

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

***RECICLAGEM DE POLIOLEFINAS POR
HIDROCRAQUEAMENTO***

TESE DE DOUTORADO

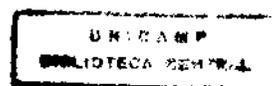


Marcello Moreira Santos

Orientador:

Prof.Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Março/1998



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	Sa59r
V.	Ex.
TOMBO BC/	34063
PRUC.	395/98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/05/98
N.º CPD	

CM.00112966-4

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Santos, Marcello Moreira
Sa59r Reciclagem de poliolefinas por hidrocraqueamento /
Marcello Moreira Santos -- Campinas, [SP : s.n.], 1998.

Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Plásticos. 2. Degradação. 3. *Catalisadores heterogeneizados. I. Schuchardt, Ulf Friedrich. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Sou grato,

Ao Prof. Ulf Schuchardt, pela orientação e pela confiança.

À Direção e aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a execução deste projeto.

Ao CNPq, pelas bolsas de estudo.

À FAPESP, pelos recursos concedidos.

Ao Adão, pelo auxílio na parte experimental.

Aos Professores Regina Buffon, Luzia Koike, Fred Fujiwara e Francisco Reis, pela convivência no laboratório.

Aos colegas Alexandra, Alexandre Espeleta, Alexandre Tadini, Alfredo, Angélica, Carlos, Cristiane, Dalmo, Dircilei, Emerson, Estevam, Evaristo, Fernando, Guilherme, Ícaro, Ivandro, José Luís, Juliano, Luís César, Marcelo José, Maria Lucia, Maria Luiza, Mário César, Martin, Maurício Rufo, Pedro, Priscila, Raquel, Ricardo, Ricardo Pereira, Rogério, Rose, Valquíria, Vera e Wagner e todos os outros, pela convivência nestes últimos anos.

SUMÁRIO DO ÍNDICE

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
CURRICULUM VITAE.....	3
INTRODUÇÃO.....	5
OBJETIVOS.....	25
PARTE EXPERIMENTAL.....	27
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
CONCLUSÃO.....	93
BIBLIOGRAFIA.....	95
APÊNDICE.....	102

ÍNDICE

RESUMO	1
ABSTRACT	2
CURRICULUM VITAE	3
1. INTRODUÇÃO	5
1.1. POLIOLEFINAS.....	6
1.1.1. Poliolefinas no Brasil.....	6
1.1.1.1. Polietileno de alta densidade - PEAD.....	9
1.1.1.2. Polietileno de baixa densidade - PEBD/Polietileno de baixa densidade linear - PEBDL.....	10
1.1.1.3. Polipropileno.....	12
1.2. PROPRIEDADES E ESTRUTURAS.....	13
1.2.1. Polietileno.....	15
1.2.2. Polipropileno.....	16
1.3. CATALISADORES E SISTEMAS CATALÍTICOS.....	18
1.4. HIDROGENAÇÃO DE POLIOLEFINAS.....	19
1.5. RECICLAGEM.....	21
1.5.1. Terminologia.....	22
1.5.2. Classificação de Plásticos Reciclados em Quatro Tecnologias.....	23
1.5.3. Simbologia.....	23
2. OBJETIVOS	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1. PROCEDÊNCIA DAS POLIOLEFINAS E PROCEDIMENTOS GERAIS.....	27
3.2. REAÇÕES DE CONTROLE.....	29
3.3. SISTEMA HOMOGÊNEO EM DECALINA.....	29
3.4. TESTE DE SOLVENTE, TEMPO E TEMPERATURA.....	30
3.5. ENSAIOS DO CATALISADOR HOMOGÊNEO.....	30
3.6. TESTE COM TOLUENO, PRESSÃO, TEMPERATURA E TEMPO.....	31
3.7. PREPARAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGENEIZADOS.....	32
3.7.1. Catalisadores preparados por impregnação.....	32
3.7.2. Catalisador suportado.....	32
3.7.3. Zeólitas.....	32
3.7.3.1. Zeólitas ácidas.....	32
3.7.3.2. Zeólitas trocadas por Ferro.....	33
3.7.3.3. Zeólitas trocadas por Cério.....	33
3.8. ENSAIO COMPARATIVO DE CATALISADORES.....	33
3.9. SISTEMA HETEROGENEIZADO EM TOLUENO.....	34
3.10. CATALISADOR COMERCIAL BASF M8-10 E ZEÓLITAS.....	35
3.11. POLIOLEFINAS COMERCIAIS.....	36
3.12. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS.....	36
3.13. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	37
3.14. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	38
3.15. DESTILAÇÃO.....	38
3.16. EXTRAÇÃO.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. ASPECTOS GERAIS.....	39
4.2. REAÇÕES DE CONTROLE.....	42
4.3. SISTEMA HOMOGÊNEO EM DECALINA.....	47
4.4. TESTE DE SOLVENTE, TEMPO E TEMPERATURA.....	51
4.5. ENSAIOS DO CATALISADOR HOMOGÊNEO.....	54
4.6. TESTE COM TOLUENO, PRESSÃO, TEMPERATURA E TEMPO.....	57
4.7. ENSAIO COMPARATIVO DE CATALISADORES.....	62
4.8. SISTEMA HETEROGENEIZADO EM TOLUENO.....	65
4.9. CATALISADOR COMERCIAL BASF M8-10 E ZEÓLITAS.....	70
4.10. POLIOLEFINAS COMERCIAIS.....	76
4.11. DESTILAÇÃO.....	79
4.11.1. Cromatogramas das frações de destilação.....	80
4.12. EXTRAÇÕES.....	81
4.13. EFEITOS DAS VARIÁVEIS NO HIDROCRACQUEAMENTO.....	82

4.11.1 Cromatogramas das frações de destilação.....	80
4.12. EXTRAÇÕES.....	81
4.13. EFEITOS DAS VARIÁVEIS NO HIDROCRaqueAMENTO.....	82
4.13.1. Efeito do solvente.....	83
4.13.2. Efeito do tempo de reação.....	84
4.13.3. Efeito da pressão.....	84
4.13.4. Efeito da temperatura.....	85
4.13.5. Efeito do catalisador empregado.....	85
4.13.6. Efeito Global.....	86
4.14. PROPOSTAS DE MECANISMOS DE HIDROCRaqueAMENTO.....	87
4.14.1. Proposta do solvente doador de hidrogênio.....	88
4.14.2. Proposta de iniciação por carbênio/carbônio.....	88
4.14.3. Comparação entre as propostas de mecanismo.....	91
5. CONCLUSÃO.....	93
6. BIBLIOGRAFIA.....	95
7. APÊNDICE.....	102

ÍNDICE DAS TABELAS

TABELA 1 -	Propriedades de polietilenos.....	16
TABELA 2 -	Propriedades de polipropilenos.....	17
TABELA 3 -	Reações de controle sem solvente.....	29
TABELA 4 -	Reações iniciais com 10,0 g de polímero (PE e PP).....	29
TABELA 5 -	Reações iniciais com 5,0 g de polímero (PE e PP).....	30
TABELA 6 -	Reações testes de solvente e temperatura 450°C.....	30
TABELA 7 -	Reações testes do catalisador homogêneo para PE e PP.....	31
TABELA 8 -	Ensaio a 450°C em 120 minutos.....	31
TABELA 9 -	Ensaio a 400°C em 90 minutos.....	32
TABELA 10 -	Ensaio comparativos de ferroceno e catalisadores heterogeneizados.....	34
TABELA 11 -	Reações com catalisadores heterogeneizados efetuadas para PE e PP....	34
TABELA 12 -	Quantidade do catalisador comercial.....	35
TABELA 13 -	Zeólitas protonadas e substituídas em várias razões Si/Al.....	35
TABELA 14 -	Condições experimentais empregadas em poliolefinas comerciais.....	36
TABELA 15 -	Condições de análise CG/EM.....	37
TABELA 16 -	Temperaturas das curvas de TGA das amostras de polímero.....	41
TABELA 17 -	Resultados da conversão das reações de controle sem solvente, PE a 550°C.....	42
TABELA 18 -	Resultados da conversão das reações de controle sem solvente, PP a 550°C.....	43
TABELA 19 -	Resultados das conversões das reações de controle sem solvente, PE a 450°C.....	44
TABELA 20 -	Resultados das conversões das reações de controle sem solvente, PP a 450°C.....	45
TABELA 21 -	Resultados das conversões das reações iniciais com 10,0 g de PE.....	47
TABELA 22 -	Resultados das conversões das reações iniciais com 10,0 g de PP.....	48
TABELA 23 -	Resultados das conversões das reações iniciais com 5,0 g de PE.....	49
TABELA 24 -	Resultados das conversões das reações iniciais com 5,0 g de PP.....	49
TABELA 25 -	Resultados das conversões para as reações testes do solvente, tempo e temperatura com PE.....	52
TABELA 26 -	Resultados das conversões para as reações testes do solvente, tempo e temperatura com PP.....	53
TABELA 27 -	Resultados das conversões dos ensaios do catalisador homogêneo com PE.....	54
TABELA 28 -	Resultados das conversões dos ensaios do catalisador homogêneo com PP.....	55
TABELA 29 -	Resultados das conversões das reações testes a 450°C e 120 minutos para PE.....	57
TABELA 30 -	Resultados das conversões das reações testes a 450°C e 120 minutos para PP.....	58
TABELA 31 -	Resultados das conversões das reações testes a 400°C e 90 minutos para PE.....	59
TABELA 32 -	Resultados das conversões das reações testes a 400°C e 90 minutos para PP.....	60
TABELA 33 -	Resultados das conversões para os ensaios dos catalisadores em heterogeneizados e homogêneo em PE.....	62
TABELA 34 -	Resultados das conversões para os ensaios dos catalisadores em heterogeneizados e homogêneo em PP.....	63
TABELA 35 -	Resultados das conversões para as reações com catalisadores heterogeneizados - PE.....	66
TABELA 36 -	Resultados das conversões para as reações com catalisadores heterogeneizados - PP.....	67
TABELA 37 -	Resultados das conversões das reações com catalisador BASF M8-10 e PE.....	71
TABELA 38 -	Resultados das conversões das reações com catalisador BASF M8-10 e PP.....	72

TABELA 39 -	Resultados das conversões para as reações com zeólitas como catalisadores e PE.....	72
TABELA 40 -	Resultados das conversões para as reações com zeólitas como catalisadores e PP.....	74
TABELA 41 -	Resultados das conversões com PE comercial.....	76
TABELA 42 -	Resultados das conversões com PP comercial.....	78

ÍNDICE DOS ESQUEMAS

ESQUEMA 1	Graqueamento de n-octano.....	87
ESQUEMA 2	Terminação radical-radical.....	88
ESQUEMA 3	Clivagem térmica/saturação com solvente.....	88
ESQUEMA 4	Inicialização carbênio/carbônio.....	89
ESQUEMA 5	Propagação monomolecular.....	89
ESQUEMA 6	Propagação bimolecular.....	90
ESQUEMA 7	Reação em cadeia.....	90

ÍNDICE DAS FIGURAS

FIGURA 1 -	Evolução na produção das resinas mais consumidas no Brasil.....	8
FIGURA 2 -	Distribuição aproximada do consumo de PEAD no Brasil.....	10
FIGURA 3 -	Distribuição aproximada do consumo de PEBD/PEBDL no Brasil.....	11
FIGURA 4 -	Distribuição aproximada do consumo de PP no Brasil.....	12
FIGURA 5 -	Cadeia de polietileno.....	15
FIGURA 6 -	Estereoquímica das cadeias de polipropileno.....	17
FIGURA 7 -	Símbolos: plástico reciclável.....	24
FIGURA 8 -	Sistema com manta em mesa horizontal oscilante para o aquecimento.....	28
FIGURA 9 -	Esquema geral dos procedimentos efetuados.....	28
FIGURA 10 -	TGA das amostras de polietileno PEBD - padrão e PEBD - c - comercial...	40
FIGURA 11 -	TGA das amostras de polipropileno i-PP - padrão e i-PP -c - comercial.....	41
FIGURA 12 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio de PE a 550 °C.....	42
FIGURA 13 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio de PP a 550 °C.....	43
FIGURA 14 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio de PE a 450 °C.....	44
FIGURA 15 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio de PP a 450 °C.....	45
FIGURA 16 -	Cromatograma típico da fase gasosa (A) PE e (B) PP.....	46
FIGURA 17 -	Esquema de desidrogenação/hidrogenação da decalina.....	47
FIGURA 18 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio de 10 g de PE decalina e homogêneo	47
FIGURA 19 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio de 10 g de PP decalina e homogêneo	48
FIGURA 20 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio de 5 g de PE decalina e homogêneo	49
FIGURA 21 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio de 5 g de PP decalina e homogêneo	50
FIGURA 22 -	Produtos de acoplamento das reações com decalina.....	51
FIGURA 23 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE, teste de solvente e homogêneo	52
FIGURA 24 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PP, teste de solvente e homogêneo	53
FIGURA 25 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE, teste de solvente e homogêneo	54
FIGURA 26 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PP, teste de solvente e homogêneo	55
FIGURA 27 -	Produtos de acoplamento observados com o emprego de de decalina e de tetralina como solventes.....	56
FIGURA 28 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE, teste de tolueno e homogêneo	57
FIGURA 29 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PP, teste de tolueno e homogêneo	58

FIGURA 30 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE, teste de tolueno e homogêneo	59
FIGURA 31 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PP, teste de tolueno e homogêneo	60
FIGURA 32 -	Subprodutos observados nas reações com tolueno como solvente	61
FIGURA 33 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE, teste dos catalisadores.....	62
FIGURA 34 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE, teste dos catalisadores.....	63
FIGURA 35 -	Cromatograma típico da fração gasosa da reação com catalisador heterogeneizado e PE.....	64
FIGURA 36 -	Amostras amorfas de catalisadores heterogeneizados.....	65
FIGURA 37 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE, catalisadores heterogeneizados.....	66
FIGURA 38 -	TIC típico da fração líquida obtida no hidrocraqueamento de polietileno....	67
FIGURA 39 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE, catalisadores heterogeneizados.....	68
FIGURA 40 -	TIC típico da fração líquida obtida no hidrocraqueamento de polipropileno	68
FIGURA 41 -	Difratogramas da zeólita (Si/Al 12,5) protonada e da zeólita trocada por Cério.....	70
FIGURA 42 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE, catalisadores BASF.....	71
FIGURA 43 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PP, catalisadores BASF.....	72
FIGURA 44 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE, catalisadores HY.....	73
FIGURA 45 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE, catalisadores MY (M = Ce ou Fe).....	73
FIGURA 46 -	TIC típico da fração líquida obtida no hidrocraqueamento de polietileno com zeólitas.....	74
FIGURA 47 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PP, catalisadores HY.....	74
FIGURA 48 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PP, catalisadores MY (M = Ce ou Fe).....	75
FIGURA 49 -	TIC típico da fração líquida obtida no hidrocraqueamento de polipropileno com zeólitas.....	75
FIGURA 50 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PE comercial.....	77
FIGURA 51 -	Distribuição de gases, líquidos e sólidos, ensaio PP comercial.....	78
FIGURA 52 -	TIC típico da fração líquida da amostra de PE comercial reação IX.10.....	79
FIGURA 53 -	Frações de destilação da reação de PP, catalisador $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em alumina.....	80
FIGURA 54 -	TIC do extrato do resíduo em THF da reação de PE com $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em alumina.....	81
FIGURA 55 -	TIC do extrato do resíduo em THF de reação de PP com $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em alumina.....	81
FIGURA 56 -	Estrutura de compostos observados no extrato de PP.....	82

RECICLAGEM DE POLIOLEFINAS POR HIDROCRAQUEAMENTO

Autor: Marcello Moreira Santos

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13083-970 - Campinas, SP.

Palavras-chave: reciclagem, poliolefinas, hidrocraqueamento.

As poliolefinas, mesmo sendo recicláveis, após certo tempo de uso têm que ser descartadas. A degradação natural desses plásticos é muito lenta, o que acarreta um problema de acúmulo desses materiais. Neste trabalho, empregou-se o hidrocraqueamento para a reutilização dos rejeitos de plásticos (PE - polietileno e PP - polipropileno). Convertemos por clivagem poliolefinas a hidrocarbonetos mais leves, que podem ser aproveitados após separação. Para o hidrocraqueamento de PE e PP, empregamos um sistema de catálise homogênea e sistemas com catalisadores heterogeneizados em decalina, tetralina e/ou tolueno. A fração gasosa foi analisada por CG e CG/EM, a fração líquida foi submetida a filtração e analisada por CG e CG/EM e a fração sólida foi submetida a extração em THF e o extrato analisado por CG e CG/EM. As frações gasosas têm constituições e proporções semelhantes para as amostras de PE e de PP: 85 a 95% dessas frações são formadas por hidrocarbonetos de C_1 a C_3 , e 5 a 15% formada por hidrocarbonetos de C_4 e C_5 . Para o sistema homogêneo, (baseado em ferroceno) independentemente do solvente empregado, observamos o favorecimento da gaseificação e da coqueificação, com até 100% de conversão da poliolefina em produtos gasosos. Quando da obtenção produtos líquidos, no máximo 15% da poliolefina converteu-se em hidrocarbonetos leves ($C_6 - C_{12}$) e até 25% em hidrocarbonetos pesados ($>C_{13}$). O uso de catalisadores heterogeneizados, sais de ferro(III) em alumina ou zeólitas Y, (mais ácidos) favoreceu o aumento da liquefação e da seletividade para a faixa de hidrocarbonetos leves. Obtivemos até 75% de conversão da poliolefina em hidrocarbonetos líquidos, dos quais até 70% de hidrocarbonetos leves. Nas frações líquidas das amostras de PE, observamos principalmente a conversão em hidrocarbonetos saturados, de até 90%, e para amostras de PP obtivemos a conversão da poliolefina subdividida em hidrocarbonetos saturados, insaturados e ramificados. Para ambas as poliolefinas obtivemos hidrocarbonetos líquidos de baixa massa molar, em boa quantidade e seletividade, indicando que esse método pode ser utilizado para a obtenção de hidrocarbonetos leves como combustíveis ou outros insumos químicos.

POLYOLEFIN RECYCLING BY HYDROCRACKING

Author: Marcélio Moreira Santos

Supervisor: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13083-970 - Campinas, SP.

keywords: recycling, polyolefins, hydrocracking.

Although polyolefins can be recycled, they must be discarded after several uses. Polyolefin biodegradation is very slow, increasing the amount of plastic waste in the landfills. We have studied the recycling of PE (polyethylene) and PP (polypropylene) by hydrocracking. We have converted PE and PP into light hydrocarbons, which can be used as fuels after separation. We employed homogeneous and heterogeneous catalytic systems using decalin, tetralin and/or toluene as solvent. The gaseous products were analyzed by GC and GC/MS. The liquid fraction was filtered and analyzed by GC and GC/MS and the solid fraction was submitted to extraction with THF. The extract was analyzed by GC and GC/MS. The gaseous fractions had similar constitution for PE and PP; 85 - 95% were C₁ to C₃ hydrocarbons and 5 - 15% C₄ and C₅ hydrocarbons. For the homogeneous catalytic system, based on ferrocene, up to 100% of the polyolefins could be converted into gaseous products. When the system was optimized for liquid products, only 15% was converted into light hydrocarbons (C₆ - C₁₂), and 25% was converted to heavy hydrocarbons (> C₁₃). The use of more acid catalysts, ferric salts on alumina or Y zeolite, improved the conversion to liquids and the selectivity to light hydrocarbons. We obtained up to 75% of liquid hydrocarbons, 70% of which were light hydrocarbons. In the liquid fraction of the PE samples, we observed saturated hydrocarbons in up to 90% yield, while for the PP samples saturated, unsaturated and branched hydrocarbons were observed. Both polyolefins gave liquid hydrocarbons in good yield and selectivity, which may be used as fuels or as chemical feedstocks.

I. DADOS PESSOAIS.

-Nome: Marcello Moreira Santos
-Nacionalidade: Brasileira
-Naturalidade: Bauru - SP
-Data de Nascimento: 29 de janeiro de 1968
-Filiação: Élio de Oliveira Santos
 Leni Moreira
-RG 19770245 SSP/SP
-CPF: 137684408/77

II. FORMAÇÃO ACADÊMICA

1991

Bacharelado em Química - UNICAMP - Campinas - SP

1994 - Mestrado em Química

Dissertação:

"Degradação Oxidativa de Lignina pelo Sistema Biomimético Gif"

Mestrado em Química Inorgânica - UNICAMP - Campinas - SP

1998 - Doutorado em Ciências (Química Inorgânica)

Tese:

"Reciclagem de Poliolefinas por Hidrocraqueamento"

Universidade Estadual de Campinas - Campinas - SP

III. PARTICIPAÇÃO DISCENTE

1994 - Diretor da Associação dos Pós-Graduandos da Química

APGQ - UNICAMP - Campinas - SP

1994 - Representante Discente (Titular) junto ao Conselho Universitário

CONSU - UNICAMP - Campinas - SP

1995 - Secretário Geral da Associação dos Pós-Graduandos da Química

APGQ - UNICAMP - Campinas - SP

1996 - Representante Discente (Titular) junto à Congregação

Instituto de Química - UNICAMP - Campinas - SP

IV. TRABALHOS CIENTÍFICOS APRESENTADOS

a) "Efeito Sinérgico na Degradação Oxidativa de Ligninas pelo Sistema Biomimético Gif"

Marcello Moreira Santos, Alfredo L. B. Ferreira e Ulf Schuchardt

17ª Reunião Anual da SBQ - Sociedade Brasileira de Química.

Caxambu - MG - 24 a 27 de maio de 1994

b) "Reciclagem de Poli(olefinas) por Hidrocraqueamento"

Marcello Moreira Santos, Adão Coelho de Mattos e Ulf Schuchardt

18ª Reunião Anual da SBQ - Sociedade Brasileira de Química.

Caxambu - MG - 30 de maio a 02 de junho de 1995

c) "Degradation of Lignins by the Gif System"

Marcello Moreira Santos, Mário César Guerreiro e Ulf Schuchardt

The Fourth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components.

Recife - PE - 28 de novembro a 01 de dezembro de 1995

d) "Liquefação de poli(olefinas) reaproveitamento por hidrocraqueamento"

Marcello Moreira Santos, Adão Coelho de Mattos e Ulf Schuchardt
19ª Reunião Anual da SBQ - Sociedade Brasileira de Química
Poços de Caldas - MG - 27 de maio a 30 de maio de 1996

e) "Liquefação de poliolefinas: hidrocraqueamento em tolueno"

Marcello Moreira Santos, Adão Coelho de Mattos e Ulf Schuchardt
20ª Reunião Anual da SBQ - Sociedade Brasileira de Química
Poços de Caldas - MG - 24 de maio a 27 de maio de 1997

VI. PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS CIENTÍFICOS

18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ

Caxambu - MG
30 de maio a 02 de junho de 1995

The Fourth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other wood Components.

Centro de Tecnologia - Universidade Federal de Pernambuco - Recife - PE.
28 de novembro a 01 de dezembro de 1995.

VII. CURSOS DE APERFEIÇOAMENTO

"Curso Básico de Cromatografia Líquida (HPLC)" - Waters

UNICAMP - Campinas - SP
03 a 05 de abril de 1995
24 horas

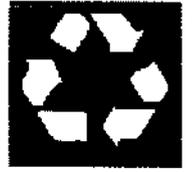
"Curso Básico de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)" - Waters

UNICAMP - Campinas - SP
06 e 07 de abril de 1995
16 horas

VIII. PUBLICAÇÕES

"The Synergistic Effect In Oxidative Lignin Degradation by the Biomimetic Gif System"

Santos, Marcello Moreira e Schuchardt, Ulf
Journal Of the Brazilian Chemical Society - V06, 3, 1995, 257



INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Poliiolefinas são polímeros nos quais as unidades monoméricas são hidrocarbonetos alifáticos insaturados^(1,2). Esses materiais estão entre os mais importantes produtos da indústria mundial.

É inegável a importância dos plásticos no mundo atual. Nesse contexto, as poliolefinas têm tido um elevado crescimento de produção, destacando-se, principalmente, o polietileno (PE) e o polipropileno (PP).

Em 1990, o consumo de plásticos como o polietileno, o polipropileno e o poli(cloreto de vinila) ultrapassou 24 milhões de toneladas somente nos Estados Unidos^(1,3), onde são usados como matéria-prima na produção de utensílios domésticos, filmes, fibras, recipientes, revestimentos, tubos, folhas, chapas e componentes automotivos.

Nas últimas décadas, vários setores da indústria substituíram sua matéria-prima tradicional, composta essencialmente de metais, por materiais plásticos. A excelente combinação das propriedades térmicas, elétricas e mecânicas e a baixa densidade dos polímeros abriu um novo campo para as indústrias, na fabricação de vários produtos já existentes e na criação de novos produtos⁽³⁾. Uma grande parte dos materiais plásticos empregados pelas fábricas pertence ao grupo das poliolefinas. Isso provocou uma expansão da produção de poliolefinas, tais como polietileno (PE) e polipropileno (PP), que tiveram um aumento significativo, comparativamente à produção de poli(cloreto de vinila) (PVC) ou de poliestireno (PS).

Até a segunda metade da década de 50, todo o polietileno comercial era produzido por um processo a alta pressão (ICI)⁽⁴⁾. Esse processo envolve a polimerização iniciada por radicais (oxigênio ou peróxido). Hidrogênio molecular pode ser adicionado ao processo para controlar a massa molar do polímero.

Foram descobertos outros processos para a obtenção de polietileno a baixa pressão usando catalisadores heterogeneizados. Entre eles, destacam-se: a) o processo "Standard Oil", que emprega óxido de molibdênio ou molibdato de cobalto suportado em alumina como catalisador; b) o processo

"Phillips", que emprega óxido de cromo(VI) em sílica ou alumina como catalisador; e c) o processo "Ziegler", que emprega haletos de titânio alquilados por alquilalumínio como catalisador^(4,5).

O processo tradicional de obtenção de polipropileno é o "Ziegler-Natta" sistema $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$, capaz de polimerizar propileno sob condições brandas de temperatura e pressão⁽⁶⁾. Mais recentemente se emprega processos com metallocenos.

Dentre os polímeros atualmente produzidos, o polietileno e polipropileno são os utilizados em maiores quantidades, sendo que a maior parte desses materiais é descartada após certo tempo de uso. Mesmo sendo recicláveis, as poliolefinas, devem ser descartadas. Sua degradação natural (por microrganismos) é muito lenta, o que acarreta um grave problema de acúmulo desses materiais. Conseqüentemente, há uma crescente demanda de aterros sanitários para resíduos plásticos. A reciclagem surge como alternativa para solucionar este problema^(7,8,9). Na Europa e nos Estados Unidos, a legislação obriga que uma porcentagem dos materiais plásticos manufaturados (garrafas, sacos, utensílios domésticos, etc.) seja produzida com materiais recicláveis^(10,11,12). No Brasil, a quantidade de poliolefinas produzida e não aproveitada é da ordem de 2,5 milhões de toneladas por ano e ainda não há uma legislação que obrigue à reciclagem desse material^(13,14), apesar de existirem iniciativas isoladas de utilização da reciclagem.

1.1. POLIOLEFINAS^(1*)

1.1.1. POLIOLEFINAS NO BRASIL

Na primeira metade desta década, o consumo de resinas no Brasil foi de 1,5 milhão de toneladas para 2,5 milhões. A maior ascensão foi do polipropileno (PP), que passou de 241 mil toneladas, em 1990, para 512 mil toneladas, em 1995, causada por uma demanda mais importante de autopeças

* <http://www.plastico.com.br>

injetadas. Entre os plásticos de engenharia, a maior evolução foi do polietileno tereftalato (PET). Sendo o Brasil o terceiro mercado mundial no gênero, o consumo subiu para 51 mil toneladas no início dos anos 90, chegando a algo em torno de 127 mil toneladas em 1995.

São Paulo é o maior centro consumidor do Brasil com 60% do movimento nacional de todas as resinas. Em São Paulo encontra-se o mais antigo pólo produtor do país, a Petroquímica União, que aumentou o seu potencial em etileno, de 360 mil toneladas, em 1971, para 460 mil toneladas, atualmente. Na Bahia, com a Copene, que está em operação desde 1978, no pólo de resinas de Camaçari, a produção em etileno chega a 1,2 milhões de toneladas. O terceiro pólo em atividade, a Copesul, que abastece o pólo de Triunfo, pretende ampliar sua capacidade de etileno de 600 mil para 1,135 milhões toneladas até o final de 1998.

Para o polietileno de baixa densidade (PEBD), a capacidade anual do Brasil é de 683 mil toneladas, repartidas entre quatro pólos. No pólo gaúcho, a Petroquímica Triunfo; na Bahia, a Políteno; em São Paulo, a fábrica da Union Carbide e a da Poliolefinas. Quanto ao polietileno de alta densidade (PEAD), o país produz 572 mil toneladas. No pólo paulista, a Solvay, no pólo do Sul, a Ipiranga Petroquímica e na Bahia, fábricas da Poliolefinas e da Políteno. Estas duas últimas unidades também repartem entre si o fornecimento do país em polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), com uma capacidade estimada em 150 mil toneladas por ano.

Para o PP, a produção brasileira é de aproximadamente 700 mil toneladas/ano, subdividida em cinco plantas. No Sul, a OPP Petroquímica, que opera duas unidades. A Polibrasil, na Bahia, e fábricas em São Paulo e no Rio de Janeiro que utilizam tecnologia repassada pela Shell.

O Brasil também é o maior fabricante latino-americano de poli(cloreto de vinila) (PVC), com capacidade anual de 641 mil toneladas. Com três fábricas (duas no Nordeste e uma em São Paulo), a Trikem é reconhecida como oitava força mundial no polímero. No pólo paulista, há uma unidade da Solvay.

Quanto ao poliestireno (PS), o Brasil tem um potencial de 249 mil toneladas/ano no pólo de São Paulo. Para o polímero expansível (EPS), a

capacidade brasileira é de 19 mil toneladas, com base nas plantas da BASF, da Tupy e da Resinor.

Para os plásticos de engenharia, destaca-se o PET, com 96 mil toneladas ao ano. O maior fabricante é a Rhodia-Ster, em Minas Gerais, com tecnologia de polimerização da Rhône-Poulenc. Há ainda a planta de PET na Bahia, e uma unidade da Hoechst em São Paulo que também produz PET.

Com relação às poliamidas (PA), a Rhodia em São Paulo é a única fonte de PA 6,6 do país (base do náilon), produção de 75 mil toneladas anuais. Para o PA 6, a produção também se concentra em São Paulo, com 10 mil toneladas ao ano, divididas entre as unidades da Hoechst, da Mazzaferro e da Petronyl.

No pólo da Bahia tem-se a única fábrica brasileira de policarbonato (PC). A planta da Policarbonatos do Brasil atingiu em 1995 a capacidade anual de 10 mil toneladas, o dobro do volume produzido em 1985.

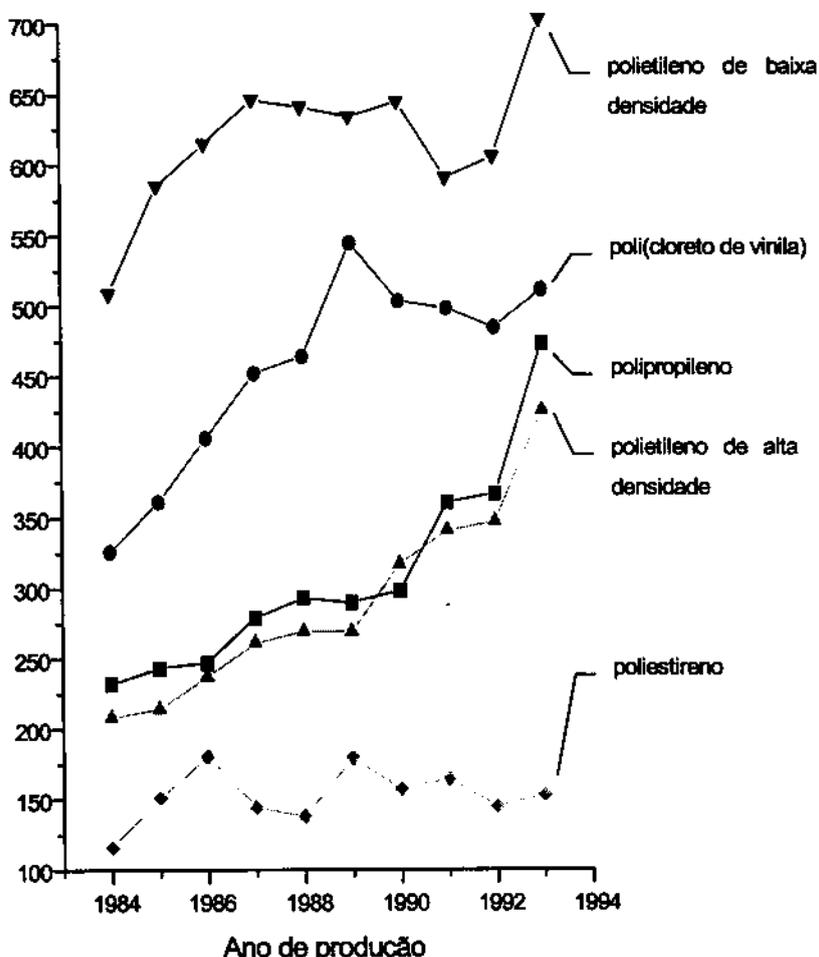


Figura 1 - Evolução na produção das resinas mais consumidas no Brasil⁽¹⁾.

