lavras, (2012).

Grison, É.C; Becker, E.J; Sartori, A.F. Borrachas e seus aditivos: componentes, influências e segredos; ed letra e vida. Posto Alegre, 2010.

Gomes, I. F. G; oliveira, r. M; guerreiro, I. H. H; castro, d. A. R; Santos, W. G. ; souza, j. A. S; machado, n. T; "estudo do processo de craqueamento termocatalítico da gordura residual do restaurante universitário da ufpa com diferentes porcentagens de catalizador.", p. 116-119 . In: . São paulo: blucher, 2018.issn 2359-1757, doi 10.5151/cobeq2018-pt.0037.

GUNSTONE, F.D. Vegetable Oils In: SHAHIDI, F. (Org.) *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*. 6ª ed. v.1, John Wiley & Son, New York, p.213-268, 2005.

Gyung-Goo Choi, Seung-Jin Oh, Joo-Sik Kim. Clean pyrolysis oil from a continuous two-stage pyrolysis of scrap tires using in-situ and ex-situ desulfurization. *Energy* 141 (2017a) 2234 - 2241. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.015>.

Gyung-Goo Choi, Seung-Jin Oh, Joo-Sik Kim. Scrap tire pyrolysis using a new type two-stage pyrolyzer: Effects of dolomite and olivine on producing a low-sulfur pyrolysis oil. *Energy* 114 (2016) 457 – 464. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.08.020>.

Hazardous Waste Management System Identification and Listing of Hazardous Waste: Spent Catalysts from Dual-Purpose Petroleum Hydroprocessing Reactors. *Federal Register*, v. 67, p.30811-30818, 2002.

HIND, R. A.; BHARGAVA, S. K.; GROCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, n. 146, p.359-374, 1999.

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatório de Pneumáticos. Dados apresentados no Relatório de Pneumáticos – Resolução CONAMA nº 416/09 do Cadastro Técnico Federal, Brasília, (2011).

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatório de Pneumáticos. Dados apresentados no Relatório de Pneumáticos – Resolução CONAMA nº 416/09 do Cadastro Técnico Federal, Brasília, (2012).

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatório de Pneumáticos. Dados apresentados no Relatório de Pneumáticos – Resolução CONAMA nº 416/09 do Cadastro Técnico Federal, Brasília, (2013).

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatório de Pneumáticos. Dados apresentados no Relatório de Pneumáticos – Resolução CONAMA nº 416/09 do Cadastro Técnico Federal, Brasília, (2014).

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatório de Pneumáticos. Dados apresentados no Relatório de Pneumáticos – Resolução CONAMA nº 416/09 do Cadastro Técnico Federal, Brasília, (2015).

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatório de Pneumáticos. Dados apresentados no Relatório de Pneumáticos – Resolução CONAMA nº 416/09 do Cadastro Técnico Federal, Brasília, (2016).

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatório de Pneumáticos. Dados apresentados no Relatório de Pneumáticos – Resolução CONAMA nº 416/09 do Cadastro Técnico Federal, Brasília, (2017).

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatório de Pneumáticos. Dados apresentados no Relatório de Pneumáticos – Resolução CONAMA nº 416/09 do Cadastro Técnico Federal, Brasília, (2018).

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam. *Energy and Fuels*, v. 10, p. 1150-1162, 1996.

J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, N.M. Mkhize, B. Danon, P. van der Gryp, J.F. Gorgens, J. Bilbao, M. Olazar. Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor. *Energy* 128 (2017) 463 – 474. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163>.

J. Clayden, et al. *Organic Chemistry*. Oxford University, 2001.

Joseph Zeaiter, Fouad Azizi, Mohammad Lameh, Dia Milani, Hamza Y. Ismail, Ali Abbas. Waste tire pyrolysis using thermal solar energy: An integrated Approach. *Renewable Energy* 123 (2018) 44 – 51. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.030>.

Juan Daniel Martínez, Neus Puy, Ramón Murillo, Tomás García, María Victoria Navarro, Ana María Mastral Waste tyre pyrolysis - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23:179–213. 2013

Julius I. Osayi, Sunny Iyuke, Michael O. Daramola, Peter Osifo, Izak J. Van Der Walt Samuel E. Ogbeide. Pyrolytic conversion of used tyres to liquid fuel: characterization and effect of operating conditions. *Journal of Material Cycles and Waste Management* (2018) 20:1273–1285 <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0690-5>.

Kandasamy. J, Gokalp I. Pyrolysis, combustion, and steam gasification of various types of scrap tires for energy recovery. *Energy & Fuels*, 29, 346 -354, 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/ef502283s>.

KARIMI, E. et al. Ketonization and deoxygenation of alkanolic acids and conversion of levulinic acid to hydrocarbons using a Red Mud bauxite mining waste as the catalyst. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 190, n. 0, p. 73-88, 2012.

Kar Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite. *Waste Management*. 31: 1772–1782, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.04.005>.

Lagarinhos, C.A.F; Tenório, J.A.S. Logística reversa dos pneus usados no Brasil. *Polímeros-Ciência e Tecnologia*, 23, 1-10, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000059>.

Lagarinhos, C.A.F; Tenório, J.A.S; Espinosa, D.C.R. A evolução da logística reversa dos pneus inservíveis no Brasil após a aprovação da resolução conama no 416/09. In: *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2013.

L. Dandik; H.A. Aksoy. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. *Fuel Processing Technology*. 57 (1998) 81–92.

Leilei Dai, Liangliang Fan, Dengle Duan, Roger Ruan, Yunpu Wang, Yuhuan Liu, Yue Zhou, Yunfeng Zhao, Zhenting Yu. Microwave-assisted catalytic fast co-pyrolysis of soapstock and waste tire for bio-oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 125 (2017) 304–309. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.03.012>.

LHAMAS, D. E. L. Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) para produção de biocombustível. 2013. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) - Universidade Federal do Pará. Belém, Pará, 2013.

LIU, X.; LIU, J.; PANG, Z. The Process Rebuilding of Tire Liner Product Line System. *Applied Mechanics and Materials*, 184, 570-573, 2012. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.184-185.570>.

LOPES, J. V. M.; ABREU, D. H. S.; SANTOS, M. C. et al. Estudo comparativo da variação da concentração de catalisador no craqueamento catalítico do sabão de óleo de palma em escala piloto. In: *CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA*, 7, 2012, São Paulo. CD-ROM.

MANCIO, A. A. Produção, Fracionamento e Desacidificação de Biocombustíveis Obtidos Via Craqueamento Térmico Catalítico de Óleos Vegetais. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2015.

Malvesti, Álvaro L.; Mignoni, Marcelo L.; Scherer, Robison P.; Penha, Fábio G, Pergher, S.B.C. Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1491-1494, 2009.

Martinez JD, Puy N, Murillo R, Garcia T, Navarro MV, Mastral AM. Waste tyre pyrolysis - a review. *Renewable Sustainable Energy Rev*. 23, 179 – 213, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>.

Martin Olazar, Roberto Aguado, David Velez, Miriam Arabiourrutia, and Javier Bilbao. Kinetics of Scrap Tire Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor 2005 Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 3918-3924

M. A. Rahman, M. A. Aziz. Solar pyrolysis of scrap tire: optimization of operating parameters. Journal of Material Cycles and Waste Management (2018) 20:1207–1215. <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0686-1>.

Mastral A.M, Murillo R, Callén M.S, Garcia T, Snape C.E. Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydrolysis in a fixed bed reactor. Energy Fuel, 14:739–44, 2000.

M. L. P. Antunes, F. T. da Conceição, G. R. B. Navarro. Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações. 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production. 2011

Morceli P. Borracha natural Perspectiva para a safra de 2004/05. Revista de Política Agrícola, 2014: 56 – 67.

Mohammad Abdul Aziz, Rami Ali Al-khulaidi, MM Rashid, M.R Islam, MAN Rashid. Design and fabrication of a fixed-bed batch type pyrolysis reactor for pilot scale pyrolytic oil production in Bangladesh. Materials Science and Engineering 184 (2017) 012056. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/184/1/012056>.

M. Rofiqul Islam, H. Haniu, M. Rafiqul Alam Beg. Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: product yields, compositions and related properties. Fuel 2008;87:3112–22.

Muhammad Zohaib Farooq, Muhammad Zeeshan, Saeed Iqbal, Naveed Ahmed, Syed Asfand Yar Shah. Influence of waste tire addition on wheat straw pyrolysis yield and oil quality. Energy 144 (2018) 200-206

MORAES, C. G. Desenvolvimento de Processo para Produção de Zeólita Analcima: Estudo da Influência do Reciclo da Solução de Hidróxido de Sódio. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

MOTA, S. A. P. Estudo da Obtenção de Biocombustíveis a partir do Processo de Craqueamento em Diferentes Escalas de Produção. Qualificação de Tese (Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

MOTA, S. A. P.; Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais em Diferentes Escalas de Produção. 2013. 332.f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2013.

Mota SAP, Mancio AA, Lhamas DEL, de Abreu DH., da Silva M.S, dos Santos WG, de Castro DAR, de Oliveira RM., Araujo ME, Borges LEP, Machado NT. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. J. Anal. Appl. Pyrolysis 110: 1–11, 2014 <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.011>.

Mohammad Abdul Aziz, Rami Ali Al-khulaidi, MM Rashid, M.R Islam, MAN Rashid. Design and fabrication of a fixed-bed batch type pyrolysis reactor for pilot scale pyrolytic

oil production in Bangladesh. *Materials Science and Engineering*. 184: 012056, 2017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/184/1/012056>.

MURRAY, H. H., KELLER, W. D. Kaolins, kaolins and kaolins. In: MURRAY, H. H., BUNDY, W. M., HARVEY, C. C. (ed.). *Kaolin Genesis and Utilizations*. Colorado: The Clay Minerals Society, 1993.

Naim Akkouche, Mourad Balistrout, Khaled Loubar, Sary Awad, Mohand Tazerout. Heating rate effects on pyrolytic vapors from scrap truck tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 123 (2017) 419–429. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.005>.

Nabeel Ahmad, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. Liquefaction of natural rubber to liquid fuels via hydrous pyrolysis. *Fuel* 218 (2018a) 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.117>

Naveed Ahmed, Muhammad Zeeshan, Naseem Iqbal, Muhammad Zohaib Farooq, Syed Asfand Shah. Investigation on bio-oil yield and quality with scrap tire addition in sugarcane bagasse pyrolysis. *Journal of Cleaner Production* 196 (2018bb) 927e934. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.142>.

Nik WBW, Ani FN, Masjuki, HH, Giap SGE. Rheology of bio-edible oils according to several rheological models and its potential as hydraulic fluid. *Ind. Crop. Prod.* 22: 249-255, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.01.005>.

PARANGURU, R.K., RATH, P.C., MISRA, V.N., “Trends in red mud utilization - A review”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 26, n. 1, pp. 1-29, 2005.

Pereira, A.M. Estudo do processo de craqueamento térmico catalítico do sebo bovino para produção de biocombustível. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2017.

PRADHAN, J.; DAS, J.; DAS, S.; THAKUR, R. S. Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution Using Activated Red Mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 204, p. 169-172, 1998.

PRADO, C. M. R. et al. Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil. *Cerâmica*, São Paulo, V. 58, n. 1, p. 111– 117, 2012.

P.T. Williams, Pyrolysis of waste tyres: a review, *Waste Manage.* 33 (2013) 1714–1728.

P.T. Williams, S. Besler e D.T. Taylor; “The Pyrolysis of Scrap Automotive Tyres”; *Fuel*, 1990, 69(12), 1474-1482.

P. Castaldi,, M. Silveti,, L. Santone,, S. Enzo,, P. Melis,, XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste, *Clays and Clay Mineral*, v. 56, n 4, pp. 461-469, 2008.

Qinghai Li, Fuxin Li, Aihong Meng, Zhongchao Tan Yanguo Zhang. Thermolysis of scrap tire and rubber in sub/super-critical water. *Waste Management* 71 (2018) 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.017>.

Quek A, Balasubramanian R (2013). Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals? a review. *J Anal Appl Pyrolysis* 101:1–16

RAMOS Leonardo Sohn Nogueira. A logística Reversa de Pneus Inservíveis: O problema da Localização dos Pontos de Coleta. Dissertação de Mestrado. 2005, 99 p. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Florianópolis.

R. K. Das, Sunil Kumar Sharma. Fuel characterization and performance parameters analysis of diesel engine using blends of palm biodiesel and tyre pyrolysis oil. *J Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* (2017) 39:1491–1497. <https://doi.org/10.1007/s40430-016-0696-2>.

Rocha, S. D. F; Lins, V.F.C; Espírito Santo, B. C. Aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. *Eng Sanit Ambient*, 16, 1-10, 2011. <https://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522011000100003>

Rodrigues, E.C. Estudo da influência do tempo de reação e do teor de “na” na síntese de zeólitas. (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2013.

Rodriguez IM, Laresgoiti MF, Cabrero MA, Torres A, Chomón MJ, Caballero B (2001) Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel Process Technol* 72:9–22)

Rohit Kumar Singh, Biswajit Ruj, Anusua Jana, Sourav Mondal, Banibrata Jana, Anup Kumar Sadhukhan, Parthaprathim Gupta. Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: Product yield analysis and characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 135 (2018) 379 – 389 380. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.011>.

Rombaldo, C. F.S. Síntese de carvão ativado e óleo combustível a partir da borracha de pneu usado. Campinas – SP, Dissertação (mestrado em engenharia química) – Unicamp. 2008.

SAHU, R. C.; PATEL, R. K.; RAY, B. C. Adsorption of Zn(II) on activated red mud: neutralized by CO₂. *Desalination, Amsterdam*, v. 266, n. 1/3, p. 93-97, 2011.

Sana Kordoghli, Bisma Khiari, Maria Paraschiv, Fethi Zagrouba, Mohand Tazerout. Impact of different catalysis supported by oyster shells on the pyrolysis of tyre wastes in a single and a double fixed bed reactor. *Waste Management* 67 (2017) 288–297. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.001>.

Sana Kordoghli, Maria Paraschiv, Radu Kuncser, Mohand Tazerout and Fethi Zagrouba. Catalysts' Influence on Thermochemical Decomposition of Waste Tires. *Environmental Progress & Sustainable Energy* (Vol.36, No.5). DOI 10.1002/ep.12605.

SANTANA, D. L.; SARAIVA, A. C. F.; NEVES, C. F.; Silva, D. L. Zeólita A sintetizada a partir de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim. *Cerâmica*, 2012. 238-243.

Santos, W. G. Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2013.

Santos, M. C. Estudo do processo de craqueamento termocatalítico da borra de neutralização do óleo de palma para produção de biocombustível. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais). Universidade de Federal do Pará. Belém. 2015.

SANTOS, P. S.; Ciência e Tecnologia de Argilas. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1.

SANTOS, P. S.; Ciência e Tecnologia de Argilas. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.2.

Seidelt S, Müller-Hagedorn M, Bockhorn H. Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. *J Anal Appl Pyrol* 2006;75:11–8.

Sienkiewicz M, Kucinska-Lipka J, Janik H, Balas A. Progress in used tyres management in the European Union: a review. *Waste Manag* 2012;32: 1742e51. [http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010.](http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010)

SILVA FILHO, E. da; ALVES, M. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 985-989, set./out. 2008.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, v. 12, n. 2, pp. 322 – 338, 2007.

Soares, Erika Leite de Souza Ferreira. Estudo da Caracterização Gravimétrica e Poder Calorífico dos Resíduos Sólidos Urbanos. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2011.

SOUZA, R. S. “Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX)”. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campina. 2013.

STUDY - Office of Solid Waste Hazardous Waste Identification Division, Washington, DC, 1996.

S. Vichaphund, D. Aht-ong, V. Sricharoenchaikul, D. Atong. Effect of CV-ZSM-5, Ni-ZSM-5 and FA-ZSM-5 catalysts for selective aromatic formation from pyrolytic vapors of rubber wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 124 (2017) 733–741. [http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.011.](http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.011)

SZKLO, A.; ULLER, V. C. Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia. 2º Edição revisada. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.

Tao Kan, Vladimir Strezov, Tim Evans. Fuel production from pyrolysis of natural and synthetic rubbers. *Fuel* 191 (2017) 403–410.

THOMAS, J. E.; et al. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2º Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

United Nations Environment Programme. Revised technical guidelines for the environmentally sound management of used and waste pneumatic tyres. Columbia: Cartagena; 2011.

V. A. A. de Freitas, J. S. V. Lima, P. R. da C. Couceiro. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. *Cerâmica* 57 (2011) 281-287.

WANG, C., LI, J., SUN, X., WANG, L., SUN, X. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *Journal of Environmental Sciences.*, v. 21, p. 127-136, 2009.

Y. Chen; C. Wang; W. Lu; Z. YANG. Study of the co-deoxy-liquefaction of biomass and vegetable oil for hydrocarbon oil production. *Bioresource Technology*. 101 (2010) 4600–4607.

Yuanyu Tian. TG-FTIR and Py-GC/MS study on pyrolysis mechanism and products distribution of waste bicycle tire. *Energy Conversion and Management* 175 (2018) 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.09.013>.

Zhang X, Wang T, Ma L, Chang J. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. *Waste Manag*; 28: 2301- 2310, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.009>

Zhanlong Song, Yaqing Yang, Jing Sun, Xiqiang Zhao, Wenlong Wang, Yanpeng Mao, Chunyuan Ma. Effect of power level on the microwave pyrolysis of tire powder. *Energy* 127 (2017a) 571 -580. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.150>.

Zhanlong Song, Yaqing Yang, Xiqiang Zhao, Jing Sun, Wenlong Wang, Yanpeng Mao, Chunyuan Ma. Microwave pyrolysis of tire powders: Evolution of yields and composition of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 123 (2017b) 152–159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.012>.

Zhanlong Song , Li Liu, Yaqing Yang, Jing Sun, Xiqiang Zhao, Wenlong Wang, Yanpeng Mao, Xueliang Yuan, Qingsong Wang. Characteristics of limonene formation during microwave pyrolysis of scrap tires and quantitative analysis. *Energy* 142 (2018) 953 – 961. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.101>.

ANEXOS

ANEXO A



Figura A.1 – Limpeza dos tubos internos do condensador da planta piloto de craqueamento.

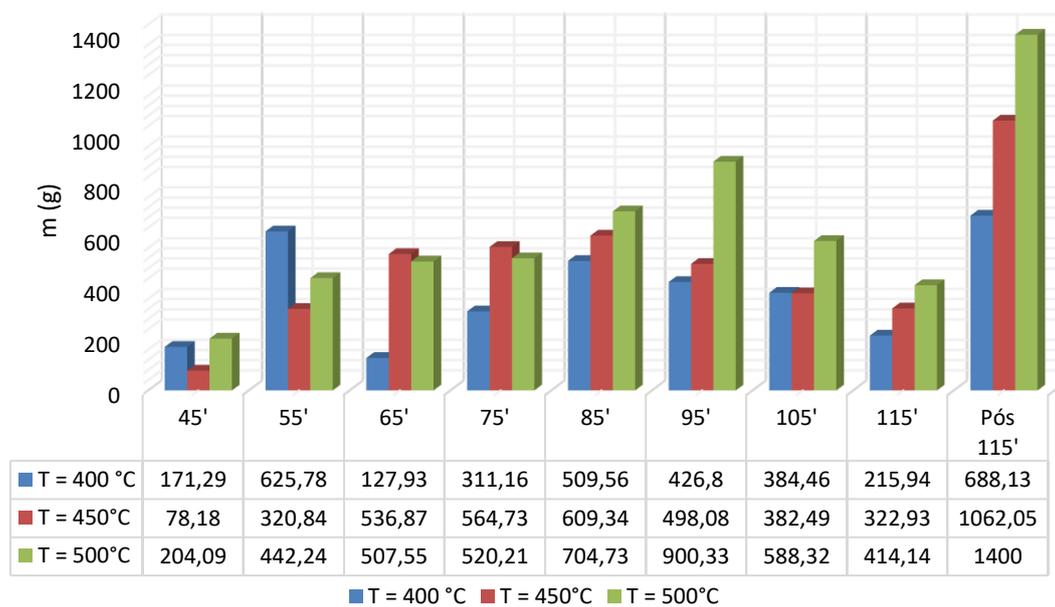


Figura A.2 - Massa durante o processo de craqueamento nos experimentos 2, 3 e 4

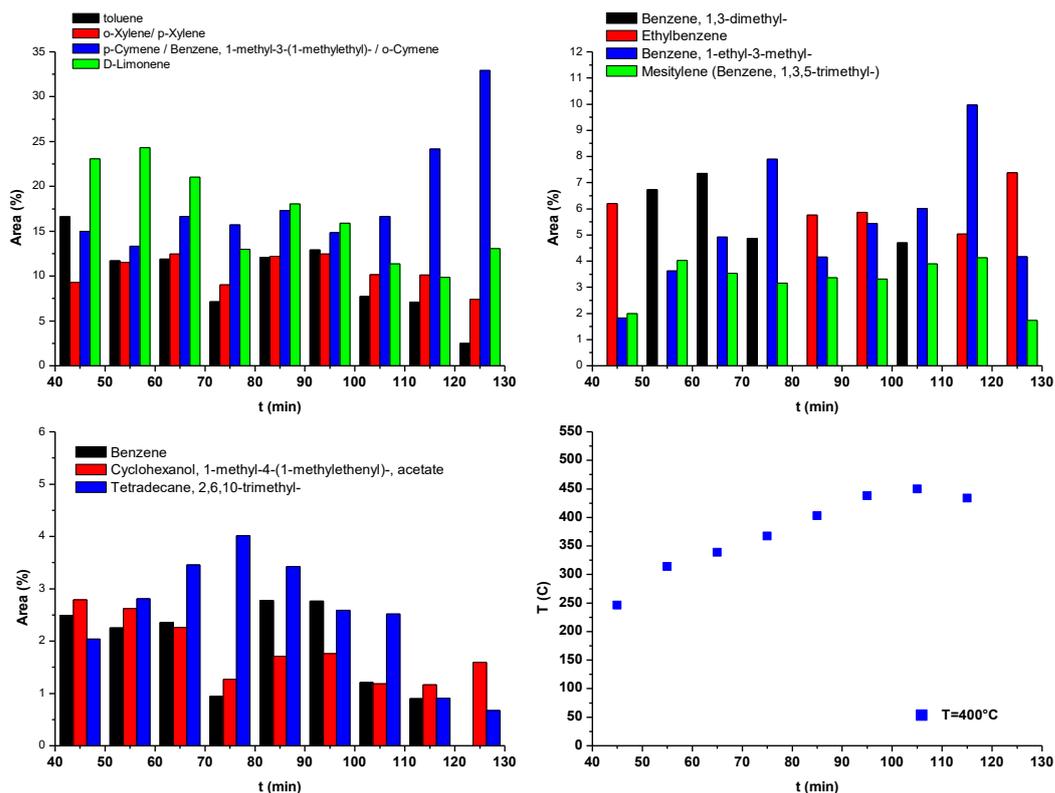


Figura A.3 – Comportamento das principais substâncias do OPP durante o craqueamento do experimento 02 - $T = 400^{\circ}\text{C}$

