



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS DE CURITIBA
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
E DE MATERIAIS - PPGEM

SAMUEL KAHLOW

PIRÓLISE DE POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO
VISANDO A OBTENÇÃO DE NOVOS PRODUTOS

CURITIBA
NOVEMBRO/2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

SAMUEL KAHLOW

PIRÓLISE DE POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO VISANDO A OBTENÇÃO DE NOVOS PRODUTOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração: Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, da Unidade de Curitiba, da UTFPR.

Orientadora: Prof.^a Livia Mari Assis, Dra.

CURITIBA

NOVEMBRO/2007

A Deus

A amada Bárbara e sua família

A minha amada família

Aos queridos amigos

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Prof. Dra. Livia Mari Assis, pelo seu incentivo, empenho, paciência e destacada dedicação, não medindo esforços para a realização deste trabalho. Pelos seus valiosos conhecimentos transmitidos e pela agradável convivência.

Ao amigo Andreas S. Neto que muito contribuiu na configuração deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Rosalvo Stachiw, Rodolfo A. S. Andrade, Dayanne Regina Mendes e Marianne Bernardes, pelo suporte técnico e toda colaboração no desenvolvimento do trabalho.

A instituição UTFPR pela estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

A todos os professores do PPGEM e UFPR com os quais tive oportunidade de convivência durante esse período.

A CAPES pela bolsa cedida e por todo apoio oferecido que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CME/UFPR e ao TECPAR pela estrutura disponibilizada, equipamentos e suporte técnico fornecido e também pelo pronto atendimento na realização das análises.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho trata da pirólise térmica e catalítica do polipropileno (PP) pós-consumo presente em rótulos (r) e tampas (t) de garrafas PET, na presença e ausência de xisto betuminoso.

As pirólises térmicas e catalíticas apresentaram rendimentos em líquidos combustíveis na faixa de 68 a 85%.

A análise usando FTIR mostrou que tais produtos são constituídos de hidrocarbonetos saturados e insaturados. As curvas de destilação simulada obtidas usando cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC) mostraram que todos os produtos obtidos apresentam faixas de destilação de compostos entre 30 a 225°C. Tais produtos apresentaram um poder calorífico superior na mesma faixa da gasolina, 44,853 – 45,680 kJ/g, e teores de enxofre inferiores, entre 5 – 70 ppm. Na pirólise térmica, as cargas presentes nos rótulos não influenciaram nas características do produto gerado, prevalecendo as características do polipropileno. No entanto, na pirólise catalítica, empregando catalisador de FCC exaurido, observou-se que as cargas dificultaram a ação do catalisador.

A determinação dos teores de cinzas mostrou a presença de maior quantidade de cargas nos rótulos ($\pm 8,76\%$) que nas tampas ($\pm 0,25\%$). Posteriormente na pirólise esta tendência também foi observada.

A avaliação do aproveitamento dos resíduos gerados constituídos de cargas minerais e materiais carbonizados como adsorventes foi realizada empregando ensaios em norma (ASTM) para carvões. A amostra produzida da pirólise do polipropileno de tampas com xisto, PP[t]X_A, apresentou os melhores resultados com Azul de Metileno (14,11mg/g), ou seja, macroporosidade. A amostra produzida da pirólise catalítica do polipropileno de tampas em atmosfera de dióxido de carbono, PP[t]C_A – CO₂, apresentou o melhor resultado com o lodo, 74,56 mg/g, ou seja, microporosidade. Estes ensaios permitem concluir o razoável potencial adsorvedor dos resíduos de pirólise, a serem utilizados no tratamento de efluentes, já que não são resíduos perigosos. Este estudo mostra as potencialidades da utilização do polipropileno pós-consumo, desprezado pela reciclagem convencional, em produtos de grande valor agregado.

Palavras-chave: Pirólise, Polipropileno pós-consumo, gasolina.

ABSTRACT

This work is about the thermal pyrolysis (alone or with shale) and catalytic pyrolysis of post-consume polypropylene (PP) presents in PET bottles labels and lids.

The thermal and catalytic pyrolysis showed amounts about 68 to 85% of fuel liquids.

The analysis using FTIR showed that such products are made of saturated and unsaturated hydrocarbons. The simulate distillation bends obtained using high resolution gas chromatography showed that all the gotten products have a distillation range of compounds between 30 to 225°C. These products had a superior calorific power in the same range of gasoline, 44.853 – 45.680 kJ/g, and lower sulfur levels, between 5 – 70 ppm.

In thermal pyrolysis, mineral bodies present in the labels didn't influence the characteristics of the generated product, prevailing the characteristics of polypropylene. However, in the catalytic pyrolysis, employing catalyst of FCC exhausted, it was observed that the mineral bodies made difficult the action of the catalyst.

The determination of the ash levels showed the presence of larger amounts of mineral bodies on the labels ($\pm 8.76\%$) than in lids ($\pm 0.25\%$). Afterwards in the pyrolysis this trend was also observed.

The evaluation of the use of waste generated made from minerals and carbonized materials as adsorbents was conducted employing standards tests (ASTM) for carbon. The produced sample polypropylene pyrolysis of tips with shale, PP[t]X_A, showed the best result with methylene blue (14,11mg/g), or else, macro porosity. The produced sample in polypropylene pyrolysis of tips in carbon dioxide atmosphere, PP[t]C_A – CO₂, produced the best result with Iodine, 74,56 mg/g, or else micro porosity. These tests allow concluding the reasonable adsorbent potential of waste from pyrolysis, to be use in effluents treatment, as it is not hazard waste. This study demonstrates the potentials of polypropylene post-consume utilization, overlooked by conventional recycling, in products of high added value.

Keywords: Pyrolysis, Post-consume polypropylene, gasoline.

SUMÁRIO

RESUMO.....	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3 PIRÓLISE DE POLÍMEROS.....	5
3.1 Decomposição Térmica de Polímeros	5
3.1.1 Reações que Ocorrem Durante a Pirólise.....	6
3.1.1.1 Reações de Eliminação	6
3.1.1.2 Reações de Rearranjo	8
3.1.1.3 Reações de Oxidação e Redução	8
3.1.1.4 Outras Reações	8
3.2 Cisão da Cadeia na Pirólise.....	9
3.2.1 Cisão da Cadeia Polimérica	9
3.2.2 Reações dos Grupos Laterais	13
3.2.3 Reações Combinadas	14
3.3 Pirólise Catalítica: Catalisadores	15
3.3.1 Composição das Zeólitas	16
3.4 Principais Polímeros Pirolisados.....	18
3.4.1 Pirólise de Polímeros Comuns	20
3.5 Produtos da Pirólise	25
3.6 Pirólise de Polímeros - Estudos Encontrados na Literatura	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 Amostras	44
4.2 Sistema de Pirólise.....	45
4.3 Procedimentos	45
4.3.1 Pirólise do PP	45
4.3.2 Caracterização da Amostra	50
4.3.3 Caracterização dos Produtos	51
4.3.4 Apresentação dos Resultados.....	54

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1	Pirólise de PP.....	57
5.1.1	Pirólise Térmica na Presença de Xisto Cru.....	58
5.1.2	Pirólise Catalítica.....	63
5.2	Caracterização dos Produtos.....	69
5.2.1	Produtos Líquidos.....	69
5.2.2	Produtos Sólidos.....	88
6.	CONCLUSÕES.....	100
7.	TRABALHOS FUTUROS.....	102
	REFERÊNCIAS.....	103
	ANEXO A -.....	106
	ANEXO B -.....	108
	ANEXO C -.....	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Cisão aleatória para o PS	11
Figura 3.2 - Transferência de radical para o PMMA.....	12
Figura 3.3 - Transferência molecular para o PS.....	12
Figura 3.4 - Desproporcionamento e Recombinação para o isopreno	13
Figura 3.5 - Reação lateral para o PVC com eliminação de HCl.....	13
Figura 3.6 - Mecanismo de degradação térmica do PE	21
Figura 3.7 - Reação de cisão aleatória para o PP.....	23
Figura 3.8 - Formação de diferentes moléculas na cisão da cadeia do PP.....	23
Figura 4.1 - Diagrama esquemático das etapas do trabalho experimental	44
Figura 4.2 - Figura ilustrativa do reator e do sistema de pirólise	47
Figura 4.3 - Curva de calibração do Azul de Metileno.....	54
Figura 5.1 - Resultados gerais das pirólises do PP pós-consumo e XC	60
Figura 5.2 - Resultados gerais das pirólises do PP pós-consumo e CAT	65
Figura 5.3 - Espectros de FTIR dos produtos líquidos	72
Figura 5.4 - Cromatogramas dos padrões de comparação	73
Figura 5.5 - Cromatogramas comparativos de amostras	76
Figura 5.6 - Cromatogramas comparativos de amostras	77
Figura 5.7 - Cromatogramas comparativos de amostras	78
Figura 5.8 - Cromatogramas comparativos com atenuações menores	79
Figura 5.9 - Curvas de calibração dos padrões cromatográficos utilizados.	81
Figura 5.10 - Curvas de destilação da gasolina e dos líquidos da pirólise do PP	83
Figura 5.11 - % de vaporização dos produtos líquidos em relação à temperatura....	85
Figura 5.12 - % de vaporização dos produtos líquidos em relação ao N° Carbono. .	86

Figura 5.13 - Resumo esquemático da caracterização dos líquidos	87
Figura 5.14 - EDS do CAT de FCC exaurido.....	89
Figura 5.15 - Imagens do MEV dos produtos sólidos da pirólise.....	91
Figura 5.16 - N° de Iodo e de Azul de Metileno para as amostras da pirólise.....	93
Figura 5.17 - Isotermas linearizadas de Freundlich e Langmuir.....	94
Figura 5.18 - Isoterma experimental e teóricas.	95
Figura 5.19 - Ensaio de adsorção do azul de metileno.....	96
Figura 5.20 - Resumo esquemático da caracterização dos sólidos	98
Figura C1 - Freundlich e Langmuir linearizadas para todas as amostras	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Reações ocorrentes na pirólise polimérica.....	7
Tabela 3.2 - Propriedades das zeólitas	16
Tabela 3.3 - Composição de propriedades de zeólitas e análogos	17
Tabela 3.4 - Evolução do consumo de alguns plásticos no Brasil.....	19
Tabela 3.5 - Tecnologias de refinamento para gasolina.....	27
Tabela 3.6 - Classificação dos adsorventes de acordo com o tamanho do poro	31
Tabela 3.7 - Relação entre o coeficiente b o processo de adsorção	35
Tabela 3.8 - Resultados da pirólise térmica e catalítica de polímeros: Literatura.....	37
Tabela 4.1 - Massa utilizada para carregar o reator de pirólise	48
Tabela 4.2 - Sumário das condições de funcionamento do cromatógrafo.....	52
Tabela 4.3 - Condições utilizadas nos ensaios de adsorção do Azul de Metileno	54
Tabela 4.4 - Siglas que nomeiam as amostras e seus respectivos significados	56
Tabela 5.1 - Resultados das análises de cinzas nas amostras	57
Tabela 5.2 - Resultados gerais das pirólises das amostras	59
Tabela 5.3 - % de conversão do PP em produtos, quando da utilização de XC	61
Tabela 5.4 - Sumário da quantificação de produtos da pirólise térmica do PP	62
Tabela 5.5 - Resultados quantitativos das pirólises catalíticas de PP	64
Tabela 5.6 - Sumário da quantificação de produtos da pirólise catalítica do PP	67
Tabela 5.7 - Poder calorífico e dos teores de enxofre dos líquidos da pirólise.....	70
Tabela 5.8 - % de volume destilado dos produtos de pirólise	84
Tabela 5.9 - Composições químicas principais dos produtos sólidos	89
Tabela 5.10 - Resultados dos ensaios de adsorção padronizados	93
Tabela 5.11 - Constantes das isotermas: modelo de Langmuir e Freundlich.....	94
Tabela 5.12 - Adsorção de azul de metileno na amostra PP _[t] X _F	95

Tabela A1 - Características básicas e aplicações do PE, PP e PS.....	107
Tabela B1 - Tamanho de poros de um carvão ativado típico	108
Tabela B2 - Características e aplicações dos adsorventes zeolíticos	111
Tabela B3 - Aplicações comerciais típicas dos adsorventes.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

°C	- Graus Celsius
ADZ3	- Zeólita patenteada
Al ₂ O ₃	- Alumina
CAP	- Carvão Ativado Pulverizado
CAT	- Catalisador de FCC
DP	- Grau de polimerização
EVA	- Etileno vinil acetato
FCC	- Craqueamento catalítico fluído “ <i>Fluid cracking catalyst</i> ”
FTIR	- Infravermelho com transformada de Fourier
GC	- Cromatografia gasosa
PEAD	- Polietileno de alta densidade
HZSM-5	- Zeólita patenteada
K	- Kelvin
Kcal	- Quilo calorías
KJ	- Quilo joules
PEBD	- Polietileno de baixa densidade
PELBD	- Polietileno linear de baixa densidade
MCM-41	- Peneira molecular com estrutura mesoporosa
MPW	- Rejeito plástico municipal
M _w	- Peso Molecular
PAHs	- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PET	- Poli (tereftalato de etileno)
PMMA	- Poli (metil metacrilato)
P _n	- Polímero com DP = n
PP	- Polipropileno
PP _[r]	- Amostra de PP do rótulo, sem nenhum catalisador.
PP _[r] C ₁₀	- Amostra de PP do rótulo com 10% de CAT, em reator aberto.
PP _[r] C _A	- Amostra de PP do rótulo com FCC, em reator aberto.
PP _[r] X _A	- Amostra de PP do rótulo com Xisto Cru, em reator aberto.
PP _[t]	- Amostra de PP da tampa, sem nenhum catalisador.
PP _[t] C ₁₀	- Amostra de PP da tampa com 10% de CAT, em reator aberto.
PP _[t] C _A	- Amostra de PP da tampa com FCC, em reator aberto.
PP _[t] C _F	- Amostra de PP da tampa com FCC, em reator fechado
PP _[t] X _A	- Amostra de PP da tampa com XC, em reator aberto.
PP _[t] C _F	- Amostra de PP da tampa com XC, em reator fechado
PS	- Poliestireno
PVC	- Poli (cloreto de vinila)
R _n	- Radical polimérico com DP = n
R _s	- Radical polimérico
SA-1	- Sílica/Alumina
SEM	- Microscopia eletrônica de varredura
SiO ₂	- Sílica
TEM	- Microscopia eletrônica de transmissão
TG	- Termogravimetria
XC	- Xisto Cru
XLDPE	- Polietileno de baixa densidade com ligação cruzada
σ	- Ligação do tipo Sigma
π	- Ligação do tipo Pi
Δ	- Calor

1 INTRODUÇÃO

A quantidade de plásticos utilizados pela população ou pela indústria vem crescendo continuamente, devido às suas características: Bioestabilidade, resistência, baixo custo, dentre outros, como relatam Serrano et al. (2005)¹ e Lee et al. (2002)².

Desta forma, quando os plásticos transformam-se em rejeitos são extremamente agressivos ao meio ambiente, tornando-se um grande problema quando não são destinados corretamente, como explica Pierella et al. (2005). Devido a isso, a legislação tem se tornado cada vez mais restrita, no que se refere à quantidade de plásticos que são depositados no solo (Serrano et al., 2005).

Estima-se que a população mundial, hoje com mais de 6 bilhões de habitantes, esteja gerando 30 bilhões de toneladas de lixo por ano. Os plásticos correspondem a 10% e 7,2% da composição percentual média do lixo domiciliar nos EUA e na Europa, respectivamente (CEMPRE, 2000).

No Brasil essa porcentagem corresponde a uma média de apenas 2,9%, porém essa não é uma realidade para todas as cidades brasileiras. Na cidade de Curitiba essa média aponta um valor de 12,4% (CEMPRE, 2000).

A situação da disposição final do lixo no Brasil é preocupante, pois 76% do lixo são depositados a céu aberto, ou seja, de maneira inadequada. Apenas 13% do lixo são depositados em aterros controlados (CEMPRE, 2000).

Estes problemas, aliados ao constante crescimento no consumo dos materiais plásticos, têm tornado a reciclagem dos plásticos uma reconhecida necessidade.

De acordo com Pierella et al. (2005), os métodos de reciclagem dos polímeros podem ser agrupados como segue:

- Reprocessamento mecânico dos plásticos usados, formando novos produtos. É a técnica de reciclagem mais utilizada, no entanto o novo produto formado possui qualidade inferior ao plástico de origem.

¹ APME, Plastics. An analysis of plastics consumption and recovery in Europe 2001 & 2002, Association of Plastics Manufactures in Europe (APME), Brussels, Belgium, 2003.

² Patel MK, Jochem E, Radgen P, Worrell E, Res Con Recycl 1998; 24:191.

- Incineração de plásticos para recuperação de energia. Este método somente transfere o problema do rejeito sólido para o problema da poluição atmosférica.
- Degradação térmica e/ou catalítica de plásticos formando principalmente produtos gasosos e líquidos, os quais podem ser utilizados como óleos combustíveis.

Ao considerar a degradação catalítica, as zeólitas são os principais catalisadores utilizados. Elas podem ser consideradas os materiais mais promissores em busca de um catalisador ideal, tendo em vista suas propriedades e sua funcionalidade (Luna e Schuchardt, 2001).

Kim et al. (2002) e Gobin, Manos, (2004), empregaram zeólitas na pirólise catalítica de plásticos e obtiveram hidrocarbonetos combustíveis. Ribeiro et al. (2004), Valle et al. (2004) e Lee et al. (2002) utilizaram zeólitas provenientes de catalisadores de FCC na pirólise de plásticos, obtendo grandes quantidades de gasolina.

As zeólitas, além de serem utilizadas como catalisadores em processos de pirólise, são adsorventes com diversas aplicações na indústria (Thomas e Crittenden, 1998), por possuir uma estrutura microporosa com diversas propriedades que lhe garantem tais aplicações.

Os sólidos adsorventes são bastante importantes para o tratamento de efluentes ou para purificação de compostos. Um material que vem sendo estudado em processos de adsorção é o xisto retornado (Pimentel et al., 2006; Stachiw et al., 2006).

O xisto é o termo utilizado generalizadamente para designar rochas oleígenas. O termo geológico mais apropriado seria folhelhos betuminosos, que em sua matriz são compostos por um complexo orgânico determinado querogênio que quando submetido à adequadas condições de aquecimento produz óleos e gases (Miotto; Machado, 2006). O resíduo deste processo de produção de óleo e gases, ou retorta, é conhecido como xisto retornado. Segundo Miotto e Machado (2006), a quantidade de xisto retornado gerada representa um ônus significativo para o complexo industrial de beneficiamento de xisto (Petrobras – SIX), situada em São Mateus do Sul, de forma que muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos no sentido

de agregar valores ao rejeito sólido, como a produção de zeólitas através do xisto retornado (Miotto; Machado, 2006) e a utilização do retornado de xisto como adsorvente (Pimentel et al., 2006; Stachiw et al., 2006), pois mais interessante que considera-lo como resíduo é vê-lo como matéria prima de baixo custo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Tendo em vista o aumento na quantidade de plásticos destinada a aterros e lixões, devido ao crescente consumo destes materiais, a reciclagem tem se tornado cada vez mais importante. A pirólise tem sido considerada um método alternativo na reciclagem de plásticos que tem como produtos, líquidos e gases combustíveis e uma pequena fração de resíduos sólidos.

O presente trabalho tem por objetivo a realização do estudo da pirólise de rejeitos plásticos urbanos, não como uma fonte de concorrência à já bem estabelecida reciclagem mecânica, mas como uma alternativa para reciclagem dos plásticos dificilmente aproveitados por esta reciclagem convencional. Acrescentando desta maneira para a melhoria da situação de superlotação dos aterros e lixões e contribuindo também para o aumento da qualidade da situação sócio ambiental, isto tudo através da transformação termoquímica de um rejeito de baixo valor agregado e altamente prejudicial, em produtos nobres.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a pirólise de tampas e rótulos de garrafas PET;
- Avaliar a pirólise do polipropileno na presença de xisto betuminoso, tendo em vista a possibilidade de implementação do processo em planta industrial que já processa borracha de pneus.
- Quantificar e estudar os produtos da pirólise;
- Avaliar as potencialidades da utilização dos produtos obtidos;
- Atribuir valor á um produto de baixo valor agregado através da formação de produtos nobres;
- Apresentar uma alternativa para rejeitos plásticos destinados a aterros e lixões;

3 PIRÓLISE DE POLÍMEROS

3.1 Decomposição Térmica de Polímeros

O processo químico da decomposição de polímeros ocorre quando este é aquecido, dependendo da temperatura, da taxa de aquecimento, da atmosfera, dentre outros (Maldoveanu, 2005)^{3, 4}.

Walendziewski (2002) afirma que os processos térmicos e todos os processos catalíticos de craqueamento de rejeitos poliméricos são economicamente e ambientalmente aceitos, gerando como produtos do processo uma mistura líquida de hidrocarbonetos gasosos com uma faixa de temperatura de ebulição de aproximadamente 35 - 360°C, bem como resíduos sólidos similares ao coque ou à graxa.

A forma com que ocorre o processo pirolítico depende das condições experimentais, das quais as mais importantes são a temperatura de aquecimento (Maldoveanu, 2005) e o tipo de polímero usado (Pierella et al., 2005)^{5, 6}.

O processo de pirólise normalmente ocorre na faixa de temperatura entre 500 - 800 °C, dependendo do polímero, e em uma rápida taxa de aumento de temperatura. Na maioria dos casos, a pirólise de uma espécie molecular consiste em diversas reações que ocorrem simultaneamente ou sequencialmente umas às outras.

Em um caso ideal, a pirólise consiste de uma reação de decomposição em uma elevada temperatura, tendo como resultado moléculas menores, sendo, portanto, obtida apenas uma fração do composto inicial (Maldoveanu, 2005).

Os polímeros condensados, tais como o PET, são mais fáceis de serem degradados em seus monômeros, já os polímeros vinílicos, como o polietileno e polipropileno, são mais difíceis, pois as ligações C - C da cadeia polimérica se rompem aleatoriamente.

Depois do primeiro passo da reação pirolítica de um polímero, é comum ocorrerem outras reações subseqüentes. Neste caso, o passo inicial da

³ R. S. Lehrle, J. Anal. Appl. Pyrol., 11 (1987) 55.

⁴ C. David, in C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, ed., Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 14, Elsevier, Amsterdam, 1975.

⁵ N. Mustafa, J. Hansmann, Plastics Waste Management, N. Mustafa, Marcel Dekker. New York, 1993.

⁶ J. Milgrom, in: R. J. Ehrig (Ed.), Plastic Recycling, Hanser, Munich, 1992.

decomposição é seguido por outras reações pirolíticas de moléculas menores, provenientes do composto inicial. Posteriormente, os produtos da pirólise provavelmente reagem entre si, gerando novos compostos (Maldoveanu, 2005).

3.1.1 Reações que ocorrem durante a pirólise

Diversos são os tipos de reações que ocorrem durante a pirólise (Maldoveanu, 2005)⁷, as mais comuns são as reações de eliminação e de rearranjo, porém reações de oxidação, redução, substituição ou adição também são possíveis. Os mecanismos destas reações e algumas equações que as representam estão exemplificados na Tabela 3.1.

3.1.1.1 Reações de eliminação

A cisão da cadeia polimérica ou cisão lateral de diversos polímeros lineares ocorre através dos mecanismos de eliminação. Em altas temperaturas (600 – 900 °C) estas reações também são comuns, o que explica em alguns casos a conversão de hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos em diversos hidrocarbonetos alifáticos (Maldoveanu, 2005).

A formação e a propagação dos radicais livres ocorrem pela quebra das ligações mais fracas. Além das ligações mais fracas, outras ligações também podem sofrer rompimento, o que acontece principalmente quando a diferença entre as energias de ligação é pequena (Maldoveanu, 2005).

⁷ S. C. Maldoveanu, *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1998.

Tabela 3.1: Reações que ocorrem na pirólise polimérica (autoria própria, baseado em Maldoveanu, 2005)

Reações	Definição	Equações exemplificadas
(a) Reações de eliminação	São reações onde fragmentos da molécula são removidos formando novas moléculas. Envolvem mecanismos de radicais livres. Ocorrem através de etapas de iniciação, propagação e de terminação.	$R_2CH-CH_2X \xrightarrow{\Delta} R_2CH-\dot{C}H_2 + X^\bullet$ $R_2CH-CH_2X + X^\bullet \longrightarrow R_2\dot{C}-CH_2X + HX$ $R_2\dot{C}-CH_2X \longrightarrow R_2C=CH_2 + X^\bullet$ $2 R_2\dot{C}-CH_2X \longrightarrow R_2C=CH_2 + R_2CX-CH_2X$ $2 X^\bullet \longrightarrow X_2$
(b) Reações de rearranjo	São reações que ocorrem devido à migração de grupos entre átomos da mesma molécula	$\begin{array}{c} M \\ \\ A - B \end{array} \xrightarrow{\Delta} \begin{array}{c} M \\ \\ A - B \end{array}$
(c) Reações de oxi-redução	Possivelmente reações que se seguem às reações iniciais da pirólise	
(d) Outras reações	São reações de adição e substituição que podem ocorrer no início do processo pirólítico ou sequencialmente às reações iniciais	

R – Radical alquila; X – Cadeia carbônica simbólica; M – Grupo migrante simbólico; A – Átomo simbólico A; B – Átomo simbólico B.

3.1.1.2 Reações de rearranjo

Nas reações de rearranjo, o grupo M (migrante) provavelmente move-se com um par de elétrons, sem o par de elétrons ou com apenas um elétron. Neste último caso ocorre um rearranjo com radicais livres. O rearranjo com radicais livres envolve, como primeiro passo, a formação do radical livre e, então, a migração acontece. Durante a pirólise, a qual sofre influência do calor, a formação de radicais livres é muito comum (Maldoveanu, 2005).

Outro tipo de rearranjo, que é menos comum, consiste na migração de uma ligação σ a um ou mais sistemas π , numa nova posição na molécula, com a reorganização de um novo sistema π (Maldoveanu, 2005). Este é dito sigmatrópico.

3.1.1.3 Reações de oxi-redução

As reações de oxi-redução também ganham lugar na pirólise, possivelmente como uma consequência das reações iniciais do processo. Certamente as substituições com radicais livres que envolvem a transferência de átomos de hidrogênio também podem ser consideradas reações de oxidação/ redução. Também se deve observar que a oxidação devido à presença do oxigênio, seja esta presença proposital ou acidental, provavelmente ocorre durante a pirólise e, portanto, deve ser considerada (Maldoveanu, 2005).

3.1.1.4 Outras reações

As reações de adição e de substituição também ocorrem nos processo pirolíticos, seja como um primeiro passo da pirólise ou como consequência das reações iniciais. A substituição nucleofílica ocorre com o ataque de um reagente que traz um par de elétrons ao substrato. Este par é usado para formar uma nova ligação. O grupo substituído retém este outro par (Maldoveanu, 2005).

3.2 Cisão da Cadeia na Pirólise

As reações de degradação polimérica são frequentemente categorizadas e baseadas no sítio da estrutura da macromolécula onde as reações ocorrem. Estas reações podem ser classificadas como segue abaixo (Maldoveanu, 2005)^{8, 3}.

2.2.1 Cisão da cadeia polimérica;

2.2.2 Reações dos grupos laterais;

2.2.3 Reações Combinadas.

Tais reações, descritas a seguir, permitem os mecanismos descritos anteriormente, contudo esta diferente classificação permite uma melhor correlação da natureza dos produtos da reação com a estrutura dos polímeros e provém um melhor entendimento considerando os produtos pirolíticos esperados.

3.2.1 Cisão da cadeia polimérica

A cisão da cadeia polimérica é nada mais que uma reação de eliminação que ocorre através da quebra das ligações que formam as cadeias poliméricas. Esta reação possivelmente ganha lugar como uma perda sucessiva das unidades monoméricas (no fim da clivagem) ou como uma clivagem aleatória da cadeia polimérica, a qual é muito comum no polietileno e no polipropileno. As clivagens aleatórias ocorrem principalmente quando as energias de ligação são similares ao longo da cadeia. A distinção entre os dois tipos de cisão pode ser feita com base na extensão da evolução do monômero ou pela medida do peso molecular médio do polímero, quando do aquecimento deste até temperaturas abaixo dos valores típicos da pirólise. Na degradação, a lenta evolução na produção do monômero e a rápida diminuição do peso molecular indicam a clivagem aleatória (Maldoveanu, 2005).

Muitas reações de cisões da cadeia polimérica possuem o mecanismo de radicais livres. Estas reações serão caracterizadas pelas etapas de iniciação, propagação e uma de terminação (Maldoveanu, 2005)^{9, 10}, discutidas a seguir.

⁸ S. A. Liebman, E. J. Levy, (ed.) Pyrolysis and CG in Polymer Analysis, M. Dekker, New York, 1985.

³ S. C. Moldoveanu, Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers. Elsevier, Amsterdam, 1998.

⁹ H. H. G. Jellinek, ed. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers. Elsevier, Amsterdam, 1980.

¹⁰ P. W. Arisz, J. J. Boon, J. Anal. Appl. Pyrol., 25 (1993) 371.

a) INICIAÇÃO: consiste da formação de radicais livres devido à influência do calor. Estes radicais geralmente possuem duas longas cadeias de radicais livres ou uma cadeia de radicais livres mais um monômero com radicais livres, quando a reação ocorre no final da cadeia polimérica. Além disso, dois tipos de cisões podem ser diferenciados: cisão aleatória e cisão de final de cadeia. Usando a notação P_n para um polímero com grau de polimerização (GP) = n , e R_n para um radical polimérico com GP = n , a cisão de final de cadeia e a reação de cisão aleatória podem ser escritas esquematicamente como segue:



A formação de radicais ocorre, provavelmente, não apenas através da quebra de uma ligação mais fraca na molécula, mas também por clivagem de uma ligação na cadeia. A formação de dois radicais iguais em uma cisão também é conhecida por homólise.

Uma ligação mais fraca típica comparada à outra em uma molécula, é uma ligação do carbono sp^3 , próximo à ligação dupla, tripla, ou ao anel aromático. Estas ligações são indicadas na posição β e de forma geral são mais fracas que outras ligações C – C ou C – H e são, significativamente, mais fracas que as ligações aromáticas, duplas ou triplas. A cisão deste tipo de ligação de carbono sp^3 é conhecida como uma cisão β e ela pode ser aleatória ou de final de cadeia, como observado na Figura 3.1.

b) PROPAGAÇÃO: Esta é a segunda etapa nas reações de radicais livres e conduz não somente a formação de novos radicais, mas também a formação de pequenas moléculas estáveis. Devido ao fato de moléculas maiores com radicais livres possuírem maior estabilidade que moléculas menores com radicais livres, se pequenos radicais forem formados na primeira etapa, eles geralmente reagem com o polímero, formando uma cadeia polimérica com radicais e uma pequena molécula. Este tipo de propagação é conhecido como reação de transferência de radical. Usando a notação P_n para o polímero e R_n para o radical polimérico, as reações de transferência de radicais podem ser indicadas, como segue nas Equações 3.1 e 3.2.

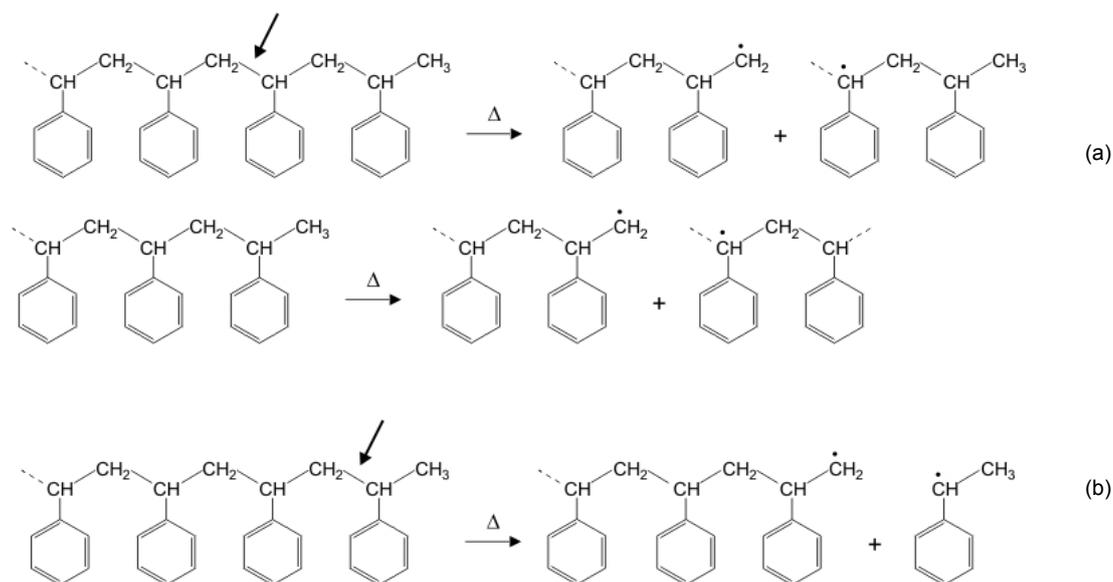
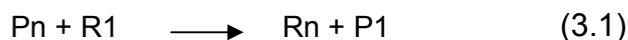
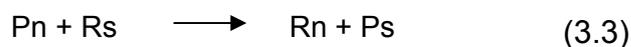


Figura 3.1: Equações que mostram a cisão β da ligação de carbono sp^3 : (a) Cisão aleatória para o poliestireno e (b) Cisão final de cadeia para o poliestireno



Podem-se observar através da Figura 3.2, as equações de transferência de radical para o poli (metacrilato de metila) (PMMA).

