



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

MARIA GIZELDA DE OLIVEIRA TAVARES

**ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E
ECOTOXICOLÓGICA DE COMBUSTÍVEIS
OBTIDOS A PARTIR DO CRAQUEAMENTO
TERMO-CATALÍTICO DE POLÍMEROS**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho

**Goiânia
2008**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARIA GIZELDA DE OLIVEIRA TAVARES

**ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E ECOTOXICOLÓGICA DE COMBUSTÍVEIS OBTIDOS A
PARTIR DO CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE POLÍMEROS**

**Tese apresentada ao Programa de Doutorado em
Ciências Ambientais da Universidade Federal de
Goiás, como parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Doutor Ciências Ambientais**

ORIENTADOR: Prof. Dr. NELSON ROBERTO ANTONIOSI FILHO

**Goiânia
2008**

FOLHA DE JULGAMENTO

DEDICATÓRIA

A meu esposo Gilberto e meus filhos Diego, Naraiana e Tales, por todo carinho, apoio e incentivo dedicados ao longo dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho, pela orientação, amizade e o grande esforço dispensado na elaboração desse trabalho.

A Profa. Dra. Maria Inês Gonçalves Leles, pelo apoio e colaboração dado na minha vida acadêmica.

A meus colegas de Doutorado e em especial ao Carlos, pela amizade construída durante esses anos de convivência e pelo carinho a mim dedicado.

Ao amigo Enikson pelo apoio e incentivo que me fizeram prosseguir nessa pesquisa.

Aos meus queridos alunos Andréia, Iara, Henrique e Jefferson, pela compreensão e paciência que tiveram ao trabalhar comigo.

Aos amigos Isabel, Daniela, Cinara, Renan, Rodrigo, Roldão e Pedro, meus agradecimentos pelo apoio e pelas horas de descontração e alegria nesse ambiente maravilhoso de convivência do laboratório.

Aos funcionários e técnicos do Instituto de Química, Wesson e Elliane pelo apoio dado a esse projeto, sempre que foram solicitados.

A HEDESA pela parceria no desenvolvimento dessa pesquisa.

A TECPAR pela colaboração na execução dos ensaios físico-químicos dos combustíveis produzidos na pesquisa.

Agradeço ao Instituto de Química pelo apoio para alcançar esse objetivo.

E a minha família pela paciência, compreensão e incentivo manifestado durante esses anos da minha vida.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1. Distribuição dos segmentos de utilização dos plásticos	4
Figura 2. Distribuição dos tipos de resinas termoplásticas segundo o consumo	12
Figura 3. Bioindicador <i>Danio rerio</i> (Paulistinha)	23

CAPÍTULO 2

Figura 1. Estrutura química dos polímeros policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), polietileno (PE) e polipropileno (PP)	35
Figura 2. Cromatogramas da fração líquida do PEBD e de diesel tipo B	41
Figura 3. Secções do cromatograma de óleo bruto do PP	42
Figura 4. Secções do cromatograma do óleo bruto de PS	43
Figura 5. Cromatogramas comparativos dos óleos brutos e das frações leve e pesada de PEBD	44
Figura 6. Cromatogramas comparativos dos óleos brutos e das frações leve e pesada de PP	45

CAPÍTULO 3

Figura 1. Correlação comprimento em função da massa para o Lote 1 de peixes	57
Figura 2. Correlação comprimento em função da massa para o Lote 2 de peixes	57
Figura 3. Correlação Comprimento em função da massa para o Lote 3 de peixes	57
Figura 4. Correlação comprimento em função da massa para o Lote 4 de peixes	58
Figura 5. Resultados do teste de toxicidade aguda com <i>Danio rerio</i> para óleo diesel, gasolinas C e A, frações leve de PP e pesada de PEBD	60
Figura 6: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de <i>Danio rerio</i> presentes no controle (A) e nos eluatos do óleo bruto (B), nas frações pesada (C) e leve (D a F) de PEBD (<i>umentos 100X</i>), HE	62
Figura 7: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de <i>Danio rerio</i> presentes no controle (A) e nos eluatos de óleo bruto (B), nas frações leve (C) e pesada (D a F) de PP. (<i>umentos 100X</i>) (H.E)	64
Figura 8: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de <i>Danio rerio</i> presentes no controle (A) e em eluatos de diferentes concentrações de óleo diesel. (<i>umentos 100X</i>) (H.E)	65
Figura 9: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de <i>Danio rerio</i> presentes no controle (A) e nos eluatos de Gasolina C (B e C) e Gasolina A (D e E). (<i>umentos 100X</i>) (H.E)	66

LISTA DE TABELAS**CAPÍTULO 1**

- Tabela 1.** Especificações para a Gasolina tipos C e A 18
- Tabela 2.** Especificações para o Diesel Interior – tipo B 19

CAPÍTULO 2

- Tabela 1.** Condições para a análise por HRGC-MS dos óleos brutos de PEBD, PP e PS 37
- Tabela 2.** Condições operacionais para a análise das frações leve e pesada dos plásticos PEBD e PP por HRGC-MS 38
- Tabela 3.** Comparação entre as especificações para o Óleo Diesel Tipo B e as obtidas para os derivados brutos e pesados do craqueamento termo-catalítico de PEBD e PP 46
- Tabela 4.** Comparação entre as especificações para a Gasolina Tipo A e as obtidas para as frações leves do craqueamento termo-catalítico de PEBD e PP 48

CAPÍTULO 3

- Tabela 1.** Resultados para o teste de sensibilidade em dicromato de potássio 58
- Tabela 2.** Resultados do teste de ANOVA com um critério, aplicado as variáveis pH, condutividade, oxigênio dissolvido e dureza, para os ensaios de ecotoxicidade dos combustíveis de PEBD e PP, diesel e gasolina 59
- Tabela 3.** Resultados do teste de ANOVA com um critério, aplicado as variáveis pH, condutividade, oxigênio dissolvido e dureza, para os ensaios de ecotoxicidade dos combustíveis de PEBD e PP, diesel e gasolina. 61

SIGLAS

ABIPLAST – Associação Brasileira de Indústria de Plásticos
ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM - American Society for Testing and Materials
CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CL - Concentração Letal
Dir EC - Directive of the European Communities
EPS - Poliestireno Expandido
FATMA - Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina
HRGC - High Resolution Gas Chromatography
IAP - Instituto Ambiental do Paraná
ISO - International Standardization Organization
MS - Mass Spectrometry
NBR – Norma Brasileira
PEAD - Polietileno de Alta Densidade
PEBD - Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL - Polietileno de Baixa Densidade Linear
PET - Poli (Etileno Tereftalato)
PETROBRÁS - Petróleo Brasileiro S/A
PP - Polipropileno
PS - Poliestireno
PVC – Policloreto de Vinila
SIRESP - Sindicato da Indústria de Resinas Plásticas

SUMÁRIO

OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE	1
CAPÍTULO 1. Análise físico-química e ecotoxicológica de combustíveis obtidos a partir do craqueamento termo-catalítico de polímeros	3
1. INTRODUÇÃO	3
1.1 A busca por novas fontes de energia	3
1.2 Petróleo e o plástico	3
1.3 O Tema e os problemas relacionados	6
1.4 Relevância e ineditismo	7
2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	8
2.1 Polietileno de Baixa Densidade - PEBD, Polipropileno - PP e Poliestireno – PS	8
2.1.1 Reciclagem energética de plásticos	13
2.1.2 Características dos combustíveis derivados de petróleo	17
2.1.3 Impactos produzidos pelos plásticos no meio ambiente	20
2.2. Ecotoxicologia e Histologia	20
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
CAPÍTULO 2. Análise físico-química de combustíveis líquidos obtidos por craqueamento termo-catalítico de polímeros.	33
CAPÍTULO 3. Avaliação ecotoxicológica e histológica dos efeitos sobre <i>Danio rerio</i> dos combustíveis líquidos obtidos por craqueamento termo-catalítico dos polímeros PEBD e PP.	52

OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

O objetivo geral da tese consiste em estudar a composição química, as propriedades físico-químicas e a segurança ambiental, sob o ponto de vista ecotoxicológico e histológico de combustíveis líquidos produzidos pelo craqueamento termo-catalítico dos polímeros policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), polietileno (PEBD) e polipropileno (PP), comparando os resultados obtidos com aqueles esperados e gerados para combustíveis convencionais tais como gasolina e óleo diesel.

Como objetivos específicos cita-se:

1. Realizar o craqueamento termo-catalítico dos polímeros PEBD, PP, PS e PVC em escala laboratorial, para verificar quais podem ser submetidos ao processo de craqueamento em escala industrial.
2. Calcular o rendimento (balanço de massa) do processo de craqueamento termo-catalítico dos polímeros.
3. Identificar os componentes das frações líquidas brutas resultantes do craqueamento dos polímeros, das frações obtidas por destilação (frações leve e pesada), do diesel, da gasolina comum e da gasolina pura por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (HRGC-MS).
4. Avaliar as propriedades físico-químicas dos líquidos combustíveis resultantes do craqueamento dos polímeros PEBD e PP e das frações obtidas por destilação, comparando os resultados com aqueles esperados para diesel e gasolina.
5. Avaliar a toxicidade dos líquidos combustíveis resultantes do craqueamento dos polímeros PEBD e PP, através da realização de testes de toxicidade aguda com o bioindicador *Danio rerio*.
6. Avaliar a toxicidade das frações obtidas por destilação da fração orgânica bruta (frações leve e pesada) dos polímeros PEBD e PP, através da realização de testes de toxicidade aguda com o bioindicador *Danio rerio*.
7. Avaliar a toxicidade do diesel e da gasolina, através da realização de testes de toxicidade aguda com o bioindicador *Danio rerio*.
8. Avaliar os dados do teste de toxicidade aguda para o cálculo da Concentração Letal 50 - CL(50); 48 horas nas frações orgânicas resultantes do craqueamento e nas frações obtidas por destilação dos plásticos PEBD e PP, comparando-os com os obtidos para diesel, gasolina comum e pura.
9. Realizar a análise histológica das brânquias do bioindicador *Danio rerio*, submetidos aos testes de ecotoxicidade.

Estruturalmente a tese se divide em três capítulos, sendo o primeiro introdutório e os dois últimos apresentando e discutindo os resultados obtidos.

O Capítulo 1 inicia-se apresentando uma introdução sobre a necessidade da busca de novas fontes de energia, a utilização exagerada dos plásticos pela sociedade e as formas de consumo desse material.

Na introdução também se descreve o referencial teórico em que se fundamentou a tese, apresentando de forma minuciosa os plásticos e as pesquisas desenvolvidas sobre o craqueamento catalítico desse material, que serviu de base para a avaliação da metodologia desenvolvida na tese.

Como suporte para o desenvolvimento da tese, apresentou-se a ferramenta conhecida como Ecotoxicologia, a qual é fundamental para avaliar e comparar o nível de toxicidade que novos combustíveis têm em relação aos combustíveis amplamente utilizados, tais como o diesel e a gasolina. Fez-se também referência ao uso da Histologia como ferramenta de apoio aos resultados gerados nas análises ecotoxicológicas.

Posteriormente, no Capítulo 2, denominado “Análise físico-química de combustíveis líquidos obtidos por craqueamento termo-catalítico de polímeros”, apresenta-se um artigo descrevendo os resultados obtidos para o craqueamento termo-catalítico dos plásticos, comparando os resultados das análises físico-química destes com aquelas aceitas para combustíveis convencionais, a fim de determinar se os novos combustíveis encontram-se dentro das especificações esperadas para gasolina ou óleo diesel.

O Capítulo 3, denominado “Avaliação ecotoxicológica e histológica dos efeitos sobre *Danio rerio* dos combustíveis líquidos obtidos por craqueamento termo-catalítico dos polímeros PEBD e PP”, consiste de outro artigo mostrando os resultados obtidos para as análises ecotoxicológicas e histológicas dos combustíveis obtidos pelo craqueamento de plásticos e do combustível diesel e gasolina, determinando quais são os problemas que o derramamento destes em água pode causar sobre a biodiversidade.

CAPÍTULO 1.

Análise físico-química e ecotoxicológica de combustíveis obtidos a partir do craqueamento termo-catalítico de polímeros.

1. INTRODUÇÃO

1.1 A busca por novas fontes de energia

A busca por novas fontes de energia que venham a garantir a continuidade do desenvolvimento econômico mundial tem sido um dos focos dos governos de muitos países, em especial o Brasil.

Neste sentido, visando evitar a ocorrência de falta de energia elétrica, tal como o ocorrido no Brasil em 2001, durante o conhecido Apagão do Sistema Elétrico, o Governo Federal tem incentivado a implantação de novos processos de produção de energia, tais como a geração de energia elétrica utilizando as marés ⁽¹⁾ e a produção de biocombustíveis tal como o biodiesel ⁽²⁾. Tem também havido o incentivo governamental à produção de etanol ⁽³⁾ e ao uso de biomassa, tal como bagaço de cana, como alternativa energética ⁽⁴⁾.

Paralelamente aos esforços do setor público, o setor privado também vem tentando realizar a retomada de conhecidas e contestadas fontes de energia tais como o carvão mineral ⁽⁵⁾ e a energia nuclear ⁽⁶⁾.

A iniciativa privada também vem oferecendo novas fontes de obtenção de energia, destacando-se a proposta de obtenção de óleos combustíveis via craqueamento termo-catalítico de polímeros, processo este desenvolvido no Brasil pela HEDESA Tecnologias Ltda. ⁽⁷⁾ e recentemente contemplado pela FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos com o Prêmio FINEP 2007 de Inovação Tecnológica para a Região Centro-Oeste ⁽⁸⁾.

Entretanto, por concorrer com o processo de reciclagem e por fornecer um novo tipo de combustível líquido, o processo de craqueamento termo-catalítico aplicado a polímeros para a produção de combustíveis precisa ser avaliado com respeito a parâmetros econômicos, físico-químicos e ambientais, tornando-se estes dois últimos, objetivos deste trabalho de tese.

1.2. O Petróleo e o plástico.

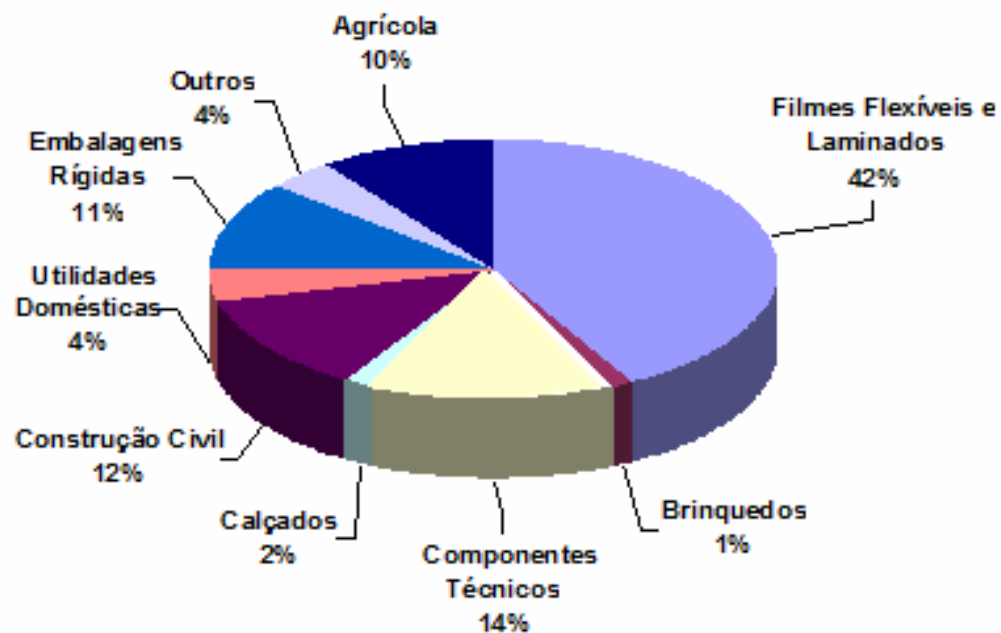
O petróleo é para o mundo, a principal fonte energia, sendo seus derivados responsáveis pelos sistemas de transporte, pela geração de energia para o setor industrial, pela manutenção de termelétricas, entre outras utilidades.

Quimicamente, o petróleo é uma mistura complexa constituída de hidrocarbonetos (compostos orgânicos constituídos de carbono e hidrogênio), saturados, insaturados, ramificados, não ramificados, aromáticos, além de contar com a presença de outros compostos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais.

Sua principal aplicação consiste na obtenção de óleos, querosene, gasolina de diferentes tipos, parafinas, medicamentos, cosméticos, fibras têxteis, plásticos e outras variedades de produtos.

Nos processos petroquímicos, a nafta – correspondente a uma das frações líquida do petróleo - é a matéria prima básica para a cadeia produtiva de plásticos. Industrialmente a nafta é fragmentada em hidrocarbonetos que podem se recombinar ou se modificar, gerando uma gama de produtos, que irão constituir a base química dos mais diferentes segmentos da indústria em geral que são as resinas. As resinas serão responsáveis pelos mais variados produtos petroquímicos consumidos pela população, como embalagens e utilidades domésticas de plástico, tecidos, calçados, brinquedos, materiais de limpeza, pneus, tintas, eletro-eletrônicos, materiais descartáveis e muitos outros, conforme ilustrado por estudo da Associação Brasileira de Indústria de Plásticos – ABIPLAST, 2006 ⁽⁹⁾ na figura 1 abaixo.

Segmentos de utilização dos plásticos



Fonte: ABIPLAST, 2006

Figura 1. Distribuição dos segmentos de utilização dos plásticos.

Existem três estágios de gerações para a cadeia produtiva de plásticos na indústria. A primeira geração fornece os produtos básicos, ou seja, os insumos da indústria, tais com eteno, propeno e estireno. A segunda geração transforma os produtos básicos, através da purificação ou adição de outros produtos petroquímicos, em produtos finais, que são as resinas ou

polímeros como polietileno, polipropilenos e poliestirenos. Finalmente há a terceira geração, onde os produtos finais são modificados ou transformados em material de consumo, como por exemplo, as embalagens.

O crescimento populacional ⁽¹⁰⁾ e a cultura consumista têm levado ao consumo elevado de produtos derivados de plásticos. Só em 2005, a produção de plástico anual global alcançou 150 milhões de toneladas e o consumo global tem crescido 5% ao ano. Nessa cadeia produtiva o Brasil se tornou o maior produtor de resinas termoplásticas da América do Sul e oitavo no mundo.

De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria Química-ABIQUIM, 2006 ⁽¹¹⁾, a produção nacional de resinas plásticas, de janeiro a outubro de 2007, atingiu 4 milhões de toneladas, com um incremento de 3,68% em relação ao mesmo período do ano anterior, sendo que o consumo interno alcançou o valor de 2,9 milhões de toneladas.

Apesar disso, o índice de consumo per capita de produtos plásticos no país ainda é pequeno – da ordem de 23 kg por habitante ao ano, quando comparado aos Estados Unidos e Europa que consomem anualmente 93 kg por habitante.

Isso gera grandes quantidades de descarte de materiais plásticos no meio ambiente, sendo estes rejeitos plásticos divididos em dois tipos: os rejeitos pós-consumo, que abrangem os plásticos de origem residencial e de estabelecimentos comerciais, e que apresentam pouco valor agregado; e os rejeitos industriais, que possuem maior valor agregado e normalmente são vendidos para sucateiros e recicladores ⁽¹²⁾.

O gerenciamento desse material depende de políticas de saneamento básico, de educação ambiental e de programa de coletas seletivas, para que a população aprenda a utilizar, dispor e/ou reaproveitar de forma correta esse material, que normalmente nos países em desenvolvimento são mal acondicionados ou liberados no meio ambiente em lixões e aterros e que, devido a sua alta estabilidade química, acabam por poluir o meio ambiente por várias gerações. Particularmente os materiais plásticos de uso residencial, tais como sacos plásticos, isopor, dentre outros, pelo seu pequeno tamanho e alta dispersão, podem contaminar o solo e ambientes aquáticos, assim como prejudicar a biodiversidade ⁽¹³⁾ Como exemplo cita-se a morte de tartarugas e golfinhos ⁽¹⁴⁾ pela ingestão de sacos plásticos.

Segundo o Boletim Informativo do SIRESP, em 2006 no Brasil foram produzidos 4,5 milhões de toneladas de resinas de plásticos ⁽¹⁵⁾, sendo que se estima que apenas 20% deste total tenham sido destinados a reciclagem após o uso. Assim sendo, visando aproveitar a grande quantidade existente de material plástico descartado e não reciclado o setor privado tem embrenhado esforços no sentido de desenvolver sistemas de captação e transformação deste material em combustível, dada sua composição química ser formada predominantemente de hidrocarbonetos.

1.3. O Tema e os problemas relacionados

A massa de resíduos sólidos de plásticos, despejados nos aterros nas grandes cidades do Brasil e do mundo, é composta por polietilenos (PEAD, PEBD e PEBDL), polipropileno (PP), poliestirenos (PS), cloreto de polivinila (PVC) e polietilenotereftalato (PET).

Esse material pode ser convertido em substâncias com grande conteúdo energético, desde que se proceda à coleta seletiva do lixo e se separe apenas os plásticos que podem ser submetidos à craqueamento.

Levando em conta os dados do crescimento no uso de artefatos de plásticos e dos resíduos gerados por eles, pesquisas foram desenvolvidas visando usar os craqueamentos térmico e termo-catalítico, e até mesmo a pirólise, para a obtenção de combustíveis.

São vários os projetos desenvolvidos no Brasil e no mundo com o objetivo de produzir combustíveis alternativos, que substituam os derivados de petróleo, principalmente porque o petróleo é um recurso natural não renovável.

Atualmente no Brasil, as pesquisas com craqueamento de óleos vegetais para a produção de biocombustíveis já estão bastante avançadas ⁽¹⁶⁾, diferentemente das pesquisas para a utilização de rejeitos plásticos com o mesmo fim.

Baseado nesse contexto o Laboratório de Métodos de Extração e Separação (LAMES) da Universidade Federal de Goiás, buscou parceria com a empresa Hedesa Tecnologias Ltda., que vem realizando, em caráter experimental, o craqueamento termo-catalítico de alguns tipos de plástico pós-consumo, no sentido de transformá-los em combustíveis para automotores.

Assim, a proposta de pesquisa estaria avaliando o processo de craqueamento termo-catalítico - comparando a eficiência dos produtos formados no processo, com a utilização de um catalisador desenvolvido pela empresa parceira – a qualidade físico-química do produto formado, e a toxicidade do combustível resultante do processo, com o objetivo de avaliar a segurança e a qualidade físico-química e ambiental deste processo e dos produtos obtidos, principalmente comparando-se estes a gasolina e ao óleo diesel.

Apesar da utilização de combustíveis provenientes de craqueamento termo-catalítico de plásticos também contribuir para o aumento da concentração de gases de efeito estufa, este sistema de produção de combustíveis pode vir a apresentar as vantagens de minimizar a presença de plásticos no meio ambiente e diminuir os impactos da produção de combustíveis fósseis, por ser menos impactante que os processos de prospecção, transporte e refino de petróleo. Neste sentido, é importante observar que, apesar das várias desvantagens ambientais apresentadas pelos combustíveis fósseis, estes deverão ainda ser utilizados por muito tempo, tendo em vista o grande número de motores que já se encontram no mercado, e a crescente expansão do setor de produção de motores que utilizam este tipo de combustível. Resta, portanto aos pesquisadores minimizar os impactos deste sistema de produção, até que este venha a ser substituído por outro menos impactante.

1.4 Relevância e ineditismo

Propor mudanças para diminuir o nível de poluição do meio ambiente pela utilização de rejeitos poluentes é uma grande contribuição para a preservação do meio ambiente.

Como será mostrado ao longo deste trabalho, o craqueamento termo-catalítico de plásticos é um processo de reutilização de rejeitos visando à produção de energia e que, neste caso, será empregado utilizando um catalisador patenteado no Brasil e que está sendo utilizado pela primeira vez nesse tipo de material.

Apesar do craqueamento termo-catalítico já ser um processo conhecido, o ineditismo da pesquisa se fundamenta na utilização de um novo catalisador, aplicado aos plásticos PEBD e PP, para a obtenção de subprodutos diferenciados. Além disso, trata-se do primeiro estudo acerca da ecotoxicidade de combustíveis produzidos por craqueamento termo-catalítico de polímeros.

Neste processo serão obtidas duas frações energéticas de grande valor econômico: uma fração líquida que está sendo testada como combustível e uma fração gasosa que servirá como fonte de energia para o próprio processo de craqueamento.

De maneira inédita aplicaram-se metodologias de avaliação físico-química para a identificação dos produtos resultantes do craqueamento com os resultados obtidos sendo comparados com os obtidos para os dois combustíveis fósseis mais usados: diesel e a gasolina. Desta maneira buscou-se obter frações combustíveis que pudessem se enquadrar nas especificações esperadas para diesel e gasolina.

Uma característica inédita da pesquisa efetuada é o desenvolvimento de um novo ensaio de ecotoxicidade aplicado a substâncias de baixa solubilidade em água, tais como combustíveis.

Fez-se também a avaliação da toxicidade aguda para as frações líquidas combustíveis e seus derivados, e comparação com os resultados dos mesmos testes aplicados ao diesel e a gasolina comum (Gasolina C, contendo 25% de etanol) e pura (Gasolina A, isenta de etanol), com o objetivo de avaliar quais combustíveis são mais tóxicos.

Para compreender os resultados dos testes de toxicidade aguda aplicados ao diesel, gasolina e aos produtos resultantes do craqueamento termo-catalítico dos plásticos, fez-se a análise histológica das brânquias dos bioindicadores *Danio rerio*.

Ao avaliar a toxicidade dos produtos líquidos obtidos, comparativamente ao diesel e a gasolina, estão sendo criadas estratégias de estímulo à manipulação e o transporte de forma segura desses novos combustíveis derivados de plásticos. Além disso, cria-se forma de compreensão dos efeitos destes combustíveis sobre a biodiversidade aquática, caso haja derramamento desses em aquíferos.