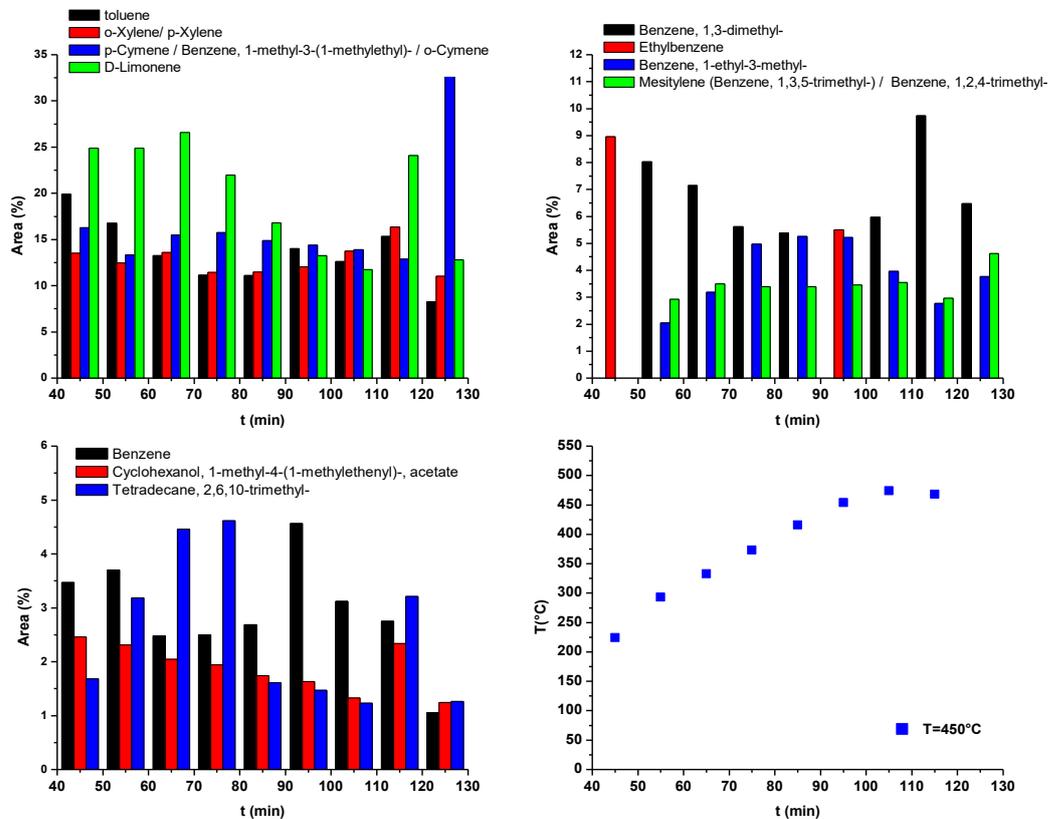


Figura A.4 – Comportamento das principais substâncias do OPP durante o craqueamento do experimento 03 - $T = 400^{\circ}\text{C}$

Tabela A.1 – Gastos energéticos na produção do óleo de pirólise de pneu do experimento 04 - T = 500°C

Gastos Energéticos				
Descrição	Unidades	Potência (W)	Potência total (KW/h)	Gasto total
Bomba d'água centrifuga (marca: dancor; modelo: chs-17 1.1/2". 1,0 cv.t; ; t: 220 v; a:3,25/1,88; afs: 4,24/2,46; fs: 1,40; rendimento: 74%; f: 60 hz e 3470 rpm)	2	3000	11,5	9,20
Solenoides (marca holomaq; t: 220v; f: 50 hz)	2	30	0,115	0,09
Ventuinha (marca holomaq; modelo: mb-20/ab-r série 05/10; t: 220 v; pressão: 45 bar; potência térmica: 5000-30000 kcal/h)	1	6000	11,5	9,20
Placa 1 (marca: brahma; modelo: tc1ltsf; f: 50 hz; t primary: 220v; t secundar: 15 kv com a: 15 ma)	1	225	0,4312	0,34
Placa 2 (marca: roneywell; modelo: dkg 972-n; t: 220 v; f: 50 hz)	1	8,4	0,0116	0,02
Lâmpadas fluorescentes	5	25	0,2396	0,19
			Subtotal	19,04
Gastos com Gás				
Descrição	Quantidade Usada	Preço Unitário	Gasto total	
Botijão de Gás GLP 45 kg	9,3	310	64,07	
Total de Gastos (R\$)			83,11	

Tabela A.2 – Balanço de massa das frações destiladas do Óleo de pirolise de pneu, no decorrer do processo, no craqueamento do experimento 04 - T = 500°C

	45 min	55 min	65 min	75 min	85 min	95 min	105min	115min
Gasolina (%)	30,51	20,05	27,12	22,65	38,94	26,92	24,3	28,32
Querosene (%)	10,18	19,79	14,56	13,82	10,94	13,32	16,14	9,77
Diesel leve (%)	15,67	27,38	19,32	20,82	13,27	38,33	26,67	10,22
Diesel pesado (%)	23,01	0	25,83	8,82	0	0	16,23	20,25
Produto de fundo (%)	10,13	19,18	6,17	17,1	34,52	16,55	11,35	1,7
Gás (%)	10,49	13,59	7	16,78	2,33	4,88	5,31	29,75

ANEXO B

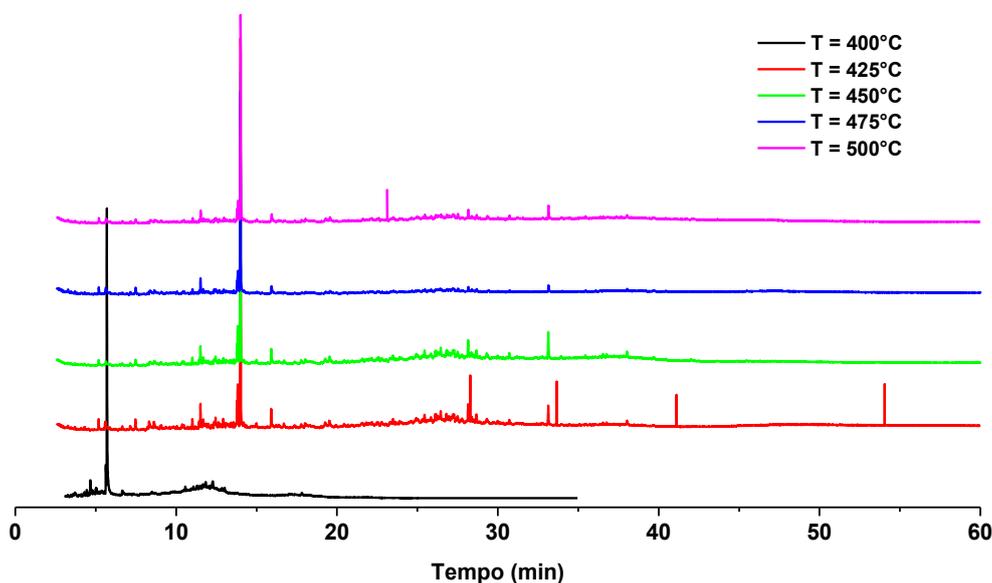


Figura B.1 – Cromatogramas dos OPP's obtidos via craqueamento térmico em escala de bancada (grupo 1).

Tabela B.1 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala de bancada, em T=400°C.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.724	Ethinamate	C ₉ H ₁₃ NO ₂	126-52-3	1,164
2	4.326	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,245
3	4.470	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	1,462
4	4.689	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl) -, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	3,961
5	4.813	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	0,848
6	4.871	(3S,4R,5R,6R) -4,5-Bis(hydroxymethyl)-3,6-dimethylcyclohexene	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	ID#: 102821	0,948
7	5.030	Cyclopropane, trimethyl(2-methyl-1-propenylidene) -	C ₁₀ H ₁₆	14803-30-6	1,033
8	5.057	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl) -, (R)-	C ₁₀ H ₁₈	1195-31-9	1,255
9	5.382	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	1,070
10	5.656	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-ol, 2,7,7-trimethyl-, acetate, [1S-(1 α ,5 α ,6 β)]-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	50764-55-1	6,376
11	5.720	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	56,061
12	6.680	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	1,189
13	10.597	2-Methyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)but-2-en-1-ol	C ₁₄ H ₂₄ O	62924-17-8	1,499
14	11.106	β -Longipinene	C ₁₅ H ₂₄	41432-70-6	1,280
15	11.324	1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-14-(1-methylethyl) -, [S-(E,Z,E,E)]-	C ₂₀ H ₃₂	1898-13-1	2,677
16	11.515	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl) -, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	3,202

17	11.682	2(3H)-Benzofuranone, 6-ethenylhexahydro-6-methyl-3-methylene-7-(1-methylethenyl)-, [3aS-(3 α ,6 α ,7 β ,7 α)]-	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	28290-35-9	2,600
18	11.751	1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-14-(1-methylethyl) -, [S-(E,Z,E,E)]-	C ₂₀ H ₃₂	1898-13-1	1,505
19	11.865	1H-Cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1 α ,7 α ,7 β ,7 α)]-	C ₁₅ H ₂₄	21747-46-6	4,427
20	12.155	1H-Cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1 α ,7 α ,7 β ,7 α)]-	C ₁₅ H ₂₄	21747-46-6	0,951
21	12.281	α -acorenilol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	1,771
22	12.306	1H-Benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene-, (4aS-cis) -	C ₁₅ H ₂₄	3853-83-6	2,036
23	13.035	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,440

Tabela B.2 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala de bancada, em T=425°C.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.185	Cyclobutane, (1-methylethylidene) -	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	0,713
2	5.588	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	0,539
3	5.627	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	0,661
4	6.655	1,3-Dimethyl-1-cyclohexene	C ₈ H ₁₄	2808-76-6	0,478
5	7.144	1,3-Dimethyl-1-cyclohexene	C ₈ H ₁₄	2808-76-6	0,201
6	7.471	3-Cyclohexene-1-ethanol	C ₈ H ₁₄ O	18240-10-3	1,167
7	8.218	1,2,4,4-Tetramethylcyclopentene	C ₉ H ₁₆	65378-76-9	0,156
8	8.324	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	1,058
9	8.622	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	95-47-6	1,023
10	9.013	Cyclohexene, 3-(1-methylethyl) -	C ₉ H ₁₆	3983-08-2	0,277
11	9.084	3-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 1-methyl-	C ₈ H ₁₂ O	931-96-4	0,414
12	10.055	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,215
13	10.379	Benzene, (1-methylethyl) -	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0,556
14	10.490	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,465
15	11.011	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,888
16	11.429	Bicyclo [4.1.0]heptane, 7-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	53282-47-6	0,600
17	11.515	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl) -, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1,919
18	11.690	1-(1-Propynyl) cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	1,023
19	11.851	Bicyclo[4.1.0]heptane,-3-cyclopropyl,-7-hydroxymethyl, (cis)	C ₁₁ H ₁₈ O	ID#: 32711	0,730
20	11.989	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,688
21	12.208	Cyclopropane, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-3-(1-methylethylidene)-, cis-	C ₁₀ H ₁₈	24524-52-5	0,317
22	12.363	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,472
23	12.452	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, (1 α ,3 α ,6 α)-	C ₁₀ H ₁₈	18968-23-5	1,617
24	12.637	1,6-Octadiene, 2,6-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₈	31222-43-2	0,468
25	12.677	Cyclohexene, 1,4,6,6-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₈	70092-37-4	0,480
26	12.802	2H-Indeno[1,2-b] oxirene, octahydro-, (1 α ,1 β ,5 α ,6 α)-	C ₉ H ₁₄ O	55402-31-8	0,502
27	12.928	cis-2,6-Dimethyl-2,6-octadiene	C ₁₀ H ₁₈	2492-22-0	1,250
28	13.119	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,530
29	13.416	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,453
30	13.572	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,466
31	13.725	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	95-63-6	0,444
32	13.789	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl) -	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	1,762
33	13.832	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl) -	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	3,860
34	14.008	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	31,404
35	14.198	5-Methylene-1,3a,4,5,6,6a-hexahydropentalen-1-ol	C ₉ H ₁₂ O	ID#: 122501	0,775
36	14.995	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	0,700

37	15.913	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene) -	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1,550
38	16.699	(R)-1-Methyl-4-(6-methylhept-5-en-2-yl)cyclohexa-1,4-diene	C ₁₅ H ₂₄	28976-67-2	0,381
39	17.777	Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-spiro-2,4'-(1',3'-dioxane), 7,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	0,616
40	18.014	1-Phenyl-1-butene	C ₁₀ H ₁₂	824-90-8	0,283
41	19.267	Benzene, (3-methyl-2-butenyl) -	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	0,602
42	19.533	Benzene, (3-methyl-2-butenyl) -	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	0,941
43	20.443	Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-spiro-2,4'-(1',3'-dioxane), 7,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	0,380
44	21.592	Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-spiro-2,4'-(1',3'-dioxane), 7,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	0,713
45	21.823	Panaxydol	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	72800-72-7	0,409
46	22.492	2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	57156-91-9	0,428
47	22.780	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl) methyl] -	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	0,851
48	23.264	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,247
49	23.487	12-Oxatetracyclo [4.3.1.1(2,5).1(4,10)]dodecane, 11-isopropylidene-	C ₁₄ H ₂₀ O	105191-67-1	1,070
50	23.899	2-Methyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)but-2-en-1-ol	C ₁₄ H ₂₄ O	62924-17-8	0,575
51	24.861	Aromadendrene oxide-(2)	C ₁₅ H ₂₄ O	ID#: 2891	1,068
52	24.931	5,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthol	C ₁₂ H ₁₆ O	32820-12-5	0,927
53	25.011	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	0,581
54	25.314	Methyl 5,7-hexadecadiynoate	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	ID#: 60889	0,959
55	25.447	Limonen-6-Ol, pivalate	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 23390	1,523
56	25.835	2(3H)-Benzofuranone, 6-ethenylhexahydro-6-methyl-3-methylene-7-(1-methylethenyl)-, [3aS-(3 α ,6 α ,7 β ,7 α)]-	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	28290-35-9	1,489
57	26.109	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	1,084
58	26.153	2-[5-(2,2-Dimethyl-6-methylene-cyclohexyl)-3-methyl-pent-2-enyl]-[1,4]benzoquinone	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	#ID 150316	1,125
59	26.285	2-Methyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)but-2-en-1-ol	C ₁₄ H ₂₄ O	62924-17-8	1,684
60	26.452	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	2,021
61	26.806	Murolan-3,9(11) -diene-10-peroxy	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	#ID 6413	2,321
62	26.983	6-(3-Isopropenylcycloprop-1-enyl)-6-methylhept-3-en-2-one	C ₁₄ H ₂₀ O	ID#: 102911	1,353
63	27.092	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	0,914
64	27.205	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	1,568
65	27.275	1H-Cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1 α	C ₁₅ H ₂₄	21747-46-6	1,378
66	27.508	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,665
67	27.777	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	0,610
68	28.156	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2,185
69	28.283	2-Allylpent-4-enoic acid, benzyl ester	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	ID#: 60456	0,601
70	28.357	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	0,970
71	28.478	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	0,589
72	28.674	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,129
73	29.324	1H-Indole, 4-(3-methyl-2-butenyl) -	C ₁₃ H ₁₅ N	32962-25-7	0,438
74	30.715	7-Methyl-Z-tetradecen-1-ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	ID#: 7041	0,391
75	33.140	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,689
76	38.035	1-Heptatriacotanol	C ₃₇ H ₇₆ O	105794-58-9	0,612
77	41.111	Diodoacetylene	C ₂ I ₂	ID#: 219172	0,367
78	54.056	4-Methyl-2,4-bis(p-hydroxyphenyl)pent-1-ene, 2TMS derivative	C ₂₄ H ₃₆ O ₂ Si ₂	ID#: 188646	0,446

Tabela B.3 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala de bancada, em T=450°C.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.186	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	0,453
2	5.633	3-Thiazolidinecarboxylic acid, 4-(acetyloxy)-2-(1,1-dimethylethyl)-, phenylmethyl ester, 1-oxide, [1R-(1 α ,2 β ,4 β)]-	C ₁₇ H ₂₃ NO ₅ S	126990-62-3	0,644
3	7.474	Bicyclo [2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1,079
4	8.366	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	0,521
5	8.642	1,3-Cyclopentadiene, 5-(1-methylethylidene) -	C ₈ H ₁₀	2175-91-9	0,700
6	10.386	Benzene, (1-methylethyl) -	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0,285
7	11.011	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,950
8	11.430	Bicyclo [4.1.0]heptane, 7-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	53282-47-6	0,522
9	11.513	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl) -, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2,005
10	11.689	1-(1-Propynyl) cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	0,716
11	12.364	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,524
12	12.403	(1R,3E,7E,11R) -1,5,5,8-Tetramethyl-12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-diene	C ₁₅ H ₂₄ O	19888-34-7	0,283
13	12.456	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, (1 α ,3 α ,6 α)-	C ₁₀ H ₁₈	18968-23-5	1,261
14	12.678	Cyclohexene, 1,4,6,6-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₈	70092-37-4	0,833
15	12.932	cis-2,6-Dimethyl-2,6-octadiene	C ₁₀ H ₁₈	2492-22-0	0,661
16	12.975	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,365
17	13.118	Cyclohexane, 1-methylene-4-(1-methylethenyl) -	C ₁₀ H ₁₆	499-97-8	0,393
18	13.418	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,538
19	13.573	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,509
20	13.728	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	526-73-8	0,463
21	13.789	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl) -	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	1,736
22	13.831	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl) -	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	4,991
23	14.000	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	32,645
24	14.998	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	0,742
25	15.916	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene) -	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,431
26	16.706	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	0,653
27	17.782	2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	57156-91-9	0,717
28	18.019	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	824-22-6	0,219
29	19.273	Benzene, 1-methyl-3-(1-methyl-2-propenyl) -	C ₁₁ H ₁₄	52161-57-6	1,357
30	19.539	Benzene, (3-methyl-2-butenyl) -	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	1,281
31	21.590	Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-spiro-2,4'-(1',3'-dioxane), 7,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	0,890
32	22.785	Methyl 4,6-tetradecadiynoate	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	ID#: 60961	0,584
33	23.293	Falcarinol (. (Z)-(-)-1,9-Heptadecadiene-4,6-diyne-3-ol)	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,743
34	23.487	2,3,4,5,6-Pentamethyl benzyl alcohol	C ₁₂ H ₁₈ O	ID#: 149870	1,340
35	23.899	2-Methyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)but-2-en-1-ol	C ₁₄ H ₂₄ O	62924-17-8	0,687
36	24.937	5,7-Dodecadiyn-1,12-bis(carbamic acid, butyloxymethyl ester)	C ₂₄ H ₄₀ N ₂ O ₆	ID#: 113919	1,204
37	25.451	Limonen-6-Ol, pivalate	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 23390	1,940
38	25.839	Isoaromadendrene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	ID#: 2371	1,736
39	26.114	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	1,791
40	26.155	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,222
41	26.291	Tricyclo [6.4.0.0(3,7)]dodeca-1,9,11-triene	C ₁₂ H ₁₄	ID#: 48305	2,077
42	26.452	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	2,365
43	26.810	geranyl- α -terpinene	C ₂₀ H ₃₂	ID#: 36167	1,459
44	26.852	2-Butenal, 2-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	3155-71-3	1,488
45	26.981	γ -HIMACHALENE	C ₁₅ H ₂₄	ID#: 100099	1,528
46	27.210	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	1,907
47	27.278	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	1,506
48	27.501	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,887
49	27.781	geranyl- α -terpinene	C ₂₀ H ₃₂	ID#: 36167	0,557

50	28.156	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2,047
51	28.362	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	0,846
52	28.672	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1,398
53	29.314	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	2,023
54	30.715	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	0,743
55	33.141	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3,190
56	35.447	Ethyl iso-allocholate	C ₂₆ H ₄₄ O ₅	ID#: 7020	0,449
57	36.550	1-Heptatriacotanol	C ₃₇ H ₇₆ O	105794-58-9	0,481
58	36.766	2-[4-methyl-6-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl]cyclohex-1-en-1-carboxaldehyde	C ₂₃ H ₃₂ O	ID#: 5913	0,370
59	38.035	1-Heptatriacotanol	C ₃₇ H ₇₆ O	105794-58-9	1,066