Nas reações intramoleculares que envolvem transferências de radical, em vez de transferências ocorrerem de uma molécula pequena para uma molécula grande, podem ocorrer formações de radicais e de estruturas poliméricas diferentes através de mecanismos aleatórios. Este tipo de transferência de cadeia, de um elétron desemparelhado proveniente de uma molécula para outra, é conhecida como transferência intermolecular, a qual pode ser escrita como segue na Equação 3.3 e é representada para o poliestireno na Figura 3.3:



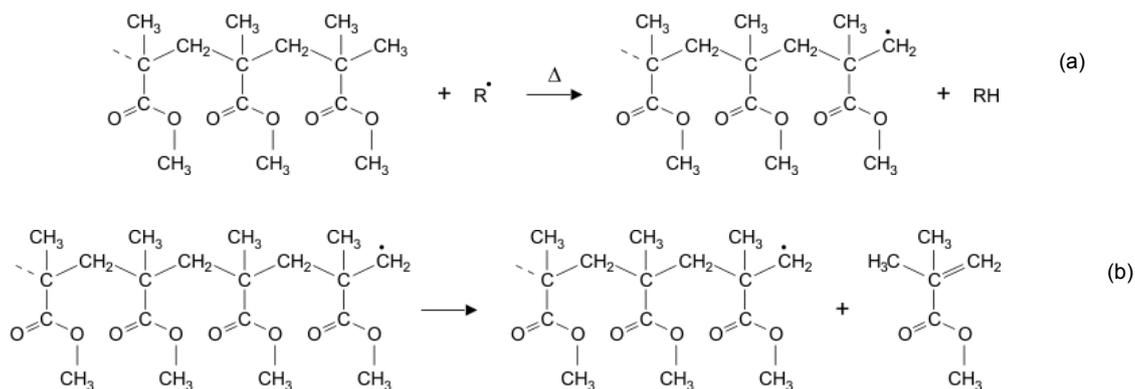


Figura 3.2: Equações que mostram: (a) Reação de transferência de radical para o polimetil metacrilato e (b) continuação da reação de transferência de radical para o polimetil metacrilato, com eliminação de pequenas moléculas.

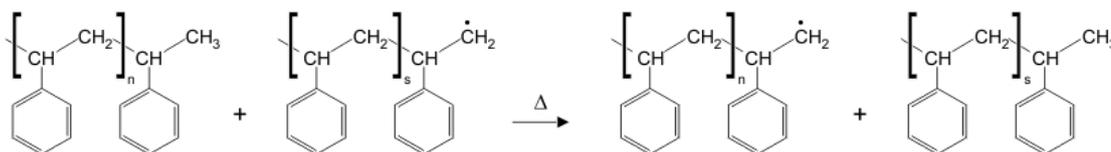
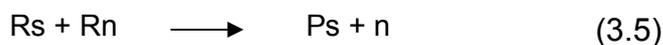


Figura 3.3: Equação mostrando a transferência molecular para o poliestireno.

c) **TERMINAÇÃO:** A terminação é a última etapa do processo da cisão de cadeia através do calor. As reações com radicais podem ser finalizadas através da desproporcionamento ou da recombinação. A reação de desproporcionamento pode ser exemplificada como mostrada na Equação 3.4 e a reação de recombinação, como esquematicamente mostrada, na Equação 3.5. A Figura 3.4 mostra desproporcionamento e a recombinação para o isopreno.



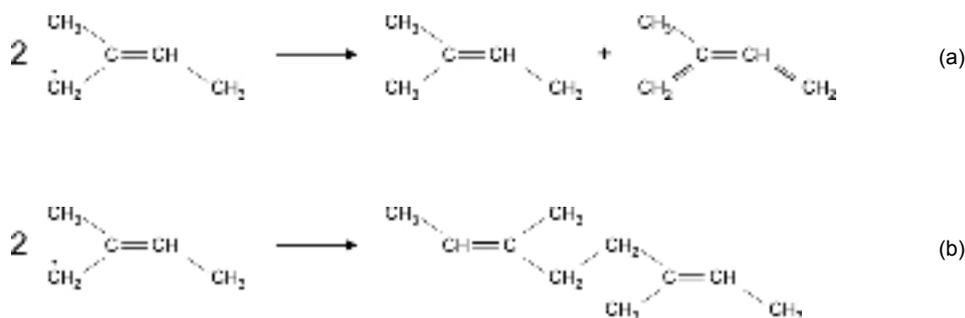


Figura 3.4: Equações que mostram: (a) desproporção para o isopreno e (b) recombinação para o isopreno

3.2.2 Reações dos grupos laterais

As reações dos grupos laterais são comuns durante a pirólise polimérica e elas ocorrem antes da cisão da cadeia ¹¹. A presença de água e dióxido de carbono como principais produtos da pirólise em inúmeros processos pirolíticos podem ser explicados por este tipo de reação. A reação pode ter também um mecanismo de eliminação ou de substituição. As eliminações laterais são comuns para muitos polímeros lineares gerando moléculas menores sem afetar a cadeia principal dos materiais poliméricos, a qual é afetada pelo aquecimento. Além disso, as reações dos grupos laterais podem ter continuidade após o início das reações de cisão de cadeia, e o resultado aparece como um tipo de reação combinada (Maldoveanu, 2005).

Na reação do poli (cloreto de vinila) (PVC) ocorre a eliminação de ácido clorídrico como resultado das reações laterais, como pode ser observado na Figura 3.5. O mesmo processo ocorre com o poli (acetato de vinila), com a eliminação do ácido acético, com o poliéter vinílico e a eliminação de álcoois, etc (Maldoveanu, 2005).

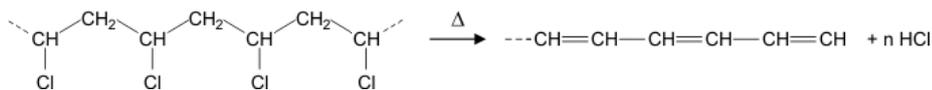


Figura 3.5: Equação mostrando a reação lateral para o PVC com eliminação de ácido clorídrico.

¹¹ I. C. McNeil, J. Anal. Appl. Pyrol., 40-41 (1997) 21.

3.2.3 Reações combinadas

O aquecimento em temperaturas relativamente baixas, entre 100 - 300°C, pode originar reações laterais, e fazer com que a cadeia principal do polímero continue intacta. Em temperaturas típicas de pirólise, entre 500° C e 800° C, as reações laterais e de cisão de cadeia, ocorrem simultaneamente ou rapidamente uma seguida da outra, como reações combinadas. As reações combinadas ganham lugar com um estado de transição cíclico ou com formação de radicais livres. Estes radicais livres formados durante a cisão da cadeia polimérica ou durante as reações laterais podem interagir com outra parte da molécula.

As reações pirolíticas podem parecer mais complicadas que outras reações. Isto ocorre pelo fato de existir reações subseqüentes às reações iniciais (Maldoveanu, 2005).

O craqueamento térmico dos polímeros em temperaturas elevadas, segundo Lee et al. (2002), além de ser de alto custo, devido ao consumo de energia, produz produtos de baixo valor agregado, com larga faixa de ponto de ebulição.

A degradação catalítica gera produtos com um menor número de átomos de carbono, reduzindo também a temperatura (Pierella et al. 2005). Os hidrocarbonetos pesados são convertidos em produtos leves (baixo peso molecular), os quais consistem principalmente de produtos líquidos, com cadeia carbônica de C₅ – C₁₁, o que corresponde à cadeia carbônica da gasolina (Lee et al., 2002).

Vários catalisadores vêm sendo utilizados no craqueamento catalítico de polímeros, sendo enfatizado o efeito dos catalisadores zeolíticos (Lin et al., 2004). O autor Walendziewski (2002) empregou óxidos metálicos como catalisadores. Já Kim et al. (2002) empregaram zeólitas e catalisadores sólidos ácidos e Lee et al. (2002), bem como Ribeiro et al. (2004), utilizaram zeólitas de FCC (craqueamento catalítico fluidizado), que apresentaram resultados satisfatórios em ambos os trabalhos.

A utilização de catalisadores na degradação de rejeitos plásticos apresenta um custo elevado, uma vez que estes catalisadores podem ser facilmente desativados. Este alto custo pode ser revertido com a re-utilização de catalisadores de FCC exauridos, uma vez que estes produzem um bom resultado na degradação dos plásticos, e operando em temperaturas relativamente baixas (Lee et al., 2002).

3.3 Pirólise Catalítica: Catalisadores

Os estudos sobre a pirólise catalítica de polímeros publicados em periódicos internacionais (Uddin et al., 1996; Lee et al., 2002; Ali et al., 2002, etc.) empregam, na maioria, catalisadores zeolíticos.

As zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorvente para purificação de gases, tais como purificação de H₂, recuperação de CO₂, como trocadores iônicos em detergentes, dentre diversas outras aplicações no ramo da adsorção (Thomas, Crittenden, 1998), mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å (Luna e Schuchardt, 2001)^{12, 13, 14, 15}.

Apesar de sua vasta utilização como adsorventes, as zeólitas são consideradas os materiais mais promissores na busca do catalisador ideal. O mecanismo deste catalisador onírico funcionaria como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta (Luna e Schuchardt, 2001)¹⁶. A eficiência das zeólitas em catálise, a qual garante uma grande aplicação, se deve a algumas peculiaridades destes materiais. Algumas destas propriedades das zeólitas são citadas por Luna e Schuchardt (2001)^{17, 18, 19, 20, 21, 22} e encontram-se na Tabela 3.2.

¹² Corma, A.; Chem. Rev. 1997, 97, 2373.

¹³ Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; Dwyer, F. G.; Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1989.

¹⁴ Sheldon, R. A.; Dakka, J.; Catal. Today, 1994, 19, 215.

¹⁵ Sheldon, R. A.; Curr. Opin. Solid State & Mat. Sci. 1996, 1, 101.

¹⁶ Sheldon, R. A. [in] Grasseli et al. (eds.), 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, Elsevier, Amsterdã, 1997.

¹⁷ Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.; Catalise Heterogênea, Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

¹⁸ Holson, D. H.; Haag, W. O.; Lago, R. M.; J. Catal. 1980, 61, 390.

¹⁹ Corma, A. [in] Zeolite Microporous Solids: Synthesis Structure and Reactivity, NATO ASI Series, 352, Kluwer Academic, Holanda, 1992.

²⁰ Gianetto, G.; Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, Ed. Caracas, 1990.

²¹ Weisz, P. B.; Frilette, V. J.; J. Phys. Chem. 1960, 64, 382.

²² Smart, L.; Moore, E.; Solid State Chemistry: An Introduction, Chapman & Hall, Londres, 1992.

Tabela 3.2: Propriedades das zeólitas (Autoria própria, baseada em Luna, Schuchardt, 2001).

	Propriedade	Definição
(i)	Área superficial	Alta área superficial e alta capacidade de adsorção
(ii)	Adsorção	Propriedades da adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas até altamente hidrofílicas
(iii)	Estrutura	Estrutura que permite a criação de sítios ativos
(iv)	Compatibilidade	Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias primas usadas na indústria
(v)	Seletividade de forma	Complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma

Considerando a estrutura das zeólitas, esta permite a criação de sítios ativos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada (Luna e Schuchardt, 2001). Estes são parâmetros estudados por diversos pesquisadores, tais como Lin et al. (2004) e Gobin, Manos (2004), que desenvolveram suas pesquisas sobre a pirólise de polímeros.

3.3.1 Composição das zeólitas

Nas zeólitas, o controle da acidez é muito importante para a eficiência do processo de catálise. Este controle pode ser feito através da relação de silício e alumínio presente na composição zeolítica. Esta razão Si:Al pode variar de 1 : 1 até ∞ : 1 (Ruthven, 1984, Luna e Schuchardt, 2001). Sendo assim, pode-se obter zeólitas com acidez de Bronsted comparável à do ácido sulfúrico. Na Tabela 3.3²³, segue a comparação de peneiras moleculares microporosas, através de suas propriedades e composição (Luna e Schuchardt, 2001).

²³ Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 1144.

Tabela 3.3: Composição de propriedades de zeólitas e análogos (Luna e Schuchardt, 2001).

Peneira molecular	Composição	Propriedades
Aluminossilicatos	$(\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Al}^{\text{III}}-\text{Si}^{\text{IV}})^-$ H^+ ou $\text{M}^{\text{n+}}$	Carga negativa na estrutura, hidrofílica, tem sítios ácidos e de troca iônica
Silicalitas	$\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Si}^{\text{IV}}$	Não tem sítios ácidos nem de troca iônica, estrutura neutra e hidrofóbica.
Alumínofosfatos	$\text{Al}^{\text{III}}-\text{O}-\text{P}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Al}^{\text{III}}$	Não tem sítios ácidos nem de troca iônica, estrutura neutra e hidrofóbica.
Silicaluminofosfatos (SAPO)	$(\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Al}^{\text{III}}-\text{O}-\text{P}^{\text{V}})^-$ H^+ ou $\text{M}^{\text{n+}}$	Carga negativa na estrutura, hidrofílica, tem sítios ácidos e de troca iônica.

A preferência da utilização das zeólitas como catalisadores pirolíticos se deve as suas propriedades, as quais na prática são responsáveis por uma série de fatores, que dependendo da intenção do pesquisador, podem ser considerados como fatores positivos.

A Tabela 3.8 mostra que a maioria dos autores pirolisou suas amostras na presença de zeólitas. Algumas vezes as zeólitas utilizadas estavam exauridas, como se observa nos trabalhos de Lee et al. (2002) e Ali et al. (2002) que utilizaram catalisadores de FCC exauridos em seus trabalhos.

Os efeitos das propriedades das zeólitas no processo de degradação dos polímeros, ou a influência destas propriedades no produto final da pirólise é mais bem observado quando se realiza a comparação com a degradação exclusivamente térmica, ou seja, na ausência de catalisadores.

Esta comparação pode ser observada no trabalho de Marcilla et al. (2005), Sakata et al. (1999) Gobin, Manos (2004) Uddin et al. (1996), Walendziewski (2002), dentre outros pesquisadores e pode ser mais bem observada na discussão dos dados presentes na Tabela 3.8.

Através dos estudos comparativos dos trabalhos, fica claro o efeito do catalisador sobre o produto gerado pela decomposição dos plásticos. Importante salientar que não somente o catalisador interfere no produto obtido pela pirólise, mas são diversos os parâmetros que afetam o processo, como já foi visto anteriormente.

A força ácida do catalisador utilizado é responsável pelo produto obtido no processo pirolítico dos materiais plásticos. Os catalisadores com sítios ácidos fortes catalisam o craqueamento em hidrocarbonetos mais leves e os catalisadores com sítios ácidos mais fracos levam a obtenção de maior quantidade de produtos líquidos (Sakata et al., 1999). O catalisador mesoporoso não ácido, a base de sílica,

proporciona uma maior quantidade de produtos líquidos e menos quantidade de resíduos (Sakata et al., 1999). Este resultado está de acordo com Sampaio et al. (2003) que verificou que o craqueamento catalítico depende da acidez total, força ácida dos sítios ácidos e outras propriedades peculiares das zeólitas, que são responsáveis pela sua eficiência em catálise (Luna; Schuchardt, 2001).

A estrutura porosa das zeólitas proporciona uma espécie de seletividade por exclusão de tamanho por possuírem uma superfície interna muito grande, são capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais. Desta forma, somente podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cuja dimensão é inferior a certo valor crítico que varia de zeólita para zeólita (Luna; Schuchardt, 2001).

3.4 Principais Polímeros Pirolisados

Atualmente muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de sanar os problemas causados pela grande quantidade de rejeitos plásticos existentes. Desta forma, encontram-se na literatura, principalmente na internacional (Arena et al., 2005; Lee et al., 2002; Lin et al., 2004; Walendziewski, 2002), alguns estudos sobre pirólise de polímeros, com ou sem o auxílio de catalisadores. Estes estudos têm envolvido diversos polímeros, dentre os quais são mais freqüentemente encontrados o polietileno, seja ele de alta ou baixa densidade (PEAD e PEBD respectivamente), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS) como se observa nos trabalhos dos autores abaixo citados. Os resultados obtidos por diversos autores que pirolisaram amostras plásticas serão tratados no tópico 3.6.

Miskolczi et al. (2004), realizaram a pirólise de duas misturas de rejeitos plásticos residenciais, contendo polietileno e polipropileno e uma delas contendo ainda 8% de poliestireno e uma pequena fração de outros polímeros.

Kim et al. (2002), também utilizaram em seu trabalho amostras de polipropileno e poliestireno, porém realizaram a degradação destes com a presença de catalisadores sólidos-ácidos.

Lee et al. (2002) realizaram a pirólise catalítica de poliestireno, polietileno e polipropileno, com o auxílio de catalisadores exauridos de FCC. De forma semelhante trabalhou Walendziewski (2002), que também utilizou poliestireno,

polipropileno e polietileno, porém com catalisadores alcalinos e a base de sólidos metálicos.

Sakata et al. (1999), Ribeiro et al. (2004), Valle et al. (2004) e Gobin, Manos (2004), realizaram a pirólise catalítica somente de polietileno e polipropileno.

A pirólise de polietileno foi realizada por Uddin et al. (1997), que estudaram a degradação térmica e catalítica de 4 tipos de polietilenos.

Lin et al. (2004) que realizaram a pirólise do polietileno de alta densidade e Ali et al. (2002) utilizaram diversos tipos de catalisadores “usados” para auxiliar na degradação do polietileno de alta densidade.

O destaque dado pelos autores nestes três polímeros vinílicos, polietileno, polipropileno e poliestireno, se deve ao fato de que eles são representantes da grande maioria dos polímeros consumidos. Dentre a grande variedade de resinas termoplásticas, apenas seis representam cerca de 90% do consumo. São elas: polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (cloreto de vinila) (PVC) e polietileno tereftalato (PET) (CEMPRE, 2000).

A Tabela 3.4 (CEMPRE, 2000), apresenta dados onde se pode observar que o consumo de plásticos no Brasil vem crescendo nos últimos anos. A tendência é a aceleração do consumo das resinas plásticas com o crescimento econômico.

Tabela 3.4: Evolução do consumo de alguns plásticos no Brasil

Plástico	Consumo (mil t/ ano)					
	1987	1988	1989	1990	1991	1998
HDPE	214	204	207	230	258	564
LDPE	516	455	473	460	485	720
PP	231	212	232	230	290	595
PS	148	140	140	125	127	233
PVC	414	403	403	340	400	608
PET	-	-	-	7	12	249

PEAD – Polietileno de alta densidade, PEBD – Polietileno de baixa densidade, PP – Polipropileno, PS – Poliestireno, PVC – poli (cloreto de vinila), PET – Poli (tereftalato de etileno).

Pode-se observar que o polietileno de alta densidade teve seu consumo aumentado em aproximadamente 163% em 11 anos, desde 1987. O polietileno de baixa densidade teve seu consumo aumentado em aproximadamente 39%, o polipropileno em 157%, o poliestireno em 57%, o poli (cloreto de vinila) em aproximadamente 46%. Por outro lado o poli (tereftalato de etileno), teve um aumento no consumo de 7 mil toneladas por ano para 249 mil toneladas por ano, em apenas 7 anos, números estes que correspondem a um aumento de aproximadamente 3457%. Este fato pode ser atribuído à difusão relativamente recente do PET.

3.4.1 Pirólise de polímeros comuns

A pirólise dos três polímeros vinílicos está dividida neste tópico em: (a) Polietileno, (b) Polipropileno e (c) Poliestireno.

(a) Polietileno (PE)

A pirólise do polietileno em atmosfera inerte inicia em aproximadamente 280° C e ocorre principalmente seguindo reações de fragmentação e hidrogenação, a fragmentação se mostra predominante a temperaturas abaixo de 600°C. Os hidrocarbonetos de 2 até 90 carbonos têm sido identificados em pirogramas. Três tipos de moléculas provenientes das reações de fragmentação são as mais comuns, as quais são nomeadas como alcanos, alquenos e α,ω – dienos. Traços de hidrocarbonetos também podem ser formados durante a pirólise. Algumas reações típicas da pirólise do polietileno são mostradas nas equações de 3.6 – 3.9.

O mecanismo de decomposição térmica do polietileno começa com uma cisão aleatória, continua com a reação de propagação que gerará um novo radical polimérico e uma molécula menor e estável e termina com a reação de terminação que também irá gerar uma molécula estável, por exemplo, por desproporcionamento com a geração de um alcano e de uma α -olefina, como mostrada na Figura 3.6.

A eliminação do etileno (o monômero) não é energeticamente favorecida, desta forma ela não ocorrerá. Dienos são formados durante a pirólise pelo mesmo processo descrito acima, com uma α -olefina submetendo-se a clivagem, seguida por uma desproporcionamento com a formação de um α,ω – dieno. Em altas temperaturas,

aproximadamente 700 - 800° C, traços de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são formados no processo de pirólise (Maldoveanu, S. C., 2005)^{24, 25}.

A decomposição térmica de diversos tipos de polietilenos com características diferentes, não mostrou diferença significativa no processo de decomposição térmica, quando nenhum catalisador foi utilizado. No entanto, na presença de catalisadores sólidos ácidos, consideráveis diferenças na temperatura da decomposição foram evidenciadas (Maldoveanu, S. C., 2005)²⁶.

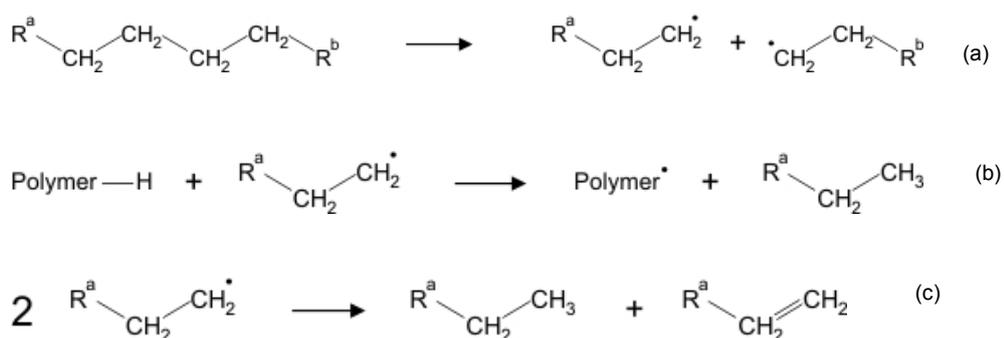
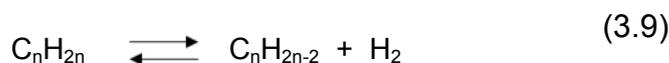
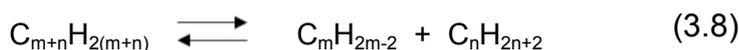
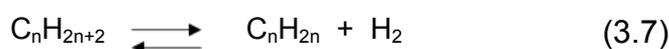
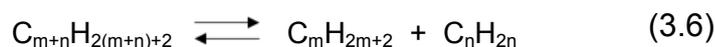


Figura 3.6: (a) Início do mecanismo de degradação térmica do polietileno, (b) reação de propagação para o PE com geração de uma molécula menor estável e (c) reação de terminação para o PE com geração de alcano e α -olefina.

²⁴ R. Font, I. Aracil, A. Fullana, I. Martin-Gullon, J. A. Conesa, J. Anal. Appl. Pyrol., 68 (2003) 599.

²⁵ M. Blazsó, J. Anal. Appl. Pyrol., 32 (1995) 7.

²⁶ A. Marcilla, A. Gómez, A. N. Garcia, M. M. Olaya, J. Anal. Appl. Pyrol., 64 (2002) 75.

A decomposição do polietileno gera diversos fragmentos moleculares. Para o polietileno de alta densidade (PEAD) aquecido a temperaturas entre 335° C e 450° C, os fragmentos moleculares incluem hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos mono e di-insaturados provenientes de C₂ – C₉₀. O aquecimento a temperaturas mais baixas mostrou favorecer fragmentos moleculares maiores. Para o polietileno de baixa densidade (PEBD), o resultado é similar. Aquecimento deste desde a temperatura ambiente até 500° C, traços de hidrogênio, hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos mono e di-insaturados de C₁ – C₄₀ são obtidos (Maldoveanu, S. C., 2005)²⁷.

(b) Polipropileno (PP)

A degradação do polipropileno, foco deste trabalho, gera entre 10% e 25% de propeno em adição a outros fragmentos tipicamente com 3n números de carbono (1 ≤ n ≤ 6). Contudo, a clivagem da cadeia principal do polipropileno ocorre aleatoriamente e outros fragmentos são gerados com 3n+1 ou com 3n-1 números de átomos de carbono. A primeira reação devido à influência do calor é a cisão aleatória como mostrado abaixo na Figura 3.7 (a), os radicais sofrem adicionalmente reações com formação de pequenas moléculas e outros radicais livres (macro). A formação de duas pequenas moléculas com seis carbonos (alguns através da transferência de hidrogênio) é mostrada na Figura 3.7 (b).

Dependendo da região da cadeia onde ocorre a cisão, moléculas diferentes são formadas, através de reações semelhantes, como se observa na Figura 3.8. A quantidade relativa dos fragmentos moleculares depende da estereoregularidade e das condições experimentais da pirólise.

Os compostos obtidos do polipropileno sob aquecimento incluem hidrocarbonetos saturados desde C₂ e maiores, com produto monomérico de 0,17% para o aquecimento na faixa de 328°C até 410°C^{28, 29 30}. Os fragmentos poliméricos menores são obtidos em maior quantidade quando a temperatura aumenta entre 400°C e 1200°C³¹ (Maldoveanu, 2005).

²⁷ I. C. McNeil, M. H. Mohammed, *Polym. Degrad. Stab.*, 48 (1995) 175.

²⁸ J. Liggat, in J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, eds., *Polymer Handbook*, J. Wiley, New York, 2000.

²⁹ M. T. Sousa Pessoa de Amorim, C. Bouster, J. Veron, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 4 (1982) 103.

³⁰ S. L. Madorsky, S. Straus, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 53 (1954) 361.

³¹ S. Straus, S. L. Madorsky, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 66A (1962) 401.

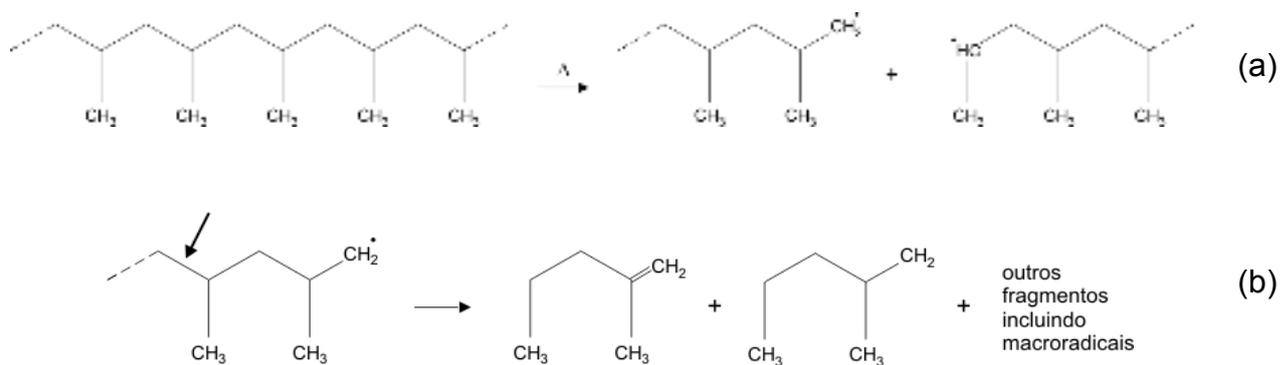


Figura 3.7: (a) Equação mostrando a reação de cisão aleatória do PP, (b) formação de pequenas moléculas devido à cisão do PP.

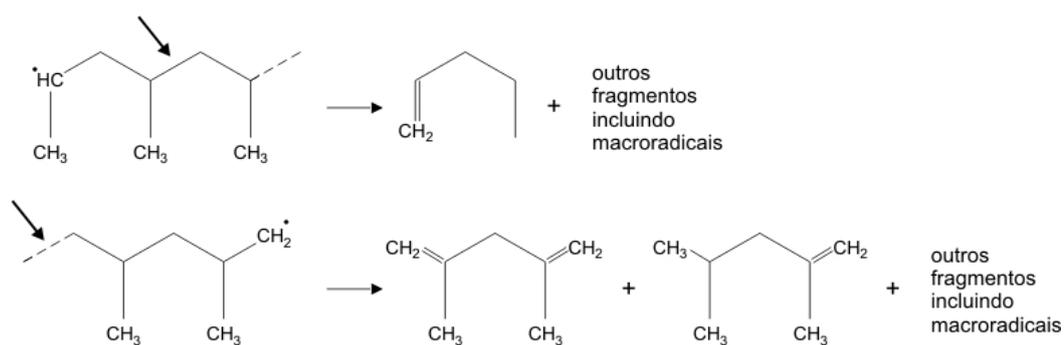


Figura 3.8: Equação mostrando a formação de diferentes moléculas devido à cisão da cadeia do PP em lugar diferente.

(c) Poliestireno (PS)

A pirólise do poliestireno envolve despropagação e terminação de primeira ordem³². A decomposição inicial ocorre entre 300 - 330°C³³. A média da energia de ativação para a decomposição do poliestireno é 43 kcal. mol⁻¹. (Maldoveanu, 2005)^{34, 35}

A análise térmica da decomposição de 3,5 mg de PS com $M_w = 280000$ em ar e empregando uma rampa de temperatura entre 30°C e 830°C com taxa de aquecimento de 10° C/ min, pode-se constatar que a decomposição do PS inicia a 300° C e não deixa uma quantidade visível de resíduos carbônicos. A taxa de degradação é influenciada pelo método no qual o PS foi sintetizado¹⁶ (Maldoveanu, 2005).

Considerando a pirólise do PS, tem sido observado que os polímeros com alta massa molecular quando comparados com os polímeros com menor massa molecular, produzem maior quantidade de monômeros. Diferenças são também observadas entre os pirogramas para polímeros do tipo H – H (cabeça – cabeça) e os pirogramas do tipo H – T (cabeça – cauda) (Maldoveanu, 2005)³⁶.

Os resultados da pirólise do PS em outras condições também têm sido reportados, como mostrado no tópico a seguir. Por exemplo, pirólise com diferentes catalisadores, tais como os sólidos – ácidos, tem mostrado gerar modificações nos produtos específicos do pirolisado. Durante a pirólise do PS com catalisadores sólidos – ácidos, o aumento do tempo de contato e a superfície ácida realçam a produção do etilbenzeno.

A geração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) na decomposição do PS também tem sido reportada (Maldoveanu, 2005)³⁷. Foi demonstrado que a quantidade de PAHs aumenta quando a temperatura da pirólise aumenta.

O oxigênio tem mostrado um papel importante na degradação do PS. A energia de ativação para a degradação térmica do PS em temperaturas acima de 350° C diminui de 188 para 90 kJ.mol⁻¹ na presença do excesso de oxigênio. O mecanismo

³² G. G. Cameron, W. A. Bryce, I. T. McWalter, *Eur. Polym. J.*, 20 (1984) 563.

³³ N. M. Bikales, H. F. Mark, G. Menges, C. G. Overberger, (eds.) *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, 2nd ed., Wiley, New York, 1989.

³⁴ C. Bouster, P. Vermande, J. Vernon, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1 (1980) 297.

³⁵ C. Bouster, P. Vermande, J. Vernon, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 15 (1989) 249.

³⁶ M. Tanaka, T. Shimono, Y. Yabuki, T. Shono, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2 (1980) 207.

³⁷ P. T. Williams, P. A. Horne, D. T. Taylor, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 25 (1993) 325.

de degradação na presença do oxigênio também envolve despropagação (Maldoveanu, 2005)³⁸.

A água também mostra efeito na pirólise do poliestireno, uma vez que se esta for realizada na presença de água, existirá o favorecimento da produção de hidrocarbonetos voláteis e do monômero (Maldoveanu, 2005)³⁹.

3.5 Produtos da Pirólise

Os produtos da pirólise de plásticos se dividem em três grupos: líquidos, gases e sólidos. São as condições da pirólise e principalmente o tipo de plástico pirolisado os responsáveis não somente pela proporção nas quais estes grupos estão presentes no produto final, mas também os responsáveis pelas características do produto obtido.

(a) Gases

Os gases produzidos durante a pirólise de plásticos, são considerados aqueles que não são condensáveis na temperatura ambiente. São normalmente compostos por hidrocarbonetos leves de cadeia carbônica entre $C_1 - C_4$, e com pontos de ebulição bastante baixos, semelhantes aos produtos gasosos ou combustíveis gasosos, provenientes das refinarias de petróleo, que contêm metano, etano, etileno, propileno, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e nitrogênio, e ainda em baixas concentrações, vapor de água, oxigênio e outros gases (Speight, 1999).

Os produtos gasosos de uma refinaria são de uma forma geral, misturas de vários gases, onde cada gás é produto de um processo na refinaria. Sendo assim, a composição do gás natural, manufaturado e mistura de gases variam amplamente.

A aplicação destes gases é normalmente baseada no desempenho nos equipamentos, no poder calorífico, no teor de enxofre, dentre outros (Speight, 1999).

(b) Líquidos

Os líquidos provenientes da pirólise de plásticos são normalmente divididos em duas categorias: leves e pesados. Os leves são chamados de gasolina e possuem

³⁸ B. Ellis, Polymers. A property Database, CRC Press, Boca Raton 2000.