A figura 1 apresenta a evolução da produção de algumas poliolefinas no Brasil de 1984 a 1994.

1.1.1.1. Polietileno de alta densidade - PEAD

O polietileno de alta densidade (PEAD) teve um aumento de consumo devido principalmente à produção de sacolas à base de filmes de alta massa molar, sendo este o maior responsável pela fatia de 30% do mercado de PEAD no país, reservado às embalagens flexíveis. O consumo dos filmes de PEAD tem evoluído em torno de 15% ao ano desde o início da década, em razão do aumento na oferta regional de sacolas e da presença da resina embalando gêneros da cesta básica.

O consumo de PEAD em 1995, da ordem de 475 mil toneladas, superou em 29% o do ano anterior e em cerca de 230 mil toneladas o volume de 1990. Outro mercado responsável por esse aumento foi o da resina processada por sopro. Tomemos como exemplo o consumo de xampu: as 106 mil toneladas acondicionadas em frascos soprados em 1995 demonstram um aumento significativo (36%) sobre as 77,9 mil toneladas em 1990. Observou-se um crescimento significativo na capacidade instalada para o termoplástico, subindo de 347 mil toneladas em 1990 para 572 mil em 1995.

Atualmente, o consumo brasileiro de PEAD (como ilustrado na figura 2) é de 37% para sopro; 35% para filmes de alta massa molar e convencionais; 25% para injeção; 2,2% para extrusão rígida (tubos de gases, por exemplo) da resina de alto massa molar e 0,8% para rotomoldagem, compartimento em que sobressaem peças moldadas com polietileno linear de média densidade (PELMD), para usos como caixas d'água, em substituição a produtos comprovadamente cancerígenos (amianto).

O parque tecnológico brasileiro de PEAD é auto-suficiente em resinas para todos os processos de transformação. Em sopro, são referências os copolímeros de média massa molar para frascos de até cinco litros com paredes finas ou coextrusados, como é o caso dos recipientes de agroquímicos. Ainda em sopro, constam as linhas de produção para bombonas e tanques de combustível, além dos tipos que substituíram a embalagem

metálica de um litro para óleo lubrificante. No tocante à injeção, sobressaem formulações de alta fluidez para a produção de itens de espessura reduzida, como potes de sorvetes. Quanto às embalagens de rafia de telas abertas, há uma resina para embalagens abertas de hortifrutigranjeiros. Para flexíveis, além da evolução e diversidade de opções de resina de alta massa molar, também há em escala comercial avanços com uma mistura a quente com polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), obtendo-se filmes de melhor soldabilidade e resistência a impacto e a rasgos.

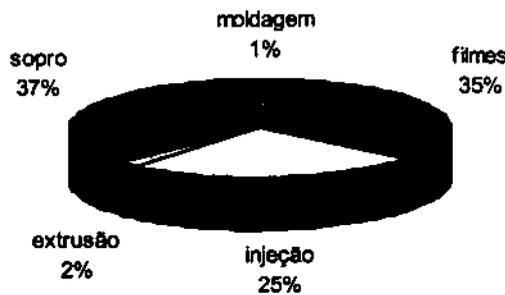


Figura 2 - Distribuição aproximada do consumo de PEAD no Brasil⁽¹¹⁾.

1.1.1.2. Polietileno de baixa densidade - PEBD/Polietileno de baixa densidade linear - PEBDL

O polietileno de baixa densidade (PEBD) foi o primeiro termoplástico produzido no Brasil, em 1958. É uma resina de crescimento moderado. Nos últimos anos, seu consumo passou de 483 mil toneladas em 1990 para 489 mil toneladas em 1995. A capacidade instalada no país foi ampliada em mais de 20 mil toneladas em cinco anos, alcançando 683 mil toneladas no início de 1996.

Ao mesmo tempo em que apresenta um crescimento do consumo, o PEBD perde determinados mercados para o PEBDL, produzido em escala efetiva no Brasil a partir de 1993. Por permitir a feitura de embalagens mais leves e resistentes do que em PEBD tradicional, o PEBDL teve uma grande

ascensão no Brasil. No início de sua produção local, seu consumo era de 82 mil toneladas, atingindo 140 mil toneladas em 1995. No pólo de Camaçari as plantas Poliolefinas e Politeno concentram o potencial do país, fornecendo 150 mil toneladas ao ano de PEBDL.

O fato do mercado brasileiro de monocamada convencionais flexíveis — que usava exclusivamente PEBDL — ter optado pela mistura das duas resinas em vez de aderir à extrusão exclusiva de PEBDL fez com que o PEBD tenha tido um crescimento combinado com o do PEBDL, (como na sacaria industrial), apesar da aparente diminuição do mercado de PEBD. Um indicador nesse sentido provém dos filmes de empacotamento automático. Por exemplo, com o crescimento do consumo de açúcar em decorrência do aumento do poder de compra da população, o volume do produto acondicionado em sacos de PEBD/PEBDL aumentou de 931 mil toneladas em 1990 para 3,1 milhões em 1995.

Os dados mais atualizados do mercado brasileiro de PEBD e PEBDL demonstram o consumo subdividido como segue (ilustrado na figura 3): filmes de empacotamento automático e de cunho geral, 60%; sacaria industrial, 20%; sopro, 9%; injeção, 7%, e usos diversos, 4%.

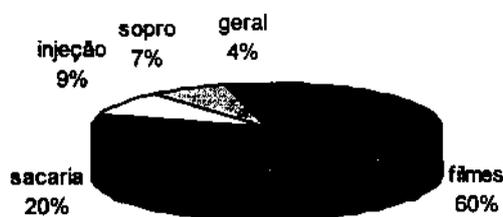


Figura 3 - Distribuição aproximada do consumo de PEBD/PEBDL no Brasil⁽¹⁷⁾.

1.1.1.3. Polipropileno - PP

Tanto no mercado externo como no interno, o polipropileno (PP) é o termoplástico de desenvolvimento mais intenso. É o caso da indústria automobilística, que utiliza o PP para a moldagem das peças de maior porte, em especial nas séries populares. Por exemplo, o mercado de carros de passeio, que em 1990 era de 848 mil unidades, chegou a 1,55 milhões em 1995. O capital internacional do setor deve aumentar no país, sob a forma de ampliações do parque existente e da chegada de mais montadoras, levando assim o Brasil a um mercado de três milhões de carros ao ano na virada do milênio.

Com ascensões como a da indústria de autopeças, a produção de PP no país, que em 1990 era de 304 mil toneladas, atingiu 558 mil toneladas em 1995. O consumo brasileiro chegou a 512 mil toneladas em 1995, 112% maior do que o volume em 1990. O mercado brasileiro de PP é subdividido da seguinte maneira (ilustrado na figura 4): segmento de injeção, com 31%; rafia, com 16%; filmes, com 20%; termoformagem, 12%; sopro, com 6%, e multifilamentos, 15%.

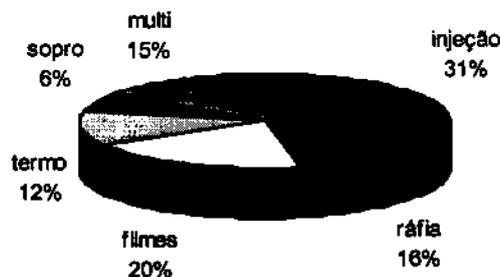


Figura 4 - Distribuição aproximada do consumo de PP no Brasil^(1*).

Como assinalamos, a indústria automobilística é o principal fator da evolução do consumo brasileiro de compostos de PP. Essa intensidade não deve diminuir, porque, além da instalação de fábricas no Brasil, por montadoras estrangeiras (como Honda e Renault), as montadoras já

instaladas, VW, GM, Ford e Fiat, são as maiores compradoras de PP. Na OPP Petroquímica, sua Unidade de Polímeros Avançados confirma a elevação de sua capacidade para a casa de 43 mil toneladas anuais com a entrada em escala comercial, a partir de 1997, de sua terceira planta, localizada no Estado de São Paulo e com potencial projetado de 18 mil toneladas ao ano. Por sua vez, a Policom, filial em compostos da fornecedora de PP Polibrasil, planejava passar de 12,5 mil a 24 mil toneladas a capacidade de sua planta de beneficiamento, no pólo petroquímico do Nordeste.

O movimento recorde da indústria automobilística também convergiu para a construção, a partir de 1995, de duas unidades de polipropileno expandido (EPP) em São Paulo, destinadas basicamente a substituir o poliuretano (PU) em aplicações como quebra-sol ou caixas de ferramentas. Controladas pela Basf e pela Polibrasil, as fábricas aspiram a especificações internacionais do material, que estreou no país sob a forma de recheio dos pára-choques do Fiat Palio, o primeiro carro mundial produzido no Brasil. O desenvolvimento local da aplicação foi mérito da Basf, que já tem programada para 1998 a partida daquela que será sua quinta planta de EPP no mundo.

Há duas empresas produtoras de PP no Brasil, a Poliolefinas/OPP (pertencente ao grupo Odebrecht), que possui duas plantas em Triunfo, com capacidade para produzir 300 mil toneladas/ano, e a Polibrasil, que possui uma planta em Camaçari, e uma em Mauá, cada uma com capacidade de produção anual de 125 mil toneladas/ano. Além disso, a Polibrasil é acionista majoritária de uma fábrica em Duque de Caxias, com capacidade para 150 mil toneladas/ano. Essas indústrias ainda não atingiram suas capacidades máximas de produção.

1.2. PROPRIEDADES E ESTRUTURA

As propriedades mecânicas de um polímero sólido dependem da flexibilidade de suas cadeias poliméricas e da maneira como elas estão arranjadas na estrutura geral. A dureza e a resistência das poliolefinas devem-se principalmente à sua estrutura semicristalina, formada por regiões amorfas

alternadas com finas camadas cristalinas. Um material altamente cristalino é frágil devido à fraqueza das interações cristal-cristal. Uma estrutura completamente amorfa pode ser plástica ou vítrea a temperatura ambiente, dependendo de sua temperatura de transição vítrea (T_g)⁽¹⁵⁾. As poliolefinas são bastante duras por causa das interações entre as cadeias poliméricas nas regiões cristalinas. Nos polímeros cristalinos, as cadeias são suficientemente rígidas, o que faz com que o material quebre antes de sofrer deformação pela pressão. As poliolefinas ficam quebradiças a baixa temperatura, quando as regiões amorfas começam a vitrificar. Há uma tendência de quebra de ligações nas regiões amorfas, essas clivagens pode se propagar antes que as interações entre as cadeias poliméricas nas regiões cristalinas ocorram. Sendo assim, o material torna-se frágil e incapaz de absorver impactos e pressões localizadas⁽¹⁶⁾.

A cristalinidade de um polímero muda com o tempo e a temperatura de cristalização. O grau de cristalinidade aumenta com a temperatura de cristalização, contudo o tempo de alcance desse máximo também aumenta. Tempos de cristalização muito altos para polietileno linear a temperaturas próximas à temperatura de fusão podem produzir polietileno aproximadamente 100% cristalino, enquanto o mesmo material rapidamente resfriado será somente 50% cristalino. Na prática, é mais interessante a variação de cristalinidade obtida com a velocidade de resfriamento do que a obtida com a velocidade de aquecimento. Enquanto há uma diminuição da cristalização com o aumento da velocidade de resfriamento, a velocidade de cristalização do polietileno aumenta rapidamente, numa estreita faixa de temperatura (110°C - 120°C para o polietileno linear)⁽⁵⁾, de forma que a mudança da velocidade de resfriamento normal para um resfriamento rápido causa um pequeno efeito na cristalinidade quando comparados polímeros com massa molar idêntica.

O polipropileno isotático tem um ponto de fusão mais alto do que o polietileno (PP: 170°C e PE: 140°C)⁽⁵⁾ devido à maior rigidez de suas cadeias, imposta pelo impedimento rotacional causado pelos grupos metila. A perda de flexibilidade também reduz a velocidade de crescimento dos cristais, fazendo com que a cristalização seja muito menor do que em polietileno e ocorra bem abaixo da temperatura de fusão, próxima de 120°C. Além de a cristalinidade do

PP ser menor, ela varia muito em função das condições de resfriamento, variando de 40 a 60% em polipropileno altamente isotático.

1.2.1. POLIETILENO

A estrutura mais simples que o polietileno pode apresentar é uma cadeia completamente linear de unidades $\text{CH}_2^{(6)}$, como demonstrado na figura 5.

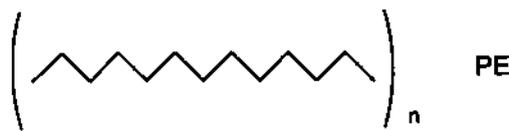


Figura 5 - Cadeia de polietileno.

Essa estrutura é bastante próxima da dos polímeros obtidos por processos de baixa pressão que levam a um aumento considerável da densidade e a uma maior rigidez em comparação com o polímero obtido por processos de alta pressão que produzem moléculas com cadeias curtas e longas que interferem diretamente na cristalinidade e densidade do polietileno formado. Devido ao comprimento da cadeias, as moléculas podem se enrolar e se entrelaçar umas às outras. As áreas onde as cadeias estão arranjadas de forma paralela são cristalinas, enquanto as áreas desordenadas são amorfas.

As propriedades do polietileno não dependem unicamente da sua estrutura química e do massa molar, mas também do grau de cristalinidade e, portanto, da densidade do polímero^(2,4). A distribuição de massa molar também afeta as propriedades do polímero. Em geral, para uma menor polidispersidade o polímero tem uma resistência melhor à fragilidade em baixa temperatura e à fratura por exposição ao tempo. Uma das diferenças mais significativas entre PEBD e PEAD reside no fato de que o ponto de amolecimento do primeiro (PEBD) está abaixo do ponto de ebulição da água (85°C -87 °C), enquanto o do segundo (PEAD) está acima (127°C). Um outro fator importante nas propriedades de PE é que à temperatura ambiente este se mostra insolúvel em

todos os solventes. Em temperaturas elevadas, sua solubilidade aumenta em hidrocarbonetos e em hidrocarbonetos clorados.

Tabela 1 - Propriedades de polietilenos⁽¹⁶⁾.

Propriedades	PEAD	PEBD	PEBDL
densidade g/cm ³	0,953	0,921	0,918
p.F (°C)	140	135	135-140
solubilidade em HC a frio	nenhuma	nenhuma	nenhuma
cristalinidade (%)	75-95	55 -70	---
tensão de estiramento kPa/cm ²	220-390	70-160	---

sendo: HC igual a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

O polietileno é um polímero muito versátil, tendo um grande campo de aplicações. Suas propriedades térmicas e mecânicas fazem com que ele seja explorado numa variedade de aplicações, permitindo moldagem por injeção, produção de filmes, fibras, utilização em sopradores, etc. No momento, suas propriedades finais como compatibilidade, resistência elétrica e química o mantêm como o mais importante entre os termoplásticos comercializados, ficando atrás apenas do polipropileno em porcentagem de crescimento, mas ainda tendo a maior produção no Brasil e no mundo.

1.2.2. POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é uma poliolefina linear com grupamentos metila distribuídos alternadamente ao longo de uma cadeia carbônica principal. A orientação estérica dos grupos metila ao longo da cadeia principal é um fator determinante da estereorregularidade. Baseado na regularidade dessa orientação, Natta formulou três estruturas^(17,18), que foram denominadas polipropileno isotático (i-PP), polipropileno sindiotático (s-PP) e polipropileno atático (a-PP) (ilustradas na figura 6).

No i-PP, os grupos metila estão dispostos do mesmo lado da cadeia principal. Já no caso do s-PP, os grupos metila estão dispostos alternadamente de um lado e de outro da cadeia principal. enquanto no a-PP, os grupos metílicos estão dispostos ao acaso ao longo da cadeia principal⁽¹⁸⁾.

A dependência entre a estereoquímica e as propriedades do polipropileno estão apresentados na tabela 2.

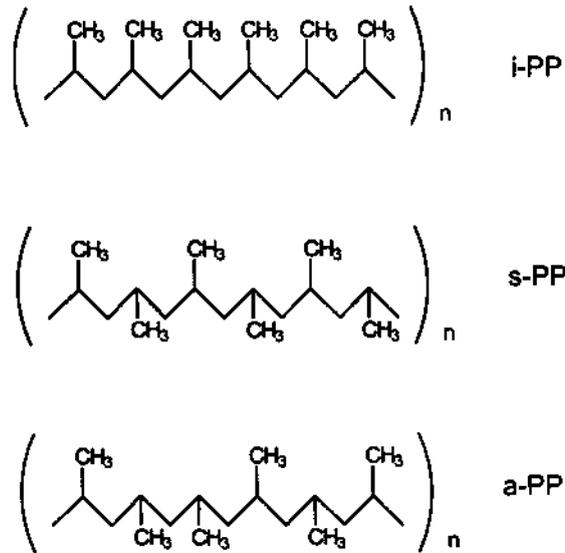


Figura 6 - Estereoquímica das cadeias de polipropileno.

Tabela 2 - Propriedades de polipropileno⁽¹⁷⁾.

propriedades	i-PP	s-PP	a-PP
densidade g/cm ³	0,92-0,94	0,89-0,91	0,85-0,90
p.F (°C)	165	135	—
solubilidade em HC a frio	nenhuma	média	alta
cristalinidade (%)	55-65	50-75	---
tensão de estiramento kPa/cm ²	320-350	---	—

sendo: HC igual a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

A estereoquímica da cadeia de PP é determinante para suas propriedades, como pode ser visto pela tabela 2. O polipropileno atático é um polímero amorfo e sem valor comercial. As outras duas formas, isotática e sindiotática, são cristalinas, mas apenas o polipropileno isotático é comercializado, pois ainda não se desenvolveu uma tecnologia capaz de produzir polipropileno sindiotático a um custo interessante. Essa situação, entretanto, parece estar se modificando, pois em 1994 passou a operar na Alemanha a primeira fábrica de PP sindiotático.

Ao contrário do que ocorre com o polipropileno sindiotático, a tecnologia para produção de PP isotático é mais simples e muito mais desenvolvida. Sendo assim, i-PP é o polipropileno comercializado, e é a esse isômero que se referem os dados da literatura sobre comércio e produção industrial.

A aplicabilidade do polímero depende de suas propriedades. O a-PP é um polímero amorfo que tem pouco uso. Uma de suas aplicações é como aditivo de asfalto ou adesivos⁽¹⁵⁾. Os polímeros i-PP e s-PP são cristalinos mas o s-PP tem mais interesse científico do que comercial, pois é de difícil síntese, particularmente por requerer temperatura de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁵⁾.

A polimerização estereoespecífica de polipropileno obtida por Natta em 1954⁽¹⁸⁾ foi um avanço científico com aplicação industrial quase imediata. A obtenção de um polímero cristalino, i-PP, sintetizado com alto rendimento pode ser explorado comercialmente. A ótima combinação de propriedades térmicas e mecânicas fez com que i-PP fosse explorado numa variedade de aplicações, permitindo moldagem por injeção, produção de filmes, fibras, utilização em sopradores, entre outras.

No Brasil, a indústria automobilística e a de sacaria de grãos foram as responsáveis pelo aumento da produção de polipropileno. Na indústria automobilística, o PP é utilizado para a fabricação de pára-choques, painéis e baterias, enquanto na indústria de sacaria de grãos, ele é utilizado como matéria-prima da rafia, fibra usada na fabricação de sacos para grãos.

O polipropileno é um polímero versátil, podendo atingir uma vasta gama de propriedades térmicas e mecânicas. Seu grande desenvolvimento tecnológico provocou o barateamento de sua produção. A produção mundial de polipropileno é estimada em 8 milhões de ton./ano⁽¹⁶⁾, e a brasileira em de 700 mil t/ano⁽¹⁴⁾.

1.3. CATALISADORES E SISTEMAS CATALÍTICOS

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade para se atingir o equilíbrio químico, e as reações levadas a efeito na presença destas substâncias são chamadas de reações catalíticas.

Na definição de catalisador somente são levados em conta os materiais que influenciam a velocidade da reação. Assim, calor, luz, eletricidade ou energia, obtidos por desintegração ou fissão nuclear são excluídos.

Apesar de não existir uma teoria geral cobrindo todo o campo da catálise, é provável que compostos intermediários (complexos de transição) estejam envolvidos, alterando-se assim o caminho da reação, e diminuindo a energia de ativação necessária para uma substância reagir.

O que torna os catalisadores extremamente importantes é uma série de propriedades fundamentais a saber:

- a) o catalisador não muda a composição de equilíbrio nem o valor da constante de equilíbrio;
- b) o catalisador é específico para uma determinada reação;
- c) um catalisador não tem relação estequiométrica com os produtos formados;
- d) o catalisador diminui a energia de ativação da reação e;
- e) o grau de aceleração é função da concentração.

De acordo com o número de fases do sistema reacional as reações catalíticas podem ser classificadas em *homogêneas*, quando o catalisador e o substrato formam um única fase ou *heterogêneas*, quando o catalisador e o substrato formam sistemas di ou polifásicos.

Heterogeneização de um catalisador é a sua incorporação à um suporte, que será o material que constituirá a maior parte do catalisador e que serve de base, suporte ou ligante do constituinte ativo, mas que, por si, possui pequena ou nenhuma atividade em relação à reação considerada. Esta incorporação pode se dar por; impregnação, precipitação, co-precipitação, mistura mecânica, adsorção em fase vapor ou adsorção em fase líquida.

1.4. HIDROGENAÇÃO DE POLIOLEFINAS

Na hidrogenação, as ligações carbono-carbono das poliolefinas são clivadas termicamente, formando radicais alquil. Para evitar que esses radicais se recombinem, eles devem ser imediatamente saturados com hidrogênio. O

hidrogênio molecular, contudo, não é suficientemente ativo para esta finalidade. Assim, faz-se necessária a utilização de um doador de hidrogênio que possa ser rehidrogenado pelo hidrogênio molecular, através da ação de um catalisador. A hidrogenação é usualmente feita a altas temperatura (500°C) e pressão (400 bar), na presença de catalisadores cobalto-molibdênio^(19,20). Processos contínuos ou bateladas a altas temperatura e pressão e o alto custo do hidrogênio aumentam o custo total do processamento. Entretanto, a hidrogenação leva a altos valores de rendimentos (da ordem de 60-90%) de hidrocarbonetos líquidos^(21,22).

Buscando a melhora da performance da hidrogenação de resíduos de poliolefinas, novas metodologias têm sido estudadas⁽²³⁾. Já há processos em fase piloto para a hidrogenação de resíduos de poliolefinas, mas ainda é necessário mais desenvolvimento para que o processo se torne economicamente viável^(24,25).

Alguns processos de hidrocraqueamento empregam carvão em conjunto com o resíduo da poliolefina. O carvão teria a função de agir como um doador de hidrogênio auxiliando na liquefação do resíduo com sua simultânea liquefação^(26,27,28).

Em um processo que utiliza diferentes tipos de carvão em conjunto com resíduos terminais de poliolefinas (embalagens, garrafas, etc.), o emprego de catalisadores à base de ferro ou o uso de uma zeólita HZSM-5, como catalisador, leva a bons resultados de conversão⁽²⁶⁾: até 100% de conversão e rendimento de 86-92% em hidrocarbonetos líquidos (óleo de hidrogenação). Quando utilizados catalisadores à base de ferro, a conversão e o rendimento diminuem: conversão 53-91% e rendimento em óleo 26-83%^(29,30). Em processos que empregam somente uma mistura de carvão e resíduo plástico, sem catalisadores, é necessário o aumento da pressão de hidrogênio e da temperatura de processamento, mas mesmo assim os resultados de conversão e rendimento em óleos são menores do que os obtidos nos processos com catalisador^(21,24).

Um outro processo de hidrocraqueamento utiliza um solvente como doador de hidrogênio aos radicais formados pela clivagem térmica. Esse solvente deve ser rehidrogenado com o hidrogênio molecular ativado

cataliticamente. Como exemplo, tem-se um sistema que utiliza tetralina ou decalina como solvente e catalisadores à base de Fe/S⁽³¹⁾.

1.5. RECICLAGEM

O objetivo da reciclagem de plásticos é a diminuição de resíduos pelo reaproveitamento. Nesse contexto, são objetivados métodos de regranulação, alcoólise, hidrólise, pirólise, uso de plásticos degradáveis, combustão e seleção de lixo (lixo seletivo)^(32,33).

Um dos principais objetivos de reciclagem de plásticos é a obtenção de materiais com as mesmas propriedades do material original (feito com polímero virgem). Contudo, há a perda das propriedades poliméricas no processamento e no reprocessamento. Dependendo do emprego, o material pode ser reprocessado e utilizado "diretamente". Em outros casos, há a necessidade de misturar frações de polímero virgem e aditivos⁽³⁴⁾, porém nem sempre o resíduo plástico pode ser reciclado e reutilizado para o mesmo fim. Um exemplo é a utilização de plásticos reciclados que terão contato com alimentos. Esses plásticos devem ser puros no sentido de serem "idênticos" ao polímero virgem⁽³⁴⁾, pois, dependendo do uso anterior, o material pode estar contaminado, inviabilizando sua reutilização após o reciclo⁽³⁵⁾. Como alternativa, podem-se empregar métodos mais drásticos como pirólise^(3,36,37) para o reaproveitamento do resíduo plástico.

Hoje a reciclagem de plásticos não se mostra interessante para a iniciativa privada, mas ela vem sendo imposta por leis governamentais. Em alguns Estados norte-americanos, como Califórnia, Oregon e Wisconsin exige-se que 25% em massa de garrafas plásticas produzidas sejam recicladas^(38,39). Existem leis similares em outros Estados e países. Na Alemanha, por exemplo, a lei exige que 80% dos resíduos produzidos a partir de 95 sejam reciclados⁽¹⁶⁾.

A reciclagem convencional de plásticos tem inúmeras desvantagens; há uma grande variedade de classes de polímeros plásticos com milhares de especificações, sendo necessária alta tecnologia para selecionar e separar os resíduos afim de obter produtos com uma boa qualidade na reciclagem⁽⁴⁰⁾.

Além desses fatores, existe a possibilidade de os produtos reciclados conterem impurezas, pois a temperatura na qual ocorre o processo convencional não é suficiente para eliminar totalmente uma eventual contaminação. A U.S. Food and Drug Administration (FDA) não tem admitido o uso de plásticos reciclados em embalagens que venham a ter contato direto com o alimentos^(8, 9, 10). Outro fator é o econômico: a obtenção de polietileno por reciclagem é, em média, 10% mais cara que sua obtenção como polímero virgem.^(12,13,41)

Outra alternativa para o problema da saturação de aterros sanitários seria a incineração, porém esse processo é caro e fortemente poluente, ou seja, utilizá-lo agravaria o problema ambiental e seria pouco rentável^(21,24).

Pesquisas recentes indicam que a liquefação de resíduos plásticos pode ser considerada uma boa alternativa para solucionar esse problema e ainda gerar boa quantidade de energia^(42,43).

1.5.1. TERMINOLOGIA

O desenvolvimento das técnicas modernas de reciclagem de plásticos acarretou o aparecimento de toda uma série de termos novos, que precisam ser definidos. Termos como *reuso*, *recuperação*, *reconstituição*, além de outros, que classificam a tecnologia de reciclagem de plásticos, foram definidos através de referências em discussões e conferências técnicas, artigos e reportagens⁽⁴⁴⁾. Conforme seu papel no processo de reciclagem, o plástico pode ser considerado como:

- *Lixo plástico*: a fração de plástico que entra na mistura lixo-sólido e que pode ser recuperada, reciclada, incinerada ou descartada;

- *Sobra plástica*: fração de plástico gerada por várias operações, e que pode ser reciclada em produtos comercialmente viáveis, por meio de técnicas padrão de processamento;

- *Entulho plástico*: fração de subprodutos de alguma operação com plástico que não pode ser reprocessada em produtos comercialmente viáveis devido às condições técnico-econômicas existentes.

1.5.2.CLASSIFICAÇÃO DE PLÁSTICOS RECICLADOS EM QUATRO TECNOLOGIAS

Segundo o material plástico a ser reciclado e a finalidade à qual ele se destina após a reciclagem, esta última é classificada em^(44,45,46):

- *Reciclagem primária*: conversão das sobras plásticas por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes àsquelas dos produtos originais feitos com material virgem;
- *Reciclagem secundária*: conversão das sobras ou lixo plástico por um processo ou a combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o material original;
- *Reciclagem terciária*: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de sobras ou de lixo plástico;
- *Reciclagem quaternária*: processo tecnológico de recuperação de energia de sobras ou lixo plástico por incineração.

1.5.3. SIMBOLOGIA

Para facilitar o processo de coleta e seleção de materiais plásticos existe uma simbologia própria para classificá-los, que consiste no símbolo universal de reciclagem com um número interno ao símbolo, que indica de qual material plástico se trata. Além do símbolo, em alguns casos, também vem

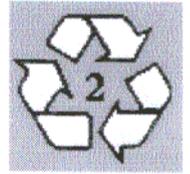
grafada a abreviatura do material plástico (SPI - Society Plastic Industry - Canadá)^(44,45). Os símbolos estão listados no quadro da figura 7.

Símbolo	Abreviatura	Nome
	PET	Poli(tereftalato de etileno)
	HDPE	Polietileno de alta densidade
	PVC	Poli (cloreto de vinila)
	LDPE	Polietileno de baixa densidade
	PP	Polipropileno
	PS	Poliestireno
	***	Outros

Figura 7 - Símbolos: plástico reciclável.

Um exemplo típico de reciclagem é a reciclagem do plástico de baterias chumbo-ácido que representa 7% em peso dos materiais. Para recuperar o PP em separado, as baterias são mecanicamente esmagadas e suspensas num tanque aquoso de flotação. Em seguida, o material recuperado é reduzido em pedaços menores e purificado, o que inclui a neutralização dos resíduos de ácido sulfúrico. Os aditivos são então inseridos, e o plástico é fundido e reprocessado em resina peletizada.

Nos Estados Unidos, o maior volume de PP reciclado é derivado de baterias, do qual 40% é utilizado na confecção de novas baterias. O restante é utilizado em outras aplicações como moldagem por injeção⁽⁴⁴⁾.



OBJETIVOS

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

A reciclagem pode ser entendida como a diminuição de resíduos pelo reaproveitamento. Segundo o senso comum, a reciclagem é um processo de obtenção de materiais com as mesmas propriedades do material original, pelo reaproveitamento de seus resíduos. Entretanto, no caso da reciclagem de plásticos a obtenção de outros compostos a partir de resíduos vem sendo cada dia mais aplicada, como por exemplo, na liquefação de poliolefinas, dita reciclagem terciária de plásticos.

O objetivo deste trabalho é a quebra de hidrocarbonetos saturados de alta massa molar em alcanos de menor massa molar (liquefação das poliolefinas). Empregamos o hidrocraqueamento, processo utilizado industrialmente para o aproveitamento da fração pesada de petróleo, e que pode ser utilizado em ligninas e carvão mineral nacional⁽³¹⁾.

A principal finalidade do hidrocessamento catalítico é converter hidrocarbonetos em frações de compostos parafínicos (lineares $C_5 - C_{12}$)⁽⁴⁷⁾. No processo de hidrocraqueamento (hidrogenação), as ligações carbono-carbono das poliolefinas são clivadas formando radicais alquil⁽⁴⁸⁾ com a utilização de um catalisador⁽⁴⁹⁾.

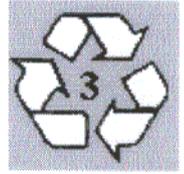
Para a conversão das poliolefinas, testamos vários sistemas catalíticos e vários catalisadores (sistemas homogêneo e heterogeneizado), bem como parâmetros do processo de craqueamento, tais a temperatura, a pressão de hidrogênio, o tempo de reação e o solvente empregado, afim de obter a maior quantidade de compostos líquidos olefínicos e ramificados e poucos compostos aromáticos ou compostos parafínicos⁽⁴⁷⁾. O emprego de catalisadores heterogeneizados como os de sais de ferro impregnados em sílica-alumina, por nós preparados, é inédito na literatura.

A partir dos resultados obtidos fizemos comparações entre as variáveis estudadas, (temperatura, tempo, solvente empregado, pressão de hidrogênio e catalisadores) e os dados de reaproveitamento de poliolefinas disponíveis na literatura.

Após o estudo dos parâmetros da reação de craqueamento, aplicamos os sistemas nos quais obtivemos as maiores quantidades de compostos líquidos e leves a amostras de poliolefinas ditas comerciais, ou seja, frascos de álcool (PEBD) e garrafas ou copos de água mineral (i-PP).