Tabela B.4 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala de bancada, em T=475°C.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.192	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	0,835
2	5.637	3-Thiazolidinecarboxylic acid, 4-(acetyloxy)-2-(1,1-dimethylethyl)-, phenylmethyl ester, 1-oxide, [1R-(1 α ,2 β ,4 β)]-	C ₁₇ H ₂₃ NO ₅ S	126990-62-3	1,279
3	7.481	Bicyclo [2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	0,765
4	8.378	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	1,149
5	8.628	1,4-Cyclohexadiene-1-methanol, 4-(1-methylethyl) -	C ₁₀ H ₁₆ O	22539-72-6	0,141
6	11.022	Bicyclo [3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1-methyl-	C ₁₀ H ₁₆	24524-57-0	1,006
7	11.438	Bicyclo [4.1.0]heptane, 7-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	53282-47-6	0,582
8	11.523	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl) -, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2,266
9	11.696	1-(1-Propynyl) cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	1,368
10	12.374	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,507
11	12.460	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, (1 α ,3 α ,6 α)-	C ₁₀ H ₁₈	18968-23-5	1,018
12	12.684	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,699
13	12.948	6,11-Dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol	C ₁₄ H ₂₄ O	ID#: 34334	0,577
14	12.977	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,717
15	13.584	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,555
16	13.796	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	2,534
17	13.842	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	4,717
18	14.003	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	36,216
19	15.929	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,423
20	18.034	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,563
21	19.284	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	1,743
22	19.550	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	2,335
23	21.607	Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-spiro-2,4'-(1',3'-dioxane), 7,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	0,922
24	22.599	2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-3-one, 7-(1-hydroxypentyl)-	C ₁₂ H ₁₈ O ₃	ID#: 142810	0,715
25	23.493	2,3,4,5,6-Pentamethyl benzyl alcohol	C ₁₂ H ₁₈ O	ID#: 149870	1,224
26	24.953	Dihydrodehydrocostus lactone	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	4955-03-7	1,066
27	25.456	Methyl 10,12-pentacosadiynoate	C ₂₆ H ₄₄ O ₂	ID#: 2527	1,997
28	26.122	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,236
29	26.161	2-[5-(2,2-Dimethyl-6-methylene-cyclohexyl)-3-methyl-pent-2-enyl]-[1,4]benzoquinone	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	ID#: 150316	1,269
30	26.294	Tricyclo[6.4.0.0(3,7)]dodeca-1,9,11-triene	C ₁₂ H ₁₄	ID#: 48305	2,258
31	26.462	Tricyclo[6.4.0.0(3,7)]dodeca-1,9,11-triene	C ₁₂ H ₁₄	ID#: 48305	2,269
32	26.813	geranyl- α -terpinene	C ₂₀ H ₃₂	ID#: 36167	1,723
33	26.852	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,092

34	27.207	γ -HIMACHALENE	C ₁₅ H ₂₄	ID#: 100099	1,777
35	27.275	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	1,616
36	27.511	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	2,105
37	28.162	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	3,030
38	28.374	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,160
39	28.556	20-Carboethoxy-20-demethylvincadifformine	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O ₄	112496-64-7	0,816
40	28.680	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,367
41	29.327	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,958
42	30.721	7-Methyl-Z-tetradecen-1-ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	ID#: 7041	0,965
43	33.146	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3,716
44	35.452	Ethyl iso-allocholate	C ₂₆ H ₄₄ O ₅	ID#: 7020	0,754
45	38.039	1-Heptatriacotanol	C ₃₇ H ₇₆ O	105794-58-9	0,970

Tabela B.5 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala de bancada, em T=500°C.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.201	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	1,029
2	5.647	3-Thiazolidinecarboxylic acid, 4-(acetyloxy)-2-(1,1-dimethylethyl)-, phenylmethyl ester, 1-oxide, [1R-(1 α ,2 β ,4 β)]-	C ₁₇ H ₂₃ NO ₅ S	126990-62-3	1,432
3	7.492	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1,817
4	8.414	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	1,486
5	11.027	Bicyclo[3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1-methyl-	C ₁₀ H ₁₆	24524-57-0	1,323
6	11.529	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2,789
7	11.701	1-(1-Propynyl)cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	1,239
8	12.378	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,614
9	12.472	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,617
10	12.691	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,197
11	12.986	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	96-08-2	1,653
12	13.801	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	3,257
13	13.847	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	6,138
14	14.005	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	48,955
15	15.940	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,913
16	18.047	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,508
17	19.301	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	1,268
18	19.568	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	1,999
19	23.136	1,3,5,7-Tetroxane	C ₄ H ₈ O ₄	293-30-1	1,028
20	23.508	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	1,303
21	25.469	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	1,657
22	26.129	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	0,572
23	26.169	Longipinocarveol, trans-	C ₁₅ H ₂₄ O	ID#: 2806	1,045
24	26.472	Diepicedrene-1-oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	ID#: 2871	1,187
25	27.215	β -Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	88-84-6	1,620
26	27.519	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	2,210
27	28.168	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	2,149
28	28.691	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,419
29	30.730	Geranyl isovalerate (Butanoic acid, 3-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (E)-)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	0,957
30	33.153	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3,617

ANEXO C

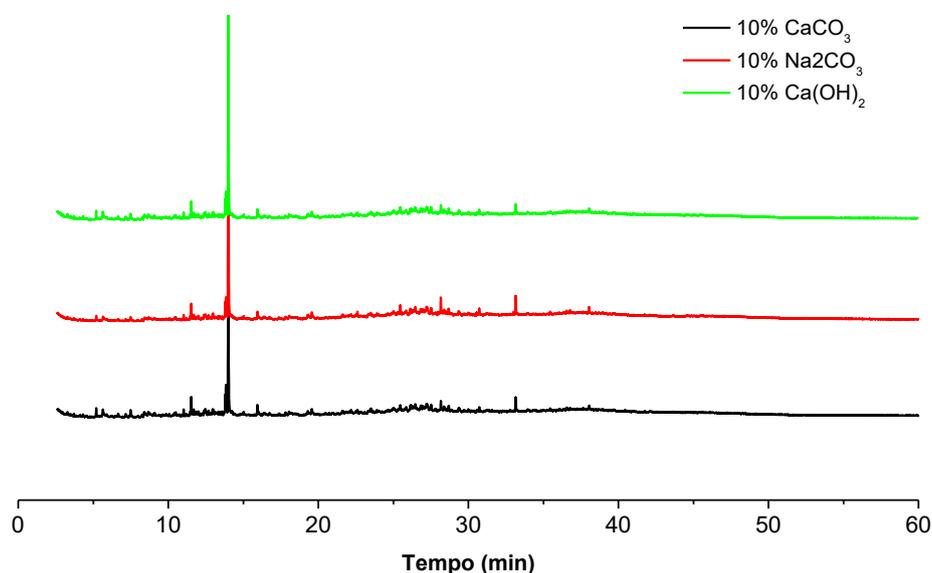


Figura C.1 – Cromatogramas dos OPP's obtidos via craqueamento termocatalítico, com catalisadores comerciais, em escala de bancada (grupo 2).

Tabela C.1 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento termocatalítico, em escala de bancada, em T=500°C e 10% CaCO₃.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.200	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	1,013
2	5.648	3-Thiazolidinecarboxylic acid, 4-(acetyloxy)-2-(1,1-dimethylethyl)-, phenylmethyl ester, 1-oxide, [1R-(1 α ,2 β ,4 β)]-	C ₁₇ H ₂₃ NO ₅ S	126990-62-3	2,145
3	7.490	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1,837
4	8.396	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	1,360
5	11.025	Bicyclo[3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1-methyl-	C ₁₀ H ₁₆	24524-57-0	1,282
6	11.441	Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	53282-47-6	0,636
7	11.528	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	3,332
8	11.701	1-(1-Propynyl)cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	1,636
9	12.378	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,618
10	12.470	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,474
11	12.690	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,039
12	12.953	cis-2,6-Dimethyl-2,6-octadiene	C ₁₀ H ₁₈	2492-22-0	0,522
13	12.990	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	96-08-2	0,970
14	13.801	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	2,961
15	13.848	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	5,295
16	14.008	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	47,907
17	15.941	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,928
18	19.306	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	0,819
19	19.572	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	1,431

20	23.508	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	1,059
21	25.468	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	1,345
22	26.174	2-[5-(2,2-Dimethyl-6-methylene-cyclohexyl)-3-methyl-pent-2-enyl]-[1,4]benzoquinone	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	ID#: 150316	1,561
23	26.304	Tricyclo[6.4.0.0(3,7)]dodeca-1,9,11-triene	C ₁₂ H ₁₄	ID#: 48305	1,164
24	26.470	Diepicedrene-1-oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	ID#: 2871	1,307
25	26.833	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,608
26	27.221	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	1,604
27	27.523	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,915
28	28.171	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	2,456
29	28.380	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,063
30	28.692	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,306
31	30.733	Geranyl isovalerate (Butanoic acid, 3-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (E)-)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	0,904
32	33.154	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2,226
33	38.048	geranyl- α -terpinene	C ₂₀ H ₃₂	ID#: 36167	1,276

Tabela C.2 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento termocatalítico, em escala de bancada, em T=500°C e 10% Na₂CO₃.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.204	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	0,888
2	5.655	Cyano-acetic acid (4-benzyloxy-3-methoxy-benzylidene)-hydrazide	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₃	ID#: 59073	0,877
3	11.027	Bicyclo[3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1-methyl-	C ₁₀ H ₁₆	24524-57-0	1,203
4	11.528	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	3,040
5	11.699	1-(1-Propynyl)cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	0,339
6	12.379	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,356
7	12.986	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	96-08-2	1,667
8	13.801	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	2,504
9	13.849	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	4,340
10	14.006	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	54,361
11	15.944	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,157
12	19.306	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	1,358
13	19.575	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	1,868
14	22.610	Limonen-6-ol, pivalate	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 23390	1,253
15	25.025	Panaxydol	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	72800-72-7	0,637
16	25.466	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	1,890
17	26.134	2-[5-(2,2-Dimethyl-6-methylene-cyclohexyl)-3-methyl-pent-2-enyl]-[1,4]benzoquinone	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	ID#: 150316	0,894
18	26.166	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	0,982
19	26.468	Diepicedrene-1-oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	ID#: 2871	1,372
20	26.823	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,157
21	27.219	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	1,967
22	27.519	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	2,200
23	28.168	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	3,645
24	28.377	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	ID#: 35411	1,418
25	28.681	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,648
26	30.730	Geranyl isovalerate (Butanoic acid, 3-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (E)-)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1,045
27	33.154	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3,619
28	38.047	geranyl- α -terpinene	C ₂₀ H ₃₂	ID#: 36167	1,315

Tabela C.3 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento termocatalítico, em escala de bancada, em T=500°C e 10% Ca(OH)₂.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.199	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	1,298
2	5.645	1,3,5-Cycloheptatriene	C ₇ H ₈	544-25-2	1,789
3	7.490	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1,927
4	8.392	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	2,098
5	8.673	1,3-Cyclopentadiene, 5-(1-methylethylidene)-	C ₈ H ₁₀	2175-91-9	1,052
6	11.027	Bicyclo[3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1-methyl-	C ₁₀ H ₁₆	24524-57-0	1,456
7	11.442	Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	53282-47-6	0,524
8	11.528	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	2,501
9	11.701	1-(1-Propynyl)cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	1,161
10	12.378	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,808
11	12.473	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,659
12	12.690	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,224
13	12.984	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	96-08-2	1,830
14	13.802	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	2,754
15	13.848	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	5,209
16	14.006	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	52,233
17	15.945	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,533
18	19.307	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	2,600
19	19.574	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	2,721
20	25.468	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	1,677
21	26.132	2-[5-(2,2-Dimethyl-6-methylene-cyclohexyl)-3-methyl-pent-2-enyl]-[1,4]benzoquinone	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	ID#: 150316	0,784
22	26.174	Longipinocarveol, trans-	C ₁₅ H ₂₄ O	ID#: 2806	0,987
23	26.472	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,089
24	27.223	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	0,544
25	27.526	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,832
26	28.174	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1,704
27	28.691	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,376
28	30.732	Geranyl isovalerate (Butanoic acid, 3-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (E)-)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	0,750
29	33.157	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,881

ANEXO D

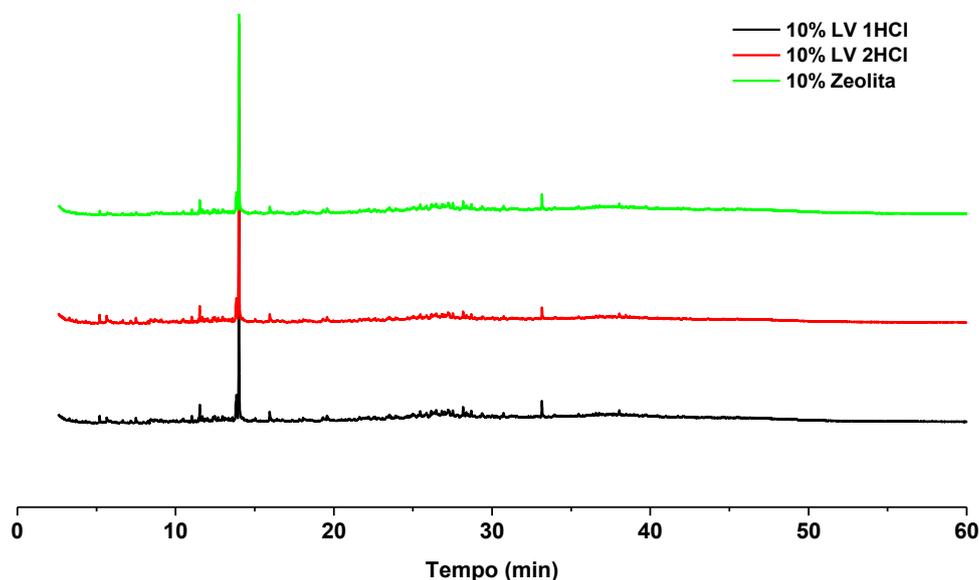


Figura D.1 – Cromatogramas dos OPP's obtidos via craqueamento termocatalítico, com catalisadores oriundos de rejeitos industriais, em escala de bancada (grupo 3).

Tabela D.1 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento termocatalítico, em escala de bancada, em T=500°C e 10% Lama vermelha 1 M HCl

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.201	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	0,975
2	5.651	Santolina alcohol (1,2,5-Dimethyl-3-vinyl-4-hexen-2-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	21149-19-9	1,293
3	7.494	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1,607
4	11.028	Bicyclo[3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1-methyl-	C ₁₀ H ₁₆	24524-57-0	1,313
5	11.528	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	2,980
6	11.698	1-(1-Propynyl)cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	1,344
7	12.378	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,750
8	12.480	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,502
9	12.984	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	96-08-2	1,311
10	13.803	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	3,265
11	13.850	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	5,523
12	14.006	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	52,524
13	15.944	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,734
14	19.565	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	0,645
15	25.464	Methyl 10,12-pentacosadiynoate	C ₂₆ H ₄₄ O ₂	ID#: 2527	1,480
16	26.172	Longipinocarveol, trans-	C ₁₅ H ₂₄ O	ID#: 2806	1,979
17	26.472	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	2,003

18	26.827	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,352
19	27.224	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	1,906
20	27.523	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	2,209
21	28.173	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	2,360
22	28.380	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,321
23	28.689	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,534
24	29.366	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	2,101
25	33.156	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2,828
26	38.050	Androstan-17-one, 3-ethyl-3-hydroxy-, (5 α)-	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	57344-99-7	1,160

Tabela D.2 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento termocatalítico, em escala de bancada, em T=500°C e 10% Lama vermelha 2 M HCl

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.200	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	1,464
2	5.648	Santolina alcohol (1,2,5-Dimethyl-3-vinyl-4-hexen-2-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	21149-19-9	2,856
3	7.494	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1,249
4	8.423	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	ID#: 13332	1,571
5	11.027	Bicyclo[3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1-methyl-	C ₁₀ H ₁₆	24524-57-0	1,611
6	11.528	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	4,206
7	11.697	1-(1-Propynyl)cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	2,034
8	12.380	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,931
9	12.989	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,532
10	13.802	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	3,627
11	13.850	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	6,176
12	14.005	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	61,212
13	15.950	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,838
14	25.471	10,12-Tricosadiynoic acid, methyl ester	C ₂₄ H ₄₀ O ₂	ID#: 61623	1,712
15	27.225	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	0,419
16	27.528	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,725
17	28.173	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	2,103
18	33.157	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2,733

Tabela D.3 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento termocatalítico, em escala de bancada, em T=500°C e 10% Zeólita de rejeito de caulim.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.205	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	1,026
2	11.033	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	1,556
3	11.531	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	3,401
4	11.697	1-(1-Propynyl)cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	1,730
5	13.802	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	3,736
6	13.852	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	6,815
7	14.003	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	62,652

8	15.951	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	3,085
9	19.582	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	3,307
10	26.178	Retinal	C ₂₀ H ₂₈ O	116-31-4	1,638
11	27.225	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID# : 99931	0,637
12	27.524	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-yl-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID# : 3985	2,483
13	28.176	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	2,135
14	28.695	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID# : 3796	1,859
15	33.157	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3,941

ANEXO E

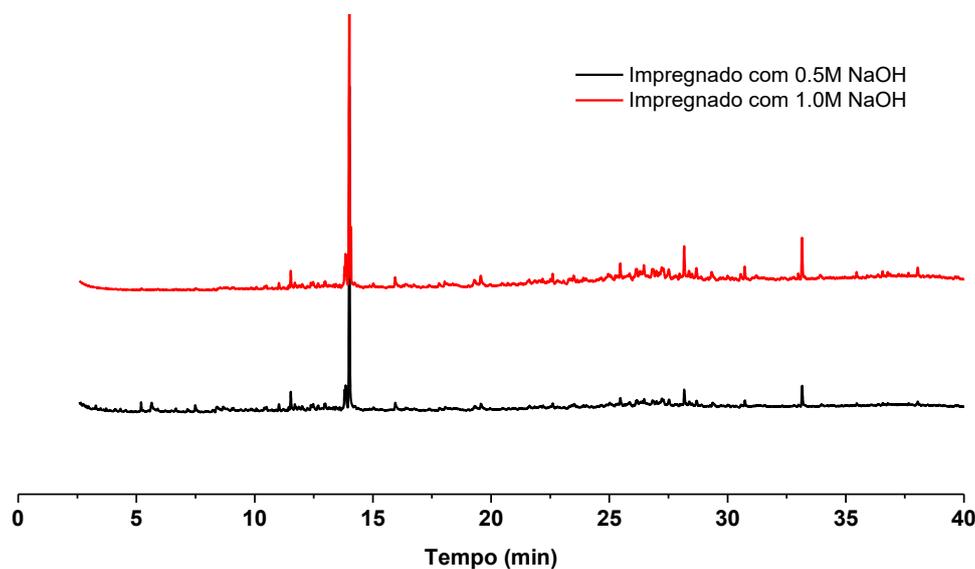


Figura E.1 – Cromatogramas dos OPP's obtidos via craqueamento termocatalítico, com pneu impregnado com NaOH, em escala de bancada (grupo 4).