³⁹ P. L. Beltrame, L. Bergamasco, P. Carniti, A. Casteli, F. Berini, G. Audisio, J. Anal. Appl. Pyrol., 40-41 (1997) 451.

cadeia carbônica entre $C_5 - C_{11}$, sendo que alguns autores consideram a cadeia carbônica da gasolina com $C_4 - C_{12}$ (IBP, 1989; Speight, 1999), com ponto de ebulição entre 30 e 215°C segundo a Resolução ANP N°6, 2005. Os hidrocarbonetos pesados possuem cadeia carbônica mais extensa que varia de aproximadamente $C_{11} - C_{21}$, e o ponto de ebulição também é mais elevado. Normalmente a gasolina constitui a fração mais representativa do produto formado na pirólise de plásticos.

Com base nisto, a seguir são apresentadas informações básicas sobre a gasolina de petróleo.

□ Gasolina

A gasolina é definida como uma mistura de hidrocarbonetos voláteis e inflamáveis, com faixa de ebulição em sua maioria abaixo de 200°C, derivada do petróleo e utilizada como combustível para combustão interna em motores e como solvente para óleo e gorduras (Speight, 1999; IBP, 1989).

Os hidrocarbonetos componentes da gasolina são membros das séries parafínica, olefínica, naftênica e aromática e suas proporções dependem dos petróleos e dos processos utilizados (IBP, 1989).

A gasolina, por ser uma mistura bastante complexa, tem sua composição que pode variar amplamente, sendo que mesmo com a mesma octanagem as gasolinas possivelmente serão diferentes, não somente na característica física, mas também na estrutura molecular. Desta forma refinarias distintas, com petróleos diferentes irão gerar gasolinas com características próprias.

As primeiras gasolinas eram produzidas por simples destilação, separando do petróleo cru as frações mais valiosas, que são as mais voláteis. Os processos atuais da produção da gasolina envolvem maior aproveitamento do petróleo cru através do craqueamento, onde moléculas de maior peso molecular proveniente do petróleo são transformadas em produtos de menor peso molecular. Primeiramente este craqueamento era realizado apenas termicamente, mas a partir de 1937 iniciou-se o craqueamento com catalisadores que facilitam as reações químicas, produzindo mais gasolinas e podendo operar em pressões reduzidas. Estes catalisadores que podem ser utilizados em forma de grânulos, pérolas, etc. ou finamente dividido,

comportando-se como um fluido (craqueamento fluido) são vários, como argilas ou compostos naturais contendo sílica.

Para se melhorar as características da gasolina, de forma a produzi-la com características desejáveis para consumo e aplicação, muitos processos são realizados na refinaria para melhorar as características dos hidrocarbonetos componentes da gasolina. A Tabela 3.5 apresenta alguns desses processos e suas finalidades.

A qualidade da gasolina é dependente da sua aplicação. Por exemplo, a gasolina utilizada para aviação possui uma faixa de ebulição (38 – 170°C), mais restrita que a gasolina automotiva (-1 – 200°C). (Speight, 1999)

Atualmente a qualidade é também determinada com base no poder e economia que um motor pode produzir. Em 1933, o surgimento de um teste realizado em um motor monocilíndrico permitiu a comparação das gasolinas em termos do índice de octanos, onde quando maior esse índice, maior também a eficiência e poder no motor (Speight, 1999).

A qualidade antidetonante é fundamental, sendo que se esta qualidade for baixa, ocorre a detonação que é um fenômeno de combustão anormal. O índice de octano de uma gasolina é uma medida de sua qualidade antidetonante, ou capacidade de resistir à detonação.

Tabela 3.5: Tecnologias de refinamento para produção de gasolina reformulada (Adaptado de Speight, 1999 e IBP, 1989).

Tecnologia	Objetivo
Polimerização	Conversão de olefinas gasosas em olefinas líquidas, aumento do peso molecular.
Reforma	Aumento da octanagem
Isomerização	Conversão de hidrocarbonetos lineares em hidrocarbonetos ramificados
Alquilação	Produção de líquidos a partir de gases, semelhantemente a polimerização. Reagir olefinas com parafinas.
Hidrocraqueamento	Permitir a operação da refinaria com grande variedade de carga, como: gasóleos virgens, óleos de reciclagem, gasóleos de craqueamento, etc.
Craqueamento	Conversão de compostos de alto peso molecular em compostos mais leves.

As condições de temperatura, pressão e tempo de craqueamento influenciam no índice de octanos, onde em geral altas temperaturas e baixas pressões geram gasolina com mais octanos. O número de octanos também aumenta com as ramificações e nas olefinas o índice de octano é maior que nas parafinas.

Como observado na Tabela 3.5, a reforma é um processo que visa melhorar a octanagem da gasolina, desta forma exemplifica-se que os processos de refino melhoram a qualidade dos componentes da gasolina.

Como se pode observar, a gasolina é uma mistura de todos estes componentes e o processo físico que realiza esta mistura é bastante simples. No entanto a seleção destes componentes e a proporção em estes devem estar presentes na gasolina caracterizam um dos mais complexos problemas em uma refinaria (Speight, 1999).

A reforma é um processo bastante importante na refinaria, e ela pode ser térmica e catalítica. Na térmica o processo resume-se a transformação de compostos mais pesados de baixa octanagem em olefinas e parafinas mais leves com octanagem mais elevada. Na catalítica a melhoria da octanagem também é obtida por reações de rearranjos moleculares (IBP, 1989).

Uma parte do hidrogênio liberado nos processos de reforma irá reagir com o enxofre que está presente em quase todos os produtos provenientes do petróleo, formando gás sulfídrico que é facilmente removido. Os compostos de enxofre são indesejáveis por várias questões como: odores, produção de compostos corrosivos, por prejudicar certos catalisadores, formação de compostos que contribuem para poluição atmosférica, formação de ácidos sulfurosos e sulfúricos, dentre outros (IBP, 1989).

(c) Sólidos

Os sólidos da pirólise de plásticos são aqueles que não são transformados nem em líquidos nem em gases pelo processo pirolítico. Normalmente são produzidos em pequenas proporções.

Neste trabalho, além da pirólise térmica do PP, também foram realizadas pirólises catalíticas e com a adição de xisto betuminoso. Nestes casos, a geração de resíduos é expressiva. Para estes casos, estudou-se o aproveitamento de tais

produtos em processos de adsorção de contaminantes presentes em águas residuárias, através da realização de ensaios padronizados.

A seguir são apresentados aspectos básicos da aplicação dos processos de adsorção, necessários para o entendimento dos estudos realizados.

▣ **Fundamentos dos processos de adsorção**

Ao se considerar o fundamento da adsorção, se faz necessário saber que existem dois tipos de adsorção: adsorção física e química. A adsorção física envolve apenas forças intermoleculares relativamente fracas, enquanto que a quimiossorção envolve, essencialmente, ligações químicas entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente (Ruthven, 1984). Todos os processos de adsorção discutidos neste trabalho são referentes à adsorção física.

O processo do acúmulo de substâncias, ou acúmulo da concentração de substâncias em uma superfície, essencialmente através da atração de moléculas de um adsorvato pela superfície de um adsorvente, é conhecido como adsorção (Thomas e Crittenden, 1998; Metcalf & Eddy, 2002).

Segundo Metcalf & Eddy, (2002), o adsorvato é a substância que está sendo removida da interface da fase líquida, e adsorvente é a fase sólida, líquida ou gasosa na qual o adsorvato se acumula.

De acordo com o Neely e Isacoff (1982), Thomas e Crittenden (1998), Ruthven (1984), o fenômeno de adsorção é regido por forças de Van der Waals e por forças eletrostáticas. A contribuição das forças de Van der Waals estão presentes em todos os processos de adsorção enquanto que as forças eletrostáticas contribuem significativamente apenas no caso de adsorventes com estrutura iônica (Ruthven, 1984).

A força de Van der Waals, também conhecida como força de dispersão, surge quando um átomo induz um momento elétrico em um átomo próximo. Quando uma molécula aproxima-se de uma superfície, sua energia potencial é diminuída devido à atração mútua entre a molécula e a superfície, induzida por seus momentos dipolo. Esta atração vai aumentando até uma distância crítica, conhecida como distância de Van der Waals, onde surge um rápido aumento no potencial de repulsão quando a nuvem eletrônica da molécula começa a se sobrepor à nuvem eletrônica da

superfície. A energia potencial de atração e repulsão é diferente de um adsorvato para outro, tendo em vista que o grau de polaridade do adsorvato determina a magnitude do potencial de atração (Neely e Isacoff, 1982).

As forças eletrostáticas também podem contribuir para a energia potencial de adsorção. Em alguns casos elas são tão importantes que chegam a ser predominantes. Alguns exemplos nos quais as forças eletrostáticas predominam são em adsorventes e adsorvatos polares ou iônicos. Nestes casos, as moléculas do adsorvato se arranjam próximas à superfície com diferente carga, resultando em atração eletrostática que pode chegar a ser mais forte que a atração de Van der Waals.

Diferentemente da força de Van der Waals, as forças eletrostáticas podem ser atrativas ou repulsivas. Se a carga predominante da superfície adsorvente for igual à carga do adsorvato, então as forças serão repulsivas. No entanto, se as cargas forem opostas, elas serão atrativas (Neely e Isacoff, 1982)

Segundo Metcalf & Eddy, (2002), o processo de adsorção ocorre em três etapas: macrotransporte, microtransporte e sorção. O macrotransporte envolve o movimento do adsorvato para o adsorvente por difusão e advecção. O microtransporte envolve a difusão do material orgânico através do sistema macroporoso para os sítios de adsorção dos microporos do sólido adsorvente.

Importante considerar que além das características básicas do adsorvente, tais como porosidade e área superficial, outros fatores influenciam nos processos físicos de adsorção, como: natureza do adsorvato e do adsorvente, temperatura do processo, pH da solução e presença de sais (Cooney, 1998).

Um adsorvente para ser economicamente e comercialmente efetivo precisa ter um grande volume interno, que seja acessível pelos componentes a serem removidos do fluido (Thomas e Crittenden, 1998).

Segundo Ruthven (1984), o requisito primário para um processo de separação econômico é um adsorvente com suficiente alta seletividade, capacidade e vida.

Um sólido poroso pode ser inorgânico ou carbônico em sua natureza, natural ou sintético e possuir propriedades de uma peneira molecular. É importante que um bom adsorvente tenha boa propriedade mecânica, que possa ser regenerado mantendo suas propriedades, após sua utilização. E que preferencialmente seja barato para ser produzido (Thomas e Crittenden, 1998).

A elevada área superficial interna dos adsorventes é responsável pela alta capacidade necessária para um bem sucedido método de separação ou purificação. Os adsorventes podem ser criados com área superficial interna que variam de aproximadamente 100 m²/g até mais de 3000 m²/g, porém para aplicações práticas esta faixa é de 300 m²/g até 1200 m²/g (Thomas e Crittenden, 1998).

Ainda de acordo com Thomas e Crittenden (1998) muitos adsorventes como o carvão, sílica gel, aluminas, são formados por uma rede interconectada de microporos, mesoporos e macroporos, que são assim classificados de acordo com o diâmetro médio dos poros, assim como consta na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Classificação dos adsorventes de acordo com o tamanho do poro.

	<i>Diâmetro (nm)</i>
Microporosidade	< 2
Mesoporosidade	2 – 50
Macroporosidade	> 50

Os requisitos para uma capacidade adsorptiva adequada favorecem a utilização dos tradicionais adsorventes microporosos, tais como carvão ativado, sílica gel e alumina ativada, e os mais recentes, cristais de aluminossilicatos e zeólitas. Há, contudo, uma significativa diferença entre estes materiais, sendo que os adsorventes tradicionais possuem uma distribuição no tamanho dos microporos, ou seja, o tamanho médio dos poros é bem distribuído ao longo do sólido adsorvente. Já para as zeólitas, o tamanho do poro é muito mais controlado e preciso, não havendo distribuição virtual no tamanho do poro (Ruthven, 1984, Thomas e Crittenden, 1998).

Para descrever os sistemas de adsorção de gases por sólidos, mais de 40 equações têm sido utilizadas. (EPA, 1991)

No entanto, para sistemas sólido-líquidos, apenas poucas equações têm-se mostrado aplicáveis, sendo as duas mais comumente usadas a Equação de Freundlich e a de Langmuir. De acordo com Cooney (1998), as equações das isotermas de Langmuir e de Freundlich têm sido utilizadas em mais de 99% do tempo para descrever o equilíbrio de adsorção dos solutos com o carvão ativado. A razão é simples, pois em quase todos os casos, uma destas equações se aplicam bem. Tais modelos são discutidos a seguir.

□ **Isotermas de adsorção**

Quando certa quantidade de adsorvente entra em contato com uma solução líquida contendo o adsorvato, o processo de adsorção ocorre até que o equilíbrio seja atingido. De acordo com Neely e Isacoff (1982) e Cooney (1998) o equilíbrio é atingido quando a taxa na qual as moléculas são adsorvidas sobre a superfície do sólido se iguala a taxa na qual elas deixam esta superfície, ou seja, no equilíbrio não significa que a adsorção e a dessorção terminaram, apenas que elas ocorrem em taxas iguais.

Em um processo de adsorção por batelada, por exemplo, certa massa (m) de carvão é misturada com dado volume (V) de uma solução de soluto (adsorvato) com uma concentração inicial (C_o). A mistura do carvão com a solução é então agitada até que o equilíbrio seja atingido, onde a concentração final será a concentração de equilíbrio (C_e), e a massa do soluto adsorvida por unidade de massa do carvão será X/M (Cooney, 1998).

Quando o equilíbrio é atingido, a quantidade do material adsorvido é normalmente determinada com base na concentração, em uma temperatura constante, e o resultado é conhecido como isoterma de adsorção. A concentração é computada através da Equação 3.10, e então usada para desenvolver a isoterma de adsorção (Metcalf & Eddy, 2002). De acordo com EPA (1991), isoterma de adsorção é uma representação gráfica mostrando a quantidade de soluto adsorvida por um adsorvente como função da concentração de equilíbrio do soluto.

$$X/M = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (3.10)$$

Onde:

X/M = Concentração da fase adsorvente depois do equilíbrio, adsorvato/adsorvente (mg/g)

C_o = Concentração inicial do adsorvato, mg/L

C_e = Concentração final de equilíbrio, mg/L

V = Volume de líquido no reator (volume da solução de adsorvato), L

M = Massa do adsorvente, g.

As equações das isotermas de adsorção são expressões da relação entre a quantidade de soluto adsorvido e a concentração do soluto na fase líquida, explica Cooney (1998).

A **Equação de Freundlich (3.11)** é possivelmente a mais antiga (EPA, 1991).

$$X/M = K.C_e^{1/n} \quad (3.11)$$

Onde,

X/M = massa do material adsorvido por unidade do material adsorvente.

C_e = Concentração de equilíbrio do soluto.

$1/n$ e K = Constantes.

A equação de Freundlich foi originalmente proposta como uma expressão empírica, sem fundamentação teórica, mas alguns investigadores se dedicaram em mostrar que a equação de Freundlich tem fundamentação teórica. Para a constante K é atribuída à capacidade ou afinidade do adsorvente e a $1/n$ é atribuída à indicação da intensidade da adsorção (EPA, 1991).

No entanto, Freundlich é utilizada possivelmente porque se aplica bem (Cooney, 1998) e é simples (EPA, 1991). Contém apenas duas constantes positivas (K e $1/n$) que podem ser resolvidas quando a Equação 3.11 é expressa na forma logarítmica, como na Equação 3.12.

$$\log (X/M) = \log K + 1/n . \log C_e \quad (3.12)$$

A partir da logaritmização da Equação 3.11, fica fácil determinar as constantes de Freundlich tornando-se equivalente a Equação 3.12 com uma simples regressão linear: $y = a + b.x$, onde: $y = \log (X/M)$; $a = \log K$; $b = 1/n$; $x = \log C_e$.

De acordo com Atun et al. (2003), para uma adsorção favorável, o parâmetro $1/n$ deve sempre ser um valor entre 0 e 1. E o grau de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente é maior quando $1/n$ se aproxima de zero.

Segundo Cooney (1998), Thomas e Crittenden (1998) a equação da isoterma de Freundlich não indica que a adsorção se limita quando a superfície da monocamada está completa ($\theta = 1$), diferentemente da Equação de Langmuir.

A **Equação de Langmuir (3.13)**, segundo Thomas e Crittenden (1998) e Cooney (1998) descreve um sistema contendo um adsorvato e um adsorvente, onde a adsorção é limitada à monocamada da superfície do material adsorvedor.

$$\frac{X/M}{1 + b \cdot C_e} = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.13)$$

Onde:

X/M = massa do material adsorvido por unidade do material adsorvente.

C_e = Concentração de equilíbrio do soluto.

b e q_m = Constantes.

Para a constante q_m é atribuída a capacidade do adsorvente, ou seja, a quantidade ou concentração máxima que o adsorvente pode reter, e b refere-se à energia de ligação entre o adsorvato e o adsorvente.

Segundo EPA (1991), a equação de Langmuir é frequentemente usada devido a sua facilidade de aplicação. Da mesma forma que para a equação de Freundlich, existem apenas duas constantes (b e q_m) e ambas são positivas. A Equação 3.14 representa umas das formas linearizadas da equação de Langmuir, também conhecida por “recíproca dupla da equação de Langmuir”.

$$\frac{1}{X/M} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(b \cdot q_m \cdot C_e)} \quad (3.14)$$

Assim como para Freundlich, tornando-se equivalente a equação linearizada (3.14) com uma simples regressão linear é fácil obter o valor das constantes: $y = a + b \cdot x$, onde $y = 1/(X/M)$; $a = 1/q_m$; $b = 1/(b \cdot q_m)$ e $x = 1/C_e$.

Segundo Cooney (1998) no sistema descrito pela equação de Langmuir, a taxa de adsorção é considerada como sendo proporcional à concentração do soluto no líquido (C_e) e a quantidade da área superficial do carvão que está com vacâncias ($1 - \theta$) onde θ é área superficial coberta, ou seja, sem vacâncias. Quando a área superficial coberta (θ) é apresentada em termos de unidade de massa, é usualmente preferível substituir θ por X/M . Já a taxa de dessorção é considerada como sendo

proporcional à quantidade de soluto na superfície. A Equação 3.15 representa a taxa de adsorção e a Equação 3.16 representa a taxa de dessorção, onde k e k' são constantes.

$$\text{Taxa de adsorção} = k \cdot C_e \cdot (1 - \theta) \quad (3.15)$$

$$\text{Taxa de dessorção} = k' \cdot \theta \quad (3.16)$$

Ao se considerar que no equilíbrio, a taxa na qual as moléculas são adsorvidas se iguala a taxa na qual elas são dessorvidas, como já foi visto anteriormente, obtemos as Equações 3.17 e 3.18, onde $b = k/k'$

$$k \cdot C_e \cdot (1 - \theta) = k' \cdot \theta \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{k \cdot C_e}{(k' + k \cdot C_e)} = \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.17) \text{ ou } (3.18)$$

Substituindo θ por X/M , uma vez que estes são proporcionais, obtemos a equação de Langmuir (Equação 3.13).

Também segundo Cooney (1998), é importante notar que θ é igual a $(X/M)/q_m$ e ainda que quando θ se iguala a 1, ou seja, quando a adsorção deve cessar na teoria de Langmuir, q_m se iguala a X/M . Desta forma, q_m representa a concentração da espécie adsorvida na superfície quando de uma completa cobertura da monocamada é atingida.

O modelo de Langmuir também apresenta o modelo de equilíbrio R_L . O cálculo de R_L é feito através da Equação 3.19, onde R_L é um coeficiente indicador do processo de adsorção. A Tabela 3.7 apresenta o comportamento dos processos de adsorção

Tabela 3.7 – Relação entre o coeficiente b o processo de adsorção

R_L	Processo de Adsorção
>1	Não favorável
$=1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$=0$	Irreversível

$$R_L = \frac{1}{1 + (b \cdot C_o)} \quad (3.19)$$

3.6 Pirólise de Polímeros

Na Tabela 3.8 mostramos as principais condições utilizadas por diversos autores, incluindo o tipo de polímero submetido à pirólise, e que interferem significativamente nos resultados obtidos.

As variáveis testadas foram: (1) polímero utilizado na pirólise, (2) presença (degradação catalítica) ou ausência (degradação térmica) de catalisador, (3) tipo de catalisador utilizado na reação pirolítica, (4) temperatura do processo, (5) taxa de aquecimento do reator pirolítico, (6) quantidade de catalisador utilizada no trabalho (sua relação com o polímero), dentre outras.

Ribeiro et al. (2004), pirolisaram amostras poliméricas (PEAD, PEBD, e PP) dissolvidas em solvente adequado na presença de catalisadores de FCC, os quais foram classificados em catalisadores de alta, média e baixa atividade, gerando grande quantidade de produtos líquidos como a gasolina, quase sempre acima de 70%. Concluíram que a obtenção das frações combustíveis depende diretamente dos catalisadores de FCC.

Valle et al. (2004) pirolisaram os mesmos polímeros que Ribeiro et al. (2004), empregando catalisadores de FCC e ADZ3 (sintetizado em laboratório). Obtiveram também gasolina acima de 70%. O FCC exaurido foi mais seletivo para a produção de gasolina e o ADZ3, mais eficiente na redução da temperatura inicial de degradação, bem como na produção de diesel.

Miskolczi et al. (2004) realizou a pirólise térmica de rejeitos plásticos urbanos em diferentes tempos de residência no reator (0,6; 0,9 e 1,2 horas) e temperaturas (500, 525 e 550°C). Isto proporcionou a obtenção de produtos com características distintas. Os produtos obtidos em maiores tempos de residência foram mais escuros e com quantidades maiores de produtos líquidos e gasosos. Em todos os experimentos foram obtidos majoritariamente resíduos sólidos e somente 25% de produtos líquidos.

Tabela 3.8 : Resultados da degradação térmica e catalítica de polímeros encontrados na literatura consultada (Autoria própria).

Autor	Polímero	Temperatura K	Catalisador	Resultados
Ribeiro, A. M. et al. (2004)	HDPE, LDPE, PP	793	FCC - 5 gramas	Líquidos > 90%
Valle, et al. (2004)	HPDE, LPDE, PP	303 – 1073 em taxa de 0,166 K/s	FCC e ADZ3 - 10%, 25%, e 50%	FCC gasolina >80%
Miskolczi ^a , et al. (2004)	MPW-1 MPW-2	773, 798 e 823 e 2160, 3240 e 4320 s	Degradação térmica	PP é degradado mais facilmente Líquido <25%
Marcilla, et al. (2005)	LPDE, PP, PS, EVA	0,166 K/s (TG)	Sepiólitas - 23% - 33% ou ausência	Poliolefina T _{max} < 756K
Sakata, et al. (1999)	HDPE e PP	0,5 K/s	SA-1 e SA-2, ZSM-5 e catalisadores não ácidos 10%	Maior acidez gera compostos mais leves
Kim, et al. (2002)	PP, OS e PP+PS	0,5 K/s até T desejada	ZSM-5 e NZ - 10%	Líquido > 70%
Gobin, Manos (2004)	LLDPE, PP, LDPE e HDPE	0,083, 0,166 e 0,333 K/s (TG)	Zeólitas e Argilas 50%	Cadeia ramificada degrada mais facilmente
Lee, et al. (2002)	HDPE, LDPE, PP e PS	0,116 K/s	FCC 10%	Líquido > 80%
Uddin, et al. (1996)	LDPE, HDPE, LLDPE, XLDPE	393 – 703 0,05 K/s	SA-1 (mais sílica) SA-2 (mais alumina) 10%	Líquidos > 77%
Lin, et al. (2004)	HDPE	633	HZSM-5, SiO ₂ / Al ₂ O ₃ , e MCM-41 e mistura 0,25 – 0,3 gramas (não consta porcentagem)	Gases > 85%
Ali ^a , et al. (2002)	HDPE	633 723	ZSM-5, US-Y, ASA cat – A (FCC) e E-cat1, E-cat2 e E-cat3 C/P = 2:1 C/P = 6:1	Gases > 70%
Sampaio, et al. (2003)	Poliolefinas	0,166 K/s TG	ADZ1, ADZ2, ADZ3 50%	556 < T < 443 K
Walendziewski, et al. (2002)	PE, OS e PP	623 – 713 e 653 – 713	Óxidos metálicos 0 – 10%	Líquidos >80% Autoclave >atm.

* SI (Sistema Internacional de Unidades); FCC – Craqueamento catalítico fluido; ADZ3 – Zeólita; SA – Sílica/ Alumina; ZSM-5 – Zeólita (forma ácida da sepiólita); NZ – Zeólita; ADZ – Zeólita; MCM – 41 – Catalisador mesoporoso.

Marcilla et al. (2005) pirolisaram amostras poliméricas na presença e na ausência de catalisador, em atmosfera inerte (99,9 % de nitrogênio) e em atmosfera oxidante (ar atmosférico). Em atmosfera oxidante a degradação ocorre de forma muito mais complexa que em atmosfera inerte, pois o oxigênio faz com que o processo ocorra em etapas. Em atmosfera inerte observa-se que o catalisador proporciona um decréscimo na temperatura de decomposição do PE de aproximadamente 70 K.

Sakata et al. (1999) realizaram a pirólise térmica e catalítica do PE e do PP. Foram usados catalisadores sólidos – ácidos, tais como catalisadores de sílica/alumina e catalisadores não ácidos.

Para o PE, obteve-se uma significativa redução na produção de resíduos e um aumento na produção de gases, em comparação à degradação térmica, como consequência da produção de compostos mais leves por parte dos catalisadores ácidos.

A pirólise térmica do PP a 653 K, produz maior quantidade de resíduos sólidos e menor quantidade de produtos líquidos do que a pirólise catalítica (sílica – alumina em fase líquida).

Considerado a produção de líquidos em dada temperatura em função do tempo de reação, a degradação do PP se deu quatro vezes mais rápidas na presença do catalisador de sílica – alumina, comparando com a degradação na ausência de catalisador. Desta forma, observou-se que a geração de compostos mais leves continuou sendo favorecida pelos catalisadores com maior acidez.

O catalisador mesoporoso não ácido, para o PP, favoreceu a produção de líquidos, acima de 86%, com significativa redução na geração de resíduos sólidos, pois decaiu de 13,3% para aproximadamente 6,5% em comparação com a degradação térmica. Para o PE, este catalisador favoreceu a produção de líquidos, 71% contra 69% da degradação térmica. A geração de resíduos foi de aproximadamente 18% contra 21% da degradação na ausência de catalisadores.

Kim et al. (2002) realizaram a pirólise catalítica do PP e do PS e a suas misturas em temperatura de 400°C por 2 horas. O processo foi realizado em fluxo constante de nitrogênio e com uma taxa de aquecimento de 30°C /min.

Em todos os experimentos envolvendo pirólise de PP a formação de produtos líquidos foi superiores a 74%, exceto com catalisador HZSM-5, que produziu apenas 33,3% de líquidos e 66% de gases, devido a sua elevada acidez.

A degradação do PS produziu rendimentos de produtos líquidos acima de 75% em todos os experimentos. Assim como para o PP, o catalisador com maior força ácida (HZSM-5) produziu maior quantidade de gases para o poliestireno, 14,7%. Esta quantidade é significativamente menor e se deve às diferentes características das estruturas dos dois polímeros.

A pirólise da mistura dos polímeros gerou produtos de líquidos com porcentagem superior a 61% para todos os processos. A influência do catalisador foi a mesma observada que para os polímeros sozinhos, ou seja, o catalisador com maior acidez gerou produtos mais leves.

Gobin, Manos (2004) realizaram estudo da degradação catalítica de polímeros, PE (PEAD, PEBD e PELBD) e PP, com zeólitas e com argilas, utilizando análise térmica. Comparando-se a curva termogravimétrica da decomposição do PELBD, na presença da ZSM-5, da silicalita e na ausência do catalisador, observou-se que o catalisador ácido provocou uma redução de aproximadamente 100 K na temperatura inicial de degradação do PELBD, em relação aos outros dois casos (silicalita e sem catalisador). Verificou-se também que com o catalisador ZSM-5 na forma ácida, a degradação do PELBD ocorre bem mais rápida que quando a ZSM-5 encontra-se na forma neutra ou quando a pirólise é apenas térmica. No mesmo tempo em que aproximadamente 50% do polímero foi decomposto ou na pirólise térmica ou na catalítica com ZSM-5 com forma neutra, este já havia sido decomposto por completo com a utilização de ZSM-5 na forma ácida. Este resultado mostra que os sítios ácidos do catalisador são os sítios ativos na decomposição do polímero. Pode-se observar também que os polímeros de cadeia ramificada são aparentemente mais fáceis de degradar que os polímeros lineares.

Lee et al. (2002) realizaram a pirólise catalítica dos polímeros (PS, PP, PEBD e PEAD) empregando zeólita. Os produtos gerados pela pirólise foram líquidos em quantidades superiores a 80%.

O PS produziu a maior quantidade de produtos líquidos (90%), conseqüentemente a menor quantidade de gases. Isto se deve ao seu caráter aromático, o que garante uma maior estabilidade. A fração líquida do PS foi

composta por aproximadamente 97% de aromáticos, o que garante que os anéis benzênicos não foram degradados. Os demais polímeros não continham porcentagem maior que 20 % de aromáticos na composição do produto líquido obtidos, sendo este, composto em sua maioria por olefinas.

Uddin et al. (1996) degradaram térmica e cataliticamente diversos tipos de polietileno, obtendo combustíveis. Os catalisadores utilizados foram à base de sílica e alumina com diferentes relações molares. Os produtos da pirólise foram classificados em gases, líquidos, semelhantes à graxa, e resíduos de carbono. Os resultados obtidos pelo autor foram de acordo com os dados encontrados na literatura consultada (Lee et al., 2002; Gobin, Manos, 2004), ou seja, a acidez dos catalisadores favoreceu nitidamente a geração de compostos mais leves, tais como gases e líquidos, e agiu na redução da temperatura de degradação dos polímeros. Observou-se também que os polímeros com ramificações decompõe-se em hidrocarbonetos líquidos com maior facilidade que os lineares, o que também está de acordo com a literatura, como supracitado.

Lin et al. (2004) degradaram o PEAD na presença de três catalisadores (HZSM-5, SiO₂/ Al₂O₃, e MC-41 e mistura de sílica alumina com HZSM-5 e MC-41 com HZSM-5). Como resultado ocorreu uma produção de gases em quantidades superiores a 85%, considerando gases os hidrocarbonetos com números de carbono entre 1 e 9. Considerando apenas a produção de gasolina, que são hidrocarbonetos condensáveis com números de carbono entre 5 e 9, foi produzida em maior quantidade pelo catalisador MCM-41 (61,37%) e em menor quantidade pelo ZSM-5 (28,06%), o qual produziu a maior quantidade de hidrocarbonetos gasosos (64,15%). Isto é devido à acidez elevada deste catalisador. A relação entre polímero e catalisador não ficou clara no trabalho de Lin et al. (2004), impossibilitando desta forma, uma melhor comparação com outros trabalhos no que tange a proporção líquidos/ gases do produto gerado.

A pirólise catalítica de polietileno também foi realizada por Ali et al. (2002), que trabalharam com PEAD e catalisadores usados, incluindo catalisadores exauridos de FCC, com concentrações diferentes de Níquel (Ni) e Vanádio (V). O craqueamento catalítico do polímero foi realizado em duas situações completamente diferentes: (a) 360° C com uma relação catalisador/polímero de 2:1 e (b) 450° C com uma relação catalisador/polímero de 6:1. Os resultados apontaram uma predominância de

hidrocarbonetos com cadeias entre $C_1 - C_9$. Os catalisadores de FCC exauridos geraram dois tipos de produtos no caso (a) quantidades acima de 60% de compostos com cadeia entre $C_1 - C_9$, dos quais atingiram valores maiores que 73% de compostos entre $C_5 - C_8$ e (b) a degradação do polímero produziu valores maiores que 82% de compostos entre $C_1 - C_9$, dos quais mais de 63% corresponderam a hidrocarbonetos de cadeia entre $C_5 - C_9$. Um importante resultado foi que os metais contidos nos catalisadores exauridos de FCC não interferiram significativamente nos resultados.

Sampaio et al. (2003), realizaram a comparação do efeito de três catalisadores sintetizados em laboratório, com diferentes características ácidas, através da medida da redução da temperatura inicial de degradação do PE (alta e baixa densidade) e do PP. Os catalisadores foram sintetizados em laboratório a partir de uma zeólita base (NaY), e foram misturados com o polímero na proporção de 1:1, para a realização da pirólise.

A maior redução da temperatura inicial de degradação foi provocada pelo catalisador com menor força ácida, contrário ao que era esperado. Concluiu-se que além da acidez do catalisador, o craqueamento catalítico é afetado por outros fatores.

Walendziewski (2002) estudou o efeito dos catalisadores na degradação de rejeitos de PE, PP, PS e suas misturas. Observou-se que com o aumento da quantidade de catalisador (0 – 10%) na degradação da mistura de PS e PE, a temperatura média de degradação é reduzida, exceto quando de catalisadores alcalinos, que não foram efetivos. A decomposição do polímero na degradação térmica ocorreu em temperaturas em torno de 10 – 30° C acima das observadas na degradação com catalisadores ácidos.

O aumento na quantidade de catalisador promoveu à redução dos pontos de ebulição dos produtos obtidos, reduzindo conseqüentemente a densidade do produto de 0,838 kg/dm³ (0% de catalisador) para 0,810 kg/dm³ (10% de catalisador).

O estudo mostrou também o efeito da pressão no processo uma vez que realizou a pirólise em pressão atmosférica e em autoclave (pressão maior). Via de regra o reator fechado produziu maiores quantidades de gases e gasolina e menores quantidades de óleo diesel e resíduos pesados.