2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1. Polietileno de Baixa Densidade - PEBD, Polipropileno - PP e Poliestireno – PS.

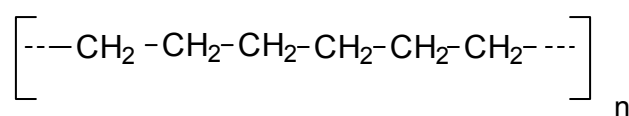
A produção de plástico no mundo tem apresentado as maiores taxas de crescimento, devido principalmente a expansão do mercado consumidor. Esse material está presente em diversos setores da economia mundial, tais como alimentício, automobilístico, cosmético, farmacêutico, de higiene, de limpeza, na construção civil, dentre outros.

No Brasil, o consumo de plástico ainda não é considerado significativo quando comparado com os Estados Unidos e o Japão. A projeção de consumo para esse segmento até 2008, segundo dados da Secretaria do Desenvolvimento da Produção do Ministério do Desenvolvimento da Indústria e Comércio Exterior, 2002 ⁽¹⁷⁾ é de 7,8 milhões de toneladas/ano, considerando o mercado interno e as exportações.

A produção de plástico inicia-se pelo uso das matérias-primas derivadas do petróleo, como a nafta e gás natural, para a obtenção dos produtos petroquímicos básicos, principalmente eteno, propeno, benzeno, tolueno, *orto*-xileno, *para*-xileno, xileno misto, butadieno, buteno e isopreno.

A primeira conversão da matéria-prima é realizada nas centrais de matérias-primas dos Pólos Petroquímicos, e constitui a primeira geração petroquímica. Os produtos petroquímicos básicos são comprados pela segunda geração petroquímica, responsável pela produção das resinas. Essas resinas são transformadas em diversos produtos nas empresas da terceira geração petroquímica ou indústria de transformação plástica. Para que essas resinas desempenhem suas funções de forma adequada é necessária a adição de substâncias como, corantes, pigmentos, retardantes de chama, antioxidantes, etc., ⁽¹⁸⁾.

Os plásticos gerados são constituídos de moléculas orgânicas poliméricas, unidades de matéria muito longas, nas quais uma pequena unidade estrutural repete-se várias vezes. Dessas estruturas, o polímero orgânico mais simples é o polietileno, formado por centenas de unidades de (etileno ou eteno), unidos por ligação covalente:



Esse polímero resultante da combinação de inúmeras moléculas de etileno é denominado de polímero de adição, e o processo químico de polimerização.

A depender do local onde ocorre a polimerização, tem-se o polietileno de baixa densidade - PEBD, o polietileno de alta densidade – PEAD ou se o cloro se liga ao segundo átomo da cadeia carbônica, tem-se o policloreto de vinila - PVC.

Se o substituinte é um grupo metil, tem-se o polipropileno – PP, e se um anel de benzeno se ligar a esse átomo tem-se o poliestireno – PS.

Existem outras combinações dessas estruturas com outros grupos orgânicos como o polietileno tereftalato – PET. Logo, todos os polímeros básicos, com exceção do PVC, são obtidos diretamente do petróleo bruto.

Esses plásticos por possuírem propriedades físicas diferentes constituem as famílias, que no caso dos polietilenos se diferenciam pela densidade (polietileno de alta densidade – PEAD, polietileno de baixa densidade – PEBD e polietileno linear de baixa densidade – PLBD). Os polipropilenos que são os polímeros derivados do propileno e o poliestireno derivado do estireno ⁽¹⁹⁾.

As propriedades dos plásticos como resistência à chama, cristalização estabilidade térmica, resistência à ação química e propriedades mecânicas, são responsáveis por suas utilidades e reciclagens.

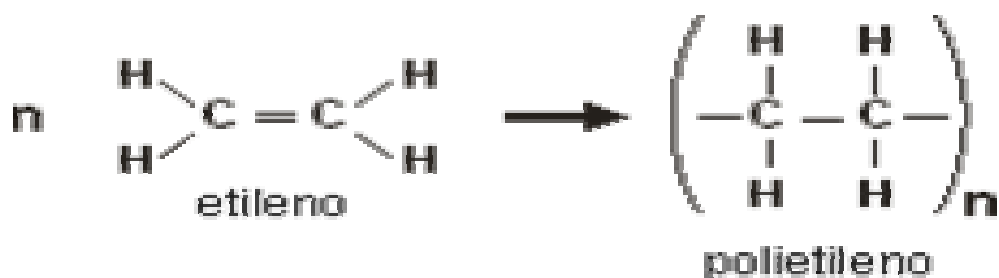
Devido às propriedades mecânicas dos plásticos variarem com a temperatura, eles podem ser maleáveis, rígidos ou frágeis quando aquecidos, sendo classificados como termoplásticos e termofixos.

Os termoplásticos ao serem aquecidos sofrem fusão e ao serem resfriados endurecem na forma que lhe é imposta, podendo esse processo ser realizado várias vezes.

Como as moléculas desses plásticos são lineares e estão na forma de cordões soltos, a depender do número de vezes que eles são aquecidos ou resfriados, podem sofrer ligações químicas cruzadas entre as cadeias poliméricas e se transformarem em plásticos termofixos ⁽²⁰⁾.

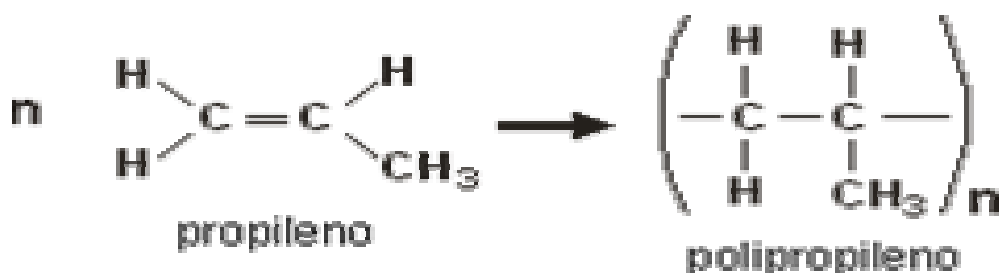
Estruturalmente os termoplásticos são macromoléculas ligadas por covalência, formando longas cadeias. A estrutura básica dessas cadeias são os meros. O mero do polietileno é o etileno ou eteno, do polipropileno é o propileno e do poliestireno é o estireno, conforme mostrado nas reações de polimerização abaixo.

a) *Reação de polimerização do etileno*

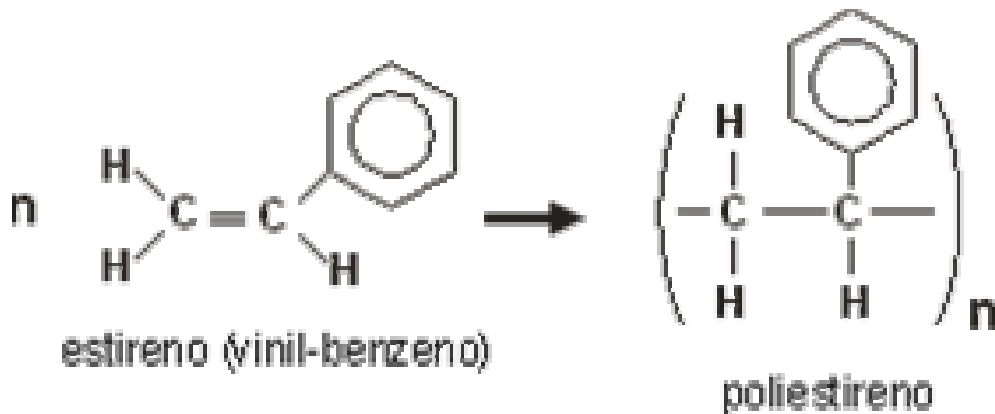


b)

b) *Reação de polimerização do polipropileno*



c) Reação de polimerização de poliestireno



A massa dos polímeros é calculada como sendo a massa molecular média obtida em processos de fracionamento molecular utilizando cromatografia de exclusão por tamanho.

O tamanho do polímero define seu estado físico: os líquidos e gases são pequenos; os sólidos são grandes, porém existem também os intermediários, como as parafinas e a graxas.

Os polímeros de modo geral não são lineares, formam ângulos e sofrem rotações, principalmente nas ligações simples. Já as duplas e as triplas ligações são muito rígidas, portanto difícil de sofrer rotação. A cristalinidade de um polímero é medida pela sua densidade ⁽²¹⁾.

a) *Polietileno de baixa densidade - PEBD / Polietileno de alta densidade - PEAD e Polietileno linear de baixa densidade – PELBD*

O etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) é uma molécula pequena (massa molecular de 28,05 g/mol), plana, simétrica e apolar, sendo pouco reativa.

O primeiro polímero dessa série, o PEBD, foi obtido acidentalmente por A. Michels em 1933, e produzido em 1939 por polimerização em fase gasosa a altas temperaturas e pressões.

Através da Espectroscopia no Infravermelho, descobriu se que o polietileno de baixa densidade era ramificado e a extensão dessa ramificação determina a cristalinidade.

Esses polímeros são parcialmente cristalinos, flexíveis, tem forma de lamelas planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal. São bastante inertes devido a sua natureza saturada, sua alta massa molecular e sua estrutura parcialmente cristalina, mas podem reagir com radicais livres. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente solúveis em vários solventes. Eram classificados pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação, porém hoje são descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares e ⁽²²⁾ podem se processados por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção ⁽²³⁾.

Os polietilenos são usados como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para

alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras.

Com relação às propriedades físicas o PEBD tem temperatura de fusão entre 110 e 115°C, densidade entre 0.91 e 0.94g/cm³ e apresenta baixa cristalinidade (50-70%).

Ziegler e Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organometálicos, particularmente organoalumínio, polimerizaram o PEAD a baixa pressão. Outros pesquisadores trabalhando com outros metais e pressões menores do que as usadas por Ziegler e Natta, obtiveram polímeros menos ramificados e com maior densidade.

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção ⁽²⁴⁾. Por ter baixo teor de ramificações esse polietileno linear é altamente cristalino (acima de 90%), tem temperatura de fusão de aproximadamente 132°C, massa molecular elevada e densidade entre 0,95 e 0,97 g/cm³ ⁽²⁵⁾ e ⁽²⁶⁾.

b) Polipropileno - PP

Essa poliolefina linear é produzida pela polimerização do propileno com catalisadores tipo alquil-alumínio e tetracloreto de titânio a baixas temperaturas e pressão.

Foi descoberto pelo professor G. Natta, em 1954, na Itália, que utilizou o catalisador de Ziegler para polimerizar o polietileno e obteve um polipropileno (PP) linear, cristalino, cabeça-cauda, isostático e com excelentes propriedades físicas e mecânicas.

A produção de PP depende do processo e do catalisador sendo que existem três tipos de propilenos, chamados homopolímero, copolímero alternado e copolímero estatístico, que se diferenciam pela forma como são produzidos.

O copolímero alternado é modificado pela adição de 5-15% de etileno, para melhorar a resistência ao impacto.

Já o copolímero estatístico é modificado pela adição (1a7%) de unidades de monômeros arranjadas de forma randômica em blocos distintos ao longo da cadeia, para melhorar a cristalização e a flexibilidade.

O PP é um polímero de adição, resistente a solventes químicos ácidos e básicos e, por ser também um termoplástico, é usado na fabricação de embalagens de alimentos, fibras têxteis, equipamentos de laboratórios e componentes automotivos.

Suas principais características são ter alta rigidez, baixa massa específica, boa cristalinidade e resistência a altas temperaturas São resistentes à fadiga, tem ponto de fusão de 176°C e densidade entre 0.902 a 0.903 g/cm³ ⁽²⁷⁾ e ⁽²⁸⁾.

c) Poliestireno - PS

H. Staudinger desenvolveu a teoria de polimerização usando uma reação em cadeia, quando obteve um produto sólido pelo aquecimento do estireno, denominando-o de

poliestireno ⁽¹²⁾ Este é um material rígido de baixa resistência que quando puro é transparente, daí a denominação de “cristal”. No mercado existem três tipos de poliestireno:

a) Cristal ou Standard - transparente tem alto brilho e a fácil coloração (pela adição de agentes corantes). Também denominado de poliestireno normal ou de estireno homopolímero. Entre suas aplicações principais estão embalagens para a indústria alimentícia, copos descartáveis e caixas para CDs e fitas cassete.

b) Poliestireno Expandido (EPS) é uma espuma rígida obtida por meio da expansão da resina PS durante a sua polimerização. Esta expansão é realizada injetando-se um agente químico na fase de reação da polimerização. Os agentes de expansão mais utilizados são os hidrocarbonetos criogênicos (Ex.: gás carbônico). A marca comercial mais conhecida no Brasil é a Basf-Isopor. As bolhas produzidas durante a expansão tornam o PS um isolante acústico, elétrico e térmico, além de ser usado na proteção de embalagens de alimentos e frutas.

c) Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) é um poliestireno modificado com elastômeros de polibutadieno. Esta resina é obtida pela polimerização de uma solução de estireno-butadieno.

A polimerização industrial do estireno, para obtenção de PS e HIPS, é realizada por um mecanismo de reação por radicais livres ⁽²⁵⁾ e ⁽²⁹⁾.

Dentre os polímeros puros mais utilizados estão os polietilenos (PEBDL, PEAD), o PP e o PS (cristal), conforme Figura 2, abaixo. Porque o Brasil não possui uma política de saneamento básico que envolva o reaproveitamento de plásticos descartados, grande parte desse material está sendo descartado nos aterros ou nos lixões sem nenhum tratamento.

Consumo de Resinas Plásticas por Tipos

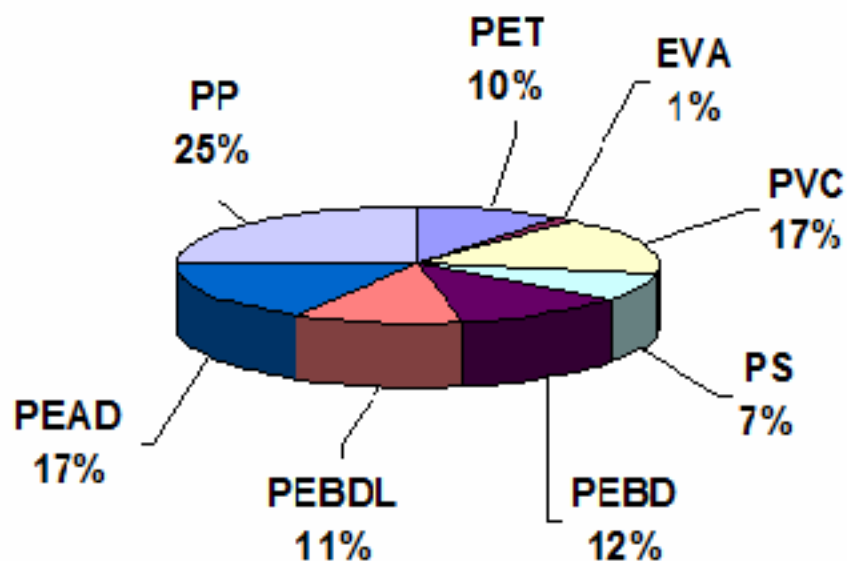


Figura 2. Distribuição dos tipos de resinas termoplásticas segundo o consumo.

2. 1. 1. Reciclagem energética de plásticos

No início do século 20, os plásticos tornaram-se um material de consumo muito utilizado na construção civil, na indústria automobilística, na eletrônica, na agricultura e principalmente nas indústrias de embalagens. Isso gerou um problema devido à produção de quantidades muito grandes de resíduos não biodegradáveis.

Uma alternativa para a redução desse material no meio ambiente seria produzir plásticos mais duráveis, com menor diversidade de polímeros ⁽³⁰⁾ e com maior possibilidade de reutilização.

Outra possibilidade é utilizar seus resíduos na reciclagem energética gerando combustíveis que podem substituir o diesel e a gasolina e conseqüentemente diminuir os gastos e as conseqüências da prospecção e refino de petróleo.

Uma das formas de retirar esse material do meio ambiente seria fazendo sua combustão total nos incineradores. A incineração para alguns pesquisadores, polui o ar, ao produzir a combustão total dos compostos orgânicos, liberando para a atmosfera CO₂ e H₂O, além de hidrocarbonetos leves, óxidos nitrosos e de enxofre, dioxinas e outras substâncias tóxicas. ⁽³¹⁾ e ⁽³²⁾

Com isso, o processo não permite a recuperação dos componentes orgânicos existente nos plásticos e a sua utilização na forma de combustíveis, que poderiam substituir os derivados do petróleo e aumentar a vida média das reservas petrolíferas.

Outros processos existentes para retirar os plásticos do meio ambiente são a reciclagem e o acondicionamento em aterros.

O acondicionamento em aterro produz efeito negativo para o meio ambiente, porque os aterros têm vida média, além de ser fonte de contaminação de recursos hídricos, sem contar o problema da ocupação do espaço físico de forma inadequada e os problemas relacionados com as instalações que nem sempre obedecem à legislação.

Com relação à reciclagem existem várias formas de reciclar que são: o re-processamento (tratamento dos plásticos após lavagem fragmentação e trituração, para fabricar novos produtos), a despolimerização (transformar os plásticos em seus monômeros e proceder à nova polimerização), a transformação (conversão do plástico em outras substâncias de qualidade inferior) e a queima (combustão para obtenção de energia) ⁽³³⁾.

O reprocessamento, a despolimerização e a transformação dos plásticos em outros materiais têm como vantagem gerar empregos, mas o custo operacional dos sistemas de coleta de plástico e, principalmente, o processo de limpeza tornam o processo caro.

Além disso, quando esse material for utilizado na fabricação de embalagens para a indústria alimentícia, existe uma legislação bastante rigorosa, que requer uma avaliação rígida dos riscos produzidos por possíveis contaminantes quando o produto é armazenado, ⁽³⁴⁾ o que encarece o produto final.

Outro problema reside no fato de que os plásticos são produzidos com diferentes tipos de polímeros, têm ciclos de reciclagem finitos e recebem substâncias adicionais como pigmentos e aditivos, que dificultam sua reutilização. Com isso os pesquisadores passaram a aplicar a reciclagem energética dos plásticos, transformando os resíduos plásticos em energia para incineradores ou alto-fornos ⁽³⁵⁾ e realizando o craqueamento catalítico dos plásticos na produção de combustíveis ⁽³⁶⁾.

Essa forma de reciclagem é conhecida como reciclagem energética ou reciclagem quaternária de plástico (tratamento térmico do material plástico para a recuperação de energia), que pode economizar 88% de energia elétrica, quando comparada com a produção a partir de derivados de petróleo ⁽³⁷⁾.

Dentre os processos de reciclagem energética tem-se o craqueamento térmico, o craqueamento termo-catalítico e a pirólise. Este último utiliza aquecimento a altas temperaturas e atmosfera de ar. Já o craqueamento térmico também utiliza altas temperaturas, mas é executado na ausência de oxigênio. Por fim, o craqueamento termo-catalítico pode ser executado tanto na ausência quanto na presença de oxigênio e, devido à presença de catalisador, são efetuados em temperaturas inferiores as utilizadas na pirólise e no craqueamento térmico, o que confere maior rentabilidade energética ao processo.

Vale observar que enquanto na pirólise e no craqueamento térmico os produtos de reação são normalmente bastante conhecidos, no craqueamento termo-catalítico os produtos de reação são bastante diversificados e dependentes da natureza do catalisador e da temperatura empregada no processo.

A pesquisa realizada por Ângela Garcia et al., 2005 ⁽³⁸⁾ usando PEAD e zeólitas híbridas demonstram a vantagem do craqueamento termo-catalítico sobre o craqueamento térmico. O catalisador faz com que o processo produza espécies de melhor valor econômico, diferentemente do processo de craqueamento térmico.

Com relação ao craqueamento térmico, Isoda et al., 1998, realizaram o processo na presença de nitrogênio e a pressão atmosférica, e obtiveram óleos com olefinas de cadeia não ramificadas, olefinas ramificadas, gases e coque ⁽³⁹⁾.

Com o objetivo de formular modelos matemáticos, que explicassem a ordem da reação de degradação térmica do polipropileno do polietileno, Bockhorn et. al., (1998) usou a cinética da reação de degradação ⁽⁴⁰⁾.

Esse mesmo grupo estudou, em 1999, a cinética da reação no processo de craqueamento do poliestireno e do polipropileno, na faixa de temperatura de 410^oC a 480^oC, e propuseram o mecanismo de reação da degradação.

Outro grupo que também estudou o mecanismo de reações na degradação térmica de polímeros, baseando-se na energia de ativação e na variação da temperatura, foi à equipe de pesquisadores coordenada por Murata, et al., (2002) ⁽⁴¹⁾. Paralelamente, Walendziewski et al., (2002) ⁽⁴²⁾ avaliaram diferentes tipos de reatores ao degradar resíduos plásticos, variando a

pressão e a temperatura, e obtiveram gás e as frações que foram designadas por gasolina e diesel.

O processo de craqueamento do polipropileno, polietileno e poliestireno, também foram usados por outros pesquisadores, para a avaliação dos produtos líquidos e gasosos, obtendo na fração líquida de alcanos, olefinas e aromáticos.

Ao compararem misturas dos plásticos PE, PP, PS e PVC, Bhaskar, et al., (2003) usando resíduos domésticos, observaram que o cloro existente no PVC descartado junto com os outros plásticos, influencia no processo de degradação dos plásticos⁽⁴³⁾.

Os efeitos da temperatura e do tempo de residência dos resíduos plásticos em um reator, em relação às estruturas dos produtos formados, foram avaliados por Miskolezi, et al., (2004)⁽⁴⁴⁾.

Esse mesmo grupo⁽⁴⁵⁾ demonstrou que o plástico polietileno, polipropileno e o poliestireno constituem os principais componentes do lixo doméstico, e o craqueamento termo-catalítico, desses polímeros produz 65% de subprodutos.

Sendo assim, a temperatura, o tempo de residência do plástico no reator, além do catalisador, são fatores determinantes para definir a eficiência de um craqueamento termo-catalítico. Muito tem sido publicado sobre craqueamento termo-catalítico, utilizando os mais variados catalisadores.

De acordo com as propriedades químicas e físicas, os catalisadores produzem diferentes subprodutos durante o processo de craqueamento de polímeros. Por exemplo, a zeólita HZSM-5 junta com um catalisador modificado com ácido ortofosfórico (PZSM-5), produziu líquidos aromáticos como os BTX (benzeno, tolueno e xileno) e pequenas quantidades de alcanos, alcenos e produtos naftalênicos, ao ser usado no craqueamento do polietileno e do polipropileno⁽⁴⁶⁾.

Para obter hidrocarbonetos na faixa da gasolina, Serrano, et. al., (200)⁽⁴⁷⁾, usaram as zeólitas mesoporos, tipo aluminossilicatos, denominadas de MCM-1.

Várias zeólitas como n-HZSM-5 e HY, sílica e alumina amorfas, carvão ativado, pó de carvão com Pd e as zeólitas MCM-1 (materiais de aluminossilicatos com e sem Pd) foram testadas por Griechen, et. al., (2001)⁽⁴⁸⁾ que produziram misturas de hidrocarbonetos semelhantes às frações de petróleo.

As zeólitas aplicadas ao craqueamento catalítico de plásticos sempre tiveram um papel de destaque, principalmente quando misturadas com outras zeólitas. Alguns pesquisadores⁽⁴⁹⁾ usaram a degradação catalítica com as zeólitas ácidas n-HZSM-5 e Al-MCM-41 e obtiveram olefinas leves, parafinas e aromáticos.

A mistura de zeólita ZSM-5 com a argila clinoplita foi investigada no craqueamento de polietileno e polipropileno, tendo-se obtido hidrocarbonetos gasosos e líquidos na faixa de C5 a C28⁽⁴⁵⁾.

Catalisadores como óxidos de ferro foram usados no craqueamento termo-catalítico de vários tipos de plásticos, produzindo combustíveis ⁽⁵⁰⁾.

Além da mistura de zeólitas, outros pesquisadores trabalharam com a mistura de novos catalisadores produzindo compostos totalmente diferentes. Este é o caso da misturas da zeólita MCM-41, ácido tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$), água impregnada com o ácido e metanol, usada no craqueamento do PEAD, obtendo produtos gasosos de C1 a C6 ⁽⁵¹⁾.

As zeólitas ZSM-5 e Y, argila mordenita, sílica e alumina amorfa, usadas no craqueamento do PEAD produziu parafinas, olefinas, naftalenos e aromáticos ⁽⁵²⁾.

O mesmo PEAD ao sofrer craqueamento com as misturas das zeólitas: ZSM-5/MCM-41 e AI-MCM-41 e HZSM -5, produziram hidrocarbonetos ricos em olefinas e outras frações de hidrocarbonetos ⁽³⁸⁾.

As zeólitas HZSM -5 e HUSY usadas no craqueamento de PEAD produziram uma fração gasosa e olefinas ⁽³²⁾.

A influência do cloro no PVC foi avaliada por Sakata et. al., usando um compósito de óxido de ferro, e obtendo mais fração líquida, do que gás e sólido ⁽⁵³⁾.

Areia e um catalisador de sílica-alumina foram utilizados no craqueamento do polipropileno por Kodera, et. al., (2005) ⁽⁵⁴⁾ obtendo produtos gasosos.

O uso de catalisadores nos processos de craqueamento de plásticos tem como objetivo modificar as propriedades dos produtos obtidos, diminuir a temperatura do processo e melhorar a eficiência do mesmo.

Outro parâmetro importante na eficiência do craqueamento é o sistema usado no processo, e vários autores já avaliaram esses sistemas.

O processo de craqueamento termo-catalítico pode ocorrer em dois tipos de reatores: no reator de leito fixo, o catalisador fica em contato direto com a fase líquida do plástico e se mistura com o resíduo do coque, sendo difícil de ser recuperado.