Tabela E.1 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala de bancada, em T=500°C e pneu impregnado com 0,5M NaOH.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.202	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	1,171
2	5.647	1,3,5-Cycloheptatriene	C ₇ H ₈	544-25-2	1,914
3	7.493	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1,894
4	8.397	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	2,058
5	8.679	1,3-Cyclopentadiene, 5-(1-methylethylidene)-	C ₈ H ₁₀	2175-91-9	0,891
6	11.031	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	1,223
7	11.445	Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	53282-47-6	0,552
8	11.530	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	3,061
9	11.702	1-(1-Propynyl)cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	1,237
10	12.382	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,671
11	12.477	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,490
12	12.694	(1R,3E,7E,11R)-1,5,5,8-Tetramethyl-12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-diene	C ₁₅ H ₂₄ O	19888-34-7	1,063
13	12.986	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,520
14	13.804	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	2,971
15	13.853	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	4,251
16	14.009	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	45,300
17	15.951	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1,612
18	19.310	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	2,316
19	19.574	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	2,256
20	22.613	Ethyl iso-allochololate	C ₂₆ H ₄₄ O ₅	ID#: 7020	1,043

21	25.025	Panaxjapyne A (9-Heptadecene-4,6-diyn-3-ol, (3S,9Z)-)	C ₁₇ H ₂₆ O	1242413-82-6	1,184
22	25.470	Limonen-6-ol, pivalate	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 23390	1,903
23	26.179	Retinal	C ₂₀ H ₂₈ O	116-31-4	1,181
24	26.473	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	0,695
25	26.829	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,478
26	27.224	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	1,513
27	27.528	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,865
28	28.173	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	2,875
29	28.384	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	0,631
30	28.690	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,195
31	29.375	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,601
32	30.737	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1,454
33	33.158	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3,930

Tabela E.2 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala de bancada, em T=500°C e pneu impregnado com 1,0M NaOH.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	11.029	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	0,710
2	11.443	Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	53282-47-6	0,341
3	11.530	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	2,016
4	11.701	1-(1-Propynyl)cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	1,043
5	12.009	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,753
6	12.380	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,337
7	12.476	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	0,778
8	12.692	(1R,3E,7E,11R)-1,5,5,8-Tetramethyl-12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-diene	C ₁₅ H ₂₄ O	19888-34-7	0,658
9	12.990	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,952
10	13.803	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₈	5502-88-5	2,028
11	13.849	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	3,716
12	14.010	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	30,762
13	14.089	2,2-Diallylpyrrolidine	C ₁₀ H ₁₇ N	40162-97-8	1,260
14	15.944	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1,312
15	17.802	Methyl 4,6-tetradecadiynoate	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	ID#: 60961	0,704
16	18.037	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,243
17	19.293	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	4489-84-3	1,751
18	19.566	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	2,202
19	21.614	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyn-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	81203-57-8	1,071
20	22.180	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	0,874
21	22.507	3-Isopropyltricyclo[4.3.1.1(2,5)]undec-3-en-10-ol	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 50410	0,833
22	22.605	2-Trimethylsiloxy-6-hexadecenoic acid, methyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₃ Si	ID#: 41294	1,199
23	23.312	Falcarinol (Z)-(-)-1,9-Heptadecadiene-4,6-diyne-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,820
24	23.388	Falcarinol (Z)-(-)-1,9-Heptadecadiene-4,6-diyne-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,698
25	23.501	12-Oxatetracyclo[4.3.1.1(2,5).1(4,10)]dodecane, 11-isopropylidene-	C ₁₄ H ₂₀ O	105191-67-1	1,197
26	23.906	2-Methyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)but-2-en-1-ol	C ₁₄ H ₂₄ O	62924-17-8	0,457
27	24.960	Dihydrodehydrocostus lactone	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	4955-03-7	0,408
28	25.024	Panaxjapyne A (9-Heptadecene-4,6-diyn-3-ol, (3S,9Z)-)	C ₁₇ H ₂₆ O	1242413-82-6	0,163
29	25.257	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	0,451

30	25.464	Limonen-6-ol, pivalate	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 23390	2,263
31	26.126	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	1,217
32	26.167	2-[5-(2,2-Dimethyl-6-methylene-cyclohexyl)-3-methyl-pent-2-enyl]-[1,4]benzoquinone	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	ID#: 150316	1,181
33	26.301	Tricyclo[6.4.0.0(3,7)]dodeca-1,9,11-triene	C ₁₂ H ₁₄	ID#: 48305	1,856
34	26.401	β -Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	88-84-6	0,910
35	26.467	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	2,373
36	26.825	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,757
37	26.865	Longipinocarveol, trans-	C ₁₅ H ₂₄ O	ID#: 2806	1,258
38	26.994	γ -HIMACHALENE	C ₁₅ H ₂₄	ID#: 100099	1,576
39	27.222	α -acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	ID#: 99931	2,079
40	27.286	β -Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	88-84-6	1,813
41	27.515	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	2,478
42	27.976	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3 β ,5 α)-	C ₂₈ H ₄₈ O	22599-96-8	0,629
43	28.169	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3,794
44	28.374	Androstan-17-one, 3-ethyl-3-hydroxy-, (5 α)-	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	57344-99-7	1,321
45	28.689	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	ID#: 3796	1,548
46	29.335	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	2,135
47	30.556	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	0,920
48	30.729	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1,317
49	32.993	Retinol, acetate	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	127-47-9	0,654
50	33.154	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	4,022
51	35.461	Ethyl iso-allocholate	C ₂₆ H ₄₄ O ₅	ID#: 7020	0,600
52	36.560	1-Heptatriacotanol	C ₃₇ H ₇₆ O	105794-58-9	0,678
53	36.778	1-Heptatriacotanol	C ₃₇ H ₇₆ O	105794-58-9	0,432
54	38.047	geranyl- α -terpinene	C ₂₀ H ₃₂	ID#: 36167	1,451

ANEXO F

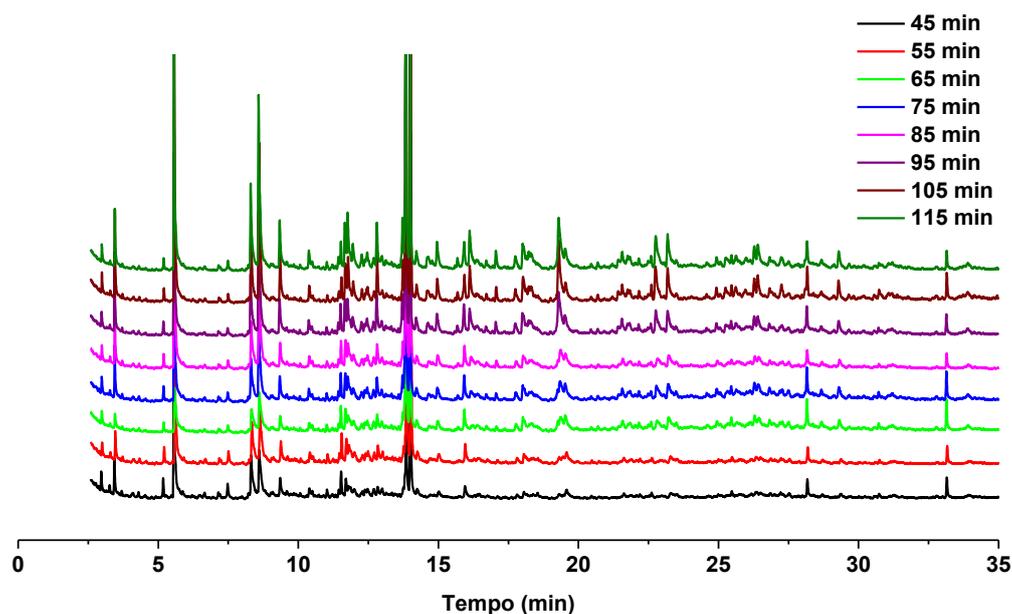


Figura F.1 – Cromatogramas dos OPP's obtidos durante o processo, via craqueamento térmico em escala piloto, em T=500°C.

Tabela F.1 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 45 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	2.979	Trichloromethane	CHCl ₃	67-66-3	1.694
2	3.446	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	3.229
3	5.191	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	1.738
4	5.568	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	19.435
5	7.492	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	2.100
6	8.327	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	8.554
7	8.619	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	8.628
8	9.366	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	3.053
9	11.544	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2.970
10	11.714	Cyclopentanol, 1-(1-methylene-2-propenyl)-	C ₉ H ₁₄ O	78158-11-9	1.682
11	13.864	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	11.080
12	14.018	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	29.245
13	15.965	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1.896
14	28.188	Octadecane, 6-methyl-	C ₁₉ H ₄₀	10544-96-4	2.453
15	33.168	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2.244

Tabela F.2 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 55 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	2.999	Trichloromethane	CHCl ₃	67-66-3	1.129
2	3.467	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2.614
3	5.217	Cyclopropane, trimethylmethylene-	C ₇ H ₁₂	34462-28-7	1.320
4	5.594	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	13.730
5	7.511	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1.316
6	8.344	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	8.475
7	8.632	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	12.162
8	9.380	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	2.739
9	11.552	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2.111
10	11.721	Cyclopentanol, 1-(1-methylene-2-propenyl)-	C ₉ H ₁₄ O	78158-11-9	1.959
11	11.812	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	0.785
12	12.844	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.520
13	13.762	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.683
14	13.867	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	13.770
15	14.025	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	28.784
16	15.961	2,4,6-Trimethylbenzyl alcohol	C ₁₀ H ₁₄ O	ID#: 116527	2.566
17	28.189	Octadecane, 6-methyl-	C ₁₉ H ₄₀	10544-96-4	1.846
18	33.169	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.491

Tabela F.3 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 65 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	2.986	Trichloromethane	CHCl ₃	67-66-3	1.213
2	3.457	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	1.599
3	5.585	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	8.836
4	8.330	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	6.100
5	8.610	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	9.669
6	9.356	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	2.000
7	11.523	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2.382
8	11.691	Cyclopentanol, 1-(1-methylene-2-propenyl)-	C ₉ H ₁₄ O	78158-11-9	1.929
9	11.784	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	0.782
10	12.818	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.745
11	13.730	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	95-63-6	2.176
12	13.837	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	18.078
13	13.996	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	29.313
14	15.931	2,4,6-Trimethylbenzyl alcohol	C ₁₀ H ₁₄ O	ID#: 116527	2.850
15	18.021	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0.430
16	19.377	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	2.607
17	19.531	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	1.875
18	28.161	Octadecane, 6-methyl-	C ₁₉ H ₄₀	10544-96-4	3.387
19	33.143	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3.028

Tabela F.4 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 75 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	2.986	Trichloromethane	CHCl ₃	67-66-3	0.931

2	3.448	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2.833
3	5.192	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	0.781
4	5.564	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	12.245
5	8.310	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	6.230
6	8.592	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	10.804
7	9.341	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	2.289
8	10.379	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.760
9	11.520	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1.720
10	11.684	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.333
11	11.772	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.091
12	12.810	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.581
13	13.723	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.968
14	13.831	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	16.673
15	13.991	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	19.416
16	15.924	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2.307
17	18.015	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0.523
18	19.351	N-Methyl-9-aza-tricyclo[6.2.2.0(2,7)]dodeca-2,4,6,11-tetraene-10-one	C ₁₂ H ₁₁ NO	13131-19-6	3.220
19	19.531	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2.007
20	22.786	Butanoic acid, 3-[(1-phenylethyl-2-propynyl)oxy]	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	ID#: 129916	1.860
21	23.203	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	1.758
22	26.285	Tricyclo[6.4.0.0(3,7)]dodeca-1,9,11-triene	C ₁₂ H ₁₄	ID#: 48305	0.848
23	28.158	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl--	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2.565
24	33.140	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2.257

Tabela F.5 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 85 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	2.987	Trichloromethane	CHCl ₃	67-66-3	0.909
2	3.449	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	4.482
3	5.199	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	0.850
4	5.570	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	14.619
5	8.319	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	6.669
6	8.600	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	12.018
7	9.354	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	2.600
8	10.394	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.746
9	11.529	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1.790
10	11.692	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.024
11	11.781	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1.201
12	12.817	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.762
13	13.732	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2.096
14	13.840	p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	18.394
15	14.000	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	17.682
16	15.934	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2.168
17	18.028	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0.134
18	19.364	N-Methyl-9-aza-tricyclo[6.2.2.0(2,7)]dodeca-2,4,6,11-tetraene-10-one	C ₁₂ H ₁₁ NO	13131-19-6	3.423
19	19.535	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2.066
20	23.203	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	1.574
21	28.168	Geranyl isovalerate (Butanoic acid, 3-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (E)-)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1.710
22	33.148	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl--	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.083

Amostra 39D - T = 500°C Piloto 60 min

Tabela F.6 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 95 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	2.981	Trichloromethane	CHCl ₃	67-66-3	0.603
2	3.441	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2.891
3	5.188	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	0.492
4	5.557	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	10.479
5	8.299	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	4.710
6	8.581	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	9.929
7	9.333	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1.905
8	10.375	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.619
9	11.514	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1.301
10	11.669	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.322
11	11.762	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3.125
12	11.943	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	C ₉ H ₁₂	622-96-8	1.494
13	12.456	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	1.293
14	12.797	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.901
15	13.714	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2.037
16	13.827	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	14.349
17	13.988	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	12.478
18	14.952	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	1.536
19	15.915	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1.860
20	16.119	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	1195-32-0	1.997
21	17.052	6,7-Dimethyl-3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran	C ₁₁ H ₁₆ O	110028-10-9	0.743
22	18.002	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	824-22-6	1.311
23	19.292	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	5.887
24	19.523	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2.380
25	21.555	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	2717-44-4	0.954
26	22.764	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	2.866
27	23.186	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	2.312
28	26.276	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	1.048
29	26.409	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	581-42-0	1.381
30	28.156	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl--	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.681
31	29.293	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1.083
32	33.138	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl--	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.035

Tabela F.7 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 105 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	2.991	2.991	2.991	2.991	0.673
2	3.455	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2.823
3	5.207	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	0.480
4	5.577	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	11.445
5	8.318	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	4.768
6	8.604	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	95-47-6	9.763
7	9.352	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	2.276
8	10.394	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.694
9	11.543	Cyclohexene, 4-ethenyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₆	1743-61-9	1.054
10	11.677	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.366
11	11.780	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3.167

12	11.963	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.488
13	12.819	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.774
14	13.738	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2.036
15	13.854	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	12.289
16	14.016	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	10.231
17	14.223	Phenprobamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	1.067
18	14.964	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	1.713
19	15.934	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1.486
20	16.123	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	1195-32-0	2.274
21	17.066	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	95-93-2	0.756
22	18.028	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1.369
23	19.291	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	6.380
24	19.539	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	1.722
25	21.563	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	2717-44-4	0.908
26	22.609	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	540-97-6	0.840
27	22.753	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	3.564
28	23.186	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	2.328
29	26.279	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	1.211
30	26.405	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	581-42-0	1.704
31	27.253	Ergosta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3β,22E)-	C ₃₀ H ₄₈ O ₂	2458-53-9	1.145
32	28.172	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.426
33	29.287	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1.434
34	33.154	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.347

Tabela F.8 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 115 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	2.987	Trichloromethane	CHCl ₃	67-66-3	0.544
2	3.451	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	1.916
3	5.197	1,4-Hexadiene, 5-methyl-	C ₇ H ₁₂	763-88-2	0.377
4	5.563	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	10.100
5	8.303	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	5.237
6	8.586	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	95-47-6	10.542
7	9.338	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	2.364
8	10.379	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.672
9	11.439	Tricyclo[7.1.0.0[1,3]]decane-2-carbaldehyde	C ₁₁ H ₁₆ O	ID#: 49005	0.517
10	11.524	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1.050
11	11.663	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.393
12	11.763	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3.626
13	11.950	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1.682
14	12.267	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	0.676
15	12.460	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	0.810
16	12.804	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.791
17	13.724	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2.219
18	13.837	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	13.981
19	13.998	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	9.766
20	14.217	Phenprobamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	1.002
21	14.953	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	1.519
22	15.923	Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	3333-13-9	1.354
23	16.119	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	1124-20-5	2.276
24	17.056	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	488-23-3	0.852
25	17.754	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1.017
26	18.012	Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	3333-13-9	1.630
27	18.227	Benzene, 1-methyl-4-(1-propynyl)-	C ₁₀ H ₁₀	2749-93-1	0.210
28	19.297	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	5.479

29	19.536	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	1.764
30	21.566	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	2717-44-4	0.879
31	22.764	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	3.245
32	23.187	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	2.131
33	26.283	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	1.130
34	26.408	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	581-42-0	1.792
35	28.164	Geranyl isovalerate (.Butanoic acid, 3-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (E)-)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1.414
36	29.293	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1.314
37	33.151	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	0.731

ANEXO G

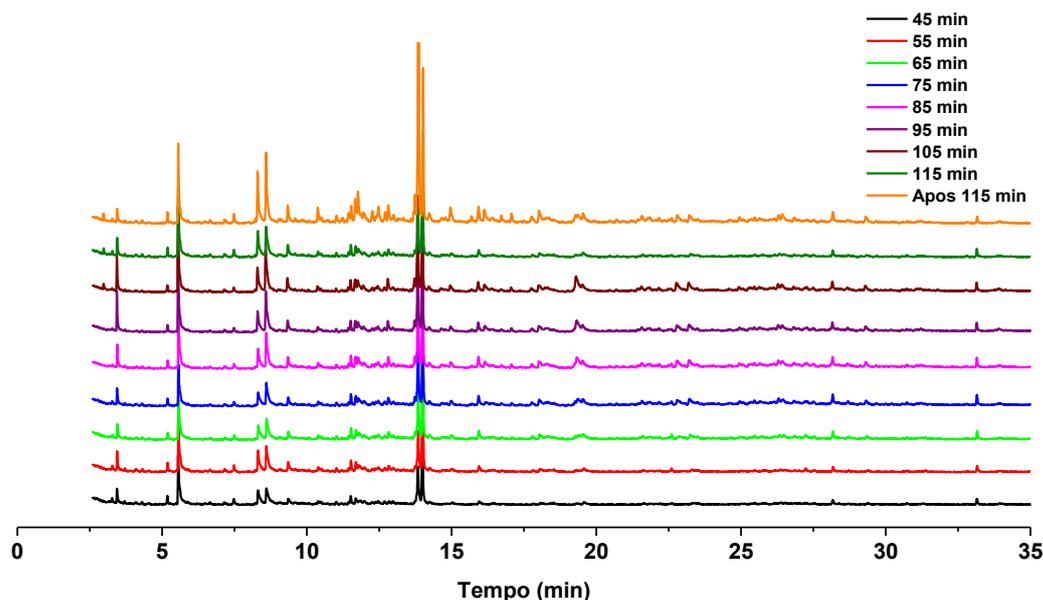


Figura G.1 – Cromatogramas dos OPP's obtidos durante o processo, via craqueamento térmico em escala piloto, em $T=450^{\circ}\text{C}$.

Tabela G.1 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em $T=450^{\circ}\text{C}$ no tempo de 45 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.285	3-Hexen-1-ol, acetate, (Z)-	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	3681-71-8	1.158
2	3.454	Benzene	C_6H_6	71-43-2	3.468
3	5.198	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C_7H_{12}	1528-22-9	2.333
4	5.573	Toluene	C_7H_8	108-88-3	19.884
5	7.491	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	53783-87-2	2.336
6	8.329	Ethylbenzene	C_8H_{10}	100-41-4	8.964
7	8.620	p-Xylene	C_8H_{10}	106-42-3	11.536
8	9.380	p-Xylene	C_8H_{10}	106-42-3	1.976
9	11.533	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	10198-23-9	2.459
10	11.710	Cyclopentanol, 1-(1-methylene-2-propenyl)-	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	78158-11-9	1.414
11	13.850	p-Cymene	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	99-87-6	16.255
12	14.005	D-Limonene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	5989-27-5	24.899
13	28.187	Octadecane, 6-methyl-	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	10544-96-4	1.634
14	33.165	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	14905-56-7	1.682

Tabela G.2 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em $T=450^{\circ}\text{C}$ no tempo de 55 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.281	3-Hexen-1-ol, acetate, (Z)-	C ₈ H ₁₄ O ₂	3681-71-8	1.300
2	3.449	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	3.702
3	5.195	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	1.894
4	5.567	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	16.751
5	7.489	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1.727
6	8.316	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	8.021
7	8.606	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	9.187
8	9.360	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	3.274
9	10.399	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.853
10	11.531	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2.309
11	11.701	Cyclopentanol, 1-(1-methylene-2-propenyl)-	C ₉ H ₁₄ O	78158-11-9	2.503
12	11.797	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.047
13	12.828	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.363
14	13.748	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.567
15	13.849	p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	13.317
16	14.005	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	24.868
17	15.948	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2.130
18	28.183	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.607
19	33.161	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.578

Tabela G.3 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=450°C no tempo de 65 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.453	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2.481
2	5.199	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	1.257
3	5.577	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	13.265
4	7.495	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1.602
5	8.328	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	7.151
6	8.613	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	11.376
7	9.366	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	2.213
8	11.535	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2.045
9	11.704	Cyclopentanol, 1-(1-methylene-2-propenyl)-	C ₉ H ₁₄ O	78158-11-9	2.373
10	11.797	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3.185
11	12.828	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.605
12	13.744	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	95-63-6	1.887
13	13.849	p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	15.462
14	14.009	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	26.565
15	15.946	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2.707
16	18.040	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0.368
17	28.176	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2.156
18	33.158	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2.304

Tabela G.4 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=450°C no tempo de 75 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.446	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2.496
2	5.192	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	1.058

3	5.569	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	11.142
4	8.323	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	5.623
5	8.606	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	9.679
6	9.360	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1.780
7	11.529	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1.944
8	11.699	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.125
9	11.790	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.848
10	12.823	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.532
11	13.737	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.863
12	13.844	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	15.754
13	14.005	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	21.966
14	15.937	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2.445
15	18.028	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0.480
16	19.366	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	3.591
17	19.538	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	3.364
18	22.806	Butanoic acid, 3-[(1-phenylethyl-2-propynyl)oxy]	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	ID#: 129916	2.031
19	23.219	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	2.678
20	26.296	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	0.988
21	28.170	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2.357
22	33.153	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2.255

Tabela G.5 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=450°C no tempo de 85 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.453	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2,687
2	5.199	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₂	19037-72-0	0,859
3	5.570	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	11,105
4	7.491	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	0,955
5	8.318	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	5,385
6	8.601	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	9,650
7	9.352	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1,843
8	10.391	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0,709
9	11.448	Tricyclo[7.1.0.0[1,3]]decane-2-carbaldehyde	C ₁₁ H ₁₆ O	ID#: 49005	0,635
10	11.530	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1,744
11	11.692	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,236
12	11.782	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,020
13	12.472	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	1,425
14	12.818	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,565
15	13.732	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,825
16	13.843	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	14,871
17	14.005	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	16,796
18	14.971	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	1,217
19	15.931	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,151
20	16.151	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	1195-32-0	1,454
21	18.024	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,328
22	19.336	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	4,968
23	19.534	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2,620
24	22.795	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	2,692
25	23.206	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	1,870
26	26.292	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	0,841
27	28.166	Geranyl isovalerate (Butanoic acid, 3-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (E)-)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1,826

28	29.309	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1,109
29	33.150	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,614

Tabela G.6 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=450°C no tempo de 95 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.441	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	4.565
2	5.190	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	0.844
3	5.558	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	13.991
4	7.482	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	0.852
5	8.304	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	5.505
6	8.587	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	10.220
7	9.343	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1.841
8	10.384	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.607
9	11.438	Tricyclo[7.1.0.0[1,3]]decane-2-carbaldehyde	C ₁₁ H ₁₆ O	ID#: 49005	0.588
10	11.520	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1.631
11	11.681	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.229
12	11.773	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.982
13	12.462	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	1.278
14	12.807	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.644
15	13.726	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.808
16	13.832	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	14.377
17	13.993	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	13.266
18	14.966	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	1.168
19	15.925	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1.796
20	16.151	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	1195-32-0	1.428
21	18.017	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0.322
22	19.321	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	5.316
23	19.532	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2.586
24	22.788	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	2.162
25	23.205	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	1.691
26	26.286	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	0.842
27	28.161	Geranyl isovalerate (Butanoic acid, 3-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (E)-)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1.733
28	29.302	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1.260
29	33.146	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.468

Tabela G.7 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=450°C no tempo de 105 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	2.981	Trichloromethane	CHCl ₃	67-66-3	0.590
2	3.440	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	3.118
3	5.187	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	0.705
4	5.555	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	12.626
5	7.477	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	0.651
6	8.298	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	5.964
7	8.581	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	11.268
8	9.334	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	2.465