Tomando como base as respostas das conversões das poliolefinas, buscamos fazer um paralelo entre os mecanismos já propostos para o hidrocraqueamento de hidrocarbonetos de cadeia curta e possíveis mecanismos que reflitam os sistemas por nós estudados.

Os hidrocarbonetos de menor massa molar obtidos no processo podem ser aproveitados diretamente como combustíveis ou, em uma etapa posterior, podem permitir a produção de outros insumos químicos por hidrocraqueamento, utilizando o mesmo processo empregado no refinamento de petróleo.



PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PROCEDÊNCIA DAS POLIOLEFINAS E PROCEDIMENTOS GERAIS

As poliolefinas padrão foram doadas pela OPP, **PE**: PEBD (polietileno de baixa densidade) código PB203, lote 342080, e **PP**: i-PP (polipropileno isotático) código H301, lote 7275Q. As amostras de poliolefinas comerciais foram obtidas a partir de frascos de álcool (PEBD) e garrafas ou copos de água mineral (PP) do mercado nacional.

O primeiro procedimento foi a análise termogravimétrica (TGA) das amostras (doadas e comerciais) das poliolefinas. As poliolefinas foram convertidas em uma autoclave de 200 mL de alta pressão, construída em aço inoxidável 316, conforme descrito na literatura^(50,51). As reações se deram em um sistema com manta em mesa horizontal oscilante para o aquecimento e a agitação da autoclave⁽⁵¹⁾ (figura 8). Após a reação, a autoclave foi retirada e esfriada em banho de água a temperatura ambiente e despressurizada. Os gases foram recolhidos e analisados em CG e CG/EM. A fração líquida foi submetida a filtração e analisada em CG e CG/EM^(52,53). A parte sólida foi pesada e em alguns casos, quando em grande quantidade e submetida à extração em THF⁽³¹⁾.

A figura 9 apresenta um esquema geral do procedimento seguido para as reações efetuadas. Deve-se ressaltar que a análise dos gases formados em todas as reações não foi sempre feita por CG e CG/EM. Na maioria dos casos, essa análise foi feita somente por CG/EM. As extrações também não foram feitas para todas as reações, mas apenas para as reações com formação de uma pasta de hidrocarbonetos de alta massa, resíduo sólido (coque) e solvente com o intuito de comprovar que um parcela de compostos craqueados estavam presentes nessa pasta obtida.

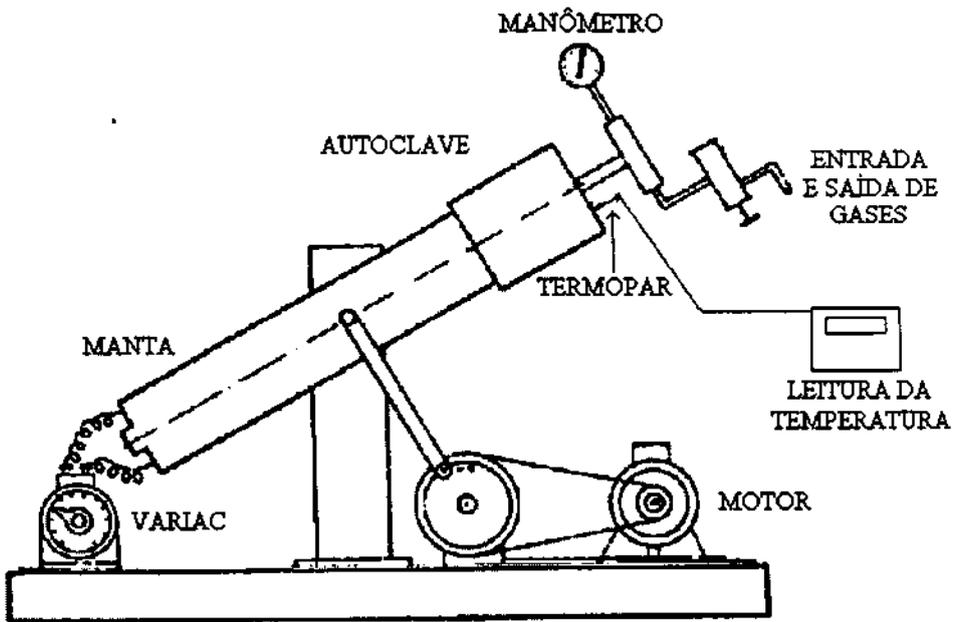
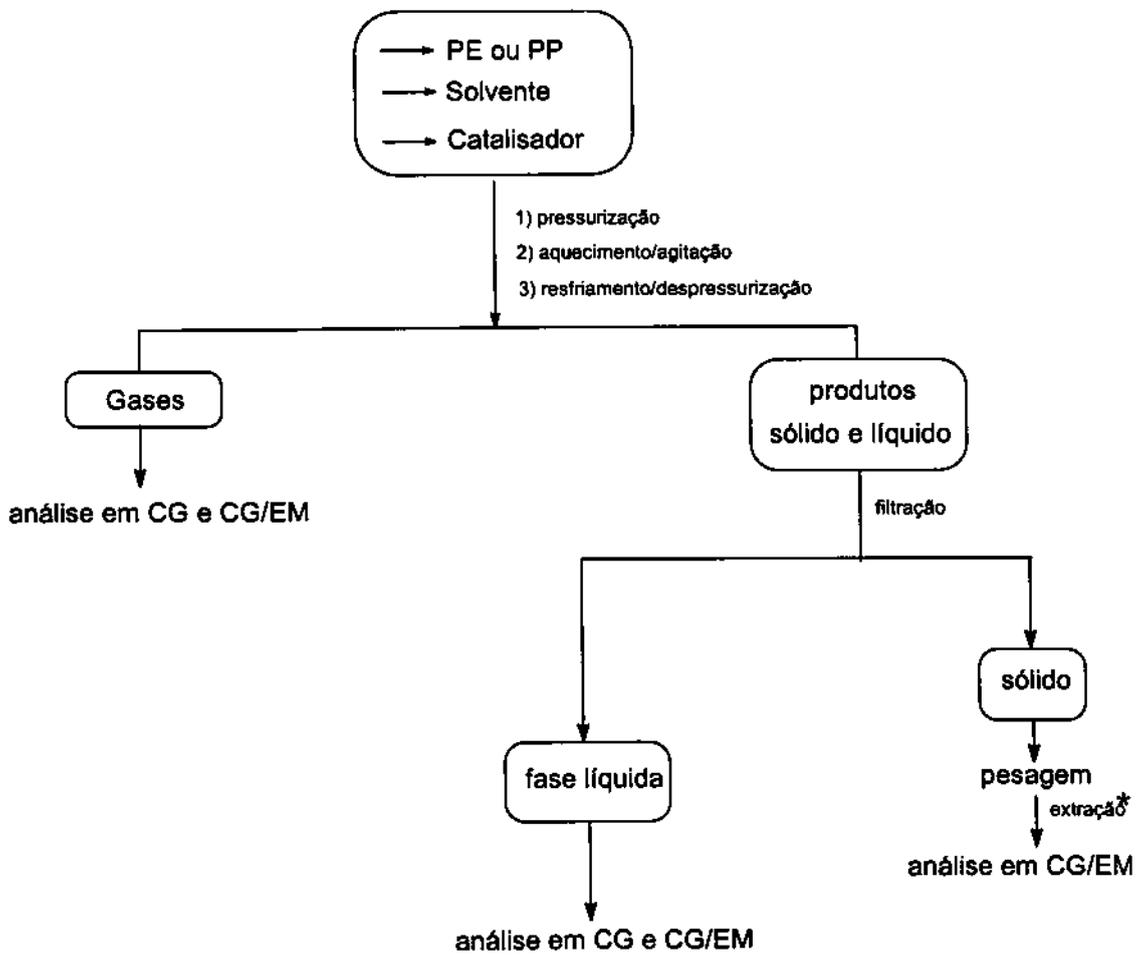


Figura 8 – Sistema com manta em mesa horizontal oscilante para o aquecimento.



* Extração feita apenas para algumas reações

Figura 9 - Esquema geral dos procedimentos efetuados.

3.2. REAÇÕES DE CONTROLE

Como reações de controle na autoclave de 200 mL, utilizamos 10,0 g de polímero, sem solvente, com ou sem sistema catalítico, purga, pressurização ou não, agitação e aquecimento até 550°C em 180 minutos e 450°C em 120 minutos.

Tabela 3 - Reações de controle sem solvente

Ensaio	NH ₄ Br (g)	S (g)	Fe(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ (g)	Pressão (bar)
I.01	***	***	***	***
I.02	***	***	***	100
I.03	0,09 (0,92 mmol)	0,4 (12,5 mmol)	1,0 (5,37 mmol)	***
I.04	0,09 (0,92 mmol)	0,4 (12,5 mmol)	1,0 (5,37 mmol)	100

3.3. SISTEMA HOMOGÊNEO EM DECALINA

Fizemos uma avaliação inicial da reação de hidrocraqueamento. As variáveis estudadas foram: temperatura, quantidade de polímero e quantidade de catalisador e de promotor. Foram adicionados à autoclave 5,0 ou 10,0 g de PE ou de PP, 80 mL (71,7 g) de decalina como solvente; 0,5 ou 1,0 g de ferroceno como catalisador (mantendo a razão polímero/ferroceno em 10:1 m:m); 0,4 g (12,5 mmol) de enxofre como co-catalisador e 0,09 (0,92 mmol) ou 0,18g (1,84 mmol) de NH₄Br como promotor (reações feitas em duplicata, tabelas 4 e 5). O sistema foi purgado, pressurizado (100 bar de H₂ a frio) e aquecido a 450°C ou a 550°C sob agitação constante, temperaturas atingidas em 180 minutos.

Tabela 4 - Reações iniciais com 10,0 g de polímero (PE e PP)

Ensaio	NH ₄ Br (g)	polímero (g)	Fe(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ (g)	T (°C)
II.01	0,09 (0,92 mmol)	10,0	1,0 (5,37 mmol)	450
II.02	0,09 (0,92 mmol)	10,0	1,0 (5,37 mmol)	550
II.03	0,18 (1,84 mmol)	10,0	1,0 (5,37 mmol)	450
II.04	0,18 (1,84 mmol)	10,0	1,0 (5,37 mmol)	550

Tabela 5 - Reações iniciais com 5,0 g de polímero (PE e PP)

Ensaio	NH ₄ Br (g)	Polímero (g)	Fe(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ (g)	T (°C)
II.05	0,09 (0,92 mmol)	5,0	0,5 (2,68 mmol)	450
II.06	0,09 (0,92 mmol)	5,0	0,5 (2,68 mmol)	550
II.07	0,18 (1,84 mmol)	5,0	0,5 (2,68 mmol)	450
II.08	0,18 (1,84 mmol)	5,0	0,5 (2,68 mmol)	550

3.4. TESTE DE SOLVENTE, TEMPO E TEMPERATURA

Esses testes consistiram nos procedimentos seguintes: alteramos a quantidade do solvente utilizado, diminuindo-o para a razão 3:2 (m/m), e incluindo um novo solvente, tetralina. Além disso diminuimos o tempo para 120 minutos e a temperatura da reação para 450°C. As reações testes foram realizadas em autoclave de 200 mL com 10,0 g de poliolefina, 15,0 g de decalina ou tetralina como solvente, 1,0 g (5,37 mmol) de ferroceno como catalisador, 0,4 g (12,5 mmol) de enxofre como co-catalisador e 0,09 g (0,92 mmol) de NH₄Br como promotor (reações feitas em duplicata). O sistema foi purgado, pressurizado (100 bar de H₂ a frio) e aquecido a 450°C sob agitação constante, temperatura atingida em 120 minutos.

Tabela 6 - Reações testes de solvente e temperatura 450°C

Ensaio	Solvente
III.01	71,7 g decalina (80 mL)
III.02	15,0 g decalina
III.03	77,8 g Tetralina (80mL)
III.04	15,0 g tetralina

3.5. ENSAIOS DO CATALISADOR HOMOGÊNEO

Na autoclave de 200 mL foram adicionados 10,0 g de poliolefina (PE ou PP), 15,0 g de decalina ou tetralina, 1,0 g (5,37 mmol) de ferroceno, com a presença ou não de co-catalisador (enxofre) e presença ou não de promotor (brometo de amônio). Essas reações foram realizadas em duplicata (ver tabela

7). A autoclave foi fechada, purgada e pressurizada com hidrogênio (100 bar a frio). O sistema foi então submetido a agitação vigorosa e aquecimento até 450°C, temperatura atingida em 120 minutos.

Tabela 7 - Reações do catalisador homogêneo para PE e PP

Ensaio	S (g)	NH ₄ Br (g)	Solvente
IV.01	***	***	15,0 g decalina
IV.02	0,4	***	15,0 g decalina
IV.03	0,4	0,09	15,0 g decalina
IV.04	***	***	15,0 g tetralina
IV.05	0,4	***	15,0 g tetralina
IV.06	0,4	0,09	15,0 g tetralina

3.6. TESTE COM TOLUENO, PRESSÃO, TEMPERATURA E TEMPO

No sistema homogêneo testamos tolueno como novo solvente, em duas quantidades (69,2 g (80 mL) e 15,0 g), três pressões manométricas iniciais (0, 50 e 100 bar), duas temperaturas (450°C em 120 minutos e 400°C em 90 minutos). Na autoclave de 200 mL foram adicionados 10,0 g de poliolefina (PE ou PP). As reações, em duplicata com sistema catalítico (1,0 g (5,37 mmol) de ferroceno como catalisador 0,4 g (12,5 mmol) de enxofre como co-catalisador e 0,09 g (0,92 mmol) de NH₄Br como promotor), estão descritas nas tabelas 8 e 9. O sistema foi aquecido sob agitação constante, a temperatura sendo alcançada no tempo desejado.

Tabela 8 - Ensaio a 450°C em 120 minutos

Ensaio	Tolueno	Pressão (bar)
V.01	69,2 g	0
V.02	69,2 g	50
V.03	69,2 g	100
V.04	15,0 g	0
V.05	15,0 g	50
V.06	15,0 g	100

Tabela 9 - Ensaio a 400°C em 90 minutos

Ensaio	Tolueno	Pressão (bar)
V.07	69,2 g	0
V.08	69,2 g	50
V.09	69,2 g	100
V.10	15,0 g	0
V.11	15,0 g	50
V.12	15,0 g	100

3.7. PREPARAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGENEIZADOS

3.7.1. Catalisadores preparados por impregnação

Em um béquer de 100 mL foram adicionados 1,79 mmol de sal de ferro (0,484 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou 0,863 g de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e 10 mL de água. Em outro béquer de 100 mL, foram adicionados 1,0 g de alumina e 10 mL de água. Os dois sistemas foram submetidos a agitação magnética durante uma hora. Após esse tempo, agrupamos as duas soluções, que foram submetidas a mais 3 horas de agitação magnética. O sistema foi então secado em estufa a 110°C durante 48 horas. O catalisador seco foi triturado, estando assim pronto para ser empregado. Como alternativa foram incluídos à primeira solução 12,5 mmol de enxofre (0,40 g) e 0,92 mmol de NH_4Br (0,09 g).

3.7.2. Catalisador suportado

O catalisador impregnado com sal de amônio foi calcinado a 550°C durante 3 horas sob fluxo de ar sintético (60 mL/min), obtendo-se o óxido de ferro suportado em alumina ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

3.7.3. Zeólitas

3.7.3.1. Zeólitas ácidas (HY)

As zeólitas ácidas foram utilizadas tais como foram doadas (Degussa), sem tratamento prévio, nas razões Si/Al 2,5; 3,0; 12,5 e 25.

3.7.3.2. Zeólitas Y trocadas por Ferro

Os catalisadores foram obtidos a partir das zeólitas ácidas (HY) com razões Si/Al 2,5 e 25, por troca iônica com solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. As zeólitas ácidas e o sal de ferro foram adicionados em um béquer de 100 mL na razão molar H:Fe = 6:1, com 50 mL de água. A mistura foi agitada magneticamente durante 24 horas. O sistema foi então secado em estufa a 110°C durante 24 horas. O sólido obtido foi lavado para retirar o excesso de ferro e secado em estufa a 120°C durante 48 horas.

3.7.3.3. Zeólitas Y trocadas por Cério

Os catalisadores foram obtidos a partir da zeólitas ácidas (HY) com razões Si/Al 3,0 e 12,5, por troca iônica no estado sólido com $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A zeólita ácida foi misturada ao sal de cério na razão molar Al:Ce = 3:1. A mistura homogênea foi colocada em um tubo de reação, evacuada e selada. Foi então submetida a aquecimento a 520°C durante 6 horas. Depois do esfriamento, o sólido foi separado, lavado com água em excesso e secado a 120°C durante 24 horas⁽⁵⁵⁾.

3.8. ENSAIO COMPARATIVO DE CATALISADORES

Para a comparação entre os catalisadores empregados, testamos a utilização de ferroceno versus três catalisadores heterogeneizados a base de ferro. Utilizamos 1,79 mmol de ferro em todos os catalisadores. Na autoclave de 200 mL foram adicionados 10,0 g de poliolefina (PE ou PP), 15,0 g de tolueno e catalisadores (reações em duplicata, tabela 10). A autoclave foi fechada, purgada e pressurizada com hidrogênio (50 bar a frio). O sistema foi então submetido a agitação vigorosa e aquecimento até 400°C, essa temperatura sendo atingida em 90 minutos.

Tabela 10 - Ensaios comparativos de ferroceno e catalisadores heterogeneizados

Ensaio	Quantidade	CATALISADOR
VI.01	0,34 g (1,79 mmol)	Fe η^5 (C ₅ H ₅) ₂
VI.02	1,0 g	Alumina
VI.03	1,79 mmol	FeCl ₃ .6H ₂ O/alumina
VI.04	1,79 mmol	FeNH ₄ (SO ₄) ₂ .12H ₂ O/alumina
VI.05	1,79 mmol	Fe ₂ O ₃ /alumina

3.9. SISTEMA HETEROGENEIZADO EM TOLUENO

Na autoclave de 200 mL foram adicionados 10,0 g de poliolefina (PE ou PP), 15,0 g de tolueno e diferentes catalisadores heterogeneizados (reações em duplicata, tabela 11). A autoclave foi fechada, purgada e pressurizada com hidrogênio (50 bar a frio). O sistema foi então submetido a agitação vigorosa e aquecimento até 400°C, temperatura atingida em 90 minutos.

Tabela 11 - Reações com catalisadores heterogeneizados efetuadas para PE e PP

Ensaio	CATALISADOR	S (g)	NH ₄ Br (g)
VII.01	Fe ₂ O ₃ /alumina	***	***
VII.02	FeCl ₃ .6H ₂ O/alumina	***	***
VII.03	FeNH ₄ (SO ₄) ₂ .12H ₂ O/alumina	***	***
VII.04	FeCl ₃ .6H ₂ O/alumina	0,4 (12,5 mmol)	0,09 (0,92 mmol)
VII.05	FeNH ₄ (SO ₄) ₂ .12H ₂ O/alumina	0,4 (12,5 mmol)	0,09 (0,92 mmol)

Catalisador VII.01- FeCl₃.6H₂O, 0,484 g (1,79 mmol) impregnado em 1,0 g de alumina;

Catalisador VII.02 - FeNH₄(SO₄)₂.12H₂O, 0,863 g (1,79 mmol) impregnado em 1,0 g de alumina;

Catalisador VII.03 - FeCl₃.6H₂O, 0,484 g (1,79 mmol), 12,5 mmol de S e 0,92 mmol de NH₄Br impregnado em 1,0 g de alumina;

Catalisador VII.04 - FeNH₄(SO₄)₂.12H₂O, 0,863 g (1,79 mmol), 12,5 mmol de S e 0,92 mmol de NH₄Br impregnado em 1,0 g de alumina;

Catalisador VII.05 - Fe₂O₃, 0,15,0 g (1,79 mmol de ferro) suportado em 1,0 g de alumina.

3.10. CATALISADOR COMERCIAL BASF M8-10 E ZEÓLITAS

Na autoclave de 200 mL foram adicionados 10,0 g de poliolefina (PE ou PP), 15,0 g de tolueno e diferentes catalisadores heterogeneizados (reações em duplicata, tabelas 12 e 13). A autoclave foi fechada, purgada e pressurizada com hidrogênio (50 bar a frio). O sistema foi então submetido a agitação vigorosa e aquecimento até 400°C, temperatura que foi atingida em 90 minutos.

Tabela 12 - Quantidade do catalisador comercial

Ensaio	CATALISADOR	CoO (mmol)	MoO ₃ (mmol)
VIII.01	BASF M8 - 10 (1,67 g)	1,32	1,56
VIII.02	BASF M8 - 10 (0,60 g)	0,47	0,56
VIII.03	BASF M8 - 10 (90 mg)	70,9 μmol	84,4 μmol

Catalisador Basf M8-10 - Comercial; CoO 6%, MoO₃ 13,5% sobre SiO₂/Al₂O₃

Para todas as zeólitas empregamos 71,3 μmol em relação ao próton ou ao metal (0,1% de próton ou metal em relação mássica ao polímero).

Tabela 13 - Zeólitas protonadas e substituídas em várias razões Si/Al.

Ensaio	CATALISADOR	m (g)
VIII.04	ZY 2,5 H	0,015
VIII.05	ZY 2,5 Fe	0,049
VIII.06	ZY 3,0 H	0,017
VIII.07	ZY 3,0 Ce	0,061
VIII.08	ZY 12,5 H	0,058
VIII.09	ZY 12,5 Ce	0,181
VIII.10	ZY 25 H	0,117
VIII.11	ZY 25 Fe	0,347

Catalisador ZY2,5 H - zeólita Y protonada- H₅₅Al₅₅Si₁₃₇O₃₈₄; razão Si/Al = 2,5

Catalisador ZY2,5Fe - zeólita Y trocada por ferro- Fe_{18,3}Al₅₅Si₁₃₇O₃₈₄; razão Si/Al = 2,5

Catalisador ZY3,0H - zeólita Y protonada- H₄₈Al₄₈Si₁₄₄O₃₈₄; razão Si/Al = 3,0

Catalisador ZY3,0Ce - zeólita Y trocada por cério - Ce₁₈Al₄₈Si₁₄₄O₃₈₄; razão Si/Al = 3,0

Catalisador ZY12,5H - zeólita Y protonada- H_{14,2}Al_{14,2}Si_{177,8}O₃₈₄; razão Si/Al = 12,5

Catalisador ZY12,5Ce - zeólita Y trocada por cério - Ce_{4,6}Al_{14,2}Si_{177,8}O₃₈₄; razão Si/Al = 12,5

Catalisador ZY25H - zeólita Y protonada- H_{7,1}Al_{7,1}Si_{184,9}O₃₈₄; razão Si/Al = 25

Catalisador ZY25Fe - zeólita Y trocada por ferro - Fe_{2,37}Al_{7,1}Si_{184,9}O₃₈₄; razão Si/Al = 25

3.11. POLIOLEFINAS COMERCIAIS

Na autoclave de 200 mL foram adicionados 10,0 g de poliolefinas comerciais (PE ou PP), 15,0 g de tolueno e catalisadores mais ativos para liqüefação (reações em duplicata, tabela 14). A autoclave foi fechada, purgada e pressurizada com hidrogênio (50 bar a frio). O sistema foi então submetido a agitação vigorosa e aquecimento até 400°C, temperatura atingida em 90 minutos.

Tabela 14 - Condições experimentais empregadas em poliolefinas comerciais

Ensaio	CATALISADOR	m (g)
IX.01	FeNH ₄ (SO ₄) ₂ .12H ₂ O/alumina	1,863
IX.02	BASF M8 - 10	0,090
IX.03	ZY 2,5 H	0,015
IX.04	ZY 2,5 Fe	0,049
IX.05	ZY 3,0 H	0,017
IX.06	ZY 3,0 Ce	0,061
IX.07	ZY 12,5 H	0,058
IX.08	ZY 12,5 Ce	0,181
IX.09	ZY 25 H	0,117
IX.10	ZY 25 Fe	0,347

3.12. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Aliquotas de 100 µL das frações gasosas, foram analisadas em um cromatógrafo a gás (CG Instrumentos Científicos) com detector de ionização em chamas (FID) com coluna capilar de 50 m x 0,32 mm, KCl/Al₂O₃ em uma isoterma de 120°C. Foram analisadas também, em um cromatógrafo a gás (HP 5890 Série II), com detector FID com coluna capilar de 25 m x 0,2 mm, HP-1 em uma isoterma de 35°C. Foram analisadas ainda em um cromatógrafo a gás (HP 5890 Série II), acoplado a um espectrômetro de massas (HP 5970B), com coluna capilar de 25 m x 0,2 mm, HP-1 em uma isoterma de 35°C. E por fim foram analisadas, em um cromatógrafo a gás (Shimadzu - GC 17A), acoplado

a um espectrômetro de massas (Shimadzu - QP5000), com coluna capilar de 25 m x 0,2 mm, HP-1 em uma isoterma de 35°C.

Aliquotas de 0,5 µL das frações líquidas, filtradas, extraídas ou destiladas, foram analisadas em um cromatógrafo a gás (HP 5890 Série II), com detector FID, com coluna capilar de 25 m x 0,2 mm, HP-1. Também foram analisadas em um cromatógrafo a gás (HP 5890 Série II), acoplado a um espectrômetro de massas (HP 5970B), com coluna capilar de 25 m x 0,2 mm, HP-1. E foram analisadas ainda em um cromatógrafo a gás (Shimadzu - GC 17A), acoplado a um espectrômetro de massas (Shimadzu - QP5000), com coluna capilar de 25 m x 0,2 mm, HP-1. As condições de análise estão na Tabela 15.

Tabela 15 - Condições de análise CG/EM

Parâmetros	Condições	"Detector"
Temperatura do injetor	250°C	FID e EM
Temperatura do detector	280°C - HP	FID
Temperatura da interface	280°C - HP	EM
Temperatura da interface	230°C - Shimadzu	EM
Fluxo do gás (ar sintético)	300 mL min ⁻¹	FID
Fluxo do gás (hidrogênio)	30 mL min ⁻¹	FID
Fluxo do gás (nitrogênio)	20 mL min ⁻¹	FID
Fluxo do gás de arraste (He)	1 mL min ⁻¹	EM
Fluxo de purga do septo	5 mL min ⁻¹	EM
Razão de divisão da amostra	1/50	EM
Programa de temperatura	40°C até 240°C (8°C min ⁻¹)	FID e EM
Energia de ionização	70 eV	EM

3.13. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises foram efetuadas para as amostras de poliolefinas padrão e comercial sob fluxo de 100 mL de argônio em uma balança termogravimétrica Du Pont 951 TGA. A velocidade de aquecimento foi de 20°C por minuto na faixa de 25°C a 1000°C.

3.14. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

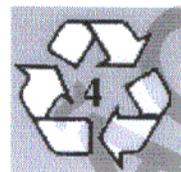
Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XD-3A, com radiação Cu $k\alpha$. Para as amostras de catalisadores heterogeneizados em alumina e zeólitas Y foram registrados difratogramas completos de 2θ até 50° com velocidade de varredura de 2° por minuto, usando uma corrente no cátodo de 25 mA e uma voltagem de 35 kV.

3.15. DESTILAÇÃO

As frações líquidas das reações com maior liquefação foram submetidas a destilação fracionada. Foram obtidas 7 frações, todas analisadas por CG/EM.

3.16. EXTRAÇÃO

As extrações foram efetuadas para as reações que produziram uma pasta de hidrocarbonetos de alta massa, resíduo sólido (coque) e solvente. Extração em Soxhlet com 50 mL de éter etílico ou THF. Os extratos foram analisados por CG/EM.



RESULTADOS & DISCUSSÃO

RESULTADOS & DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

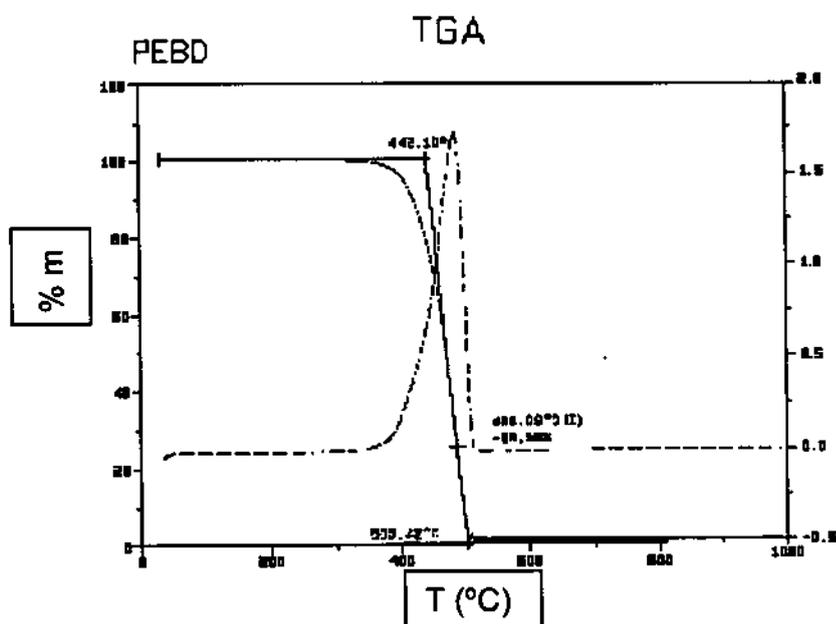
4.1. ASPECTOS GERAIS

A partir dos experimentos realizados, os produtos foram divididos em frações segundo o número de carbonos: $C_1 - C_3$; $C_4 - C_5$; $C_6 - C_{12}$; $\geq C_{13}$ e resíduo. Ou constituição física (gases de C_1 a C_5 ; líquidos de C_6 a C_{12} e $\geq C_{13}$ e sólidos: resíduo) Os resultados correspondem às médias das reações feitas em duplicata, quantificadas por normalização de área CG, e semi-quantificadas e qualificadas por CG/EM.

Inicialmente foi feita a Análise Termogravimétrica das amostras de PE e PP (tanto das amostras padrão doadas pela indústria quanto das amostras comerciais).

A tabela 16 apresenta os pontos de onset (início da perda de massa), endset (término da perda de massa) e inflexão (máximo da derivada da curva – temperatura correspondente a velocidade de decomposição máxima) das curvas de TGA.

Polietileno de baixa densidade - amostra padrão (A).



Polietileno de baixa densidade - amostra comercial (B)

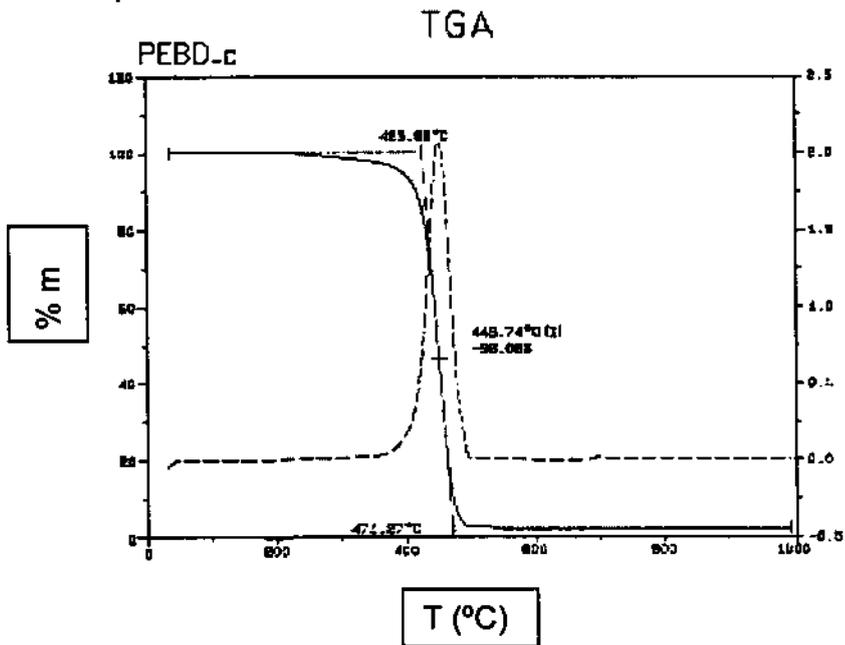
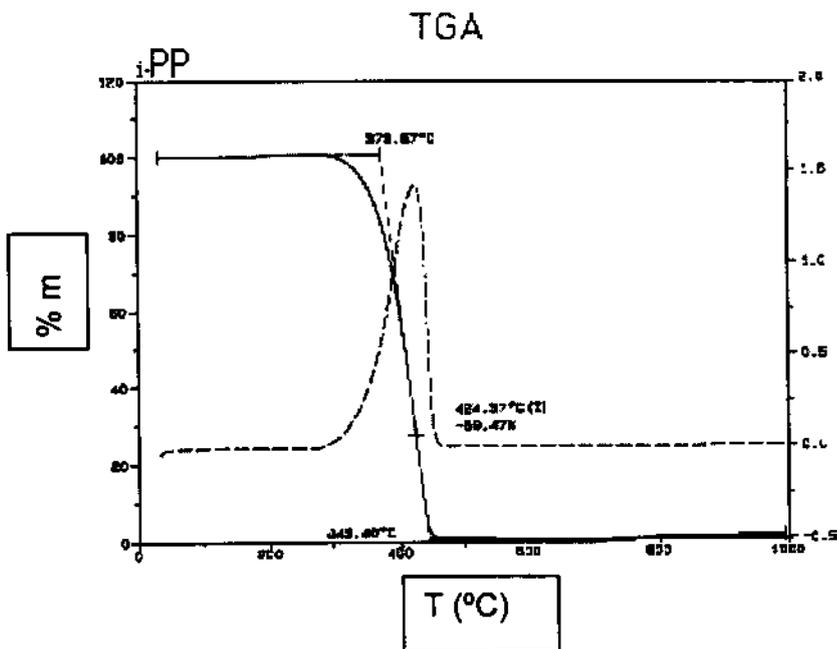


Figura 10 - TGA das amostras de polietileno PEBD - padrão (A) e PEBD-c - comercial (B)

Polipropileno isotático - amostra padrão (C).