A Tabela 3.8 sumariza os principais resultados dos estudos encontrados na literatura pesquisada. Apresentam-se os parâmetros que interferem diretamente na qualidade e na quantidade dos produtos gerados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi estabelecido que os plásticos a serem pirolisados seriam aqueles em que a reciclagem convencional fosse inviável. Posto isso, pesquisou-se quais os produtos plásticos comerciais deveriam ser pirolisados. Para isso, um levantamento bibliográfico foi realizado para se constatar quais os tipos de plásticos são produzidos e consumidos em maior quantidade. Considerou-se também nesse levantamento bibliográfico, quais destes materiais possuem características favoráveis para submissão em processo de pirólise. Posteriormente, foram realizadas visitas em empresas de reciclagem, bem como entrevistas com recicladores, para se considerar quais destes plásticos possuem, ou algum aspecto limitante que os tornam impróprios para reciclagem convencional (reciclagem mecânica) ou aspectos que apenas dificultam este processo convencional de reciclagem.

Após o processo de escolha, chegou-se aos rótulos e tampas de garrafas PET.

A Figura 4.1 mostra um diagrama esquemático das principais etapas do trabalho experimental.

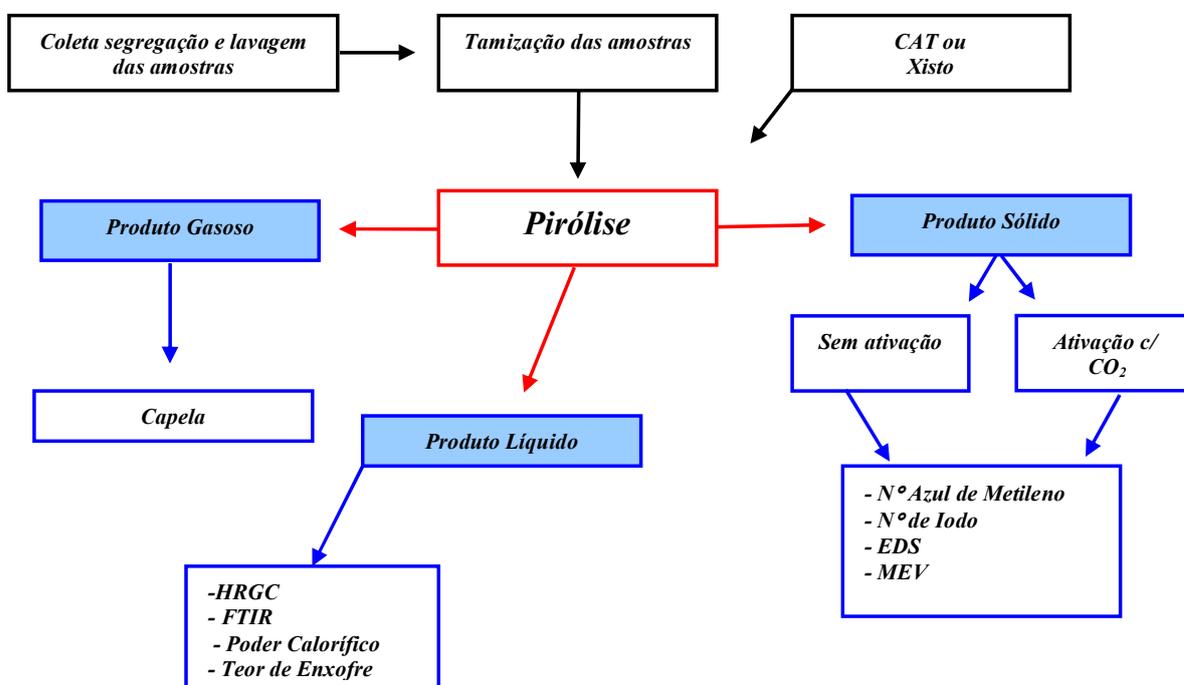


Figura 4.1: Diagrama esquemático mostrando as etapas do trabalho experimental

4.1 Amostras

(a) Polipropileno (Rótulos e tampas de garrafas PET) - As amostras plásticas utilizadas no processo de pirólise foram rótulos e tampas de garrafas PET. As características do PP estão apresentadas no ANEXO A.

A maioria das tampas foram manufaturas em PP (polipropileno) e outras em PEAD (polietileno de alta densidade), sendo esta identificação realizada de acordo com o símbolo do sistema internacional de codificação de plásticos.

Os rótulos de garrafas PET que foram utilizados também são na sua maioria manufaturados em PP e a sua identificação também foi realizada pelo sistema internacional de codificação de plásticos.

De acordo com alguns recicladores de plásticos, os rótulos manufaturados em PE (polietileno), representam uma pequena parcela, mas estes são dificilmente encontrados em garrafas PET, que são normalmente usadas para envasar refrigerantes.

Tanto os rótulos quanto as tampas das garrafas PET utilizadas no trabalho foram adquiridas da mesma maneira, sendo estas realizadas de 03 formas: através da segregação feita em domicílio, da mobilização de alguns carrinheiros e através da coleta em indústrias de reciclagem de plásticos.

(b) Catalisador (FCC) – O catalisador utilizado no processo de pirólise das amostras plásticas, foi o catalisador zeolítico de refinaria aplicados em FCC, ou simplesmente catalisador de FCC, já exauridos e, portanto sem utilização para a refinaria, proveniente da REPAR – Refinaria Presidente Getúlio Vargas, Araucária, Paraná.

A composição química do CAT encontra-se na Tabela 5.7 e foi realizada por Análise química elementar por EDS no CME da UFPR;

(c) Xisto cru – O xisto cru é proveniente da unidade de negócios da industrialização do xisto (SIX), da PETROBRAS, situada em São Mateus do Sul, no Paraná.

Outras informações sobre as zeólitas e o carvão ativado podem ser obtidas no ANEXO B.

4.2 Sistema de Pirólise

O sistema empregado nas pirólises é constituído de um reator de pirólise, forno com controlador e sistema de agitação. A seguir maiores informações sobre o reator.

Reator de pirólise - Os experimentos de pirólise foram realizados em reator de aço inox com capacidade para 100 mL de volume interno. A tampa do reator é fechada com 6 parafusos e um anel de cobre promove a vedação entre a tampa e o corpo do reator. Os produtos combustíveis da pirólise deixam o reator por uma saída lateral que é conectada a uma cânula de cobre, por onde passam os produtos até um balão volumétrico receptor. Existe uma válvula para controle de pressão que permanece conectada a esta saída lateral, situando-se entre o corpo do reator e a cânula de cobre. A Figura 4.2 ilustra o reator utilizado e o sistema de pirólise utilizado no processo de degradação do PP.

4.3 Procedimentos

4.3.1 Pirólise do polipropileno

(a) Preparo das amostras - As amostras manufaturadas em polipropileno foram lavadas e posteriormente trituradas em um moinho de facas. A amostra particulada permitiu a introdução de maior carga no reator e melhor contato do plástico com o catalisador durante o processo de pirólise.

(b) Carga do reator - A carga do reator de 100 mL foi fixada como sendo de 6,0 gramas para as pirólises dos rótulos de PET ($PP_{[r]}$) e 8,0 gramas para as pirólises das tampas de garrafas PET ($PP_{[t]}$).

Uma variação na proporção de plástico, o qual compunha a amostra, se deu com catalisador de FCC (CAT) exaurido ou com xisto cru (XC). A Tabela 4.1 apresenta as quantidades de amostras que foram utilizadas para carregar o reator durante os processos de pirólise, apresentando esta variação na proporção plástico/CAT ou plástico/xisto. Estes experimentos objetivaram comparar o papel do xisto na pirólise dos plásticos, bem como realizar outras comparações entre as variáveis utilizadas.

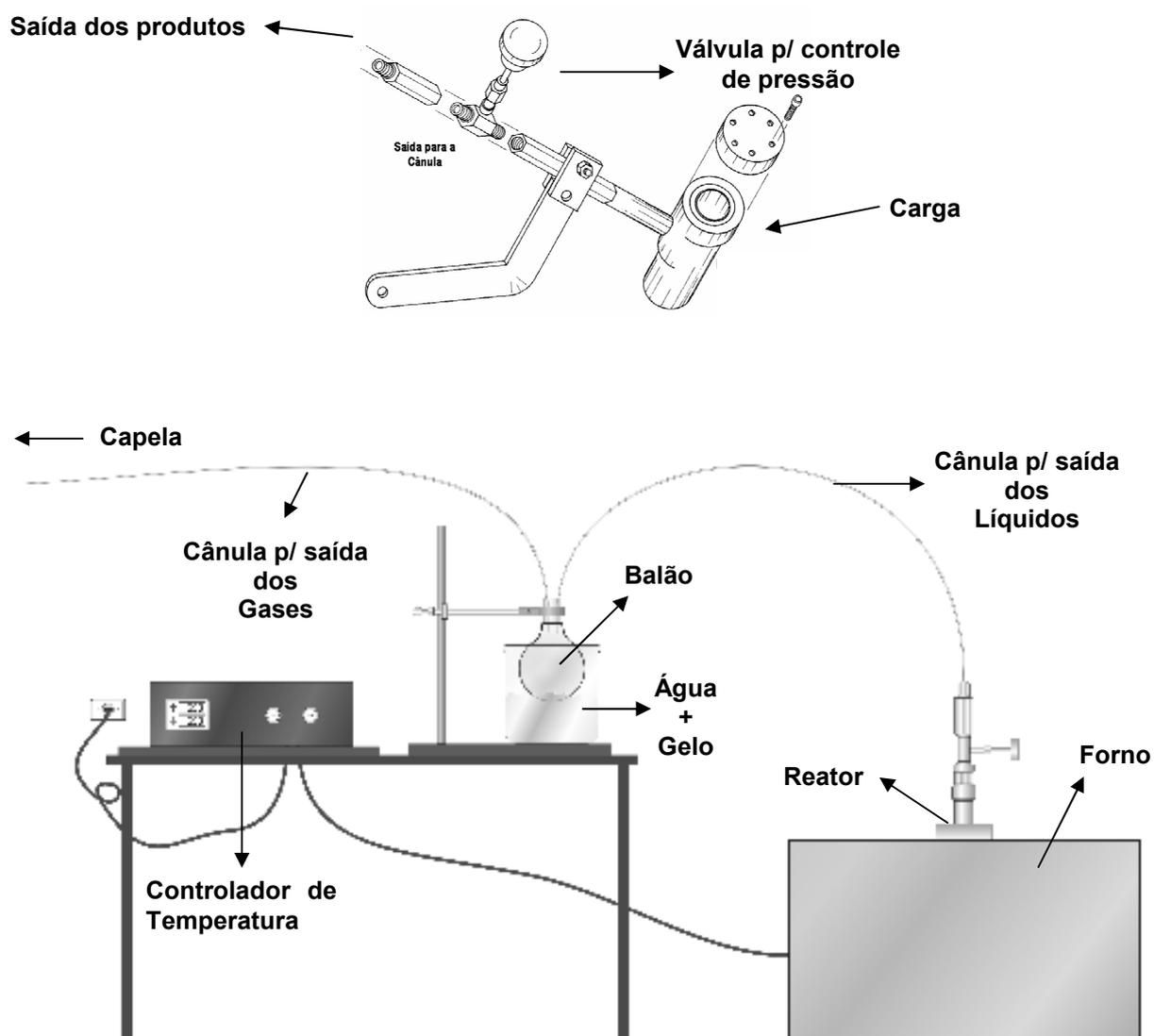


Figura 4.2: Figura ilustrativa do reator e do sistema utilizado na pirólise do polipropileno pós-consumo.

Os primeiros experimentos de pirólise foram realizados com as tampas de PET. Estes se deram com a válvula do reator aberta à pressão atmosférica e com a válvula do reator fechada, onde a pressão é maior que a atmosférica. Posteriormente se deram os experimentos com rótulos de PET, os quais só foram realizados com reator aberto.

A faixa de temperatura do processo foi de 300 – 550°C, com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 10°C/min. A temperatura foi mantida em 550°C até que as reações de pirólise cessassem, sendo constatado pelo término da geração de produtos voláteis.

Uma segunda etapa de experimentos com pirólise foi realizada posteriormente, baseando-se nos resultados obtidos nos experimentos de comparação contidos na Tabela 4.1, e em condições utilizadas por outros autores (Tabela 3.8). Estes experimentos foram considerados em condições otimizadas e realizados com 10% de CAT exaurido em relação à massa de plásticos, todos à pressão atmosférica, assim como consta na Tabela 4.2. Como se pode observar, nestes experimentos otimizados a massa de amostra que carregou o reator foi composta de 6,0 ou 8,0 gramas de plástico, rótulos e tampas respectivamente, mais 10% de CAT exaurido, diferentemente dos experimentos apresentados na Tabela 4.1.

Dos produtos da pirólise, os líquidos foram coletados em um balão de fundo redondo imerso em gelo e então armazenados em frascos âmbar com vedação para evitar perda de amostra. Estes frascos foram posteriormente destinados a uma geladeira até a realização de todos os ensaios de caracterização, pois são altamente voláteis.

Os sólidos foram retirados do reator, após estes serem resfriados, pesados e armazenados em recipientes plásticos até a realização de todos os ensaios de caracterização. Duas amostras, PP[t]C2 e PP[r]X, foram ativadas com CO₂, à 600°C por 01 hora.

Os gases combustíveis foram descartados em capela durante o processo de pirólise.

Tabela 4.1: Quantidade de amostra utilizada para carregar o reator de pirólise.

	Polipropileno (g)	XC ou CAT (g)
PP_[t]+ XC Reator fechado	8,00	0,00
	6,00	2,00
	4,00	4,00
	2,00	6,00
	0,00	8,00
PP_[t]+ XC Reator aberto	8,00	0,00
	6,00	2,00
	4,00	4,00
	2,00	6,00
	0,00	8,00
PP_[t]+ CAT Reator fechado	8,00	0,00
	6,00	2,00
	4,00	4,00
	2,00	6,00
	0,00	8,00
PP_[t]+ CAT Reator aberto	8,00	0,00
	*8,00	*0,80
	6,00	2,00
	4,00	4,00
	2,00	6,00
	0,00	8,00
PP_[r]+ XC Reator aberto	6,00	0,00
	4,50	1,50
	3,00	3,00
	1,50	4,50
PP_[r]+ CAT Reator aberto	6,00	0,00
	*6,00	*0,60
	4,50	1,50
	3,00	3,00
	1,50	4,50

PP_[t]: Polipropileno de tampas de PETPP_[r]: Polipropileno de rótulos de PET

XC: Xisto cru

CAT: Catalisador de FCC exaurido

* Experimentos realizados em triplicata.

c) Quantificação dos produtos da pirólise

c.1) Considerando a carga total no reator de pirólise

A quantificação dos produtos foi determinada através das Equações 4.1, 4.2 e 4.3.

$$L (\%) = [L (g) \times 100] / M1 \quad (4.1)$$

$$S (\%) = [S (g) \times 100] / M1 \quad (4.2)$$

$$G (\%) = [100 - [L (\%) + S (\%)]] \quad (4.3)$$

L (g): Massa em gramas do líquido obtido observada através de pesagem
 S (g): Massa em gramas do sólido obtido observada através de pesagem
 L (%): Porcentagem de líquidos obtida
 S (%): Porcentagem de sólidos obtida
 G (%): Porcentagem de gases obtida
 L (g) : Massa em gramas do líquido obtido observada através de pesagem
 S (g) Massa em gramas do sólido obtido observada através de pesagem
 M1: Representa a carga total do reator expressa em gramas.

c.2) Considerando a carga de plástico no reator

As Equações 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam como foi determinado o rendimento dos produtos, levando em consideração a carga plástica no reator.

$$L (\%) = [L (g) \times 100] / M2 \quad (4.4)$$

$$S (\%) = \{[S (g) - C] \times 100\} / M2 \quad (4.5)$$

$$G (\%) = [100 - [L (\%) + S (\%)]] \quad (4.6)$$

M2: Representa a massa de plástico adicionada no reator, expressa em gramas.
 C: Representa a massa de catalisador adicionada no reator, expressa em gramas.

4.3.2 Caracterização da amostra

Foi realizada a determinação do teor de cinzas, ou teor de inorgânicos, das amostras de PP (tampas e rótulos), do xisto cru e do CAT utilizado. Para tal, a norma ASTM D 2886-83 para determinação do teor de cinzas do carvão ativado foi adaptada.

Quanto ao procedimento empregado, tem-se: a) Calcinação dos cadinhos por 1 hora $650\pm 25^{\circ}\text{C}$, b) Resfriamento dos cadinhos em dessecador, c) Pesagem dos cadinhos vazios, d) Pesagem de aproximadamente 1 g da amostra, para isso a amostra deve estar previamente seca ou deve-se conhecer o teor de umidade da amostra, e) calcinação dos cadinhos com as amostras em mufla aquecida ($650\pm 25^{\circ}\text{C}$) até a completa calcinação, f) Resfriamento dos cadinhos em dessecador e posterior pesagem.

Para o cálculo do teor de cinzas utilizou-se a Equação 4.7.

$$\% \text{ Cinzas} = (D - B) * 100 / (C - B) \quad (4.7)$$

- B: Cadinho vazio calcinado, expresso em gramas.
C: Cadinho + Amostra, expresso em gramas.
D: Cadinho + Cinzas, expresso em gramas.

4.3.3 Caracterização dos produtos

O foco do trabalho experimental foram os produtos líquidos, potencialmente combustíveis e os sólidos, com características adsorventes. Os gases foram descartados.

(a) LÍQUIDOS

Os produtos líquidos obtidos foram caracterizados empregando poder calorífico superior, teor de enxofre, espectroscopia no infravermelho (FTIR) e cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC).

↳ **Poder Calorífico** - Para os ensaios de poder calorífico foi utilizado o equipamento da marca IKA, modelo C2000, sistema este operando de forma adiabática, disponível no Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).

A determinação atendeu a norma técnica P-MB-454 de 1968.

↳ **Teor de enxofre** – O equipamento utilizado para análise foi um HORIBA, modelo SLFA-2800/2100, do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).

O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR – 14533 de 2000, para determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios-x (energia dispersiva).

↳ **Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)** - Os espectros de infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro Perkin-Elmer FHR Spectrim 2000. As amostras foram preparadas usando 0,1mg de amostra para 0,5g de KBr e a análise foi realizada na faixa de 4000cm^{-1} a 500cm^{-1} .

↳ **Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC)** - Utilizou-se um cromatógrafo gasoso, modelo Shimadzu GC 17A, equipado com detector de ionização em chama (DIC), e uma coluna capilar HP-1, de dimetilpolissiloxano, com 100m de comprimento, 25 mm de diâmetro e 0,5 μm de espessura de fase.

A Tabela 4.2 apresenta de forma sumarizada as condições de operação do cromatógrafo.

Todas as análises foram realizadas usando como padrão uma amostra de gasolina comum tipo C e dois padrões de hidrocarbonetos alcanos leves (hexano e heptano) e uma mistura de hidrocarbonetos alcanos mais pesados ($C_{10} - C_{16}$).

A cromatografia gasosa foi empregada na obtenção dos perfis cromatográficos dos líquidos combustíveis obtidos, bem como para o processo de destilação simulada (DS), no qual o cromatógrafo gasoso funciona como uma unidade de microdestilação altamente eficiente (FERREIRA, 2005)

A destilação simulada dos líquidos combustíveis foi realizada com base na norma ASTM D3710, que trata da distribuição dos pontos de ebulição da gasolina e suas frações.

Tabela 4.2: Sumário das condições de funcionamento do cromatógrafo GC 17A, utilizado para análise dos produtos líquidos da pirólise do PP.

Temperaturas	
Inicial:	30°C
Final:	270°C
Taxa de aquecimento:	6°C/min
Injetor:	270°C
Detector	300°C
Volume da amostra: 1µL	
Split: 1/100	
Gás de arraste: H ₂	
Vazão de H ₂ : 1,9 mL/min	

(b) SÓLIDOS

Os produtos sólidos obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e ensaios de adsorção: n° de azul de metileno e n° de iodo.

↳ **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)** - As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, usando um equipamento JSM-6360.

As amostras foram metalizadas em metalizador Balzers modelo SCD 030 para tornar condutora (ouro) a superfície dos materiais e analisadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6360, com ampliações de 30x, 250x, 500x, 10000x e em algumas ocasiões 20000x, todas elas realizadas com 15mV.

↳ **Ensaio de Adsorção**

- n° de Iodo - Os ensaios de determinação de número de iodo foram baseados na norma AWWA B 600-78.
- n° de Azul de Metileno - Foi utilizado um espectrômetro Cary – 50 da Varian, com cubeta de vidro com 1 cm de caminho óptico e as determinações foram realizadas em 624 nm, conforme ASTM S 3860-79.

A Figura 4.3 apresenta a curva de calibração do Azul de Metileno (A.M.) que foi empregada na determinação das concentrações de equilíbrio obtidas durante os ensaios laboratoriais com os produtos sólidos remanescentes do processo de pirólise do polipropileno usado na manufatura das tampas e rótulos de garrafas.

Os ensaios cinéticos realizados mostraram que em 120 minutos o sistema entra em equilíbrio quando o adsorvato é a amostra da pirólise de plásticos. Já quando o adsorvato é o carvão ativado C-118, 30 minutos são suficientes para o sistema entrar em equilíbrio.

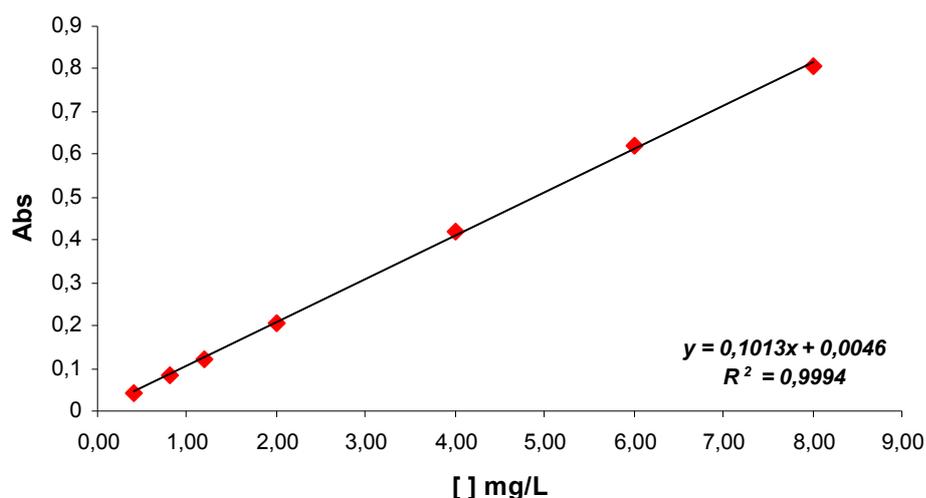


Figura 4.3: Curva de calibração do Azul de Metileno.

Os ensaios de adsorção foram realizados com a massa do sólido adsorvente constante, variando-se as concentrações de azul de metileno. A Tabela 4.3 sumariza estas condições.

⇒ ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a interpretação dos resultados de adsorção com azul de metileno foram criadas as isotermas de adsorção. O cálculo da quantidade de soluto adsorvida observada experimentalmente foi realizado através da Equação 3.10. As Equações de Freundlich e Langmuir (3.11 e 3.13, respectivamente) também foram utilizadas para a determinação da quantidade de soluto adsorvida, e seus resultados comparados com o observado experimentalmente.

Tabela 4.3: Condições utilizadas nos ensaios de adsorção do Azul de Metileno.

Adsorvato A.M [] ₀ (mg/L)	Adsorvente (gramas)		Tempo de adsorção (min.)	
	Carvão	Produto	Carvão	Produto
2,0	0,01	0,05	75	120
4,0	0,01	0,05	75	120
8,0	0,01	0,05	75	120
16,0	0,01	0,05	75	120
32,0	0,01	0,05	75	120
46,0	0,01	0,05	75	120
60,0	0,01	0,05	75	120

4.3.4 Apresentação dos resultados

Os resultados serão apresentados como discriminado a seguir.

Pirólise dos plásticos e quantificação dos produtos, posteriormente encontra-se a caracterização dos produtos líquidos e finalmente dos produtos sólidos.

Os resultados quantitativos foram divididos em dois tópicos, um referente a comparação do xisto cru e do CAT sobre a quantidade de produtos gerados e o outro referente a quantificação de produtos gerados pela pirólise catalítica realizada em condições otimizadas, comparados com a quantidade de produtos obtidos na pirólise não catalítica.

Os resultados e discussões, referentes aos produtos líquidos obtidos pela pirólise estão divididos em três tópicos.

O primeiro tópico refere-se à caracterização por cromatografia gasosa de alta resolução (HRCG) dos produtos gerados. Tópico este também subdividido em duas partes, uma comparando a influencia do xisto com a do CAT nas características do produto obtido e a segunda apresentando as características do produto obtido nas condições otimizadas. As características dos produtos obtidos na pirólise não catalítica também são apresentadas.

O próximo tópico é referente à apresentação dos resultados dos ensaios de poder calorífico e teor de enxofre do produto obtido nas condições otimizadas e a alguns comparativos.

O terceiro e ultimo tópico da apresentação e discussão dos produtos líquidos, mostra os espectros de infravermelho dos produtos da pirólise catalítica em condições otimizadas e compara com os espectros do produto da pirólise não catalítica.

Considerando agora o estudo dos produtos sólidos da pirólise das amostras plásticas, este também foi dividido, mas agora em quatro tópicos.

O primeiro tópico apresenta e discute os resultados dos ensaios de adsorção tendo como adsorventes o carvão ativado C118, os produtos da pirólise, primeiramente sem ativação e depois com duas amostras ativadas e como adsorvato uma solução de azul de metileno em diferentes concentrações.

No segundo tópico também estão apresentados ensaios de adsorção, no entanto o adsorvato foi uma solução de iodo. Os adsorventes foram os mesmos utilizados para a solução de azul de metileno.

O terceiro e quarto tópico da apresentação e discussão dos produtos sólidos foram subdivididos em duas categorias. A primeira estabelecendo comparação dos produtos da pirólise com XC e com CAT e a segunda estabelecendo comparação do produtos obtidos em condições otimizadas de pirólise. O terceiro tópico refere-se aos resultados do MEV e o quarto do EDS.

Para mais fácil interpretação dos resultados segue na Tabela 4.4 o nome das amostras estudadas e suas respectivas siglas.

Tabela 4.4: Siglas que nomeiam as amostras e seus respectivos significados.

Sigla	Significado
CAP -	Carvão Ativado Pulverizado.
XC -	Xisto Cru.
PP _[t] -	Amostra proveniente da pirólise do PP da tampa, sem nenhum catalisador.
PP _[t] X _F -	Amostra proveniente da pirólise do PP da tampa com Xisto Cru, em reator fechado.
PP _[t] X _A -	Amostra proveniente da pirólise do PP da tampa com Xisto Cru, em reator aberto.
PP _[t] C _F -	Amostra proveniente da pirólise do PP da tampa com catalisador de CAT, em reator fechado.
PP _[t] C _A -	Amostra proveniente da pirólise do PP da tampa com catalisador de CAT, em reator aberto.
PP _[t] C ₁₀ -	Amostra proveniente da pirólise do PP da tampa com 10% de CAT, em reator aberto.
PP _[r] -	Amostra proveniente da pirólise do PP do rótulo, sem nenhum catalisador.
PP _[r] X _A -	Amostra proveniente da pirólise do PP do rótulo com Xisto Cru, em reator aberto.
PP _[r] C _A -	Amostra proveniente da pirólise do PP do rótulo com catalisador de CAT, em reator aberto.
PP _[r] C ₁₀ -	Amostra proveniente da pirólise do PP do rótulo com 10% de CAT, em reator aberto.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pirólise de Polipropileno (PP)

A Tabela 5.1 apresenta os resultados das determinações de cinzas realizadas nas amostras de polipropileno pós-consumo de tampas e rótulos, nomeadas com PP_[t] e PP_[r], respectivamente; e amostras de xisto cru e catalisador exaurido, nomeadas como, XC e CAT, respectivamente. Tais análises foram fundamentais na determinação dos rendimentos dos processos de pirólise.

Tabela 5.1: Resultados das análises de cinzas nas amostras.

Amostras	% Cinzas
PP _[t]	0,25 ± 0,00
PP _[r]	8,76 ± 0,27
XC	82,10 ± 0,63
CAT	100,00 ± 0,6

Os resultados mostram que as tampas de PP apresentam quantidades de cinzas bastante inferiores aos rótulos de PP. Esta diferença é devida à alta quantidade de carga presente nos rótulos, que se caracterizam por PP com qualidade inferior. Os altos teores de tintas de estampagem presentes nos rótulos possivelmente também contribuem para a alta quantidade de carga.

O XC apresentou uma quantidade elevada de cinzas. Estes aproximadamente 18% do XC que não se encontram nas cinzas, possivelmente referem-se ao querogênio que foi consumido no processo. Exatamente através da decomposição do querogênio que se obtêm os óleos e gases combustíveis do xisto em processos de retorta.

Os ensaios de teor de cinzas mostram que o CAT não se decompõe na temperatura de pirólise. Nas refinarias a regeneração dos catalisadores se dá pela queima em elevadas temperaturas. Desta forma os compostos aderidos ao CAT são estáveis nas temperaturas de pirólise, sendo assim já era esperado que a massa do CAT não se alterasse nos ensaios de cinzas.

5.1.1 Pirólise térmica na presença de xisto cru

A Tabela 5.2 mostra os resultados obtidos nas pirólises térmicas das amostras de PP pós-consumo, na ausência e presença de xisto cru, em reatores fechado e aberto, considerando-se a carga total do reator. Na Figura 5.1 (a, b e c) estão as representações gráficas de tais resultados.

Focando na produção de líquidos combustíveis, observou-se que os rendimentos das pirólises térmicas das amostras de PP[t] em reator aberto foram significativamente melhores do que as obtidas em reator fechado, mesmo quando na presença de xisto cru. Desta forma, as pirólises da amostra PP[r] só foram realizadas em reator aberto.

As pirólises térmicas das amostras de PP[t] na ausência de xisto cru forneceram sempre os melhores rendimentos em produtos líquidos, tanto em PP[t]_F, (50%) como PP[t]_A, (76%). O rendimento obtido em PP[t]_A é 52% superior ao obtido em PP[t]_F. Para a amostra PP[r]_A o rendimento em produtos líquidos foi de 62%.

Se considerarmos os resultados dos ensaios de cinzas, o rendimento altera um pouco, mas não de forma significativa, pois sabendo que os rótulos apresentam $\pm 8,76\%$ de cinzas, ou seja, considerando-se que os rótulos são compostos por $\pm 91,24\%$ de PP e $\pm 8,76\%$ de carga, podemos recalcular o rendimento de acordo com a % de PP que compõe o rótulo. Desta forma, para a amostra PP[r]_A o rendimento em produtos líquidos aumenta para 68%, mas de qualquer forma as tampas protagonizaram os melhores rendimentos. Nas tampas, o teor de cinzas é de $\pm 0,25\%$, ou seja, as tampas são compostas por $\pm 99,75\%$ de PP e $\pm 0,25\%$ de carga. Sendo assim, o rendimento dos produtos são aproximadamente os mesmos.

A redução da relação PP/XC, diminuiu a produção de líquidos em todos os experimentos realizados, como mostrado na Figura 5.1 (d). A produção de gases foi maior em reator fechado, mantendo-se praticamente constante em reator aberto, Figura 5.1 (e). O aumento de sólidos foi uma consequência do incremento da massa de xisto, Figura 5.1 (f).

Os rendimentos em produtos líquidos são aproximadamente proporcionais às massas de PP empregadas, ou seja, há uma redução nos rendimentos dos produtos líquidos com o aumento crescente das massas de xisto.

Outra análise dos resultados obtidos pode ser realizada determinando-se o percentual de conversão do PP em produtos líquidos, observado na Tabela 5.3. Observou-se que não houve variações significativas com o aumento das massas de xisto. Para todas as amostras $PP_{[t]}X_F$, na faixa de 45 – 55%, para $PP_{[t]}X_a$ na faixa de 65 -76% e para $PP_{[r]}X_a$ na faixa de 62 – 67%. Como observado anteriormente, as pirólises em reator aberto apresentaram os melhores rendimentos.

Isto indica que o xisto não contribuiu na formação dos produtos líquidos, como era esperado.

Apesar da degradação térmica do querogênio, presente no xisto, ocorrer nas temperaturas empregadas neste trabalho, sob o foco da produção de combustíveis líquidos, não foi observada nenhuma vantagem na pirólise do PP com xisto.

Tabela 5.2: Resultados gerais das pirólises das amostras de PP pós-consumo e xisto cru, em temperaturas na faixa de 300 – 550°C (10°C/min), expressos em percentuais de líquidos, sólidos e gases.