9	10.373	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.678
10	11.432	Tricyclo[7.1.0.0[1,3]]decane-2-carbaldehyde	C ₁₁ H ₁₆ O	ID#: 49005	0.514
11	11.515	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1.326
12	11.676	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1.930
13	11.764	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.033
14	12.457	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1.305
15	12.802	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.664
16	13.719	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.886
17	13.829	p-Cymene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	13.886
18	13.990	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	11.729
19	14.958	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	1.247
20	15.921	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1.605
21	16.138	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1.528
22	18.012	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1.275
23	19.300	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	91-20-3	5.896
24	19.524	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2.051
25	22.773	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	2.928
26	23.194	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	1.941
27	26.283	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1.148
28	26.414	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	1.478
29	28.157	Geranyl isovalerate (Butanoic acid, 3-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (E)-)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1.684
30	29.298	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1.653
31	33.142	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.230

Tabela G.8 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=450°C no tempo de 115 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	2.984	Trichloromethane	CHCl ₃	67-66-3	1.025
2	3.448	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2.748
3	5.192	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	1.427
4	5.564	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	15.344
5	7.484	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	2.208
6	8.308	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	9.741
7	8.598	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	12.960
8	9.348	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	3.388
9	10.391	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.914
10	11.526	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2.336
11	11.693	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1.904
12	11.782	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	0.860
13	12.820	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.434
14	13.737	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.532
15	13.842	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	12.874
16	14.000	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	24.075
17	15.940	2,4,6-Trimethylbenzyl alcohol	C ₁₀ H ₁₄ O	ID#: 116527	2.020
18	28.171	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.691
19	33.151	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.520

Tabela G.9 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=450°C após 115 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	2.979	Trichloromethane	CHCl ₃	67-66-3	0.432
2	3.446	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	0.802
3	5.190	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	0.608
4	5.562	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	6.315
5	7.487	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	0.605
6	8.228	1,2,4,4-Tetramethylcyclopentene	C ₉ H ₁₆	65378-76-9	0.233
7	8.303	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	4.849
8	8.594	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	6.275
9	9.346	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1.555
10	10.383	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.986
11	11.034	Bicyclo[3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1-methyl-	C ₁₀ H ₁₆	24524-57-0	0.600
12	11.236	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	0.528
13	11.448	Cyclohexene, 1-(2-nitro-2-propenyl)-	C ₉ H ₁₃ NO ₂	80255-20-5	0.841
14	11.537	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1.204
15	11.672	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1.505
16	11.706	Cyclopentanol, 1-(1-methylene-2-propenyl)-	C ₉ H ₁₄ O	78158-11-9	1.019
17	11.772	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.727
18	11.963	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1.211
19	12.268	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1.100
20	12.390	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0.290
21	12.478	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1.833
22	12.710	Cyclohexene, 1,4,6,6-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₈	70092-37-4	0.866
23	12.818	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.474
24	12.998	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0.656
25	13.735	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2.317
26	13.860	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	27.395
27	14.018	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	10.301
28	14.228	Phenprobamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	1.338
29	14.965	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	1.866
30	15.695	p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	0.440
31	15.936	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1.207
32	16.137	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1.481
33	16.720	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	C ₁₁ H ₁₆	1595-16-0	0.742
34	17.070	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	933-98-2	0.779
35	17.764	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0.953
36	18.025	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1.175
37	19.281	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	0.847
38	19.358	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	1.566
39	19.544	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	1.717
40	21.580	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	2717-44-4	0.817
41	22.797	Butanoic acid, 3-[(1-phenylethyl-2-propynyl)oxy]	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	ID#: 129916	1.362
42	23.214	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	0.905
43	26.298	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	0.651
44	26.427	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-37-1	1.061
45	28.175	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	0.978
46	29.312	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1.017
47	33.161	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	0.575

ANEXO H

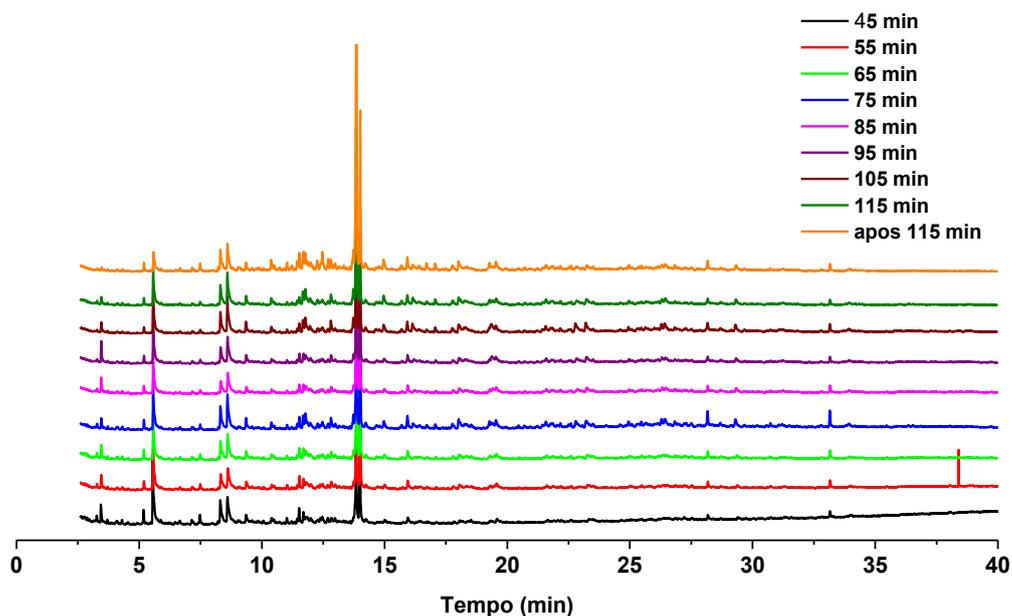


Figura H.1 – Cromatogramas dos OPP's obtidos durante o processo, via craqueamento térmico em escala piloto, em $T=400^{\circ}\text{C}$.

Tabela H.1 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em $T=400^{\circ}\text{C}$ no tempo de 45 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.281	4-Methyl-2-pentyne	C_6H_{10}	21020-27-9	0,661
2	3.452	Benzene	C_6H_6	71-43-2	2,493
3	4.317	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	C_7H_{12}	19037-72-0	0,791
4	5.194	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C_7H_{12}	1528-22-9	1,904
5	5.570	Toluene	C_7H_8	108-88-3	16,631
6	5.895	2-Pentenal, 2-ethyl-	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	3491-57-4	0,850
7	6.668	1,4-Hexadiene, 2,3-dimethyl-	C_8H_{14}	18669-52-8	0,657
8	7.158	1,3-Dimethyl-1-cyclohexene	C_8H_{14}	2808-76-6	0,262
9	7.488	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	53783-87-2	2,340
10	8.322	Ethylbenzene	C_8H_{10}	100-41-4	6,205
11	8.613	o-Xylene	C_8H_{10}	95-47-6	6,651
12	9.373	p-Xylene	C_8H_{10}	106-42-3	2,628
13	10.407	Benzene, (1-methylethyl)-	C_9H_{12}	98-82-8	0,622
14	11.032	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	514-95-4	1,140
15	11.450	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	5951-57-5	0,784
16	11.533	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	10198-23-9	2,792
17	11.706	Cyclopentanol, 1-(1-methylene-2-propenyl)-	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	78158-11-9	1,963
18	11.807	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C_9H_{12}	620-14-4	0,896
19	11.862	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C_9H_{12}	620-14-4	0,933
20	12.385	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	514-95-4	1,141
21	12.475	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	2778-68-9	1,555

22	12.702	Cyclohexene, 6-(2-butenyl)-1,5,5-trimethyl-, (E)-	C ₁₃ H ₂₂	53941-16-5	1,197
23	12.845	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,305
24	12.994	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,198
25	13.753	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	0,687
26	13.848	p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	14,996
27	14.007	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	23,062
28	15.962	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1,614
29	28.191	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	0,830
30	33.171	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,210

Tabela H.2 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=400°C no tempo de 55 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.452	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2,251
2	5.196	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	1,255
3	5.575	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	11,707
4	7.492	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1,529
5	8.328	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	6,728
6	8.615	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	95-47-6	9,925
7	9.375	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1,582
8	10.407	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0,631
9	11.031	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	1,046
10	11.453	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,861
11	11.534	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2,624
12	11.704	Cyclopentanol, 1-(1-methylene-2-propenyl)-	C ₉ H ₁₄ O	78158-11-9	2,703
13	11.800	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,619
14	12.384	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,911
15	12.702	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,580
16	12.832	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2,332
17	13.748	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,696
18	13.850	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	13,323
19	14.009	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	24,331
20	15.949	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,479
21	18.049	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₂	27831-13-6	0,529
22	19.563	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2,616
23	28.182	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,189
24	33.163	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,619
25	38.400	1-Triethylsilyloxyheptadecane	C ₂₃ H ₅₀ OSi	ID#: 232634	0,934

Tabela H.3 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=400°C no tempo de 65 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.279	3-Hexen-1-ol, acetate, (Z)-	C ₈ H ₁₄ O ₂	3681-71-8	0,897
2	3.451	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2,353

3	5.193	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	1,646
4	5.569	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	11,889
5	7.487	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1,272
6	8.318	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	7,350
7	8.607	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	95-47-6	10,984
8	9.367	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1,476
9	10.400	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0,747
10	11.030	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,981
11	11.448	Tricyclo[7.1.0.0[1,3]]decane-2-carbaldehyde	C ₁₁ H ₁₆ O	ID#: 49005	0,793
12	11.531	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2,257
13	11.699	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,290
14	11.790	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,628
15	12.700	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,957
16	12.827	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,529
17	13.740	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2,009
18	13.846	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	16,669
19	14.006	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	21,039
20	15.945	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,695
21	18.043	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,518
22	19.304	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	1,285
23	19.567	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2,278
24	28.176	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,783
25	33.158	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,674

Tabela H.4 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=400°C no tempo de 75 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.284				0,298
2	3.456		C ₆ H ₆	71-43-2	0,942
3	5.196	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	0,855
4	5.572	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	7,141
5	7.488	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	0,923
6	8.315	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	4,862
7	8.601	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	7,502
8	9.356	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	95-47-6	1,524
9	10.390	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0,682
10	11.029	Bicyclo[3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1-methyl-	C ₁₀ H ₁₆	24524-57-0	0,567
11	11.448	Tricyclo[7.1.0.0[1,3]]decane-2-carbaldehyde	C ₁₁ H ₁₆ O	ID#: 49005	0,607
12	11.530	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1,271
13	11.694	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,044
14	11.777	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,974
15	11.978	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1,058
16	12.274	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	0,773
17	12.474	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,040
18	12.702	Cyclopropane, tetramethylpropylidene-	C ₁₀ H ₁₈	24519-04-8	0,723
19	12.819	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,579
20	12.992	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,730
21	13.691	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	0,331
22	13.735	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,583
23	13.846	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	15,720
24	14.009	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	12,991
25	14.230	Phenprobamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	1,335
26	14.973	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	1,570

27	15.699	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	ID#: 18716	0,444
28	15.933	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1,980
29	16.169	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,979
30	17.076	6,7-Dimethyl-3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran	C ₁₁ H ₁₆ O	110028-10-9	0,650
31	17.770	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1,167
32	18.024	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,879
33	18.077	4,7-Methano-1H-inden-1-ol, 3a,4,7,7a-tetrahydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	16327-40-5	0,515
34	19.278	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	1,314
35	19.380	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	1,679
36	19.541	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2,313
37	21.578	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	2717-44-4	1,091
38	22.797	Butanoic acid, 3-[(1-phenylethyl-2-propynyl)oxy]	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	ID#: 129916	2,169
39	23.217	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	1,845
40	24.943	(1-Methylpenta-1,3-dienyl)benzene	C ₁₂ H ₁₄	116669-49-9	0,880
41	25.467	Geranyl isovalerate (Butanoic acid, 3-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (E)-)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	0,527
42	26.298	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,157
43	26.423	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-37-1	1,701
44	26.831	Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol, 1β-(3-methyl-1,3-butadienyl)-2α,6β-dimethyl-3β-acetoxy-	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	ID#: 10916	0,747
45	28.170	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,810
46	29.302	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1,911
47	30.732	7-Methyl-Z-tetradecen-1-ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	ID#: 7041	0,411
48	33.153	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2,206

Tabela H.5 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=400°C no tempo de 85 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.451	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2.778
2	5.196	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	1.330
3	5.574	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	12.073
4	7.492	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1.342
5	8.327	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	5.763
6	8.611	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	10.294
7	9.373	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1.890
8	10.403	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.664
9	11.533	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1.706
10	11.700	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1.948
11	11.797	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.202
12	12.830	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.398
13	13.742	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.972
14	13.847	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	17.288
15	14.006	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	18.032
16	15.946	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2.379
17	18.041	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	824-22-6	0.268
18	19.296	2,2-Dimethylindene, 2,3-dihydro	C ₁₁ H ₁₄	20836-11-7	1.545
19	19.402	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	2.461
20	19.551	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	3.213
21	21.603	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	2717-44-4	1.379
22	23.246	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	1.644

23	26.322	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	0.794
24	28.177	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.796
25	29.344	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	2.215
26	33.158	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.626

Tabela H.6 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=400°C no tempo de 95 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.453	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	2.766
2	5.199	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	1.058
3	5.571	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	12.908
4	7.493	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	1.158
5	8.322	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	100-41-4	5.867
6	8.605	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	10.359
7	9.366	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	2.101
8	10.398	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0.671
9	11.449	Tricyclo[7.1.0.0[1,3]]decane-2-carbaldehyde	C ₁₁ H ₁₆ O	ID#: 49005	0.608
10	11.531	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1.760
11	11.699	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2.232
12	11.790	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3.206
13	12.825	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.442
14	13.737	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1.870
15	13.845	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	14.848
16	14.004	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	15.903
17	14.984	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	1.119
18	15.939	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2.151
19	18.034	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0.287
20	19.283	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	0.971
21	19.383	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	3.139
22	19.543	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2.813
23	21.598	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	2717-44-4	1.120
24	22.834	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	2.367
25	23.234	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	2.159
26	26.313	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	0.795
27	28.172	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.506
28	29.327	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1.734
29	33.156	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1.085

Tabela H.7 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=400°C no tempo de 105 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.456	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	1,209
2	5.198	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	0,667
3	5.572	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	7,749
4	7.492	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	0,514
5	8.313	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	4,705
6	8.597	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	8,690

7	9.351	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1,451
8	10.388	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0,718
9	11.446	10-Hydroxytricyclo[4.2.1.1(2,5)]dec-3-en-9-one	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	ID#: 101250	0,582
10	11.528	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1,182
11	11.676	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,363
12	11.774	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,641
13	11.960	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	95-63-6	1,855
14	12.273	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	0,863
15	12.469	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,069
16	12.816	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,623
17	13.729	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2,275
18	13.842	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	16,657
19	14.003	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	11,356
20	14.232	Phenprobamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	1,315
21	14.966	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	2,006
22	15.930	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1,867
23	16.143	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1,879
24	17.069	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,865
25	17.762	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1,043
26	18.022	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,912
27	18.065	Tetracyclo[5.3.0.0<2,6>.0<3,10>]deca-4,8-diene	C ₁₀ H ₁₀	34324-40-8	0,614
28	19.271	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	0,824
29	19.345	N-Methyl-9-aza-tricyclo[6.2.2.0(2,7)]dodec-2,4,6,11-tetraene-10-one	C ₁₂ H ₁₁ NO	13131-19-6	3,106
30	19.536	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2,304
31	21.573	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	2717-44-4	0,747
32	22.785	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	3,033
33	23.202	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	2,100
34	24.940	(1-Methylpenta-1,3-dienyl)benzene	C ₁₂ H ₁₄	116669-49-9	0,597
35	26.288	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	1,265
36	26.421	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-37-1	1,813
37	28.169	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,337
38	29.304	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	2,022
39	33.154	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,180

Tabela H.8 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=400°C no tempo de 115 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.458	Benzene	C ₆ H ₆	71-43-2	0,897
2	5.196	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	0,748
3	5.573	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	7,083
4	7.489	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	0,838
5	8.313	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	5,036
6	8.598	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	8,528
7	9.358	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1,579
8	10.388	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	0,869
9	11.446	10-Hydroxytricyclo[4.2.1.1(2,5)]dec-3-en-9-one	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	ID#: 101250	0,660
10	11.528	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1,162
11	11.674	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,650
12	11.772	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	4,104
13	11.971	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,090
14	12.272	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1,130

15	12.471	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,019
16	12.816	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,520
17	13.729	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2,608
18	13.843	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	24,158
19	14.004	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	9,851
20	14.964	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	2,183
21	15.696	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	0,755
22	15.932	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	1,878
23	16.156	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	1195-32-0	1,677
24	17.070	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	95-93-2	1,017
25	17.774	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1,246
26	18.022	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,988
27	18.091	Tetracyclo[5.3.0.0<2,6>.0<3,10>]deca-4,8-diene	C ₁₀ H ₁₀	34324-40-8	0,761
28	19.282	2,2-Dimethylindene, 2,3-dihydro-	C ₁₁ H ₁₄	20836-11-7	1,138
29	19.390	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	1,368
30	19.547	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	2,178
31	21.584	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	2717-44-4	1,055
32	23.238	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	1,564
33	26.301	Benzene, 2,5-cyclohexadien-1-yl-	C ₁₂ H ₁₂	4794-05-2	0,929
34	26.440	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	1,505
35	28.176	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	0,793
36	29.325	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1,525
37	33.157	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	0,907

Tabela H.9 - Compostos identificados no espectro de massas do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=400°C após 115 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.198	Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	C ₇ H ₁₂	1528-22-9	0,590
2	5.583	Toluene	C ₇ H ₈	108-88-3	2,503
3	7.159	1,3-Dimethyl-1-cyclohexene	C ₈ H ₁₄	2808-76-6	0,130
4	7.486	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ol	C ₇ H ₁₀ O	53783-87-2	0,710
5	8.229	1,2,4,4-Tetramethylcyclopentene	C ₉ H ₁₆	65378-76-9	0,311
6	8.314	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	3,624
7	8.603	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	3,760
8	9.355	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	95-47-6	0,989
9	10.382	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	1,224
10	10.503	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,533
11	11.026	Bicyclo[3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1-methyl-	C ₁₀ H ₁₆	24524-57-0	0,871
12	11.229	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	0,481
13	11.444	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	0,884
14	11.530	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1,589
15	11.703	1-(1-Propynyl)cyclohexanol	C ₉ H ₁₄ O	697-37-0	2,339
16	11.772	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1,921
17	11.866	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,127
18	11.989	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,122
19	12.261	Cyclohexene, 1-(2-nitro-2-propenyl)-	C ₉ H ₁₃ NO ₂	80255-20-5	1,233
20	12.381	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,393
21	12.422	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, (R)-	C ₁₀ H ₁₈	1195-31-9	0,457
22	12.470	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, (1 α ,3 α ,6 α)-	C ₁₀ H ₁₈	18968-23-5	1,599
23	12.703	Cyclohexene, 1,4,6,6-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₈	70092-37-4	1,209
24	12.817	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,202
25	12.992	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,756

26	13.686	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	0,473
27	13.731	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,731
28	13.856	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	32,926
29	14.013	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	13,073
30	14.223	Phenprobamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	1,043
31	14.964	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	1,641
32	15.692	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	0,626
33	15.931	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	2,050
34	16.153	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	1195-32-0	1,284
35	16.713	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	C ₁₀ H ₁₂	1195-32-0	1,078
36	17.069	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	95-93-2	0,744
37	17.769	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,872
38	18.022	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,915
39	18.086	4-Methyl-β-methyl-β-nitrostyrene	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	52287-56-6	0,487
40	19.283	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	1,115
41	19.543	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	1,981
42	21.582	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	C ₁₁ H ₁₂	2717-44-4	0,817
43	23.253	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	0,617
44	24.955	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitroallyl)benzene	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂	80255-26-1	0,426
45	25.472	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyn-8-ol, (Z,E)-	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-8	0,307
46	26.305	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	0,512
47	26.441	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	571-58-4	0,812
48	26.833	Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol, 1β-(3-methyl-1,3-butadienyl)-2α,6β-dimethyl-3β-acetoxy-	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	ID#: 10916	0,368
49	28.172	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	0,848
50	29.320	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1,021
51	33.160	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	0,674

ANEXO I

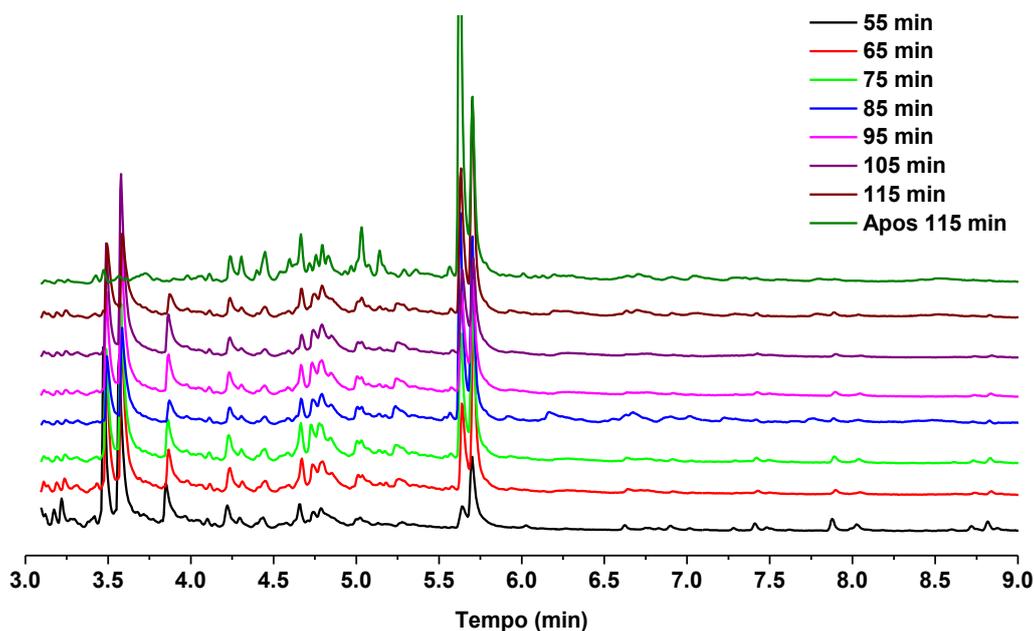


Figura I.1 – Cromatogramas dos destilados dos OPP's, na faixa da gasolina, obtidos durante o processo, via craqueamento térmico em escala piloto, em $T=500^{\circ}\text{C}$.