Polipropileno isotático - amostra comercial (D).

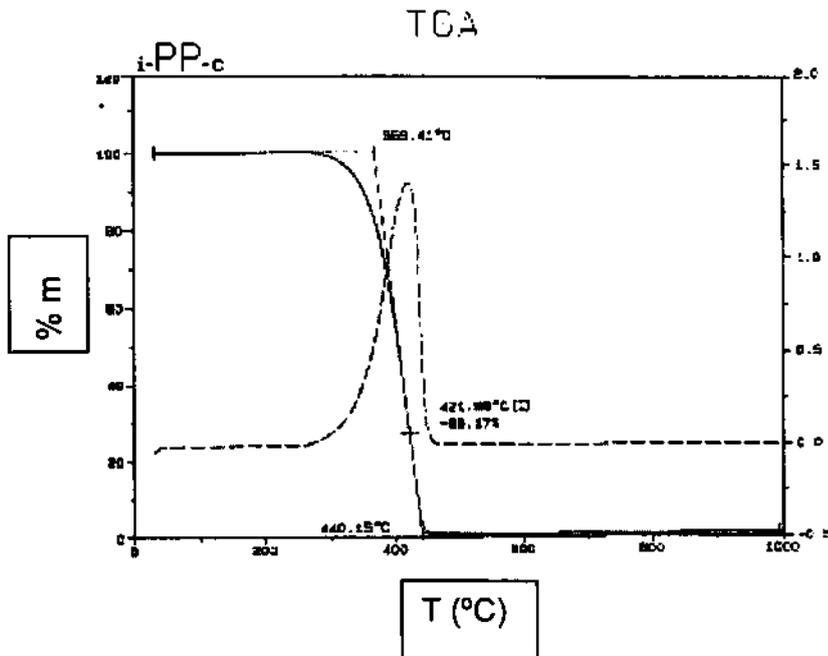


Figura 11 - TGA das amostras de polipropileno i-PP - padrão (C) e i-PP-c - comercial (D)

Tabela 16 - Temperaturas das curvas de TGA das amostras de polímero

Polímero	onset (°C)	inflexão (°C)	endset (°C)
PEBD (A)	442	486	500
PEBD-c (B)	424	450	471
i-PP (C)	373	424	443
i-PP-c (D)	369	421	440

Pelas curvas de TGA (pontos na tabela 16), observa-se que o PEBD padrão está completamente degradado a 500°C, e que a amostra de PEBD comercial tem uma temperatura de degradação térmica menor. Isto comprova que a formulação das amostras difere bastante⁽⁵⁵⁾. Para as amostras de PP, observa-se que a degradação térmica completa ocorre abaixo de 450°C e que a diferença das temperaturas para as amostras padrão e comercial é irrelevante⁽⁵⁶⁾, demonstrando que a formulação deve ser similar. As análises por TGA indicam que poderíamos realizar nossos experimentos a tais temperaturas, mas não se pode afirmar, contudo, que o comportamento da degradação térmica será idêntico num sistema fechado e pressurizado⁽⁵⁷⁾. Sendo assim, fazem-se necessários testes em diversas condições. Além disso, nosso objetivo não se limita à simples degradação do polímero. Objetivamos

sua degradação seletiva com o intuito de obter hidrocarbonetos líquidos de baixa massa molecular.

4.2. REAÇÕES DE CONTROLE

Apesar do conhecimento inicial das temperaturas de degradação dos polímeros, foram feitos testes na autoclave (sistema fechado) a maiores temperaturas e com pressão de hidrogênio. Já que o intuito principal é a degradação seletiva das poliolefinas, testamos uma temperatura acima da degradação total das poliolefinas (TGA) e outra no limite da temperatura de degradação.

Como reações de controle, utilizamos 10,0 g de polímero sem solvente e com ou sem sistema catalítico homogêneo e sem pressão ou com 100 bar de hidrogênio a frio a duas temperaturas (550°C ou 450°C). A tabela 17 e figura 12 apresentam os resultados da amostra de PE a 550°C.

Tabela 17 - Resultados da conversão das reações de controle sem solvente, PE a 550°C

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
I.01	86,3	6,5	2,5	4,7	0,0
I.02	83,2	5,2	3,7	7,9	0,0
I.03	88,9	3,4	1,4	4,5	1,8
I.04	97,2	2,3	0,0	0,0	0,5

sendo:

I.01 - 10,0 g de PE; e 550°C em 180 minutos.

I.02 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; e 550°C em 180 minutos.

I.03 - 10,0 g de PE; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; e 550°C em 180 minutos.

I.04 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; e 550°C em 180 minutos.

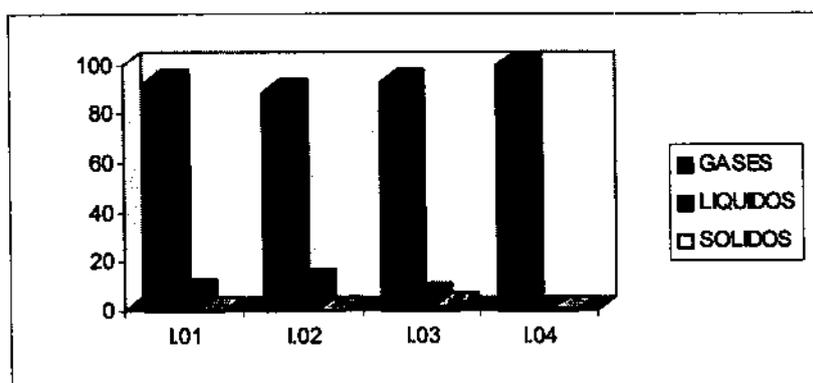


Figura 12 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio de PE a 550 °C.

Observa-se que o uso de catalisador (I.03 e I.04) favorece a gaseificação de PE e que a pressão de hidrogênio (I.04) tem maior influência na reação com catalisador⁽⁵⁸⁾. Nas reações sem catalisador (I.01 e I.02), observa-se uma pequena quantidade de produtos líquidos. Esses compostos são principalmente hidrocarbonetos saturados de cadeia longa, por exemplo eicosano, ou hidrocarbonetos de cadeia mais longa.

Para a amostra de PP a 550°C os resultados estão na tabela 18 e figura 13.

Tabela 18 - Resultados das conversões das reações de controle sem solvente, PP a 550°C.

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
I.01	82,4	15,8	0,0	0,4	1,4
I.02	89,1	7,3	0,0	0,0	3,6
I.03	90,4	2,8	0,0	0,0	6,8
I.04	99,3	0,0	0,0	0,4	0,7

sendo:

I.01 - 10,0 g de PP; e 550°C em 180 minutos.

I.02 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; e 550°C em 180 minutos.

I.03 - 10,0 g de PP; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; e 550°C em 180 minutos.

I.04 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; e 550°C em 180 minutos.

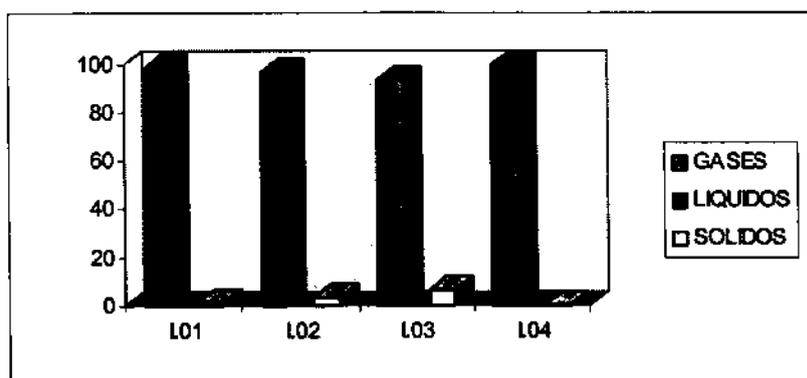


Figura 13 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio de PP a 550 °C.

Similarmente ao caso de PE, para PP o uso de catalisador (I.03 e I.04) favorece a gaseificação, e a influência da pressão é mais pronunciada na reação com catalisador (I.04), além da maior facilidade de gaseificação, inerente ao próprio polímero, e da exigência de menor temperatura para

degradação. Nesse caso, em todas as reações é quase inexistente a formação de compostos líquidos.

Para os dois polímeros, a temperatura de 550°C mostrou-se elevada, favorecendo a gaseificação da poliolefina⁽⁵⁹⁾.

A tabela 19 e figura 14 mostram os resultados das reações para PE a 450°C.

Tabela 19 - Resultados das conversões das reações de controle sem solvente, PE a 450°C

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
I.01	83,3	4,4	2,5	9,8	0,0
I.02	79,0	4,2	2,5	14,3	0,0
I.03	74,9	1,5	0,0	0,0	23,6
I.04	90,6	6,8	0,0	0,0	2,6

sendo:

I.01 - 10,0g de PE; e 450°C em 120 minutos.

I.02 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; e 450°C em 120 minutos.

I.03 - 10,0 g de PE; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; e 450°C em 120 minutos.

I.04 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; e 450°C em 120 minutos.

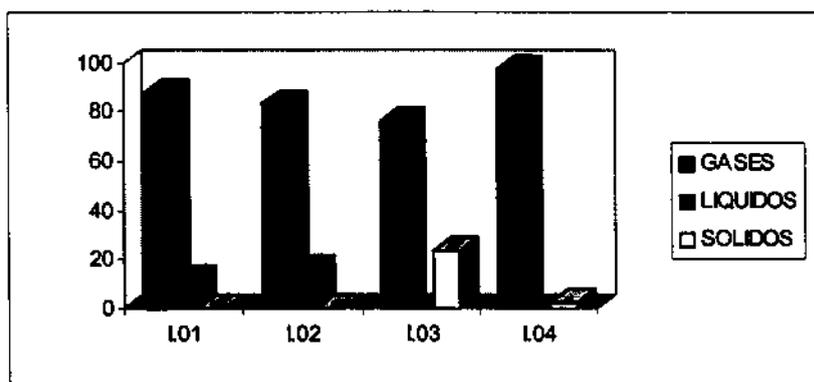


Figura 14 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio de PE a 450 °C.

Observamos que a essa temperatura há uma diminuição da gaseificação e conseqüente aumento de produtos líquidos, porém para a reação com catalisador e sem pressão (I.03) há grande formação de coque, além da gaseificação sem formação de produtos líquidos.

Para PP a 450°C os resultados estão na tabela 20 e figura15.

Tabela 20 - Resultados das conversões das reações de controle sem solvente, PP a 450°C

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
I.01	81,0	4,3	3,7	11,0	0,0
I.02	76,1	5,7	4,6	13,6	0,0
I.03	79,2	3,3	0,0	0,0	17,5
I.04	98,3	1,7	0,0	0,0	0,0

sendo:

I.01 - 10,0g de PE; e 450°C em 120 minutos.

I.02 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; e 450°C em 120 minutos.

I.03 - 10,0 g de PE; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; e 450°C em 120 minutos.

I.04 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; e 450°C em 120 minutos.

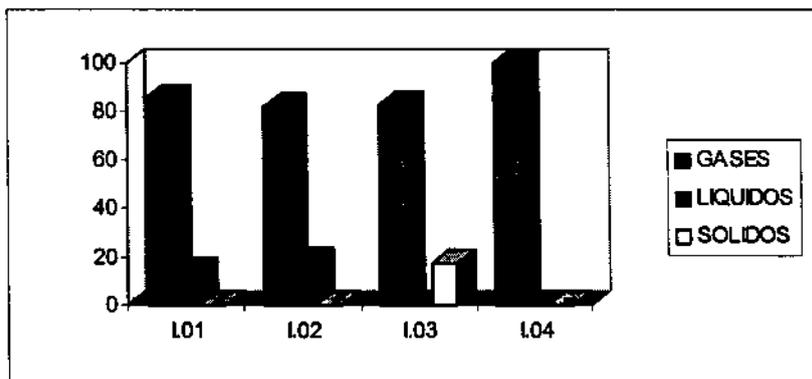


Figura 15 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio de PP a 450 °C.

Nas reações sem catalisador (I.01 e I.02) há maior formação de compostos líquidos, já nas reações com catalisador e sem pressão (I.03), como no caso do PE, há grande formação de coque sem liquefação do polímero.

A menor temperatura, 450°C, favorece a liquefação (reação menos drástica), principalmente para as reações sem catalisador. Contudo, nas reações com catalisador, há um favorecimento da formação de coque e diminuição da gaseificação⁽⁶⁰⁾.

Nos sistemas sem solvente e com catalisador tem-se somente a formação de gases, principalmente metano. Já nos sistemas sem solvente e sem catalisador, há a formação de hidrocarbonetos líquidos, sendo que a maior parte é formada por hidrocarbonetos saturados e insaturados, lineares e poucos ramificados para as amostras de PE.

No caso de PP, para o sistema sem solvente e com catalisador observou-se até 97% de gaseificação do polímero, observando-se, também, a formação de gases principalmente metano, etano, etileno, propano e propileno. Esses resultados são semelhantes aos obtidos com a utilização de PE. Observamos porém, na formação de hidrocarbonetos líquidos nas reações sem catalisador, que os compostos formados são hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos, e que a quantidade de produtos ramificados e insaturados é maior do que no caso de PE.

Comparando as reações com e sem catalisador, nota-se que a presença de catalisador leva a um aumento da fração gasosa. Na figura 16 estão representados dois cromatogramas típicos das frações gasosas para as reações com PE e PP.

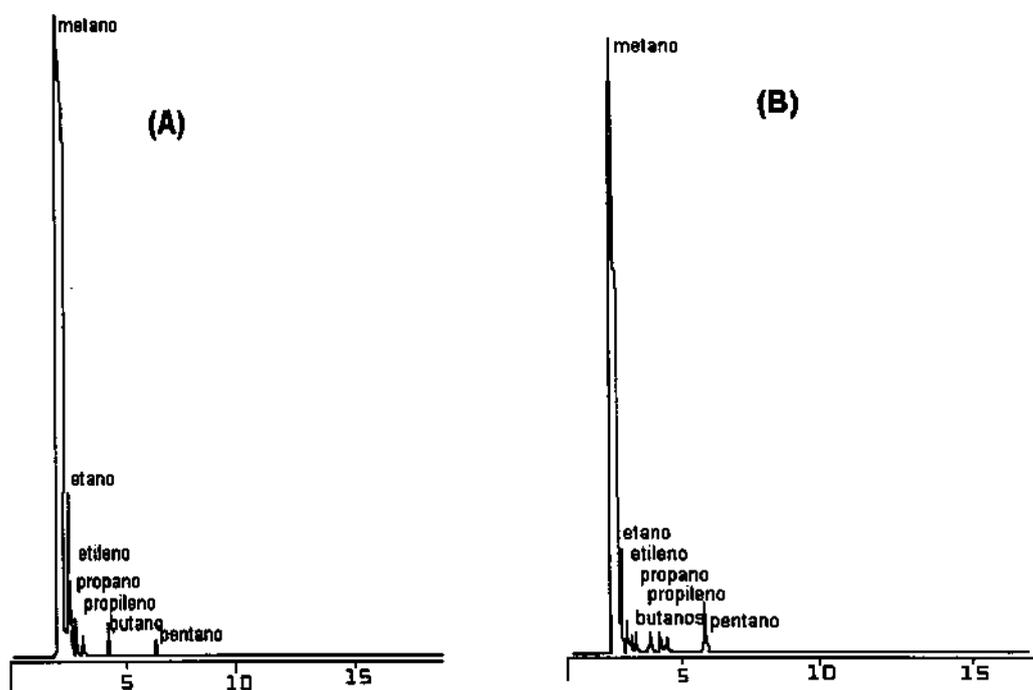


Figura 16 - Cromatograma típico da fase gasosa (A) PE e (B) PP

Observa-se que as frações gasosas são semelhantes para os dois polímeros, e comprova-se que o composto majoritariamente formado é o metano, com pequena quantidade de etano, etileno, propano, propileno, butano e pentano. A quantidade de compostos saturados, mesmo excluindo-se o metano, é maior do que a de compostos insaturados.

4.3. SISTEMA HOMOGÊNEO EM DECALINA

Essa seção descreve os experimentos que realizamos com base no sistema de hidrocraqueamento de doação de hidrogênio por um solvente em reações catalisadas por Fe(III), co-catalisada com enxofre e promovida por brometo⁽⁴⁹⁾. Essa proposta baseia-se na degradação térmica do substrato formando radicais que devem ser hidrogenados pelo solvente (decalina). Este deve ser reidrogenado pela ação do catalisador de ferro sob atmosfera de hidrogênio⁽⁶¹⁾. A figura 17 apresenta o esquema de desidrogenação/hidrogenação do solvente.

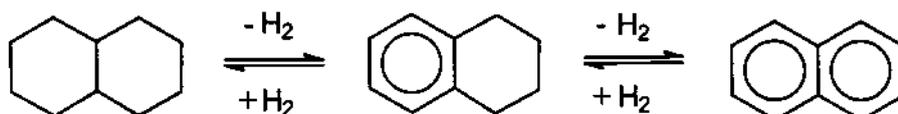


Figura 17 - Esquema de desidrogenação/hidrogenação da decalina.

A tabela 21 e figura 18 mostram os resultados obtidos para as reações com 10,0 g de PE.

Tabela 21 - Resultados das conversões das reações iniciais com 10,0 g de PE

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
II.01	68,7	3,8	4,1	23,4	0,0
II.02	79,1	4,1	2,5	14,3	0,0
II.03	86,7	4,6	0,0	1,7	6,0
II.04	87,7	9,7	0,0	0,5	2,1

sendo:

II.01 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (0,92 mmol); e 450°C em 180 minutos.

II.02 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (0,92 mmol); e 550°C em 180 minutos.

II.03 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (1,84 mmol); e 450°C em 180 minutos.

II.04 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (1,84 mmol); e 550°C em 180 minutos.

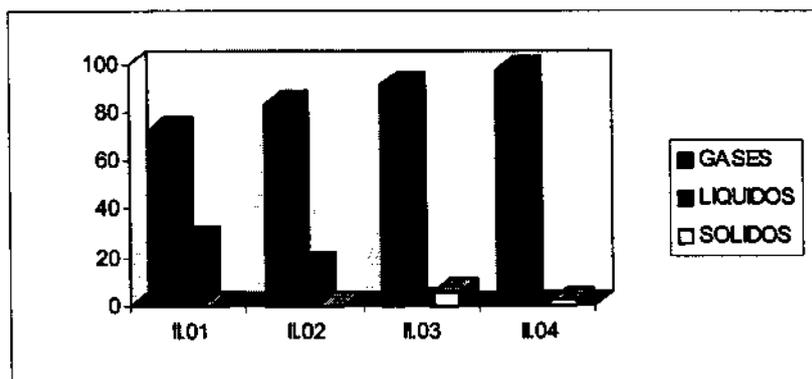


Figura 18 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio de 10 g PE decalina e homogêneo.

Observa-se que há grande formação de produtos gasosos e que o aumento do promotor (II.03 e II.04) leva a um aumento da gaseificação, a uma pequena formação de coque e à quase inexistência de liquefação do polímero. Já para as reações mais brandas (II.01 e II.02), com menor quantidade de promotor, não há coqueificação. Ao contrário, há um aumento da liquefação, principalmente a menor temperatura (II.01).

A tabela 22 e figura 19 apresentam os resultados para as reações com 10,0 g de PP.

Tabela 22 - Resultados das conversões das reações iniciais com 10,0 g de PP

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	Resíduo (%)
II.01	70,9	1,5	8,3	19,3	0,0
II.02	78,8	3,0	6,0	12,2	0,0
II.03	93,3	3,9	0,0	0,5	2,1
II.04	98,3	1,7	0,0	0,0	0,0

sendo:

II.01 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (0,92 mmol); e 450°C em 180 minutos.

II.02 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (0,92 mmol); e 550°C em 180 minutos.

II.03 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (1,84 mmol); e 450°C em 180 minutos.

II.04 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (1,84 mmol); e 550°C em 180 minutos.

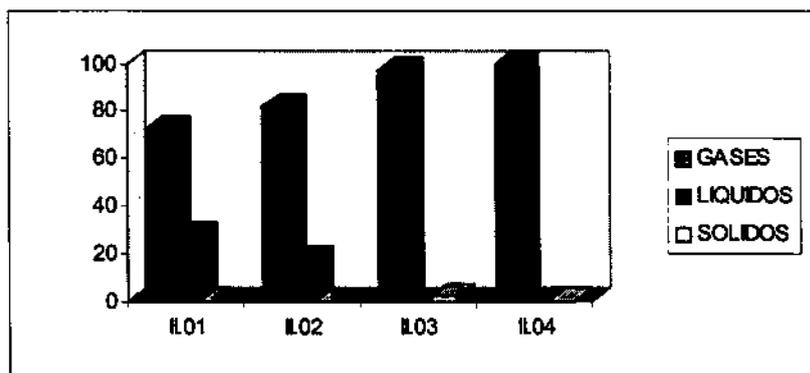


Figura 19 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio de 10 g PP decalina e homogêneo.

Neste caso, observa-se uma grande gaseificação, que é mais acentuada nas reações com maior quantidade de promotor. Novamente, a reação mais branda (II.01) fornece a maior quantidade de produtos líquidos.

A etapa seguinte foi a redução da massa de polímero pela metade (5,0g). A tabela 23 e figura 20 apresentam os resultados obtidos para PE.

Tabela 23 - Resultados das conversões das reações iniciais com 5,0 g de PE

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	Resíduo (%)
II.05	43,9	7,7	10,7	24,1	9,1
II.06	19,2	2,1	11,5	32,8	34,4
II.07	34,3	6,0	6,3	23,2	30,2
II.08	38,6	2,1	1,2	13,8	44,3

sendo:

II.01 - 5,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (0,92 mmol); e 450°C em 180 minutos.

II.02 - 5,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (0,92 mmol); e 550°C em 180 minutos.

II.03 - 5,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (1,84 mmol); e 450°C em 180 minutos.

II.04 - 5,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (1,84 mmol); e 550°C em 180 minutos.

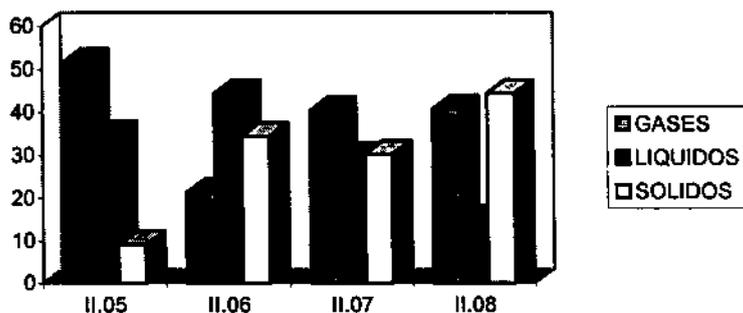


Figura 20 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio de 5 g PE decalina e homogêneo.

Nota-se que há uma maior liquefação do polímero, quando comparamos estas reações com as reações com maior massa (10,0 g). Contudo, há um aumento significativo na formação de coque, principalmente nas reações a temperatura mais alta (II.06 e II.08) e com maior quantidade de promotor (II.08).

Na tabela 24 e figura 21 estão os resultados para as reações com 5,0 g de PP.

Tabela 24 - Resultados das conversões das reações iniciais com 5,0 g de PP

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
II.05	42,7	7,5	11,7	26,7	11,4
II.06	26,6	2,9	17,1	36,0	14,4
II.07	35,7	2,3	15,8	32,7	13,5
II.08	22,9	0,5	9,4	33,3	34,5

sendo:

II.01 - 5,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (0,92 mmol); e 450°C em 180 minutos.

II.02 - 5,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (0,92 mmol); e 550°C em 180 minutos.

II.03 - 5,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (1,84 mmol); e 450°C em 180 minutos.

II.04 - 5,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br (1,84 mmol); e 550°C em 180 minutos.

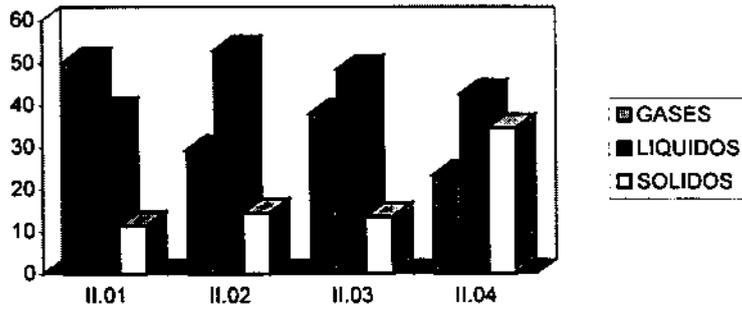


Figura 21 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio de 5 g PP decalina e homogêneo.

Similarmente às reações com 5,0 g de PE, quando comparadas às reações com 10,0 g de polímero nas reações com 5,0 g de PP, há maior liquefação do polímero e maior formação de coque. Os produtos gasosos são formados, quase que em sua totalidade por metano, etano, eteno, propano e propeno. Há também butano, isobutano, pentano, penteno e isopentano em pequena quantidade. Os hidrocarbonetos líquidos formados são, na sua maioria, parafínicos para as reações com PE e insaturados e/ou ramificados para as reações com PP.

A degradação de PP é maior do que a de PE. Esses resultados não são inesperados, pois PP tem maior quantidade de carbonos terciários, em relação a quantidade de carbonos terciários de PE, facilitando, portanto, a clivagem térmica de PP quando comparado a PE (TGA)⁽³⁾. Quanto à quantidade de promotor, 0,1% m/m (II.01 e II.02) ou 0,2% m/m (II.03 e II.04), vemos que a maior quantidade de promotor favorece a gaseificação do polímero e também a formação de coque⁽⁶²⁾. A quantidade de poliolefina utilizada tem uma forte influência na proporção de hidrocarbonetos formados. Utilizando 5,0 g (6,5% m/m) de poliolefina, observa-se menor formação de produtos gasosos, e conseqüentemente maior formação de líquidos comparativamente à utilização de 10,0 g (12% m/m) de poliolefina. Entretanto, essa maior liquefação acompanhada-se de uma maior formação de coque⁽⁶³⁾. O efeito que mais fortemente influencia a formação dos hidrocarbonetos é a temperatura à condição mais branda: a 450°C têm-se uma maior liquefação, e a 550°C, maior gaseificação e aumento da formação de coque⁽⁶⁴⁾. A temperatura de 550°C

mostra-se inadequada para a liquefação do polímero favorecendo a gaseificação e a formação de resíduo^(65,66,67).

Esses resultados indicam que, mesmo quando se tem a formação de produtos líquidos, há uma maior proporção de compostos pesados ($> C_{13}$), sendo, portanto, desfavorecida a seletividade para compostos leves.

Note-se que, mesmo para o melhor resultado, tem-se uma quantidade relativamente baixa de hidrocarbonetos. Além disso, há a formação de grande quantidade de produtos de acoplamento com o solvente, tais como metil, etil e propil-decalinas. Os compostos como azuleno, indanos e indenos já eram observados, em pequena quantidade, na decalina, mas após as reações, a quantidade desses compostos aumentou, e observamos a formação de alquilas de azuleno, tetralina, indanos, indenos,, etc.

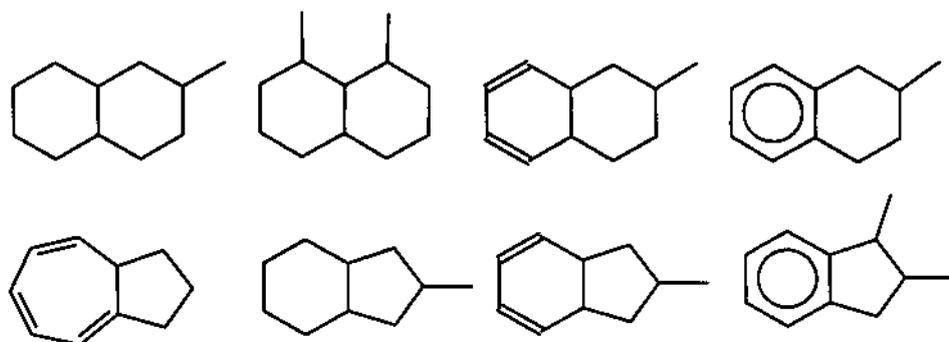


Figura 22 - Produtos de acoplamentos das reações com decalina.

4.4. TESTE DE SOLVENTE, TEMPO E TEMPERATURA

Devido à grande formação de resíduo (coque), decidimos testar e comparar um novo solvente, tetralina, que teria a mesma função de doação de hidrogênio. Utilizamos tetralina em menor quantidade: 15,0 g (razão solvente:polímero, 3:2), contra 80 mL (77,8 g) usados anteriormente. O sistema

foi aquecido a 450°C em menor tempo de reação 120 minutos⁽⁶⁸⁾. A tabela 25 e figura 23 mostram os resultados para as reações com PE.

Tabela 25 - Resultados das conversões para as reações testes do solvente, tempo e temperatura com PE

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
III.01	48,9	4,9	8,7	20,2	17,3
III.02	65,1	2,0	7,2	21,4	4,3
III.03	70,4	3,7	3,3	6,3	16,3
III.04	65,5	4,2	5,0	8,2	16,1

sendo:

III.01 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL decalina e 450°C em 120 minutos.

III.02 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g decalina e 450°C em 120 minutos.

III.03 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tetralina e 450°C em 120 minutos.

III.04 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tetralina e 450°C em 120 minutos.

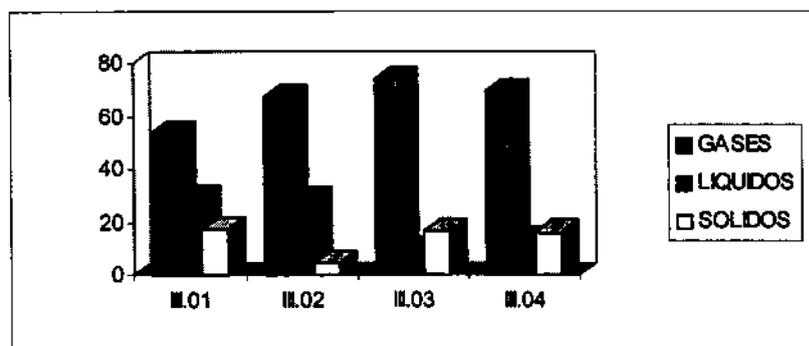


Figura 23 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PE teste de solvente e homogêneo.

Nessas novas condições reacionais já se observa uma diminuição da gaseificação e um aumento da liquefação, acompanhadas, porém, do aumento da formação de coque quando comparadas com as reações anteriores. As reações com decalina (III.01 e III.02) têm maior quantidade de produtos líquidos. A reação com menor quantidade de solvente (III.02) tem menor formação de coque, mostrando-se, portanto, mais favorável à liquefação de PE. As reações em tetralina apresentaram pequena quantidade de produtos líquidos formados e relativamente grande quantidade de coque.

Na tabela 26 e na figura 24 estão os resultados para os testes com PP.

Tabela 26 - Resultados das conversões para as reações testes do solvente, tempo e temperatura com PP

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
III.01	61,0	6,8	8,4	15,6	8,2
III.02	69,5	6,0	6,9	12,9	4,7
III.03	56,5	6,3	11,4	21,2	4,6
III.04	68,8	6,8	9,2	13,7	1,5

sendo:

III.01 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL decalina e 450°C em 120 minutos.

III.02 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g decalina e 450°C em 120 minutos.

III.03 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tetralina e 450°C em 120 minutos.

III.04 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tetralina e 450°C em 120 minutos.