Já o reator de leito fluidizado, o catalisador não entra em contato com o resíduo do plástico, denominado de coque, porque o plástico é primeiro degradado em moléculas de hidrocarbonetos na forma de vapor, para depois entrar em contato com o catalisador, que pode facilmente ser reutilizado ⁽⁵⁵⁾.

Walendziewski, et al., (2004) construíram um sistema de craqueamento para ser usado em escala industrial, com um sistema de fluxo contínuo no qual obtiveram de 20 a 40% de fração gasolina e de 60 a 80% de fração gasosa ⁽⁵⁶⁾.

Assim, os resultados do craqueamento catalítico de plásticos dependem do mecanismo de quebra do polímero, da temperatura do material ao sofrer craqueamento, do tipo de reator usado e do catalisador utilizado no processo, podendo produzir os mais variados compostos quando se modifica um desses parâmetros.

Além do craqueamento térmico ou termo-catalítico, existe outro processo de conversão energética, a pirólise. É o processo mais caro porque necessita de instrumentos mais

complexos, além de trabalhar com altas temperaturas, atmosfera inerte, e a pressão e temperatura controlada.

O processo tem a vantagem de quebrar os polímeros em estruturas bem menores, chegando mesmo a recuperar os monômeros originais ou produzir grande quantidade de gases e compostos aromáticos, devido ao processo de recombinação das estruturas fragmentadas.

Pinto, et. al., (1998) usaram a pirólise de resíduos de plásticos para obter hidrocarbonetos que podem ser utilizados como combustíveis ou como substâncias na indústria petroquímica, usando catalisadores tais como cloreto de zinco em pó, trióxido de ferro em pó, cobalto e molibdênio como óxido suportado em alumina e óxidos de níquel e alumina suportada em alumina ⁽⁵⁷⁾.

Através da pirólise de misturas de plásticos Kaminsky et. al., (1998) produziram benzeno, tolueno e estireno para uso na indústria petroquímica ⁽⁵⁸⁾.

As zeólitas Y e ZSM-5 foram usados por Bagri, et. al., (2001) na pirólise catalítica de plásticos obtendo-se compostos aromáticos e alguns alcanos e alcenos ⁽⁵⁹⁾.

Para obter hidrocarbonetos com composição química diferenciada, Williams & Williams, (1998) realizaram a pirólise de resíduos de plásticos em várias temperaturas ⁽⁶⁰⁾.

A ultrapirólise de polietileno de baixa densidade foi testada com reatores com leito fluidizado por Milne, et. al., (1998) obtendo olefinas e gases ⁽⁶¹⁾.

Usando reator de leito fluidizado na pirólise do polietileno de alta densidade, Mastral, et. al., (2002) comparou esse processo com o processo de gaseificação ⁽⁶²⁾.

Outros pesquisadores, como Ayan Demirbas et. al., (2004) usaram a pirólise de resíduos plásticos provenientes de lixo e obtiveram líquidos com características de gasolina e óleos leves, além de hidrocarbonetos parafínicos e olefinas ⁽⁶³⁾.

Através dessas pesquisas observa-se que a diversidade de compostos que podem ser obtidos via craqueamento de plásticos exige que, para cada tipo de catalisador e condições reacionais, há a necessidade de aperfeiçoar o processo no sentido de produzir substâncias com características de combustíveis convencionais.

Este é o objetivo da HEDESA Tecnologias Ltda., parceira deste trabalho na realização dos processos de craqueamento termo-catalítico de polímeros em escala laboratorial, visando à conversão deste para escala industrial de reciclagem energética ⁽⁷⁾.

2.1.2. Características dos combustíveis derivados de petróleo

Apesar de haver legislação que determine os parâmetros de qualidade de combustíveis não convencionais, para haver maior aceitabilidade mercadológica é pertinente comparar as características físico-químicas dos produtos resultantes do craqueamento termo-catalítico de polímeros com as aprovadas para combustíveis convencionais tais como gasolina e óleo diesel:

a) *Gasolina* – A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos aromáticos derivados do benzeno (tolueno e xileno) e produtos oxigenados. A gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações. Os hidrocarbonetos da gasolina são, em geral, de menor massa molecular do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica (normalmente de 4 a 12 átomos de carbono). A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220 °C ⁽⁶⁴⁾.

Existem vários tipos de gasolina, porém apresenta-se as especificações apenas da gasolina tipo C, que é aquela constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível, nas proporções e especificações (Tabela I) definidas pela legislação em vigor e que atenda ao Regulamento Técnico especificado na Resolução de N° 6 de 24 /02/05 e a Portaria ANP N° 309 de 27/12/2001 da Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP ⁽⁶⁵⁾.

Tabela 1. Especificações para a Gasolina tipos C e A.

CARACTERÍSTICAS	UNID.	LIMITES		MÉTODOS	
		GASOLINA, Comum	GASOLINA, A	ABNT	ASTM D
Aspecto	--	Aprovada(1)	Aprovada(1)	NBR 14954 (2)	4176 (2)
Teor de Álcool Etílico Anidro	% vol.	22.1	zero	NBR13992	--
Massa específica a 20°C	kg/m ³	735 a 765	719.5 a 757.9	NBR 7148 NBR14065	1298, 4052
Destilação Ponto inicial de ebulição 10% vol. evaporado 50% vol. evaporado 90% vol. evaporado Ponto final de ebulição Resíduo máximo	°C % vol.	-- -- -- ---	30 a 40 45 a 60 90 a 110 110 a 190 195 a 215 2.0	NBR 9619	86
N° de Octano, motor, MON	--	82 a 85	--	MB 457	2700
N° de Octano, motor, RON		93 a 98	--	--	2699
Pressão de vapor a 37,8°C	kPa	--	54 a 64	NBR 14149	4953, 5190, 5191, 5482
Goma atual lavada, máximo	mg/100mL	5,0	5,0	NBR14525	381
Período de Indução a 100°C	Min	1000		NBR14478	525
Corrosividade às 3h, 50°C, máximo	--	1	1	NBR 14359	130
Enxofre, máximo	% massa	0,04	0,05	NBR 6563 NBR14533	1266, 2622 3120, 4294, 5453
Chumbo, Pb, máximo	g/L	0,005	0,005	--	3237
Hidrocarbonetos		--		14 932	1319
Aromáticos	% vol.	40	51,3	--	--
Olefinicos	% vol.	20	25,7	--	--

FONTE: Resolução N° 6 de 24/02/05 e Portaria ANP N° 309 de 27/12/2001

b) *Óleo bruto* – consiste de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio.

c) *Óleo Diesel* - Fração do petróleo composta principalmente por hidrocarbonetos alifáticos de C6 a C30. O óleo diesel é ligeiramente mais denso do que o querosene e destila na faixa entre 250 e 400°C. É usado como combustível em motores de combustão interna, nos quais a ignição ocorre pelo aumento de temperatura ao invés de faíscação. Compreende o óleo diesel tipo interior (Tipo B), metropolitano (Tipo D) e marítimo ⁽⁶⁴⁾.

As especificações para o óleo diesel tipo B (Tabela II) são definidas pela ANP, na Resolução ANP de N° 35 de 09/11/2007 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP ⁽⁶⁶⁾.

Tabela 2. Especificações para o Diesel Interior – tipo B

ESPECIFICAÇÃO	UNIDADE	LIMITES DIESEL B	MÉTODOS	
			ABNT NBR	ASTM D/ISO
Aspecto	--	Límpido e isento de impurezas	NBR 14954	4176
Cor, ASTM, máx.	--	3.0	NBR 14 483	1500
Enxofre	mg/kg	50	--	2622, 5453
DESTILAÇÃO 50% vol. recuperado, min 95% vol. recuperado Ponto final de ebulição, máx.	°C	245 a 310 345 a 350 370	NBR 9619	86
Massa específica a 20° C	kg/m ³	835 a 845	NBR 7148 NBR 14065	1298 4052
Ponto de fulgor, min	°C	38	NBR 7974 NBR 14598	56, 93, 3828
Viscosidade a 40°C	mm ² /s cSt	2,5 a 3,5	NBR 10441	445
Ponto de Entupimento de Filtro a frio, máximo	°C	3,0	NBR 14 747	6371
N° de Cetano	--	51 a 54	--	613
Resíduos de Carbono, Ramsbotton no resíduo dos 10% finais de destilado, máximo	% Massa	0.20	NBR 14 318	524
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, máx.	% Massa	3,0 a 6,0	--	5186
Cinzas, máx.	% Massa	0.010	NBR 9842	482
Corrosividade ao cobre, 3h, 50°C, máximo	--	1	NBR 14 359	130
Água, máx.	mg/kg	200	NBR 11348	6304
Água e Sedimentos	% Volume	0.05	NBR 14 647	1796
Índice de neutralização	mgKOH/kg	0.02	NBR 14 248	974
Estabilidade a oxidação, máx.	mg/mL	0.025	--	2274
Lubricidade , máx.(1)	Mícron	460	--	ISO 12156

FONTE: Resolução da ANP de N° 15 de 17/07/2006

2.1.3. Impactos produzidos pelos plásticos no meio ambiente

Pouco se sabe acerca da toxicidade dos polímeros avaliados. Nos Estados Unidos o Occupational Safety & Health Administration – OSHA ⁽⁶⁷⁾, órgão que produz as normas de segurança dos trabalhadores (Material Safety Data Sheet), para o manuseio e a utilização de substâncias tóxicas, não consideram os polímeros utilizados neste trabalho como produtos perigosos em condições normais de uso.

Nos processos onde esses polímeros são aquecidos, eles geram vapores ou fumaças, que são considerados pelas mesmas normas técnicas como potencialmente perigosos para a saúde dos humanos, principalmente se houver contato com a pele, com os olhos, ou forem inalados.

Logo se supõe que, submeter esses polímeros ao aquecimento pode gerar riscos para o homem e para o meio ambiente, notadamente se forem submetidos à craqueamento com pouco ou sem controle de gases emanados, gerando emissões de gases tóxicos ou resíduos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente.

É de se esperar que polímeros como, por exemplo, o PVC e PS, ao serem aquecidos, venham a liberar ácido clorídrico, hidrocarbonetos aromáticos, e outros compostos orgânicos clorados ou aromáticos polinucleares.

Como os plásticos são derivados do petróleo, ao serem submetidos à craqueamento, produzem algumas das mesmas substâncias tóxicas que existem no petróleo e conseqüentemente impactos ambientais no solo, na água e na biodiversidade.

A avaliação da toxicidade das substâncias obtidas por craqueamento de polímeros, assim como de outras substâncias, deve ser feita utilizando-se de métodos ecotoxicológicos de análise, submetendo-se um bioindicador a concentrações conhecidas do agente supostamente tóxico e verificando o grau de mortandade ou imobilidade deste.

A confirmação das razões que levaram a uma determinada matriz a apresentar toxicidade pode ser realizada pela análise histológica de órgãos e tecidos desses bioindicadores.

2.2. Ecotoxicologia e Histologia

O derramamento de substâncias tóxicas em corpos de água pode afetar os sistemas aquáticos, comprometer a qualidade da água e produzir alterações nos organismos vivos, que vão de simples mudança de comportamento até a destruição total do ecossistema aquático.

A Toxicologia Ambiental e a Ecotoxicologia, desempenham um papel muito importante no controle dessas substâncias no meio ambiente:

Enquanto a Toxicologia Ambiental se encarrega de avaliar os efeitos dessas substâncias no Homem, a Ecotoxicologia se encarrega dos efeitos adversos que elas produzem nos seres vivos não humanos.

Truhaut (1978) conceituou a Ecotoxicologia como *“a ciência que relaciona os efeitos tóxicos das substâncias químicas e dos agentes físicos sobre os organismos vivos, especialmente em populações e comunidades dentro de um ecossistema definido, e inclui os caminhos da transferência desses agentes e suas interações”*⁽⁶⁸⁾.

Para se avaliar os efeitos tóxicos sobre espécies vivas utiliza-se bioensaios. Os bioensaios mais importantes aplicados na atualidade, em todos os lugares, foram normatizados internacionalmente pela International Standardization Organisation (ISO) ou estão em processo de normatização. Isso assegura a aplicação unitária dos métodos-teste em escala mundial e, conseqüentemente, resultados comparáveis⁽⁶⁹⁾.

No Brasil, estudos sobre a toxicidade de substâncias químicas, ainda se restringem às pesquisas nas instituições de ensino superior ou órgãos ligados ao meio ambiente, tais como o Instituto Ambiental do Paraná – IAP⁽⁷⁰⁾ e a Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina⁽⁷¹⁾, FATMA / GTZ entre outros.

Algumas das normas e técnicas sobre esse assunto ainda estão sendo criadas e testadas para as condições ambientais brasileiras pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB⁽⁷²⁾, dentre outros órgãos estatais. Apesar da existência de outras normativas para a avaliação da toxicidade aguda de peixes, mesmo o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA⁽⁷³⁾, a realizarem os testes de toxicidade usam as normas do CETESB.

Todos esses órgãos recomendam os testes de toxicidade com organismos padronizados internacionalmente, como instrumento para a avaliação de impactos de substâncias químicas em efluentes lançados no meio ambiente.

Considerando a preocupação com a contaminação de aquíferos com as substâncias químicas resultantes do craqueamento de plásticos, é importante se conhecer a legislação vigente no país sobre despejos de substâncias químicas em recursos hídricos e a obrigatoriedade do uso de testes ecotoxicológicos.

No Brasil a legislação, que trata das descargas de substâncias químicas lançadas em corpos de água e em efluentes de indústrias é a Resolução n^o 357, de 17 de Março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, baseada na Lei 6.938 de 31 de agosto 1981, da Constituição Federal⁽⁷⁴⁾.

O parágrafo § 2^o do artigo 34^o dessa Resolução *“impõe condições para o despejo de efluentes em corpos de água e estabelece que os critérios de toxicidade em efluentes devam se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos, padronizados utilizando organismos aquáticos”*.

Os testes ecotoxicológicos podem envolver ensaios de toxicidade aguda, subaguda e crônica, usando a experimentação animal.

Há na literatura três tipos de sistemas aquáticos para a realização dos testes de toxicidade: fluxo contínuo, semi-estático e estático. Cada um deles se diferencia do outro pela forma como o agente tóxico entra em contato com o organismo.

O método estático é recomendado para vários tipos de substâncias, como por exemplo, as que não causam perdas de oxigênio, as que são estáveis no meio aquoso e as que são de baixa solubilidade, sendo realizado em duas etapas: o teste preliminar, que estabelece o intervalo de concentração a ser utilizado; e o teste definitivo, que determina a concentração letal para a mortalidade ou imobilização de 50% dos organismos em um período de 48 horas - CL (50); 48horas ⁽⁷²⁾.

O meio utilizado para realizar o teste de toxicidade pode ser água dura (rica em bicarbonatos e sulfatos dissolvidos), água mole (isenta de íons cálcio e magnésio), água do mar ou salobra, água proveniente de fonte natural ou água preparada adequadamente, misturando-se os nutrientes necessários (chamada água de diluição).

Na avaliação da qualidade de um sistema a ser testado, utilizam-se normas contendo ensaios que medem os efeitos externos e as condições de vida dos organismos usados como bioindicadores.

Como não existe nenhum organismo que seja igualmente sensível a todas as substâncias que podem potencialmente estar contidas na água, recorre-se a espécies dos diferentes níveis tróficos, às quais pertencem genericamente representantes das bactérias, algas, microcrustáceos e peixes ⁽⁷¹⁾.

Os efeitos dos agentes tóxicos sobre a vida aquática podem ser detectados em sistemas biológicos *in loco*, ou em condições laboratoriais. Controlar parâmetros como temperatura, pH, tempo de exposição da substância tóxica ao organismo, o meio onde ocorre a intoxicação e concentração, é mais fácil em laboratório do que *in loco*.

Ao se trabalhar com organismos testes, os mesmos podem estar sujeitos à influência da luz, da temperatura, de microorganismos patológicos, refletindo direta ou indiretamente sobre o comportamento desses organismos, ou seja, na sua sensibilidade.

Como os organismos testes utilizados neste trabalho são peixes, tem-se observado que o crescimento dos peixes confinados em laboratórios pode ser influenciado pela alimentação. Por isso se faz, antes do teste de toxicidade, a avaliação da homogeneidade de lotes de peixes ⁽⁷⁵⁾, com base no comprimento total ou padrão e na massa de cada peixe (análise biométrica).

Portanto a qualidade do ambiente ou do sistema aquático reflete na sensibilidade dos peixes, sendo uma avaliação importante a cada novo lote desses bioindicadores.

A sensibilidade demonstra a estabilidade do sistema e a confiabilidade dos resultados dos testes, sendo determinada através da Concentração Letal – CL (I) 50; 24h, com uma substância de referência, normalmente o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

No teste de sensibilidade, essa Concentração Letal Média – CL (50); 24h corresponde à concentração do agente tóxico (dicromato de potássio), que causa a morte de 50% dos organismos-testes, expostos em um tempo de 24 horas nas condições do teste.

Ao se medir a concentração de uma substância ou mistura simples ou complexa, responsável por um efeito letal, sub-letal ou crônico sobre um organismo teste, ou ao se avaliar a imobilização ou modificação do comportamento desses organismos, esta sendo feita à definição da toxicidade da substância em relação ao organismo teste.

Para a realização dos testes de toxicidade é necessário observar alguns critérios tais como disponibilidade dos organismos teste, repetibilidade dos resultados, racionalização do tempo, do espaço físico, dos recursos humanos e do custo e obtenção de resultados concludentes para não gerar dúvidas ⁽⁷¹⁾.

De acordo com a Normalização Técnica L5. 001 – CETESB ⁽⁷²⁾, para se medir essa toxicidade, avalia-se a Concentração Letal Inicial – CL(I) 50; 48 horas dos organismos, a qual determina a concentração da amostra, que causa a morte de 50% dos peixes durante o tempo de exposição de 48 horas.

No Brasil, a experimentação animal nos testes ecotoxicológicos é realizada principalmente com *Danio rerio* em reservatórios aquáticos e *Poecilia reticulata* em efluentes de indústria têxteis e em microcrustáceos como as *Daphnias* em efluentes de estação de tratamento de água ⁽⁶⁸⁾.

Como consta no trabalho de revisão de Laale, (1977) ⁽⁷⁶⁾, o estudo da biologia do *Danio rerio* já é muito conhecido. Também denominado de “Paulistinha” ou “Zebrafish”, faz parte da família *Cyprinidae*, sendo encontrado como peixe de ornamentação em aquários.

Tem sua origem na costa de Coromandel na Índia, onde habita em locais lânticos. Informações sobre procedimentos para sua manutenção e cultivo são encontradas em livros sobre peixes tropicais ⁽⁷⁷⁾.

O *Danio rerio* raramente excede 50 mm em comprimento, tem o corpo cilíndrico com várias faixas prateadas, horizontais e de cor azul escuro (Figura 3).



Figura 3. Bioindicador *Danio rerio* (Paulistinha)

A reprodução desses peixes deve ser realizada em condições ótimas de luz, temperatura, nutrientes, dureza, pH e oxigênio dissolvido, para se obter peixes saudáveis que produzam ovos de boa qualidade.

Durante a reprodução o macho aperta a fêmea para que ela possa expelir os ovos. Deve-se ter o maior cuidado com os ovos após esses serem expelidos, porque eles podem ser comidos pelos pais ⁽⁷⁸⁾.

Os alevinos alcançam maturidade sexual com 10 a 12 semanas, e o pico de desova ocorre de 5 a 10 dias, com cada fêmea produzindo em média 150 a 400 ovos, sendo esses transparentes, pequenos, e fertilizados externamente ⁽⁷⁹⁾.

A utilização ecotoxicológica desses peixes no Brasil ainda é muito restrita a efluentes tratados de indústrias ⁽⁸⁰⁾, apesar da toxicidade de alguns fármacos, produtos químicos, sedimentos e argilas, terem sido bastante investigada nesses últimos anos, em alguns países do mundo,

Dentre os trabalhos desenvolvidos no Brasil com a espécie *Danio rerio*, tem-se os testes de toxicidade crônica de amostras de sedimento do rio Tietê, avaliada por ⁽⁸¹⁾ e dos sedimentos da Bacia do Rio Monjolinho, São Carlos, São Paulo, contaminados com aldrin, heptacloro e cobre avaliada por Campagna, Aline (2005) ⁽⁸²⁾.

O comportamento dos peixes *Danio rerio* exposto a concentrações letais de hipoclorito de sódio, usando imagens de sistemas de biomonitoramento, foi desenvolvido por Danielly de Paiva Magalhães et. al., (2007) ⁽⁸³⁾.

Novos métodos de toxicologia crônica, usando o *Danio rerio* e substâncias como metais, cloreto de sódio, fenol, amônia e dodecil sulfonato foram testados por Eduardo Bertoletti, (2000) ⁽⁸⁴⁾.

Outras pesquisas foram desenvolvidas usando os testes de toxicidade com as mais variadas substâncias, como por exemplo, paration e clorobenzeno, anilinas substituídas, metronidazol, chumbo e urânio e cádmio em argilas ⁽⁸⁵⁾.

Necessariamente nem todos os testes de toxicidade aguda ou crônica levam a mortalidade do peixe *Danio rerio*, ou de outras espécies de peixes.

No entanto esses testes que medem os efeitos agudos tais como a mortalidade e a imobilidade dos peixes, quando em contato com substâncias químicas por curtas ou longas exposições, podem identificar processo de poluição e servem para entender a dinâmica de um ecossistema aquático como todo ⁽⁸¹⁾.

Isso é explicado Winkaler et al., (2001) ⁽⁸⁶⁾ que afirma que nos peixes os efeitos dos contaminantes podem se manifestar em vários níveis de organização biológica, incluindo disfunções fisiológicas, alterações estruturais em órgãos e tecidos e modificações comportamentais que levam ao prejuízo do crescimento e reprodução.

Por essa razão a análise histológica de diferentes órgãos de organismos testes, pode indicar uma resposta biológica a situações onde ocorre poluição. Às vezes a exposição a

agentes tóxicos para esses organismos, não provoca a morte direta, mas afeta a estrutura e a função de órgãos vitais.

O fígado e as brânquias são os dois órgãos que mais sofrem a influência de substâncias tóxicas.

As brânquias são de vital importância porque são responsáveis pelas trocas gasosas e pelos processos de osmorregulação, equilíbrio ácido básico, excreção de compostos nitrogenados realizados pelos peixes, sendo responsáveis pela saúde dos peixes ⁽⁸⁶⁾. Assim, a avaliação das brânquias pode servir como indicador da qualidade da água.

Em resumo, a penetração dos agentes tóxicos pelas brânquias, durante o processo respiratório, ocorre porque os agentes tóxicos ao entrar em contato com os filamentos branquiais e com as lamelas respiratórias alteram a morfologia das brânquias ⁽⁸⁷⁾.

Esse tipo de estudo despertou o interesse em utilizar as brânquias como modelo para o estudo de impacto ambiental.

Ao realizar a análise comportamental, a análise anátomo-patológica do fígado e das brânquias no peixe *Danio rerio* e outras espécies de peixes, usando um praguicida, Osti, S. C. (2005) ⁽⁸⁸⁾, observou além da mortalidade, mudanças de comportamento e alterações morfológicas das células desses peixes, e conseqüentemente a toxicidade do praguicida a todas as espécies avaliadas.

Quando observava a toxicidade do paration metílico (pesticida organofosforado) no fígado Rao, K.S.; Rao, (1981) ⁽⁸⁹⁾ descobriram que a conversão metabólica, do grupo P=S em P=O, no retículo endoplasmático dos hepatócitos, produzia uma substância, inibidora de vários sistemas enzimáticos, como por exemplo, a acetilcolinesterase.

Vários pesquisadores expuseram o peixe *Danio rerio* a substâncias: como uma solução de formaldeído a 10% m/m, o pesticida organofosforado paration, muito utilizado na agricultura, o organofosfato dimetoato 500, e observaram as células do fígado dos peixes, detectando diferentes níveis de toxicidade ⁽⁹⁰⁾.

Também há estudos avaliando os efeitos dos inseticidas diazinon e malation nas proteínas do fígado e do ácido nucléico no metabolismo do *Danio rerio* ⁽⁸⁵⁾.

Apesar da literatura científica apresentar vários trabalhos em ecotoxicologia utilizando *Danio rerio*, este bioindicador ainda não foi utilizado para os estudos da toxicidade de combustíveis. Mesmo utilizando outros bioindicadores são poucos os trabalhos científicos avaliando a toxicidade de polímeros ⁽⁹¹⁾, derivados de polímeros e combustíveis ⁽⁹²⁾, sendo esse um dos objetivos dessa pesquisa.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STEFEEN, S, et. al., Geração de Energia elétrica pelas ondas do mar. **Planeta COOPE**, Rio de Janeiro, n. 06, p. 7.
2. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIAS. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel - PNPB**. Brasília, DF, 2004. 10 p.
3. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Programa C,T & I para o Etanol Plano de Ação 2007-2010 :Ciência Tecnologia e Inovação para o Desenvolvimento**. Brasília, DF, 2007. p. 61 -63.
4. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. **Plano Nacional de Agro Energia**. Brasília, DF, 2005. 120 p.
5. NANDI, Milena. Projeto para fazer diesel de carvão. **Newletter ABCM**, Criciúma, SC, 24 outubro. 2007. ANO II, nº 47.
6. LIMA, P.R.M. Senado discute o uso da energia nuclear como fonte de eletricidade. **Informe Parlamentar/MCT**. Brasília, DF, 08 agosto. 2007
7. HEDESA TECNOLOGIAS LTDA. **Eco-Combustíveis**. Disponível em: <<http://www.engebra.com.br/hedesa.asp>>. Acesso em: 06 jan. 2007.
8. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA- FINEP. **Prêmio FINEP destaca inovações no Centro-Oeste**. [Brasília, DF, 2007].
9. ABIPLAST, **Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plásticos**. ed. Perfil. São Paulo, SP, 2006, p.16.
- 10 SANTA MARINHA, A, B. S. PACHECO, E. B. A. V. FONTOURA, G. A. T. Avaliação do Programa Atuação Responsável Quanto a Aplicação do Código de Proteção Ambiental na Indústria de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v.14, n.4, p.217-222 abr. 2004.
11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA – ABIQUIM. **Exportações de resinas plásticas aumentaram 21% em 2006**. Disponível em: <<http://WWW.abiquim.org.br>>. Acesso em: 18 abril. 2007.
12. KIPPER, L. Mählmann. **Ações estratégicas sistêmicas para a rede sustentável de reciclagem de plásticos**. 2005 220 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
13. THOMPSON, et.al. Lost at sea where is all the plastic? **Science**. Plymouth. Massachussetts, v. 7 838 p. may. 2004
14. BERNARDES, Flávia. Atrás de comidas, golfinhos convivem com a poluição no ES. **Séculodiário.com**. Vitória, ES, 15 março. 2007. Disponível em:http://www.seculodiario.com.br/arquivo/marco/15/noticiario/meio_ambiente/15_03_08.asp. Acesso em 15 jan. 2008.