Amostras	Reator Operação	Carga do reator (g)		Relação PP/XC	Tempo reacional (min)	Rendimento da Pirólise (%)		
		PP	XC			$L_T (\pm 2)$	$S_T (\pm 2)$	$G_T (\pm 2)$
$PP_{[t]}X_F$	Fechado	8	-	8/0	30	50	4	46
		6	2	3/1	30	41	28	32
		4	4	1/1	30	28	45	27
		2	6	1/3	30	12	66	22
$PP_{[t]}X_A$	Aberto	8	-	8/0	45	76	1	23
		6	2	3/1	48	53	25	23
		4	4	1/1	42	34	45	21
		2	6	1/3	-	16	70	14
$PP_{[r]}X_A$	Aberto	6	-	6/0	45	62	14	24
		4,5	1,5	3/1	47	50	31	19
		3	3	1/1	43	32	50	18
		1,5	4,5	1/3	39	16	68	16

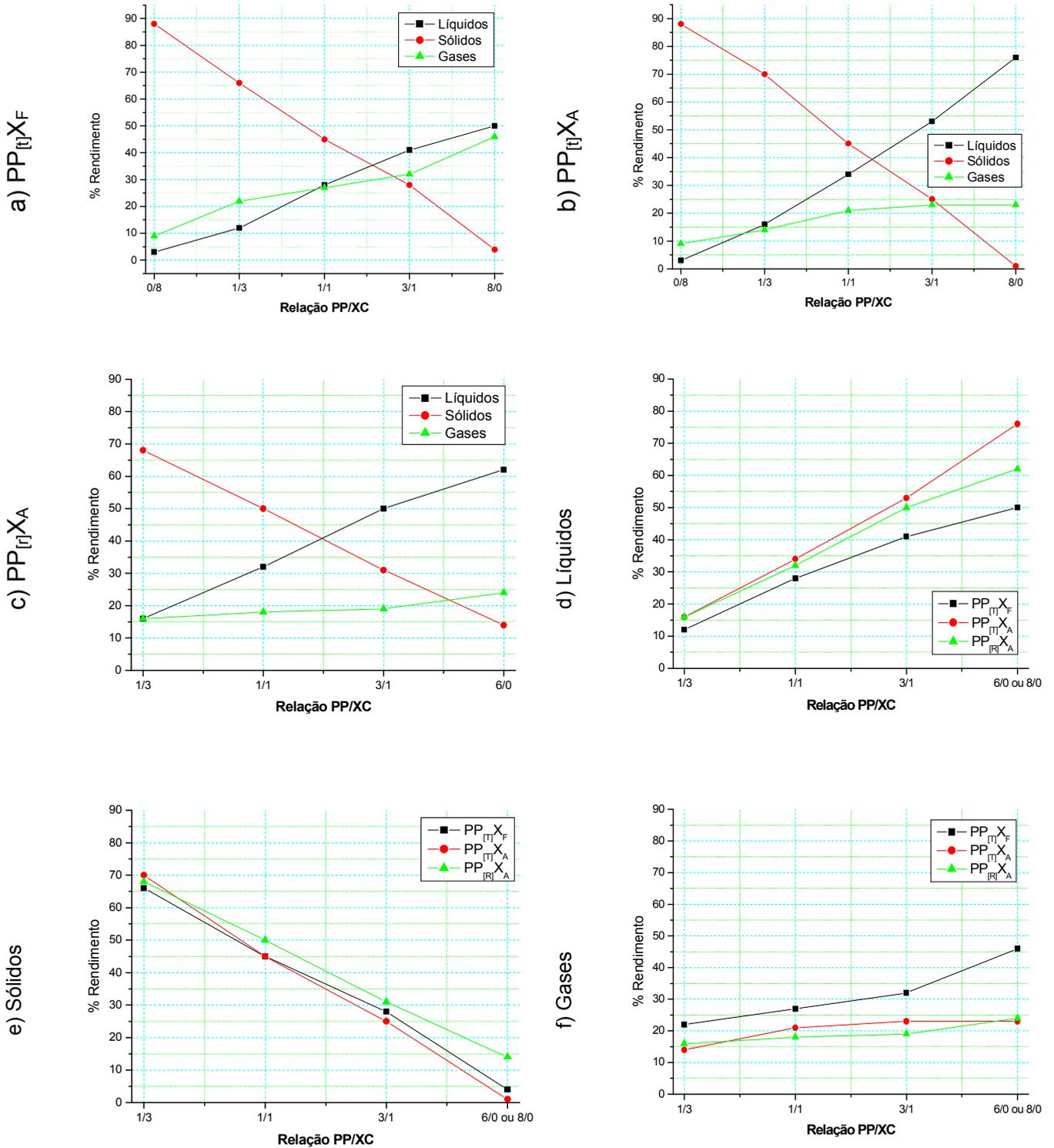


Figura 5.1: Representação gráfica dos resultados gerais das pirólises das amostras de PP pós-consumo e xisto cru, em temperaturas na faixa de 300 – 550°C (10°C/min), expressos em percentuais de líquidos, sólidos e gases.

Tabela 5.3: % de conversão do polipropileno em líquidos, sólidos e gases, quando da utilização de XC.

Amostras	Reator Operação	Carga do reator (g)		Relação PP:XC	Conversão do PP % Líquidos $L_{PP} (\pm 2)$
		PP	XC		
$PP_{[t]}X_F$	<i>fechado</i>	8	0	8/0	50
		6	2	3/1	53
		4	4	1/1	55
		2	6	1/3	45
$PP_{[t]}X_A$	<i>aberto</i>	8	0	8/0	76
		6	2	3/1	70
		4	4	1/1	68
		2	6	1/3	65
$PP_{[r]}X_A$	<i>aberto</i>	6	0	6/0	62
		4,5	1,5	3/1	67
		3	3	1/1	64
		1,5	4,5	1/3	64

↳ Conclusões

A Tabela 5.4 apresenta um resumo das principais conclusões sobre a quantificação dos produtos obtidos através da pirólise térmica de PP na presença de xisto cru.

⇒ *Líquidos*: A formação de produtos líquidos foi favorecida em reator de pirólise aberto, ou seja, na pressão atmosférica. Isto foi observado tanto para as tampas ($PP_{[t]}$) como para os rótulos ($PP_{[r]}$).

Quando a amostra $PP_{[t]}$ foi pirolisada a formação de líquidos foi favorecida, em relação à pirólise do $PP_{[r]}$. Isto se deve à alta quantidade de carga encontrada nos rótulos.

⇒ *Sólidos*: A formação dos sólidos foi favorecida de forma inversamente proporcional à formação de produtos líquidos, pois o quantidade de sólidos gerados foi maior em reator fechado para ambas as amostras, $PP_{[t]}$ e $PP_{[r]}$.

Comparando-se $PP_{[t]}$ e $PP_{[r]}$, a formação de sólidos é maior em $PP_{[r]}$ devido à alta quantidade de carga nesta amostra.

⇒ *Gases*: A formação de gases no processo de pirólise é favorecida quando a pressão é elevada. Desta forma observou-se uma maior formação de gases nos processos realizados com reator fechado.

Neste caso, a carga encontrada nos rótulos não interferiu de forma tão evidente na quantificação dos gases formados, de forma que a produção de gases pode ser considerada equivalente entre PP[t] e PP[r].

Tabela 5.4: Quantificação dos produtos obtidos na pirólise térmica do PP – conclusões.

	Reator Aberto	Reator Fechado	Tampas	Rótulos
Líquidos (%)	Maior	Menor	Maior	Menor
Sólidos (%)	Menor	Maior	Menor	Maior
Gases (%)	Menor	Maior	Equivalentes	

5.1.2 Pirólise catalítica

Visto que a pirólise das amostras de PP com xisto não apresentaram vantagens na produção de produtos líquidos, procedeu-se a pirólise empregando a zeólita A exaurida, como catalisador. A Tabela 5.5 apresenta as conversões do PP com diferentes porções de catalisador. Na Figura 5.2 (a, b e c) estão as representações gráficas de tais resultados.

A pirólise catalítica do PP foi realizada visando principalmente à obtenção de maiores conversões em produtos líquidos. Naturalmente quando tais processos são conduzidos com catalisador, há também uma expressiva redução no consumo de energia e há produção de produtos com melhor qualidade.

Em termos operacionais optou-se em trabalhar na mesma faixa de temperatura e com a possível redução dos tempos de reação.

Verificou-se através dos experimentos realizados com reator aberto, onde o tempo de reação não é constante, que o aumento da proporção de catalisador provoca uma redução significativa nos tempos de reação. Quando não foi utilizado CAT (PP/CAT = 8/0) o tempo de reação foi de aproximadamente 45 minutos. Já quando a proporção de PP/CAT foi de 1/3 o tempo de reação foi reduzido para 24 minutos para PP[t]C_A e para 25 minutos para PP[r]C_A aproximadamente.

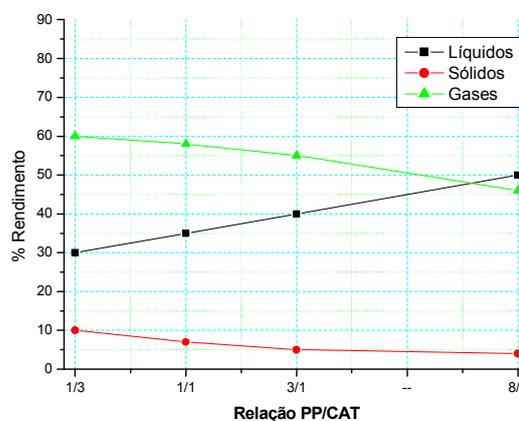
Observa-se, como na pirólise térmica, que as conversões do PP em reator aberto são favoráveis a produtos líquidos, podendo atingir 85%, Figura 5.2 (a). Em reator fechado ocorre a tendência da formação de gases, cerca de 50% superiores as encontradas em reator aberto, Figura 5.2 (b). Tais resultados concordam com os experimentos realizados por Walendziewski (2002), que realizou experimentos em autoclave e em pressão atmosférica e constatou que em autoclave onde a pressão é maior, ocorre a formação de compostos mais leves e geração de gases em maiores quantidades.

Tabela 5.5: Resultados das pirólises catalíticas de PP pós-consumo, em temperaturas na faixa de 300 – 550°C (10°C/min), expressos em percentuais de líquidos, sólidos e gases.

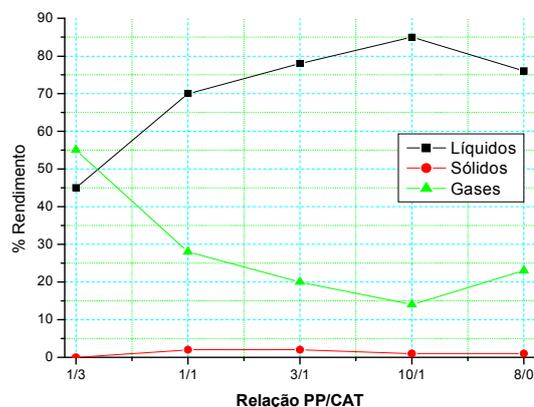
Amostras	Reator Operação	Carga do reator (g)		Relação PP/CAT	Tempo reacional (min)	Rendimento da Pirólise (%)		
		PP	CAT			L _{PP}	S _{PP}	G _{PP}
PP_[r]C_F	Fechado	8	-	8/0	30	50 ± 0,8	4 ± 0,4	46 ± 1,2
		6	2	3/1	30	40	5	55
		4	4	1/1	30	35	7	58
		2	6	1/3	30	30	10	60
PP_[r]C_A	Aberto	8	-	8/0	±45	76 ± 2,1	1 ± 0,1	23 ± 2,2
		8	0,8	10/1	±40	85 ± 1,6	1 ± 0,3	14 ± 1,7
		6	2	3/1	±37	78	2	20
		4	4	1/1	±29	70	2	28
		2	6	1/3	±24	45	0	55
PP_[r]C_A	Aberto	6	-	6/0	±45	62 ± 2,0	14 ± 1,3	24 ± 1,6
		6	0,6	10/1	±40	65 ± 4,6	13 ± 2,0	22 ± 4,1
		4,5	1,5	3/1	±35	68	12	20
		3	3	1/1	±30	54	8	38
		1,5	4,5	1/3	±25	27	10	63

Cinzas (PP_[r] = 0,25 0 ± 0,004; PP_[r] = 8,760 ± 0,270); S_{pp} = massas calculadas, sem considerar o catalisador.

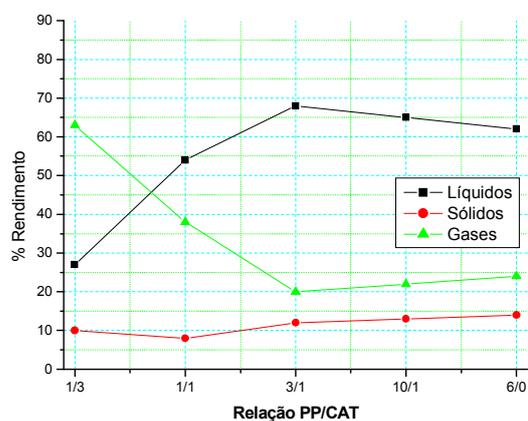
a) $PP_{[T]}C_F$



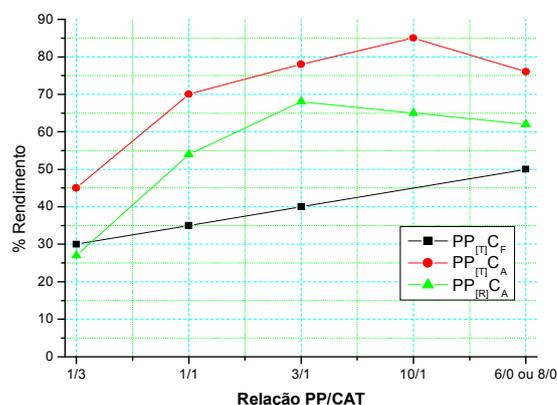
b) $PP_{[T]}C_A$



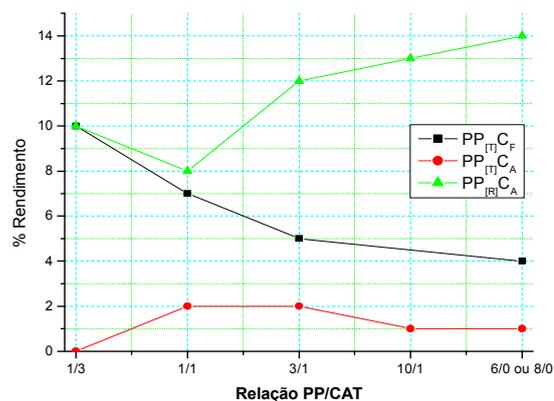
f) $PP_{[r]}C_A$



c) Líquidos



d) Sólidos



e) Gases

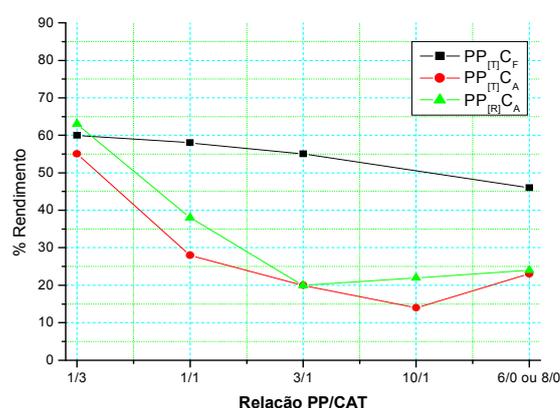


Figura 5.2: Representação gráfica dos resultados gerais das pirólises das amostras de PP pós-consumo e catalisador, em temperaturas na faixa de 300 – 550°C (10°C/min), expressos em percentuais de líquidos, sólidos e gases.

Observa-se também que crescentes quantidades de CAT proporcionaram significativa diminuição da conversão do PP em líquidos acompanhada do aumento da conversão em gases. Isto aconteceu para as pirólises em reator fechado bem como para os processos com reator aberto, concordando com Walendziewski (2002), Ali et al. (2002) e Kim et al. (2002).

As crescentes quantidades de CAT proporcionam o aumento na formação de gases, bem como uma redução na temperatura de pirólise. A diminuição na temperatura de pirólise e o aumento na formação de compostos com menor ponto de ebulição foram evidenciados por Walendziewski (2002) através do aumento na quantidade de CAT. Ali et al. (2002) obteve valores acima de 60% de gases através da decomposição do polietileno, devido à alta quantidade de CAT.

O aumento na geração de gases com o aumento da quantidade de catalisador se deve as propriedades das zeólitas, tais como a força ácida. Quanto maior a força ácida do catalisador, maior a tendência na formação de compostos leves (Sakata et al., 1999; Kim et al, 2002; Gobin e Manos, 2004; Udin et al., 1996, etc.)

As características estruturais do polipropileno favorecem a produção de gases. A estrutura com ramificações facilita o acesso dos catalisadores, diminuindo desta forma a energia necessária para o rompimento das ligações. (Gobin, Manos, 2004 e Udin et al., 1996).

Em geral, as pirólises do PP_[t] produziram menores quantidades de produtos gasosos e maiores quantidades de líquidos, se comparada com a pirólise do PP_[r], Figura 5.2. Isto possivelmente ocorreu devido a menor quantidade de cargas minerais (cinzas) presentes nas tampas de PET. Tais resultados concordam com os observados por Ciliz et al. (2004), que também pirolisaram PP pós-consumo e PP virgem, obtendo rendimentos de aproximadamente 76% de produtos líquidos para PP virgem, e aproximadamente 71% para PP pós-consumo. Para os gases gerados Ciliz et al. (2004) também obtiveram as maiores proporções para o PP pós-consumo com 15% contra 11% para o PP virgem. Quantidades semelhantes de líquidos foram obtidas por Lee et al. (2002) para PP puro, na faixa de 80 - 85%. Desta forma, pode-se evidenciar que a pirólise é bastante dependente das características do polímero a ser degradado.

Os melhores resultados das pirólises das amostras PP_[t] foram obtidas usando relação (PP/CAT) 10/1, com rendimento em produtos líquidos de 85%. Para as

amostras de PP[r] a melhor relação foi 3/1, com conversão de 68% em produtos líquidos. No entanto, a diferença para a condição 10/1 é inexistente se considerarmos o desvio padrão, onde o rendimento foi de $65\% \pm 4,6$. Tais resultados comprovam o observado anteriormente, sobre os menores rendimentos do PP contendo cargas minerais.

↳ Conclusões

A Tabela 5.6 apresenta um resumo das principais conclusões sobre a quantificação dos produtos obtidos através da pirólise catalítica do PP.

Observaram-se resultados similares aos obtidos pela pirólise térmica na presença de xisto cru. No entanto as características do catalisador propiciaram que o tempo de pirólise fosse reduzido em relação à pirólise térmica.

⇒ *Líquidos*: A formação de produtos líquidos através da pirólise das amostras de PP foi favorecida quando o reator de pirólise estava aberto. Isto ocorreu tanto para as tampas (PP[t]) como para os rótulos (PP[r]). A produção de líquidos atingiu aproximadamente 85% para a relação PP/CAT de 10/1 para as tampas e aproximadamente 68% para os rótulos com a relação PP/CAT de 3/1.

Quando a amostra PP[t] foi pirolisada a formação de líquidos foi favorecida, em relação à pirólise do PP[r]. Isto se deve à alta quantidade de carga encontrada nos rótulos. A carga presente nos rótulos aparentemente também provocou envenenamento do catalisador, de forma que foram necessárias maiores quantidades de CAT na pirólise dos rótulos para que ocorresse o mesmo efeito que o observado na pirólise das tampas.

Tabela 5.6: Sumário das conclusões parciais referentes à quantificação dos produtos obtidos na pirólise catalítica do PP.

	Reator Aberto	Reator Fechado	Tampas	Rótulos
Líquidos (%)	Maior	Menor	Maior	Menor
Sólidos (%)	Menor	Maior	Menor	Maior
Gases (%)	Menor	Maior	Equivalentes	

⇒ *Sólidos*: A formação dos sólidos foi favorecida de forma inversamente proporcional à formação de produtos líquidos, pois o quantidade de sólidos gerados foi maior em reator fechado para ambas as amostras, PP[t] e PP[r].

Comparando-se PP[t] e PP[r], a formação de sólidos é maior em PP[r] devido à alta quantidade de carga nesta amostra.

Gases: A formação de gases no processo de pirólise é favorecida quando a pressão é elevada. Desta forma observou-se uma maior formação de gases nos processos realizados em reator fechado. Neste caso, a carga encontrada nos rótulos não interferiu de forma tão evidente na quantificação dos gases formados, de forma que a produção de gases pode ser considerada equivalente entre PP[t] e PP[r].

A utilização de grandes quantidades de CAT propiciou o favorecimento da formação de gases de forma mais evidente que para a pirólise térmica e com xisto cru, devido às características do CAT tais como força ácida.

5.2 Caracterização dos Produtos

5.2.1 Produtos líquidos

↳ Poder Calorífico e Teor de Enxofre

A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos nas determinações do poder calorífico superior e teores de enxofre dos produtos líquidos da pirólise do polipropileno (rótulos e tampas), em condições otimizadas.

Considerando as amostras de polipropileno pirolisadas com 10% de CAT exaurido (PP_[t]C10, PP_[r]C10), observa-se que os produtos apresentam poder calorífico semelhantes aos dos produtos obtidos sem catalisador (PP_[t], PP_[r]), indicando que as composições químicas de tais produtos também devem ser semelhantes.

Todos os produtos apresentaram poder calorífico entre 44853 - 45627 J/g, um pouco superiores ao da gasolina C (43961J/g), que possui em torno de 20% v/v de etanol em sua composição.

Após a introdução de 20% v/v de etanol nas amostras dos produtos líquidos da pirólise, novas determinações do poder calorífico foram realizadas, verificando-se uma pequena redução, devido ao menor poder calorífico do etanol (26,628 kJ/g), mas nada que comprometa a qualidade do combustível.

Além do elevado poder calorífico, os líquidos combustíveis obtidos das pirólises do polipropileno (PP_[t]C10, PP_[r]C10, PP_[t], PP_[r]) também apresentaram teores de enxofre inferiores aos estabelecidos para a gasolina do tipo C (ANP, 2005), em torno de 5 -10 vezes menores.

Tabela 5.7: Resultados das determinações do poder calorífico e dos teores de enxofre dos produtos líquidos da pirólise do polipropileno e de suas misturas com 20% de etanol.

Produto	Poder Calorífico	Teor de Enxofre
	kJ/g	ppm
PP _[t]	44,853	32
PP _[t] com 20% v/v de etanol	40,680	-
PP _[t] C ₁₀	45,627	05
PP _[t] C ₁₀ com 20%v/v de etanol	42,312	-
PP _[r]	45,506	48
PP _[r] com 20% v/v de etanol	41,737	-
PP _[r] C ₁₀	44,868	70
PP _[r] C ₁₀ com 20%v/v de etanol	41,555	-
Gasolina	43,961 ^a	400 ^b
Etanol	26,628 ^a	-

%v/v = porcentagem em volume/volume; IBP, 1989^a; Resolução n°6 ANP, 2005^b

↳ Caracterização Estrutural – Infravermelho (FTIR)

As caracterizações estruturais dos produtos líquidos realizadas empregando a espectroscopia no infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR), apresentadas na Figura 5.3, mostram que todos os produtos líquidos são hidrocarbonetos. Tais resultados são semelhantes aos obtidos na pirólise do PEAD, realizada por Pierella et al. (2005).

Os espectros mostrados na Figura 5.3 (a, c e d) mostram as bandas de absorção características de hidrocarbonetos alifáticos insaturados, denominados alcenos. O espectro da Figura 5.3 (b) apresenta as bandas de absorção de hidrocarbonetos alifáticos saturados, denominados alcanos.

As bandas de absorção observadas nos espectros são características e foi indicado por letras, como segue: **(A)** deformação axial simétrica e assimétrica de ligações C – H de grupamentos metila e metileno, **(B)** deformação axial =C – H; **(C)** Deformação axial da ligação C = C, **(D)** deformação angular simétrica no plano de ligações C – H de grupamento metileno, e angular assimétrica de ligações C – H de grupamentos metila, **(E)** deformação angular simétrica fora do plano de C – H.

A pirólise da amostra PP[t]C10, polipropileno na presença de catalisador na razão 10/1, que forneceu os melhores rendimentos em produtos líquidos, 85%,

mostrou-se composta fundamentalmente de hidrocarbonetos alcanos alifáticos. A mesma composição não foi observada na amostra PP[r]C10, com conversão de 65%, sendo esta constituída fundamentalmente de hidrocarbonetos alcenos alifáticos. Desta forma, pode-se observar que a carga presente nos rótulos influenciou no produto da pirólise do PP. Possivelmente esta carga dificultou o acesso do CAT nos sítios do PP, sendo assim, o produto líquido do PP[r]C10 é constituído por hidrocarbonetos alcenos alifáticos, assim como as amostras sem CAT (PP[t] e PP[r]). O único produto composto por hidrocarbonetos alcanos alifáticos é o da amostra PP[t]C10, na qual a pequena quantidade de carga não interferiu no papel do CAT.

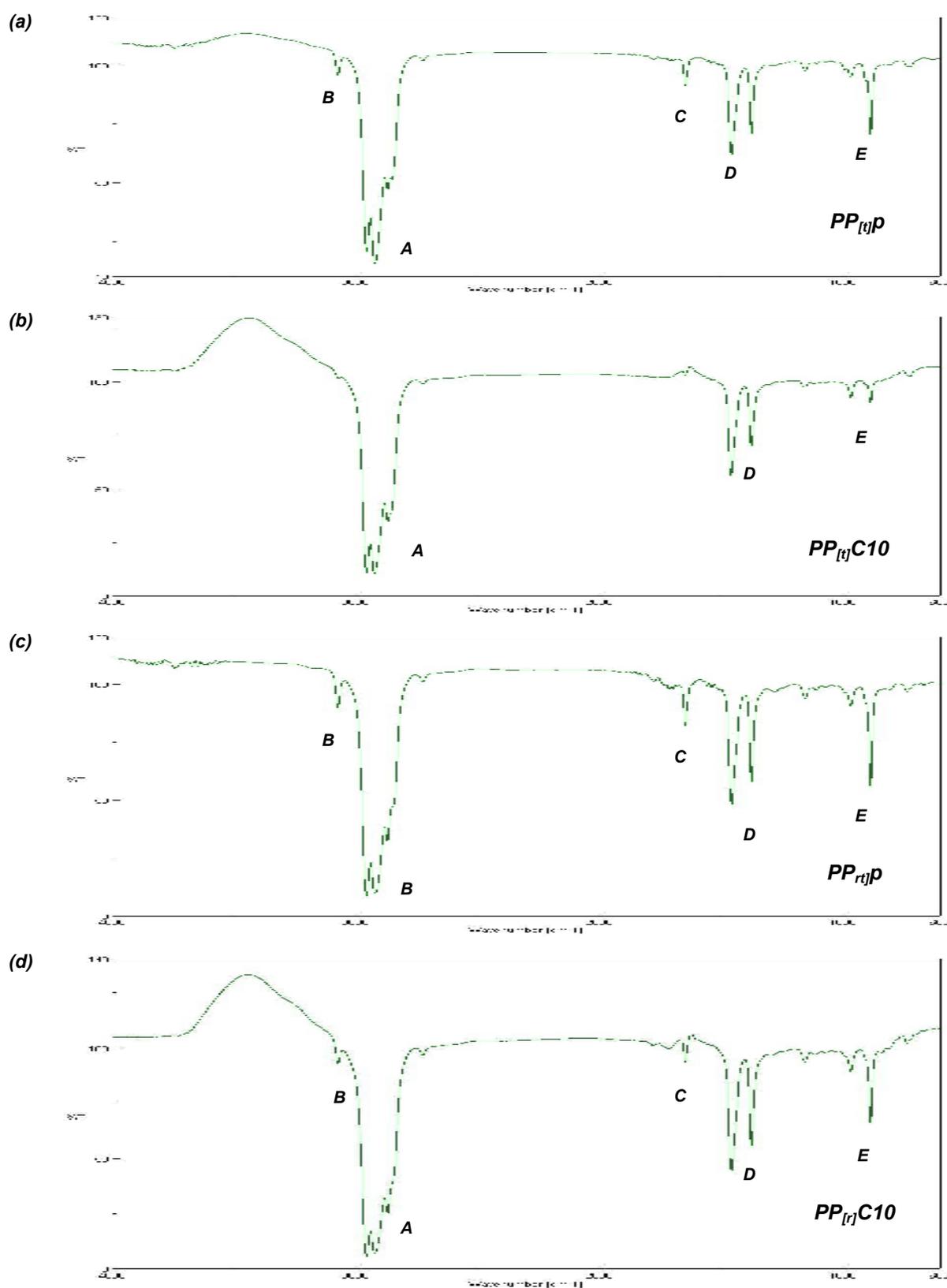


Figura 5.3: Espectros de FTIR dos produtos líquidos, obtidos da pirólise das amostras de polipropileno (a) $PP_{[t]p}$, (b) $PP_{[t]C10}$, (c) $PP_{[r]p}$ e (d) $PP_{[r]C10}$.

Composição Química – Perfil cromatográfico

As Figuras 5.4 - a e b apresentam os perfis cromatográficos das amostras utilizadas como padrões de comparação para os líquidos combustíveis obtidos das pirólises das amostras de polipropileno, na ausência e presença de xisto cru e catalisador exaurido. A amostra padrão 1 contém 4 hidrocarbonetos: n-decano (C_{10}), n-dodecano (C_{12}), n-tetradecano (C_{14}) e n-hexadecano (C_{16}); com pontos de ebulição de 174°C , $216,2^{\circ}\text{C}$, 253°C , 287°C (<http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/>, acessado em 05/10/2007 às 13h30min h.).

A amostra padrão 2, contém os hidrocarbonetos (HC) presentes na gasolina C, que apresentam de 4 a 12 átomos de carbono, além do etanol e pontos de ebulição de 30 a 215°C e 78°C , respectivamente.

Comparando-se os perfis cromatográficos dos líquidos combustíveis obtidos da pirólise do polipropileno e os padrões, foram realizadas as observações listadas a seguir.

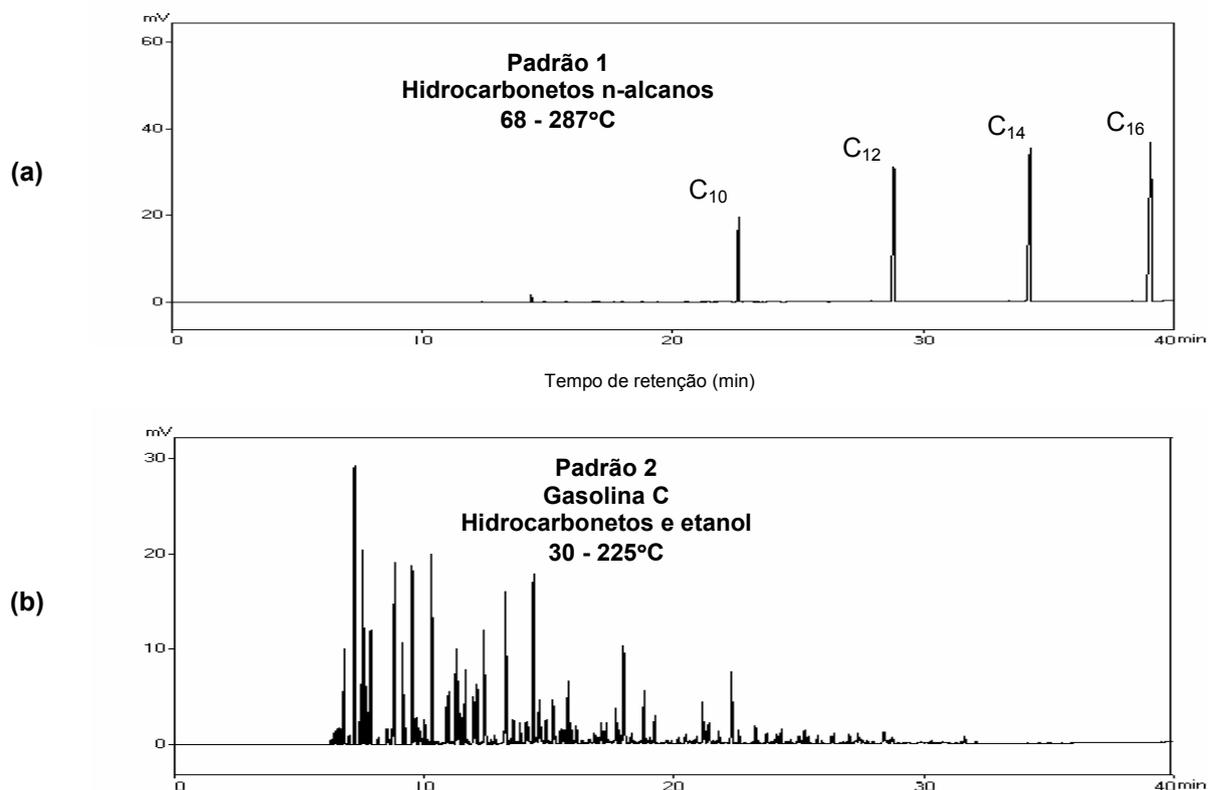


Figura 5.4: Cromatogramas de padrões de n- Alcanos C_{10} , C_{12} , C_{14} e C_{16} (a); (b) Gasolina comercial (tipo C).