Tabela I.1 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa da gasolina, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em $T=500^{\circ}\text{C}$ no tempo de 55 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.187	1-Ethyl-5-methylcyclopentene	C_8H_{14}	97797-57-4	1,389
2	3.233	Cyclohexene, 4-ethenyl-	C_8H_{12}	100-40-3	2,712
3	3.430	1,2,3,1',2',3'-Hexamethyl-bicyclopentyl-2,2'-diene	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}$	51999-35-0	1,799
4	3.487	Benzene, 1,3-dimethyl-	C_8H_{10}	108-38-3	20,241
5	3.581	p-Xylene	C_8H_{10}	106-42-3	27,423
6	3.690	Ethinamate (Cyclohexanol, 1-ethynyl-, carbamate)	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$	126-52-3	1,638
7	3.864	p-Xylene	C_8H_{10}	106-42-3	9,228
8	4.234	Benzene, (1-methylethyl)-	C_9H_{12}	98-82-8	3,591
9	4.450	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	514-95-4	2,000
10	4.672	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	10198-23-9	3,297
11	4.755	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C_9H_{12}	620-14-4	2,504
12	4.801	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C_9H_{12}	620-14-4	5,577
13	5.655	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	535-77-3	3,269
14	5.714	D-Limonene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	5989-27-5	13,002
15	7.892	Cyclobutane, 1,2-bis(1,3-butadienyl)-	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$	80344-53-2	1,440
16	8.832	1,7-Dimethyl-4-oxa-tricyclo[5.2.1.0(2,6)]decane-3,5,8-trione	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$	91143-65-6	0,891

Tabela I.2 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa da gasolina, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 65 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.192	1-Ethyl-5-methylcyclopentene	C ₈ H ₁₄	97797-57-4	0,679
2	3.240	3-Cyclohexene-1-ethanol	C ₈ H ₁₄ O	18240-10-3	1,191
3	3.312	Camphenol, 6-	C ₁₀ H ₁₆ O	3570-04-5	1,068
4	3.435	Camphenol, 6-	C ₁₀ H ₁₆ O	3570-04-5	1,021
5	3.493	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	12,362
6	3.584	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	19,526
7	3.693	Ethinamate (Cyclohexanol, 1-ethynyl-, carbamate)	C ₉ H ₁₃ NO ₂	126-52-3	1,200
8	3.728	Ethinamate	C ₉ H ₁₃ NO ₂	126-52-3	1,651
9	3.868	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	6,714
10	3.980	Pentaleno[1,2-b]oxirene, octahydro-, (1α,1β,4α,5α)-	C ₈ H ₁₂ O	55449-71-3	1,572
11	4.117	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,676
12	4.238	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	3,019
13	4.314	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl-α-methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,239
14	4.453	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	1,671
15	4.594	2-Cyclohexen-1-ol, 4-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O	55162-55-5	1,080
16	4.673	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	3,511
17	4.740	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,093
18	4.798	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	4,672
19	4.853	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,804
20	5.015	Cyclopropane, trimethyl(2-methyl-1-propenylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	14803-30-6	1,096
21	5.040	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	1,903
22	5.261	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,289
23	5.643	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	8,740
24	5.711	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	17,709
25	7.901	9,10-Dimethylenetricyclo[4.2.1.1(2,5)]decane	C ₁₂ H ₁₆	ID#: 49558	0,514

Tabela I.3 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa da gasolina, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 75 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.192	1-Ethyl-5-methylcyclopentene	C ₈ H ₁₄	97797-57-4	0,379
2	3.243	3-Cyclohexene-1-ethanol	C ₈ H ₁₄ O	18240-10-3	0,689
3	3.432	Camphenol, 6-	C ₁₀ H ₁₆ O	3570-04-5	0,601
4	3.491	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	9,641
5	3.581	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	18,788
6	3.723	Ethinamate	C ₉ H ₁₃ NO ₂	126-52-3	1,385
7	3.865	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	5,905
8	3.977	Ethinamate	C ₉ H ₁₃ NO ₂	126-52-3	1,314
9	4.113	Cyclopropane, trimethyl(2-methyl-1-propenylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	14803-30-6	0,672
10	4.232	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	3,032
11	4.308	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl-α-methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,257
12	4.449	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	1,626
13	4.587	2-Cyclohexen-1-ol, 4-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O	55162-55-5	1,190
14	4.667	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	3,834

15	4.730	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,620
16	4.780	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	5,538
17	4.847	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,917
18	5.008	Cyclopropane, trimethyl(2-methyl-1-propenylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	14803-30-6	1,620
19	5.033	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	2,798
20	5.243	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2,875
21	5.574	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	0,321
22	5.635	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	11,290
23	5.705	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	16,407
24	7.424	1,2-Bis(3-cyclohexenyl)ethylene	C ₁₄ H ₂₀	17527-28-5	0,341
25	7.894	Cyclobutane, 1,2-bis(1,3-butadienyl)-	C ₁₂ H ₁₆	80344-53-2	0,598
26	8.835	1,7-Dimethyl-4-oxa-tricyclo[5.2.1.0(2,6)]decane-3,5,8-trione	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	91143-65-6	0,361

Tabela I.4 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa da gasolina, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 85 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.247	3-Cyclohexene-1-ethanol	C ₈ H ₁₄ O	18240-10-3	0,364
2	3.497	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	7,459
3	3.587	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	15,586
4	3.874	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	3,966
5	3.977	Ethinamate	C ₉ H ₁₃ NO ₂	126-52-3	1,386
6	4.238	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	2,181
7	4.308	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,026
8	4.450	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	0,978
9	4.590	2-Cyclohexen-1-ol, 4-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O	55162-55-5	0,791
10	4.670	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2,744
11	4.741	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,894
12	4.794	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	4,191
13	4.851	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,043
14	5.010	Cyclopropane, trimethyl(2-methyl-1-propenylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	14803-30-6	0,996
15	5.035	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	1,749
16	5.240	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,894
17	5.569	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	0,437
18	5.631	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	19,821
19	5.704	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	19,531
20	6.169	6,7-Dimethyl-3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran	C ₁₁ H ₁₆ O	110028-10-9	2,924
21	6.675	Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	99-48-9	3,182
22	6.904	Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-spiro-2,4'-(1',3'-dioxane), 7,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	1,339
23	7.020	7-Methoxymethyl-2,7-dimethylcyclohepta-1,3,5-triene	C ₁₁ H ₁₆ O	73992-48-0	1,518

Tabela I.5 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa da gasolina, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 95 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.194	1-Ethyl-5-methylcyclopentene	C ₈ H ₁₄	97797-57-4	0,325

2	3.247	3-Cyclohexene-1-ethanol	C ₈ H ₁₄ O	18240-10-3	0,531
3	3.435	Camphenol, 6-	C ₁₀ H ₁₆ O	3570-04-5	0,566
4	3.492	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	10,450
5	3.582	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	22,548
6	3.867	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	6,479
7	3.976	Ethinamate	C ₉ H ₁₃ NO ₂	126-52-3	1,399
8	4.113	Cyclopropane, trimethyl(2-methyl-1-propenylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	14803-30-6	0,703
9	4.235	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	2,979
10	4.309	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,235
11	4.448	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	1,376
12	4.589	2-Cyclohexen-1-ol, 4-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O	55162-55-5	1,048
13	4.670	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	3,439
14	4.737	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,766
15	4.793	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	5,388
16	4.850	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	4,301
17	5.009	Cyclopropane, trimethyl(2-methyl-1-propenylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	14803-30-6	1,698
18	5.034	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	1,441
19	5.247	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	3,142
20	5.577	trans-3-Caren-2-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	ID#: 99540	0,331
21	5.639	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	11,256
22	5.707	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	15,179
23	7.898	9,10-Dimethylenetricyclo[4.2.1.1(2,5)]decane	C ₁₂ H ₁₆	ID#: 49558	0,419

Tabela I.6 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa da gasolina, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 105 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.247	3-Cyclohexene-1-ethanol	C ₈ H ₁₄ O	18240-10-3	0,413
2	3.492	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	11,647
3	3.581	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	26,871
4	3.867	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	9,026
5	4.238	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	2,677
6	4.308	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,183
7	4.451	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	1,142
8	4.593	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,809
9	4.673	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	2,733
10	4.743	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,464
11	4.795	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	5,124
12	4.852	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	4,482
13	5.014	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1,150
14	5.036	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	1,320
15	5.254	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2,798
16	5.643	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	10,464
17	5.710	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	14,698

Tabela I.7 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa da gasolina, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 115 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.193	1-Ethyl-5-methylcyclopentene	C ₈ H ₁₄	97797-57-4	0,399
2	3.247	3-Cyclohexene-1-ethanol	C ₈ H ₁₄ O	18240-10-3	0,776
3	3.424	Cyclohexene, 3,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₆	503-45-7	0,506
4	3.498	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	8,430
5	3.590	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	14,399
6	3.876	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	3,951
7	3.981	Pentaleno[1,2-b]oxirene, octahydro-, (1α,1bα,4aβ,5aα)-	C ₈ H ₁₂ O	55449-71-3	1,179
8	4.239	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	2,366
9	4.309	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl-α-methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,194
10	4.451	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	1,503
11	4.593	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl-α-methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,920
12	4.671	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	3,253
13	4.750	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,096
14	4.796	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	8,173
15	5.036	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	4,353
16	5.145	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl-α-methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	1,156
17	5.255	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	2,769
18	5.576	trans-3-Carene-2-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	ID#: 99540	0,736
19	5.634	o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	14,622
20	5.705	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	23,241
21	6.198	6,7-Dimethyl-3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran	C ₁₁ H ₁₆ O	110028-10-9	0,201
22	6.637	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	0,751
23	6.699	Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	99-48-9	1,528
24	7.891	Cyclobutane, 1,2-bis(1,3-butadienyl)-	C ₁₂ H ₁₆	80344-53-2	0,498

Tabela I.8 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa da gasolina, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C após 115 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.428	Cyclohexene, 3,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₆	503-45-7	0,644
2	3.476	Cyclopentane, (2-methylpropylidene)-	C ₉ H ₁₆	53366-58-8	0,958
3	3.568	Ethinamate	C ₉ H ₁₃ NO ₂	126-52-3	0,910
4	3.728	Ethinamate	C ₉ H ₁₃ NO ₂	126-52-3	2,420
5	3.982	Pentaleno[1,2-b]oxirene, octahydro-, (1α,1bα,4aβ,5aα)-	C ₈ H ₁₂ O	55449-71-3	0,740
6	4.065	5-Octen-2-yn-4-ol	C ₈ H ₁₂ O	ID#: 67994	0,995
7	4.115	Cyclopropane, trimethyl(2-methyl-1-propenylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	14803-30-6	0,581
8	4.241	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	2,488
9	4.308	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl-α-methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	2,154
10	4.402	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1α,3β,6α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	0,678
11	4.450	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	514-95-4	2,957
12	4.544	Bicyclo[2.2.1]heptane-2,5-diol, 1,7,7-trimethyl-, (2-endo,5-exo)-	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	10359-41-8	1,009
13	4.599	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1α,3β,6α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,824
14	4.668	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	4,830
15	4.720	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	96-08-2	1,302
16	4.759	Cyclopropane, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-3-(1-methylethylidene)-, cis-	C ₁₀ H ₁₈	24524-52-5	1,853

17	4.797	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,574
18	4.833	2,4-Heptadienal, 2,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	42452-48-2	3,311
19	4.972	m-Menthane, (1S,3R)-(+)-	C ₁₀ H ₂₀	13837-66-6	0,949
20	5.034	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID# : 8404	5,029
21	5.077	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,141
22	5.144	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	2,879
23	5.292	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,866
24	5.363	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3,7,7-trimethyl-, [1S-(1 α ,3 β ,6 α)]-	C ₁₀ H ₁₈	2778-68-9	1,343
25	5.567	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol, 2,6,6-trimethyl-, acetate	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID# : 98797	0,839
26	5.629	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	33,558
27	5.705	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	18,564
28	6.710	Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	99-48-9	1,392
29	7.041	10,12-Octadecadiynoic acid	C ₁₈ H ₂₈ O ₂	7333-25-7	1,215

ANEXO J

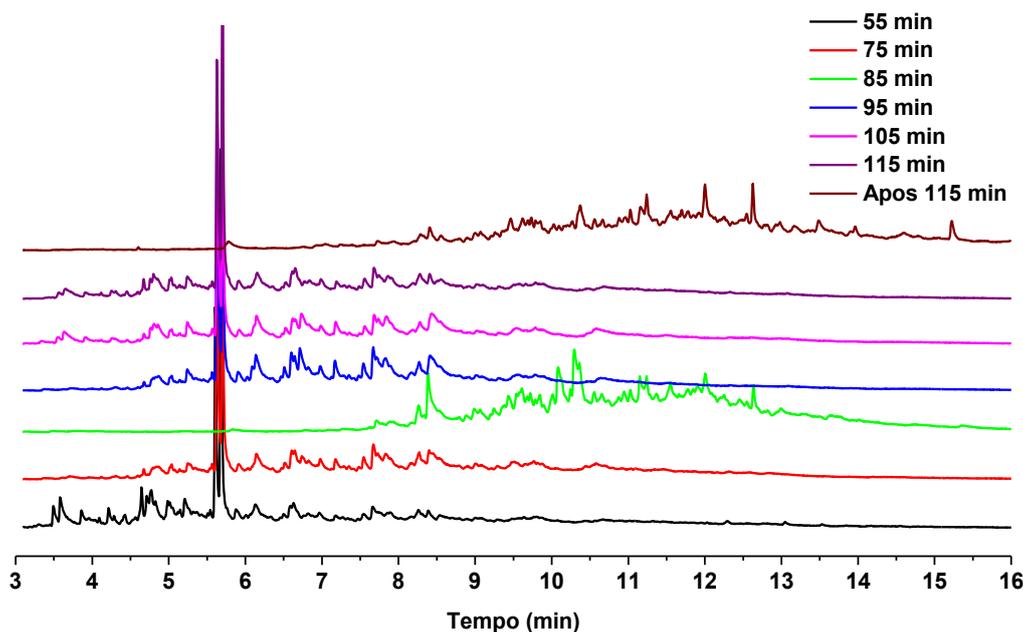


Figura J.1 – Cromatogramas dos destilados dos OPP's, na faixa do querosene, obtidos durante o processo, via craqueamento térmico em escala piloto, em T=500°C.

Tabela J.1 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do querosene, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 55 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.518	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	2,382
2	3.608	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	95-47-6	4,897
3	3.885	o-Xylene	C ₈ H ₁₀	95-47-6	1,127
4	4.240	Benzene, (1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₂	98-82-8	1,734
5	4.671	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	3,685
6	4.738	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,109
7	4.797	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	C ₉ H ₁₂	622-96-8	4,781
8	4.850	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	3,932
9	5.010	1,3-Cyclohexadiene, 1,2,6,6-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₆	514-96-5	2,103
10	5.037	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	3,867
11	5.234	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	4,762
12	5.632	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	17,686
13	5.706	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	31,248
14	5.902	Phenprobamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	2,461
15	6.159	6,7-Dimethyl-3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran	C ₁₁ H ₁₆ O	110028-10-9	6,054
16	6.614	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	1,724
17	6.654	1-Phenyl-1-butene	C ₁₀ H ₁₂	824-90-8	3,408
18	7.689	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1,041

Tabela J.2 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do querosene, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 75 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	4.677	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	0,657
2	4.797	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl- α -methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,918
3	4.867	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,410
4	5.039	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	1,151
5	5.252	Mesitylene (Benzene, 1,3,5-trimethyl-)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	1,187
6	5.568	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-ol, 2,7,7-trimethyl-, acetate, [1S-(1 α ,5 α ,6 β)]-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	50764-55-1	0,440
7	5.630	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	20,616
8	5.704	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	22,721
9	5.916	Phenprobamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	1,137
10	6.148	6,7-Dimethyl-3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran	C ₁₁ H ₁₆ O	110028-10-9	5,189
11	6.517	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	1,093
12	6.610	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	2,213
13	6.648	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	3,318
14	6.740	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	1195-32-0	2,599
15	6.981	7-Methoxymethyl-2,7-dimethylcyclohepta-1,3,5-triene	C ₁₁ H ₁₆ O	73992-48-0	2,074
16	7.180	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	95-93-2	1,665
17	7.547	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1,917
18	7.674	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	3,174
19	7.727	4,7-Methano-1H-inden-1-ol, 3a,4,7,7a-tetrahydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	16327-40-5	3,163
20	7.834	Tetracyclo[5.3.0.0<2,6>.0<3,10>]deca-4,8-diene	C ₁₀ H ₁₀	34324-40-8	3,213
21	7.895	Cyclobutane, 1,2-bis(1,3-butadienyl)-	C ₁₂ H ₁₆	80344-53-2	2,392
22	8.174	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	1,230
23	8.272	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	4,229
24	8.401	Benzene, 1-methyl-3-(1-methyl-2-propenyl)-	C ₁₁ H ₁₄	52161-57-6	3,130
25	8.454	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	2,533
26	9.014	1,2,4-Metheno-1H-cyclobuta[cd]pentalene-3,5-diol, octahydro-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	54211-08-4	0,785
27	9.510	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitrovinyl)benzene	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	ID#: 132481	1,796
28	9.663	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3-t-butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	0,212
29	9.768	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyn-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	81203-57-8	0,528
30	10.582	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	2,309

Tabela J.3 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do querosene, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 85 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	7.716	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,744
2	7.887	Tetracyclo[5.3.0.0<2,6>.0<3,10>]deca-4,8-diene	C ₁₀ H ₁₀	34324-40-8	0,644
3	8.265	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	1,384
4	8.339	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	0,508
5	8.388	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	6,469
6	8.889	Methyl 5,7-hexadecadiynoate	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	ID#: 60889	0,805
7	8.991	10-Methoxytricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-dien-9-ol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	70220-91-6	1,243

8	9.068	Benzene, (1,3-dimethyl-2-butenyl)-	C ₁₂ H ₁₆	50704-01-3	1,445
9	9.249	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	1,645
10	9.385	Dec-5-ene-3,7-diyne, 2,9-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	ID#: 149611	1,446
11	9.439	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitrovinyl)benzene	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	ID#: 132481	2,371
12	9.543	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	CAS#: 78323-73-6	1,475
13	9.613	Dec-5-ene-3,7-diyne, 2,9-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	ID#: 149611	3,108
14	9.683	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,276
15	9.724	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	1,647
16	9.786	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyn-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	81203-57-8	0,966
17	9.847	Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	54340-85-1	1,896
18	10.015	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	2,279
19	10.087	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	6,703
20	10.249	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,385
21	10.299	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	5,054
22	10.364	1-Phthalanol, 1,3,3-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1521-94-4	5,899
23	10.558	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	2,067
24	10.656	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	2,855
25	10.878	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	2,444
26	10.947	4,4-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-enylidene)-2-methylenebicyclo[4.1.0]heptane	C ₁₅ H ₂₂	79718-83-5	2,373
27	11.030	Verrucarol	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	2198-92-7	2,528
28	11.154	(1-Methylpenta-1,3-dienyl)benzene	C ₁₂ H ₁₄	116669-49-9	3,813
29	11.241	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3-t-butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	3,644
30	11.369	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyn-8-ol, (Z,E)-	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-8	2,538
31	11.554	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	5,938
32	11.664	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyn-8-ol, (Z,E)-	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-8	1,090
33	11.782	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	2,934
34	11.849	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-8	1,646
35	11.907	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	2,891
36	12.008	Benzene, 2,5-cyclohexadien-1-yl-	C ₁₂ H ₁₂	4794-05-2	4,439
37	12.253	Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol, 1β-(3-methyl-1,3-butadienyl)-2α,6β-dimethyl-3β-acetoxy-	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	ID#: 10916	3,413
38	12.454	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-tetrahydro-2,5,8-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₈ O	55591-08-7	1,965
39	12.637	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2,025
40	12.994	4,14-Retro-retinol	C ₂₀ H ₃₀ O	16729-22-9	1,005

Tabela J.4 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do querosene, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 95 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	4.679	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	0,418
2	4.800	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl-α-methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	0,910
3	4.833	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	0,718
4	4.869	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1,519
5	5.040	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	0,880
6	5.244	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	526-73-8	1,432
7	5.569	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-ol, 2,7,7-trimethyl-, acetate, [1S-(1α,5α,6β)]-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	50764-55-1	0,801
8	5.631	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	20,645
9	5.705	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	17,212
10	5.907	Phenprobamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	1,477
11	6.028	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	0,459

12	6.092	3-Chloropropanoic acid, 3-phenyl-2-propenyl ester	C ₁₂ H ₁₃ ClO ₂	ID#: 93747	1,343
13	6.141	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	5,264
14	6.469	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-ol, 2,7,7-trimethyl-, acetate, [1S-(1 α ,5 α ,6 β)]-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	50764-55-1	0,412
15	6.511	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	1,624
16	6.604	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	2,768
17	6.645	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	2,697
18	6.714	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	1195-32-0	5,427
19	6.824	2,4,6-Trimethylbenzyl alcohol	C ₁₀ H ₁₄ O	ID#: 116527	2,713
20	6.980	7-Methoxymethyl-2,7-dimethylcyclohepta-1,3,5-triene	C ₁₁ H ₁₆ O	73992-48-0	2,516
21	7.174	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	95-93-2	2,476
22	7.483	Benzaldehyde, 4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O	122-03-2	0,367
23	7.544	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	2,142
24	7.672	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	2,976
25	7.718	4,7-Methano-1H-inden-1-ol, 3a,4,7,7a-tetrahydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	16327-40-5	3,641
26	7.833	Tetracyclo[5.3.0.0<2,6>.0<3,10>]deca-4,8-diene	C ₁₀ H ₁₀	34324-40-8	3,688
27	7.892	Cyclobutane, 1,2-bis(1,3-butadienyl)-	C ₁₂ H ₁₆	80344-53-2	2,439
28	8.170	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	0,922
29	8.273	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	2,828
30	8.415	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	5,100
31	8.535	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	1,541
32	10.645	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	0,645