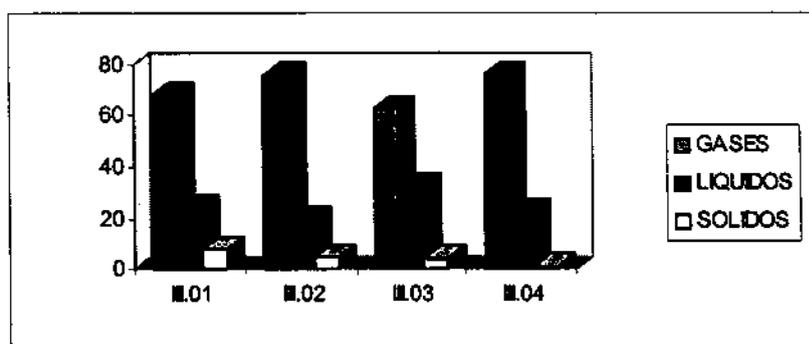


Figura 24 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PP teste de solvente e homogêneo.

Ao contrário das reações com PE, nas reações com PP e tetralina (III.03 e III.04) tem-se maior quantidade de produtos liquefeitos e menor quantidade de coque. A menor quantidade de solvente é mais adequada, já que a diferença entre a liquefação do polímero e a quantidade de solvente usado demonstra que é necessária a utilização da menor quantidade do solvente para obter resultados semelhantes aos resultados com mais solvente.

A inversão dos produtos liquefeitos segundo o solvente utilizado, maior com decalina para PE e maior com tetralina para PP, pode se dever ao poder de doação de hidrogênio de cada solvente^(68,70): decalina pode doar mais hidrogênios do que tetralina, mas tetralina tem maior poder de doação desses hidrogênios. Como o PP degrada-se termicamente mais facilmente, tetralina se mostra suficiente para sua liquefação, enquanto para PE é necessário decalina com maior número de hidrogênios doados.

A distribuição dos produtos formados é semelhante aos casos anteriores: a fração gasosa é formada majoritariamente por metano, tendo pequena quantidade de etano, etileno, propano, propileno, butano e pentano. A fração líquida tem a distribuição de hidrocarbonetos mais pesados ($>C_{13}$) maior do que a quantidade de hidrocarbonetos leves. Para PE, os compostos são saturados e para PP os compostos são saturados, insaturados e ramificados.

4.5. ENSAIOS DO CATALISADOR HOMOGÊNEO

Realizamos reações testes para verificar a influência do co-catalisador e promotor nas condições otimizadas, 15,0 g de solvente e 450°C em 120 minutos. A tabela 27 e figura 25 apresentam os resultados para as reações com PE.

Tabela 27 - Resultados das conversões dos ensaios do catalisador homogêneo com PE

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
IV.01	74,6	3,7	2,8	2,4	6,5
IV.02	71,3	3,1	4,9	9,1	11,2
IV.03	65,1	2,0	7,2	21,4	4,3
IV.04	80,9	3,5	4,1	6,3	5,2
IV.05	71,4	4,2	6,5	9,3	8,6
IV.06	65,5	4,2	5,0	8,2	16,1

sendo:

IV.01 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; 15,0 g decalina e 450°C em 120 minutos.

IV.02 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; 15,0 g decalina e 450°C em 120 minutos.

IV.03 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g decalina e 450°C em 120 minutos.

IV.04 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; 15,0 g tetralina e 450°C em 120 minutos.

IV.05 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; 15,0 g tetralina e 450°C em 120 minutos.

IV.06 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tetralina C₁₀H₁₂ e 450°C em 120 minutos.

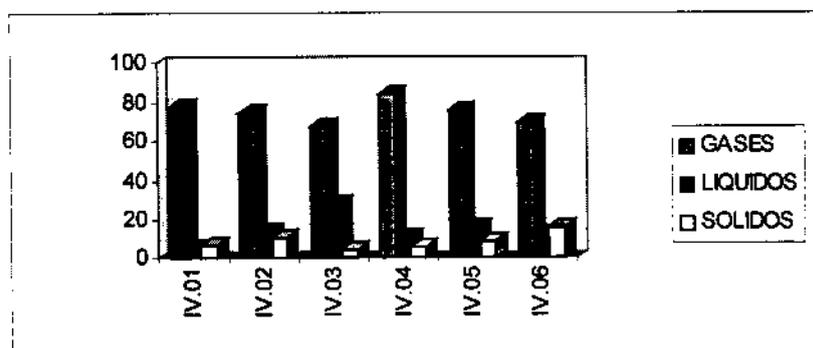


Figura 25 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PE teste de solvente e homogêneo.

De maneira similar às reações testes do solvente, tempo e temperatura, (item 4.4), observa-se que para as reações com decalina (IV.01 a IV.03) há maior liquefação do polímero quando comparadas às reações com tetralina. Para os dois solventes empregados, nos sistemas que possuem somente ferroceno (IV.01 e IV.04) tem-se maior gaseificação do polímero. Por outro lado, a ação do co-catalisador⁽⁷¹⁾ (enxofre) e do promotor (brometo de amônio) difere para cada solvente. Em decalina, a reação com ferroceno e co-catalisador é a que apresenta maior quantidade de coque (IV.02) enquanto a reação com catalisador, co-catalisador e promotor (IV.03) é a que apresenta a maior liquefação. Em tetralina a reação IV.06, com catalisador, co-catalisador e promotor é que apresenta maior formação de coque e menor gaseificação.

Na tabela 28 e figura 26 estão os resultados para os testes com PP.

Tabela 28 - Resultados das conversões dos ensaios do catalisador homogêneo com PP

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
IV.01	80,9	6,5	3,2	7,6	1,8
IV.02	69,5	6,0	6,9	12,9	4,7
IV.03	61,4	4,9	10,7	19,3	3,1
IV.04	82,6	7,8	3,1	4,8	1,7
IV.05	69,1	6,2	7,7	16,3	0,7
IV.06	68,8	6,8	9,2	13,7	1,7

sendo:

IV.01 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; 15,0 g decalina e 450°C em 120 minutos.

IV.02 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; 15,0 g decalina e 450°C em 120 minutos.

IV.03 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g decalina e 450°C em 120 minutos.

IV.04 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; 15,0 g tetralina e 450°C em 120 minutos.

IV.05 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; 15,0 g tetralina e 450°C em 120 minutos.

IV.06 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tetralina e 450°C em 120 minutos.

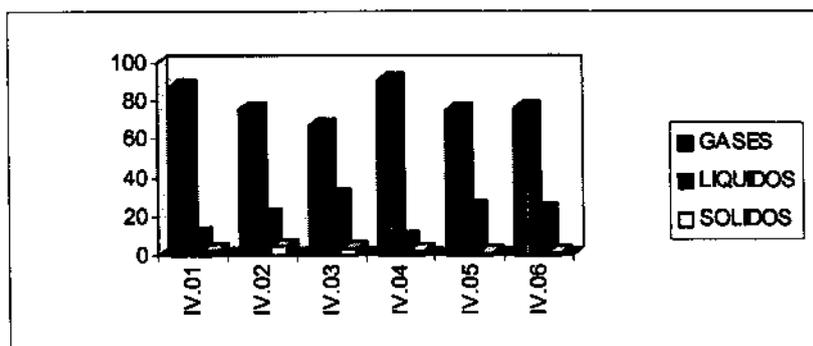


Figura 26 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PP teste de solvente e homogêneo.

Comparando as reações com PP às reações com PE, nota-se que há uma diminuição significativa na formação de coque, tanto para as reações com decalina como para as com tetralina. Nas reações somente com o catalisador, há maior gaseificação como nas reações com PE. A influência do co-catalisador e do promotor é semelhante nas reações com PE, ou seja, com decalina o sistema com catalisador, co-catalisador e promotor apresenta maior liquefação.

Aparentemente, o resultado mais favorável à liquefação foi obtido para as reações com decalina, ferroceno, enxofre e brometo de amônio. Contudo, além dos produtos parafínicos, olefínicos e ramificados esperados (hexano, hexeno, heptano, hepteno, etc. e tetradecano, tetradeceno, pentadecano e seus análogos ramificados e insaturados com maior quantidade de compostos mais pesados), observamos, também, grande quantidade de subprodutos produtos de acoplamento com os solventes demonstrando que a quantidade de compostos obtidos deve ser maior do que a apurada, já que os produtos de acoplamento diminuem claramente a quantificação dos produtos desejados. (A figura 27 exemplifica os produtos de acoplamento encontrados). Além dos produtos de acoplamento já exemplificados e identificados (metil, etil, etenil, propil, propenil, etc. decalinas, tetralinas, etc.) verificamos em menor quantidade butil, butenil, pentil, pentenil, hexil e hexenil decalinas, tetralinas, indanos, indenos e azulenos.

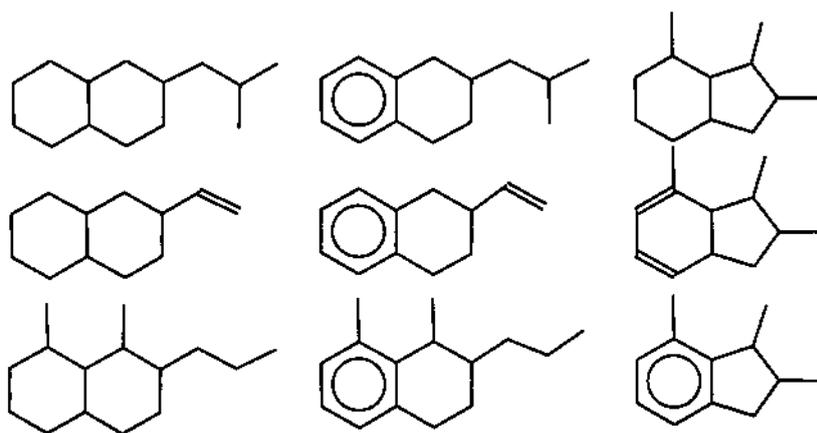


Figura 27 - Produtos de acoplamento observados com o emprego de decalina e tetralina como solventes.

4.6. TESTE COM TOLUENO, PRESSÃO, TEMPERATURA E TEMPO

Uma vez que observamos a formação de grande quantidade de produtos de acoplamento com o solvente, decidimos testar outro solvente, tolueno, mais inerte do que decalina e tetralina, abandonando a idéia do solvente doador de hidrogênio e implementando a idéia da doação de hidrogênio pelo substrato ou coque. Comparamos a quantidade de solvente, a pressão, temperatura e tempo das reações^(72,73). Na tabela 29 e figura 28 estão os resultados para os testes a 450°C e 120 minutos para PE.

Tabela 29 - Resultados das conversões das reações testes a 450°C e 120 minutos para PE

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
V.01	75,9	4,9	5,7	10,2	3,3
V.02	65,1	2,0	7,2	21,4	4,3
V.03	63,0	5,7	3,3	10,5	17,5
V.04	70,4	3,7	3,3	6,3	16,3
V.05	66,5	4,2	5,0	9,2	16,1
V.06	58,1	1,7	6,3	13,4	20,5

sendo:

V.01 - 10,0 g de PE; 0 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 450°C em 120 minutos.

V.02 - 10,0 g de PE; 50 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 450°C em 120 minutos.

V.03 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 450°C em 120 minutos.

V.04 - 10,0 g de PE; 0 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 450°C em 120 minutos.

V.05 - 10,0 g de PE; 50 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 450°C em 120 minutos.

V.06 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 450°C em 120 minutos.

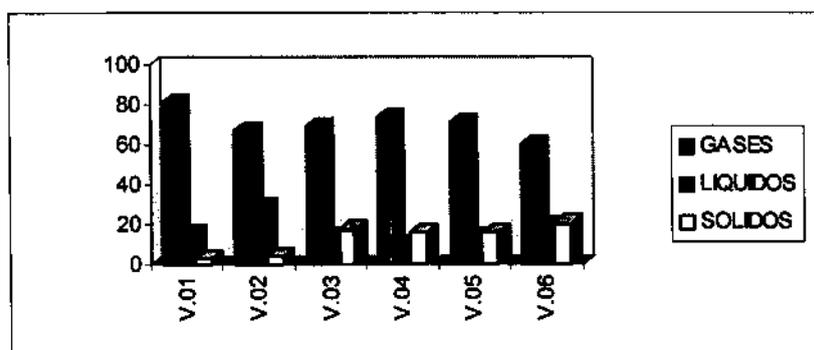


Figura 28 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PE teste de tolueno e homogêneo.

As reações com maior quantidade de solvente (V.01 a V.03) apresentam maior liquefação e menor formação de coque. O efeito da pressão mostra que 100 bar é uma pressão muito elevada, favorecendo a formação de coque^(74,75).

Sem pressão manométrica inicial, é favorecida a gaseificação. A quantidade de produtos gasosos formados não difere significativamente, mas sim a distribuição dos produtos líquidos e coque, dependendo das condições reacionais. A maximização dos produtos líquidos e minimização do coque se dá com 69,2 g (80 mL) de solvente e 50 bar de pressão de hidrogênio.

Na tabela 30 e figura 29 estão os resultados para os testes a 450°C e 120 minutos para PP.

Tabela 30 - Resultados das conversões para as reações testes a 450°C e 120 minutos para PP

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
V.01	69,5	6,0	6,9	12,9	4,7
V.02	61,0	6,8	8,4	15,6	8,2
V.03	45,4	2,7	13,8	20,8	17,3
V.04	68,8	6,8	9,2	13,7	1,7
V.05	56,5	6,3	11,4	21,2	4,6
V.06	52,4	2,6	9,6	19,6	15,8

sendo:

V.01 - 10,0 g de PP; 0 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 450°C em 120 minutos.

V.02 - 10,0 g de PP; 50 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 450°C em 120 minutos.

V.03 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 450°C em 120 minutos.

V.04 - 10,0 g de PP; 0 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 450°C em 120 minutos.

V.05 - 10,0 g de PP; 50 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 450°C em 120 minutos.

V.06 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 450°C em 120 minutos.

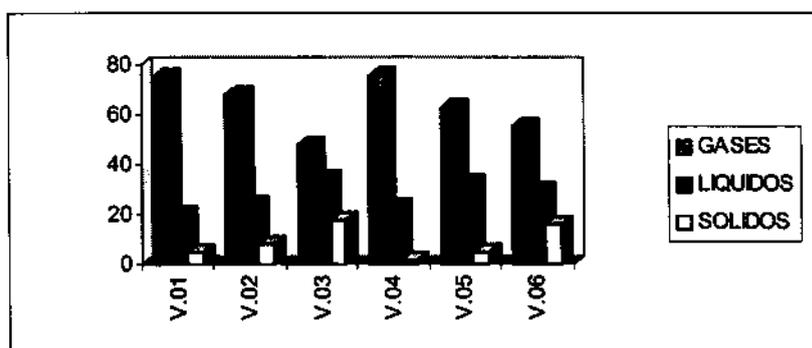


Figura 29 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PP teste de tolueno e homogêneo.

A quantidade de solvente não influencia a distribuição dos produtos formados: as proporções de gases, líquidos e coque são semelhantes para as duas séries (respectivamente V.01 a V.03 e V.04 a V.06), a pressão de 100 bar influencia fortemente a formação de coque independentemente da quantidade de solvente empregado. Entretanto, a utilização do novo solvente demonstrou

que a proposta do solvente doador de hidrogênio não pode ser o único mecanismo envolvido na liquefação das poliolefinas pois, caso assim fosse, deveríamos observar uma diminuição na formação de compostos craqueados e conseqüente aumento de coque⁽⁴⁷⁾. Já que continuamos com a proposta da degradação por clivagem térmica e formação de radicais que poderiam se recombinar em uma etapa de terminação, a reação seria pouco seletiva e de difícil controle^(76,77,78).

Devido à possibilidade de a distribuição dos produtos formados ser fortemente influenciada pela alta temperatura e pelo tempo de reação⁽⁷⁹⁾, realizamos testes a temperatura e tempo menores, a fim de minorar a formação de coque. A tabela 31 e figura 30 mostram os resultados obtidos para os testes a 400°C e 90 minutos para PE.

Tabela 31 - Resultados das conversões das reações testes a 400°C e 90 minutos para PE

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
V.07	77,3	5,1	6,0	7,8	3,8
V.08	72,8	4,6	6,5	7,4	8,7
V.09	69,6	4,2	5,3	6,7	14,2
V.10	66,4	5,2	6,4	9,7	12,3
V.11	63,5	4,9	8,8	16,6	6,4
V.12	60,1	4,7	9,7	15,7	9,8

sendo:

V.07 - 10,0 g de PE; 0 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 400°C em 90 minutos.

V.08 - 10,0 g de PE; 50 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 400°C em 90 minutos.

V.09 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 400°C em 90 minutos.

V.10 - 10,0 g de PE; 0 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

V.11 - 10,0 g de PE; 50 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

V.12 - 10,0 g de PE; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

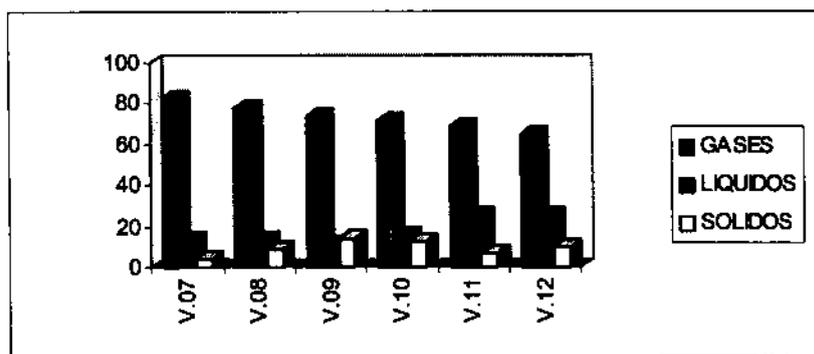


Figura 30 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PE teste de tolueno e homogêneo.

Diferentemente do que ocorria com testes a maior temperatura e tempo, a quantidade de solvente influencia a distribuição dos produtos de degradação de PE. A menor quantidade de solvente favorece a formação de produtos líquidos e a diminuição de coque. Também observamos que a pressão de 100 bar se mostra muito elevada^(53,80), favorecendo a formação de coque, principalmente quando se tem maior quantidade de solvente. Com menor quantidade de solvente a maior coqueificação é observada para a reação sem pressão. A quantidade de produtos líquidos é um pouco menor nessa temperatura, mas a razão produtos liquefeitos/coque é maior. Estes efeitos são ainda mais pronunciados nos testes com PP, cujos resultados podem ser vistos na tabela 32 e figura 31.

Tabela 32 - Resultados das conversões das reações testes a 400°C e 90 minutos para PP.

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
V.07	63,8	4,1	9,4	17,6	5,1
V.08	58,4	2,6	11,1	20,5	7,4
V.09	52,9	2,1	11,3	21,1	12,6
V.10	60,2	2,7	8,5	25,4	3,2
V.11	54,7	2,6	9,7	26,3	6,7
V.12	50,5	1,7	9,8	27,2	10,8

sendo:

V.07 - 10,0 g de PP; 0 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 400°C em 90 minutos.

V.08 - 10,0 g de PP; 50 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 400°C em 90 minutos.

V.09 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 80 mL tolueno e 400°C em 90 minutos.

V.10 - 10,0 g de PP; 0 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

V.11 - 10,0 g de PP; 50 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

V.12 - 10,0 g de PP; 100 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

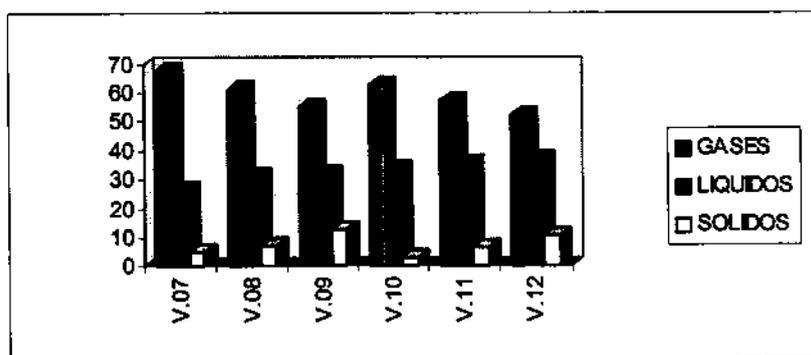


Figura 31 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PP teste de tolueno e homogêneo.

Como no caso dos testes a 450°C, a distribuição entre gases, líquidos e coque é semelhante para as duas quantidades de solvente, do mesmo modo como a pressão elevada favorece a formação de coque.

Observou-se que, na gaseificação do polímero, formam-se principalmente metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, buteno, isopentano, pentano e penteno. Os produtos líquidos formados são hidrocarbonetos saturados e pouco ramificados para as amostras de PE e hidrocarbonetos saturados, insaturados (olefínicos) e ramificados para as amostras de PP. Pode-se observar, também, que dentre os produtos líquidos formados, há quantidade maior de produtos mais pesados do que leves, em média uma razão de 2:1, compostos como tetra, penta, hexa, hepta, etc., decanos, decenos e seus análogos ramificados são observados em maiores quantidades do que heptado, hepteno, octano, octeno, nonano, etc., e seus análogos ramificados.

Entretanto, o solvente empregado ainda leva à formação de subprodutos e produtos de acoplamento, fazendo-nos crer que a quantidade de compostos formados deve ser maior que a determinada, como demonstrado na figura 32.

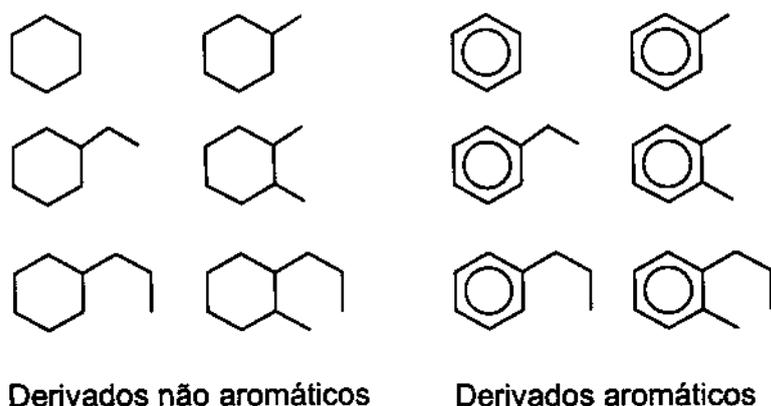


Figura 32 - Subprodutos observados nas reações com tolueno como solvente

4.7. ENSAIO COMPARATIVO DE CATALISADORES

Com o intuito de maximizar a formação de compostos líquidos leves fizemos ensaios com catalisadores heterogeneizados, comparando-os com ferroceno^(81,82,83,84). Para tanto, utilizamos reações com 15,0 g de tolueno e 10,0 g de polímero a 400°C em 90 minutos, e 50 bar de hidrogênio, sistema que se mostrou aparentemente mais eficaz para a liquefação do polímero com menor coqueificação. Na tabela 33 e figura 33 estão os resultados obtidos para as reações com PE.

Tabela 33 - Resultados das conversões para os ensaios dos catalisadores heterogeneizados e homogêneo em PE

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
VI.01	32,3	1,7	25,7	29,3	11,0
VI.02	39,7	2,5	22,1	26,4	9,3
VI.03	38,7	4,3	31,3	19,3	6,4
VI.04	22,8	1,2	43,6	22,9	9,5
VI.05	23,5	1,5	36,8	18,0	10,2

sendo:

VI.01 - 10,0 g de PE; 50 bar de H₂; Fe(Cp)₂; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VI.02 - 10,0 g de PE; 50 bar de H₂; alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VI.03 - 10,0 g de PE; 50 bar de H₂; FeCl₃.6H₂O/alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VI.04 - 10,0 g de PE; 50 bar de H₂; FeNH₄(SO₄)₂.12H₂O/alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VI.05 - 10,0 g de PE; 50 bar de H₂; Fe₂O₃/alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

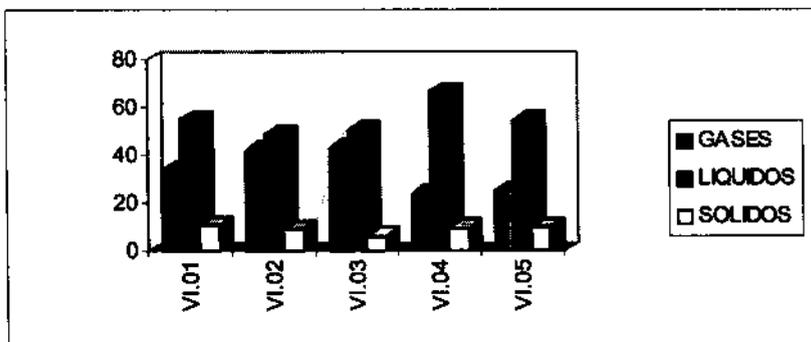


Figura 33 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PE teste dos catalisadores.

Todas as reações apresentam uma menor gaseificação e uma maior liquefação quando comparadas às reações anteriores com catalisador homogêneo. A reação com catalisador homogêneo e somente com alumina

(VI.01 e VI.02) apesar da maior quantidade de líquidos, ainda apresenta uma proporção maior de líquidos pesados do que de líquidos leves. Já nas reações que utilizam catalisadores de ferro impregnado ou suportado em alumina, ocorre a inversão na quantidade de produtos leves e pesados, além de muito maior quantidade de produtos líquidos devido a maior acidez destes catalisadores. Obtém-se mais de 65% de produtos líquidos no caso do uso do catalisador de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ impregnado em alumina. Além disso, sua constituição difere bastante das reações homogêneas, não somente por uma menor formação de gases, mas também por uma nova proporção de compostos gasosos.

Para PP os resultados estão expostos na tabela 34 e figura 34.

Tabela 34 - Resultados das conversões dos ensaios dos catalisadores heterogeneizados e homogêneo em PP

Ensaio	$\text{C}_1\text{-C}_3$ (%)	$\text{C}_4\text{-C}_5$ (%)	$\text{C}_6\text{-C}_{12}$ (%)	$\geq \text{C}_{13}$ (%)	resíduo (%)
VI.01	22,5	2,5	44,3	19,5	11,2
VI.02	27,4	1,8	39,6	23,3	7,9
VI.03	31,3	2,7	44,2	12,3	9,5
VI.04	19,9	1,1	54,7	14,9	9,4
VI.05	24,6	2,4	40,6	23,7	8,7

sendo:

VI.01 - 10,0 g de PP; 50 bar de H_2 ; $\text{Fe}(\text{Cp})_2$; S; NH_4Br ; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VI.02 - 10,0 g de PP; 50 bar de H_2 ; alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VI.03 - 10,0 g de PP; 50 bar de H_2 ; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VI.04 - 10,0 g de PP; 50 bar de H_2 ; $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ /alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VI.05 - 10,0 g de PP; 50 bar de H_2 ; Fe_2O_3 /alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

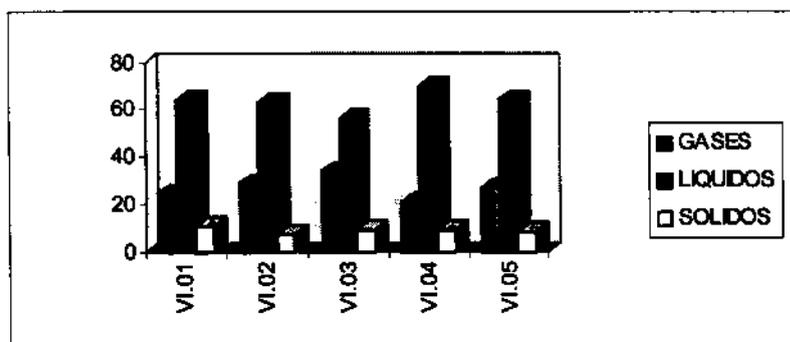


Figura 34 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PP teste dos catalisadores.

A liquefação é mais pronunciada para PP do que para PE, principalmente nos casos das reações com catalisadores heterogeneizados, caso em que se obtém até 70% de produtos líquidos com o emprego do

mesmo catalisador que teve o melhor resultado para PE: $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ impregnado em alumina.

Além da diferente distribuição dos gases formados, observamos uma nova distribuição dos líquidos formados, com a inversão da proporção entre hidrocarbonetos leves e pesados formados, quando comparamos este sistema com o anterior. Há maior quantidade de compostos líquidos leves do que de pesados.

Na figura 35 está representado o cromatograma típico para os gases formados na reação de PP com o catalisador $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

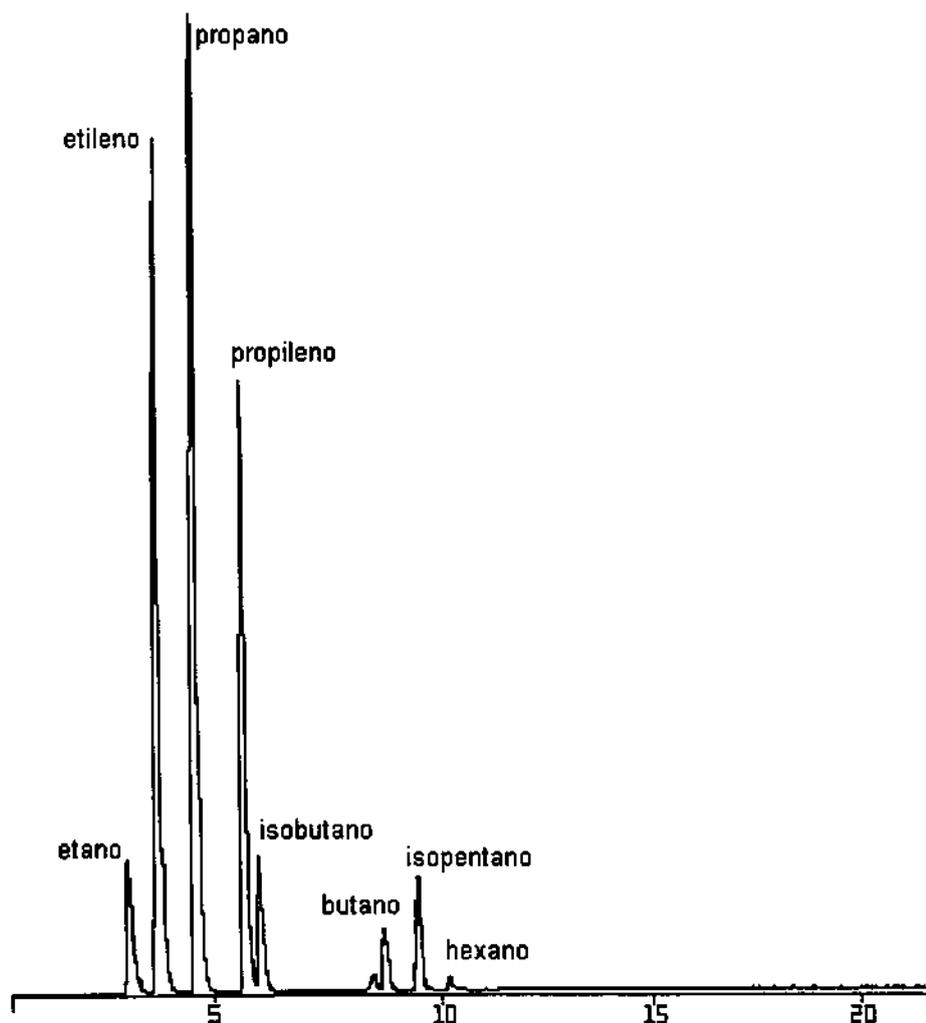


Figura 35 - Cromatograma típico da fração gasosa da reação com catalisador heterogeneizado em PE

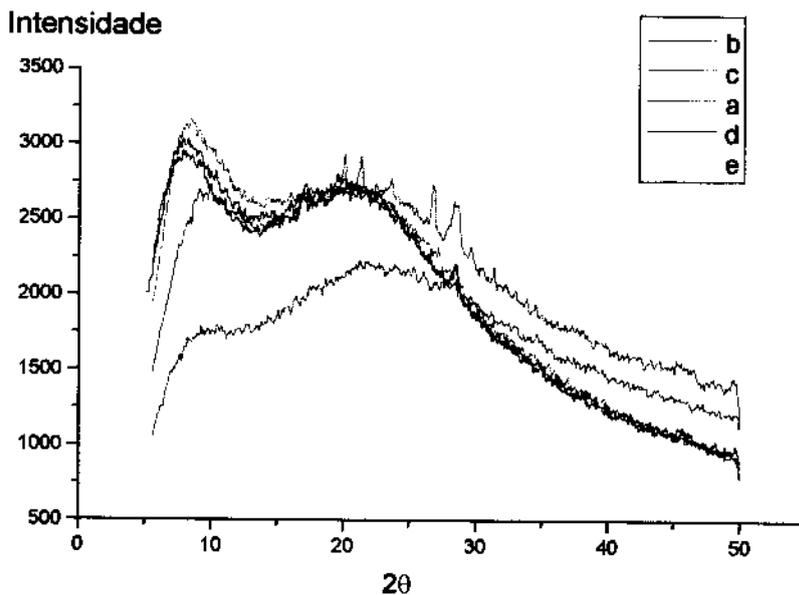
Não observamos a formação de metano como nos casos anteriores e a diferente distribuição dos compostos formados indica que deva ocorrer um novo mecanismo de degradação^(78,85,86).