- Todas as amostras analisadas apresentaram faixas de destilação de compostos semelhantes ao da gasolina comercial, ou seja, 30 - 225°C. Isto é indicativo que tais produtos, provenientes da reciclagem de PP pós consumo, poderiam ser incorporados à gasolina comercial.
- $PP_{[t]}$ e $PP_{[r]}$ - Figura 5.5 – a e b – Verificam-se os mesmos perfis cromatográficos, indicando composições químicas semelhantes. As cargas minerais presentes na amostra $PP_{[r]}$ não influenciaram nas características do produto gerado, prevalecendo as características do polipropileno.
- $PP_{[t]}X_F$ e $PP_{[t]}X_A$ - Figura 5.5 – c e d – Observa-se em reator fechado maior quantidade de compostos com menores tempos de retenção, mais leves. O composto de maior concentração nos cromatogramas observados (mais intenso) possui uma concentração de aproximadamente 32% em reator aberto e aproximadamente 10% em reator fechado. A amostra $PP_{[t]}X_F$ possui um produto de conversão de baixa massa molecular que aparece em elevada concentração, em tempo de retenção de 7.2 minutos,
- $PP_{[t]}C_F$ e $PP_{[t]}C_A$ (Figura 5.6 – a e b) – Contrariamente ao observado no item anterior, pirólises com xisto, a pirólise da amostra $PP_{[t]}C_A$ produziu as maiores quantidades de compostos leves. Isto se deve ao fato de que em reator fechado a recombinação de produtos craqueados levam à obtenção de compostos com maior tamanho de cadeia, mais pesados. Ao se considerar o pico intenso que se encontra nos cromatogramas da Figura 5.5, ele praticamente desapareceu em $PP_{[t]}C_A$, diminuindo sua concentração para cerca de 2%. Para $PP_{[t]}C_F$ existe um outro pico intenso em aproximadamente 18 minutos em torno de 10%. Se estabelecermos comparação com o produto da pirólise da tampas sem catalisador, observamos que o CAT proporciona um produto mais leve.
- $PP_{[r]}X_A$ e $PP_{[r]}C_A$ - Figura 5.5 (e) e Figura 5.6 (c) - Observa-se que a pirólise do PP na presença de catalisador produz maiores quantidades de produtos leves, evidenciando maior papel catalítico do CAT.
- $PP_{[t]}p$ e $PP_{[t]}C10_A$ - Figura 5.8 – (a) e (c) - Ao se considerar o efeito do catalisador no produto da pirólise do $PP_{[t]}$, este foi bastante grande, devido à força ácida do CAT e à estrutura do polipropileno com ramificações que facilita a interação. Possivelmente devido a menor quantidade de carga, que de

alguma forma estabelece certa resistência dificultando assim a ação do catalisador, o efeito do catalisador foi maior para $PP_{[ij]}C10$.

- $PP_{[r]}$ e $PP_{[r]}C10_A$ - Figura 5.8 – b e d - O efeito do catalisador na pirólise da amostra $PP_{[r]}$ foi diferente do observado na pirólise da amostra $PP_{[ij]}$. Possivelmente a carga presente nos rótulos influenciou na atividade do catalisador e o produto final observado em $PP_{[r]}C10_A$ difere-se de $PP_{[ij]}C10_A$, como já evidenciado anteriormente nos espectros de FTIR e nos resultados quantitativos.

A Figura 5.8 apresenta a comparação dos perfis cromatográficos das amostras pirolisadas na presença e ausência de catalisador. Como relatado anteriormente, há a produção de maior quantidade de compostos de baixo peso molecular.

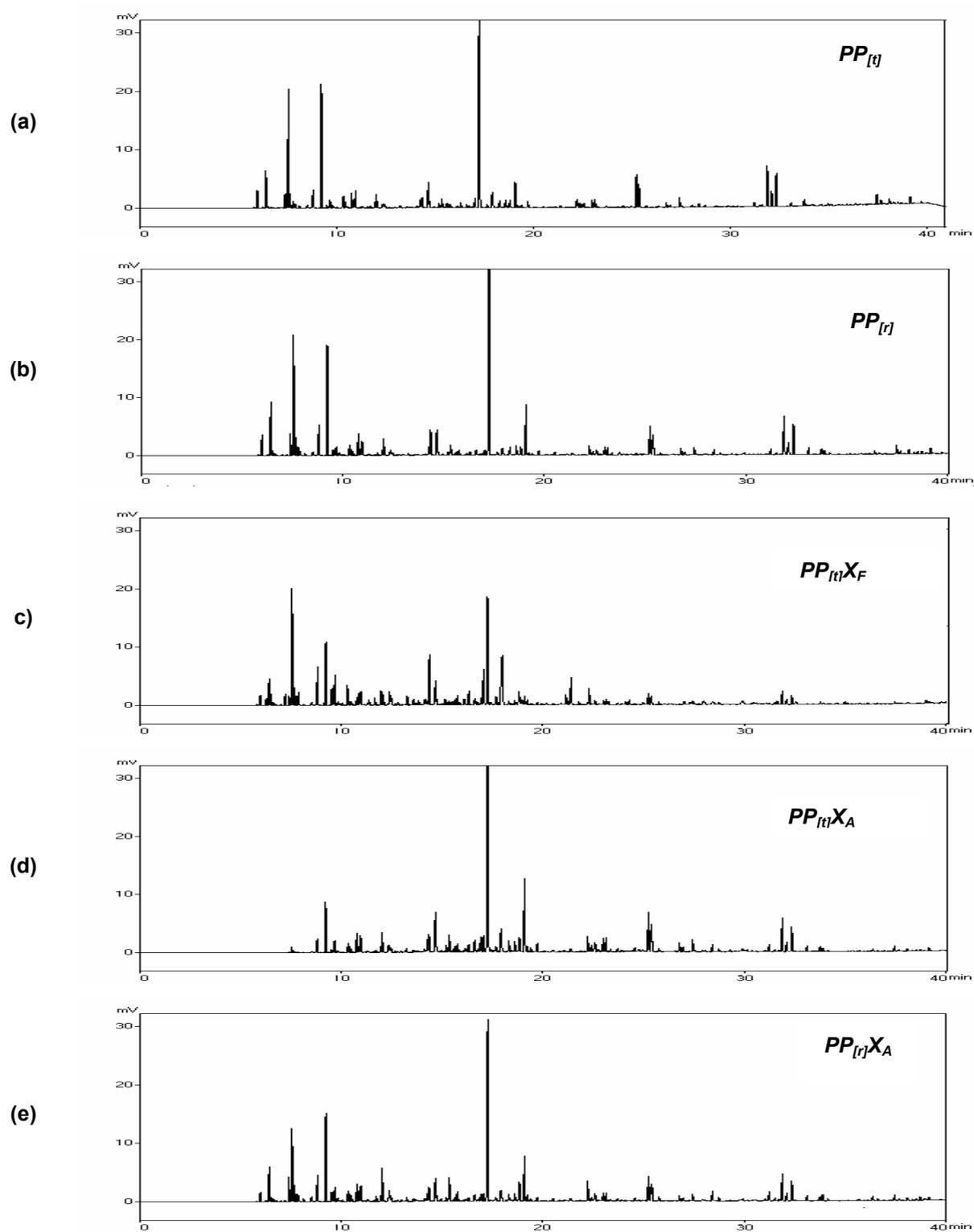


Figura 5.5: Cromatogramas do produto líquido de pirólise das amostras: (a) $PP_{[t]}$; (b) $PP_{[r]}$; (c) $PP_{[t]}X_F$; (d) $PP_{[t]}X_A$; (e) $PP_{[r]}X_A$

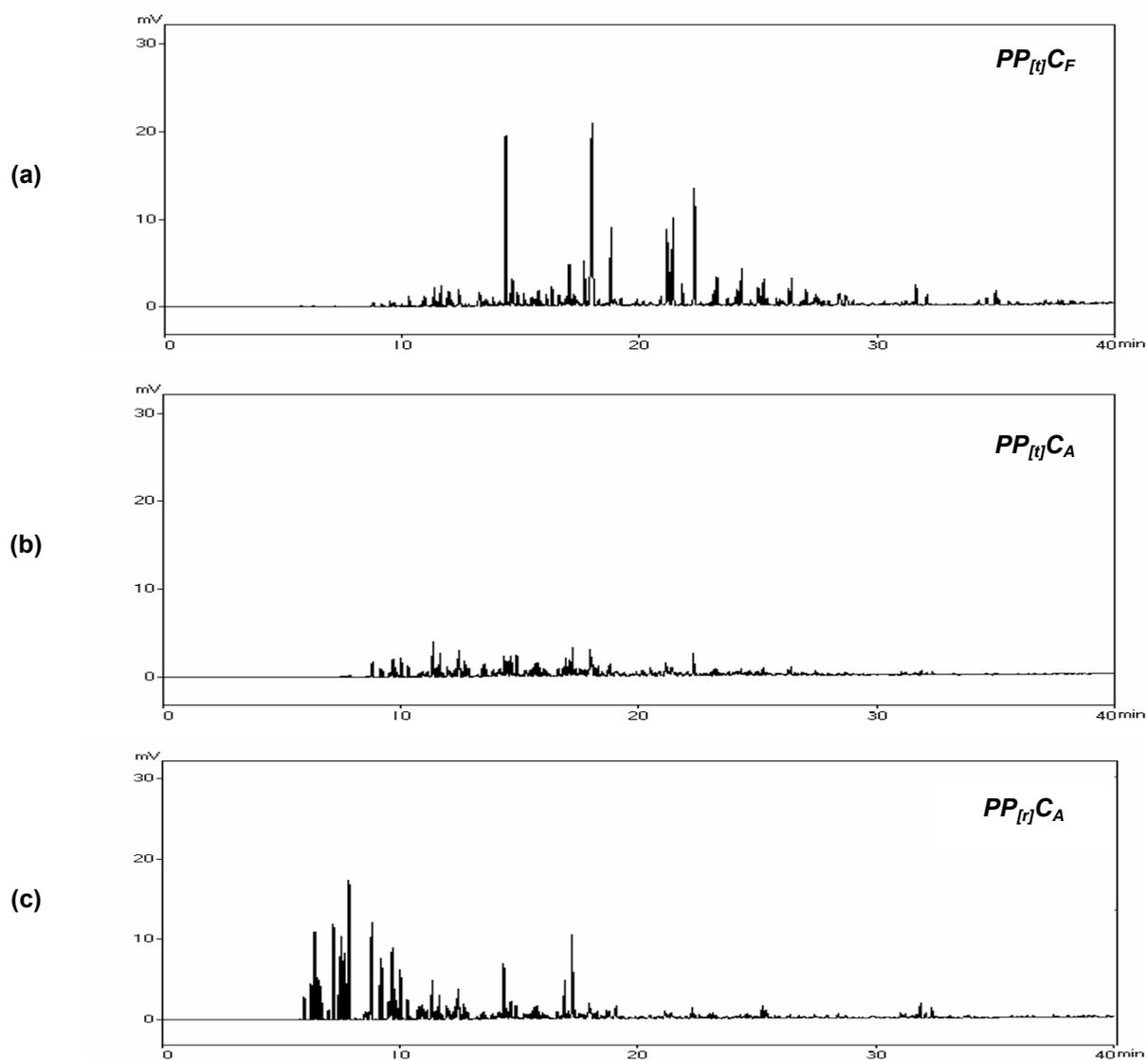


Figura 5.6: Cromatogramas do produto líquido de pirólise das amostras: (a) $PP_{[t]}C_F$; (b) $PP_{[t]}C_A$; (c) $PP_{[r]}C_A$, (d) $PP_{[r]}C_A$.

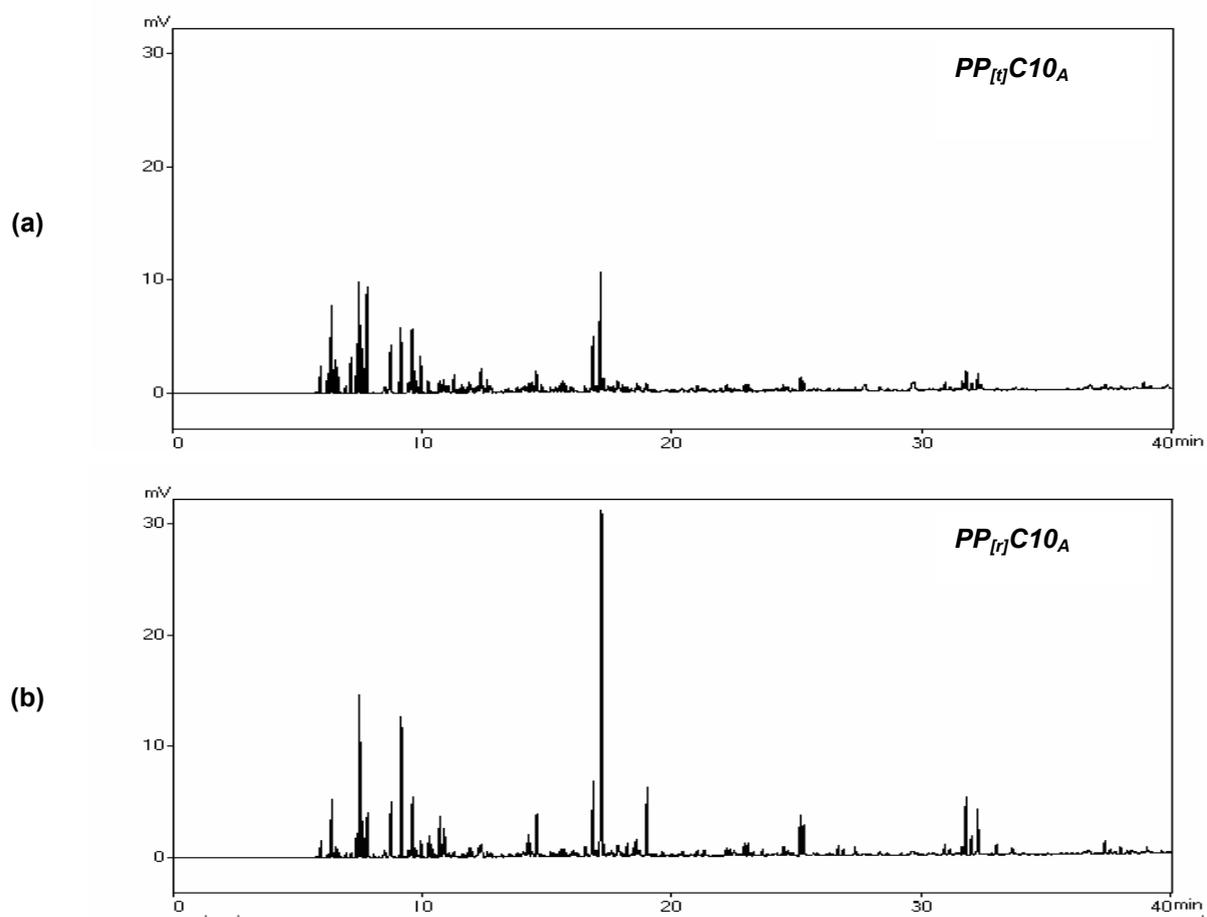


Figura 5.7: Cromatogramas do produto líquido da pirólise, onde: (a) $PP_{[t]}C10_A$; (b) $PP_{[r]}C10_A$.

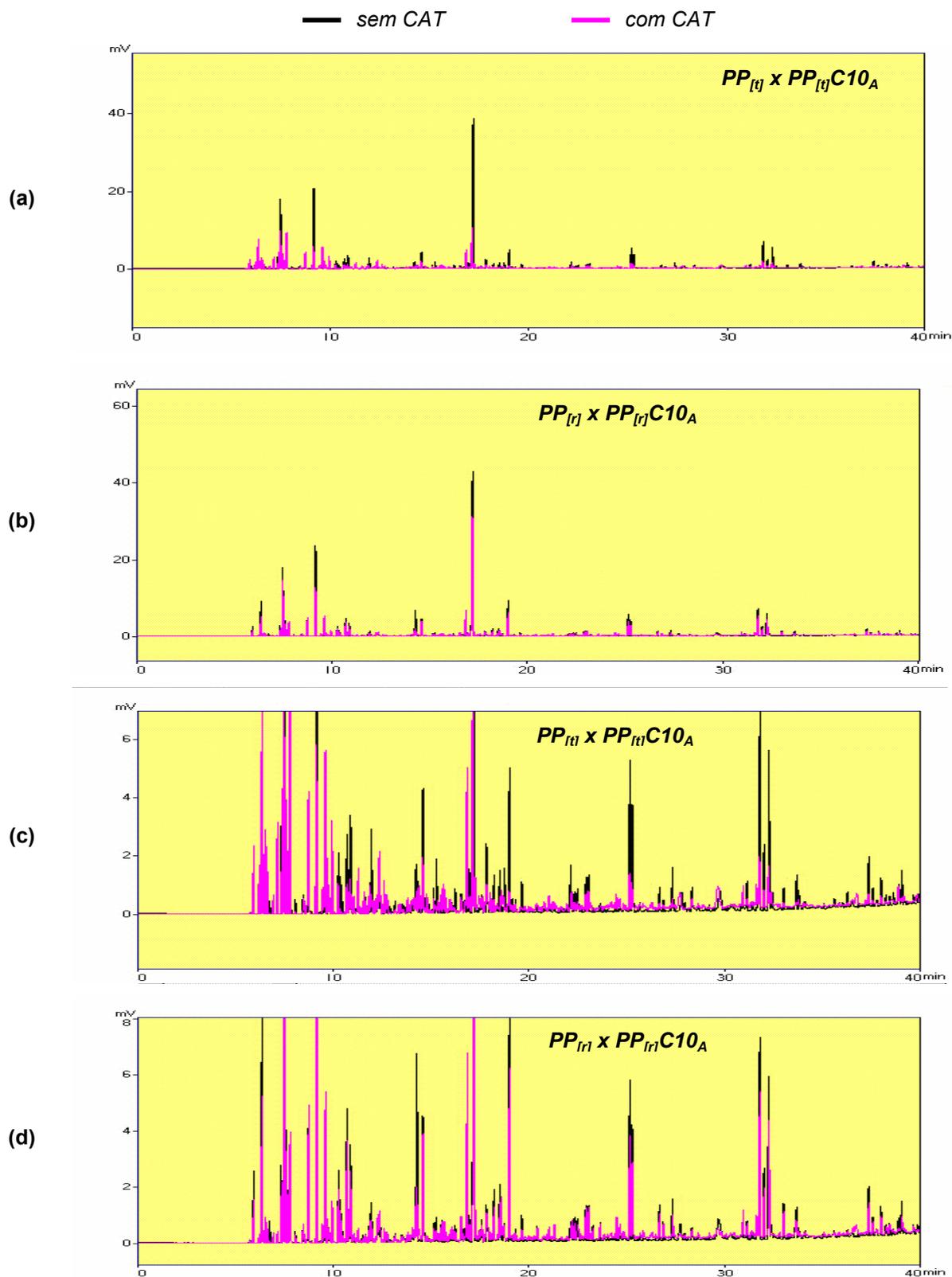


Figura 5.8: Cromatogramas dos produtos líquidos das pirólises, onde: (a) $PP_{[t]p} \times PP_{[t]C10A}$; (b) $PP_{[r]p} \times PP_{[r]C10A}$; e em (c) $PP_{[t]p} \times PP_{[t]C10A}$; (d) $PP_{[r]p} \times PP_{[r]C10A}$. com atenuações menores para observar a linha de base.

↳ Destilação Simulada (DS) dos Produtos Líquidos

Como observado anteriormente, os produtos líquidos das pirólises de PP apresentaram perfis cromatográficos semelhantes ao da gasolina comercial. Com vistas a realizar uma comparação mais detalhada, analisaram-se os cromatogramas apresentados anteriormente sob o foco da destilação das amostras, baseada na norma ASTM D 3710, que trata da destilação simulada de gasolina.

A Figura 5.9 – a até c, apresentam as curvas de calibração obtidas com os padrões de hidrocarbonetos disponíveis para o trabalho, denominadas Padrão 1 : n-C₆, n-C₇, n-C₁₀, n-C₁₂, n-C₁₄ e n-C₁₆ e Padrão 2 : gasolina comercial do tipo C.

A separação cromatográfica dos hidrocarbonetos por cromatografia gasosa e empregando uma coluna apolar ocorre como na destilação, havendo uma relação praticamente direta entre os tempos de retenção cromatográfica (t_r), o número de átomos de carbono (n) e os seus respectivos pontos de ebulição (PE), o que permitiu obter as curvas de calibração que foram usadas para a determinação da faixa de destilação dos líquidos combustíveis obtidos da pirólise do polipropileno.

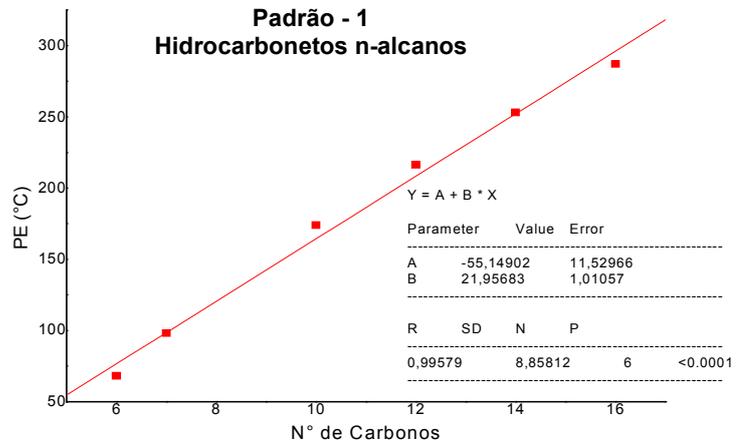
Após a obtenção da curva de calibração com os hidrocarbonetos da gasolina, foram estimados os números de carbonos e os respectivos pontos de ebulição dos hidrocarbonetos presentes nos produtos líquidos da pirólise do PP.

A Figura 5.10 mostra as curvas de destilação simulada da gasolina comercial, do tipo C, e dos produtos líquidos da pirólise do PP, cujos resultados foram sumarizados na Tabela 5.6 e nas Figuras 5.11 e 5.12.

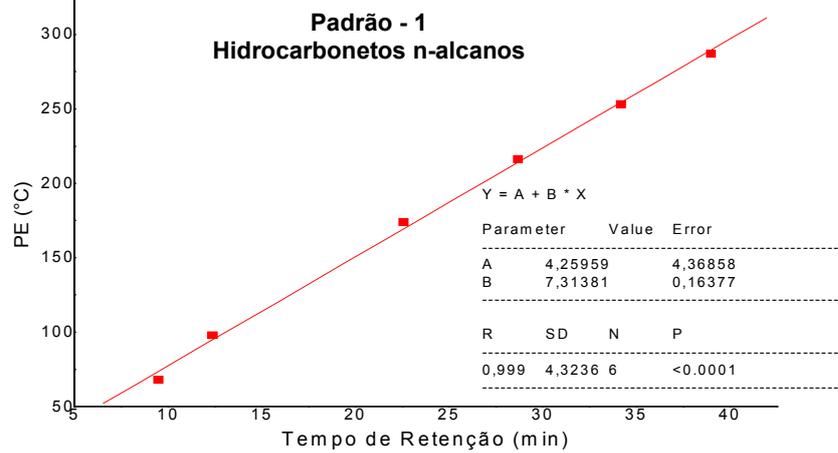
A destilação simulada da gasolina mostrou 20, 40, 60, 80, 90 e 100% da amostra de gasolina vaporiza em temperaturas de até 68, 86, 108, 135 e finalmente em 235°C toda a amostra foi vaporizada, respectivamente.

A amostra PP_[r]C_A foi a que apresentou os resultados mais próximos ao da gasolina, ou seja, 80% dos hidrocarbonetos destilaram em torno de 130°C. As demais amostras apresentaram temperaturas de vaporização superiores, indicando a presença de compostos mais pesados. Observando-se a Tabela 5.8 e as Figuras 5.11 e 5.12 fica mais claro a semelhança entre as curvas de destilação da gasolina e da amostra PP_[r]C_A.

(a)



(b)



(c)

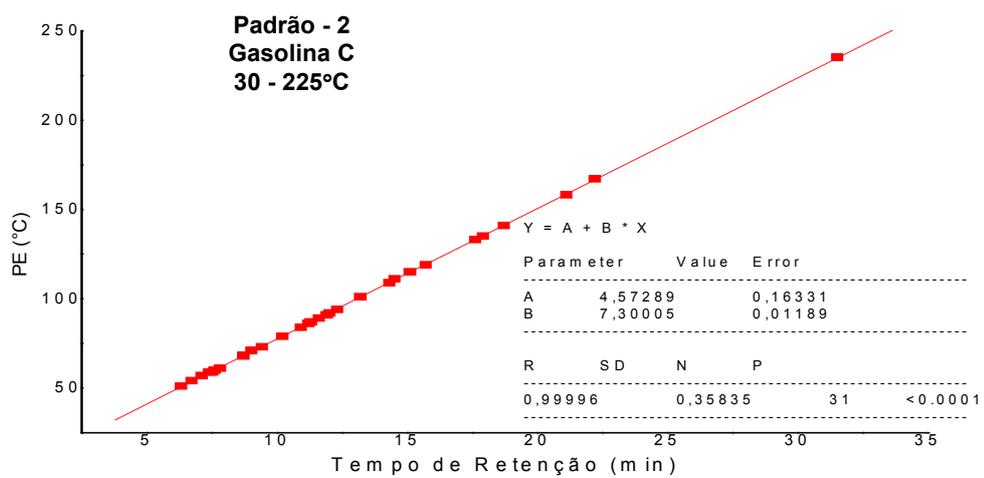


Figura 5.9: Curvas de calibração dos padrões cromatográficos utilizados (a) Padrão 1, mistura de hidrocarbonetos n-alcenos e (b) Padrão 2, hidrocarbonetos da gasolina C.

Os resultados da destilação simulada mostraram que o xisto aparentemente não influenciou significativamente no volume de componentes destilados em relação aos produtos da pirólise sem catalisadores. A diferença maior ocorreu entre $PP_{[t]}$ e $PP_{[t]}X_A$, onde a porcentagem de compostos voláteis em temperaturas mais baixas é inferior quando da presença do xisto. Para o PP de rótulo a presença do xisto praticamente não alterou as características do produto.

A presença do catalisador alterou as características do produto. Para as tampas, a alta quantidade de CAT em $PP_{[t]}C_F$ e em $PP_{[t]}C_A$ proporcionou a ocorrência de produtos mais leves ($C_5 - C_7$) em menor quantidade, comparando-se com $PP_{[t]}$ sem CAT, possivelmente devido ao favorecimento de reações de recombinação. Contudo, a destilação simulada mostra que em temperaturas de volatilização dos compostos mais pesados presentes na gasolina ($C_{11}-C_{13}$), a presença do CAT, principalmente em $PP_{[t]}C_A$ influenciou de forma positiva, uma vez que aproximadamente 100% do produto de $PP_{[t]}C_A$ se volatiliza entre 210 e 230 °C e aproximadamente apenas 90% se volatiliza nestas temperaturas para $PP_{[t]}$ sem CAT. O melhor resultado da destilação simulada para as tampas foi para $PP_{[t]}C_{10}$, onde a volatilização dos compostos foi mais semelhante ao da gasolina, com a presença de ambos, hidrocarbonetos, mais leves ($C_5 - C_7$) e mais pesados ($C_{11} - C_{13}$), em quantidades superiores às encontradas para $PP_{[t]}$ sem CAT.

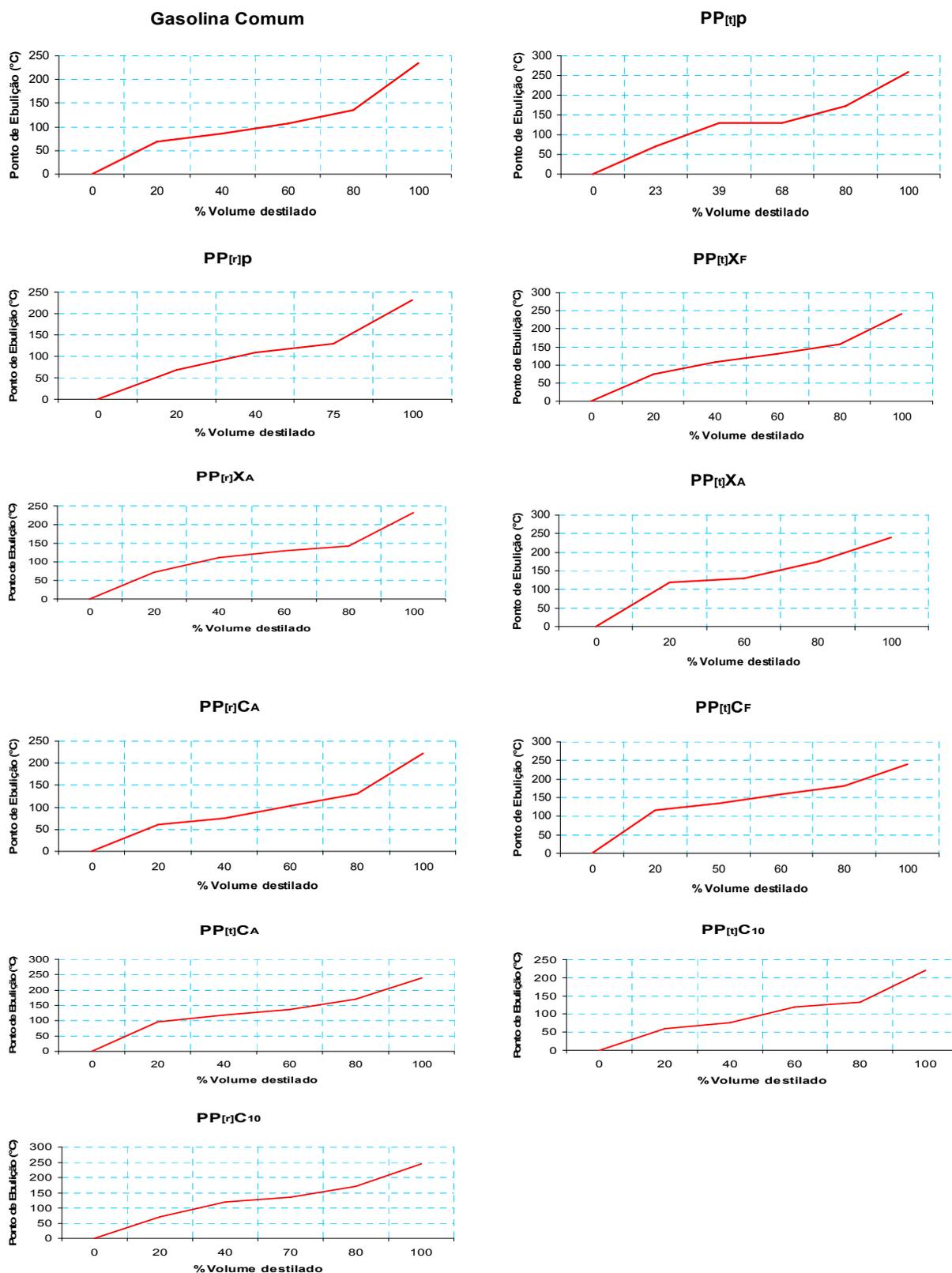


Figura 5.10: Curvas de destilação da gasolina e produtos líquidos da pirólise do PP.

Tabela 5.8: Comparação entre a % de amostra vaporizada dos produtos de pirólise do PP e da gasolina comercial, considerando temperatura e Número de carbonos.

T °C	N°C	Gasolina	% de Vaporização									
			PP[t]	PP[t]X _F	PP[t]X _A	PP[t]C _F	PP[t]C _A	PP[r]	PP[r]X _A	PP[r]C _A	PP[t]C ₁₀	PP[r]C ₁₀
50	-	0	3	2	0	0	0	5	3	5	5	2
70	-	25	14	20	4	0	2	28	22	32	28	21
90	-	45	29	30	9	4	13	32	30	52	46	31
110	-	65	35	43	18	17	30	42	41	66	56	38
130	-	76	68	62	58	28	49	75	70	80	75	68
150	-	85	75	78	73	54	66	84	82	88	84	77
170	-	93	79	85	77	74	80	88	86	93	88	81
190	-	95	86	90	88	85	91	96	88	97	94	87
210	-	99	88	92	91	94	97	99	98	99	98	90
230	-	100	90	96	93	98	99	100	99	100	100	91
-	5	3	3	4	0	0	0	5	4	8	10	4
-	6	32	24	23	5	1	5	29	24	45	40	25
-	7	53	30	34	12	6	21	36	35	60	51	34
-	8	73	37	46	21	22	41	45	45	72	61	40
-	9	85	73	76	66	53	64	79	76	87	83	77
-	10	90	77	82	75	67	77	86	83	91	87	79
-	11	96	81	88	82	82	89	93	91	96	91	83
-	12	99	88	92	91	93	97	98	97	99	97	89
-	13	100	90	96	93	98	99	100	99	100	100	91

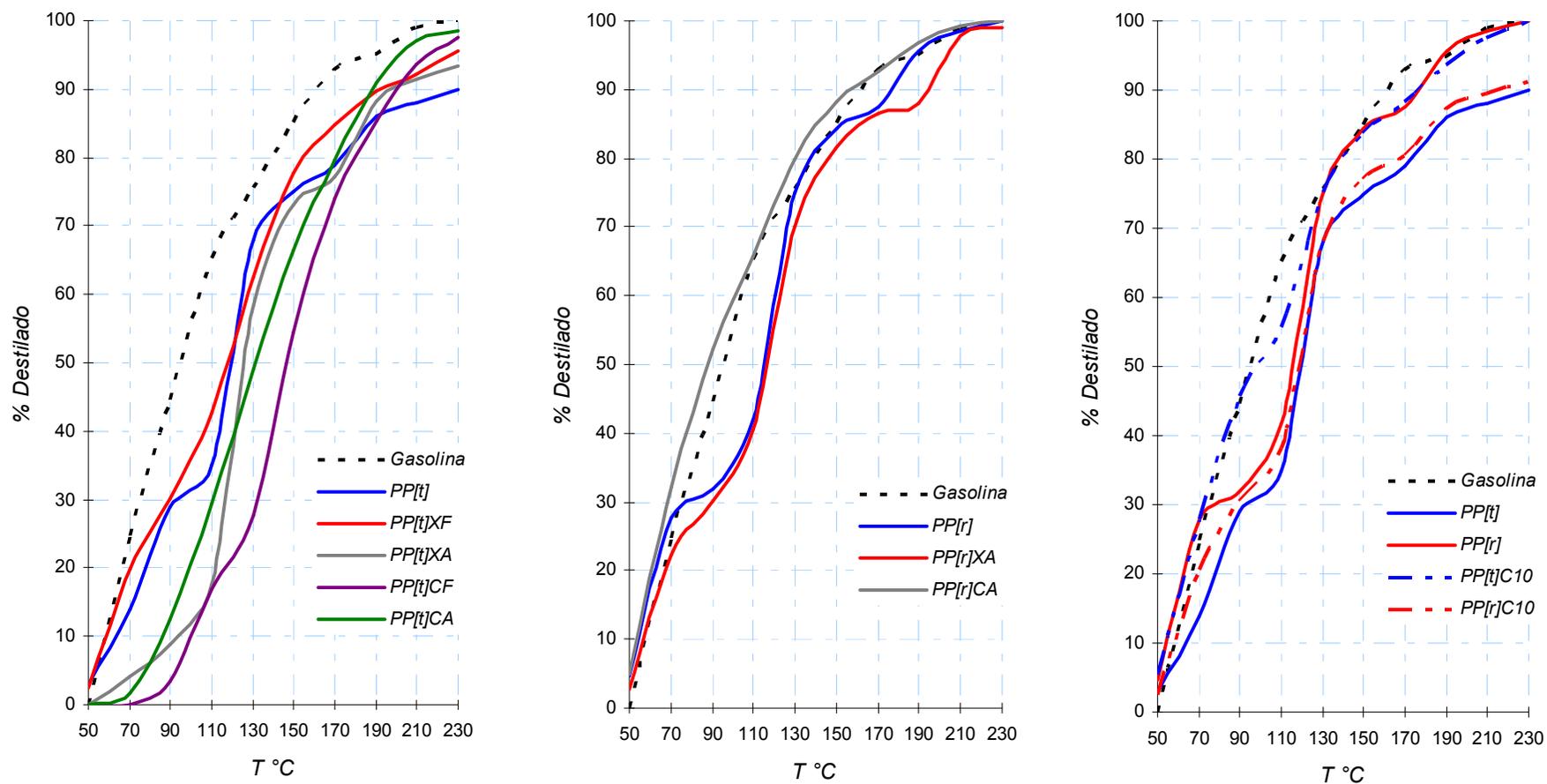


Figura 5.11: Comparação da % de vaporização das amostras da pirólise de PP e da gasolina comercial, relacionando a temperatura.