Tabela J.5 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do querosene, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 105 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.554	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	0,868
2	3.634	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	3,217
3	3.916	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	0,716
4	4.679	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	0,690
5	4.767	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1,011
6	4.810	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,156
7	4.862	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,384
8	5.039	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	0,830
9	5.244	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	526-73-8	2,345
10	5.572	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-ol, 2,7,7-trimethyl-, acetate, [1S-(1 α ,5 α ,6 β)]-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	50764-55-1	0,603
11	5.633	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	19,103
12	5.706	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	15,821
13	5.923	Phenprobamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	1,025
14	6.148	6,7-Dimethyl-3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran	C ₁₁ H ₁₆ O	110028-10-9	5,738
15	6.527	p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	1,022
16	6.621	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	1,694
17	6.654	1-Phenyl-1-butene	C ₁₀ H ₁₂	824-90-8	2,155
18	6.736	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	1195-32-0	4,558
19	6.826	2,4,6-Trimethylbenzyl alcohol	C ₁₀ H ₁₄ O	ID#: 116527	2,299
20	6.987	7-Methoxymethyl-2,7-dimethylcyclohepta-1,3,5-triene	C ₁₁ H ₁₆ O	73992-48-0	1,705
21	7.183	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	95-93-2	2,068
22	7.560	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1,233
23	7.686	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	2,243

24	7.737	4,7-Methano-1H-inden-1-ol, 3a,4,7,7a-tetrahydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	16327-40-5	2,566
25	7.845	Tetracyclo[5.3.0.0<2,6>.0<3,10>]deca-4,8-diene	C ₁₀ H ₁₀	34324-40-8	5,973
26	8.189	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	0,675
27	8.283	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	2,360
28	8.435	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	5,730
29	8.547	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	2,653
30	9.545	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitrovinyl)benzene	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	ID#: 132481	1,523
31	9.793	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitrovinyl)benzene	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	ID#: 132481	0,341
32	10.589	Butanoic acid, 3-[(1-phenylethyl-2-propynyl)oxy]	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	ID#: 129916	2,694

Tabela J.6 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do querosene, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 115 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.567	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	108-38-3	0,844
2	3.655	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	2,883
3	3.913	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106-42-3	1,088
4	4.256	Benzene, (1-nitroethyl)-	C ₈ H ₉ NO ₂	7214-61-1	0,721
5	4.453	Bicyclo[6.1.0]nonane, 9-(1-methylethylidene)-	C ₁₂ H ₂₀	56666-90-1	0,585
6	4.674	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10198-23-9	1,688
7	4.725	2H-Indeno[1,2-b]oxirene, octahydro-, (1aα,1bβ,5aα,6aα)-	C ₉ H ₁₄ O	55402-31-8	0,380
8	4.762	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	1,342
9	4.803	Cyclopentaneacetaldehyde, 2-formyl-3-methyl-α-methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	5951-57-5	2,882
10	4.857	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	620-14-4	2,739
11	5.014	1,3-Cyclohexadiene, 1,2,6,6-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₆	514-96-5	1,172
12	5.036	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-	C ₉ H ₁₄ O	ID#: 8404	1,342
13	5.244	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C ₉ H ₁₂	526-73-8	3,565
14	5.570	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-ol, 2,7,7-trimethyl-, acetate, [1S-(1α,5α,6β)]-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	50764-55-1	1,065
15	5.631	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	17,173
16	5.704	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	25,783
17	5.917	Phenprobamate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	2,321
18	6.156	6,7-Dimethyl-3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran	C ₁₁ H ₁₆ O	110028-10-9	6,269
19	6.530	p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	1,242
20	6.615	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	1,844
21	6.654	1-Phenyl-1-butene	C ₁₀ H ₁₂	824-90-8	3,880
22	6.988	7-Methoxymethyl-2,7-dimethylcyclohepta-1,3,5-triene	C ₁₁ H ₁₆ O	73992-48-0	2,418
23	7.193	6,7-Dimethyl-3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran	C ₁₁ H ₁₆ O	110028-10-9	1,211
24	7.559	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	1,525
25	7.683	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	2,509
26	7.746	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	2,323
27	7.861	4,7-Methano-1H-inden-1-ol, 3a,4,7,7a-tetrahydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	16327-40-5	3,452
28	8.195	Panaxydol	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	72800-72-7	0,566
29	8.282	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	2,507
30	8.409	Pentamethylbenzenesulphonamide	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂ S	208173-25-5	1,332
31	8.557	Panaxydol	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	72800-72-7	1,137

32	9.792	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitrovinyl)benzene	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	ID#: 132481	0,213
----	-------	-----------------------------------------	-------------------------------------------------	--------------------------------	-------

Amostra 59D – querosene T = 500°C t= Após 80'

Tabela J.7 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do querosene, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C após 115 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	4.604	Camphene	C ₁₀ H ₁₆	79-92-5	0,086
2	5.781	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	1,077
3	7.045	6-(p-Tolyl)-2-methyl-2-heptenol, trans-	C ₁₅ H ₂₂ O	39599-18-3	0,547
4	7.729	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,487
5	7.944	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	0,825
6	8.210	Panaxydol	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	72800-72-7	0,420
7	8.291	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	1,409
8	8.409	Pentamethylbenzenesulphonamide	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂ S	208173-25-5	1,660
9	8.556	Panaxydol	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	72800-72-7	1,259
10	8.793	Panaxjapyne A	C ₁₇ H ₂₆ O	1242413-82-6	0,451
11	8.904	Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-spiro-2,4'-(1',3'-dioxane), 7,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	0,562
12	9.003	1,2,4-Metheno-1H-cyclobuta[cd]pentalene-3,5-diol, octahydro-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	54211-08-4	1,006
13	9.073	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	1,364
14	9.214	Methyl 4,6-tetradecadiynoate	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	ID#: 60961	0,440
15	9.262	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,091
16	9.357	10,12-Tricosadiynoic acid, methyl ester	C ₂₄ H ₄₀ O ₂	ID#: 61623	0,725
17	9.469	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitrovinyl)benzene	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	ID#: 132481	2,955
18	9.542	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	CAS#: 78323-73-6	0,611
19	9.622	Dec-5-ene-3,7-diyne, 2,9-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	ID#: 149611	2,309
20	9.691	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,278
21	9.736	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	1,433
22	9.792	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,227
23	9.854	Dec-5-ene-3,7-diyne, 2,9-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	ID#: 149611	1,535
24	10.029	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,822
25	10.097	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,109
26	10.172	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,982
27	10.211	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3-t-butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	0,922
28	10.271	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,564
29	10.375	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	4,382
30	10.470	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,187
31	10.562	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,704
32	10.626	2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	57156-91-9	0,639
33	10.669	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,588
34	10.883	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,692
35	10.966	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	2,104
36	11.029	Verrucarol	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	2198-92-7	2,653
37	11.163	Murolan-3,9(11)-diene-10-peroxy	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 6413	3,443
38	11.243	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3-t-butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	3,736
39	11.452	7-(1,3-Dimethylbuta-1,3-dienyl)-1,6,6-trimethyl-3,8-dioxatricyclo[5.1.0.0(2,4)]octane	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	ID#: 11050	1,194

40	11.557	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	3,390
41	11.601	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,297
42	11.665	Spiro[tricyclo[4.4.0.0(5,9)]decane-10,2'-oxirane], 1-methyl-4-isopropyl-7,8-dihydroxy-, (8S)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₃	ID#: 161502	0,987
43	11.700	Phenacetic acid, 2,3,5, α , α -pentamethyl-6-carboxy-	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	84944-43-4	1,917
44	11.785	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	2,415
45	11.849	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,800
46	11.921	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	2,341
47	12.004	Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol, 1 β -(3-methyl-1,3-butadienyl)-2 α ,6 β -dimethyl-3 β -acetoxy-	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	ID#: 10916	7,110
48	12.251	Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol, 1 β -(3-methyl-1,3-butadienyl)-2 α ,6 β -dimethyl-3 β -acetoxy-	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	ID#: 10916	2,623
49	12.361	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,178
50	12.548	Isolongifolene, 4,5,9,10-dehydro-	C ₁₅ H ₂₀	156747-45-4	4,144
51	12.629	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	4,284
52	12.781	4,4-Dimethyl-3-(3-methylbut-3-enylidene)-2-methylenebicyclo[4.1.0]heptane	C ₁₅ H ₂₂	79718-83-5	0,638
53	12.818	4,14-Retro-retinol	C ₂₀ H ₃₀ O	16729-22-9	0,959
54	12.931	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,001
55	12.983	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,717
56	13.170	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	2,027
57	13.489	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	1,735
58	13.906	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	0,259
59	13.965	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	0,675
60	14.602	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,930
61	15.226	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,097

ANEXO K

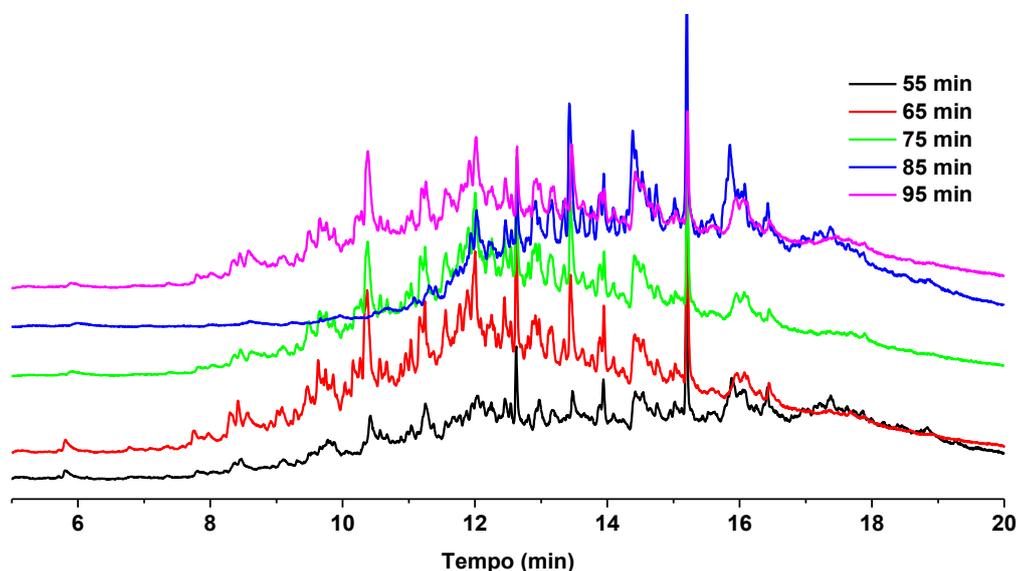


Figura K.1 – Cromatogramas dos destilados dos OPP's, na faixa do diesel leve, obtidos durante o processo, via craqueamento térmico em escala piloto, em $T=500^{\circ}\text{C}$.

Tabela K.1 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do diesel leve, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em $T=500^{\circ}\text{C}$ no tempo de 55 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área(%)
1	8.387	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$	23804-21-9	0,828
2	8.482	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$	23804-21-9	0,972
3	9.507	Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-spiro-2,4'-(1',3'-dioxane), 7,7-dimethyl-	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$	ID#: 433	0,899
4	9.671	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyn-3-ol	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$	81203-57-8	0,891
5	9.788	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyn-3-ol	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$	81203-57-8	1,950
6	9.826	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	78323-73-6	0,898
7	10.335	Falcarinol	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$	21852-80-2	0,427
8	10.433	Falcarinol	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$	21852-80-2	3,289
9	10.581	Falcarinol	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$	21852-80-2	0,443
10	10.998	Falcarinol	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$	21852-80-2	0,575
11	11.052	Falcarinol	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$	21852-80-2	1,077
12	11.265	5,8,11-Heptadecatrienoic acid, methyl ester	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$	56554-57-5	4,735
13	11.388	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-yl-2-yl)-	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$	ID#: 3985	1,127
14	11.569	5,8,11-Eicosatrienoic acid, methyl ester	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$	ID#: 113705	1,268
15	11.683	5,8,11-Eicosatrienoic acid, methyl ester	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$	ID#: 113705	2,516
16	11.791	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyn-8-ol, (Z,E)-	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$	50816-77-8	1,854
17	11.889	5,8,11-Heptadecatrienoic acid, methyl ester	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$	56554-57-5	2,404
18	11.975	5,8,11-Heptadecatrienoic acid, methyl ester	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$	56554-57-5	2,494

19	12.057	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	3,959
20	12.132	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	2,780
21	12.261	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	2,967
22	12.468	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-tetrahydro-2,5,8-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₈ O	55591-08-7	3,261
23	12.555	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,637
24	12.637	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	4,845
25	12.822	4,14-Retro-retinol	C ₂₀ H ₃₀ O	16729-22-9	1,228
26	12.945	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,052
27	12.983	4,14-Retro-retinol	C ₂₀ H ₃₀ O	16729-22-9	2,009
28	13.190	Naphthalene, 1,4-dihydro-2,5,8-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₆	30316-19-9	1,744
29	13.489	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	2,188
30	13.902	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,342
31	13.956	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	2,425
32	14.107	1-(2-Nitro-1-phenylethyl)-2-oxocyclopentanecarboxylic acid, methyl ester	C ₁₅ H ₁₇ NO ₅	ID#: 113686	1,482
33	14.437	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	4,609
34	14.556	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	4,140
35	14.663	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,981
36	14.766	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	2,323
37	14.966	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	1,186
38	15.034	Benzene, 1-(4'-pentyl[1,1'-bicyclohexyl]-4-yl)-4-(4-propylcyclohexyl)-	C ₃₂ H ₅₂	ID#: 34996	2,297
39	15.209	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	7,311
40	15.893	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	6,316
41	16.015	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	C ₁₅ H ₁₆	ID#: 168512	1,879
42	16.060	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,543
43	16.092	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,859
44	16.434	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	2,218
45	17.230	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	0,351
46	17.391	1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-	C ₁₆ H ₁₈	61141-66-0	0,422

Tabela K.2 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do diesel leve, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 65 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	5.811	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	0,418
2	7.753	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,224
3	8.301	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	0,708
4	8.420	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	0,731
5	8.571	Panaxydol	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	72800-72-7	1,105
6	9.015	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	0,391
7	9.085	Benzene, (1,3-dimethyl-2-butenyl)-	C ₁₂ H ₁₆	50704-01-3	0,667
8	9.278	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	0,436
9	9.473	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	1,573
10	9.550	Dec-5-ene-3,7-diyne, 2,9-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	ID#: 149611	0,435
11	9.633	Dec-5-ene-3,7-diyne, 2,9-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	ID#: 149611	1,451
12	9.703	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyn-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	81203-57-8	0,623
13	9.744	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	0,898
14	9.797	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3-t-butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	0,518

15	9.859	Dec-5-ene-3,7-diyne, 2,9-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	ID#: 149611	1,473
16	10.039	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,962
17	10.099	5,7-Dodecadiyn-1,12-bis(carbamic acid, butyloxymethyl ester)	C ₂₄ H ₄₀ N ₂ O ₆	ID#: 113919	0,600
18	10.161	Butanoic acid, 3-[(1-phenylethyl-2-propynyl)oxy]	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	ID#: 129916	1,603
19	10.269	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,266
20	10.374	1-Phthalanol, 1,3,3-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1521-94-4	5,280
21	10.564	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,187
22	10.667	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,600
23	10.881	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,889
24	10.957	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,590
25	11.034	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyn-8-ol, (Z,E)-	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-	1,852
26	11.167	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitroallyl)benzene	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂	80255-26-1	2,680
27	11.246	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3-t-butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	2,676
28	11.378	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyn-8-ol, (Z,E)-	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-	1,955
29	11.558	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	4,120
30	11.663	Spiro[tricyclo[4.4.0.0(5,9)]decane-10,2'-oxirane], 1-methyl-4-isopropyl-7,8-dihydroxy-, (8S)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₃	ID#: 161502	0,915
31	11.773	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	3,941
32	11.888	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	3,937
33	12.004	Cyclopentanecarboxylic acid, 4-methylene-2-phenyl-, methyl ester, trans-	C ₁₄ H ₁₆ O ₂	72047-98-4	4,915
34	12.090	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,151
35	12.191	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,532
36	12.253	Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol, 1β-(3-methyl-1,3-butadienyl)-2α,6β-dimethyl-3β-acetoxy-	C ₁₆ H ₂₄ O ₃	ID#: 10916	2,676
37	12.353	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-yl-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	1,341
38	12.449	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-tetrahydro-2,5,8-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₈ O	55591-08-7	3,287
39	12.544	Murolan-3,9(11)-diene-10-peroxy	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 6413	1,499
40	12.627	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3,590
41	12.808	4,14-Retro-retinol	C ₂₀ H ₃₀ O	16729-22-9	1,735
42	12.871	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,228
43	12.914	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,458
44	12.971	4,14-Retro-retinol	C ₂₀ H ₃₀ O	16729-22-9	1,397
45	13.124	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,040
46	13.147	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	2,594
47	13.349	1H-Indole, 4-(3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₃ H ₁₅ N	32962-25-7	1,663
48	13.447	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	3,639
49	13.626	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,771
50	13.893	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,330
51	13.951	cis-9,10-Epoxyoctadecanamide	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	172995-07-2	1,456
52	14.099	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,220
53	14.418	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,383
54	14.471	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,927
55	14.543	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,616
56	14.756	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,932
57	14.958	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,370
58	15.028	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,428
59	15.208	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2,755
60	15.958	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,918
61	16.076	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,583
62	16.121	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,526
63	16.447	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,339

Tabela K.3 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do diesel leve, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 75 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	8.370	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	0,242
2	8.455	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	0,299
3	8.627	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	0,175
4	9.313	Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-spiro-2,4'-(1,3'-dioxane), 7,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	0,190
5	9.491	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitrovinyl)benzene	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	ID#: 132481	1,006
6	9.555	Dec-5-ene-3,7-diyne, 2,9-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	ID#: 149611	0,336
7	9.655	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitrovinyl)benzene	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	1,015
8	9.717	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyn-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	81203-57-8	0,407
9	9.755	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitrovinyl)benzene	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	0,694
10	9.870	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	0,611
11	10.045	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyn-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	81203-57-8	0,676
12	10.120	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyn-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	81203-57-8	0,588
13	10.219	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,178
14	10.281	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,033
15	10.380	1-Phthalanol, 1,3,3-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1521-94-4	4,428
16	10.573	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,144
17	10.629	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,450
18	10.674	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,957
19	10.885	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,720
20	10.972	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3-t-butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	1,516
21	11.038	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyn-8-ol, (Z,E)-	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-	1,688
22	11.178	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitroallyl)benzene	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	2,278
23	11.249	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3-t-butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	2,795
24	11.450	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyn-8-ol, (Z,E)-	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-	1,141
25	11.562	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	4,001
26	11.665	Spiro[tricyclo[4.4.0.0(5,9)]decane-10,2'-oxirane], 1-methyl-4-isopropyl-7,8-dihydroxy-, (8S)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₃	ID#: 161502	0,970
27	11.782	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	3,578
28	11.850	Tricyclo[6.4.0.0(3,7)]dodeca-1,9,11-triene	C ₁₂ H ₁₄	ID#: 48305	1,456
29	11.903	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	2,744
30	12.006	Cyclopentanecarboxylic acid, 4-methylene-2-phenyl-, methyl ester, trans-	C ₁₄ H ₁₆ O ₂	72047-98-4	4,805
31	12.095	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,186
32	12.204	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,469
33	12.255	Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol, 1β-(3-methyl-1,3-butadienyl)-2α,6β-dimethyl-3β-acetoxy-	C ₁₃ H ₁₈ O	55591-08-7	3,128
34	12.452	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-tetrahydro-2,5,8-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₈ O	55591-08-7	3,291
35	12.545	Murolan-3,9(11)-diene-10-peroxy	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 6413	2,058
36	12.628	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	4,351
37	12.777	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,775
38	12.812	4,14-Retro-retinol	C ₂₀ H ₃₀ O	16729-22-9	1,165
39	12.878	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,170
40	12.918	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,683
41	12.972	4,14-Retro-retinol	C ₂₀ H ₃₀ O	16729-22-9	2,875
42	13.146	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	4,311
43	13.350	1H-Indole, 4-(3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₃ H ₁₅ N	32962-25-7	2,180
44	13.446	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	4,233
45	13.636	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	2,574

46	13.893	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,760
47	13.954	cis-9,10-Epoxyoctadecanamide	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	172995-07-2	1,589
48	14.101	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,839
49	14.415	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	2,157
50	14.470	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,005
51	14.541	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	2,357
52	14.758	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	1,731
53	14.965	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,850
54	15.031	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,718
55	15.209	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3,268
56	15.956	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	1,255
57	16.073	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,869
58	16.124	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,741
59	16.448	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,289