4.8. SISTEMA HETEROGENEIZADO EM TOLUENO

Com a melhora na performance dos catalisadores heterogeneizados frente aos catalisadores homogêneos, realizamos reações utilizando estes catalisadores e catalisadores heterogeneizados modificados com a inclusão de enxofre e brometo de amônio.

Fizemos uma difratometria de raios-X para os catalisadores empregados, apesar da utilização de alumina amorfa, a fim de verificarmos a ocorrência de sítios cristalinos nos catalisadores heterogeneizados. A figura 36 apresenta os difratogramas dos catalisadores utilizados.

As curvas observadas nos difratogramas de raios-X dos diversos catalisadores impregnados com sais de ferro podem ser relacionadas à curva da alumina pura, sendo observado que não há alteração significativa entre o suporte (alumina) e os catalisadores heterogeneizados.



sendo: a = sílica-alumina
 b = $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
 c = $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
 d = $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{S} + \text{NH}_4\text{Br}$ e
 e = $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{S} + \text{NH}_4\text{Br}$

Figura 36 - Amostras amorfas de catalisadores heterogeneizados.

A ausência de reflexões entre 20 e 25° (2 θ), que indica a presença de alumina amorfa, demonstra que a estrutura permanece intacta após a impregnação dos sais de ferro. Eventuais aumentos nas intensidades das reflexões observadas podem ser atribuídas a um aumento da adsorção de raios-X por parte dos cátions de ferro, mas não a um ganho de cristalinidade.

A tabela 35 e figura 37 apresentam os resultados para as reações com PE.

Tabela 35 - Resultados das conversões para as reações com catalisadores heterogeneizados - PE

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₈ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
VII.01	38,7	4,3	31,3	19,3	6,4
VII.02	51,3	2,7	20,8	18,9	6,3
VII.03	22,8	1,2	43,6	22,9	9,5
VII.04	20,9	1,1	32,9	33,2	11,5
VII.05	23,5	1,5	36,8	18,0	10,2

sendo:

VII.01 - 10,0 g de PE; Fe₂O₃/alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VII.02 - 10,0 g de PE; FeCl₃.6H₂O/alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VII.03 - 10,0 g de PE; FeNH₄(SO₄)₂.12H₂O/alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VII.04 - 10,0 g de PE; FeCl₃.6H₂O/alumina; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VII.05 - 10,0 g de PE; FeNH₄(SO₄)₂.12H₂O/alumina; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

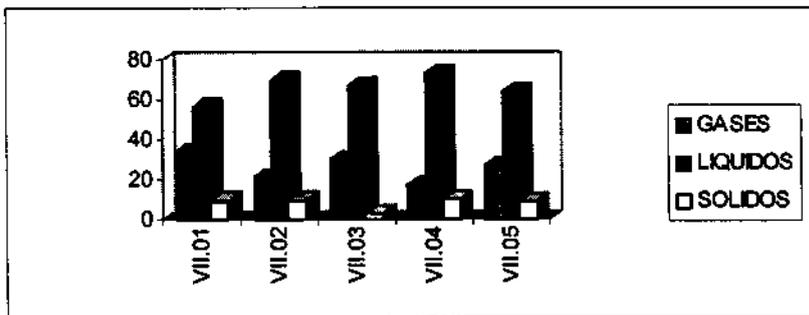


Figura 37 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PE catalisadores heterogeneizados.

Comparando os catalisadores, aqueles que foram modificados (VII.04 e VII.05) apresentaram uma diminuição da gaseificação e um aumento da formação de coque. A liquefação observada é da ordem das reações sem enxofre e brometo. Contudo, há um aumento da fração líquida de hidrocarbonetos pesados >C₁₃, sendo, portanto, desfavorável à inclusão de enxofre e brometo de amônio nos catalisadores impregnados^(87,88).

Para essas reações com PE, observamos uma distribuição para os produtos, de C₅ a C₂₂. Dito de outro modo, a fração líquida das reações com catalisadores heterogeneizados e PE forneceram como produtos principais hidrocarbonetos leves C₂ a C₁₃ e pesados, > C₁₃, com maior quantidade de produtos leves. Como o esperado, não há grande quantidade de compostos ramificados ou insaturados nos produtos líquidos de reação, já que os produtos provêm da clivagem de um hidrocarboneto linear. Os produtos gasosos têm uma constituição semelhante aos encontrados nas reações com catalisador homogêneo, ou seja, principalmente, etano, etileno, propano e propileno.

Como exemplo, a figura 38 apresenta um TIC (total ion chromatogram) típico para a fração líquida das reações com PE.

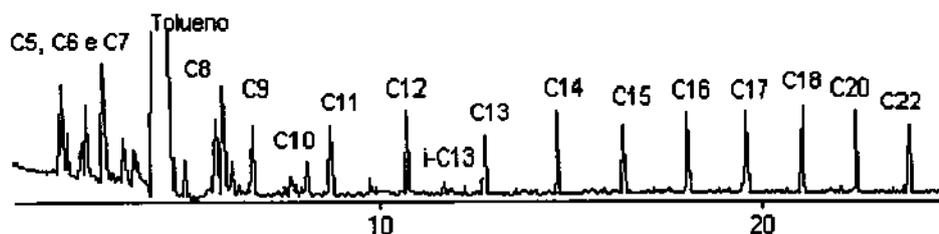


Figura 38 - TIC típico da fração líquida obtida no hidrocraqueamento de polietileno.

Os resultados para as reações com PP são mostrados na tabela 36 e figura 39.

Tabela 36 - Resultados das conversões para as reações com catalisadores heterogeneizados - PP

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	Resíduo (%)
VII.01	31,3	2,7	44,2	12,3	9,5
VII.02	19,9	1,1	54,7	14,9	9,4
VII.03	27,9	2,1	54,4	12,5	3,1
VII.04	15,3	1,7	46,8	26,5	9,7
VII.05	24,6	2,4	40,6	23,7	8,7

sendo:

VII.01 - 10,0 g de PP; Fe₂O₃/alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VII.02 - 10,0 g de PP; FeCl₃.6H₂O/alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VII.03 - 10,0 g de PP; FeNH₄(SO₄)₂.12H₂O/alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VII.04 - 10,0 g de PP; FeCl₃.6H₂O/alumina; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VII.05 - 10,0 g de PP; FeNH₄(SO₄)₂.12H₂O/alumina; S; NH₄Br; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

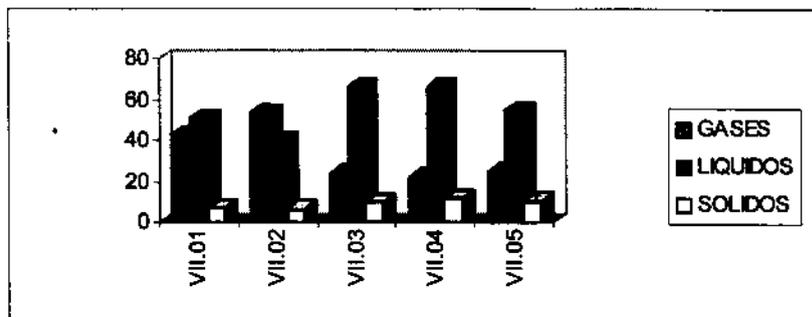


Figura 39 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PP catalisadores heterogeneizados.

De modo semelhante ao caso das reações com PE, a comparação dos catalisadores demonstra que aqueles que foram modificados não apresentaram uma melhora frente aos catalisadores não modificados (VII.02 e VII.03), confirmando, assim, que é desfavorável a inclusão de enxofre e brometo de amônio nos catalisadores impregnados.

Para essas reações com PP, também observamos uma distribuição para os produtos, de C_5 a C_{22} . Isto significa que a fração líquida das reações com catalisadores heterogeneizados e PP forneceu como produtos principais, hidrocarbonetos leves C_2 a C_{13} , e pesados, $> C_{13}$, com maior quantidade de leves^(89,90). Contudo, ao contrário das reações com PE, há grande quantidade de compostos ramificados ou insaturados nos produtos líquidos de reação, já que esses produtos são provenientes da clivagem de um hidrocarboneto não-linear⁽⁹¹⁾.

A figura 40 apresenta um TIC típico para a fração líquida das reações com PP.

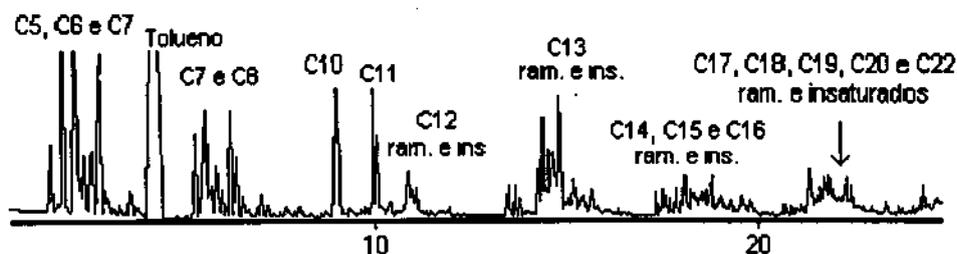


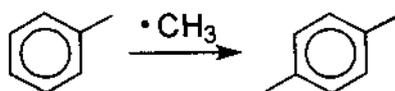
Figura 40 - TIC típico da fração líquida obtida no hidrocraqueamento de polipropileno.

Os produtos principais foram: metil-butano, pentano, isopentano, hexano, hexeno e heptano. As reações com PP têm mais produtos na faixa de hidrocarbonetos leves, C_6 a C_{12} , do que $>C_{13}$. A quantidade de produtos ramificados e olefínicos aumenta bastante em comparação com os resultados para PE⁽⁹²⁾.

A constituição dos produtos líquidos difere bastante nas amostras de PE e de PP. Nas amostras de PP, têm-se mais hidrocarbonetos leves C_6 a C_{12} , saturados, insaturados e ramificados e menor quantidade de hidrocarbonetos pesados, $>C_{13}$. Por outro lado, nas amostras de PE os hidrocarbonetos formados são saturados e pouco ramificados. Essa diferença de comportamento na degradação térmica dos polímeros é esperada e constatada. Tanto para as amostras de PE quanto para as de PP, as frações gasosas têm constituições e proporções semelhantes: 80 a 95% de C_1 a C_4 , e 5 a 20% de C_5 a C_6 (principalmente etano, etileno, propano, propileno, isopropano, butano, butileno, isopentano e pentano).

Os resultados mais significativos, tanto quando se utilizou PE como quando se utilizou PP, foram obtidos com os sistemas heterogeneizados não modificados (catalisadores $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, impregnado em alumina e $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, impregnado em alumina). Obteve-se, para as reações com PE, 2,5 g em produtos gasosos, até 7,0 g de hidrocarbonetos (leves C_5 a C_{13} e pesados $>C_{13}$), e 0,5 g em resíduos sólidos. Para as reações com PP, foram obtidos 2,5 g em produtos gasosos e até 7,5 g da massa inicial do polímero em hidrocarbonetos (leves, C_5 a C_{13} , e pesados $>C_{13}$), sem resíduos sólidos.

Nos dois casos, há a formação de pequena quantidade de produtos de incorporação de radicais ao solvente^(48,93,94), tais como xilenos, trimetil-benzenos, etil-benzeno, propil-benzeno, etc., como exemplificado a seguir:



4.9. CATALISADOR COMERCIAL BASF M8-10 E ZEÓLITAS

Sabe-se que a hidrogenação comercial é usualmente feita a alta temperatura (500°C) e a alta pressão (400 bar), em presença de catalisadores cobalto-molibdênio, e que leva a altos valores de rendimentos (de 60-90%) de hidrocarbonetos líquidos^(56,98,97). Sabe-se, também, que catalisadores ácidos, tais como $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ suportado em sílica, ou zeólitas do tipo Y, com diferentes propriedades ácidas e variações de temperatura e tempo, geram gasolina de boa qualidade^(98,99). Empregamos um catalisador comercial (BASF M8-10) de cobalto-molibdênio e zeólitas tipo Y com várias razões Si/Al (variação da acidez) e com Fe ou Ce incorporados em zeólitas Y para os nossos sistemas.

Fizemos a difratometria de raios-X da zeólita Si/Al 12,5 protonada e trocada por cério (figura 41). Todos os picos observados nos difratogramas de raios-X da zeólita contendo terra rara (Ce) puderam ser associados à estrutura HY (estrutura original da zeólita), sendo ainda observado que não há alteração da zeólita submetida a troca com relação à zeólita de partida.

A ausência de reflexões entre 20 e 25° (2 θ), que indicaria a presença de sílica amorfa, demonstra que a estrutura da HY permanece intacta após a troca iônica. Eventuais decréscimos nas intensidades das reflexões observadas podem ser atribuídos a um aumento da adsorção de raios-X por parte dos cátions de terras raras, mas não a uma perda de cristalinidade.

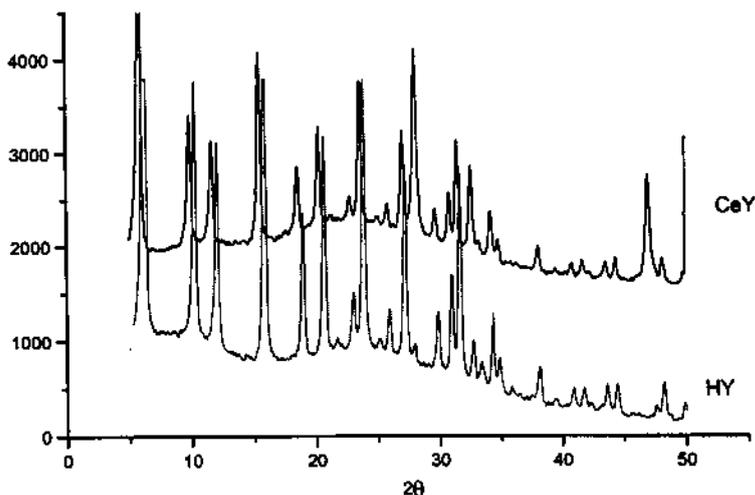


Figura 41 - Difratogramas da zeólita (Si/Al 12,5) protonada e da zeólita trocada por Cério.

Como foram obtidos resultados satisfatórios com os catalisadores heterogeneizados, decidimos compará-los a um catalisador comercial, BASF M8-10 de óxido de cobalto e molibdênio em alumina. Utilizamos as mesmas condições das reações com catalisadores heterogeneizados e três quantidades do catalisador BASF. Os resultados para as reações com PE estão na tabela 37 e figura 42.

Tabela 37 - Resultados das conversões das reações com catalisador BASF M8-10 e PE

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
VIII.01	12,8	2,3	21,2	17,8	45,9
VIII.02	24,5	3,7	4,6	23,5	43,7
VIII.03	20,2	5,1	24,5	17,6	32,6

sendo:

VIII.01 - 10,0 g de PE; 1,67 g BASF; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VIII.02 - 10,0 g de PE; 0,60 g BASF; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VIII.03 - 10,0 g de PE; 0,09 g BASF; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

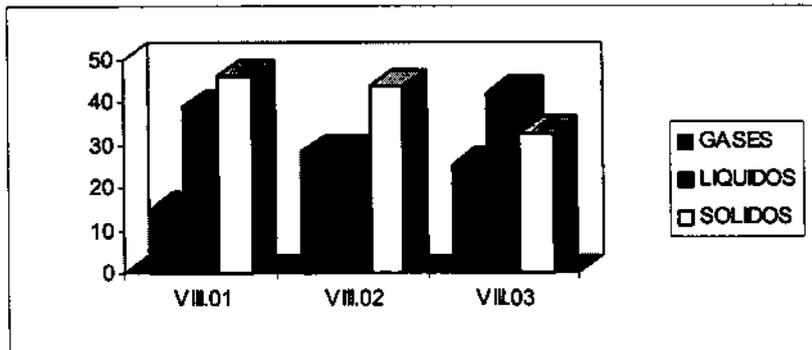


Figura 42 - Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PE catalisador BASF.

Obtivemos uma quantidade menor de compostos líquidos e grande quantidade de coque em comparação aos sistemas com catalisadores heterogeneizados, independentemente da quantidade de catalisador BASF empregado. Com menor quantidade de catalisador, há uma diminuição da quantidade de coque e um pequeno aumento da quantidade de produtos líquidos.

Para as reações com PP os resultados estão na tabela 38 e figura 43.

Tabela 38 - Resultados das conversões das reações com catalisador BASF M8-10 e PP

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
VIII.01	9,1	2,3	53,7	12,1	22,8
VIII.02	21,9	2,5	41,6	11,9	22,1
VIII.03	6,5	0,6	45,6	21,2	26,1

sendo:

VIII.01 - 10,0 g de PP; 1,67 g BASF; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VIII.02 - 10,0 g de PP; 0,60 g BASF; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VIII.03 - 10,0 g de PP; 0,09 g BASF; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

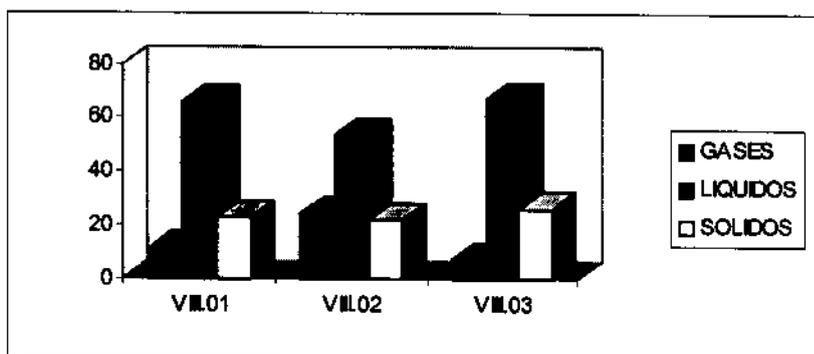


Figura 43 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PP catalisador BASF.

Da mesma maneira que nas reações com PE, há um aumento da coqueificação em relação às reações com catalisadores heterogeneizados. Contudo, a formação de produtos líquidos é semelhante, certamente pela maior facilidade da clivagem térmica de PP frente a PE. Na tabela 39, figuras 44 e 45 estão os resultados para as reações com zeólitas como catalisadores e PE.

Tabela 39 - Resultados das conversões para as reações com zeólitas como catalisadores e PE

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
VIII.04	5,9	0,9	47,6	19,1	26,5
VIII.05	24,6	5,2	50,9	7,0	12,3
VIII.06	10,1	1,8	46,7	17,1	24,3
VIII.07	12,5	2,4	41,7	17,4	26,0
VIII.08	24,2	4,0	38,6	11,6	21,4
VIII.09	25,3	2,3	38,5	15,7	18,2
VIII.10	14,3	1,6	48,7	9,1	26,3
VIII.11	11,2	2,1	51,3	12,4	23,0

sendo:

VIII.04 - 10,0 g de PE; ZY2,5H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VIII.05 - 10,0 g de PE; ZY2,5Fe; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

VIII.06 - 10,0 g de PE; ZY3,0H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

- VIII.07 - 10,0 g de PE; ZY3,0Ce; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.
 VIII.08 - 10,0 g de PE; ZY12,5H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.
 VIII.09 - 10,0 g de PE; ZY12,5Ce; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.
 VIII.10 - 10,0 g de PE; ZY25,0H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.
 VIII.11 - 10,0 g de PE; ZY25,0Fe; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

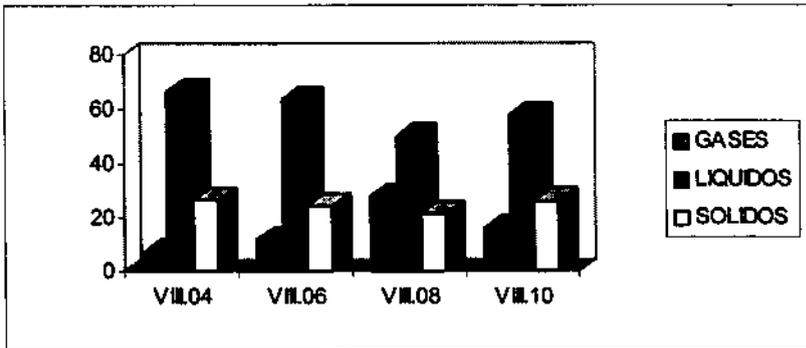


Figura 44 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PE catalisador HY.

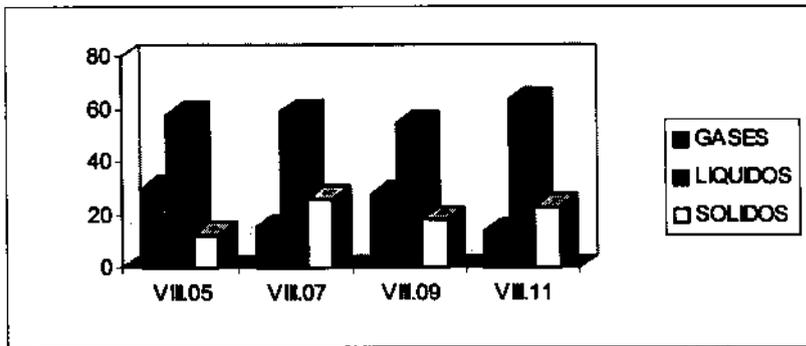


Figura 45 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PE catalisador MY (M = Fe ou Ce).

Estas reações com zeólitas como catalisadores ainda apresentam grande quantidade de coque, mas os resultados de produtos liquefeitos demonstram que zeólitas são mais adequadas para a liquefação do que o catalisador BASF⁽¹⁰⁰⁾. A eficiência na liquefação está diretamente relacionada com a acidez do catalisador, que por sua vez está relacionada à relação Si/Al da zeólita^(99,101). Como nos casos do emprego dos catalisadores heterogeneizados, a fração líquida da reação com PE apresenta principalmente compostos parafínicos saturados.

A figura 46 apresenta um TIC típico para a fração líquida das reações com zeólita como catalisador e PE.

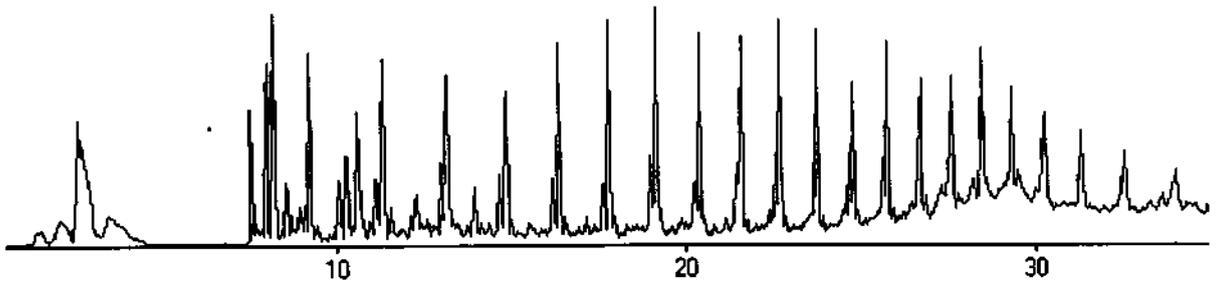


Figura 46 - TIC típico da fração líquida obtida no hidrocraqueamento de polietileno com zeólitas.

Na tabela 40, figuras 47 e 48 estão os resultados para as reações com zeólitas como catalisadores e PP.

Tabela 40 - Resultados das conversões para as reações com zeólitas como catalisadores e PP

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
VIII.04	5,8	0,5	51,5	14,4	27,7
VIII.05	9,6	1,0	51,3	12,7	25,7
VIII.06	10,5	1,1	43,1	15,1	30,2
VIII.07	9,5	1,1	59,0	9,9	20,5
VIII.08	28,7	1,5	68,1	1,7	0,0
VIII.09	23,6	2,7	66,9	2,7	4,1
VIII.10	8,0	0,9	56,0	11,7	23,4
VIII.11	15,0	1,7	75,2	1,9	6,2

sendo:

- VIII.04 - 10,0 g de PP; ZY2,5H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.
 VIII.05 - 10,0 g de PP; ZY2,5Fe; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.
 VIII.06 - 10,0 g de PP; ZY3,0H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.
 VIII.07 - 10,0 g de PP; ZY3,0Ce; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.
 VIII.08 - 10,0 g de PP; ZY12,5H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.
 VIII.09 - 10,0 g de PP; ZY12,5Ce; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.
 VIII.10 - 10,0 g de PP; ZY25,0H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.
 VIII.11 - 10,0 g de PP; ZY25,0Fe; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

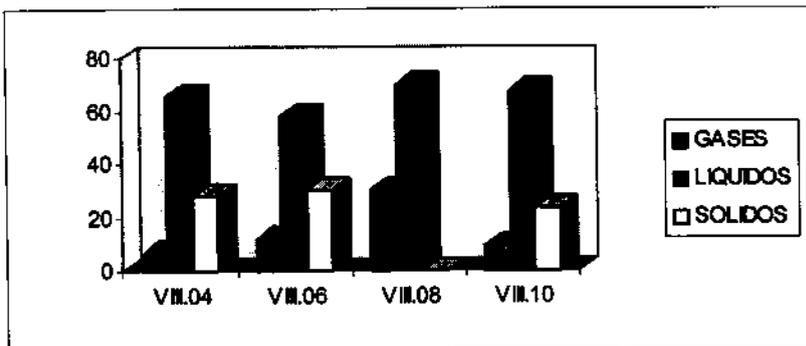


Figura 47 - Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PP catalisador HY.

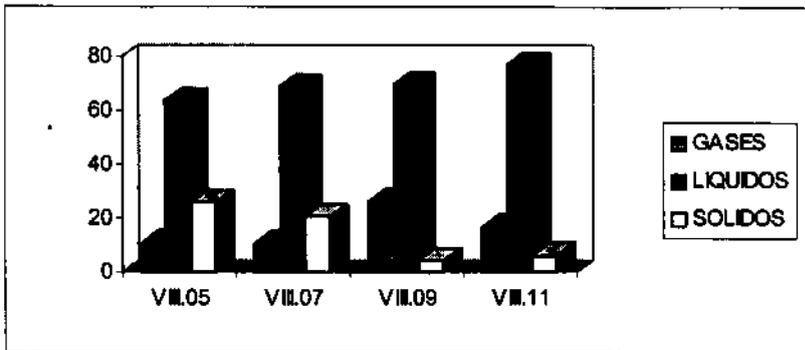


Figura 48 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos ensaio PP catalisador MY (M = Ce ou Fe).

Apesar de as reações com zeólitas como catalisadores apresentarem grande quantidade de produtos liquefeitos, ainda há grande formação de coque, mas os resultados demonstram, novamente, que zeólitas são mais adequadas para a liquefação do que o catalisador BASF. Como nos casos do emprego dos catalisadores heterogeneizados, a eficiência na liquefação está diretamente relacionada com a acidez do catalisador, a qual, por sua vez, está relacionada à relação Si/Al da zeólita. Porém, a fração líquida da reação com PP difere bastante e apresenta principalmente compostos olefínicos e ramificados.

Novamente nota-se que PP tem a clivagem térmica favorecida quando comparado com PE. A figura 49 apresenta um TIC típico para a fração líquida das reações com zeólita como catalisador e PP.

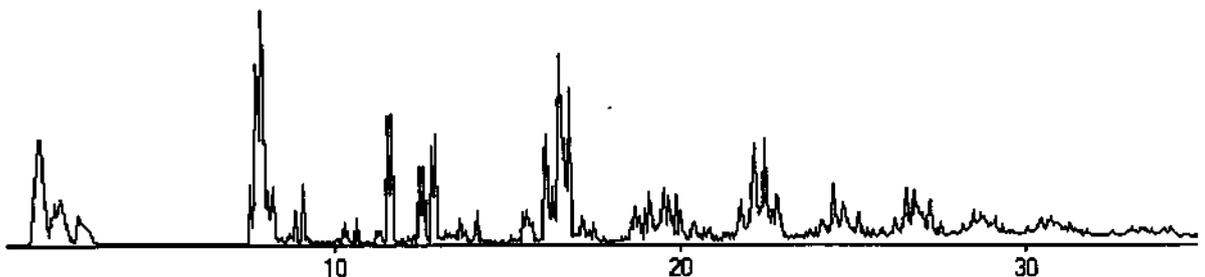


Figura 49 - TIC típico da fração líquida obtida no hidrocraqueamento de polipropileno com zeólitas.

As reações com zeólitas como catalisadores mostraram-se mais eficientes na conversão para hidrocarbonetos na faixa de C_8 a C_{12} . Essa melhora da performance pode ser atribuída à acidez dos catalisadores que

geram rendimentos de até 80% na conversão da fração pesada do óleo. Obtém-se, desse modo, grande quantidade de gasolina. Os sítios fortemente ácidos aceleram o craqueamento das poliolefinas, produzindo hidrocarbonetos mais leves. A razão Si/Al, nas zeólitas, está diretamente relacionada com a acidez dos catalisadores^(102,103); quanto menor esta razão, maior a acidez⁽¹⁰⁴⁾. A força ácida, todavia, é inversamente proporcional a essa razão^(105,106,107). Assim sendo, o catalisador ZY25 tem a maior força ácida. Ele deve, portanto, apresentar os melhores rendimentos para o hidrocraqueamento das poliolefinas.

Os resultados obtidos com o uso de zeólitas e os catalisadores heterogeneizados mostraram-se mais satisfatórios do que os sistemas utilizados na primeira etapa.

4.10. POLIOLEFINAS COMERCIAIS

Após os testes e reações acima descritos, escolhemos os resultados mais satisfatórios para liquefação, com o objetivo de aplicá-los a amostras de polímeros comerciais, ou seja, garrafas de álcool de PEBD e copos de água mineral de PP. As condições mais satisfatórias foram 10,0 g de polímero, 15,0 g de tolueno, 400°C em 90 minutos e 50 bar de hidrogênio a frio com os catalisadores heterogeneizados e as zeólitas de menor razão Si/Al. Na tabela 41 e figura 49 estão expostos os resultados obtidos para as amostras de PE

Tabela 41 - Resultados das conversões com PE comercial.

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
IX.01	24,6	3,5	46,1	18,5	7,3
IX.02	31,8	5,6	22,4	13,3	26,9
IX.03	15,3	3,2	44,3	15,1	22,1
IX.04	26,3	2,4	48,5	12,1	10,7
IX.05	18,6	3,8	43,2	14,8	19,6
IX.06	16,4	2,5	47,6	16,1	17,4
IX.07	27,8	3,9	40,9	12,8	14,6
IX.08	33,3	4,7	32,8	11,9	17,3
IX.09	13,3	0,4	53,4	17,4	15,5
IX.10	9,9	0,3	55,9	19,8	14,1

sendo:

IX.01 - 10,0 g de PE; $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ /alumina; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.02 - 10,0 g de PE; 0,09 g BASF; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.03 - 10,0 g de PE; ZY2,5H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.04 - 10,0 g de PE; ZY2,5Fe; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.05 - 10,0 g de PE; ZY3,0H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.06 - 10,0 g de PE; ZY3,0Ce; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.07 - 10,0 g de PE; ZY12,5H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.08 - 10,0 g de PE; ZY12,5Ce; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.09 - 10,0 g de PE; ZY25,0H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.10 - 10,0 g de PE; ZY25,0Fe; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

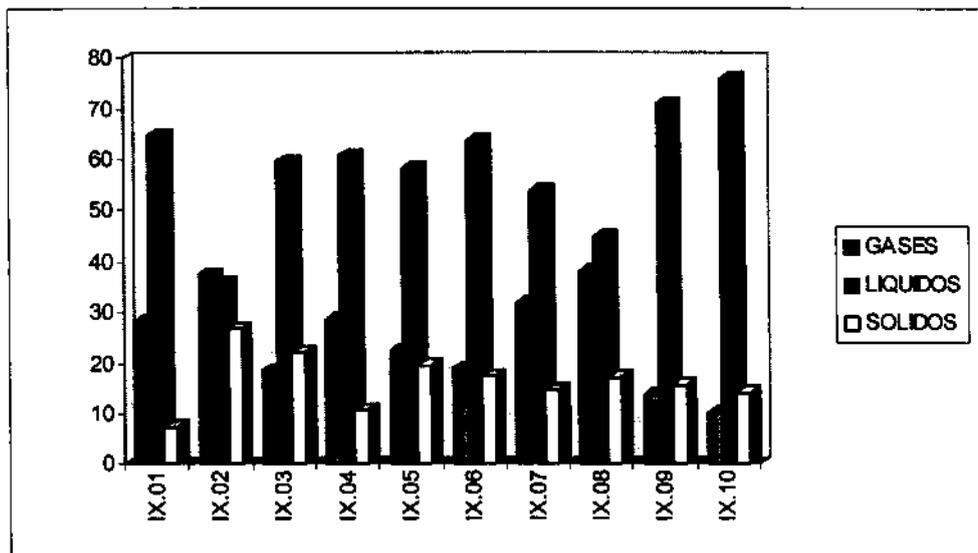


Figura 50 – Distribuição de gases, líquidos e sólidos – PE comercial.