15. BOLETIM INFORMATIVO DO SINDICATO DA INDÚSTRIA DE RESINAS PLÁSTICAS – SIRESP. Empresas apostam no crescimento de 10% em 2007.. Disponível em: <http://www.siresp.org.br/home/estatistica/eco>. Acesso em: 15 jan. 2008.
16. PAULA, E. M. S.; SAKATSUME, F. A política brasileira de Biocombustíveis. **The Brazilian Agriculture and Agro-Energy Polices**, São Paulo, v.3, p. 31 – 38.
17. BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - Secretaria do Desenvolvimento da Produção. **Fórum de Competitividade da Cadeia Produtiva da Indústria de Transformação Plástica**, Brasília, DF, 2002.
19. HANS-GEORG, Elias, **An introduction to plastics**. 1. ed. Germany: VCH, 1993. 678 p.
20. GORNI, Antonio. Augusto. **Introdução aos plásticos**. Disponível em: <[http: / /www.gorni.eng.br /intropol.html](http://www.gorni.eng.br/intropol.html)>. Acesso em: 08 ago.2007.
21. HATSUO Ishida. **Introduction to Polymer Science, Chapter 1. Introduction** [artigo científico]. Disponível em:< [http:// filler.case.edu:// org /emac270/ Chapter1_ Introduction.pdf](http://filler.case.edu://org/emac270/Chapter1_Introduction.pdf) >. Acesso em: 08 ago 2007.
22. SILVA Jr, L. F. **Polímeros**. São Paulo. 2007. 11 f. Trabalho acadêmico
23. BREWER, Judy (Org.). **Scientific Principles**. Illinois: University of Illinois, Department of Materials Science and Engineering, 1995, 13 f.
24. COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L.C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**. São Carlos, v.13 n.1., p. 1 – 22, jan./ mar. 2003.
25. SMITH, William, Fortune. **Foundations of materials science and engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2003. 620 p.
26. GUITIÁN, Ramón. Os polietilenos. **Química e Derivados**, São Paulo, n. 332, p. 44-46, outubro. 1995.
27. BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO SOCIAL – BNDES (Brasil), **A situação Atual e Futura da Indústria de Polipropileno**. Rio de Janeiro, RJ: BNDES - Setorial, 1996.
28. RODRIGUEZ, F. et al., **Principles of Polymer Systems**. 5.ed. New York: McGraw Hill,. 2003, p. 800.
29. BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO SOCIAL – BNDES (Brasil), **Aspectos gerais do Poliestireno**. Rio de Janeiro, RJ: BNDES – Setorial, 2002.
30. SANTOS, Amélia, F. et al., Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**., São Carlos, v.14, n. 5 p. 307-312, jun. 2004.
31. KYONG – HWAN, Lee et al., Comparison of plastics types catalytic degradation of wastes plastics into liquid product with spent FCC catalyst. **Polymer Degradation and Stability**, South Korea, n.78, p.539 -544, jul. 2002.

32. SAKATA, Y.; BHASKAR, T.; UDDIN, M.A.; MUTA, A.; MURATA, K. Recycling of waste plastics into chemical feedstock. **Tends in Chemical Engineering**, Naka, Japan, v.8, p.86-103, 2003.
33. BAIRD, Colin. **Química Ambiental**, 2 ed. Porto Alegre: Bookmann Companhia, 2002. 548 – 552 p.
34. FORLIN, Flávio, Faria, J..A.F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros**. São Carlos, v.12. n.1, 16 p, 2002.
35. GORNI, Antonio. Augusto, Aproveitamento de plástico pós-consumo na forma de combustível para altos-fornos e coquearias. **Revista Plástico Industrial**. São Paulo, p. 84-100 jan. 2006.
36. MINISTERIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (Argentina). **Prêmio Mercosur para Jovens Investigadores:Convocatória 2000** [Buenos Ayres,Argentina, 2000]. 61 p.
37. FRANCHETTI, S. S. M.; MARCONATO, J. S. A importância das Propriedades Físicas dos Polímeros na Reciclagem. **Química Nova na Escola**. São Paulo, n.8, p. 4, nov. 2003.
38. GARCIA, R.A.; SERRANO, D.P.; OTERO, D, Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic–mesoporous materials. **J. Anal. Appl. Pyrol.** Móstoles, Spain, v.74, p.379- 386, january. 2005.
39. ISODA, T.; NAKAHARA, T.; KUSAKABE, K.; MOROOKA S. Cracking of polyethylene – liquefied oil over amorphous aluminossilicate Catalysts. **Energy & Fuels**. Kyushu, Japan, n. 12, p. 1161-1167, dez.1998.
40. BOCKHORN, H.; HORNING, A.; HORNING, U.; SCHAWALLER, D. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. **J. Anal. Appl. Pyrol.** Germany, v. 48 p. 93-109. nov.1998.
41. MURATA, K.; HIRANO, Y.; SAKATA, Y.; UDDIN, M. A. Basic Study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. **J. Anal. Appl. Pyrol.** Ichihara-City, Japan, n.65, p.71-90, aug. 2002.
42. WALENDZIEWSKI, J. Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment... **FUEL** n. 81, p. 473 – 481. july. 2002.
43. BALASKAR, T et al., Comparison of thermal degradation products form real municipal waste plastic and model mixed plastics. **J. Anal. Appl. Pyrol.** Okayama, Japan, n. 70, p. 579-587, February. 2003.
44. MISKOLEZI, N.; BARTHA, L.; DEÁK, G.; JÓVER, B. Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel –like hydrocarbons. **Polymer Degradation and Stability**. Hungary, n.86, p.357 -366, april. 2004.
45. MISKOLEZI, N et al., Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed socks. **Polymer Degradation and Stability**, Hungary, n..91, p. 517 – 526, January. 2006.

46. ONU, P. et al., Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene. **J. Anal. Appl. Pyrol.** Iasi, Romania, n. 49, p.145 -153, october. 1998.
47. SERRANO, D.P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J.M. Catalytic cracking of a polyolefin mixture over different acid solid catalysts. **Ind. Chem. Res.** Madre, Spain, v.39, n. 5, p. 1177 – 1184, jan.2000.
48. VAN GRIECKEN, R.; SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ROJO, C. Thermal catalytic cracking of polyethylene under mild conditions. **J. Anal. Appl. Pyrol.** Madri, Spain, v. 58 /59, p. 127-142, august. 2001.
49. SERRANO, D.P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; GARAGORRI, E. Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstock using a continuous screw kiln reactor. **J. Anal. Appl. Pyrol.** Madri, Spain, v. 58 / 59, p. 789-801, august. 2001.
50. MASUDA, Takao, et al., Chemical recycling of mixture of waste plastic using anew reactor system with stirred heat medium particles in steam atmospheric. **Chemical Engineering Journal.** Kyoto Japan, n.82, p.173 – 181, october, 2001.
51. PASL, JALIL. A. Investigations on polyethylene degradation into fuel oil over tungstophosphoric acid supported on MCM – 41 mesoporus silica. **J. Anal. Appl. Pyrol.** Dhahran, Saudi Arabia, n.65, p.185 – 195, nov, 2001.
52. SEO, Y-H.; LEE, K-H.; SHIN, D-H. Investigation of catalytic degradation of high – density polyethylene by hydrocarbons group type analysis. **J. Anal. Appl. Pyrol.** Kyonggido, South Korea, n.70, p.383 – 398, nov, 2002.]
53. HERNANDEZ, M.R.; GARCIA, A.N.; MARCILLA,A. Study of the gases in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor. **J. Anal. Appl. Pyrol.** Alicante, Spain, n.73, p.314-322, 2005.
54. KODERA, Y.; ISHIHARA, Y.; KUROKI, T. Novel Process for Recycling Waste Plastics to Fuel Gas using a Moving –Bed Reactor . **Energy & Fuel.** 2006, n. 20, p. 155-158, nov. 2005.
55. BUEKEN, A.G.; HUANG, H. Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline – range hydrocarbons from municipal plastics wastes. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 1998, n.23, p.163 - 181, mai, 1998.
56. WALENDZIEWISKI, J. Continous flow cracking of waste plastics. **Fuel Proces. Techn.** 2005, n.86, p. 1263 -1278, dec. 2004.
57. PINTO, F.; COSTA, P.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. Pyrolysis of plastics Wastes. 1. Effect of plastics waste composition on product yield. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 1999, n.51, p.39 -55, sept.1998.
58. KAMINSKY, W. , JOO-SIK K. Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 1999, n.51, p.127-134, dec. 1998.
59. BAGRI, R.; WILLLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of polyethylene. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 2002, n.63, p.29-41, mar.2001.

60. WILLAMS, P. T.; WILLIAMS, E. A. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 1999, n. 51, p. 107- 126, aug.1998.
61. MILNE, B. J.; BEHIE, L. A.; BERRUTI, F. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 1999, n.51, p.157 -166, sept. 1998.
62. MASTRAL, F.J.; ESPERANZA,; BERRUECO,C.; JUSTE,M. Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixtures. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 2003, v.70, p.1-17, jan. 2002.
63. DEMIRBAS, Ayhan. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 2004, n.72, p. 97-102, mai. 2004.
64. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Glossário ANP**. Disponível em:http://www.seculodiario.com.br/arquivo/marco/15/noticiario/meio_ambiente/15_03_08.asp). Acesso em: 08 01 2008.
65. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO,GÁS NATURAL BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP Nº 6**, de 24.2.2005. Brasília: ANP, 2005. 6 p.
66. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO,GÁS NATURAL BIOCOMBUSTÍVEIS. **Portaria ANP Nº 309**, de 27/12/2001. Brasília: ANP, 2001. 37 p.
67. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO,GÁS NATURAL BIOCOMBUSTÍVEIS **Resolução ANP Nº 35**, de 9.11.2007. Brasília: ANP, 2005. 7 p.
68. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO,GÁS NATURAL BIOCOMBUSTÍVEIS **Resolução ANP Nº 310** de 9.11.2001. Brasília: ANP, 2005. 11 p.
69. OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH ADMINISTRATION – OSHA. **Material Safety Data Sheet** : Number ACPA 0003: Polyethylene Homopolymers. 2005. New Jersey, USA.
70. AZEVEDO, F.A. et al., **As bases toxicológicas da Ecotoxicologia**. 1.ed. São Carlos, SP. Intertox. 332 p.
71. KNIE, J. L.W: LOPES, E.W.B, **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA / GTZ, 2004. 289p.
72. INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ-IAP, **Manual de Avaliação de Impactos Ambientais. Importância dos parâmetros ecotoxicológicos em estudos ambientais**. 3. ed. Suplemento 3 – Curitiba: SEMA/IAP/GTZ, 1999.
73. FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA. **Testes ecotoxicológicos, métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA/GTZ, 2004. 289 p.
74. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Água - Teste de Toxicidade aguda com peixe. **Parte I - Normalização Técnica L 5.019-I** CETESB, São Paulo: 1990.
75. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE – **Manual de testes para a Avaliação da Toxicidade de Agentes Químicos**. IBAMA. Brasília, 1990.

76. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resoluções CONAMA**: Resolução n^o 357, de 17 de Março de 2005. Brasília, DF. CONAMA, 2005. 23 p.
77. CAVERO, B. A. S.; PEREIRA-FILHO, M.; ROUBACH, R.; ITAUSSU, D. R. Efeito da densidade de estocagem na homogeneidade do crescimento de juvenis de pirarucu em ambiente confinado, **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v. 38, n. 1, p. 103-107, jan. 2003.
78. LAALE H.W. (1977). The Biology and use of the Zebrafish (*Brachydanio rerio*) in Fisheries Research. A Literature Review. J. Fish Biol.n.10, p.121-173, fev.1977.
79. REIS, R. E. ; KULLANDER, S. O. ; FERRARIS JR, C. J. **Freshwater fishes of South and Central America**. 1. ed. Porto Alegre: Edipucrs, 2003. v. 1. 729 p.
80. COMMISSION DIRECTIVE 2001/59/EC. C.15. Fish, Short-Term Toxicity Test on Embryo And Sac-fry stages. Annex 1. Guidance on performance of a toxicity test on embryos and sac-fry of Zebrafish(*Brachydanio rerio*). Bucarest, Romanainne. **Official Journal**. L 225 , august, 2001 p.1 - 333.
80. TRAMUJAS, F.F.; FÁVARO, L.F.; PAUKA, L.M.; SILVA DE ASSIS, H.C. Aspectos reprodutivos do peixe-zebra, *Danio rerio*, exposto a doses subletais de deltametrina. **Archives of Veterinary Science**, Brasil. v. 11, n. 1, p. 48-53, 2006.
81. SAAR, Jörg. H, Biotestes para efluentes industriais – Ameaça ou Solução? Disponível em www.umwelt.com.br/v2/module/artigo/liles/18_FL.ANEXADO. Acesso em: 31 out. 2007
82. FRACÁCIO, Renata et ali., Alterations on Growth and Gill Morphology of *Danio rerio* (Pisces, Cyprinidae) Exposed to the Toxic Sediments, **Brazilian Archives of Biology and Tecnology**, São Carlos, São Paulo, v. 46, n. 4, 685 – 695p, dez. 2003.
83. CAMPAGNA, Aline Fernanda, **Toxicidade dos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Monjolinho (São Carlos- SP)** : ênfase nas substâncias cobre, aldrin e heptacloro. 268 f. (Dissertação de Mestrado)- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, São Paulo, 2005.
84. MAGALHÃES, D.P.; CUNHA, R. A.; SANTOS, J.A.A.; BUSS, D.F.; BAPTISTA, D. F. Behavioral response of Zebrafish *Danio rerio* Hamilton 1822 to sublethal stress by sodium hypochlorite: ecotoxicological assay using an image analysis biomonitoring system. **Ecotoxicology**. Rio de Janeiro, RJ., v.16, n.5 p. 417-422, july, 2007.
85. BERTOLETTI, Eduardo. **Estimativa de efeitos tóxicos crônicos com *Danio rerio* (Pisces: Cyprinidae)** / Estimate of chronic toxic effects with *Danio rerio* (Pisces: Cyprinidae). São Paulo; s.n; 2000. 120 p.Tese (Doutorado)-Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, SP,2000.
86. SPITSBERGEN, J. M; KENT, M. L, The State of the Art of the Zebrafish Model for Toxicology and Toxicologic Pathology Research—Advantages and Current Limitations, **Toxicologic Pathology**, v. 31(Suppl), 62 – 87p. 2003.
87. WINKALER, E. U.: SILVA, A. G.. : GALINDO, H. C.: MARTINEZ, C. B. R, Biomarcadores histológicos e fisiológicos para o monitoramento da saúde de peixes de ribeirões de

- Londrina, Estado do Paraná. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 23, n. 2, 507 – 514p. mar. 2001.
88. MACHADO, M. R. Uso de brânquias como indicadores de qualidade das águas. UNOPAR, **Cient. Ciênc. Biol. Saúde**. v.1, p.63 -67. out. 1999.
89. OSTI, Sílvio. César. **Toxicidade aguda, comportamento e análises anatomopatológicas em diferentes espécies de peixes expostos à formulação comercial contendo deltametrina**. São Paulo, 2005. 220 p. Tese (Doutorado Patologia Experimental e Comparada). Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia (FMVZ). Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2005.
90. RAO, K.S.; RAO, K,V,R, Lipid derivatives in the tissues of the freshwater teleost, *Saurotherodon mossambicus*, (*Tilapia mossambica*)- Effects of methyl parathion. **Proc. Indian, Natna. Sci. Acad.**, v.47,n.1,p.53 -57, 1981.
91. CRUZ, Claudinei et ali,. Toxicidade aguda e histopatologia do fígado de larvas de Trairão (*Hoplias lacerdae*) expostas a solução aquosa de formaldeído a 10%. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, Curitiba, v. 15, p.21-28. jan/dez.2005.
92. JOP, K.M. et.al., Ecotoxicological hazard assessment of two polymers of distinctively different molecular weights. **Archives of Environmental and Toxicology** . Belgrade, v. 34, p. 145 – 155, 1998.
93. GORDANA, T. et.al., Ecotoxicology of diesel fuel and its combustion products. **Journal of Occup. And Environm. Medicine**. New York, USA. v.6, n.2;3, p. 5.

CAPÍTULO 2.

Análise físico-química de combustíveis líquidos obtidos por craqueamento termo-catalítico de polímeros.

Tavares, Maria Gizelda de Oliveira; Antoniosi Filho, Nelson Roberto*
Programa de Doutorado em Ciências Ambientais - Universidade Federal de Goiás – Campus II,
Samambaia, Bloco ICB IV, Goiânia, Goiás, Brasil.
nelson@quimica.ufg.br

Machado, Camilo; Vieira, Antonio Wander Leite; Sá, José Henrique
Hedesa Tecnologias LTDA, Av. Osmar Cunha 126 Conj. 703, Centro, Florianópolis (SC)

Vechiatto, Wellington Wagner Dias (PQ); Costa, Bill Jorge (PQ)
Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis, Instituto de Tecnologia do Paraná, Rua
Professor Algacyr Munhoz Mader, 3775 - CIC, 81350-010, Curitiba, Paraná (PR).

RESUMO

Realizou-se o craqueamento termo-catalítico de polímeros como polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e cloreto de polivinila (PVC) para avaliar a possibilidade de produção de combustíveis líquidos e gasosos, similares a combustíveis convencionais tais como diesel e gasolina. Os resultados demonstraram que o poliestireno (PS) e o cloreto de polivinila (PVC) não foram recomendados ao processo de craqueamento termo-catalítico devido à formação de compostos aromáticos e cloreto de hidrogênio, respectivamente. A fração pesada do produto líquido resultante do craqueamento de PEBD se assemelha ao óleo diesel, tanto na composição química quanto nas propriedades físico-químicas.

Palavras chave: polímeros, craqueamento termo-catalítico, combustível

Physical-chemical analysis of liquid fuels obtained by the thermal catalytic cracking of polymers.

ABSTRACT

Thermal catalytic cracking of low density polyethylene (LDPE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), and polyvinyl chlorite (PVC) was developed for evaluate the production of liquid and gas fuel, similar to conventional fuel as diesel and gasoline. Results demonstrate that polystyrene (PS) and polyvinyl chlorite (PVC) were not recommended to proceed the thermal catalytic cracking that causes formation of aromatic composts and hydrogen chloride, respectively. The heavy fraction of the liquid product resultant of LDPE cracking is similar to diesel as much chemical composition as physical-chemical properties.

Key word: polymers, thermal catalytic cracking, fuel

INTRODUÇÃO

O consumo de petróleo estimado no mundo para o ano de 2006 alcançou cerca de 84,5 milhões de barris/dia, segundo a Organização de Países Exportadores de Petróleo – OPEP¹. Apesar da diminuição das reservas mundiais, o petróleo assume uma importância cada vez maior na vida das pessoas. Ele se faz presente no dia-a-dia em diversos momentos, do lençol de fibra sintética aos combustíveis, do plástico da escova de dente ao chiclete.

Durante o refino de petróleo e do gás natural, através de processos físico-químicos, como a pirólise, há a produção da nafta e a conversão de hidrocarbonetos em outras estruturas menores, de tal modo que eles podem ser quebrados, recombinados e transformados gerando, em grande escala, uma diversidade de produtos responsáveis pela produção de materiais básicos da indústria petroquímica.

Esses materiais básicos geram os plásticos que são utilizados pela população como embalagens, utilidades domésticas, tecidos, calçados, alimentos, brinquedos, materiais de limpeza, pneus, tintas, eletro-eletrônicos, materiais descartáveis e muitos outros.

No Brasil, a produção total anual de plásticos é de 4.514.822 toneladas, com uso interno de 4.213.418 toneladas², assim distribuídos: 26% de Polipropileno–PP; 16% de Polietileno de Alta Densidade–PEAD; 16% de Cloreto de Polivinila–PVC; 13% de Polietileno de Baixa Densidade–PEBD; 12% de Politereftalato de Etileno–PET; 9% de Polietileno Linear de Baixa Densidade–PEBDL; 7% de Poliestireno–PS; e 1% de Poliacetato de Vinila–EVA³.

A grande produção também tem como consequência a geração de grandes quantidades de lixos plásticos que são de difícil degradação e que, por isso, produzem um impacto ambiental muito grande. Dentre as soluções encontradas para minimizar o descarte exagerado de plásticos, a reutilização e a reciclagem são os processos mais viáveis no momento.

Como a reciclagem mecânica encontra limitações devido ao consumo de energia e ao baixo consumo de plástico reciclado, o material restante irá contaminar o meio ambiente. Por isso, há várias pesquisas estudando formas de utilização de resíduos plásticos, usando a pirólise^{4,5,6,7,8,9}, ou o craqueamento termo-catalítico^{10,11,12,13,14,15,16}, para obtenção de subprodutos tais como óleos e líquidos combustíveis, que podem ser usados como fontes energéticas alternativas.

O primeiro processo de craqueamento térmico do petróleo foi realizado em 1913¹⁷, quando combustíveis destilados e óleo bruto foram aquecidos em altas pressões em grandes recipientes, transformando-se em pequenas moléculas com características antidetonante. Porém, esse processo possui a desvantagem de produzir grande quantidade de coque.

Já o craqueamento termo-catalítico do petróleo, realizado pela primeira vez em 1936¹⁷, com argilas naturais quimicamente tratadas e usadas como catalisadores, faz com que os hidrocarbonetos complexos sejam transformados em moléculas mais simples, com o objetivo

de aumentar a qualidade e a quantidade de produtos mais leves e diminuir volume dos resíduos.

Tanto o craqueamento térmico quanto o craqueamento termo-catalítico são usados hoje, para converter resíduos sólidos domésticos em frações mais leve como querosene, gasolina, gás liquefeito e resíduo petroquímico, gerando frações de combustíveis e gases leves que podem ser utilizados em processos de combustão ou na síntese de outros produtos.

A utilização da reciclagem energética do plástico via craqueamento, como fonte de combustível para altos fornos nas siderúrgicas, tem reduzido o custo operacional do processo siderúrgico e contribuído com a redução do descarte de material plástico¹⁸.

A vantagem da reciclagem energética de plásticos em relação à combustão do carvão, que ainda é usada nos dias atuais, é que o plástico ao ser queimado não libera enxofre e seus óxidos para a atmosfera¹⁹.

Apesar da reciclagem energética do plástico já estar sendo realizada há algum tempo^{20,21}, os processos de obtenção dos sub-produtos são diferenciados, porque usa-se catalisadores, reatores e condições do craqueamento diferentes.

Dentre os polímeros submetidos a craqueamento estão os polietilenos (PEAD, e PEBD), os polipropilenos, os poliestirenos e o cloreto de polivinila, cujos monômeros são apresentados na Figura 1.

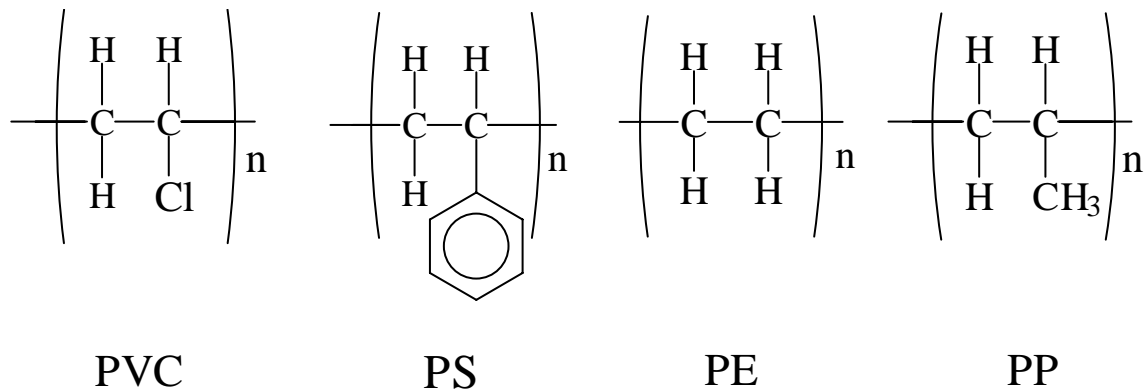


Figura 1. Estrutura química dos polímeros policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), polietileno (PE) e polipropileno (PP).

Entretanto, por concorrer com o processo de reciclagem e por fornecer um novo tipo de combustível líquido, o processo de craqueamento termo-catalítico aplicado a polímeros para a produção de combustíveis precisa ser avaliado com respeito a parâmetros econômicos, físico-químicos e ambientais, tornando-se estes dois últimos, objetivos deste trabalho.