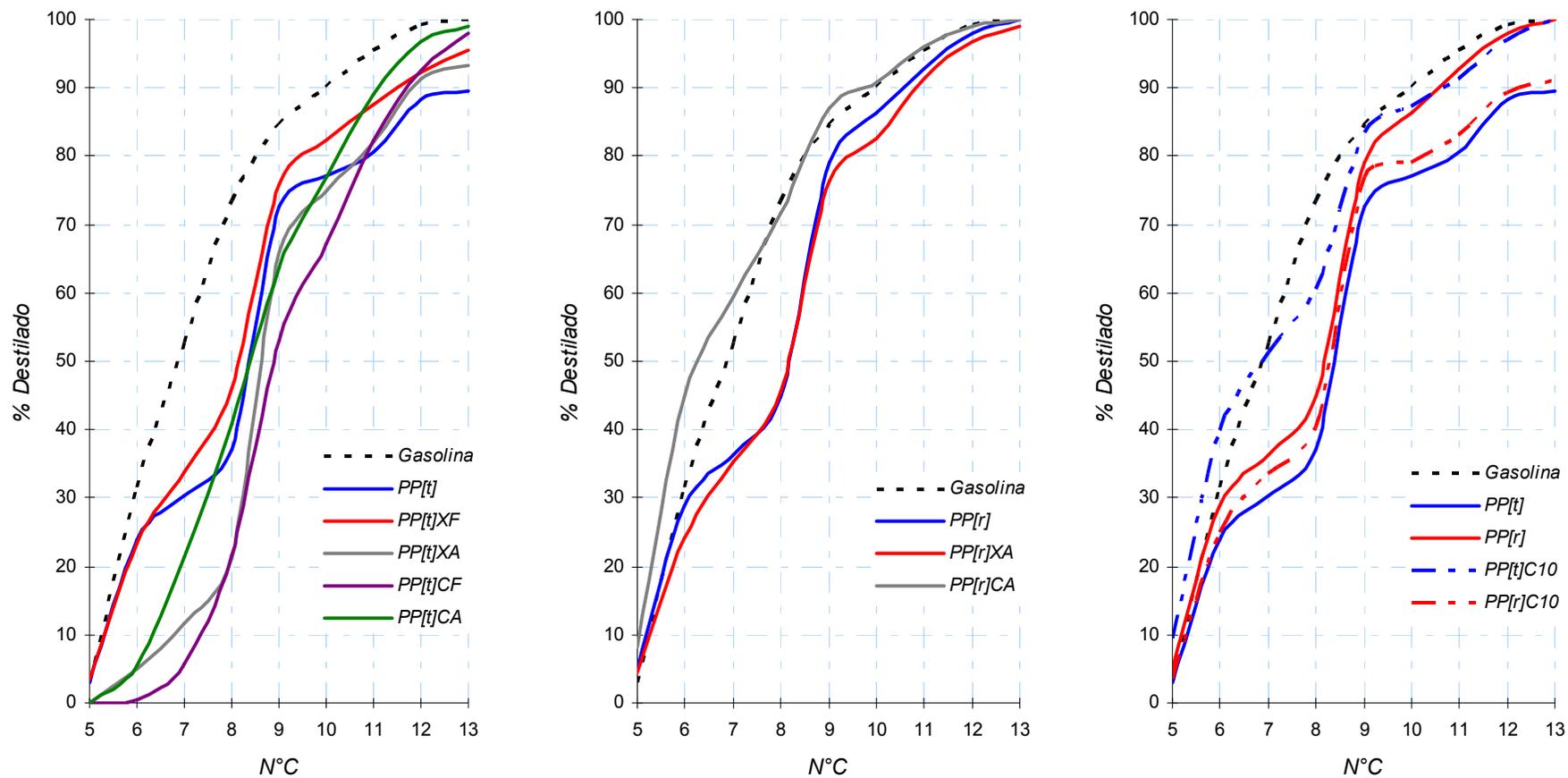


Figura 5.12: Comparação da % de vaporização das amostras da pirólise de PP e da gasolina comercial, relacionando o N° de carbono.

Para os produtos da pirólise dos rótulos, a presença da carga parece ter comprometido a eficiência do CAT, uma vez que diferentemente de $PP_{[t]}C_{10}$, o $PP_{[r]}C_{10}$ não proporcionou os melhores resultados de destilação simulada, pois 10% de CAT para $PP_{[r]}C_{10}$ não causaram o mesmo efeito que para $PP_{[t]}C_{10}$. O resultado mais próximo ao da gasolina ocorreu para $PP_{[r]}C_A$ onde a quantidade de catalisador foi maior.

↳ Conclusões

A Figura 5.13 apresenta um resumo dos resultados de caracterização dos produtos líquidos da pirólise do PP.

⇒ *Poder Calorífico*: O poder calorífico das amostras líquidas foi bastante semelhante, mas superior ao da gasolina tipo A, ou seja, aquela com isenção de etanol. A adição de etanol nas amostras provocou a diminuição do poder calorífico tendo em vista que este é menor no álcool etílico.

⇒ *Teor de Enxofre*: Os índices de enxofre encontrados na amostra foram inferiores aos estabelecidos pela Resolução n° 6 da ANP, estando dentro da faixa de permissão.

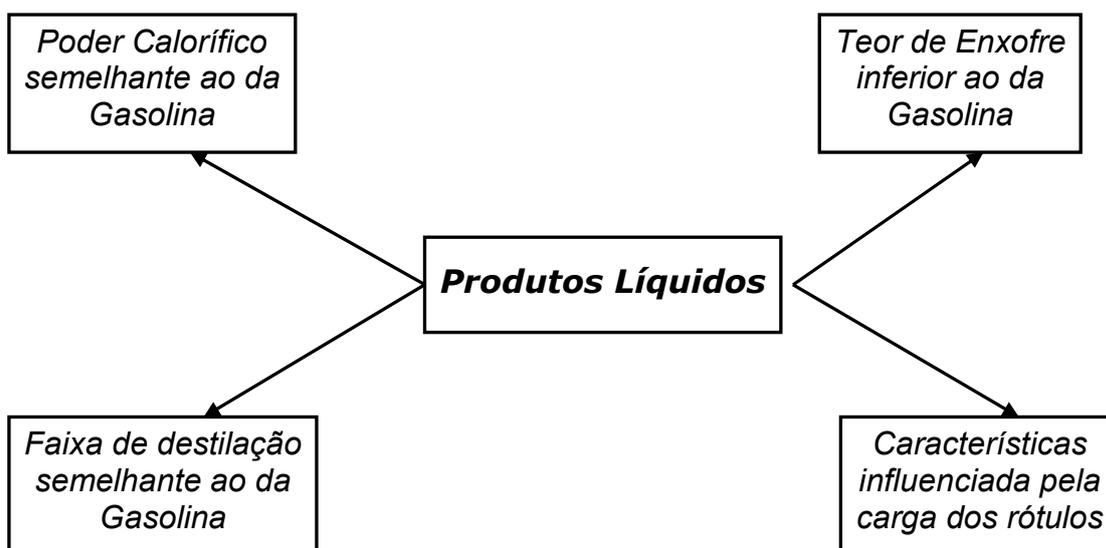


Figura 5.13: Resultados de caracterização dos produtos líquidos.

⇒ *FTIR*: Os espectros de infravermelho mostraram que todos os produtos líquidos obtidos que foram analisados apresentaram características de hidrocarbonetos olefínicos (insaturado), exceto a amostra de PP[t]C10, onde a proporção de PP/CAT foi de 10/1, que foi caracterizada como hidrocarboneto parafínico (saturado). Mais uma vez pode-se observar que a carga presente nos rótulos proporcionou o envenenamento do CAT, pois o mesmo efeito observado na pirólise das tampas não foi observado na pirólise dos rótulos.

⇒ *HRGC*: Observou-se a semelhança da faixa de destilação de todos os produtos. Todos são produtos leves, assim como a gasolina. Observou-se que a carga presente nos rótulos não influenciou no perfil cromatográfico da amostra. No entanto evidenciou-se mais uma vez o envenenamento do catalisador devido à carga presente nos rótulos.

5.2.2 Produtos sólidos

↳ Química da superfície – análise química elementar (EDS)

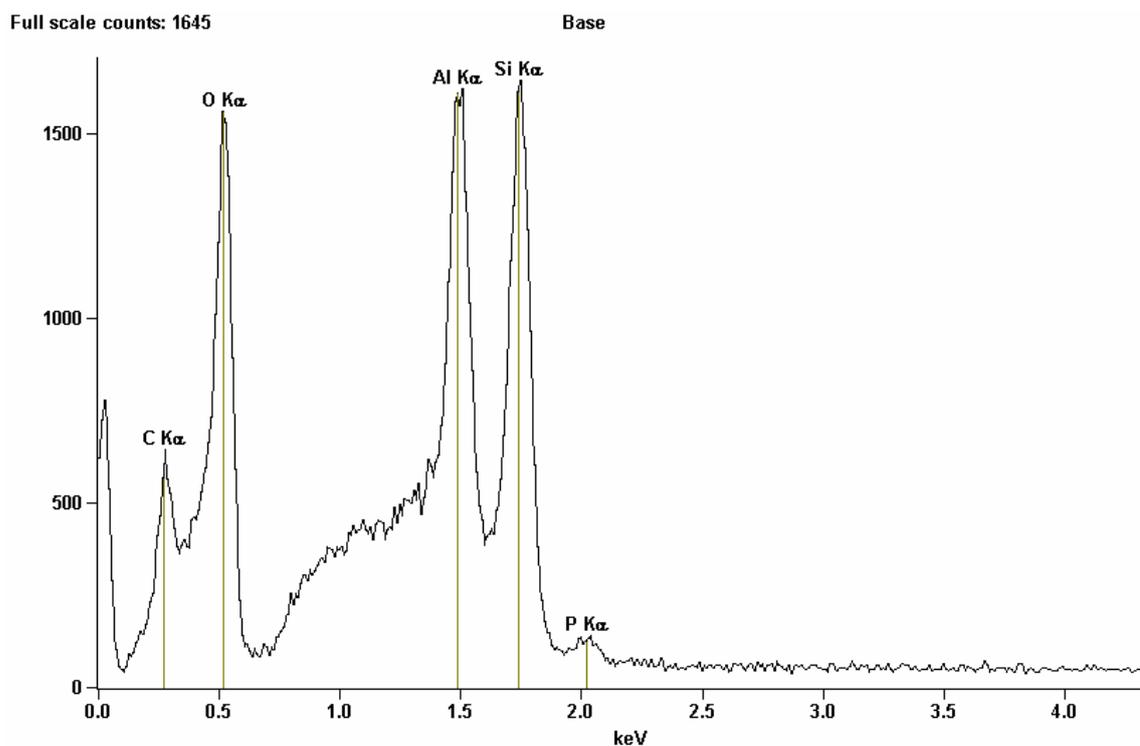
A Figura 5.14 mostra o espectro da amostra do catalisador de FCC obtido usando EDS. Os resultados obtidos para todas as amostras estão apresentados na Tabela 5.9.

Observa-se principalmente a presença de carbono nos resíduos de pirólise. Quando da presença do FCC, constata-se a presença de oxigênio tendo em vista a composição química da zeólita. As amostras referentes à pirólise não catalítica dos plásticos também possuem oxigênio, possivelmente devido à presença de óxidos que potencialmente constituem parte da carga presente nos plásticos de origem e que se encontram remanescentes no produto sólido após a pirólise.

Observa-se com maior nitidez a semelhança na composição química elementar das amostras. Nota-se a ocorrência de metais em quase todas as amostras, possivelmente presentes na forma de óxidos metálicos que constituem a carga plástica, ou presente nas tintas que estampam os rótulos e tingem as tampas das garrafas PET. No entanto é a quantidade de carbono que prevalece em todas as amostras.

Tabela 5.9 – Composições químicas principais das superfícies dos produtos sólidos das pirólises de PP, obtidas por EDS/MEV.

Amostras	C (± 1)	O (± 1)	Al (± 1)	Si (± 1)	P (± 1)	Ca (± 1)	Ti (± 1)
PP[t]	64,2	19,8	1,4	1,3	0,3	2,3	7,9
PP[t]X _F	83,2	-	6,7	10,2	-	-	-
PP[t]C10 _A	31,3	46,6	7,2	9,9	-	0,5	1,9
PP[t]C _A	37,2	42,0	2,6	12,0	-	-	-
PP[r]	31,1	39,3	1,4	1,1	0,2	10,1	15,1
PP[r]X _A	78,0	-	4,7	12,0	0,8	1,4	1,7
PP[r]C _A	42,0	38,5	4,7	5,7	0,8	1,1	2,3
PP[r]C10 _A	41,3	38,9	2,2	2,0	-	6,5	8,5
CAT	21,0	51,8	9,9	13,7	0,7	-	-



Elemento	Contagem	Contagem Error	Peso %	Peso % Error	% Atômica	% Atômica Error
C	2695	+/- 107	21.01	+/- 0.83	28.93	+/- 1.15
O	10706	+/- 147	54.76	+/- 0.75	56.61	+/- 0.78
Al	10983	+/- 233	9.86	+/- 0.21	6.05	+/- 0.13
Si	15121	+/- 232	13.67	+/- 0.21	8.05	+/- 0.12
P	738	+/- 119	0.70	+/- 0.11	0.37	+/- 0.06
Total			100.00		100.00	

Figura 5.14: EDS para a amostra de FCC exaurido, utilizado como catalisador no processo de pirólise.

↪ Morfologia – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.15 apresenta as imagens dos produtos sólidos das amostras pirolisadas obtidas em MEV com magnificação de 10.000 vezes.

De forma geral, observam-se estruturas particuladas e aparentemente porosas. A exceção foi verificada para a amostra PP_[t], onde se observa um resíduo com a aparência de látex, um oligômero de alto peso molecular que não foi degradado completamente. O resíduo obtido na pirólise da amostra PP_[t] corresponde a aproximadamente 1%, incluindo a carga presente no plástico e resíduo de pirólise. Este resíduo com aparência de látex é possivelmente proveniente do polímero encontrado na parte interior das tampas das garrafas PET, utilizado para vedação, de modo a impedir o vazamento do produto e a perda do gás dos mesmos. A Tabela 5.7 mostra que esta amostra apresentou elevado teor de carbono, quando comparada com as outras de mesma natureza. Tal observação foi surpreendente, visto que esta amostra apresentou rendimento de aproximadamente 76% de hidrocarbonetos líquidos, 23% de produtos gasosos e somente 1% de produtos sólidos, ora analisados por microscopia. Possivelmente a fração das tampas que não degradou por completo refira-se a pequena parcela de outro polímero, provavelmente este utilizado para vedação, de maior massa molecular, com temperatura de degradação térmica superior às utilizadas.

As imagens das condições otimizadas também apresentam as características do CAT. No entanto como o CAT encontra-se em menor quantidade (10% da quantidade de PP) pode-se observar maior quantidade de cargas e resíduos aderidos à superfície porosa do catalisador.

As demais imagens apresentam características semelhantes, sendo possível observar que os produtos das amostras com xisto apresentam poros com aberturas maiores que aqueles compostos por CAT.

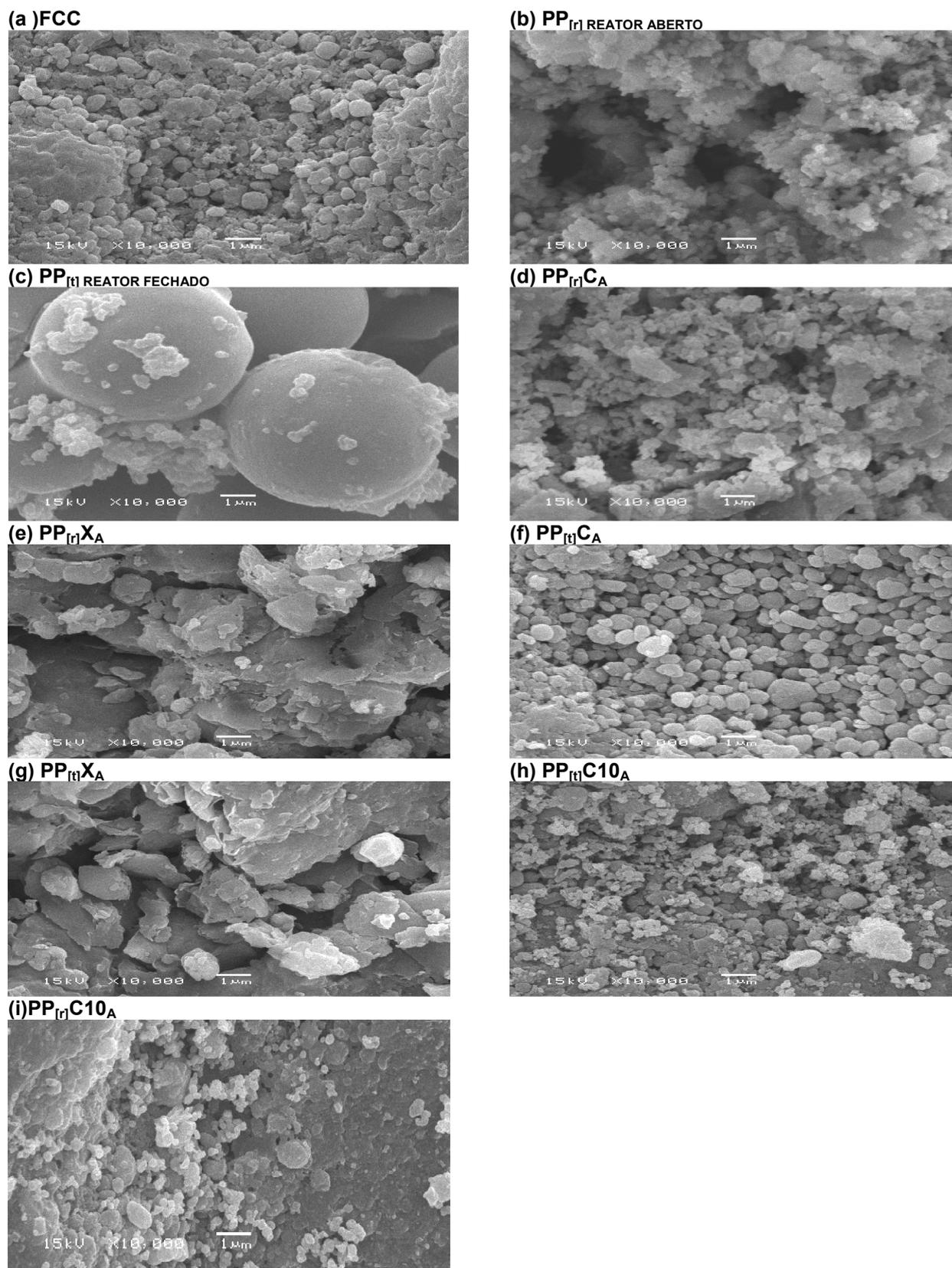


Figura 5.15: Imagens do MEV com magnificação de 10000x (a) CAT, (b) $PP_{[r]}$, (c) $PP_{[t]}$, (d) $PP_{[r]}C$, (e) $PP_{[r]}X$, (f) $PP_{[t]}C$, (g) $PP_{[t]}X$, (h) $PP_{[t]}C10$, (i) $PP_{[r]}C10$.

Avaliação da capacidade de adsorção usando ensaios padrões

Apesar das pirólises do PP produzirem pequenas quantidades de produtos sólidos, essencialmente resíduos, excetuando aquelas que foram realizadas na presença de xisto, testou-se a possibilidade do uso de tais produtos como adsorventes, já que os mesmos não apresentaram teores elevados de metais pesados e outros contaminantes.

Considerou-se a possibilidade da implantação do processo em uma unidade industrial de grande porte, onde tais produtos constituiriam um passivo ambiental importante e que, em longo prazo, poderia inviabilizar a planta devido às dificuldades de destinação de tais produtos.

□ *Número de Iodo e Número de Azul de Metileno*

A Tabela 5.10 e a Figura 5.16 apresentam os resultados dos índices de iodo (ou números de iodo) para os produtos sólidos das pirólises do PP na presença de xisto e catalisador. O carvão ativado em pó, disponível comercialmente (CAP) foi usado como padrão de comparação para os índices calculados para as amostras testadas, inclusive duas amostras ativadas com dióxido de carbono.

Os produtos sólidos das pirólises das amostras PP[t] e PP[r] não foram testados, devido às reduzidíssimas quantidades obtidas.

Observa-se que todas as amostras apresentaram baixos índices de iodo e azul de metileno, se comparados com CAP que já é conhecido por sua elevada porosidade e conseqüente capacidade de adsorção.

As amostras PP[t]C_A e PP[r]C_A forneceram os melhores resultados do índice de iodo, provavelmente devido à presença do catalisador zeolítico, que apresenta boa microporosidade. As amostras contendo xisto, em geral, tiveram melhores resultados para o azul de metileno.

As amostras PP[t]C_A e PP[r]X_A quando ativadas com dióxido de carbono tiveram os melhores desempenhos nos ensaios com iodo, com um aumento de 7 e 24%. Entretanto, houve sensível redução do número de azul de metileno para a amostra PP[r]X_A, indicando redução da capacidade de troca catiônica e possivelmente redução na mesoporosidade.

Tabela 5.10 - Resultados dos ensaios de adsorção padronizados, para a determinação da porosidade dos produtos sólidos.

Amostra	Porosidade (mg/g)	
	Nº de Iodo (± 1)	Nº de Azul de Metileno (± 1)
PP[t]X _f	59,66	13,10
PP[t]X _a	49,66	14,11
PP[t]C _f	52,98	9,03
PP[t]C _a	69,73	13,23
PP[t]C _a – CO ₂	74,52	13,87
PP[r]X _a	53,82	11,10
PP[r]X _a – CO ₂	66,66	8,15
PP[r]C _a	58,47	10,29
CAP	812,95	200,64

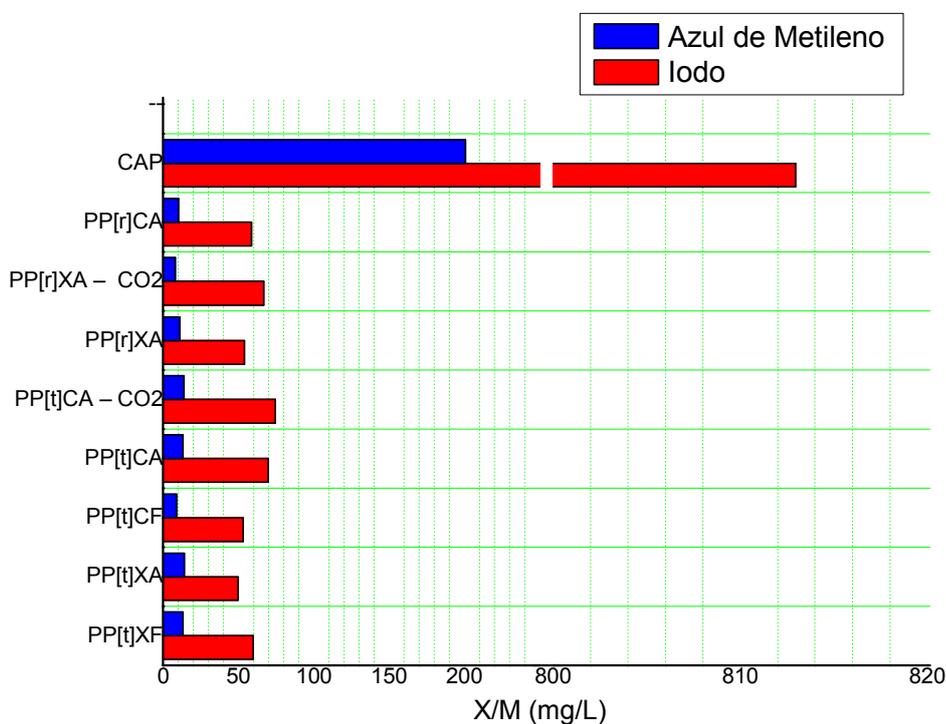
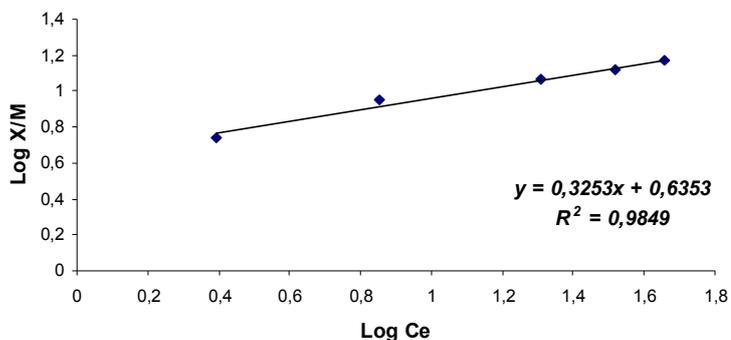


Figura 5.16: Nº de Iodo e de Azul de Metileno para as amostras da pirólise e para o CAP.

□ **Isotermas de Adsorção**

. A Figura 5.17 apresenta as isotermas linearizadas de adsorção para a amostra PP_[t]X_F e a Tabela 5.11 apresenta as constantes calculadas de Langmuir e Freundlich para todas as amostras.

(a)



(b)

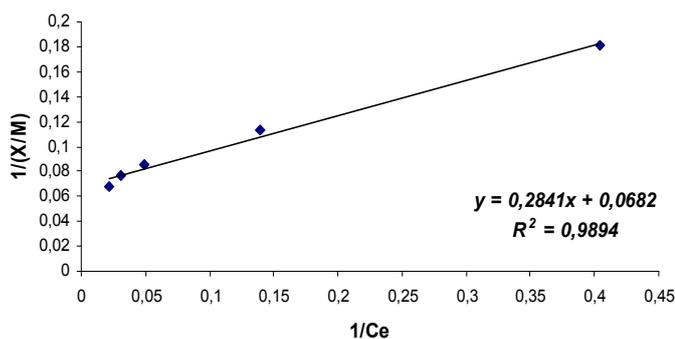


Figura 5.17: (a) Isoterma linearizada de Freundlich, (b) Isoterma linearizada de Langmuir para a amostra PP_[t]X_F

Tabela 5.11- Resultados obtidos das constantes das isotermas: modelo de Langmuir e Freundlich.

Amostras	Langmuir			Freundlich		
	Q ₀	b	R _L	K _F	n	1/n
PP[t]X _F	14,66	0,24	0,07	4,32	3,07	0,32
PP[t]X _A	15,02	0,18	0,11	3,77	2,78	0,36
PP[t]C _F	9,62	0,42	0,05	3,11	2,93	0,34
PP[t]C _A	14,03	0,25	0,08	5,10	4,03	0,24
PP[r]X _A	13,89	0,14	0,14	3,37	2,96	0,34
PP[r]C _A	8,66	0,38	0,05	3,39	4,0	0,25
PP[t]C _A - CO ₂	13,64	0,20	0,10	3,34	3,34	0,38
PP[r]X _A - CO ₂	3,29	0,94	0,02	2,46	13,6	0,07

A Tabela 5.12 apresenta os resultados dos ensaios da adsorção de azul de metileno na amostra $PP_{[t]}X_F$. Os valores de X/M apresentados são relativos aos dados experimentais e aos estimados através dos modelos de Langmuir e Freundlich. A Figura 5.18 apresenta a isoterma experimental e as teóricas para a amostra $PP_{[t]}X_F$.

Os cálculos de X/M experimentais (Equação 3.10) e teóricos por Freundlich (Equação 3.11) e Langmuir (Equação 3.13) já foram discutidos no Capítulo 3.5 deste trabalho. Para a determinação de X/M Freundlich e X/M Langmuir, é necessário a criação das chamadas “isotermas linearizadas” que também se encontram na Figura 5.17. Assim como visto no Capítulo 3.5, os coeficientes angulares e lineares, das equações das retas das isotermas linearizadas, são utilizados para determinação das constantes de Freundlich e Langmuir e conseqüentemente para a determinação dos X/M . As isotermas de adsorção das demais amostras foram calculadas da mesma maneira que para a amostra $PP_{[t]}X_F$ e encontram-se na Figura 5.19. As isotermas linearizadas destas amostras encontram-se no ANEXO C.

Tabela 5.12: Resultados da adsorção de azul de metileno na amostra $PP_{[t]}X_F$: experimental e teórico.

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	X/M (mg/g)		
		Experimental	Teórico Freundlich	Teórico Langmuir
2,0	0,01	1,99	0,93	0,03
4,0	0,15	3,85	2,32	0,50
8,0	2,48	5,52	5,80	5,47
16,0	7,16	8,84	8,19	9,27
32,0	20,36	11,64	11,51	12,17
46,0	32,90	13,10	13,45	13,01
60,0	45,26	14,74	14,92	13,43

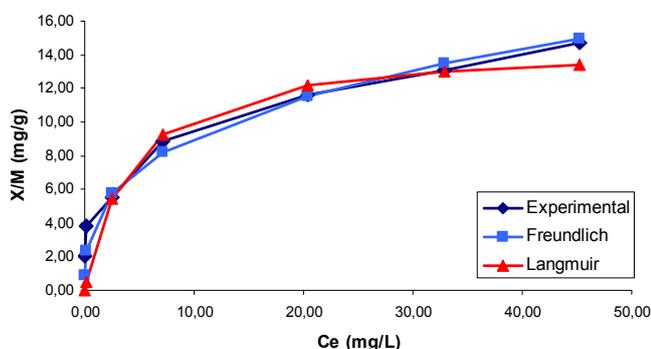


Figura 5.18: Isotermas experimentais e teóricas para a amostra $PP_{[t]}X_F$.

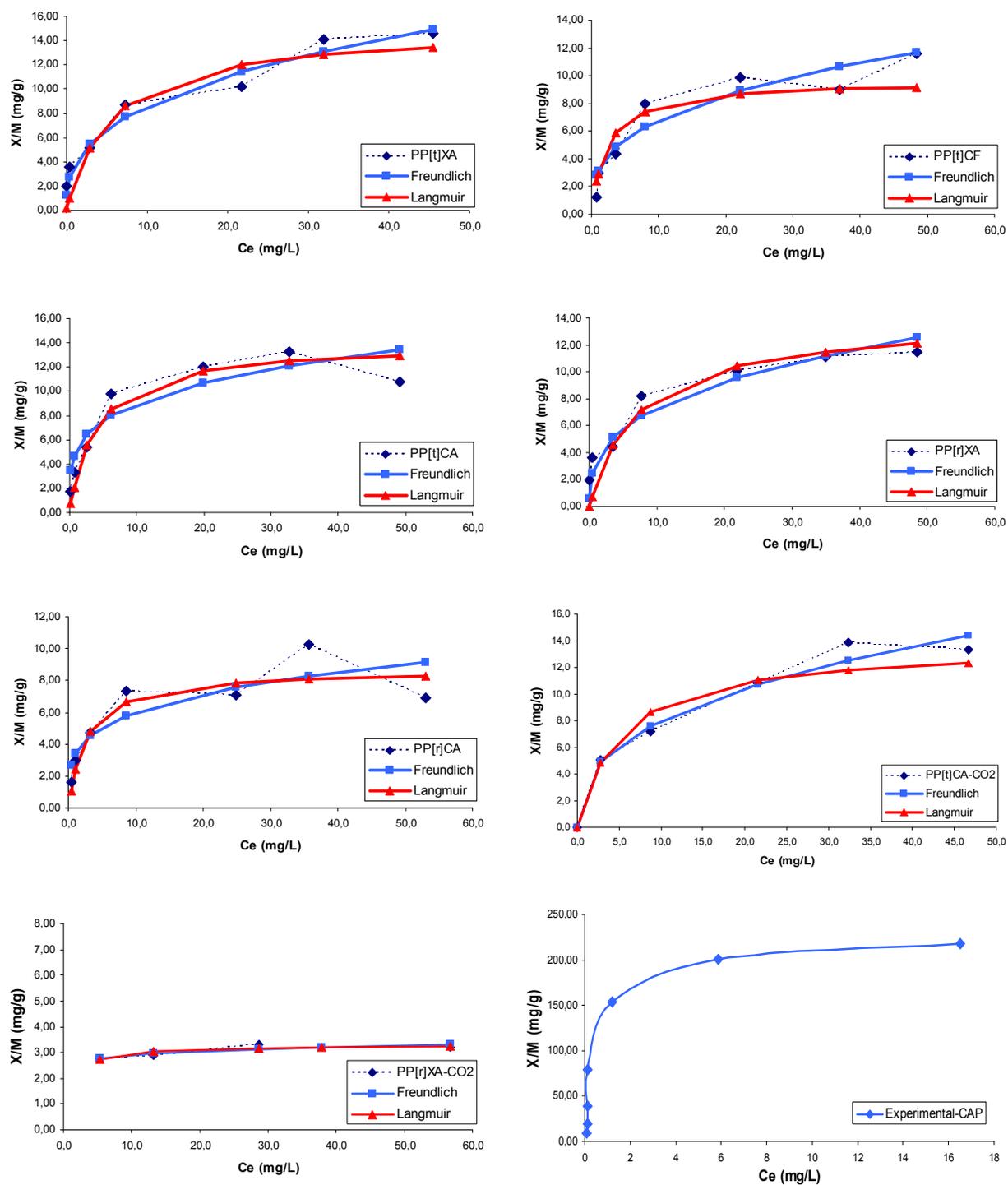


Figura 5.19: Ensaio de adsorção do azul de metileno nas amostras obtidas: Isotermas experimentais e teóricas.