Como esperado, todas as reações apresentam uma grande quantidade de produtos liquefeitos. A maior diferenciação entre as respostas encontra-se na quantidade de gases e coque formados, fatores diretamente relacionados com o catalisador empregado. O catalisador comercial BASF (IX.02) é o que apresenta a maior gaseificação e menor liquefação, e conseqüentemente a maior formação de coque.

Quando da utilização de zeólitas, foram obtidas conversões para líquidos acima de 60%, atingindo até 75% no sistema IX.10.

A razão entre as frações líquidas leves e pesadas está em torno de 3:1, o que evidencia a seletividade para a formação de compostos leves. Similarmente, as amostras padrão, a gaseificação e a formação de coque são baixas.

Os produtos observados são os mesmos das reações com o polietileno padrão, ou seja, na fração gasosa, etano, etileno, propano e propileno como principais e em menor quantidade, butano, butileno, isopentano e pentano. Para a fração líquida, hidrocarbonetos saturados e, em pequena quantidade, insaturados e/ou ramificados.

A tabela 42 e figura 51 expõe os resultados para as reações com PP.

Tabela 42 - Resultados das conversões com PP comercial

Ensaio	C ₁ -C ₃ (%)	C ₄ -C ₅ (%)	C ₆ -C ₁₂ (%)	≥ C ₁₃ (%)	resíduo (%)
IX.01	23,8	1,3	55,8	15,4	3,7
IX.02	11,1	0,7	47,3	18,5	22,4
IX.03	17,8	0,8	53,4	11,2	16,8
IX.04	14,9	0,4	55,6	13,9	15,2
IX.05	19,2	1,2	48,2	9,5	21,9
IX.06	16,8	0,6	52,9	11,6	18,1
IX.07	26,9	3,3	61,7	5,8	2,3
IX.08	22,4	2,5	64,6	7,1	3,4
IX.09	18,7	1,1	62,6	8,4	9,2
IX.10	20,1	3,5	69,7	4,3	2,4

sendo:

IX.01 - 10,0 g de PP; FeNH₄(SO₄)₂.12H₂O/alumina ; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.02 - 10,0 g de PP; 0,09 g BASF; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.03 - 10,0 g de PP; ZY2,5H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.04 - 10,0 g de PP; ZY2,5Fe; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.05 - 10,0 g de PP; ZY3,0H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.06 - 10,0 g de PP; ZY3,0Ce; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.07 - 10,0 g de PP; ZY12,5H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.08 - 10,0 g de PP; ZY12,5Ce; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.09 - 10,0 g de PP; ZY25,0H; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

IX.10 - 10,0 g de PP; ZY25,0Fe; 15,0 g tolueno e 400°C em 90 minutos.

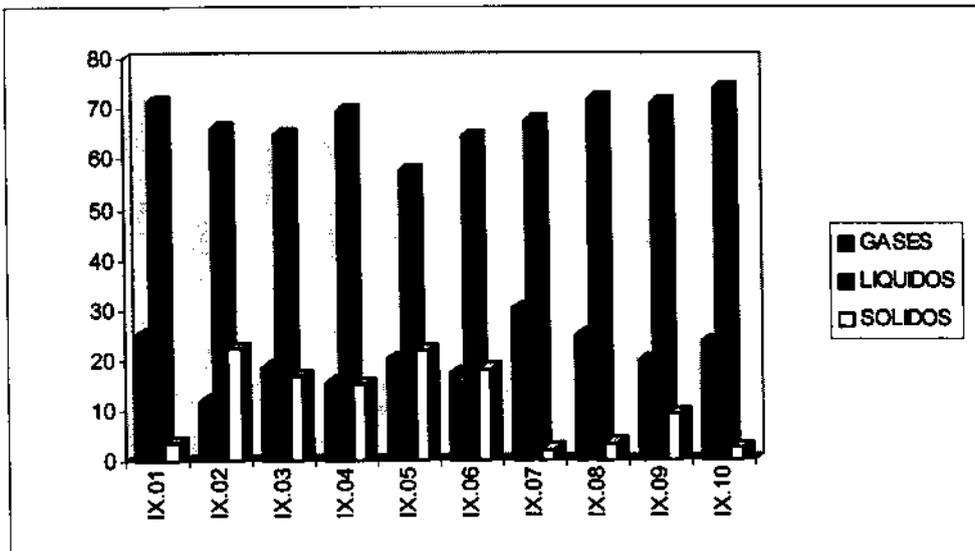


Figura 51 - Distribuição de gases, líquidos e sólidos - PP comercial.

Como no caso de PE, todas as reações apresentam uma grande quantidade de produtos liquefeitos. O catalisador comercial BASF (IX.02) continua sendo o que apresenta maior gaseificação, menor liquefação e maior formação de coque.

Nos sistemas em que utilizamos zeólitas, obtivemos, também, conversões para líquidos entre 60% e 75%.

Para amostras comerciais, nas reações com zeólitas em maior razão Si/Al (IX.07 a IX.10) observamos uma diminuição na formação de coque sem o respectivo aumento da fração gasosa, em favor do aumento da fração líquida leve.

Os produtos observados são os mesmos das reações com PP padrão para a fração líquida: hidrocarbonetos saturados, insaturados e/ou ramificados.

A figura 52 apresenta um cromatograma típico da reação IX.10 com PE comercial.

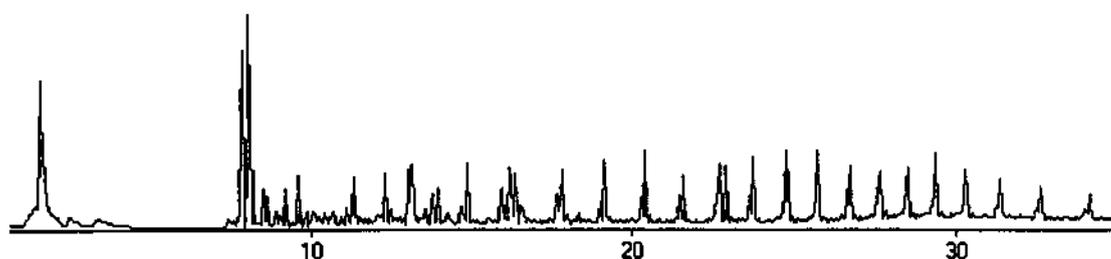


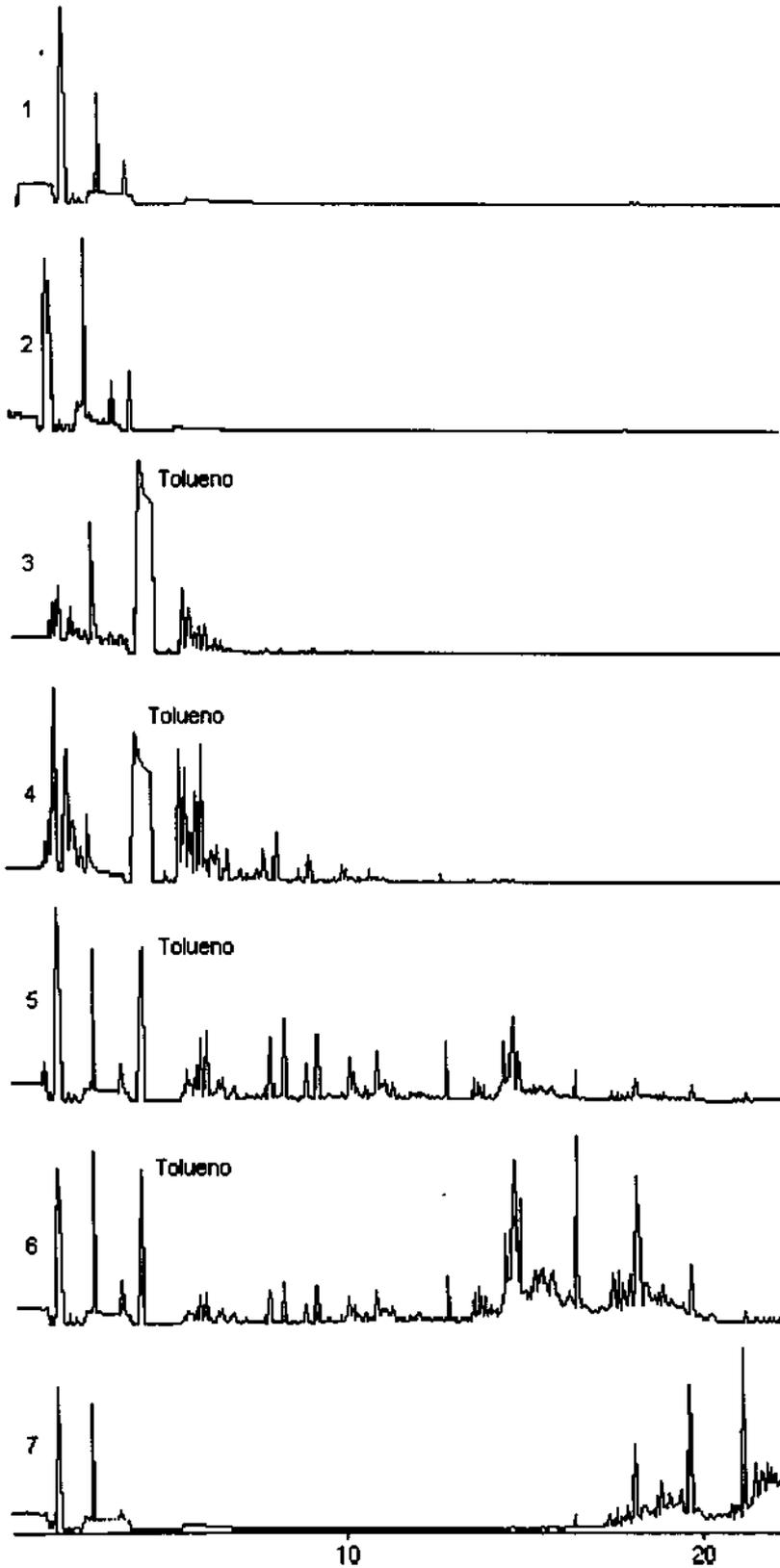
Figura 52 - TIC típico da fração líquida da amostra de PE comercial reação IX.10

Note-se que a distribuição dos produtos líquidos formados é a mesma que a obtida para a poliolefina padrão.

4.11. DESTILAÇÃO

A figura 53 mostra os cromatogramas das 7 frações de destilação do experimento com PP em tolueno e catalisador $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em alumina. Pode-se notar que nas frações 1 e 2 têm-se os compostos na faixa C_5 a C_7 sem tolueno, nas frações 3, 4 e 5 observa-se a presença de tolueno e aumento de compostos mais pesados até C_{13} , enquanto nas frações 6 e 7 observa-se diminuição e ausência de tolueno, e presença de compostos mais pesados $>\text{C}_{15}$ até C_{25} .

4.11.1 Cromatogramas das frações de destilação.

Figura 53 - Frações de destilação da reação de PP, catalisador $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em alumina.

4.12. EXTRAÇÕES

As extrações realizadas comprovaram a suspeita de que a pasta (coque) submetida a extração era formada pela mistura de solvente, resíduo e catalisador e hidrocarbonetos de alta massa molecular (graxa). A quantidade de produtos determinada por CG é menor do que a quantidade real de hidrocarbonetos formados, já que uma parcela destes hidrocarbonetos se encontra na fração coque. A figura 54 ilustra um TIC típico do extrato do coque da reação de PE com $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

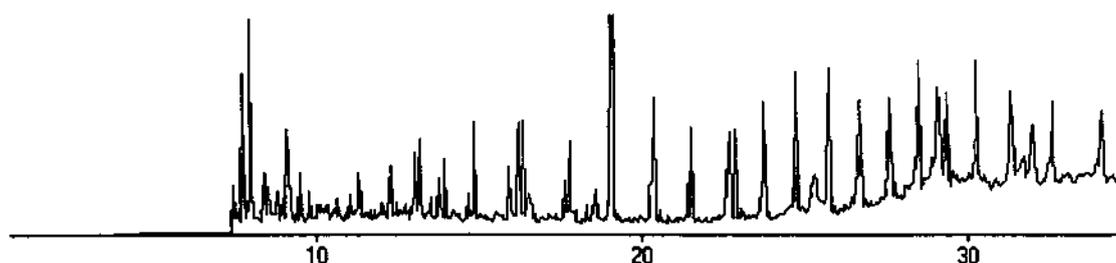


Figura 54 - TIC do extrato do resíduo em THF da reação de PE com $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em alumina.

Pelo cromatograma pode-se notar que temos os mesmos produtos que foram obtidos na fração líquida filtrada, apenas com uma diminuição dos compostos mais leves.

A figura 55 apresenta um TIC típico do extrato em THF do coque da reação de PP com $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

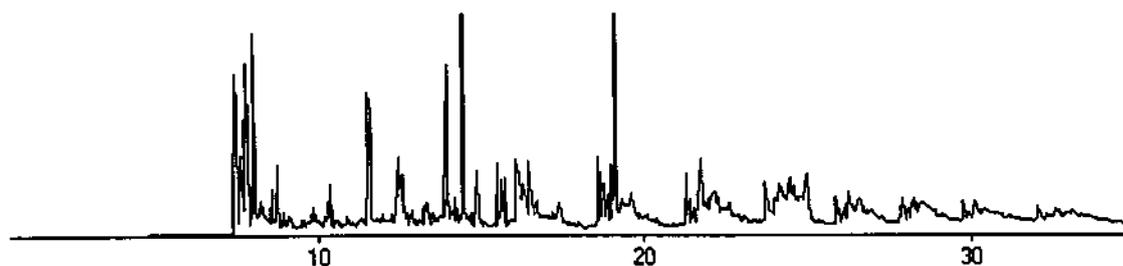


Figura 55 - TIC do extrato do resíduo em THF de reação de PP com $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em alumina.

Na pasta (coque) submetida a extração são observados produtos semelhantes aos obtidos na fração líquida filtrada. Contudo, alguns compostos não observados na fração filtrada foram observados no extrato, novamente confirmando a idéia de que uma parcela dos compostos formados não foi quantificada, já que se encontra absorvida ao coque. Na figura 56 vemos alguns compostos encontrados no extrato e não identificados na fração líquida filtrada.

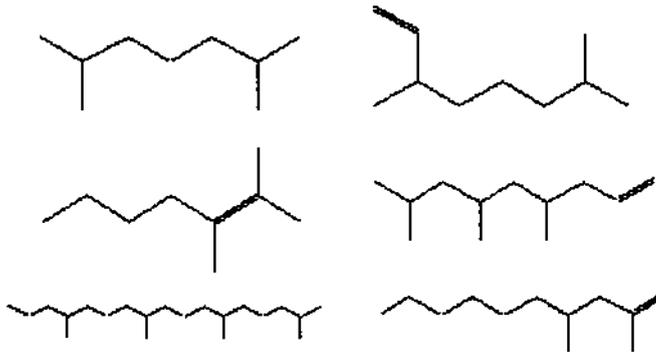


Figura 56 - Estruturas de compostos observados no extrato de PP.

Alguns desses compostos provêm claramente do craqueamento do polímero. Entretanto, outros não podem ser explicados a não ser que se proponham mecanismos outros além de unicamente a clivagem e o reagrupamento dos fragmentos⁽¹⁰⁸⁾.

4.13. EFEITOS DAS VARIÁVEIS NO HIDROCRAQUEAMENTO

Como já dissemos, que a hidrogenação comercial é usualmente feita a alta temperatura (500°C) e a alta pressão (400 bar), em presença de catalisadores cobalto-molibdênio, levando a altos valores de rendimentos (de 60-90%) de hidrocarbonetos líquidos^(58,96,97). Para o hidrocraqueamento de poliolefinas, vários sistemas são empregados (tanto sistemas contínuos como em batelada). Dentre os muitos sistemas descritos na literatura^(23,61,68), a grande

maioria é de sistemas de coliquefação de poliolefinas com carvão ou resíduo pesado do craqueamento de petróleo com catalisadores heterogêneos^(77,95). Neste trabalho procuramos rotas alternativas de hidrocraqueamento: utilizamos sistema homogêneo e sistema heterogeneizado de craqueamento, utilizamos três tipos de solventes, alteramos o tempo, a pressão e temperatura das reações, afim de aumentar a seletividade e a conversão para hidrocarbonetos leves (liquefação da poliolefina).

4.13.1. Efeito do solvente

Na maioria dos métodos de liquefação de poliolefinas não há o emprego de solvente^(84,101). No nosso estudo utilizamos decalina, tetralina e/ou tolueno como solventes de hidrocraqueamento, uma vez que, pela nossa proposta, além de o solvente facilitar a solubilização do polímero (o que acarreta uma maior degradação), para decalina e tetralina há a possibilidade da doação de hidrogênio do solvente ao substrato. Observamos que, no nosso sistema (em batelada), sem o uso de solvente há o favorecimento da gaseificação e coqueificação da poliolefina, sendo, portanto, desfavorecida a liquefação. Para os solventes doadores de hidrogênio, decalina e tetralina, observamos grande quantidade de produtos de acoplamento. Em alguns casos, esses solventes agem como "captadores" dos compostos formados. O uso de tolueno como solvente possibilitou a diminuição da gaseificação e coqueificação e, conseqüentemente, o aumento da liquefação. Esse solvente, mais inerte, também facilita a solubilização do polímero, porém, por ser menos reativo, a quantidade de produtos de acoplamento com o solvente é muito diminuída. O tolueno se mostrou o solvente mais adequado, no nosso sistema, para a liquefação das poliolefinas. Não há citação na literatura do emprego de tolueno como solvente no hidrocraqueamento.

4.13.2. Efeito do tempo de reação

O efeito do tempo de reação depende muito do sistema de hidrocraqueamento. Há descrições de sistemas com segundos de reação⁽⁶⁸⁾ até vários minutos⁽³⁷⁾, tempo que é relacionado principalmente com o sistema de aquecimento (como, por exemplo, leito fluidizado ou manta aquecedora). Para o nosso sistema, no qual utilizamos uma manta aquecedora⁽⁵³⁾ variamos o tempo de reação em 90, 120 e 180 minutos, aquecendo o sistema da temperatura ambiente até a temperatura desejada, 400, 450 ou 550°C. A massa da autoclave é um fator importante para esse parâmetro, visto que, uma massa grande de aço acarreta maior inércia para o aquecimento do sistema. Verificamos que os tempos de 180 ou 120 minutos são excessivos para a liquefação da poliolefina, favorecendo a gaseificação e coqueificação. Certamente, esses tempos favorecem a gaseificação e, quando da formação de produtos líquidos, há o aumento da probabilidade da sua condução à fase gasosa ou ao coque. O tempo de 90 minutos se mostrou o mais adequado. Testes feitos com tempos menores se mostraram insuficientes para a conversão da poliolefina e, por esta razão, não são tratados neste trabalho. Aparentemente, 90, 120 e 180 minutos são tempos de reação elevados em comparação a tempos descritos na literatura^(37,68). Trata-se, contudo, de uma falácia, já que não há descrição de sistemas com grande quantidade de substrato e solvente (autoclave de 200mL) que atinjam altas temperaturas em pouco tempo.

4.13.3. Efeito da pressão

Existem descrições de muitas alternativas da pressão ou atmosfera empregada na degradação de poliolefinas, desde sistemas a vácuo⁽⁷⁸⁾, ou atmosfera inerte⁽⁸¹⁾ (nesses casos, pirólise da poliolefina) até sistemas com várias pressões de hidrogênio de (10 bar⁽⁸³⁾ até 400 bar⁽⁵⁹⁾). No nosso estudo empregamos: a) sistema sem pressão manométrica, ou seja, sistema somente purgado e não pressurizado; b) sistema com 50 bar de hidrogênio a frio; e c)

sistema com 100 bar de hidrogênio a frio. Os sistemas a vácuo ou atmosfera inerte são de difícil comparação com sistemas, como o nosso, sob atmosfera redutora, pois nos sistemas sob pressão de hidrogênio, este tem um papel importante na formação dos produtos da degradação.

Observamos que o sistema somente purgado, e o sistema com 100 bar de hidrogênio favorecem a gaseificação ou coqueificação dos polímeros. Para o sistema sem pressão inicial de hidrogênio, a temperatura é o fator determinante da degradação: temperaturas altas (550°C) favorecem a liquefação e temperaturas baixas (400°C) favorecem a coqueificação. A pressão de 50 bar favoreceu a liquefação. Na literatura, valores de pressão de 30 a 70 bar são os mais empregados atualmente no hidrocraqueamento de rejeitos de poliolefinas^(41,43,76).

4.13.4. Efeito da temperatura

Como todas as outras variáveis a temperatura não pode ser tratada como uma variável independente. Existem sistemas de degradação que trabalham desde 350°C até 700°C^(38,98), porém há uma forte dependência da pressão, tempo e catalisador empregados. A degradação térmica do polietileno e do polipropileno sob atmosfera inerte está em torno de 500°C (TGA). Com o aumento da pressão ou uso de catalisadores esse valor cai. Utilizamos três temperaturas nos nossos sistemas, 400, 450 e 550°C. Os melhores resultados para a liquefação das poliolefinas foram obtidos a 400°C. Fizemos testes a temperaturas abaixo de 400°C, porém essas não se mostraram suficientes para a obtenção de produtos líquidos nas nossas condições experimentais.

4.13.5. Efeito do catalisador empregado

Os catalisadores de hidrocraqueamento comercial mais empregados são de cobalto-molibdênio sob sílica-alumina ou, mais atualmente, zeólitas⁽²²⁾. Quase não há indicação de catalisadores homogêneos para hidrogenação.

Dentre os catalisadores heterogêneos descritos há uma grande variedade, desde zeólitas com diferentes valores de acidez ou metais incorporados, até superácidos⁽²²⁾ ou mesmo metais incorporados em sílica amorfa⁽³⁰⁾.

No nosso estudo, empregamos um sistema catalítico homogêneo (ferroceno, enxofre e brometo de amônio), catalisadores heterogeneizados a base de ferro, catalisador comercial cobalto-molibdênio sob sílica-alumina (BASF M8-10) e zeólitas ácidas e trocadas por ferro ou cério em várias razões Si/Al. O sistema homogêneo não se mostrou favorável para a liquefação das poliolefinas. O catalisador comercial também apresentou resultados insatisfatórios frente aos indicados na literatura, porém nesse sistema a pressão de trabalho é bem maior (400 bar)^(58,96,97). Os resultados de liquefação para os catalisadores heterogeneizados e zeólitas foram similares aos alcançados na literatura (60 a 80%)^(93,101).

4.13.6. Efeito Global

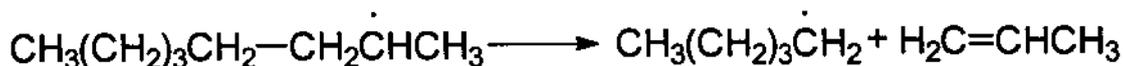
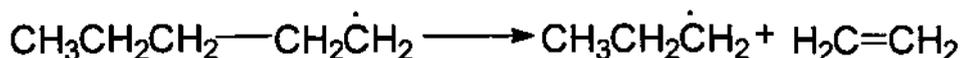
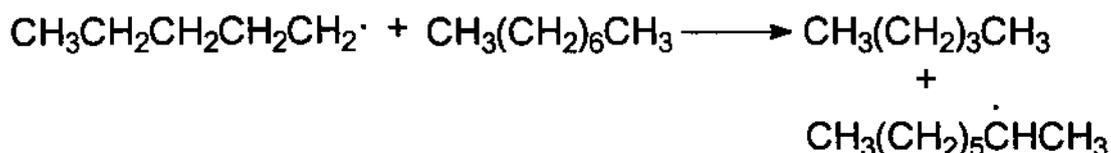
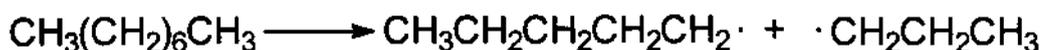
Não se podem tratar os parâmetros alterados univariavelmente. Os efeitos não podem ocorrer independentemente uns dos outros. Assim sendo, o uso ou não de um solvente, o tipo de solvente, o tempo de reação, a temperatura e a pressão do processamento, o catalisador empregado, a forma de aquecimento, o uso de sistema contínuo ou de batelada são fatores que devem ser estudados como um todo. Evidentemente, alguns parâmetros, mesmo quando tratados isoladamente dão fortes indícios do comportamento do sistema nesta condição. Por exemplo a temperatura de 550°C se mostra muito elevada para a liquefação, independentemente da pressão, do catalisador, do tempo de reação ou qualquer outro parâmetro.

Entre todas as alterações efetuadas, obtivemos os melhores resultados para a liquefação das poliolefinas quando utilizamos o sistema com 10,0 g de poliolefina, 15,0 g de tolueno, catalisador heterogeneizado ou zeólitas, e aquecimento até 400°C em 90 minutos.

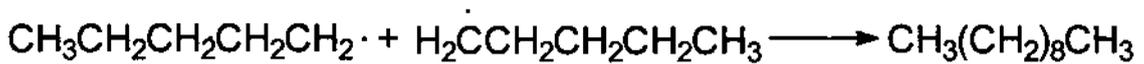
4.14. PROPOSTAS DE MECANISMOS DE HIDROCRAQUEAMENTO

O processo de clivagem térmica de hidrocarbonetos envolve a formação de radicais. O mecanismo básico da reação de craqueamento é iniciado pela homólise de uma ligação C-C formando dois radicais alquila. Cada radical pode abstrair um átomo de hidrogênio da molécula inicial, produzindo novos radicais alquila de cadeia mais curta⁽¹⁰⁹⁾. A abstração de um hidrogênio secundário é facilitada em relação à abstração de um primário, devido à energia de ligação C-H mais baixa com igual probabilidade de remoção de cada hidrogênio secundário. Esses radicais também podem sofrer uma clivagem β e formar olefinas e radicais alquila menores. Como exemplo, apresentamos a seguir o craqueamento de n-octano iniciado por homólise com a formação de etileno e propileno.

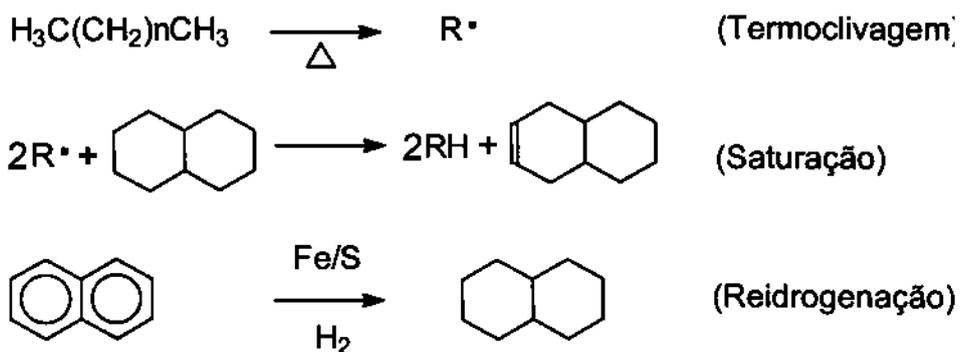
- Esquema 1:



Entretanto, além de compostos craqueados de menor massa molar, pode haver formação de compostos de maior massa molar e/ou ramificados por reações de terminação radical-radical⁽¹¹⁰⁾, como vemos abaixo:

- Esquema 2:**4.14.1. Proposta do Solvente Doador de Hidrogênio**

Esta proposta baseia-se na clivagem térmica do hidrocarboneto com a formação de radicais alquil^(111,112). Esses radicais são saturados com hidrogênio doado por um solvente que tenha facilidade de doar hidrogênio (por exemplo, decalina ou tetralina)^(113,114). O solvente deve então ser reidrogenado por hidrogênio molecular, reação catalisada com Fe(II) e co-catalisada com enxofre⁽⁶¹⁾. O esquema 3, abaixo, representa o processo de craqueamento de hidrocarboneto:

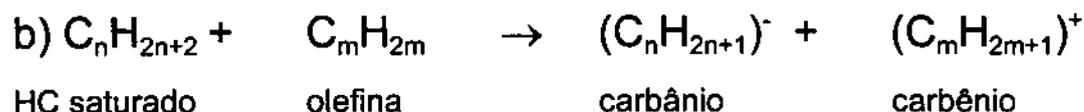
- Esquema 3:**4.14.2. Proposta de Iniciação por Carbênio/Carbônio**

Esta hipótese da etapa inicial do craqueamento catalítico de hidrocarbonetos propõe que um íon carbânio é formado pela abstração de um hidreto do hidrocarboneto por um sítio ácido de Lewis, ou por um próton de Brønsted, ou ainda pela adição de um próton a uma dupla ligação de uma olefina^(47,115). Há ainda uma proposta recente, segunda a qual há a formação de um carbônio pentacoordenado formado pela protanação do próprio alcano, desde que haja um próton de Brønsted suficientemente forte^(116,117). O esquema

abaixo apresenta as possibilidades da formação de cátions na etapa de iniciação do craqueamento:

- Esquema 4:

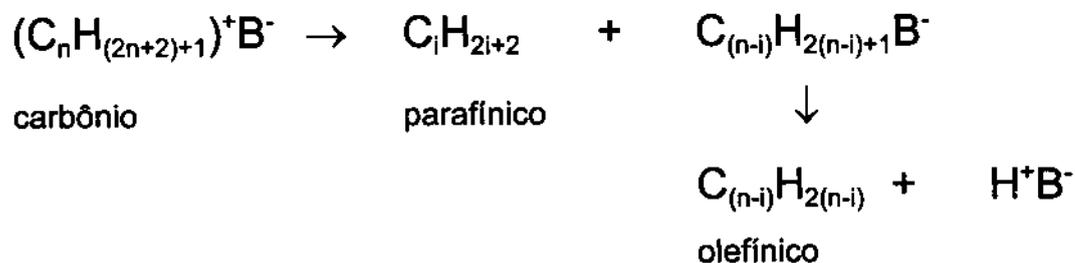
Iniciação:



Esta proposta demonstra que na etapa de propagação há dois processos de clivagem em operação, um monomolecular, que envolve um espécie hidrocarbônica, e um bimolecular, que envolve a reação entre dois reagentes hidrocarbônicos⁽⁴⁷⁾. Nos esquemas 5 e 6 podemos observar as etapas de propagação:

- Esquema 5:

Monomolecular:



4.14.3. Comparação entre as propostas de mecanismo

Os resultados obtidos, tanto pela distribuição dos compostos quanto pelo tipo de compostos formados, levam-nos a crer que nenhum dos mecanismos propostos reflete completamente o mecanismo real de hidrocraqueamento das poliolefinas, uma vez que tais mecanismos são propostos e comprovados para hidrocarbonetos de cadeia curta. Aparentemente, as propostas de mecanismo de termoclivagem, a do solvente doador de hidrogênio e a de carbênio/carbônio podem ser aceitas, uma vez que observamos produtos dos três tipos de propostas. Entretanto, como os substratos são bem mais complexos, não podemos esperar que a formação dos produtos tenha o mesmo comportamento e a mesma distribuição.

Para as reações iniciais em sistema homogêneo e altas temperatura e pressão, a proposta de termoclivagem é mais adequada, pois há a expectativa da formação de radicais pela clivagem térmica da poliolefina e/ou pela ação do promotor (brometo de amônio). Contudo, a quantidade de compostos olefínicos (insaturados) é bem menor do que a proposta por esse mecanismo, principalmente para PE.

No caso das reações do sistema homogêneo com solvente doador de hidrogênio (decalina ou tetralina), a proposta do solvente doador deve ser adequada, e para as reações com PE, podemos dizer que se comportam dentro do previsto pela proposta. No caso das reações com PP, no entanto, se esperaria somente compostos saturados como produtos. Ao contrário, a quantidade de compostos insaturados é bastante significativa.

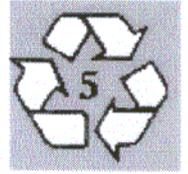
A proposta de carbênio/carbônio descreveria melhor as reações com catalisadores impregnados, suportados, comerciais e zeólitas, ou seja, sistemas heterogeneizados. Novamente constatamos, no entanto, que os produtos dessas reações não correspondem ao mecanismo proposto, visto que não se obteve a proporção entre parafínicos e olefínicos 1:1, mas sim uma maior quantidade de compostos parafínicos. Todavia, a formação de alguns dos compostos não poderia ser explicada de outra forma a não ser pela formação de um íon carbênio ou carbônio, como por exemplo o 2, 6, 10, 14 tetrametil heptadecano, produto da reação com PP que não se enquadra como

produto da proposta do mecanismo de clivagem térmica, ou da proposta do solvente doador de hidrogênio. Por essa razão, a possibilidade mais plausível seria a da formação desse composto via o carbênio do isopentano.