EXPERIMENTAL

a) Amostragem de polímeros

Os polímeros utilizados no craqueamento foram obtidos em forma de peletes (pequenos pedaços) brancos e puros, junto as empresas Plastimax Indústria e Comércio de Plásticos (fornecedora de PEBD); Incoplastic Indústria de Plástico (fornecedora de Polipropileno) e Hedesa Tecnologias Ltda (fornecedora de Cloreto de Polivinila), sendo essas localizadas em Aparecida de Goiânia (Goiás). O PS foi obtido no Centro Comércio de Isolantes (na forma de isopor) em Goiânia (Goiás) Por ser tratado de material puro, não houve a necessidade de efetuar qualquer pré-tratamento antes do processo de craqueamento.

b) Craqueamento termo-catalítico dos polímeros

O craqueamento termo-catalítico foi realizado em reator de leito fixo de aço inox, produzido pela Hedesa Tecnologias Ltda²², aquecido externamente por chama de gás de cozinha, acoplado a um sistema termopar para o controle da temperatura.

O processo consistiu na adição da amostra polimérica a um catalisador patenteado por essa empresa, dentro do reator, de tal modo que a proporção em que a amostra vai sendo aquecida, o catalisador vai atuando e quebrando as estruturas poliméricas. O processo de craqueamento é realizado em aproximadamente 4 horas.

Os polímeros se convertem em uma fase líquida (combustível), outra gasosa e uma fase sólida escura denominada de coque, e todas as fases são separadas baseando-se na temperatura de aquecimento do processo. O catalisador é separado junto com o coque.

Através da massa inicial de polímero utilizada no craqueamento, da massa de água formada no processo, da massa de líquido combustível e de coque gerado, calculou-se a massa de fase gasosa gerada no processo, e com isso realizou-se o balanço de massa.

Para cada polímero avaliado no processo de craqueamento foram pesados 2,0 kg de amostras de PEBD, PP, PS e PVC, sendo esses transferidos para um reator cuja capacidade é de 10 kg, A massa de catalisador adicionada corresponde a 20% da massa total de plástico, isto é, 400g de catalisador, sendo o mesmo patenteado pela Hedesa Tecnologias Ltda, no Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – INPI MDICE, sob o número PI 0001321.

O processo de craqueamento foi monitorado em função do aumento da temperatura, no sentido de permitir a coleta das frações de vapor de água e gases leves (entre 85^oC a 95^oC), de gases (entre 150^oC e 250^oC), de fase líquida (entre 250^oC e 400^oC), e a remoção final da fase do coque com o catalisador (430^oC).

A análise dos gases resultantes do craqueamento dos polímeros foi realizada usando um Cromatógrafo da Varian, modelo Chromatography System CP 49000 - Varian Portable Field Case - Serie CP 49300, com temperatura inicial do forno em 40^oC e final de 70^oC, e com duas

colunas: a primeira de metilpolisiloxano – CP Sil (4 metros de comprimento) e a segunda de Poraplot Q (10 metros de comprimento). Utilizou-se hélio como gás de arraste e detector TCD.

c) Análise cromatográfica das frações líquidas de óleos brutos obtidas pelo craqueamento termo- catalítico de polímeros

A análise da fração líquida de óleos brutos provenientes do processo de craqueamento termo-catalítico dos polímeros foi realizada por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas^{23,24}. O equipamento utilizado foi um HRGC-MS da série QP 5000, modelo QP 5050 A da Shimadzu²⁵.

As condições cromatográficas para a análise da fração líquida combustível, para cada tipo de polímero, são descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições para a análise por HRGC-MS dos óleos brutos de PEBD, PP e PS.

Parâmetros Cromatográficos	Condições operacionais em função da amostra analisada		
	Óleo Bruto de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	Óleo Bruto de Polipropileno (PP)	Óleo Bruto de Poliestireno (PS)
Coluna	DB1(metil polixisilano), série 1411996 H, marca JPW Scientific, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm		
Gás de arraste	Hélio sob pressão de 44,5kPa e vazão de 0.9 mL/min		
Detector	Espectrômetro de Massas no Modo de Impacto Eletrônico (SCAN)		
Razão de Split	1:96	1:96	1:106
Velocidade linear	35 cm/s	35 cm/s	33,6 cm/s
Temperatura do injetor (°C)	280	320	320
Temperatura de interface (°C)	310	320	320
Volume de amostra (µL)	1,0	0,5	0,2
Temperatura do forno	40°C (3min), 5°C/min 150°C, 10°C/min 310°C (41 min)	40°C (3min), 5°C/min 150°C, 10°C/min 310°C (38min)	60°C (1min), 5°C/min 100°C, 20°C/min 175°C, 5°C /min 320°C (1 min)

A presença de n-alcanos nas amostras fração líquida de PEBD, foi investigada usando padrões de n-alcanos de C19 a C40 adquiridos junto a PoliScience Corporation, (Illinois, USA).

Foram utilizados alguns padrões de poliaromáticos, tais como Acenafteno, Benzoperileno, Antraceno, Criseno, Fenantreno, Fluoreno, Fluoranteno, Naftaleno e Pireno (Aldrich, Saint Louis, USA), para investigar a presença de hidrocarbonetos poliaromáticos nas frações líquidas combustíveis.

Após a avaliação química dos líquidos combustíveis brutos resultantes do craqueamento catalítico dos polímeros, optou-se por avaliar também as frações leve e pesada desses óleos brutos, obtidas por processo de destilação simples, já que o fracionamento por destilação produz combustíveis de melhor qualidade.

d) Destilação e análise dos líquidos combustíveis de PEBD e PP

Foi realizada a destilação simples de 500mL do óleo bruto resultante do craqueamento termo-catalítico de PEBD e PP, em temperatura controlada, para se definir a melhor temperatura de separação das fases leve e pesada. As frações coletadas foram analisadas por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (HRGC-MS) para definir qual a melhor temperatura a ser usada no processo de destilação de cada fase.

Foram desenvolvidas metodologias específicas para a análise das frações destiladas de PEBD e PP, sendo que as condições cromatográficas constam da Tabela 2.

Tabela 2. Condições operacionais para a análise das frações leve e pesada dos plásticos PEBD e PP por HRGC-MS.

Parâmetros Cromatográficos	Condições operacionais em função da amostra analisada	
	Frações Leve e Pesada de Óleo de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	Frações Leve e Pesada de Óleo de Polipropileno (PP)
Coluna	DB1(metil polixisilano), série 1411996 H, marca JPW Scientific, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm	
Gás de arraste	Hélio sob pressão de 44,5kPa e vazão de 0,9 mL/min	
Detector	Espectrômetro de Massas no Modo de Impacto Eletrônico (SCAN)	
Razão de Split	1:99	1:99
Velocidade linear	35	25
Temperatura do injetor (°C)	280	280
Temperatura de interface (°C)	310	310
Volume da amostra (µL)	0,5	0,5
Temperatura do forno	30°C (1min), 5°C/min 150°C, 10°C/min 310°C (41 min)	30°C (1min), 5°C/min 150°C, 10°C/min 310°C (41 min)

e) Análise das características físico-químicas

Foram realizados ensaios físico-químicos no Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR)²⁶ dos óleos brutos resultantes do craqueamento dos polímeros PEBD e PP, bem como das frações pesadas resultante da destilação dos dois polímeros, para serem comparadas com o óleo diesel. Esse mesmo tipo de análise comparativa foi desenvolvida com a gasolina e as frações leves resultantes da destilação dos óleos brutos de PEBD e PP.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

a) Análise da fração gasosa dos plásticos

O craqueamento de PVC provoca a formação de cloreto de hidrogênio, o qual é um gás tóxico e que pode também reagir, ainda que lentamente, com as partes metálicas do sistema de craqueamento.

O processo de craqueamento termo-catalítico do PVC demonstrou ser inviável, devido a formação desse gás, o qual foi verificado pela imersão do mesmo em uma solução de nitrato de prata, resultando na formação de grandes quantidades de precipitado de cloreto de prata.

A confirmação da presença do cloreto de hidrogênio foi verificada pela dissolução do precipitado nitrato de prata formado, em uma solução concentrada de hidróxido de amônio.

Desta maneira, assim que verificou-se a ocorrência de emissão de HCl, o processo de craqueamento do PVC foi interrompido.

A avaliação química dos gases resultante do craqueamento de PEBD demonstrou que a formação de gás metano (96,4%) predominou durante os noventa minutos iniciais do processo de craqueamento, seguidos, no restante do processo de análise, pelos gases propano (30,54%), etano (14,75%), butano (12,22%), pentano (12,17%), hexano (11,32%), heptano (2,76%) e octano (1,82%).

A avaliação dos gases resultantes do craqueamento de PP foi semelhante ao obtido para o PEBD, variando apenas o tempo e a fração molar do metano (81,62%), que predominou apenas durante os 10 minutos iniciais. No período posterior predominaram os seguintes gases: propano (30,54%), etano (14,74%), butano (12,22%), pentano (12,17%), hexano (11,32%), heptano (2,76%) e octano (1,82%).

Para os gases emanados do craqueamento de PS, predominou nos primeiros 26 minutos o metano (97,15%), e no restante da análise foram obtidos etano (2,20%), propano (0,29%), pentano (0,13%) e butano (0,09%). Não foi verificada a presença de gases com 6 a 8 átomos de carbono, tal como obtido para os outros polímeros avaliados.

Por ser um gás que intensifica o efeito estufa, mas que possui um alto poder calorífico, o metano pode ser reutilizado para o aquecimento dos reatores usados no processo de craqueamento termo-catalítico, não permitindo sua emissão à atmosfera.

b) Balanço de massa dos processos de craqueamento dos polímeros

No processo de craqueamento termo-catalítico obteve-se preponderância da fração líquida de óleos brutos, tanto para o PEBD (81,25% m/m), como para o PP (88,00% m/m), e para o PS (84,10% m/m). A massa média da fração gasosa formada foi maior para o craqueamento de PEBD (16,75% m/m) do que a do PP (11,60% m/m) e PS (4,90% m/m). A massa de coque residual para o craqueamento de PEBD foi de 2,00% (m/m) para PP foi de 0,40 % (m/m), enquanto que para PS foi de 11,00% (m/m).

Assim sendo, os craqueamentos dos polímeros PEBD, PP e PS produziram maior rendimento das frações líquidas do que outras metodologias de craqueamento citadas na literatura^{7,8,17,18,22}.

Além disso, o resíduo sólido (coque) resultante do craqueamento termo-catalítico corresponde no máximo a 2% m m da massa total dos polímeros, mostrando que esse processo de reciclagem energética, além de produzir energia alternativa, apresenta reduzida formação de resíduos.

c) Análise da fração de óleos brutos

Para cada tipo de polímero analisado, as frações de óleos brutos formadas apresentaram características diferentes.

O óleo bruto de PEBD é marrom, com presença de pequena quantidade de material particulado, odor pronunciado e similar ao do diesel, e massa específica de 778,0 kg/m³, a qual é inferior a estabelecida para o diesel (835,0 a 845,0 Kg/m³) e superior a da gasolina (730 a 760 kg/m³).

O óleo bruto de PP tem cor marrom amarelado, odor pronunciado, não apresenta material particulado, e possui massa específica de 750kg/m³, a qual encontra-se inclusive dentro da faixa de densidade especificada para a gasolina.

O óleo bruto de PS tem cor marrom escura, com bastante presença de material particulado e odor pronunciado e desagradável, com massa específica de 910,0 kg/m³.

A análise cromatográfica dos óleos brutos de PEBD revelou a presença de n-alcanos e n-alcenos, na faixa de C4 a C30, não apresentando compostos aromáticos.

No cálculo da concentração dos componentes da amostra de PEBD, baseando-se no processo de normalização das áreas dos picos, observou-se a presença de 62,03% de alcanos, 37,17% de alcenos, e 0,8% de alcadienos, predominando dessa forma os compostos parafínicos ou saturados.

Através desta análise também pode-se observar as maiores concentrações dos compostos leves C4 a C8, nos tempos de eluição de 1,6 minutos a 6 minutos e de compostos pesados C14 a C26, nos tempos de eluição de 25 e 40 minutos.

Comparando-se os cromatogramas obtidos para as análises do óleo bruto de PEBD com o obtido para o diesel tipo B (Figura 2), observa-se que ambos são preponderantemente formados por n-alcanos, sendo que no óleo bruto de PEBD há maior abundância de n-alcanos C6 a C8 e C16 a C27, enquanto no diesel predominam n-alcanos de C13 a C22.

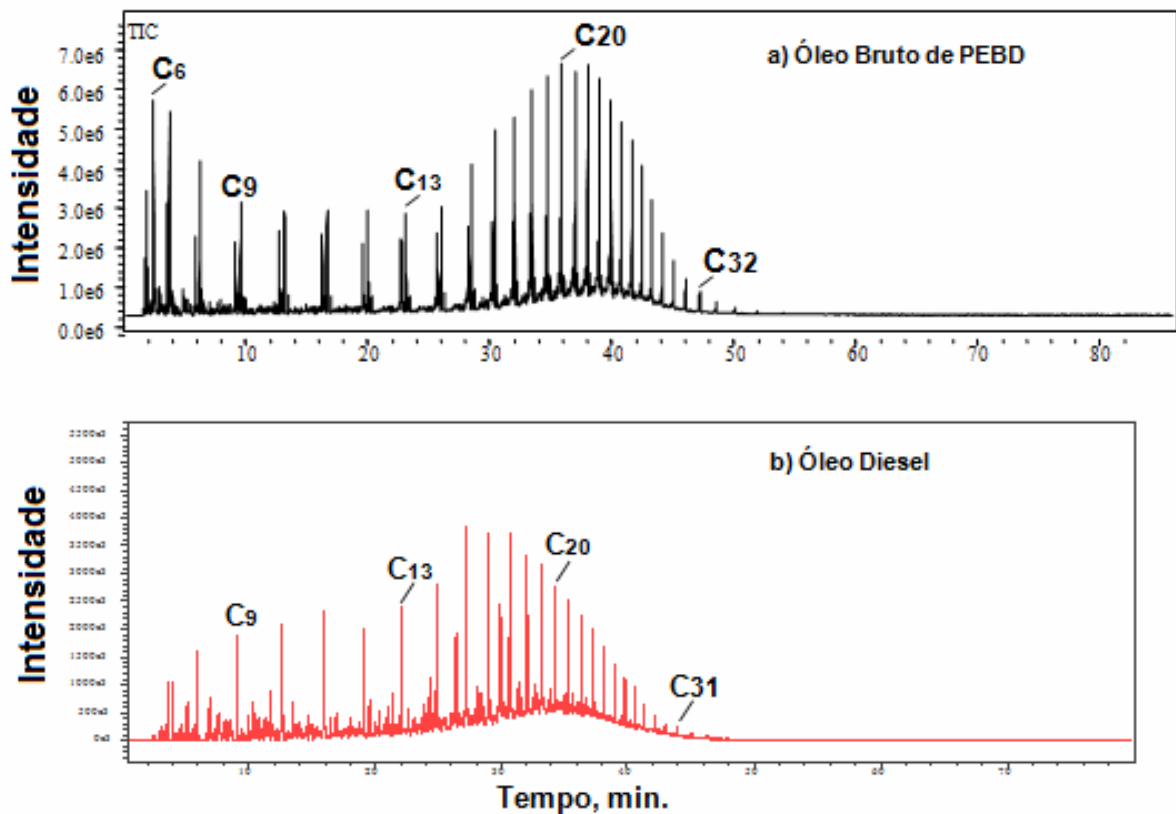


Figura 2. Cromatogramas da fração líquida do PEBD e de diesel tipo B

Enquanto o craqueamento do PEBD gera, preponderantemente, hidrocarbonetos lineares, o craqueamento do PP gera uma fase líquida composta basicamente de alcanos e alcenos ramificados e cíclicos, variando na faixa de C4 a C19.

Também foi identificada a presença de séries homólogas a partir de C6, com predominância de C6, C7, C8, C9, C11, C12 e C18, conforme Figura 3. Assim sendo, o craqueamento de PP produz hidrocarbonetos mais leves que o craqueamento de PEBD.

Neste sentido, é importante observar que a presença de hidrocarbonetos ramificados aumenta a octanagem, o que indica que o óleo bruto de PP poderá ser energeticamente mais rentável que o óleo diesel ou a gasolina comum.

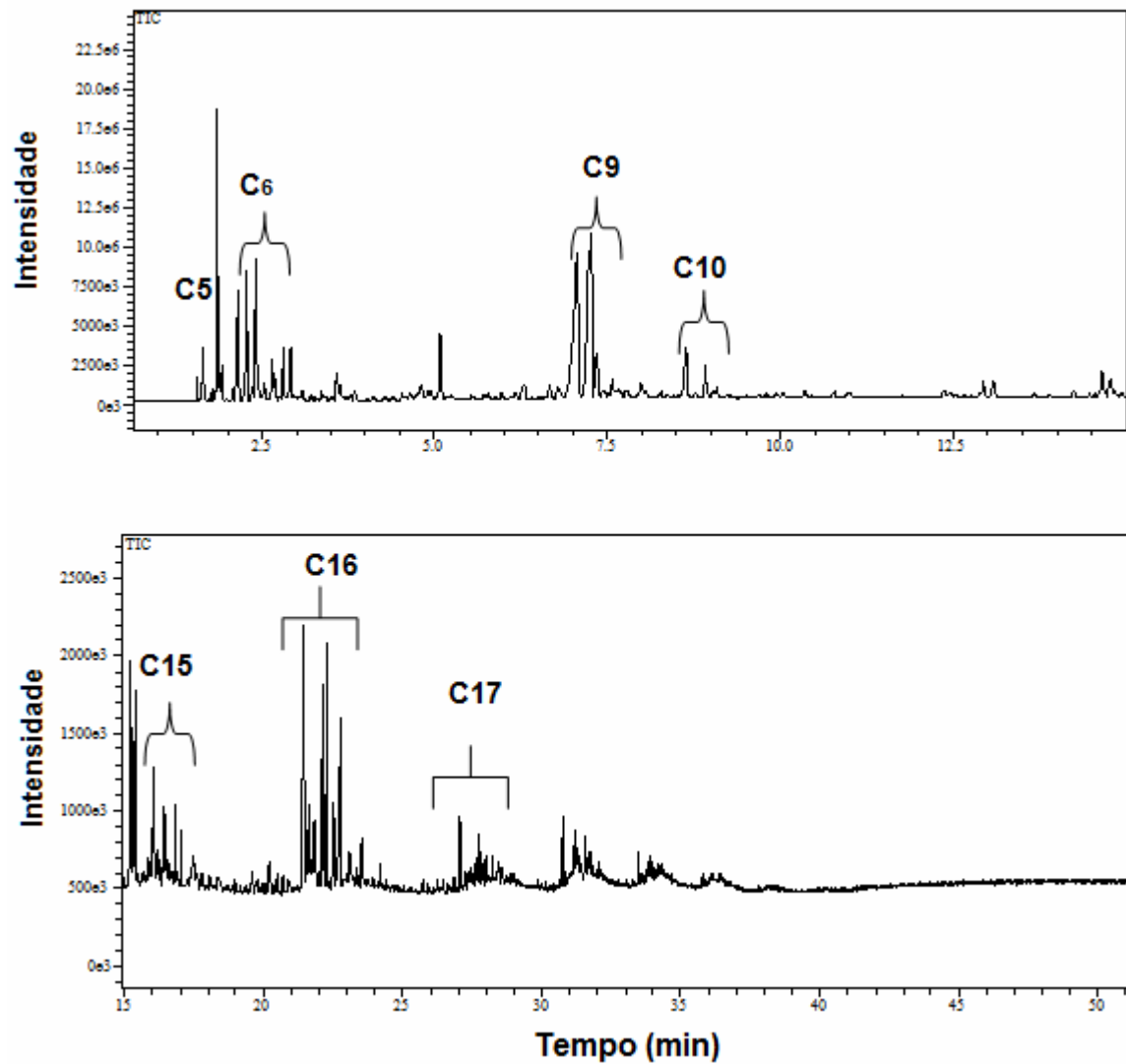


Figura 3. Secções do cromatograma de óleo bruto do PP.

A análise da fração líquida do produto de craqueamento do PS, dada na Figura 4, determinou a presença dos hidrocarbonetos aromáticos polinucleares acenafteno e o fluoranteno, e também de outros compostos monoaromáticos, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e outros, os quais são classificados pela Organização Mundial de Saúde como carcinogênicos e genotóxicos²⁷. Assim sendo, não é recomendado efetuar o craqueamento termo-catalítico de amostras de OS, sem que haja elevado controle na emissão de gases a partir do sistema de craqueamento.

Desta maneira, dado ao fato de benzeno, tolueno, etil-benzeno, estireno e alguns hidrocarbonetos aromáticos polinucleares serem considerados tóxicos e terem seu monitoramento em tido como obrigatório em muitos países, não se realizou o fracionamento do óleo bruto de PS.

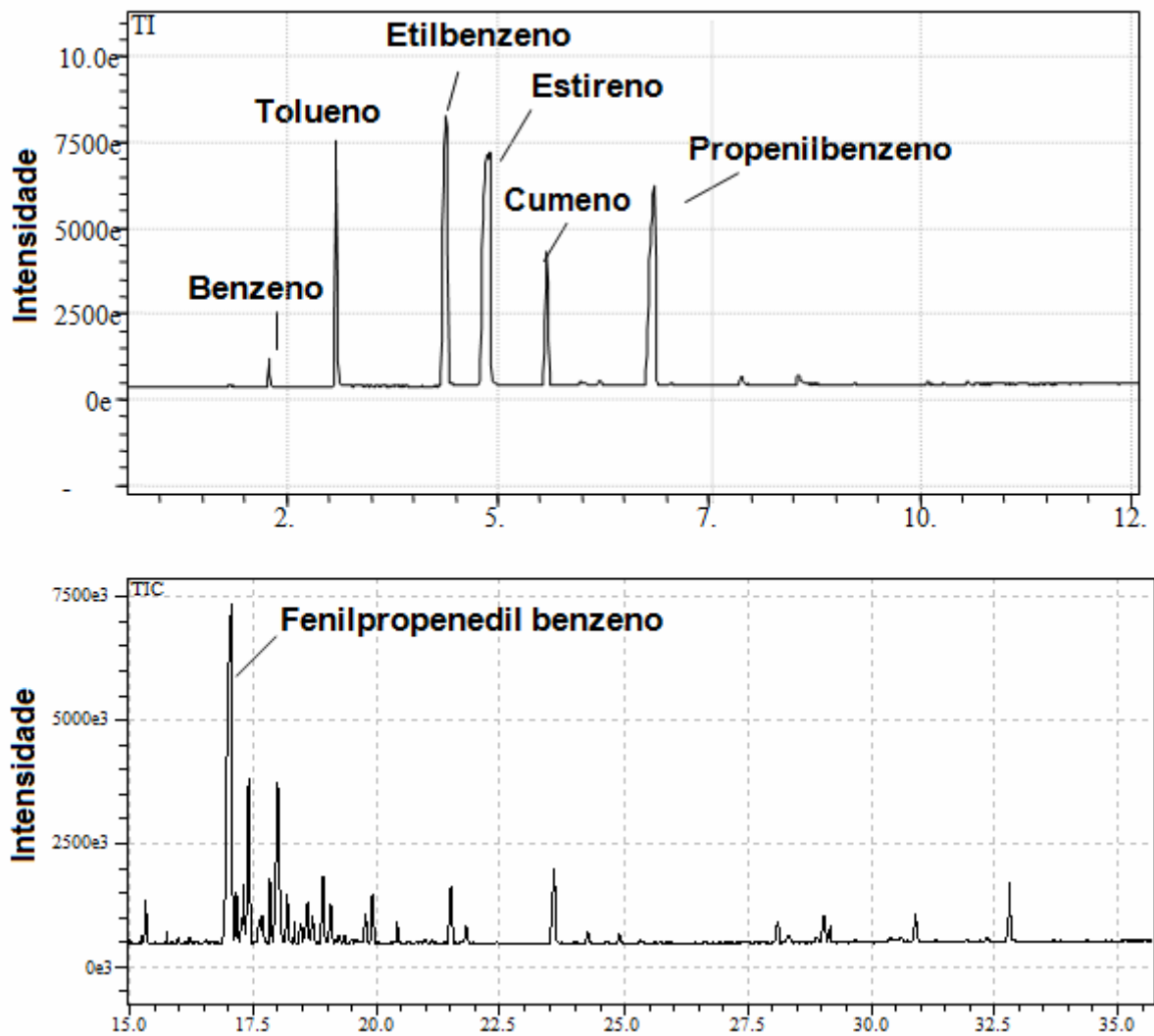


Figura 4. Secções do cromatograma do óleo bruto de PS

c) Destilação e análise das frações leves e pesada de PEBD e PP

Realizou-se o processo de destilação simples, separando as frações denominadas de leves e pesadas de PEBD e PP, sendo que a fração leve de PEBD foi obtida a até 80°C e, a partir desta temperatura a até 180°C isolou-se a fração pesada. A fração leve de PP foi obtida a até 75°C e, a partir desta temperatura a até 90°C isolou-se a fração pesada.

Observou-se também que durante o processo de destilação, tanto do PEBD como do PP, que nem toda fração combustível foi destilada, restando uma massa que se solidifica a temperatura ambiente, e que corresponde a uma mistura de alcanos e alcenos de alta massa molecular, isto é, de cadeias carbônicas acima de C19.

Apesar do óleo bruto de PEBD ter demonstrado predominância de n-alcanos, ao se realizar a separação das frações leve e pesada observou-se na fração leve a presença predominante de alcenos (60,82%), na maioria ramificados e cíclicos, na faixa de C4 a C12, além de um pequena quantidade de compostos aromáticos. Por sua vez, a fração pesada de

PEBD apresentou a presença de alcanos ramificados (32,81%) e n-alcenos (41,07%). Assim, a maior parte dos n-alcanos do óleo bruto de PEBD encontra-se na fração sólida que surge como remanescente do processo de destilação.

Com relação ao PP, tanto na fração leve quanto na fração pesada houve predomínio de alcenos ramificados (48%).