Tabela K.4 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do diesel leve, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 85 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Area(%)
1	11.087	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,280
2	11.308	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	ID#: 3985	0,754
3	11.408	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3-t-butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	0,482
4	11.593	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	0,653
5	11.714	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3-t-butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	1,053
6	11.778	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	0,831
7	11.893	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,057
8	11.941	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,647
9	12.025	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-37-1	2,617
10	12.098	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,570
11	12.212	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	0,887
12	12.241	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	0,451
13	12.257	Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol, 1β-(3-methyl-1,3-butadienyl)-2α,6β-dimethyl-3β-acetoxy-	C ₁₃ H ₁₈ O	55591-08-7	0,662
14	12.465	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-tetrahydro-2,5,8-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₈ O	55591-08-7	2,644
15	12.555	Isolongifolene, 4,5,9,10-dehydro-	C ₁₅ H ₂₀	156747-45-4	1,199
16	12.637	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3,074
17	12.779	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,737
18	12.818	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	0,916
19	12.882	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,297
20	12.919	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,741
21	12.976	4,14-Retro-retinol	C ₂₀ H ₃₀ O	16729-22-9	2,496
22	13.166	1H-Indole, 4-(3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₃ H ₁₅ N	32962-25-7	4,114
23	13.343	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	2,365
24	13.430	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	5,786
25	13.615	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	2,729
26	13.760	2-(2-Methyl-propenyl)-indan-1-thiol	C ₁₃ H ₁₆ S	ID#: 113759	2,835

27	13.883	Indan, 1-(2-methylpropenyl)-2-thiocyanato-	C ₁₄ H ₁₅ NS	ID#: 113890	2,506
28	13.950	cis-9,10-Epoxyoctadecanamide	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	172995-07-2	2,665
29	14.093	1H-Indole, 4-(3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₃ H ₁₅ N	32962-25-7	2,157
30	14.217	1H-Indole, 4-(3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₃ H ₁₅ N	32962-25-7	2,240
31	14.303	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,216
32	14.387	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	3,524
33	14.433	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	3,089
34	14.531	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	3,356
35	14.638	1,2-Bis-[2-(4-cyclohepta-2,4,6-trienyl-phenoxy)-ethoxy]-ethane	C ₃₂ H ₃₄ O ₄	216307-13-0	2,047
36	14.742	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	3,415
37	15.019	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	3,570
38	15.203	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	6,534
39	15.429	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	1,068
40	15.596	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	3,308
41	15.855	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	6,449
42	15.976	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	1,216
43	16.036	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,247
44	16.082	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	C ₁₅ H ₁₆	ID#: 168512	1,693
45	16.429	Tricyclo[3.3.1.1(3,7)]decane-2,6-diol, 2,6-bis(aminomethyl)-	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	39751-02-5	1,851
46	16.950	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	0,359
47	17.141	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,426
48	17.223	Tricyclo[4.2.1.0(2,5)]nona-3,7-diene, 9-methoxy-1-phenyl-	C ₁₆ H ₁₆ O	56771-52-9	0,474
49	17.372	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	0,714

Tabela K.5 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do diesel leve, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 95 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Area(%)
1	7.795	2,4-Dimethylstyrene	C ₁₀ H ₁₂	2234-20-0	0,126
2	8.364	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	769-25-5	0,504
3	8.447	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	17057-82-8	0,605
4	8.578	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	1,251
5	8.720	2-Naphthalenol, 1,2-dihydro-, acetate	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	132316-80-4	0,275
6	9.050	10-Methoxytricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-dien-9-ol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	70220-91-6	0,326
7	9.106	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	0,610
8	9.313	Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-spiro-2,4'-(1',3'-dioxane), 7,7-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	0,555
9	9.503	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitrovinyl)benzene	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	ID#: 132481	2,018
10	9.659	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitrovinyl)benzene	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	1,368
11	9.729	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyn-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	81203-57-8	0,623
12	9.757	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyn-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	81203-57-8	0,950
13	9.872	Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	54340-85-1	1,434
14	10.053	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,575
15	10.130	5,7-Dodecadiyn-1,12-bis(carbamic acid, butyloxymethyl ester)	C ₂₄ H ₄₀ N ₂ O ₆	ID#: 113919	0,715
16	10.228	Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene	C ₁₁ H ₁₀	2443-46-1	1,625

17	10.288	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,180
18	10.384	Benzocycloheptatriene	C ₁₁ H ₁₀	264-09-5	5,550
19	10.574	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,344
20	10.680	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	1,085
21	10.983	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3-t-butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	1,045
22	11.048	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,5,7-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₈	21693-55-0	1,759
23	11.197	1,3,5-Trimethyl-2-(2-nitroallyl)benzene	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	ID#: 433	1,942
24	11.259	2,2,9,9-Tetramethyldec-5-ene-3,7-diyne	C ₁₄ H ₂₀	102745-35-7	2,520
25	11.468	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyn-8-ol, (Z,E)-	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-8	0,903
26	11.485	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyn-8-ol, (Z,E)-	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-8	0,298
27	11.560	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	2,130
28	11.610	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,456
29	11.670	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,635
30	11.797	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	2,209
31	11.866	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,580
32	11.917	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	2,819
33	12.019	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	575-41-7	6,412
34	12.208	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,074
35	12.258	Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol, 1β-(3-methyl-1,3-butadienyl)-2α,6β-dimethyl-3β-acetoxy-	C ₁₃ H ₁₈ O	55591-08-7	2,855
36	12.460	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-tetrahydro-2,5,8-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₈ O	55591-08-7	3,207
37	12.554	Isolongifolene, 4,5,9,10-dehydro-	C ₁₅ H ₂₀	156747-45-4	1,467
38	12.638	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2,547
39	12.824	1-tert-Butyl-3-(3-methoxyphenyl)-bicyclo[1.1.1]pentan	C ₁₆ H ₂₂ O	245508-07-0	0,984
40	12.931	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	2,583
41	12.983	10,12,14-Nonacosatriynoic acid	C ₂₉ H ₄₆ O ₂	ID#: 115845	2,795
42	13.155	5,8,11-Heptadecatriynoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	1,311
43	13.185	Naphthalene, 1,4-dihydro-2,5,8-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₆	30316-19-9	2,565
44	13.367	2-(2-Methyl-propenyl)-indan-1-thiol	C ₁₃ H ₁₆ S	ID#: 113759	2,046
45	13.463	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	C ₁₃ H ₁₄	ID#: 145358	3,799
46	13.637	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	ID#: 113705	1,666
47	13.907	1H-Indole, 4-(3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₃ H ₁₅ N	32962-25-7	1,425
48	13.958	1H-Indole, 4-(3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₃ H ₁₅ N	32962-25-7	1,502
49	14.105	1H-Indole, 4-(3-methyl-2-butenyl)-	C ₁₃ H ₁₅ N	32962-25-7	1,579
50	14.425	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	2,208
51	14.472	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,352
52	14.535	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	2,436
53	14.763	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,642
54	15.039	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,883
55	15.213	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	2,609
56	15.953	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	2,228
57	16.060	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,427
58	16.115	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,438
59	16.450	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	C ₁₅ H ₁₆	ID#: 168512	0,949

ANEXO L

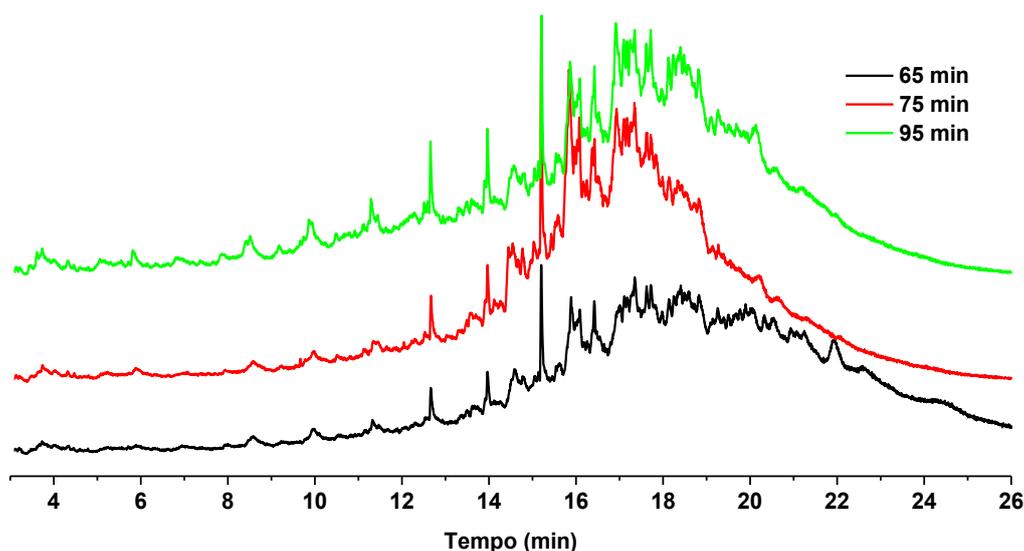


Figura L.1 – Cromatogramas dos destilados dos OPP's, na faixa do diesel pesado, obtidos durante o processo, via craqueamento térmico em escala piloto, em T=500°C.

Tabela L.1 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do diesel pesado, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 65 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	9.969	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	0,083
2	11.339	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyn-8-ol, (Z,E)-	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-	0,456
3	12.680	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1,288
4	13.977	7-Methyl-Z-tetradecen-1-ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	ID#: 7041	1,726
5	14.548	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,334
6	14.595	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,238
7	14.622	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,465
8	15.059	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	1,448
9	15.152	2-[4-methyl-6-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl]cyclohex-1-en-1-carboxaldehyde	C ₂₃ H ₃₂ O	ID#: 5913	0,889
10	15.218	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	4,702
11	15.557	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,770
12	15.630	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,689
13	15.899	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	8,339
14	16.011	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	2,458
15	16.102	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	4,680
16	16.392	Cyclohexane, hexaethylidene-	C ₁₈ H ₂₄	1482-93-5	1,600
17	16.435	Tricyclo[3.3.1.1(3,7)]decane-2,6-diol, 2,6-bis(aminomethyl)-	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	39751-02-5	2,901
18	16.486	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	1,636

19	16.936	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	3,052
20	16.955	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	0,739
21	17.024	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	4,407
22	17.125	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	3,224
23	17.188	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	3,390
24	17.320	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	4,030
25	17.365	1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-	C ₁₆ H ₁₈	61141-66-0	5,402
26	17.634	1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-	C ₁₆ H ₁₈	61141-66-0	4,576
27	17.737	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	4,336
28	18.151	α -N-Normethadol	C ₂₀ H ₂₇ NO	38455-85-5	3,960
29	18.261	Tricyclo[4.2.1.0(2,5)]nona-3,7-diene, 9-methoxy-1-phenyl-	C ₁₆ H ₁₆ O	56771-52-9	2,868
30	18.363	Tricyclo[4.2.1.0(2,5)]nona-3,7-diene, 9-methoxy-1-phenyl-	C ₁₆ H ₁₆ O	56771-52-9	2,465
31	18.417	Tricyclo[4.2.1.0(2,5)]nona-3,7-diene, 9-methoxy-1-phenyl-	C ₁₆ H ₁₆ O	56771-52-9	2,609
32	18.509	Naphtho[3,4:2,3]bomene	C ₁₈ H ₂₀	ID#: 179916	2,962
33	18.581	Cyclobuta[a]dibenzo[c,f]cycloheptadiene, 1-methyl-	C ₁₈ H ₁₈	ID#: 179091	0,866
34	18.598	Cyclobuta[a]dibenzo[c,f]cycloheptadiene, 1-methyl-	C ₁₈ H ₁₈	ID#: 179091	2,409
35	18.842	[2-(5-Hydroxypent-2-ynyl)-3-oxocyclopentyl]thioacetic acid, S-t-butyl ester	C ₁₆ H ₂₄ O ₃ S	68931-47-5	4,081
36	19.152	α -N-Normethadol	C ₂₀ H ₂₇ NO	38455-85-5	0,104
37	19.272	α -N-Normethadol	C ₂₀ H ₂₇ NO	38455-85-5	0,653
38	19.510	Dihydroxanthin	C ₁₇ H ₂₄ O ₅	ID#: 7022	0,147
39	19.782	1,4-Bis(nitratomethyl)anthracene	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₆	ID#: 166160	0,967
40	19.911	Spiro[2.3]hexane-5-carboxylic acid, 1,1-diphenyl-, methyl ester	C ₂₀ H ₂₀ O ₂	ID#: 188110	1,354
41	20.344	1H-Cyclopropa[3,4]benz[1,2-e]azulene-4a,5,7b,9,9a(1aH)-pentol, 3-[(acetyloxy)methyl]-1b,4,5,7a,8,9-hexahydro-1,1,6,8-tetramethyl-, 5,9,9a-triacetate, [1aR-(1a α ,1b β ,4a β ,5 β ,7a α ,7b α ,8a,9 β ,9a α)]-	C ₂₈ H ₃₈ O ₁₀	77698-37-4	1,200
42	20.945	1,4-Bis(nitratomethyl)anthracene	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₆	ID#: 166160	0,589
43	21.944	Spiro[cyclopropane-1,2'-(1',3',4'H)-naphthalen-3'-one, 4'-cyclopropylmethyl-4'-phenyl]	C ₂₂ H ₂₂ O	ID#: 58947	1,906

Tabela L.2 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do diesel pesado, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 75 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	9.966	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	0,294
2	12.673	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	0,614
3	13.491	5,8,11-Heptadecatrienoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	0,179
4	13.566	Indan, 1-(2-methylpropenyl)-2-thiocyanato-	C ₁₄ H ₁₅ NS	ID#: 113890	0,427
5	13.661	5,8,11-Heptadecatrienoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	0,143
6	13.919	5,8,11-Heptadecatrienoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	0,336
7	13.968	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	0,903
8	14.124	2(3H)-Naphthalenone, 4,4a,5,6,7,8-hexahydro-4a-phenyl-, (R)-	C ₁₆ H ₁₈ O	56053-04-4	0,594
9	14.448	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,430
10	14.548	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	2,566

11	14.663	2-(2-Methoxynaphthalen-1-yl)-2-methylpropionaldehyde	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	32454-20-9	1,273
12	14.772	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	2,235
13	14.976	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,057
14	15.031	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	2,033
15	15.207	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	5,687
16	15.368	Androstan-17-one, 3-ethyl-3-hydroxy-, (5α)-	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	57344-99-7	0,493
17	15.433	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	1,445
18	15.527	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	1,474
19	15.590	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	3,008
20	15.840	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	10,000
21	15.964	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	C ₁₅ H ₁₆	ID#: 168512	2,254
22	16.031	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	2,035
23	16.081	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	C ₁₅ H ₁₆	ID#: 168512	3,014
24	16.172	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	2,285
25	16.250	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	2,358
26	16.380	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	C ₁₅ H ₁₆	ID#: 168512	3,214
27	16.428	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	2,099
28	16.787	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	1,801
29	16.867	1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-	C ₁₆ H ₁₈	61141-66-0	2,382
30	16.930	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	7,142
31	17.106	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	3,552
32	17.177	Tricyclo[8.4.1.1(3,8)]hexadeca-3,5,7,10,12,14-hexaen-2-one, anti-	C ₁₆ H ₁₄ O	7068-20-4	2,918
33	17.261	Tricyclo[4.2.1.0(2,5)]nona-3,7-diene, 9-methoxy-1-phenyl-	C ₁₆ H ₁₆ O	56771-52-9	2,466
34	17.306	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	1,555
35	17.347	1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-	C ₁₆ H ₁₈	61141-66-0	4,050
36	17.629	α-N-Normethadol	C ₂₀ H ₂₇ NO	38455-85-5	3,280
37	17.721	Morphinan-4,5-diol-6-one, 1-bromo-	C ₁₆ H ₁₈ BrNO ₃	ID#: 51398	3,839
38	17.836	1-Heptatriacotanol	C ₃₇ H ₇₆ O	105794-58-9	3,697
39	18.138	Morphinan-4,5-diol-6-one, 1-bromo-	C ₁₆ H ₁₈ BrNO ₃	ID#: 51398	2,984
40	18.269	α-N-Normethadol	C ₂₀ H ₂₇ NO	38455-85-5	1,545
41	18.336	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	1,915
42	18.405	α-N-Normethadol	C ₂₀ H ₂₇ NO	38455-85-5	0,487
43	18.828	α-N-Normethadol	C ₂₀ H ₂₇ NO	38455-85-5	2,791
44	19.272	α-N-Normethadol	C ₂₀ H ₂₇ NO	38455-85-5	0,151

Tabela L.3 - Compostos identificados no espectro de massas do destilado, faixa do diesel pesado, do OPP obtido via craqueamento térmico, em escala piloto, em T=500°C no tempo de 95 minutos de processo.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Composto	Fórmula molecular	CAS Number	Área (%)
1	3.622	Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol, 2-ethenyl-	C ₈ H ₁₂ O	ID#: 58936	0,230
2	3.694	Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol, 2-ethenyl-	C ₈ H ₁₂ O	ID#: 58936	0,095
3	3.737	Ethinamate	C ₉ H ₁₃ NO ₂	126-52-3	0,204
4	5.824	Hexane, 1-chloro-5-methyl-	C ₇ H ₁₅ Cl	33240-56-1	0,478
5	8.428	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	0,365

6	8.512	Hydrocinnamic acid, o-[(1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)methyl]-	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	23804-21-9	0,539
7	9.177	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	0,061
8	9.739	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	0,330
9	9.870	Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₆	54340-85-1	0,640
10	9.895	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	0,221
11	9.932	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	0,811
12	10.497	9-Methyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene-9,10-diol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	78323-73-6	0,328
13	11.105	Falcarinol	C ₁₇ H ₂₄ O	21852-80-2	0,170
14	11.295	2,9-Heptadecadiene-4,6-diyne-8-ol, (Z,E)-	C ₁₇ H ₂₄ O	50816-77-8	0,988
15	11.444	Oct-3-ene-1,5-diyne, 3- <i>t</i> -butyl-7,7-dimethyl-	C ₁₄ H ₂₀	ID#: 3102	0,381
16	12.513	5,8,11-Heptadecatrienoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	0,383
17	12.591	Oxiraneoctanoic acid, 3-octyl-, cis-	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	24560-98-3	0,391
18	12.660	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	1,654
19	13.294	5,8,11-Heptadecatrienoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	0,262
20	13.506	5,8,11-Heptadecatrienoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	0,557
21	13.601	5,8,11-Heptadecatrienoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	56554-57-5	0,355
22	13.901	Oxiraneoctanoic acid, 3-octyl-, cis-	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	24560-98-3	0,617
23	13.966	Geranyl isovalerate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	1,526
24	14.542	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,339
25	14.573	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,501
26	14.698	2-(2-Methoxynaphthalen-1-yl)-2-methylpropionaldehyde	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	32454-20-9	0,398
27	14.790	Acetic acid, 4-(1H-indol-4-yl)-2-methyl-but-2-enyl ester	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂	ID#: 157017	0,585
28	14.813	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,480
29	15.049	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,709
30	15.145	Benzene, 1-(4'-pentyl[1,1'-bicyclohexyl]-4-yl)-4-(4-propylcyclohexyl)-	C ₃₂ H ₅₂	ID#: 34996	0,606
31	15.213	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	C ₁₇ H ₃₆	14905-56-7	3,325
32	15.543	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,837
33	15.610	Tricyclo[3.3.1.1(3,7)]decane-2,6-diol, 2,6-bis(aminomethyl)-	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	39751-02-5	0,705
34	15.651	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	0,582
35	15.864	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	6,550
36	15.985	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,136
37	16.004	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,455
38	16.044	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	1,369
39	16.090	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	C ₁₅ H ₁₆	ID#: 168512	2,413
40	16.425	4a,10a-Methanophenanthren-9β-ol, 11-syn-bromo-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro	C ₁₅ H ₁₇ BrO	ID#: 170810	4,027
41	16.473	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	C ₁₅ H ₁₆	ID#: 168512	0,837
42	16.526	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	C ₁₅ H ₁₆	ID#: 168512	1,576
43	16.913	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	9,955
44	17.101	1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-	C ₁₆ H ₁₈	61141-66-0	3,551
45	17.172	Tricyclo[8.4.1.1(3,8)]hexadeca-3,5,7,10,12,14-hexaen-2-one, anti-	C ₁₆ H ₁₄ O	7068-20-4	2,647
46	17.249	Tricyclo[8.4.1.1(3,8)]hexadeca-3,5,7,10,12,14-hexaen-2-one, anti-	C ₁₆ H ₁₄ O	7068-20-4	3,112
47	17.298	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	0,909
48	17.347	1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-	C ₁₆ H ₁₈	61141-66-0	3,964
49	17.565	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	2,082
50	17.617	Morphinan-4,5-diol-6-one, 1-bromo-	C ₁₆ H ₁₈ BrNO ₃	ID#: 51398	2,888
51	17.667	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	0,595
52	17.718	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	4,154
53	17.965	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	1191-85-1	2,147

54	18.128	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	2,828
55	18.237	Tricyclo[4.2.1.0(2,5)]nona-3,7-diene, 9-methoxy-1-phenyl-	C ₁₆ H ₁₆ O	56771-52-9	3,098
56	18.402	α-N-Normethadol	C ₂₀ H ₂₇ NO	38455-85-5	4,663
57	18.485	Naphtho[3,4:2,3]bornene	C ₁₈ H ₂₀	ID#: 179916	2,956
58	18.584	Cyclobuta[a]dibenzo[c,f]cycloheptadiene, 1-methyl-	C ₁₈ H ₁₈	ID#: 179091	3,127
59	18.819	Tricyclo[4.2.1.0(2,5)]nona-3,7-diene, 9-methoxy-1-phenyl-	C ₁₆ H ₁₆ O	56771-52-9	3,737
60	19.103	N-[5-(3-Hydroxy-2-methylpropenyl)-1,3,4,5-tetrahydrobenzo[cd]indol-3-yl]-N-methylacetamide	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂	ID#: 189026	0,580
61	19.267	5,8,11,14-Eicosatetraynoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	ID#: 154486	0,513
62	20.092	Dibenzo[a,d]bicyclo[3,2,1]-8-azaoctane, N-[diethoxy-cyanomethyl]-	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O ₄	ID#: 188339	0,438
63	20.137	Carnegine	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	490-53-9	1,041