O mecanismo de craqueamento não pode ser o mesmo para todas as reações. Deve haver um mecanismo, mas não necessariamente um único, que explique essa diferença comportamental conforme o sistema. Por exemplo, nas primeiras reações não é possível aceitar o mecanismo do carbênio/carbônio, pois não há nenhum fator iniciador, como por exemplo, um hidreto, uma olefina, ou uma ácido forte de Brønsted. Após o início da reação, porém, pela proposta da termoclivagem, é possível existirem olefinas que poderiam formar um carbênio. De forma similar, as reações com solvente doador de hidrogênio (decalina e/ou tetralina), também não admitiriam a formação de carbênio/carbônio, mas também não admitiriam a formação de olefinas. Constatamos, no entanto, que se formam olefinas. Não se pode, portanto, negar essa possibilidade. Por outro lado, a proposta de formação dos íons carbênio/carbônio indica a formação de compostos parafínicos e olefínicos na mesma proporção, fato que não observamos. Tal desproporção indica que esta proposta de mecanismo não pode ser completamente seguida.

Na realidade, em todas as reações devemos ter uma parcela das três propostas de mecanismo atuando, pela distribuição e composição dos produtos. Não parece plausível acreditar que um único mecanismo atue, principalmente as propostas de mecanismo para hidrocarbonetos simples de cadeia curta. Além dos processos envolvidos nas propostas mecanísticas, certamente devem ocorrer, em grande escala, outros processos (tais como ciclização, aromatização, formação de coque, repolimerização). Sendo assim, torna-se extremamente complexa qualquer tentativa de explicar o que realmente se passa no processo de hidrocraqueamento de uma poliolefina.

Todas as respostas só podem nos dar indícios do processo de craqueamento. Como citado na literatura consultada não é possível a compreensão do mecanismo envolvido⁽⁴⁷⁾. Todavia, foi alcançado nosso objetivo primeiro, ou seja, a liquefação das poliolefinas com seletividade para hidrocarbonetos leves.



CONCLUSÃO

CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

Os primeiros ensaios de hidrocraqueamento, com a utilização de decalina ou de tetralina como solventes, e com sistema catalítico homogêneo (aplicação inédita para o processo de reciclagem de poliolefinas) apresentaram resultados muito interessantes, sendo favorecida a conversão dos polímeros em gases. Entretanto, houve o inconveniente da grande quantidade de coque formado e da formação de produtos de acoplamento com o solvente. Houve um aumento da quantidade de produtos liquefeitos, quando utilizamos o sistema catalítico homogêneo, com o emprego de tolueno como solvente.

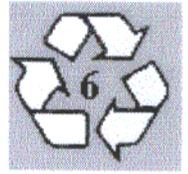
Tendo em vista que a catálise homogênea não se mostrou favorável para a liquefação das poliolefinas, sintetizamos catalisadores heterogeneizados à base de ferro, suportados e impregnados em sílica-alumina, os quais empregamos no hidrocraqueamento das poliolefinas. Obtivemos até 70% de conversão do polímero em hidrocarbonetos líquidos, sendo até 50% convertido em hidrocarbonetos leves ($C_6 - C_{12}$), resultados de conversão, em alguns casos, superiores aos descritos na literatura⁽¹¹⁹⁾. Não há registro da utilização desse tipo de catalisador para o hidrocraqueamento. Além disso, os resultados de conversão obtidos indicam que a perspectiva de sua utilização para tal fim é muito boa, visto serem catalisadores de fácil preparo e muito mais baratos do que os usualmente utilizados no hidrocraqueamento.

Preparamos catalisadores heterogêneos (zeólitas) e comparamos com o emprego de um catalisador comercial (BASF M8-10) no reaproveitamento das poliolefinas. O uso do catalisador comercial se mostrou inadequado para o nosso sistema, fornecendo uma conversão baixa (de 6 a 25%) para gases e alta conversão para coque (de 22 a 46%). Por outro lado, com uso de zeólitas, obtivemos resultados semelhantes aos da literatura (de 60 a 80% de liquefação), até 75% de hidrocarbonetos líquidos com seletividade de até 90% para hidrocarbonetos leves, principalmente saturados e ramificados com pequena quantidade de insaturados e aromáticos, ou seja, hidrocarbonetos que têm boa octanagem e são pouco poluentes.

O emprego de catalisadores heterogêneos ou heterogeneizados (mais ácidos) e tolueno foram os fatores que mais favoreceram o aumento da liquefação e à melhor seletividade para a faixa de hidrocarbonetos leves saturados e ramificados, com diminuição da formação de compostos aromáticos. Os sistemas heterogêneos e heterogeneizados apresentaram os melhores resultados em termos de liquefação para hidrocarbonetos leves saturados e/ou ramificados (em média até 50% em relação à massa de polímero inicial), com baixa gaseificação e baixa formação de coque, tanto para as amostras de PE quanto para as de PP.

Apresentamos três propostas mecanísticas para explicar os resultados obtidos: a) clivagem térmica da poliolefina; b) clivagem térmica seguida de saturação dos radicais formados pelo solvente; e c) craqueamento via carbônio/carbênio (mecanismo geralmente mais aceito para explicar o craqueamento). Porém, não é possível afirmar a existência de um único mecanismo de hidrocraqueamento, o que nos leva a crer que todos os mecanismos podem ocorrer simultaneamente.

Em suma, a partir das poliolefinas utilizadas (PE e PP), foi possível obter, em quantidades e seletividade similares às descritas na literatura⁽¹¹⁹⁾, hidrocarbonetos líquidos de baixa massa molar, que podem ser utilizados como insumos químicos.



BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

6. BIBLIOGRAFIA

- 1 Modern Plastic International, P. Mapleston (ed.), McGraw-Hill, New York, 1992, cap. 1.
- 2 "Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", J. I. Korschiwitz, (ed.), John Wiley & Sons, 1990, cap. 1.
- 3 W. Kaminsky em "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VHC Publishers Inc., v. **A21**, 1992, p. 57.
- 4 F. Rodriguez, "Principles of Polymer Systems" Hemisphere Publishing Co., New York, 1992, p. 17.
- 5 H. G. Elias, "Macromolecules", Plenum Press, New York, 1977, cap. 1.
- 6 "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberg e G. Menges, (eds.), 2nd Ed., Wiley & Sons, v.13, 1988, New York, p. 464.
- 7 R. J. Rowatt, *CHEMTECH*, **23**, 1993, 56.
- 8 K. B. Abbas, A. B. Knetsson e S. H. Berlung, *CHEMTECH*, **8**, 1978, 502.
- 9 H. R. Thorshein e D. J. Armstrong, *CHEMTECH*, **31**, 1993, 55.
- 10 D. T. Brown "Plastic Legacy" em "Plastic Waste Management: Disposal, Recycling and Reuse" N. Mustafa (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
- 11 D. T. Brown "Regulation of Plastic Use in USA and Canada" em "Plastic Waste Management: Disposal, Recycling and Reuse" N. Mustafa (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
- 12 A. Kirkman, e C. H. Kline, *CHEMTECH*, **21**, 1991, 606.
- 13 Plástico Moderno, **242**, 1994, 40.
- 14 O Plástico no Brasil, **388-A**, 1994, 47.
- 15 N. C. Billingham e P. P. Calvert "Degradation and Stabilization of Polyolefins - An Introduction" em "Degradation and Stabilization of Polyolefins" N. S. Allen (ed.), Applied Science Publishers, Essex, 1993.
- 16 "Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: An Introduction" C. E. Carraher (ed.), 4th Ed., Marcel Dekker, New York, 1996.

- 17 G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1955, 1708.
- 18 G. Natta, I. Pasquon e A. Zamballi, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1962, 1488.
- 19 A. Warren e M. El-Halwagi em preprints do "209th ACS National Meeting", Anaheim, v.40, 1995, 24.
- 20 H. Ku Joo e C. W. Curtis, *Energy & Fuels*, **10**, 1996, 603.
- 21 W. Zmierczak, X. Xiao e J. Shabtai, *Energy & Fuels*, **8**, 1994, 113.
- 22 A. R. Songip, T. Masuda, H. Kuwahara e K. Hasimoto, *Energy & Fuels*, **8**, 1994, 136.
- 23 H. G. Sanjay, A. R. Tarrer e C. Marks em preprints do "205th ACS National Meeting", Denver, v. 38, 1993, 131.
- 24 X. Xiao, W. Zmierczak e J. Shabtai em preprints do "209th ACS National Meeting", Anaheim, v. 40, 1995, 4.
- 25 D. Gray e G. Tomlinson em preprints do "209th ACS National Meeting", Anaheim, v. 40, 1995, 20.
- 26 G. Audasio, F. Bertini, P. L. Beltrame e P. Carniti, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **57**, 1992. p. 191.
- 27 H. Ku Joo e C. W. Curtis em preprints do "212th ACS National Meeting", Orlando, v.41, 1996, 1048.
- 28 S. Mulgaonkar, C. H. Kuo e A. R. Tarrer em preprints do "210th ACS National Meeting", Chicago, v.40, 1995, 638.
- 29 H. Ku Joo e C. W. Curtis em preprints do "210th ACS National Meeting", Chicago, v.40, 1995, 643.
- 30 M. M. Taghiei, F. E. Huggins e G. P. Huffman em preprints do "206th ACS National Meeting", Chicago, v.38, 1993, 810.
- 31 L. L. Anderson, e W. Tuntawiroon em preprints do "206th ACS National Meeting", Chicago, v.38, 1993, 816.
- 32 U. Schuchardt e O. A. Marangoni Borges, *Catalysis Today*, **5**, 1989, 523.
- 33 W. Kaminsky, "Handbook of Polymer Science", Part A, H. R. Kricheldorf (ed.) Marcel Dekker, New York, 1992, cap. 1.
- 34 P. Galli e J. C. Haylock, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 1991, 443.
- 35 W. Kaminsky, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **57**, 1992, 145.
- 36 K. S. Rothenberger, A. V. Cugini e R. L. Thompson em preprints do

- "212th ACS National Meeting", Orlando, v.41, 1996, 1062.
- 37 S. R. Palmer, E. J. Hippo, D. Tandon e M. Blankenship em preprints do "209th ACS National Meeting", Anaheim, v.40, 1995, 29.
- 38 E. C. Orr, W. Tuntawiroon, W. B. Ding, E. Bolat, S. Rumpel, E. M. Eyring e L. L. Anderson em preprints do "209th ACS National Meeting", Anaheim, v.40, 1995, 44.
- 39 G. G. Arzoumanidis, *CHEMTECH*, **23**, 1993, 43.
- 40 N. Mustafa e H. Hansmann "Postconsumer Recycling" em "Plastic Waste Management: Disposal, Recycling and Reuse" N. Mustafa (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
- 41 G. P. Huffman, Z. Feng, V. Mahajan, P. Sivakumar, H. Jung, J. W. Tierney e I. Wender em preprints do "209th ACS National Meeting", Anaheim, v.40, 1995, 34.
- 42 H. Cutler e E. Spector, *CHEMTECH*, **23**, 1993, 54.
- 43 M. Luo e C. W. Curtis preprints do "212th ACS National Meeting", Orlando, v.41, 1996, 1032.
- 44 K. S. Rothenberger, A. V. Cugini, M. V. Ciocco, R. R. Anderson e G. A. Veloski em preprints do "209th ACS National Meeting", Anaheim, v.40, 1995, 38.
- 45 "Plastic Recycling: Products and Processes", R. J. Ehrig (ed.) Oxford University Press, New York, 1993.
- 46 M. Gntowski "Plastic Identification" em "Plastic Waste Management: Disposal, Recycling and Reuse" N. Mustafa (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
- 47 F. Shammass "Plastic Consume and Production" em "Plastic Waste Management: Disposal, Recycling and Reuse" N. Mustafa (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
- 48 K. A. Cumming e B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **38**, 1996, 101.
- 49 M. M. Ibrahim e M. S. Seehra em preprints do "206th ACS National Meeting", Chigago, v. **38**, 1993, 841.
- 50 G. Madras, J. M. Smith e B. J. McCoy em preprints do "210th ACS National Meeting", Chigago, v. **40**, 1995, 628.

- 51 U. Schuchardt, F. A. P. Matos, C. Leal e E. M. A. Peixoto, *Quim. Nova*, **3**, 1980, 161.
- 52 C. R. Lamari e D. Biswas, *Physica*, **139B**, 1986, 725.
- 53 S. Eser e Y. Liu. em preprints do "205th ACS National Meeting", Chigago, v. **38**, 1993, 452.
- 54 K. Liu, E. Jakab, W. H. McClennen e H. L. C. Meuzelaar em preprints do "206th ACS National Meeting", Chigago, v. **38**, 1993, 823.
- 55 E. L. Pires, M. Wallau e U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **110**, 1997, 1025.
- 56 C. Rodival, E. Renacco, C. Arfi, A. M. Pauli e J. Pastor, *J. Therm. Anal.*, **41**, 1994, 1519.
- 57 E. R. Sadiku, *Acta Polymerica*, **41**, 1990, 246.
- 58 M. Day, J. D Cooney, C. Klein e J. L Fox, *J. Therm. Anal.*, **41**, 1994, 225.
- 59 K. Liu, W. H. McClenne e H. L. C. Meuzelaar em preprints do "209th ACS National Meeting", Anahein, v. **40**, 1995, 9.
- 60 H. S. Joo e J. A. Guin, *Energy & Fuels*, **11**, 1997, 586.
- 61 H. G. Sanjay, A. R. Tarrer e C. Marks, *Energy & Fuels*, **8**, 1994, 99.
- 62 R. Ciola " Fundamentos da Catálise" Ed. Universidade de São Paulo, 1981, cap.11.
- 63 E. E. Wolf e F. Alfani, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **24**, 1982, 329.
- 64 R. T. K. Baker em preprints do "211th ACS National Meeting", New Orleans, v. **41**, 1996, 521.
- 65 W. A. Groten e B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, **122**, 1990, 362.
- 66 Z. Zhibo, S. Nishio, Y. Morioka, A. Ueno, H. Ohkita, Y. Tochihara, T. Mizushima e N. Kakuta, *Catal. Today*, **29**, 1996, 303.
- 67 W. S. Mungall, P. F. Britt e A. C. Buchanan em preprints do "213th ACS National Meeting", San Francisco, v. **42**, 1997, 26.
- 68 H. Ku Joo e C. W. Curtis, *Energy & Fuels*, **11**, 1997, 801.
- 69 I. Nakamura e K. Fujimoto, *Catal. Today*, **29**, 1996, 245.
- 70 F. Roessner e U. Roland, *J. Mol. Catal., A*, **112**, 1996, 401.
- 71 R. W. Coughlin, A. Hassan e K. Kawakami, *J. Catal.*, **88**, 1984, 163.
- 72 M. Stanciulesw, M. Sedud e J. F. Kelly em preprints do "208th ACS

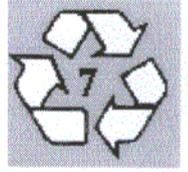
- National Meeting*", Washington, v.39, 1994, 367.
- 73 R. Clyde em preprints do "206th ACS National Meeting", Chicago, v.38, 1993, 901.
- 74 F. Bauer, H. Ernst, E. Geidel e R. Schoedel, *J. Catal.*, **164**, 1996, 146.
- 75 S. C. Martin, J. Tomiç e H. H. Schobert em preprints do "213th ACS National Meeting", San Francisco, v.42, 1997, 121.
- 76 A. R. Songip, T. Masuda, H. Kueahara e K. Hashimoto, *Energy Fuels*, **8**, 1994, 131.
- 77 B. A. Watson e M. T. Klein, *Energy Fuels*, **11**, 1997, 354.
- 78 K. S. Rothenberger, A. V. Cuguni, R. L. Thompson e M. V. Ciocco, *Energy & Fuels*, **11**, 1997, 849.
- 79 I. V. Dahl, E. Tangstad e H. B. Mostad, *Energy & Fuels*, **10**, 1996, 85.
- 80 K. Liu, E. Jakab, W. Zmierczak, J. Shabtai e H. L. C. Meuzelaar em preprints do "207th ACS National Meeting", San Diego, v.39, 1994, 576.
- 81 L. C. Gutberlet, R. J. Bertolacini e S. G. Kukes, *Energy & Fuels*, **8**, 1994, 227.
- 82 E. Olson e R. K. Sharma, *Energy Fuels*, **10**, 1996, 587.
- 83 E. Schmidt, C. Song e H. H., Schobert, *Energy & Fuels*, **10**, 1996, 597.
- 84 K. R. Venkatesh, J. Hu, W. Wang, G. D. Holder, J. W. Tieney e I. Wender, *Energy & Fuels*, **10**, 1996, 1163.
- 85 C. S. John, C. Kemball e R. A. Rajadhyaksha, *J. Catal.*, **57**, 1979, 264.
- 86 A. Nishijima, T. Sato, Y. Yoshimura, H. Shimada, N. Matsubayshi, M. Imamura, Y. Sugimoto, T. Kameoka, Y. Nishimura, *Catal. Today*, **27**, 1996, 129.
- 87 C. Geantet, J. Afonso, M. Breysse, N. Allali e M. Danot, *Catal. Today*, **28**, 1996, 23.
- 88 D. A. C. Aranda, A. L. B. Ramos, F. B. Passos e M. Schmal, *Catal. Today*, **28**, 1996, 119.
- 89 C. S. Hsu em preprints do "213th ACS National Meeting", San Francisco, v.42, 1997, 390.
- 90 C. De La Cruz, N. Marques, M. Escobar e S. Segovia em preprints do "213th ACS National Meeting", San Francisco, v.42, 1997, 416.
- 91 S. L. S. Sarowha, B. K. Sharma, C. D. Sharma e S. D. Bhagat, *Energy*

- Fuels*, **11**, 1997, 566.
- 92 P. Carniti, A. Gervasini, P. L. Bertrame, G. Audasio e P. Bertini, *Appl. Catal., A*, **127**, 1995, 139.
- 93 C. M. Blanchard e M. R. Gray em preprints do "213th ACS National Meeting", San Francisco, v.42, 1997, 137.
- 94 M. G. Yang, I. Nakamura e K. Fujimoto, *Appl. Catal., A*, **144**, 1996, 221.
- 95 A. G. Comolli, L. K. Lee e V. Pradhan em preprints do "213th ACS National Meeting", San Francisco, v.42, 1997, 736.
- 96 M. J. DeWitt e L. J. Broadbelt em preprints do "213th ACS National Meeting", San Francisco, v.42, 1997, 38.
- 97 A. Corma, J. Planelles, J. Sanchez-Marin e F. Tomas, *J. Catal.*, **93**, 1985, 30.
- 98 K. R. Venkatesh, J. Hu, J. W. Tierney e I. Wender em preprints do "210th ACS National Meeting", Chicago, v.40, 1995, 788.
- 99 S. B. Gervet, M. Eriksson, P. Eriksson, F. E. Massoth, *Appl. Catal., A*, **117**, 1994, 151.
- 100 R. A. Kema e C. T. Adams, *Appl. Catal., A*, **134**, 1996, 299.
- 101 M. Chareonpanich, B. Zhang-Guo, A. Tomita, *Energy & Fuels*, **10**, 1996, 927.
- 102 E. F. S. Aguiar, C. J. A. Mota, M. L. Murta Valle, M. P. da Silva, D. F. da Silva, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **104**, 1996, 267.
- 103 F. S. Xiao, G. Pang, T. Ji, X. Meng, W. Pang e P. Xu, *Appl. Catal., A*, **133**, 1995, 305.
- 104 R. Lin e R. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1995, 1151.
- 105 E. F. S. Aguiar, M. L. Murta Valle, M. P. da Silva e D. F. da Silva, *Zeolites*, **15**, 1995, 620.
- 106 J. A. Martens, W. Souverijns, W. Verrelst, R. Parton, G. F. Groment e P. A. Jacobs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1995, 2528.
- 107 J. -P. A. Wann, T. Kamo, H. Yamaguchi e Y. Sato em preprints do "212th ACS National Meeting", Orlando, v.41, 1996, 1161.
- 108 K. Weissermel e H. J. Arpe em "Industrial Organic Chemistry", VCH Weinheim, 1993, cap.3.
- 109 J. R. Anderson, Y. F. Chang e R. J. Western, *J. Catal.*, **118**, 1989, 466.

- 110 G. Aguilar-Ríos, M. Valenzuela, P. Salas, H. Armendáriz, P. Bosch, G. del Toro, R. Silva, V. Bértin, S. Castillo, A. Ramírez-Solís e I. Schifter, *Appl. Catal., A*, **127**, 1995, 65.
- 111 T. Numaguchi, K. Shoji e S. Yoshida, *Appl. Catal., A*, **133**, 1995, 241.
- 112 D. B. Lukyanov, *J. Catal.*, **145**, 1994, 54.
- 113 G. Harrtson e A. B. Boss em preprints do "213th ACS National Meeting", Orlando, v.42, 1997, 142.
- 114 P. E. Shertukde, G. Marcelin, G. A. Sill e W.K. Hall, *J. Catal.*, **136**, 1993, 446.
- 115 D. B. Lukyanov, V. I. Shtral e S. N. Khadzhiev, *J. Catal.*, **146**, 1994, 87.
- 116 Y. Zhao, G. R. Bamwenda, e B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, **146**, 1994, 594.
- 117 Y. Zhao, G. R. Bamwenda, W. A. Groten e B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, **142**, 1993, 465.
- 118 A. Corma, P. J. Miguel e A. V. Orchilles, *J. Catal.*, **145**, 1994, 171.
- 119 J. Aguado, J. L. Sotelo, D. P. Serrano, J. A. Calles e J. M. Escola, *Energy & Fuels*, **11**, 1997, 1225.

FONTE ALTERNATIVA DE CONSULTA:

* <http://www.plastico.com.br>



APÊNDICE

APÊNDICE

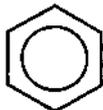
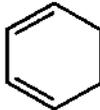
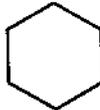
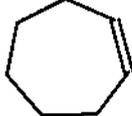
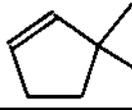
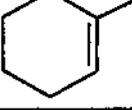
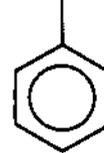
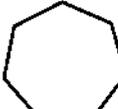
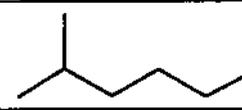
ABREVIACÕES

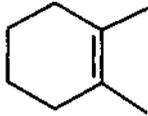
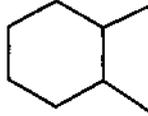
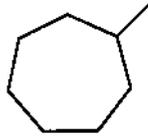
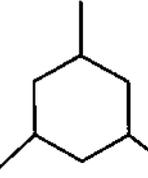
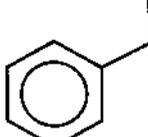
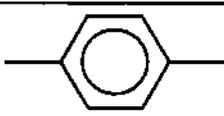
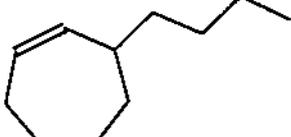
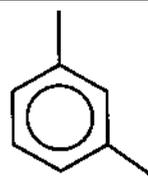
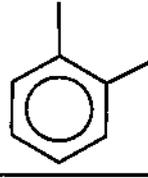
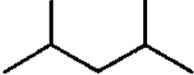
ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
CG	Cromatografia Gasosa
CG/EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
EM	Espectrômetro de Massas
HP-1	Coluna cromatográfica apolar de 100% metilssiloxano
HY	Zeólita do tipo Y protonada
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEBD-c	Polietileno de Baixa Densidade comercial
PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear
PELMD	Polietileno Linear de Média Densidade
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno
a-PP	Polipropileno atático
i-PP	Polipropileno isotático
i-PP-c	Polipropileno isotático comercial
s-PP	Polipropileno sindiotático
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinila)
SAN	Acrilonitrila Estireno
TGA	Análise Termogravimétrica
TIC	Total Ion Chromatogram
THF	Tetraidrofurano
Tg	Temperatura de transição vítrea
ZY	Zeólita do tipo Y

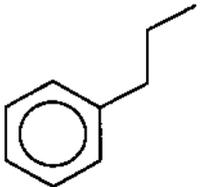
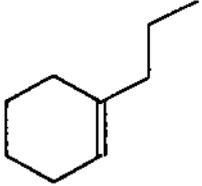
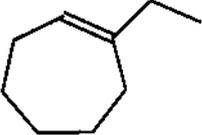
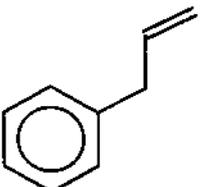
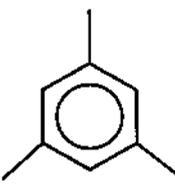
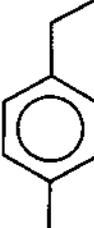
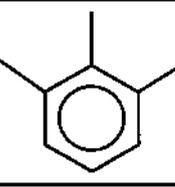
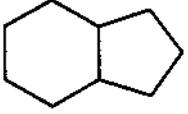
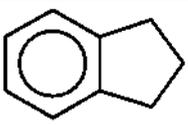
COMPOSTOS MAIS COMUNS ENCONTRADOS NA FRAÇÃO GASOSA

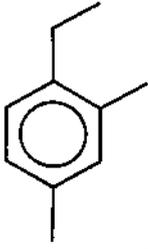
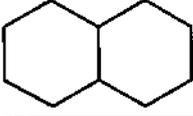
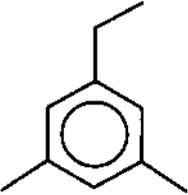
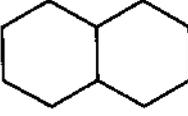
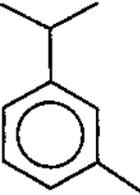
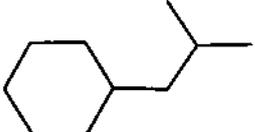
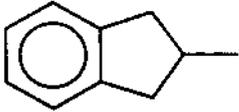
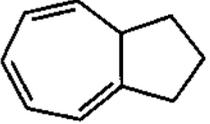
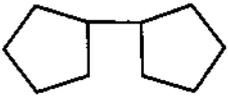
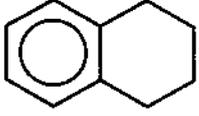
m/z	PE (°C)	Fórmula	Nome	Estrutura
16	- 161	CH ₄	metano	
30	- 68	C ₂ H ₆	etano	H ₃ C—CH ₃
28	- 104	C ₂ H ₄	etileno	H ₂ C=CH ₂ ou
44	- 42,1	C ₃ H ₈	propano	
42	- 47,7	C ₃ H ₆	propileno	
58	- 12	C ₄ H ₁₀	2-metilpropano	
58	- 0,5	C ₄ H ₁₀	butano	
56	1	C ₄ H ₈	2-buteno	
72	30	C ₅ H ₁₂	2-metilbutano	
72	35-36	C ₅ H ₁₂	pentano	
70	31	C ₅ H ₁₀	2-metilbuteno	
70	29-30	C ₅ H ₁₀	1-penteno	
66	***	C ₅ H ₆	ciclopentadieno	
68	44	C ₅ H ₈	ciclopenteno	
72	***	C ₅ H ₁₀	metilciclobutano	
84	64	C ₆ H ₁₂	1-hexeno	
86	69	C ₆ H ₁₄	hexano	
82	72	C ₆ H ₁₀	3-metilciclopenteno	
84	62	C ₆ H ₁₂	2-metil 1-penteno	

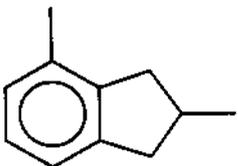
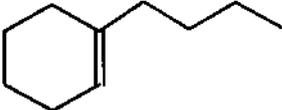
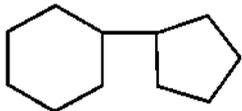
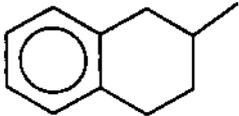
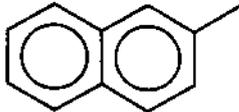
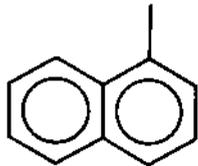
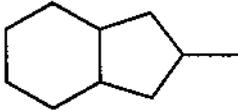
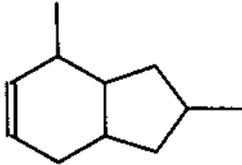
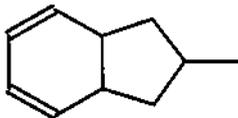
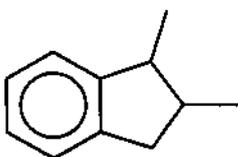
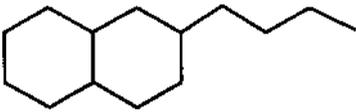
COMPOSTOS MAIS COMUNS ENCONTRADOS NA FRAÇÃO LÍQUIDA

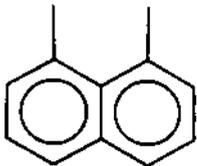
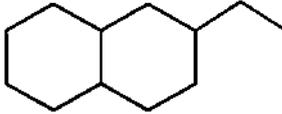
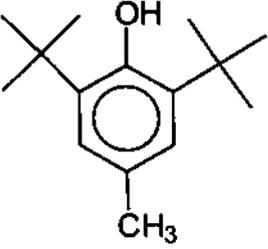
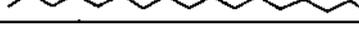
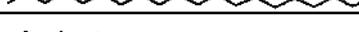
m/z	Fórmula	Nome	Estrutura
78	C_6H_6	benzeno	
80	C_6H_8	cicloexadieno	
82	C_6H_{10}	cicloexeno	
82	C_6H_{10}	1,3 hexadieno	
84	C_6H_{12}	hexeno	
84	C_6H_{12}	cicloexano	
86	C_6H_{14}	hexano	
94	C_7H_{10}	ciclohepteno	
96	C_7H_{12}	2,2 dimetil ciclopenteno	
96	C_7H_{12}	1-metil cicloexeno	
92	C_7H_8	tolueno	
98	C_7H_{14}	cicloheptano	
100	C_7H_{16}	2-metilexano	
100	C_7H_{16}	heptano	

110	C_8H_{14}	1,2 dimetil cicloexeno	
112	C_8H_{16}	1,2 dimetilcicloexano	
112	C_8H_{16}	metil cicloeptano	
112	C_8H_{16}	2-octeno	
126	C_9H_{18}	1,3,5 trimetil cicloexano	
114	C_8H_{18}	octano	
106	C_8H_{10}	etilbenzeno	
106	C_8H_{10}	p-xileno	
146	$C_{11}H_{16}$	3-butil cicloepteno	
106	C_8H_{10}	m-xileno	
106	C_8H_{10}	o-xileno	
100	C_7H_{16}	2,4 - dimetil pentano	

120	C_9H_{12}	propil benzeno	
124	C_9H_{16}	propil cicloexeneno	
124	C_9H_{16}	etilciclohepteno	
118	C_9H_{10}	1-propenil benzeno	
120	C_9H_{12}	1,3,5 trimetil benzeno	
120	C_9H_{12}	1-etil 4-metil benzeno	
120	C_9H_{12}	1,2,3 trimetil benzeno	
124	C_9H_{16}	hidrindano	
128	C_9H_{20}	nonano	
118	C_9H_{10}	indeno	

134	$C_{10}H_{14}$	etil 2,4 dimetil benzeno	
138	$C_{10}H_{18}$	trans-decalina	
134	$C_{10}H_{14}$	etil 3,5 dimetil benzeno	
138	$C_{10}H_{18}$	cis-decalina	
134	$C_{10}H_{14}$	isopropil 3-metil benzeno	
140	$C_{10}H_{20}$	isobutil cicloexano	
132	$C_{10}H_{12}$	metil indeno	
132	$C_{10}H_{12}$	azuleno	
138	$C_{10}H_{18}$	pentil ciclopentano	
132	$C_{10}H_{14}$	tetralina	
128	$C_{10}H_8$	naftaleno	

146	$C_{11}H_{14}$	dimetil indeno	
140	$C_{10}H_{20}$	1-deceno	
140	$C_{10}H_{20}$	5-deceno	
138	$C_{10}H_{18}$	butil cicloexeno	
152	$C_{11}H_{20}$	ciclopentilciclohexano	
146	$C_{11}H_{18}$	metil tetralina	
142	$C_{11}H_{10}$	metil-naftaleno	
142	$C_{11}H_{10}$	metil-naftaleno	
138	$C_{10}H_{18}$	metilidranindano	
142	$C_{11}H_{10}$	dimetilindeno	
130	$C_{10}H_{10}$	metilindeneno	
146	$C_{11}H_{14}$	dimetil indeno	
194	$C_{14}H_{26}$	n-butil decalina	

156	$C_{12}H_{12}$	dimetilnaftaleno	
142	$C_{10}H_{22}$	decano	
166	$C_{12}H_{22}$	etil decalina	
180	$C_{13}H_{24}$	1,5 tridecanodieno	
220	$C_{15}H_{24}O$	BHT	
156	$C_{11}H_{24}$	undecano	
170	$C_{12}H_{26}$	dodecano	
184	$C_{13}H_{28}$	tridecano	
198	$C_{14}H_{30}$	tetradecano	
212	$C_{15}H_{32}$	pentadecano	
226	$C_{16}H_{34}$	hexadecano	
240	$C_{17}H_{36}$	heptadecano	
254	$C_{18}H_{38}$	octadecano	
268	$C_{19}H_{40}$	nonadecano	
282	$C_{20}H_{42}$	eicosano	
296	$C_{21}H_{44}$	uneicosano	