Na Figura 5, compara-se os perfis cromatográficos do óleo bruto e da fração pesada de PEBD, enquanto que a Figura 6 compara os perfis cromatográficos do óleo bruto e da fração leve de PP.

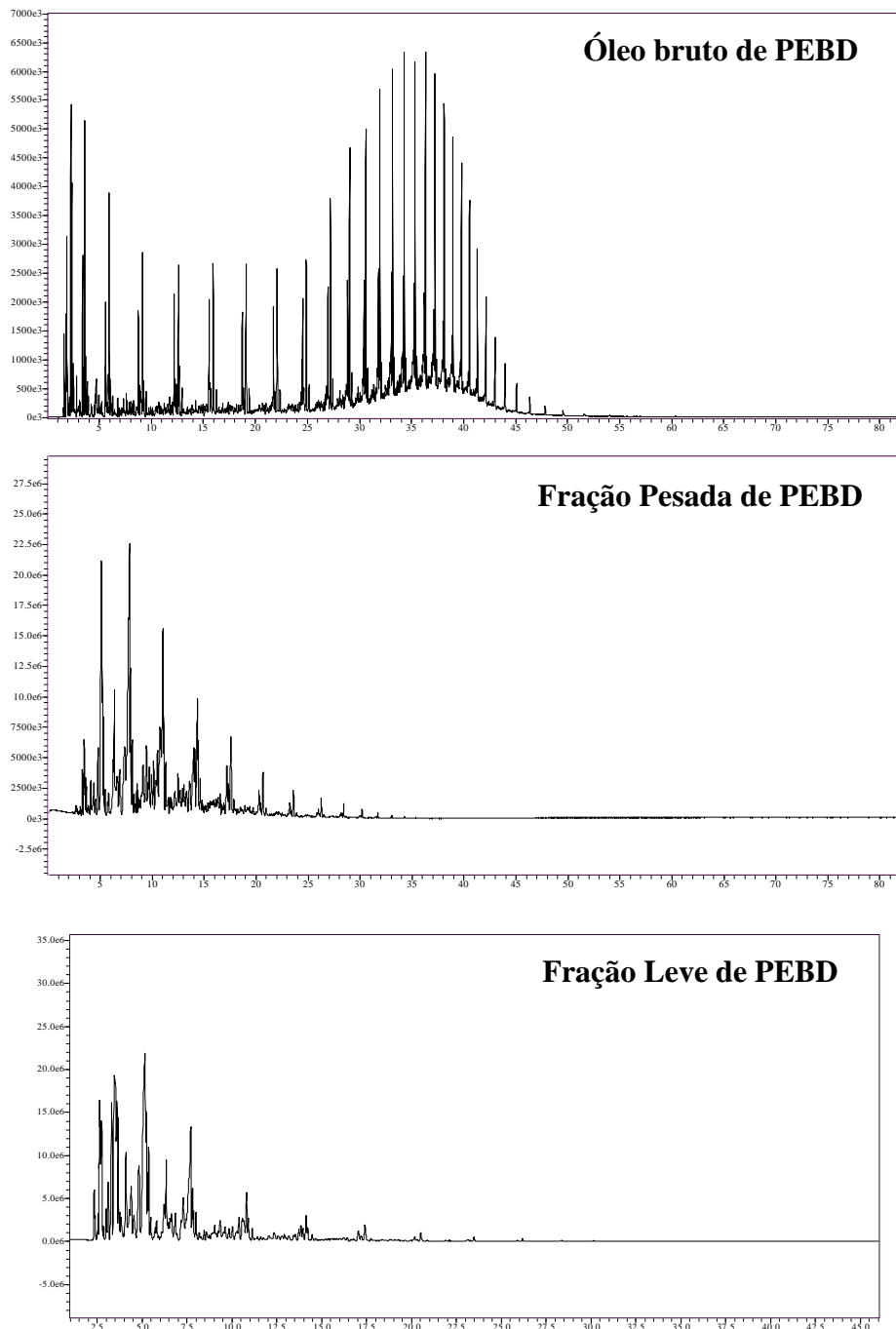


Figura 5. Cromatogramas comparativos dos óleos brutos e das frações leve e pesada de PEBD.

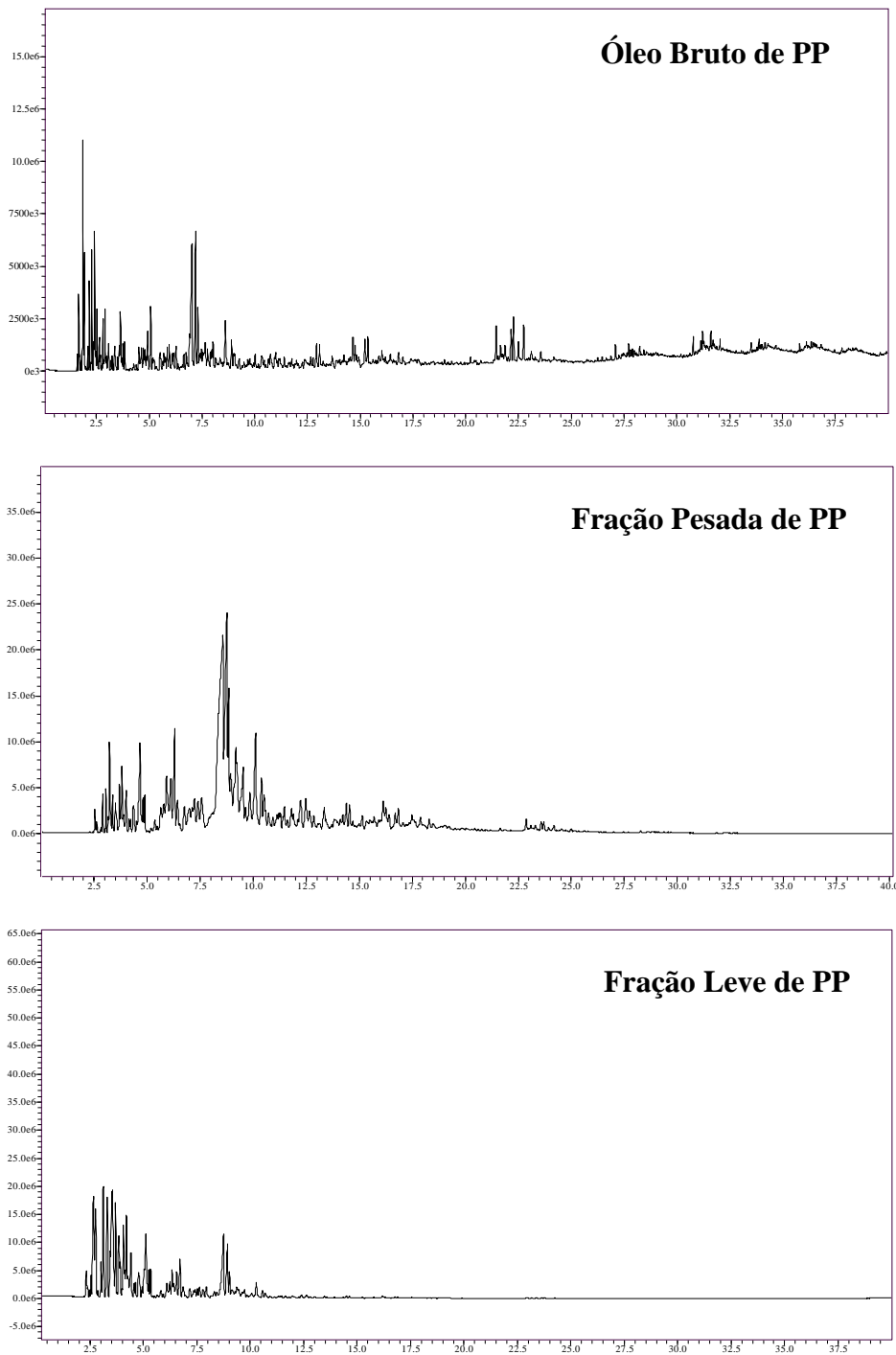


Figura 6. Cromatogramas comparativos dos óleos brutos e das frações leve e pesada de PP.

d) Análise das características físico-químicas dos líquidos combustíveis e de suas frações destiladas

Completando o processo de avaliação físico-química dos combustíveis derivados de PEBD e PP foram realizadas algumas análises dessas amostras, comparando-se os resultados com o óleo diesel para as frações pesadas (Tabela 3) e com a gasolina para as frações leves (Tabela 4).

Os parâmetros físico-químicos referentes aos combustíveis líquidos brutos e das frações pesadas de PEBD e PP foram avaliados com base nas normas de controle do óleo diesel de interior (tipo B), em conformidade com a Resolução de nº15 da Agência Nacional de Petróleo – ANP de 19.07.06²⁸, já que esses parâmetros são responsáveis pela qualidade dos combustíveis e, conseqüentemente, pelo bom desempenho dos motores.

Tabela 3. Comparação entre as especificações para o Óleo Diesel Tipo B e as obtidas para os derivados brutos e pesados do craqueamento termo-catalítico de PEBD e PP.

ESPECIFICAÇÃO	UNID.	LIMITES DIESEL TIPO B	ÓLEOS BRUTOS		FRAÇÕES PESADAS	
			PEBD	PP	PEBD	PP
Aspecto	--	LIMS	apresenta turbidez	apresenta turbidez	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Cor ASTM	--	3.0	--	--	1,5	1,5
Massa específica a 20/4 ^o C	kg/m ³	820 - 880	788,4	861,8	794	785
Viscosidade a 40 ^o C, máximo	cSt	2,0 a 5,0	2,285	1,175	2,271	1,825
Ponto de Entupimento de Filtro a frio, máximo	°C	12	15	NR	- 4	- 15
Enxofre total, max,	mg kg	2000	30,0	27,5	27,6	23,3
Água e Sedimentos	% Vol.	0.05	8,0	0,3	0,00	0,00
Resíduo de Carbono, Ramsbottom, nos 10% finais da destilação, max.	% Massa	0.25	0,06	0,06	0,025	0,03
DESTILAÇÃO 10% vol. de recuperados; 50% vol. de recuperados, Max.; 85% vol. de recuperados, Max.; 90% vol. de recuperados;	°C	Anotar	130,0	106,0	194	154
		245 a 310	288,0	208,0	248	226
		370	372	335,0	309	285
		Anotar	382	359,0	326	295
Ponto de fulgor, min	°C	38	< 20	< - 5	52	< -5
Índice de Cetano, Calculado, min	--	45	75,5	34,0	NR	NR
Corrosividade ao cobre, 3h, 50 ^o C	--	1	1 b	1 b	1b	1b

- NR: Ensaio não realizado
- Observação: Em vermelho destacam-se os parâmetros que se encontram fora dos limites estabelecidos pela Resolução de nº15 da ANP, de 19/07/06

Dos parâmetros avaliados em relação ao diesel, pode-se constatar que o aspecto dos dois óleos brutos é inadequado pois apresentaram turbidez, quando deveriam ser límpidos e isentos de material em suspensão. No entanto, as frações pesadas de PEBD e PP apresentam aspecto adequado.

A massa específica da fração pesada de PEBD, e do óleo bruto e da fração pesada de PP está abaixo do limite definido para óleo diesel, o que altera a proporção de injeção da mistura ar-combustível no motor. Os combustíveis derivados de plásticos também apresentam baixa viscosidade, próximas ao limite mínimo especificado para diesel, o que facilita a injeção destes combustíveis no motor.

Além disso, os combustíveis derivados de polímeros também apresentam baixas temperaturas de ponto de entupimento, o que permite com que os mesmos sejam utilizados em regiões com baixa temperatura ambiente, sem que haja riscos de haver o congelamento do combustível.

O teor de enxofre para todas as amostras de derivados do craqueamento de polímeros é bastante baixo quando comparado com os limites para óleo diesel tipo B, o que é ambientalmente favorável tendo em vista a menor emissão de óxidos de enxofre - responsáveis pela formação de chuva ácida - durante a combustão.

Todos os combustíveis derivados de PEBD apresentaram adequada corrosividade ao cobre.

Os valores de água e sedimentos para os óleos brutos de PEBD e PP apresentam valores muito alto, sendo importante observar que estes são dois parâmetros que podem destruir o sistema de combustão do motor se o combustível não atender os valores especificados. Já as frações pesadas do PEBD e do PP, apresentam melhor qualidade com relação ao aspecto, havendo a diminuição do teor de contaminantes tais como água e sedimentos, e também dos resíduos de carbono nos 10% finais da destilação.

Com relação a destilação, observou-se que as frações pesadas de PP e PEBD possuem faixas de destilação abaixo do máximo esperado para cada nível. Dentre os óleos brutos, apenas o de PEBD apresenta-se com temperatura de destilação para 85% de volume recuperado ligeiramente acima do máximo permitido.

Com exceção da fração pesada de PEBD, os outros produtos avaliados têm temperaturas de ponto de fulgor abaixo de 38°C, demonstrando a grande inflamabilidade desses produtos avaliados, o que requer a adoção de medidas de segurança no manuseio e transporte, visando diminuir os riscos de incêndio que estes produtos podem produzir. Da mesma forma, a fração pesada de PEBD apresenta maior segurança para o transporte e manuseio pois possui elevado ponto de fulgor (52°C).

A qualidade de ignição do diesel está diretamente relacionada ao número de cetano e ao índice calculado de cetano, o qual é uma medida do desempenho do combustível no motor do carro²⁹. Assim, quanto maior o índice de cetano, maior o teor de alcanos lineares existente na

amostra, sendo essa uma das características do PEBD, para o qual o valor do índice de cetano foi de 75,5, considerado alto quando comparado com o valor mínimo de 45 definido para o óleo diesel²⁹.

Da análise desses parâmetros observa-se que somente a fração pesada de PEBD encontra-se dentro das especificações existentes para o óleo diesel, exceção feita a massa específica, a qual é ligeiramente inferior ao mínimo valor esperado para óleo diesel.

As frações leves destiladas de PEBD e PP foram comparadas com a gasolina, com base nas normas de controle da gasolina comum, em conformidade com a Portaria nº 309 da ANP, de 27/12/01³⁰, e constam da Tabela 4.

Tabela 4. Comparação entre as especificações para a Gasolina Tipo A e as obtidas para as frações leves do craqueamento termo-catalítico de PEBD e PP.

CARACTERÍSTICAS	UNID.	Comum	PEBD	PP
			Fração Leve	Fração Leve
Cor	--	Incolor a Amarela, isenta de corante	Incolor a Amarela	Incolor a Amarela
Aspecto	--	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar	728	729
DESTILAÇÃO				
10% vol. evaporado	°C	65,0 (máx.)	78,1	89,1
50% vol. evaporado		120,0 (máx.)	121,5	146,9
90% vol. evaporado	% vol.	190,0 (máx.)	203,2	216,0
Ponto final de ebulição,		220,0(max)	246,6	257,9
Resíduo máximo		2,0	2,0	2,0
Corrosividade às 3h, 50°C, máximo	--	1	1b	1b
Enxofre, máximo	% massa	0,10	0,003	0,002

- *Observação: Em vermelho destacam-se os parâmetros que se encontram fora dos limites estabelecidos pela Portaria de nº309 da ANP, de 21/12/2001*

Apesar de apresentar corrosividade adequada e baixos teores de enxofre, os valores obtidos para as temperaturas de destilação das frações leves de PP e PEBD indicam que ambos apresentam valores superiores aos máximos permitidos, fazendo com que estes combustíveis derivados de polímeros, em comparação com a gasolina, apresentem compostos de menor volatilidade que dificultarão a partida a frio do motor.

CONCLUSÕES

O processo de craqueamento termo-catalítico demonstrou ser inviável tecnicamente para o PVC, devido a formação de cloreto de hidrogênio, e de alta periculosidade ambiental para o PS tendo em vista a produção de compostos carcinogênicos. Neste sentido, é necessário que os produtos a base destes polímeros sejam separados previamente à execução do processo de craqueamento termo-catalítico.

Considerando que os gases formados no processo de craqueamento podem ser empregados na produção de energia térmica para o próprio sistema de craqueamento.

Com respeito as frações líquidas combustíveis, apenas a fração pesada de PEBD apresenta emprego direto em substituição ao óleo diesel.

Apesar das outras frações não poderem ser utilizadas diretamente como alternativas a combustíveis convencionais tais como óleo diesel e gasolina, é possível empregá-las em outros processos de produção de energia térmica tal como a queima em fornos de cimenteiras e outras indústrias pesadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES. **OPEC Bulletin.11-12 -06**. Abuja - Nigéria. 2006, p. 13.
2. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA - Empresa de Pesquisa Energética - EPE. **Plano Nacional de Energia 2030**. Brasília, DF. 2006
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DO PLÁSTICO - ABIPLAST - **Perfil da Indústria Brasileira e Material de Transformação de Plástico**, São Paulo: 2006, p. 70.
4. BLAZSÓ, M. Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers **J. Anal. Appl. Pyrol.** 1997, v.39, p. 1-25.
5. BUEKEN, A.G.; HUANG, H. Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline – range hydrocarbons from municipal plastics wastes. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 1998, v. 23, p.163 - 181.
6. ONU, P.; VASILE, C.; CIOCILTEU, S.; IOJOIU, E.; DARIE, H. Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 1999, v. 49, p. 145 -153.
7. PINTO, F.; COSTA, P.; GULYURTLU, I.,; CABRITA, I. Pyrolysis of plastics Wastes. 1. Effect of plastics waste composition on product yield. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 1999, v. 51 p. 39 -55.
8. KAMINSKY, W. , JOO-SIK K. Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 1999, v. 51, p. 127-134.
9. BAGRI, R.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of polyethylene. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 2002, v. 63, p. 29-41.
10. ISODA, T.; NAKAHARA T.,; KUSAKABE K.; MOROOKA S. Cracking of polyethylene – liquefied oil over amorphous aluminosilicate Catalysts. **Ener. & Fuel** 1998, v. 12, p.1161-1167
11. SERRANO, D.P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; GARAGORRI, E. Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstock using a continuous screw kiln reactor. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 2001, v.58-59, p. 789 – 801.
12. VAN GRIECKEN, R.; SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ROJO, C. Thermal catalytic cracking of polyethylene under mild conditions. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 2001, v. 58 – 59, p. 127-142.
13. MURATA, K.; HIRANO, Y.; SAKATA, Y.; UDDIN, Md. A. Basic Study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers **J. Anal. Appl. Pyrol.** 2002, v. 65, p. 71-90
14. WALENDZIEWSKI, J. Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment. **Fuel.** 2002, v.81, p. 473 – 481.
15. SEO, Young- Hwa.; LEE, KYONG–Hwan.; SHIN, Dae-Hyun. Investigation of catalytic degradation of high – density polyethylene by hydrocarbons group type analysis. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 2003, v. 70, p. 383 – 398.

16. BALASKAR, T.; UDDIN, Md : A.; MURAI, K.; KANEKO, J.; HAMANO, K.; KUSABA, T.; MUTO, A.; SAKATA, Y. Comparison of thermal degradation products form real municipal waste plastic and model mixed plastics. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 2003, v. 70, p. 579-587.
17. DEMIRBAS, Ayhan, Recent Advances in Recycling and Re refining processes of petroleum based wastes (PBW). **Energy Sources**, 2005 v. 27, p. 261-269.
18. GORNI, Antonio. Augusto, Aproveitamento de plástico pós-consumo na forma de combustível para altos-fornos e coquearias. **Revista Plástico Industrial.** 2006, p. 84-100.
19. GARCIA, Angela N; ESPERANZA,; Mar . M; FONT, Rafael. Comparison between product yields in the pyrolysis and combustion of different refuse. **J. Anal. Appl. Pyrolysis.**2003. v. 68- 69 p. 577-598.
20. SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; RODRIGUEZ, J. M.; SAN MIGUEL, G. An investigation into the catalytic cracking of LDPE using PY- GC/MS. **J. Anal. Appl. Pyrol.** 2005, v.74, p. 370-378.
21. DEMIRBAS, Ayhan, Pyrolysis of municipl plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. **J. Analytical and Applied Pyrolysis.** 2004, v.72,p. .97-102.
22. HEDESA TECNOLOGIAS LTDA. **Eco-Combustíveis.** Disponível em: <<http://www.engebra.com.br/hedesa.asp>>. Acesso em: 06 jan. 2007.
23. HAKEN, J. K. Pyrolysis gás chromatography of synthetic polymers- a bibliography. **J. Chromat. Anal.** 1998, v.825, p. 171-178
24. TSUGE, S.; OHTANI, H. Structural characterization of polymeric materials by Pyrolysis-GC/MS. **Polymer. Degradation and Stability.** 1997, v.58, p.109 – 130
25. BONFIM, R. R. **Desenvolvimento de Métodos por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução para o Controle de Qualidade de Gasolina e Óleo Diesel.** 2006. Dissertação (Mestrado) do Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2006.
26. INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ – TECPAR. Relatório de Ensaio- DB 128 - 129 2008. Curitiba. 2008.
27. BAIRD, Colin. **Química Ambiental**, 2 ed. Porto Alegre: Bookmann Companhia, 2002. 379 – 382 p.
28. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO,GÁS NATURAL BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP N° 15**, de 19.07.2006. Brasília: ANP, 2006. 13 p.
29. PETRÓLEO BRASILEIRO S.A – **Produtos Petrobrás: Óleo Diesel**, 5ª ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Comunicações Ltda. 2000. 79 p.
30. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Portaria **ANP N° 309**, de 27/12/2001. Brasília: ANP, 2001. 37 p.

CAPÍTULO 3.

Avaliação ecotoxicológica e histológica dos efeitos sobre *Danio rerio* dos combustíveis líquidos obtidos por craqueamento termo-catalítico dos polímeros PEBD e PP.

Tavares, Maria Gizelda de Oliveira⁽¹⁾; Oliveira, Gláucia M. Cavasin⁽²⁾; Cintra, Andréia⁽¹⁾; Riciole, Henrique⁽¹⁾; Nunes, Iara⁽²⁾; Fagundes, Jeferson⁽¹⁾; Correia, Kadja de Moraes⁽²⁾; Freitas, Rafael Alves⁽²⁾ de; Antoniosi Filho, Nelson Roberto⁽¹⁾.

1) Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, C.P. 131, CEP 74001-970 - Goiânia - GO

2) Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, C.P. 131, CEP 74001-970 - Goiânia - GO

nelson@quimica.ufg.br

RESUMO

Uma das formas de remoção de plásticos do meio ambiente, produzidos pela sociedade moderna, é a reciclagem energética e, dentre elas, o craqueamento termo-catalítico, o qual resulta em frações combustível líquida e gasosa. O objetivo desta pesquisa é avaliar o impacto produzido por essa fração líquida, resultante do craqueamento termo-catalítico dos polímeros polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP), para a biodiversidade de água doce. O teste de toxicidade aguda com o peixe *Danio rerio* (Cyprinidae), no período de 48 horas, foi a metodologia utilizada para avaliar a ação desses combustíveis líquidos de forma comparativa, com o óleo diesel e gasolina. Para entender as razões da toxicidade desses combustíveis foi utilizada a análise histológica das brânquias dos peixes submetidos aos testes de ecotoxicidade. Os valores de CL50 obtidos para os combustíveis líquidos derivados de PEBD e PP, e a análise histológica demonstram que estes não são tão tóxicos quanto o óleo diesel e a gasolina, apesar de também produzirem algumas alterações morfológicas nas brânquias dos peixes.

Palavras chaves: polímeros, craqueamento termo-catalítico, ecotoxicologia, histologia

ABSTRACT

A way to remove plastic of environment produced by modern society is energetic recycling, which one of those forms is thermo catalytic cracking which results in liquid and gaseous fuels fractions. The goal of this research was evaluate the impact produced by this liquid fraction resulted by the thermal catalytic cracking of the polymers low density polyethylene (LDPE) and polypropylene (PP) for the freshwater biodiversity. Acute toxicity tests with *Danio rerio* (Cyprinidae) in 48 hours periods was the method used to evaluate the action of these liquid fuels, in a comparative way, with diesel oil and gasoline. To understand the toxicity level of those fuels the histological analysis of the fishes' gills submitted to the ecotoxicity tests was applied. The LC50 values obtained to the liquid fuels derived of LDPE and PP shown that these are not so toxic as diesel oil and gasoline, besides also produce some morphological changes in the fishes' gills.

Key-words: polymers, thermal catalytic cracking, ecotoxicology, histology.

INTRODUÇÃO

Alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos usando a reciclagem energética do polietileno de baixa densidade (PEBD) e do polipropileno (PP) produzindo combustíveis líquidos brutos e frações resultantes da destilação dos combustíveis líquidos brutos, que podem vir a ser usados como combustíveis alternativos^{1,2,3,4} pelo fato de serem compostos por misturas de hidrocarbonetos⁵.

Sob o aspecto de segurança ambiental, assim como o óleo diesel e a gasolina, os combustíveis alternativos também podem sofrer derramamento em aquíferos quando transportados, contaminando o meio ambiente. No Brasil, o derramamento de óleo diesel e gasolina em águas costeiras tem sido estudado por pesquisadores preocupados com a poluição hídrica, tanto dos corpos d'água superficiais, quanto nas águas subterrâneas⁶. Entretanto, pouco se conhece sobre a ecotoxicidade tanto de combustíveis fósseis convencionais, quanto de novos combustíveis alternativos.

Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar os impactos em ecossistemas dulcícolas da presença de combustíveis líquidos derivados do craqueamento termo-catalítico dos polímeros PEBD e PP, usando os peixes bioindicadores *Danio rerio* como organismos teste, e comparar com a ecotoxicidade de óleo diesel e gasolina.

Para compreender o efeito da presença dos combustíveis sobre os bioindicadores, realizou-se a análise histológica das brânquias, considerando que esses órgãos são responsáveis pelas trocas gasosas dos peixes no meio aquático, além de serem reguladoras iônicas⁷ e de estarem em contato direto com o meio externo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Organismos testes

Para o desenvolvimento dos testes ecotoxicológicos utilizou-se como organismos testes os peixes *Danio rerio*, que atende aos critérios exigidos para que um organismo vivo seja considerado um bioindicador^{8,9,10} além de já haver uma vasta literatura sobre sua biologia¹¹.

Os peixes foram adquiridos em uma empresa comercial, todos na fase adulta, sendo que os peixes apresentaram tamanho médio de $3,1379\text{cm} \pm 0,5104\text{cm}$ e peso médio de $0,3035 \pm 0,0099\text{g}$, o que é concordante com o preconizado em literatura⁹.

Os peixes foram adaptados por um período de mais ou menos um mês, em aquários de 80 litros, em água de manutenção (água de boa qualidade obtida do sistema de tratamento de água), com temperatura da água em torno de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, e alimentados diariamente com ração em flocos.

A aclimação se inicia pela troca paulatina da água de manutenção pela água de diluição - a qual é preparada com sais como nutrientes e empregada para realização dos

ensaios ecotoxicológicos - de modo que 48 horas antes do início do teste, os peixes devem estar aclimatados em 100% de água de diluição. A água de diluição utilizada apresentou dureza total de 41,0 mg/L em CaCO₃; pH entre 7,5 ± 0.2; condutividade em torno de 130 µS/cm, e oxigênio dissolvido na ordem de 5,4 mg/L. Todos esses valores estão dentro das faixas estipuladas pela literatura⁹. A mortalidade de peixes permitida pela literatura, antes do teste de ecotoxicidade, é de até 5,0% do lote.

Biometria inicial dos peixes

A biometria dos peixes tem como objetivo definir a homogeneidade dos lotes de peixes que foram adquiridos e usados no teste ecotoxicológico.

Para executar o teste biométrico pesou-se os peixes (em gramas) antes e durante o bioensaio, à medida que eles vão morrendo ou sobrevivem nas diversas concentrações de trabalho, inclusive no controle, usando uma balança analítica Tecnal, modelo B-TEC U2-10A.

Também foi realizada a medida do comprimento total dos peixes (em centímetros) que corresponde à distância entre a extremidade anterior ao final da cauda de cada peixe, com um paquímetro da marca Mytutoyo.

A partir dos dados do comprimento e das massas dos peixes foram calculados os coeficientes de correlação linear de Pearson, para verificar se há ou não homogeneidade nos lotes de peixes avaliados. Para o cálculo desses coeficientes usou-se o Programa Estatístico BioEstat 3.0¹².

Teste de toxicidade aguda para avaliação da sensibilidade com dicromato de potássio

Para assegurar que a mortalidade no procedimento do teste de toxicidade é devida apenas as substâncias tóxicas presente nos poluentes testados, e não em problemas relativos à saúde dos peixes antes do teste procedeu-se a avaliação da sensibilidade de cada novo lote de peixe adquirido, através do teste de toxicidade aguda em soluções de dicromato de potássio, preconizado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (1990).

A Concentração Letal Média - CL (50); 48h, nesse caso, corresponde à concentração letal do agente tóxico (dicromato de potássio), que causa a morte de 50% dos organismos-testes, expostos em um tempo de 48 horas nas condições do teste¹³.

As concentrações teste das soluções usadas no ensaio de sensibilidade feitos em aquários (240 mg/L, 200 mg/L, 160mg/L, 130mg/L e 110mg/L de K₂Cr₂O₇), foram preparadas com água de diluição, a partir de uma solução aquosa estoque de K₂Cr₂O₇, na concentração de 10 g/L¹⁴. Além disso, foi preparado o sistema controle, usando somente água de diluição.

Antes de iniciar o teste de toxicidade aguda para avaliar a CL 50; 48h foram realizadas as análises de pH, oxigênio dissolvido, temperatura, condutividade e dureza total da água de diluição.

Foram transferidos para cada aquário de 3L, nas concentrações acima especificadas, cinco peixes, obedecendo à relação massa/volume, que no caso do *Danio rerio*, é de 1g/L. Procedimento idêntico é realizado com o aquário-controle (aquário que contem apenas a água de diluição), para posterior análise comparativa.

Durante o desenvolvimento do teste, em um período de 8 horas seguidas, no intervalo de uma em uma hora, e posteriormente em 12, 24 e 48 horas, anotou-se qualquer comportamento anormal dos peixes. Foram realizadas novas medidas de pH, condutividade, oxigênio dissolvido, temperatura e dureza total após 24 e 48 horas.

A partir dos dados do número de organismos mortos, nas várias concentrações de dicromato de potássio e no controle, calcula-se o valor de CL50, 48 horas, utilizando o método estatístico de Próbitas, designado para a análise de dados da mortalidade no teste de toxicidade aguda com peixes e outras formas de vida aquática¹⁵.

O método utiliza as percentagens de organismos mortos ou imobilizados convertidos em unidades de probabilidades e as concentrações do agente tóxico são transformados em logaritmos.

Preparação dos eluatos e análise química de seus componentes

A preparação da solução estoque da amostra foi realizada por meio de uma modificação da norma NBR 10.006 da ABNT, 2004¹⁶, a qual é usada para resíduos sólidos das classes I e II e que foi desenvolvida no Laboratório de Ecotoxicologia do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG).

Para preparar a solução estoque fez-se, separadamente, a agitação por 12 horas consecutivas de 0,5 L das amostras de combustíveis em 7L de água de diluição (razão 1:14), as quais foram deixadas decantando por um período de 72 horas.

Após a separação das duas fases (orgânica e aquosa), a fase aquosa é usada como solução estoque, sendo denominada de eluato.

Foram preparados eluatos de frações líquidas brutas resultantes do craqueamento termocatalítico de PEBD e PP (chamadas de óleos de PEBD e PP), de frações destiladas leve e pesada de óleos de PEBD (obtidas respectivamente, com temperaturas de corte de 80°C e 180°C) e PP (obtidas, respectivamente, com temperaturas de corte de 75°C e 90°C), de óleo diesel tipo B e gasolinas A e C para se realizar um estudo comparativo entre a ecotoxicidade destes combustíveis.

Os eluatos de PEBD, PP, diesel e gasolina foram analisados por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplados a Espectrometria de Massas (HRGC-MS) em Cromatógrafo Shimadzu Série QP 5000, modelo QP 5050 A.

As condições cromatográficas para a análise de cada eluato dos combustíveis e dos destilados de PEBD, PP, diesel e gasolina são descrita em Tavares, M. G. O, et al., (2008)¹⁷.

Teste de toxicidade aguda com eluatos dos combustíveis

O sistema utilizado no teste é o estático, onde a amostra do poluente é adicionada no aquário em contato com o peixe e não é renovada.

O teste de toxicidade aguda consistiu em medir o efeito letal sobre os peixes *Danio rerio* adultos, expostos em um período de 48 horas a várias concentrações dos eluatos de PEBD e PP e comparar com os eluatos de diesel e gasolina nas mesmas concentrações. Todos os testes foram realizados com base na Normalização Técnica CETESB/L 05. 019- I, (1990).

Os peixes foram aclimatados a uma temperatura média de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e mantidos em laboratório sob iluminação ambiente, com fotoperíodo diário de 12 horas, sendo que, durante os testes, os peixes não recebem alimentação.

O experimento foi conduzido transferindo-se para os aquários de 3 L, cinco peixes, que foram testados em cinco concentrações de eluatos de óleos brutos de PEBD e PP (100%, 50%, 25%, 12,5% e 6,25% v/v), e mais seis concentrações dos eluatos de destilados leve e pesado de PEBD e PP, diesel e gasolinas A e C (65%, 70%, 75%, 80%, 85% e 97% v/v).

O número de organismos mortos foi registrado de hora em hora durante 8 horas seguidas, após 12 horas, após 24 horas e após 48 horas. Os valores da Concentração Letal e seus limites de confiança de 95% foram determinados usando o método estatístico computadorizado de Trimmed Spearman-Kärber (TSK) Program Versão 1.5¹⁸.

Em todos os experimentos foram monitoradas as variáveis pH, condutividade, oxigênio dissolvido e dureza no início do teste, 24 horas e 48 horas depois da realização dos testes.

Análise histopatológica das brânquias de *Danio rerio*

A análise histopatológica das brânquias foi realizada em todos os peixes mortos e sobreviventes considerando todas as concentrações dos eluatos dos combustíveis.

Os peixes foram fixados em uma solução de formalina tamponada a 4%, com a desidratação em série crescente de álcool e diafanizado em xilol para posterior inclusão em parafina.

O material parafinado é seccionado longitudinalmente em cortes de 3 μm , com micrótomo Spencer 820, navalha de aço Leica 818, e corados com hematoxilina de Harris e eosina. Em seguida as lâminas foram analisadas em microscópio óptico Olympus Cover 015 equipado com câmera fotográfica digital.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A avaliação dos lotes do peixe *Danio rerio*, antes da execução do teste de toxicidade aguda, utilizando os dados biométricos massa (g) e comprimento total (cm) dos peixes, apresentou boa correlação linear (r), acima de 0,60¹⁹, entre a massa e o comprimento total dos peixes avaliados (Figuras 1 a 4) e, conseqüentemente, a homogeneidade dos lotes de peixes foi considerada adequada²⁰.

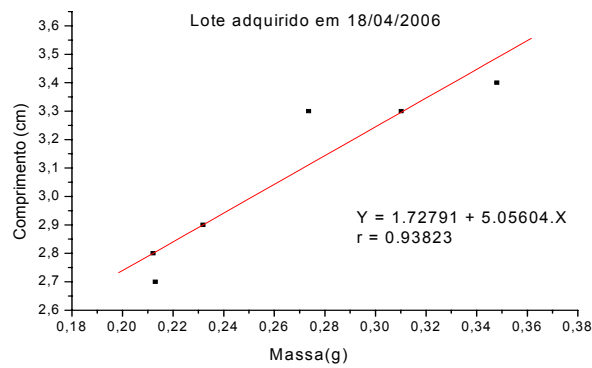


Figura 1. Correlação comprimento em função da massa para o Lote 1 de peixes.

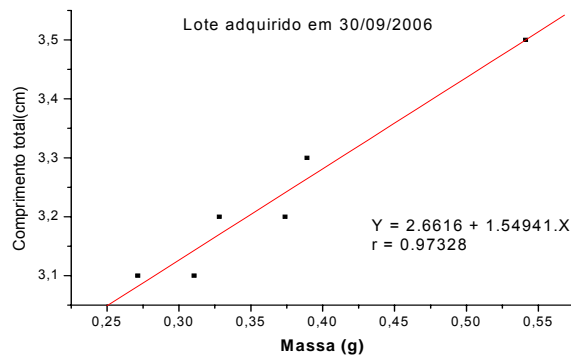


Figura 2. Correlação comprimento em função da massa para o Lote 2 de peixes.

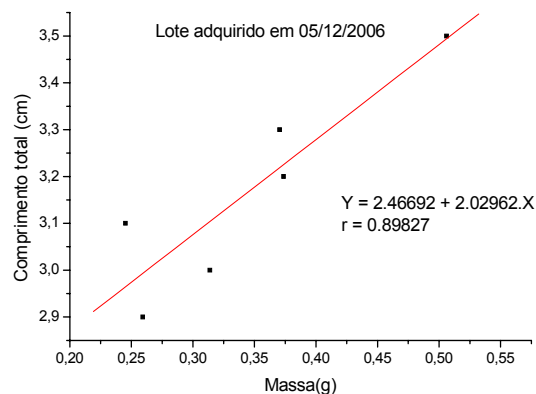


Figura 3. Correlação Comprimento em função da massa para o Lote 3 de peixes.

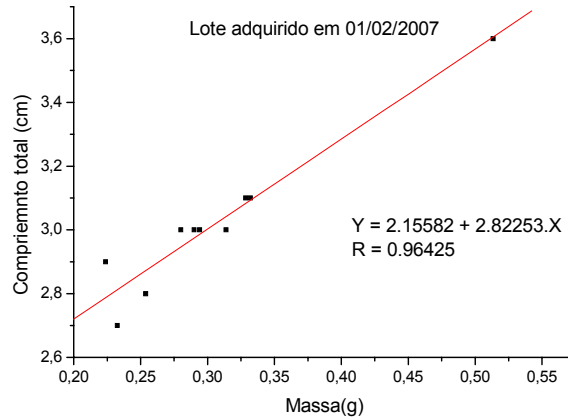


Figura 4. Correlação comprimento em função da massa para o Lote 4 de peixes.

A partir do teste de sensibilidade com solução de dicromato de potássio obteve-se os valores médios e os limites superiores e inferiores das CL50, em 48 horas, para esse teste, estimadas dentro de um limite de confiança de 95%, calculados pelo método estatístico de Próbitas (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados para o teste de sensibilidade em dicromato de potássio.

Nº do teste	Data de aquisição do lote	CL50, 48h (mg/L)	Limite de Confiança de 95%	
			Superior (mg/L)	Inferior (mg/L)
1	18/04/06	143,953	119,164	171,091
2	30/09/06	131,047	85,474	158,377
3	05/12/06	169,972	144,459	201,895
4	01/02/07	159,283	136,998	187,143

Esse método consiste na elaboração de um gráfico a partir dos dados obtidos no teste de toxicidade aguda para determinar o CL50 de um agente tóxico. Para se aplicar esse método no cálculo do CL50 é necessário ter pelo menos duas percentagens intermediárias e de valores diferentes do efeito observado entre 0,0 e 100,0%.

Os valores da CL50, 48 horas obtidos para o teste de sensibilidade com o dicromato de potássio usando os peixes *Danio rerio*, como organismos testes, variaram entre 131,05 mg/L de $K_2Cr_2O_7$ e 169,97 mg/L $K_2Cr_2O_7$, tendo uma média (X) de 151,06 mg/L $K_2Cr_2O_7$, um desvio padrão(s) de $\pm 17,09$ mg/L $K_2Cr_2O_7$, sendo o limite superior (X + 2s) de 185,24 mg/L e o limite inferior (X - 2s) de 116,88 mg/L. Nenhum dos lotes avaliados está fora da faixa estabelecida.

Esses resultados estão de acordo com o estabelecido na norma CETESB/L5.019-I⁹, considerando que os valores de CL50; 48 h devem estar compreendidos num intervalo de

maios ou menos duas vezes o desvio padrão em relação aos valores médios obtidos para a mesma espécie¹¹.

Para alguns pesquisadores, os valores de CL50, 48 h para *Danio rerio*, devem se situar na faixa de 150 a 250 mg/L de $K_2Cr_2O_7$ ¹⁴ concordantes com a faixa de resultados obtidos neste trabalho.

Com relação aos resultados dos testes de toxicidade aguda com o *Danio rerio*, realizados com as amostras de eluatos dos óleos de PEBD e PP e das frações pesada de PEBD e leve de PP, estes demonstraram que a toxicidade desses produtos é igual à zero, já que as percentagens de mortalidade dos peixes em todas as concentrações avaliadas foram iguais a zero.

Apesar do teste de toxicidade aguda com os eluatos óleos de PEBD e PP e das frações pesada de PEBD e leve de PP, mesmo em concentrações mais elevadas (100,0% e 50,0%v/v), não terem provocado a mortalidade dos peixes, observou-se mudanças significativas no comportamento desses organismos. Assim, observou-se a diminuição na velocidade de movimentação e a ocorrência de desequilíbrio dos peixes, levando os mesmos a ficarem com pouco movimento por algumas horas, sendo que, posteriormente, essa movimentação voltou a normalidade. Isso pode ser um sintoma de intoxicação aguda que corresponde a um conjunto de sinais ou sintomas que resulta em desequilíbrio funcional, promovidos pela ação de uma substância tóxica²¹.

Para as amostras dos eluatos de óleo diesel, gasolina C, gasolina A e das frações leve do PEBD e pesada do PP, os valores de CL50 e os respectivos limites superiores e inferiores foram significativos e constam da Tabela 2, sendo ilustrados relativamente na Figura 5.

Assim, a toxicidade da fração leve do PEBD e da fração pesada do PP é menor do que a apresentada pelos combustíveis convencionais.

Com base na classificação de Coelho (2006)²² pode-se afirmar que a gasolina A é muito tóxica, a gasolina C e o óleo diesel são moderadamente tóxicos e a fração leve do PEBD e a fração pesada do PP é classificada como levemente tóxicos.

Tabela 2. Valores de CL50 e os respectivos limites superiores e inferiores para os eluatos do óleo diesel, gasolinas C e A e das frações leve do PEBD e pesada do PP.

Eluatos	CL50, 48h (mg/L)	Limite de confiança	
		Inferior	Superior
Fração Pesada do PP	84,07	81,22	87,01
Fração Leve do PEBD	77,46	<i>Não Determinado</i>	<i>Não Determinado</i>
Óleo Diesel	63,62	57,28	70,65
Gasolina C	36,21	34,56	37,94
Gasolina A	23,23	16,43	33,12

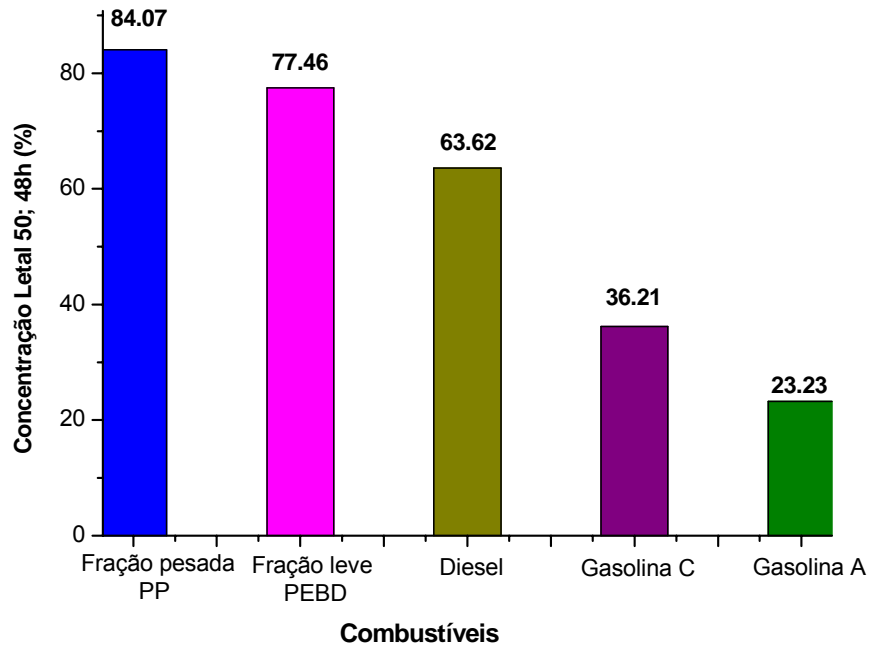


Figura 5. Resultados do teste de toxicidade aguda com *Danio rerio* para óleo diesel, gasolinas C e A, frações leve de PP e pesada de PEBD.

Os parâmetros físico-químicos obtidos durante o teste de toxicidade aguda foram relacionados usando a análise de variância. Essa análise avalia se as variáveis mudam significativamente ou não em relação ao controle, durante a execução do teste de toxicidade aguda.

A análise de variância, ANOVA com um critério, foi aplicada nos dados obtidos no início e durante o teste de toxicidade aguda com *Danio rerio*, para observar se há relação entre as variáveis, pH, condutividade, oxigênio dissolvido, e dureza, e seus respectivos controles. Os valores máximos e mínimos das variáveis: pH, condutividade, oxigênio dissolvido e dureza, determinados no início do teste, 24 e 48 horas depois, bem como os resultados da ANOVA em relação ao controle constam da Tabela 2.

Tabela 3. Resultados do teste de ANOVA com um critério, aplicado as variáveis pH, condutividade, oxigênio dissolvido e dureza, para os ensaios de ecotoxicidade dos combustíveis de PEBD e PP, diesel e gasolina.

Parâmetros	PEBD				PP			
	Min.	Max	p (<0.05)	nns	Min.	Max	p	ns
pH	7,30	8,19	0,1695	x	7,36	7,94	0,0518	x
Condutividade (µS/cm)	136,6	155,9	0,0630	x	139,1	153,0	0,1942	x
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	6,7	7,4	0,6930	x	6,8	7,4	0,5601	x
Dureza (mg/L)	42	50	0,5448	x	43	48	0,0420*	x

Parâmetros	Gasolina comum				Diesel			
	Min.	Max	p (<0.05)	ns	Min.	Max	p	ns
pH	7,05	8,03	0,0490	x	6,84	8,17	0,5333	x
Condutividade (µS/cm)	154,1	177,1	0,0530	x	131,8	213,0	0,7968	x
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	6,4	7,0	0,3343	x	6,3	7,1	0,5044	x
Dureza (mg/L)	44	48	0,1963	x	44	48	0,0639	x

Legenda: Min – valor mínimo; Max- valor máximo; ns – não significativo; p - probabilidade

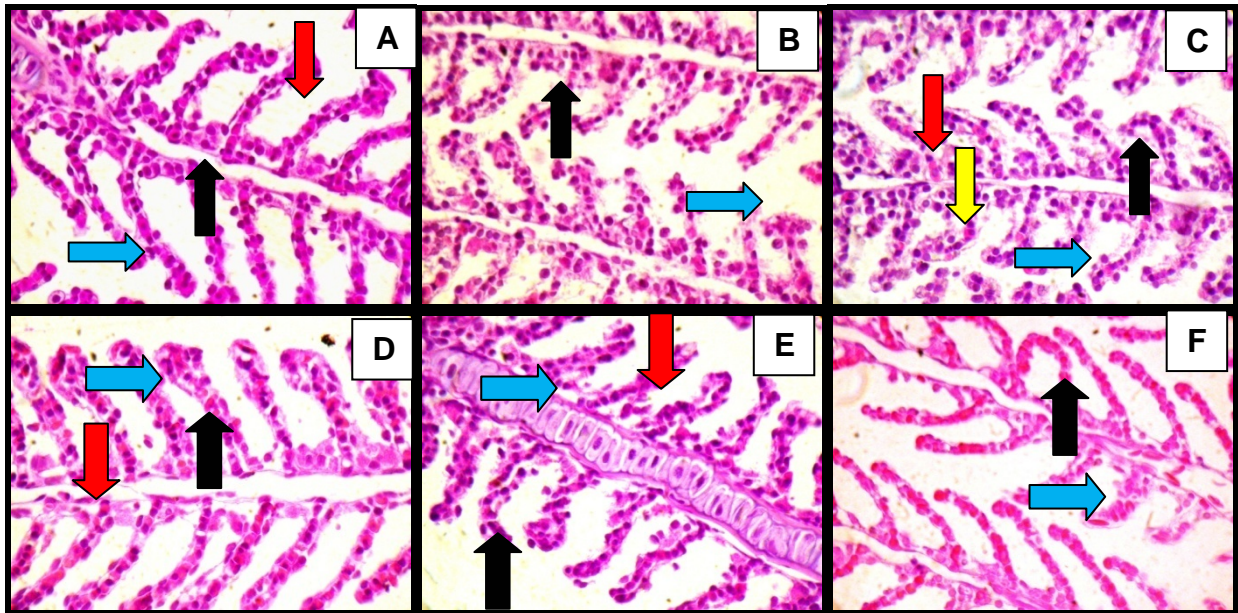
Observa-se que as medidas dos parâmetros acima citados nos aquários contendo as amostras de PEBD, PP, gasolina comum, tipo A e diesel, essas não apresentaram variações significativas em relação ao aquário controle, conforme consta da Tabela 2.

Isso mostra que durante todo o teste, os sistemas aquáticos permaneceram estáveis, não sofrendo grandes flutuações em suas variáveis físico químicas, mesmo havendo mortalidade e algumas alteração morfológicas das células das brânquias dos peixes avaliados.

Para se avaliar a existência de alterações morfológicas das brânquias dos peixes submetidos aos bioensaios, compararam-se as brânquias dos peixes que não sofreram contaminação (controle) com as brânquias dos peixes submetidos aos ensaios ecotoxicológicos, sendo que os resultados são apresentados de acordo com o tipo de combustível analisado.

a) Cortes longitudinais de brânquias expostas a eluatos de PEBD

Nos cortes individuais dos peixes do grupo controle observou-se que estruturas branquiais, como as lamelas secundárias, apresentavam um epitélio respiratório bem desenvolvido e espaço interlamelares bem definidos, conforme mostrado na Figura 6A.



- A. Grupo controle: apresenta todas as estruturas comuns a um filamento branquial sem alterações teciduais ou celulares. A seta preta mostra o filamento do arco branquial, a seta azul aponta a lamela secundária e a seta vermelha o nítido espaço interlamelar;
- B. Eluato de óleo bruto de PEBD - concentração 100% v/v: grupo experimental com hipertrofia das células de muco (seta preta) e células de cloreto (seta azul);
- C. Eluato de fração pesada de PEBD - concentração 100% v/v: grupo experimental com necrose (seta preta), hipertrofia das células de cloreto (seta vermelha) e muco (seta azul) e descolamento do epitélio (seta amarela);
- D. Eluato de fração leve de PEBD - concentração 65% v/v: desorganização das células de epiteliais (seta azul), hipertrofia das células de cloreto (seta preta), descolamento do epitélio (seta vermelha);
- E. Eluato de fração leve de PEBD - concentração 80% v/v: desorganização das células epiteliais (seta preta), hipertrofia de células de muco (seta azul) e deslocamento do epitélio (seta vermelha);
- F. Eluato de fração leve de PEBD - concentração 100% v/v: grupo experimental apresenta desorganização das células pilares (seta preta) e necrose (seta azul).

Figura 6: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de *Danio rerio* presentes no controle (A) e nos eluatos do óleo bruto (B), nas frações pesada (C) e leve (D a F) de PEBD (aumentos 100X), HE.

Apesar do eluato de óleo bruto de PEBD não produzir a morte dos peixes *Danio rerio*, a análise histológica das brânquias dos indivíduos expostos a essa amostra apresentaram pequenas alterações teciduais a partir da concentração de 50%, até atingir a concentração máxima de 100% v/v, como mostrado na Figura 6B.

Com relação à fração pesada do PEBD, mesmo com a ausência de mortalidade dos peixes no teste de toxicidade, observou-se nos cortes dos indivíduos a proliferação de células de cloretos e de muco, o descolamento do epitélio e necrose, conforme mostrado na Figura 6C.

A fração leve do PEBD não só produziu a mortalidade dos peixes em várias concentrações, como a análise histológica das brânquias apresentou várias alterações morfológicas nos cortes dos indivíduos nas concentrações de 65%, 80% e 100% v/v, conforme mostrado nas Figuras 6D, 6E e 6F.

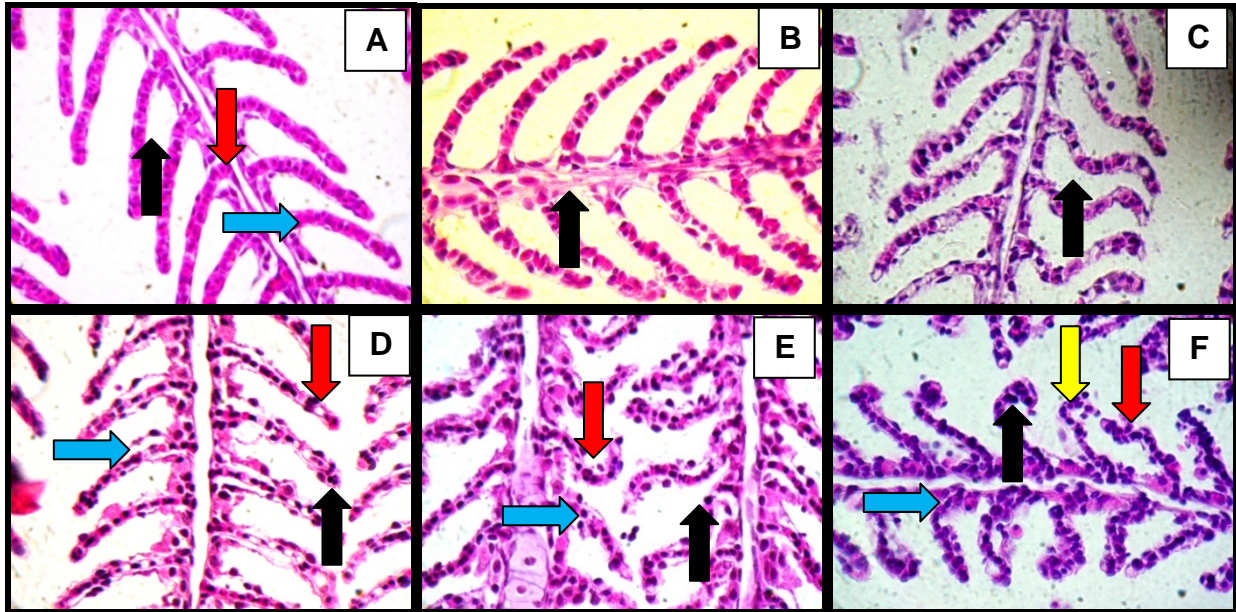
b) Cortes longitudinais de brânquias expostas a eluatos de PP

As alterações morfológicas apresentadas nos cortes longitudinais das brânquias dos indivíduos no controle, no craqueado e nas frações leve e pesada do PP, foram diferentes das observadas nas várias frações do PEBD.

Os cortes longitudinais do controle apresentaram todas as estruturas comuns a um filamento branquial sem alterações teciduais ou celulares, conforme mostrado na Figura 7A.

Com relação ao craqueado e a fração leve do PP, não houve alterações significativas das brânquias, explicando o fato dos testes de toxicidade aguda não produzirem mortalidade nos peixes mesmo na concentração máxima de 100%v/v, conforme mostrado nas Figuras 7B e 7C.

Porém a fração pesada do PP apresentou todas as alterações morfológicas nas células, tais como: hipertrofia das células de cloretos e das células de muco, deslocamento de epitélio, alterações das células de pilares, dilatação do seio venoso, hipertrofia de células no ápice das lamelas e necrose na faixa de concentração que variaram entre 85 a 100% v/v, conforme mostrado nas Figuras 7D, 7E e 7F.



- A. Grupo controle: apresenta todas as estruturas comuns a um filamento branquial sem alterações teciduais ou celulares. A seta vermelha mostra o filamento do arco branquial, a seta azul aponta a lamela secundária e a seta preta o nítido espaço interlamelar;
- B. Óleo bruto de PP - concentração 100% v/v: grupo experimental não apresenta estruturas com alterações significativas, a não ser um leve descolamento do epitélio (seta preta);
- C. Fração leve de PP - concentração 100% v/v: grupo experimental apresenta pequenas alterações das células de pilares (seta preta);
- D. Fração pesada de PP - concentração 85% v/v: descolamento do epitélio (seta azul), hipertrofia das células de cloretos (seta preta), dilatação do seio venoso (vermelha);
- E. Fração pesada de PP - concentração 97% v/v: grupo experimental apresenta necrose (seta preta), hipertrofia das células de cloreto (seta azul), alterações das células de pilares (seta vermelha);
- F. Fração pesada de PP - concentração 100% v/v: alteração de células pilares (seta vermelha), de células de muco (seta azul), hipertrofia de células no ápice das lamelas (seta preta) e necrose (seta amarela).

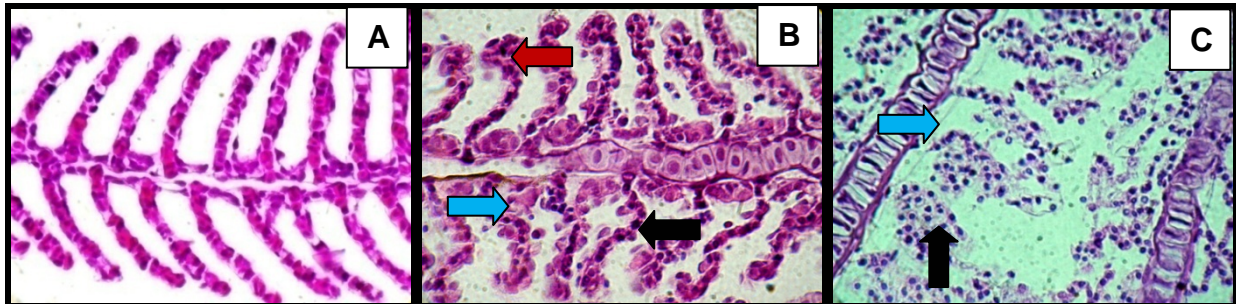
Figura 7: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de *Danio rerio* presentes no controle (A) e nos eluatos de óleo bruto (B), nas frações leve (C) e pesada (D a F) de PP. (aumentos 100X) (H.E).

c) Cortes longitudinais de brânquias expostas a eluatos de Óleo Diesel

As alterações morfológicas das células nos cortes das brânquias quando em contato com o diesel foram muito intensa em relação às observadas nas frações de PEBD e PP, sendo

esse fato comprovado pelo teste de toxicidade aguda, onde os peixes morrem logo nas primeiras horas de contato com o eluato de diesel.

Os resultados da análise histológica são mostrados nas Figuras 8A (controle), 8B (concentração do eluato de 25%v/v) e 8C (concentração do eluato de 100%v/v).



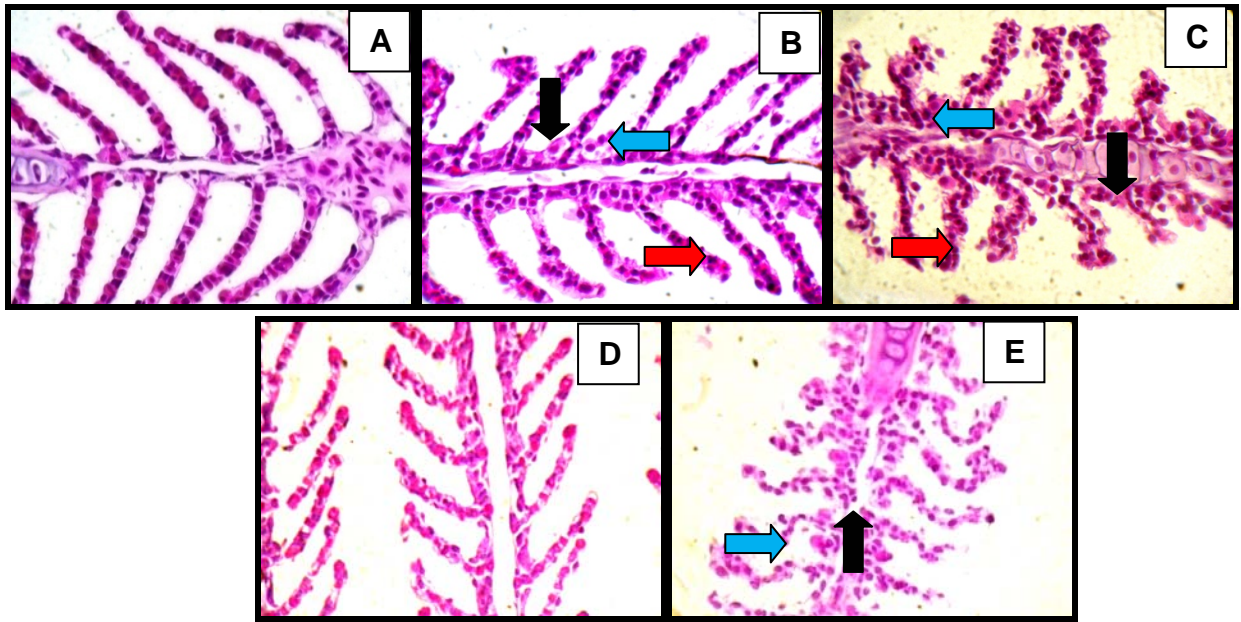
- A. Grupo controle: grupo controle sem alterações teciduais ou celulares aparentes;
- B. Eluato de Óleo diesel - concentração 25% v/v: grupo experimental com necrose do epitélio respiratório (seta azul), desorganização das células de pilares (seta vermelha), hipertrofia das células de cloreto (seta preta);
- C. Eluato de Óleo diesel - concentração 100% v/v: grupo experimental apresenta edema caracterizado pelo descolamento do epitélio (seta azul) e necrose do epitélio respiratório (seta preta).

Figura 8: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de *Danio rerio* presentes no controle (A) e em eluatos de diferentes concentrações de óleo diesel. (aumentos 100X) (H.E).

d) Cortes longitudinais de brânquias expostas a eluatos de Gasolinas C e A

Dos combustíveis avaliados as gasolinas (comum e tipo A) foram as que apresentaram alterações morfológicas mais severas, em um tempo de exposição muito pequeno, comprovando dessa forma a toxicidade desses produtos quando em contato com os peixes.

Devido à mortalidade dos peixes terem sido muito rápidas em ambas as gasolinas, foram evidenciadas apenas alterações intensas de células de cloretos e de muco, e desorganização das células pilares e conseqüente necroses dos tecidos, conforme mostrado nas Figuras 9A (controle da gasolina comum), Figuras 9B (eluato da gasolina comum na concentração de 25%v/v), Figuras 9C (eluato da gasolina comum na concentração de 100%v/v), Figura 9D (controle da gasolina pura) e 9E (eluato da gasolina tipo A na concentração de 100%v/v).



- A. Grupo controle para Gasolina C: grupo controle sem alterações teciduais ou celulares aparentes;
- B. Eluato de Gasolina C – concentração 25% v/v: grupo experimental apresenta hipertrofia de células de muco (seta preta), hipertrofia de células de cloretos (seta vermelha), descolamento do epitélio (seta azul);
- C. Eluato de Gasolina C – concentração 100% v/v: fusão de lamela (seta preta), hipertrofia de células de muco (seta vermelha), desorganização de células pilares (seta azul);
- D. Grupo controle para Gasolina A: grupo experimental apresenta todas as estruturas comuns a um filamento branquial sem alterações teciduais ou celulares;
- E. Eluato de Gasolina A - concentração 100% v/v: grupo experimental apresenta necrose das células do tecido respiratório (seta preta), hipertrofia das células de muco (seta azul), hipertrofia das células de cloreto (seta vermelha).

Figura 9: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de *Danio rerio* presentes no controle (A) e nos eluatos de Gasolina C (B e C) e Gasolina A (D e E). (aumentos 100X) (H.E).

A presença de lesões nas brânquias de peixes pode ser interpretada como resultado de efeitos agudos de xenobióticos (substâncias estranhas ao meio ambiente) e tem sido descrita como importante ferramenta para o estudo do biomonitoramento.

Segundo Machado (1999) a morfologia das brânquias de diversas espécies de peixes é composta do epitélio branquial e do epitélio respiratório.

Enquanto o epitélio branquial é constituído de células pavimentosas, de células secretoras de muco, de células de cloretos e de células suportes, entre outras células, o

epitélio respiratório é composto apenas de células pavimentosas, que são responsáveis pelas trocas gasosas entre o sangue e o meio externo²³.

Os resultados histológicos das brânquias dos peixes que morreram, bem como dos sobreviventes, quando comparados com o controle, mostram que os peixes que entraram em contato com os eluatos de combustíveis foram prejudicados, pois apresentaram histopatologias características.

Assim, enquanto o grupo controle apresentou a estrutura celular do epitélio respiratório sem alterações, para as outras situações foram encontradas a ocorrência de diversas alterações morfológicas dentre as quais cita -se: hipertrofia de células de muco, hipertrofia de células de cloreto, descolamento do epitélio, alterações de células epiteliais e de células pilares, necrose e edema.

A hipertrofia de células de muco ocorre quando essas células se dividem de forma exagerada, aumentando a quantidade de muco, com o objetivo de proteger as brânquias dos peixes de agressões ambientais⁷.

A hipertrofia das células de cloretos, que tem como função regular a entrada de íons no sistema respiratório, é também provocada pela divisão exagerada das células, que deixam penetrar íons como metais e ácidos graxos, e com isso obstruem a entrada dos íons necessários para a regulação osmótica.

O descolamento do epitélio é uma alteração que, junto com a fusão lamelar, aumenta a distância entre as células epiteliais, causando prejuízos nas trocas gasosas. A diminuição do espaço entre as lamelas é um indicativo que o peixe está morrendo por asfixia, porque é nesse espaço que ocorrem as trocas gasosas²⁴.

Logo o epitélio respiratório das brânquias quando em contato com água contaminada com substâncias tóxicas, nelas dissolvidas, sofrem alterações morfológicas, devido ao desequilíbrio produzido por essas substâncias nas regiões lamelares e interlamelares, acelerando as divisões celulares das células de proteção, tais como às células de cloretos e as células secretoras de muco.

As células epiteliais recobrem as lamelas secundárias, onde ocorrem as trocas gasosas. A ruptura dessas células, também conhecida como necrose, é um processo degenerativo caracterizado pela morte do tecido, resultante do rompimento de vasos sanguíneos e da degradação da membrana celular, liberando o citoplasma.

O edema ou aneurisma lamelar ocorre quando há rompimento das células pilares, com dilatação do seio venoso e extravasamento de sangue para interior da lamela.

Mallatt (*apud* Machado, 1999) estudou as principais mudanças estruturais induzidas por substâncias tóxicas nas brânquias de peixes e verificou que as lesões mais comuns foram necrose, hiperplasia, hipertrofia e ruptura dos tecidos, proliferação de células mucosas e alterações de células de cloretos²³. Neste sentido, todos esses tipos de lesões foram observados nas análises histológicas das brânquias de *Danio rerio*.

Assim, os tipos de lesões observadas indicam que os peixes estão respondendo aos efeitos de algum tipo de substância química tóxica, com a qual suas brânquias tiveram contato, mesmo nos combustíveis onde não houve mortalidade.

Essas alterações indicam que, apesar de não haver mortalidade em alguns casos, os bioindicadores estão sofrendo processos de intoxicação e, conseqüentemente, destruição dos tecidos, que poderão levar a morte em períodos superiores aos utilizados nos ensaios ecotoxicológicos²⁵.

A intoxicação e a mortalidade observada é função da solubilização em água de componentes dos combustíveis analisados, os quais foram identificados por HRGC-MS no modo SIM.

Foram identificados nas frações leve do PEBD e do PP, a presença de hidrocarbonetos na faixa de C4 a C8. Para a fração pesada do PEBD, observou-se a presença de hidrocarbonetos na faixa de C6 a C10; e para a fração pesada do PP, hidrocarbonetos na faixa de C5 a C12.

Desse modo, constatou-se nos eluatos a presença de compostos de baixa massa molecular, os quais estão presentes em grande abundância também nas gasolinas A e C, o que explica a alta toxicidade destes combustíveis quando comparados àqueles derivados de PEBD e PP.

CONCLUSÕES

Os produtos derivados do craqueamento termo-catalítico de PEBD e PP são menos tóxicos à biodiversidade aquática que combustíveis convencionalmente usados tais como o óleo diesel e as gasolinas A e C.

Com a utilização da histologia das brânquias dos peixes detectou-se que mesmos os derivados de PEBD e PP que não produzem efeitos agudos nos peixes, como a mortalidade, e que aparentam, através da CL50, baixa toxicidade, produzem lesões nas brânquias e conseqüentemente danos aos peixes, os quais podem ser prejudiciais a longo prazo.

Assim, os combustíveis derivados do craqueamento termo-catalítico de PEBD e PP, assim como outros combustíveis fósseis, devem ser classificados como perigosos para efeito de manuseio e transporte, sendo obrigatório a adoção de medidas de segurança para a utilização destes.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Ecotoxicologia do Instituto de Química da UFG, pela estrutura para o desenvolvimento dos testes de ecotoxicidade.

A equipe do Laboratório de Métodos de Extração e Separação - LAMES da UFG, pelo apoio nas análises químicas.

Ao técnico de nível superior do Instituto de Química, Wesson Guimarães, pela cooperação técnica nas análises químicas.

Ao pós-graduando em Biologia (UNESP), Diego de Oliveira Tavares, pela sua participação na estruturação do Laboratório de Ecotoxicologia. Ao pós-graduando em Química da UFG, Enikson Silva Pontes, pelo apoio dado durante os testes ecotoxicológicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BLAZSÓ, Marianne. Recent Trends in analytical and applied pyrolysis of polymers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Budapest, n 39, p. 1 - 25, ago. 1996.
2. BUEKENS, A.G.; HUANG, H. Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline – range hydrocarbons from municipal plastic wastes. **Resources, Conservation and Recycling**, Brussels, n 23, p. 163 – 181, may. 1998.
3. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (Argentina). **Prêmio Mercosur para Jóvenes Investigadores**:Convocatória 2000[Buenos Ayres,Argentina, 2000]. 61 p.
4. GORNI, A. A. Aproveitamento de plástico pós-consumo na forma de combustível para altos fornos e coquearias. **Revista Plástico Industrial**. São Paulo, p.84-100, jan. 2006.
5. SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; RODRIGUEZ, J. M.; SAN MIGUEL, G. An investigation into the catalytic cracking of LDPE using Py - GC/MS. 2005. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Móstoles, n. 74, p.370-378, abril. 2005.
6. NÓBREGA, J. L. 2004. **Atuação de equipes de atendimento emergencial em vazamentos de combustíveis em postos e sistemas retalhistas**. 154 f. Tese (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.
7. FRACÁCIO, R., et al. Alterations on Growth and Gill Morphology of *Danio rerio* (Pisces, Ciprinidae) Exposed to the Toxic Sediments, **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 46, n. 4, 685 – 695p, dez. 2003.
8. INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ – IAP, **Manual de Avaliação de Impactos Ambientais. Importância dos parâmetros ecotoxicológicos em estudos ambientais**. 3. ed. Suplemento 3 – Curitiba: SEMA/IAP/GTZ, 1999.
9. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Água - Teste de Toxicidade aguda com peixe. **Parte I Normalização Técnica L 5.019-I** CETESB, São Paulo: 1990.
10. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE – **Manual de testes para a Avaliação da Toxicidade de Agentes Químicos**. IBAMA. Brasília, 1990.
11. CAMPAGNA, A. F., **Toxicidade dos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Monjolinho (São Carlos- SP): ênfase nas substâncias cobre, aldrin e heptacloro**. 268 f. (Dissertação de Mestrado)- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, São Paulo, 2005.
12. AYRES, M; AYRES, D. **BioEstat 3.0 : aplicações estatísticas nas áreas das ciências biológicas e médicas**. Belém. Sociedade Civil Mamirauá; Brasília CNPq, 2003. 290p.
13. ARENZON, A., **Aspectos relativos ao controle da sensibilidade de organismos utilizados em ensaios ecotoxicológicos**. Disponível em [http: www.ecologia.ufrgs.br/alex /abnt/texto%20sensibilidade.doc](http://www.ecologia.ufrgs.br/alex/abnt/texto%20sensibilidade.doc). Acesso em: 31 out. 2007

14. KNIE, J. L. W; LOPES, E. W. B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações.** Florianópolis: FATMA / GTZ, 2004. 289p.
15. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Probit Analysis Program versão 1.5.** USEPA, Washington, DC. 1992.
16. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10 006: Solubilização de Resíduos – Procedimentos.** Rio de Janeiro :2004c.p.03.
17. TAVARES, M. G. O: ANTONIOSI FILHO, N. R. In: SETAC EUROPE 17TH ANNUAL MEETING, MO 254., 2007, Porto – Portugal. **Abstracts....** Porto: Ed. Society of Environmental Toxicology and Chemistry-SETAC, 2007. 1 CD-ROOM
18. HAMILTON, M. A.: RUSSO, R. C.: THURSON, R. U. Trimmed Sperman-Karber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays. **Environmental Science and Technology**, v.11, n 7, p.714 – 719, 1977 [Correction, v. 12, n 4, p. 417, 1978].
19. CRESPO, Antonio Arnot. *Estatística Fácil.* 17.ed.São Paulo: Saraiva, 2000. 224 p.
20. TONISSI, F. B.; ESPINDOLA, E. L. G. Utilização de bioensaios agudo, crônico-parcial e *in situ* com *Danio rerio* para avaliação ecotoxológica do Reservatório de Salto Grande (Americana-SP). In: *Ecotoxicologia: perspectivas para o século XXI.* São Carlos - SP: Rima Editora, 2004, p. 483 - 498.
21. AZEVEDO, F.A. et al., **As bases toxicológicas da Ecotoxicologia.** 1.ed. São Carlos, SP. Intertox. 332 p.
22. COELHO, Ricardo dos Santos. Avaliação da toxicidade de fluidos de usinagem através da ecotoxicologia aquática. 2006. 136 p. Tese (Doutorado) – Escola de Ciências da Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
23. MACHADO, M. R. Uso de brânquias como indicadores de qualidade das águas. UNOPAR, **Cient., Ciênc. Biol. Saúde.** v.1, p.63 -67. out. 1999.
24. WINKALER, E. U.: SILVA, A. G. : GALINDO, H. C.: MARTINEZ, C. B. R, Biomarcadores histológicos e fisiológicos para o monitoramento da saúde de peixes de ribeirões de Londrina, Estado do Paraná. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 23, n. 2, 507 – 514p. mar. 2001.
25. DOMINGOS, F. X. V., **Biomarcadores de contaminação ambiental em peixes e ostras de três estuários brasileiros e cinética de derivados solúveis do petróleo em peixes,** 130f. (Tese de Doutorado) – Faculdade de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2006.

CONCLUSÕES GERAIS

Considerando a busca por fontes de energia para suprir a demanda de crescimento econômico, os altos custos de prospecção e comercialização do petróleo, a conseqüente criação de empregos que vão desde a cadeia de coleta seletiva de lixo até a comercialização de combustíveis líquidos e gasosos, e a necessidade de reuso de produtos poliméricos que são dispostos no meio ambiente, o craqueamento termo-catalítico de polímeros vem sendo estudado com o objetivo de implantação da técnica em escala industrial, apesar dos reconhecidos inconvenientes relacionados a emissão de gases de efeito estufa.

Neste sentido torna-se necessário conhecer as propriedades físico-químicas e os possíveis impactos ambientais gerados pelos produtos oriundos deste processo.

Assim, este trabalho demonstrou que é inviável realizar o craqueamento de PVC, pela produção de cloreto de hidrogênio, e há a necessidade de elevado controle de emissões gasosas no craqueamento de PS, devido a formação de derivados aromáticos, alguns com elevado poder carcinogênico.

O craqueamento tanto de PEBD quanto de PP gera gases leves, tais como metano e etano, os quais podem ser redirecionados para produzir energia térmica necessária a ocorrência do craqueamento.

O processo de craqueamento termo-catalítico de PP gera subprodutos os quais, por serem ramificados, devem apresentar alto poder calorífico. A fração leve obtida por destilação pode ser misturada a gasolina convencional, em quantidades que permitam com que o produto final atenda as especificações vigentes para este combustível.

A fração pesada de PP, assim como a fração leve de PEBD podem ser destinadas, por exemplo, à combustão em alto-fornos de produção de cimento.

A fração pesada de PEBD pode ser utilizada em substituição ou em adição ao óleo diesel.

De acordo com os testes ecotoxicológicos os combustíveis líquidos derivados do craqueamento termo-catalítico de PEBD e PP são menos tóxicos à biodiversidade aquática de água doce do que os combustíveis convencionalmente usados, tais como o óleo diesel e as gasolinas A e C.

A análise histológica das brânquias dos peixes contaminados com os derivados de PEBD e PP mostram que mesmo para os produtos onde não foram detectados efeitos agudos nos peixes, como a mortalidade, e que aparentam baixa toxicidade, há a produção de lesões nas brânquias os quais podem ser prejudiciais em médio ou longo prazo.

Assim sendo, os produtos derivados do craqueamento termo-catalítico de PEBD e PP têm características favoráveis para sua utilização como combustíveis e, assim como outros combustíveis fósseis, devem ser classificados como perigosos para efeito de manuseio e

transporte, sendo obrigatório a adoção de medidas de segurança para a utilização dos mesmos.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)