As amostras com xisto tiveram melhor desempenho que as amostras com catalisador. Após a ativação a amostra $PP_{[r]}X_A$ reduziu a sua capacidade de remoção de azul de metileno.

Com a ativação com CO_2 em altas temperaturas, os poros tendem a reduzir de tamanho. Este fato explica porque as amostras ativadas melhoraram suas propriedades adsorptivas do iodo (determinação de microporosidade) e pioraram para o azul de metileno (determinação de mesoporosidade). A Tabela 5.11 apresenta os resultados das constantes das isotermas de Freundlich e Langmuir.

Como observado na Figura 5.19, para o CAP somente a isoterma experimental foi obtida. Tendo em vista a alta capacidade de adsorção do CAP, a remoção da concentração inicial do azul de metileno foi muito eficiente, desta forma não foi possível criar as isotermas linearizadas de Freundlich e Langmuir, o que impossibilitou o cálculo das Isotermas teóricas, modelo Freundlich e Langmuir. De qualquer maneira é possível observar a diferença na eficiência do CAP para adsorção do azul de metileno, em relação às amostras.

Os ensaios realizados com o carvão ativado pulverizado (C118) apresentaram melhores resultados em todos os parâmetros analisados, comparando-se com as amostras, uma vez que sua eficiência é reconhecida e se deve à enorme quantidade de poros de diversas dimensões, aptos a realizar o processo de adsorção.

Considerando os resultados obtidos através da Isoterma de Freundlich, se pôde observar através do parâmetro $1/n$ que todas as amostras possuem afinidade com o soluto azul de metileno, uma vez que para todas elas este parâmetro apontou valores maiores que zero e menores que 1. Através da constante K , constatou-se que o melhor resultado para as amostras provenientes da pirólise das tampas foi 5,01 para $PP_{[t]}C_A$, e para as amostras da pirólise do rótulo foi 3,39 para $PP_{[r]}C_A$. No entanto para todas as amostras estes valores foram bastante parecidos.

Os resultados obtidos pela Isoterma de Langmuir foram um pouco diferentes, sendo que tanto para as amostras da pirólise do PP das tampas como dos rótulos o resultado foi diferente. O maior valor de q_m encontrado para a amostra das tampas foi 15,02 para $PP_{[t]}X_A$ e 13,89 para a amostra proveniente do rótulo $PP_{[r]}X_A$.

Quando se realizou a ativação com CO_2 , a amostra $PP_{[t]}C_A$ apresentou um decréscimo nos valores da constante K de Freundlich de 5,10 para 3,34 e da constante q_m de Langmuir de 14,03 para 13,69. A diminuição das constantes foi

ainda maior para a amostra PP[r]X_A, onde K que era 3,37 foi para 2,46 e q_m foi de 13,89 para 3,29. Esta queda na eficiência das propriedades adsorptivas das amostras ativadas para o corante azul de metileno possivelmente se deve à alteração na configuração dos poros das amostras após a ativação. É esperado que aja uma redução no tamanho médio dos poros após a ativação, o que pode ter resultado na redução da eficiência das amostras, após ativação.

Comparando-se os resultados encontrados com os de Stachiw et al. (2006), que utilizaram de diversas amostras de xisto como adsorvente para o azul de metileno, pode-se notar que os valores de K na isoterma de Freundlich são altos, sendo algumas vezes duas vezes superior, dependendo da amostra comparada. No entanto, ao se comparar os mesmos resultados através da constante q_m de Langmuir, observam-se valores extremamente inferiores. Contudo, os resultados de q_m encontrados por Stachiw et al. (2006) foram de uma forma geral, maiores que o valor de q_m encontrado para o carvão ativado pelo mesmo autor.

↳ Conclusões

A Figura 5.20 apresenta um resumo esquemático dos resultados de caracterização dos produtos sólidos obtidos pela pirólise do PP.

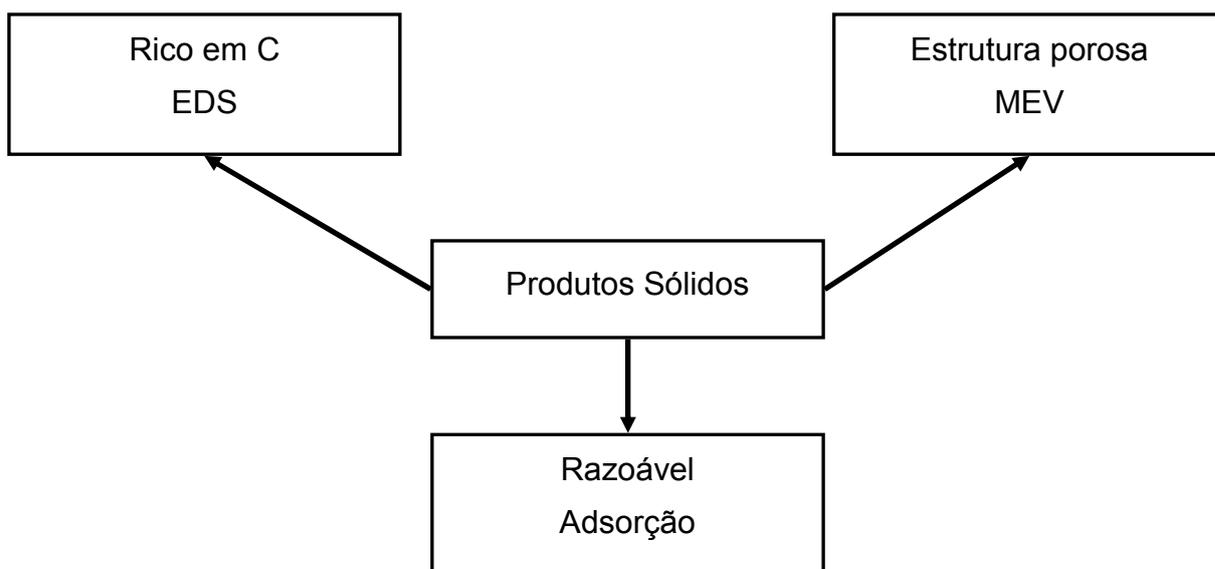


Figura 5.20: Caracterização dos produtos sólidos obtidos após as pirólises do PP.

⇒ *EDS*: É possível observar através do EDS uma maior semelhança entre as amostras sólidas. Todas apresentaram grandes quantidades de carbono e pequenas quantidades de metais, possivelmente na forma de óxidos que constituem a carga presente nas tampas e rótulos.

⇒ *MEV*: Através das imagens do MEV observa-se a estrutura porosa de todas as amostras. As características das zeólitas (CAT) e do xisto foram mantidas quando esses estiveram presentes. Constatou-se também a presença de poros menores nas amostras com presença de CAT.

⇒ *Ensaio de adsorção*: Através dos ensaios de adsorção tanto com azul de metileno como com iodo observou-se um razoável potencial de adsorção presente nas amostras. De uma forma geral as amostras com presença de CAT apresentaram melhores resultados nos ensaios de determinação de microporosidade (iodo). Consequentemente as amostras com xisto foram melhores nos ensaios de adsorção com azul de metileno. A ativação com CO₂ e elevadas temperaturas melhorou os resultados da adsorção do iodo e pioraram os com azul de metileno, devido a possível redução do tamanho dos poros com a ativação. Como já esperado, até mesmo as amostras com melhores resultados nos ensaios de adsorção (PP[t]C_A e PP[r]X_A) não foram comparáveis ao carvão ativado pulverizado.

6. CONCLUSÕES

A transformação de polipropileno pós-consumo, o qual é um material de baixo valor agregado, em um produto nobre tem se mostrado possível através dos ensaios realizados. Não somente pela conversão do polipropileno em líquidos que foi de até 85% para as tampas e de até 68% para os rótulos, mas também pelas características do produto gerado.

Os líquidos combustíveis obtidos que foram analisados apresentaram poder calorífico superior de até 45,627 kJ/g, ou seja, pouco superior do que o da gasolina tipo A (isenta de etanol).

Os índices de enxofre encontrados foram ainda menores que os da gasolina, sendo sempre inferiores a 70 ppm, estando dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução nº6 ANP, 2005.

As análises do produto líquido por FTIR das amostras analisadas mostraram que todos os produtos líquidos são hidrocarbonetos. Conclui-se que as cargas presentes nos rótulos interferiram no papel do CAT, de modo a promover o envenenamento do CAT, estabelecendo uma barreira que dificulta a ação catalisadora do CAT.

Através dos ensaios da cromatografia gasosa de alta resolução obteve-se o perfil cromatográfico de todas as amostras, onde se pode observar que todos os produtos apresentaram faixas de destilação de compostos semelhantes ao da gasolina comercial, ou seja, 30 - 225°C.

Observou-se através do perfil cromatográfico das amostras que as cargas presentes nos rótulos não influenciaram nas características do produto gerado, prevalecendo as características do polipropileno. No entanto, evidenciou-se mais uma vez o envenenamento do CAT por parte da alta quantidade de carga presente nos rótulos.

A adição do xisto cru nas amostras de PP durante a pirólise não proporcionou alteração no perfil cromatográfico dos produtos líquidos, sendo as características bastante semelhantes ao dos produtos da pirólise térmica das amostras de polipropileno.

A realização da destilação simulada dos produtos da pirólise também mostrou que o xisto não influenciou significativamente no volume de componentes destilados em relação aos produtos da pirólise sem catalisadores, diferentemente do CAT que influenciou.

Os ensaios de destilação simulada evidenciaram que todos os produtos líquidos combustíveis são bastante leves e semelhantes com a gasolina, sendo que se estimou por destilação simulada que todos os produtos são compostos em pelos menos 80% por hidrocarbonetos de $C_5 - C_{11}$.

Os sólidos foram os produtos em menor quantidade na pirólise das amostras de polipropileno, mas poderiam vir a contribuir na inviabilização de um processo de grande escala. No entanto, exames de imagem por MEV, análises químicas por EDS, e ensaios de adsorção mostraram que estes sólidos podem ser utilizados como adsorventes em processos físico-químicos.

7. TRABALHOS FUTUROS

Apesar dos resultados positivos se vê necessária ampliação dos estudos relacionados a seguir.

- ⇒ Conformar um novo reator, com maior volume, de modo a melhor simular um processo industrial e gerar maiores quantidades de produtos;
- ⇒ Realizar pirólises com outros tipos de plásticos com limitações aos processos mecânicos de reciclagem, tais como termofixos;
- ⇒ Realizar os demais ensaios de caracterização para especificação da gasolina padrão regulamentados pela Resolução nº 6 de 2005 da ANP, nos produtos líquidos da pirólise dos plásticos, de modo a comparar todos estes parâmetros com os encontrados para a gasolina;
- ⇒ Estudar outras variáveis que possibilitem uma melhor compreensão dos efeitos do xisto sobre a pirólise do PP;
- ⇒ Realizar ensaios de adsorção mais completos, utilizando outros adsorvatos presentes em efluentes industriais;
- ⇒ Aperfeiçoar os processos de ativação para explorar ao máximo a potencialidade destes sólidos como adsorventes;
- ⇒ Realizar um estudo de viabilidade econômica completo, para melhor avaliar a potencialidade da pirólise de plástico pós-consumo em grande escala.

REFERÊNCIAS

- ALI, S.; GARFORTH, A. A.; HARRIS, D. H.; RAWLENCE, D. J.; UEMICHI, Y. Polymer waste recycling over “used” catalysts. *Catalysts Today*, v. 75, p. 247 - 255, 2002.
- ARENA, U.; MASTELLONE, M. L.; CAMINO, G.; BOCCALERI, E. An innovative process for mass production of multi-wall carbon nanotubes by means of low-cost pyrolysis of polyolefins. *Polym. Degrad. and Stab.*, Article in press, 2005.
- BORGES JUNIOR, I. J. ; ASSIS, L. M. ; ROSSI, L. F. S. . Liquefação termoquímica na presença de catalisador zeolítico para o tratamento de resíduo de vácuo de petróleo. In: 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador. 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador : 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005. p. 1-5.
- CALLISTER JÚNIOR, W. D.. Ciência e engenharia dos materiais: Uma introdução. 5ª Ed.. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 587 p..
- CANEVALORO JÚNIOR, S. V.. Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artiliber Editora, 2002. 183 p..
- CEMPRE. Lixo municipal: Manual de gerenciamento integrado. 2ª Ed.. São Paulo: IPT, 2000. 370 p..
- CILIZ, N. K.; EKINCI, E.; SNAPE, C. E. Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste of polyethylene and polystyrene. *Waste Management*, v. 24, p. 173-181. 2004.
- COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. CRC Press LLC, 1999. 190 p..
- EPA, Adsorption isotherm determination general procedures. 1991
- GOBIN, K.; MANOS, G. Thermogravimetric study of polymer catalytic degradation of microporous materials. *Polym. Degrad. and Stab.*,v. 86, p. 225 -231, 2004.
- HALL, C.. Polymer materials. 2ª Ed.. New York: Halsted Press, 1989. 243 p..
- IBP. Petróleo e derivados: noções básicas. IBP, 1989. 198 p..
- KIM, J.-R.; YOON, J.-H., PARK, D.-W. Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene. *Polym. Degrad. and Stab.*, v. 76, p. 61 -67, 2002.

- LEE, K.-H.; NOH, N.-S.; SHIN, D.-H.; SEO, Y. Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent CAT catalyst. *Polym. Degrad. and Stab.*, v. 78, p. 539 -544, 2002.
- LIN, Y.-H.; YANG, M.-H.; YEH, T.-F.; GER, M.-D. Catalytic degradation of high polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidized-bed reactor. *Polym. Degrad. and Stab.*, v. 86, p. 121 -128, 2004.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, p. 885 – 892, 2001.
- MANO, E. B.. Polímeros como materiais de engenharia. 2ª Ed.. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda., 2000. 197 p..
- MARCILLA, A.; GÓMEZ, A.; MENARGUES, S.; RUIZ, R. Pyrolysis of polymers in the presence of commercial clay. *Polym. Degrad. and Stab.*, v. 88, p. 456 -460, 2005.
- METCALF & EDDY. Wasterwater engineering: Treatment and reuse. McGraw-Hill, 4th Edition, Boston, 2003. 1819 p..
- MIOTTO, D. M. M.; MACHADO, N. R. C. F. Utilização de xisto retortado como matéria prima em síntese de zeólitas. *Maringá*, v. 28, n. 1, p. 39 -45, 2006.
- MISKOLCZI, N.; BARTHA, L.; DEAK, G.; JÓVER, B. Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons. *Polym. Degrad. and Stab.*, v. 86, p. 357 -366, 2004.
- MOLDOVENAU, S. C.. Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers. USA: Elsevier, 2005. 697 p..
- NEELY, J. W.; ISACOFF, E. G. Carbonaceous adsorbents for the treatment of ground and surface waters. NY: Marcel Dekker, 1982. 228p..
- PARRA, J. B.; ANIA, C. O.; ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; PALACIOS, J. M.; PIS, J. J. Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste. *J. Alloys and Comp.*, v. 379, p. 280 -289, 2004.
- PIRELLA, L. B.; RENZINI, S.; ANUNZIATA, O. A. Catalytic degradation of high density polyethylene over microporous and mesoporous materials. *Microp. and Macrop. Mat.*, v. 81, p. 155 -159, 2005.
- PIMENTEL, P. M.; SILVA JR., C. N.; MELO, D. M. A.; MELO, M. .A. F.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. *Cerâmica*, v. 52, p. 194 -199, 2006.

- RIBEIRO, A. M.; MACHADO JÚNIOR, H. F.; COSTA, D. A.; MAIA, J. E. P. S. Craqueamento catalítico de polímeros residuais utilizando catalisadores de CAT para obtenção de frações combustíveis. *II Cong. Bras. de Termod. Aplic.*, 2004.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. John Wiley & Sons, 1984. 433 p..
- SAKATA, Y, UDDIN, M. A.; MUTO, A. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v.51, p. 135 -155, 1999.
- SAMPAIO, C. M. S. ; PINTO, R. R. C. ; VALLE, M. L. M. ; GUIMARAES, Maria José O. C. ; AGUIAR, E. F. S. . Efeito da relação sílica/alumina de zeólitas y no craqueamento catalítico de poliolefinas. In: 12º Congresso Brasileiro de Catálise, 2003, Angra dos Reis. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, 2003. v. 1. p. 249-253.
- SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; RODRÍGUEZ, J. M.; SAN MIGUEL, M. An investigation into the catalytic cracking of LDPE using Py–GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v.74, p. 370 -378, 2005.
- SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum. Marcel Dekker, 1999. 918 p..
- STACHIW, R.; CENTENO, T. M.; NEVES JR. F., ASSIS, L. M. Estudo da capacidade adsorptiva de compostos orgânicos em xisto. In. 6 Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2006, Maringá. Anais do Evento, 2006. v. 1.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. Adsorption technology and design. Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1998. 270 p..
- VALLE, M. L. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SAMPAIO, C. M. S. Degradação de poliolefinas utilizando catalisadores zeolíticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 17-21, 2004.
- WALENDZIEWSKI, J. Engine fuel derived from plastics by thermal treatment. *Fuel*, v. 81, p.473 -481, 2002.
- WALENDZIEWSKI, J.; STEININGER, M. Thermal and catalytic conversion of polyolefines. *Catalysis Today*, v.65, p. 323-330, 2001.

ANEXO A

- POLIPROPILENO: O PP tem um lugar especial na história dos polímeros. O surgimento do PP isotático em 1954 foi inesperado, e surgiu dado o presente entendimento da molécula e da base estrutural dos materiais poliméricos. Além disso, o triunfo científico de Giulio Natta foi traduzido dentro de três anos para um triunfo comercial quando Montecatini conseguiu um lugar no mercado para o PP em 1957. Possivelmente, devido ao controle da estereoregularidade durante a síntese, o PP e suas propriedades ganharam muitas recompensas. Isto foi muito excepcional, pois foi uma notável contribuição para a ciência da polimerização catalítica que também produziria um material polimérico de grande valor comercial; uma vez que a síntese laboratorial do PP poderia ser transferida para uma escala industrial. O sucesso original tem seguido até os dias atuais por ambos, catalisadores e materiais de PP, e aplicações devido a um constante desenvolvimento destes (Hall, 1989).

Considerando as quatro classificações supracitadas, o polipropileno é um polímero de cadeia carbônica (poliolefina), assim como o polietileno, quanto à estrutura química. Assim como o polietileno, o polipropileno também é um polímero de adição quanto ao método de preparação e um plástico (termoplástico) quanto ao comportamento mecânico. Não obstante, é um termoplástico convencional quanto ao desempenho mecânico, da mesma forma que o polietileno (Jr Canevarolo,., 2002). Porém, apesar de possuírem a mesma classificação, estes diferem quanto à estrutura polimérica, uma vez que o polipropileno é originado do propileno e o polietileno etileno.

Segue alguns dados do PP (Mano, E. B., 1991):

- Peso molecular: 80000 – 500000;
- Densidade: 0,90;
- Índice de refração: 1,49;
- T_m : 165 – 175° C;
- T_g : 4 – 12° C;
- Cristalinidade: 60 – 70%;
- Termoplástico, branco, opaco.

Segue algumas características físicas que podem ajudar na identificação do polipropileno (CEMPRE, 2000).

- Baixa densidade (flutuam na água);
- Amolece à baixa temperatura;
- Queima como vela, liberando cheiro de parafina;
- Filmes, quando apertados nas mãos fazem barulhos como celofane

A Tabela A1 apresenta as características básicas e algumas aplicações do PP, bem como do PE e PS.

Tabela A1: Nomes comerciais, características básicas e aplicações do PE, PP e PS

Tipo do Material	Nomes Comerciais	Principais Características de Aplicação	Aplicações Típicas
Polietileno	Alathon, Alkathene, Ethron, Fortiflex, Hi-fax, Petrothene, Rigidex, Zendel	Quimicamente resistente, e isolante elétrico; duro e coeficiente de atrito relativamente baixo; baixa resistência e resistência a interpéries ruim.	Garrafas flexíveis, brinquedos, tambores, peças de baterias, bandejas de gelo, materiais para películas de embalagem.
Polipropileno	Bexphane, Herculon, Meraklon, Moplen, Poly-pro, Pro-fax, Propathene	Resistente à distorção pelo calor; excelentes propriedades elétricas e resistência a fadiga; quimicamente inerte; relativamente barato; resistência ruim a luz ultravioleta.	Garrafas esterilizáveis, películas para embalagens, gabinetes de televisores, malas de bagagem.
Poliestireno	Carinex, Celatron, Hostyren, Lustrex, Styron, Vestyron	Propriedades elétricas e clareza ótica excelente; boa estabilidade térmica e dimensional; barato.	Azulejos de parede, caixas de baterias, brinquedos, painéis de iluminação interna.

ANEXO B

B1 Carvão Ativado

Os materiais de carbono têm sido conhecidos por suas propriedades adsorptivas por longo tempo. As primeiras aplicações conhecidas datam de séculos atrás, quando eram usados para remover odores, sabores e cores da água. Hoje em dia, o carvão ativado é vastamente utilizado pela indústria no tratamento de água, na purificação de hidrogênio, na recuperação de solventes, no controle de compostos orgânicos voláteis, na descoloração de soluções, etc. (Thomas e Crittenden, 1998).

O carvão ativado consiste de vasta quantidade de microcristalitos elementares com orientação aleatória. Eles são produzidos pela degradação térmica de vários materiais ricos em carbono seguidos por processos de ativação (Ruthven, 1984, Thomas e Crittenden, 1998).

Os materiais que dão origem ao carvão ativado variam da região onde são produzidos, e podem ser madeiras, cascas de arroz, resíduos de refinaria, ligninas, cascas de noz, cascas de coco, etc. (Metcalf & Eddy, 2002).

Para a ativação do carvão, duas formas podem ser escolhidas. Um processo que envolve ativação com gases e a outro processo envolvendo ativação química. O processo de ativação com gás requer aquecimento na ausência de ar até 400 – 500°C, para retirar os materiais voláteis e formar pequenos poros. A ativação é então realizada com vapor, gás carbônico ou outros gases em temperatura de 800 – 1000°C. Já a ativação química, pode ser realizada usando cloreto de zinco ou ácido fosfórico para produzir um carvão ativado diretamente do material cru. Desta forma, o carvão tende a ter poros maiores que quando ativamos via vapor (Ruthven, 1984, Thomas e Crittenden, 1998, Metcalf & Eddy, 2002).

Os carvões ativados possuem uma vasta faixa de tamanhos de poros e características, as quais se encontram na Tabela B1.

Tabela B1: Tamanho de poros de um carvão ativado típico (adaptado de Thomas e Crittenden, 1998).

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro (nm)	< 2	2 – 50	> 50
Volume do poro (cm ³ /g)	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Área superficial (m ² /g)	100 – 1000	10 – 100	0,5 – 2
Densidade da partícula	0,6 – 0,9 g/cm ³		

Como visto na Tabela B1, o carvão ativado possui diversos tipos de tamanhos de poro. O controle do tamanho dos poros e a distribuição destes durante a manufatura possibilitam a disponibilidade de uma vasta quantidade de adsorventes com aplicabilidade diversificada.

Os carvões para aplicações em fase gasosa requerem poros menores enquanto que aqueles para aplicação em fase líquida requerem poros maiores, sendo estes na ordem de 3 nm ou mais (Thomas e Crittenden, 1998).

As porosidades são comumente estimadas com base na adsorção de algumas espécies, tais como iodo, azul de metileno, tetracloreto de carbono, fenol ou melaço. As quantidades adsorvidas destas substâncias em diferentes condições fornecem alguns parâmetros, tais como número de iodo. O número de iodo, de azul de metileno e de melaço, são correlacionados com o excesso de poros de 1,0, 1,5 e 2,8 nm, respectivamente (Thomas e Crittenden, 1998).

A superfície de um carvão ativado é essencialmente apolar, mas pode-se ocorrer a presença de alguns poros polares devido à oxidação da superfície, como resultado tende a ser hidrofóbico e organofílico. A oxidação da superfície pode ser requerida e feita através do aquecimento na presença de ar em aproximadamente 300°C ou através de tratamento químico com peróxido de hidrogênio ou ácido nítrico. Isto causa um caráter hidrofílico, o qual pode ser utilizado para a adsorção de substâncias polares, mas pode causar dificuldades em outras aplicações, tais como adsorção de compostos orgânicos. De uma forma geral, carvões ativados são hidrofóbicos e organofílicos e por isso são vastamente utilizados na adsorção de compostos de baixa polaridade no tratamento de águas, descoloração, recuperação de solventes, purificação de ar, dentre outros. (Ruthven, 1984, Thomas e Crittenden, 1998).

B2 Zeólitas

De acordo com a definição clássica, o termo *zeólitas* abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio (Luna; Schuchardt, 2001, Ruthven, 1984)⁴⁰. Em princípio, somente estes materiais podem

⁴⁰ Breck, D.W.; Zeolite Molecular Sieves, Wiley, Nova Iorque, 1974.

ser chamados de zeólitas, no entanto, se faz necessário considerar que o uso deste termo é também estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos, tais como PO_4 , GaO_4 , dentre outros como observa Luna e Schuchardt (2001).

De acordo com Ruthven (1984), cada átomo de alumínio introduz uma carga negativa na estrutura, a qual deve ser balanceada por algum cátion trocável. Estes cátions se localizam em lugares preferenciais dentro da estrutura e são muito importantes na determinação das propriedades adsorptivas.

Segundo Thomas e Crittenden (1998) são conhecidas hoje, mais de 150 tipos de zeólitas sintéticas, sendo as mais importantes comercialmente os tipos sintéticos A e X, e as modernas sintéticas.

As zeólitas possuem cavidades em sua estrutura, que são conectadas por canais regulares (poros), os quais são de dimensões moleculares e dentro dos quais moléculas de adsorvato podem penetrar (Thomas e Crittenden, 1998). Este sistema poroso pode ser uni, bi ou tridimensional, sendo que esta dimensionalidade afeta diretamente na capacidade de desativação da zeólita, de forma que a zeólita unidimensional é a mais susceptível e a tridimensional a menos susceptível a desativação, como observa Luna e Schuchardt (2001).

Na forma cristalina, as zeólitas são diferentes dos outros adsorventes porque não há distribuição do tamanho dos poros devido à rede cristalina, sendo que as moléculas de adsorvato que podem ou não entrar são uniformes (Thomas e Crittenden, 1998, Ruthven, 1984).

A porosidade interna deste adsorvente é bastante alta, sendo que a maior parte da adsorção ocorre internamente. Por esta razão, as zeólitas são capazes de separar efetivamente com base o tamanho da molécula, por esta razão sendo popularmente conhecidas como peneiras moleculares. O processo de adsorção e dessorção das moléculas ocorrem com base na diferença de tamanho das moléculas, forma e outras propriedades tais como polaridade (Thomas e Crittenden, ;1998).

O tamanho do poro é determinado com base no número de átomos que formam as aberturas das cavidades principais. Por exemplo, aberturas (janelas) são formadas possivelmente de anéis de 6, 8, 10 ou 12 átomos de oxigênio unidos com o mesmo número de alumínio e/ou silício. As zeólitas contendo 8, 10 e 12 anéis de

átomos de oxigênio têm aberturas com tamanhos limitados de 0.42, 0.57 e 0.74 nm, respectivamente e são penetráveis por moléculas com tamanho maior. Isto se torna possível para moléculas levemente maiores que os poros devido à vibração das moléculas e da rede cristalina (Ruthven, 1984, Thomas; Crittenden, 1998).

De acordo com Thomas e Crittenden (1998) a fórmula empírica de uma zeólita é $M_{2/n}.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$, onde x é maior ou igual a 2, n é a valência do cátion e y representa a quantidade de água nas cavidades. A água pode ser reversivelmente removida por aquecimento.

A Tabela B2 apresenta algumas características das zeólitas e algumas aplicações destas como adsorventes. A Tabela B3 apresenta mais aplicações comerciais dos catalisadores zeolíticos, bem como do carvão ativado.

Tabela B2: Algumas importantes características e aplicações dos adsorventes zeolíticos (adaptado de Thomas e Crittenden, 1998).

Estrutura	Forma Catiônica	Formula típica	Janela	Diâmetro cavidade (nm)	Aplicações
A	Na	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$	8-anéis	0,38	Dessecante, remoção de CO_2 de gás natural
	Ca	$Ca_5Na_2[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$	8-anéis	0,44	Separação de parafinas lineares
	K	$K_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$	8-anéis	0,29	Secagem de gases contendo etileno, etc.
X	Na	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]$	12-anéis	0,84	Purificação de H_2
	Ca	$Ca_{40}Na_6[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]$	12-anéis	0,80	Remoção de grupos sulfídricos do gás natural
Y	Sr, Ba	$Sr_{21}Ba_{22}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]$	12-anéis	0,80	Separação do Xileno
	Na	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]$	12-anéis	0,80	Separação do Xileno
	K	$K_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]$	12-anéis	0,80	Separação do Xileno
	Ag	$Ag_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]$	12-anéis	0,70	Remoção de I e Kr de gases
Modernita	H				
Silicalita	-	$(SiO_2)_{96}$	10-anéis	0,60	Remoção de compostos orgânicos da água
ZSM-5	Na	$Na_3[(AlO_2)_3(SiO_2)_{93}]$	10-anéis	0,60	Separação do Xileno

B3 Xisto

O xisto é o termo utilizado generalizadamente para designar rochas oleígenas. O termo geológico mais apropriado seria folhelhos betuminosos, que em sua matriz são compostos por um complexo orgânico determinado querogênio que quando submetido à adequadas condições de aquecimento produz óleos e gases (Miotto; Machado, 2006).

De acordo com Pimentel et al. (2006), hoje o Brasil é o detentor da mais avançada tecnologia para aproveitamento comercial dos recursos do xisto, através da obtenção de óleo e produção de energia. Em São Mateus do Sul, no Paraná, situada sobre a maior reserva brasileira de xisto, são extraídas 7800 toneladas diárias de xisto. Considerando que a quantidade de óleo compreende aproximadamente 7% do volume da rocha, valores de 80 a 90% de rejeitos sólidos são gerados, ou seja, aproximadamente 6000 toneladas por dia.

Segundo Miotto e Machado (2006), a quantidade de xisto retornado gerada representa um ônus significativo para o complexo industrial de beneficiamento de xisto (Petrobras – SIX), situada em São Mateus do Sul, de forma que muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos no sentido de agregar valores ao rejeito sólido, como a produção de zeólitas através do xisto retornado (Miotto; Machado, 2006) e a utilização do retornado de xisto como adsorvente (Pimentel et al., 2006; Stachiw et al., 2006), pois mais interessante considera-lo como resíduo é vê-lo como matéria prima de baixo custo.

De acordo com Stachiw et al. (2006), o resíduo sólido contendo carbono, proveniente da retorta do xisto, vem sendo estudado como adsorvente desde a década de 80, tendo em vista também o alto custo do carvão ativo, tendo como trabalhos pioneiros os de Fox et al. (1980) e Bell et al. (1984), surgindo posteriormente outros trabalhos com o mesmo propósito.

Após retornado, a composição química do xisto é basicamente composta por silício, matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio, de acordo com Pimentel et al. (2006).

Tabela B3: Aplicações comerciais típicas dos adsorventes (adaptado de Thomas e Crittenden, 1998).

Carvão	Nitrogênio do ar Processos de hidrogenação Monômero (cloreto de vinila) do ar Remoção de odores dos gases Recuperação de vapores de solventes Remoção de SO _x e NO _x Purificação de Hélio Limpeza de gases nucleares Descoloração de açucars Purificação de águas, incluindo remoção de fenol, halogênios, pesticidas, etc. Etc.
Zeólitas	Oxigênio do ar Secagem de gases Remoção de água de azeótropos Purificação de hidrogênio Separação de amônia e hidrogênio Recuperação de CO ₂ Separação de oxigênio e argônio Remoção de acetileno, propano e butano do ar Separação de etileno e etil benzeno Separação de parafinas normais e ramificadas Recuperação de monóxido de carbono de metano e hidrogênio Separação de solventes Etc.

ANEXO C

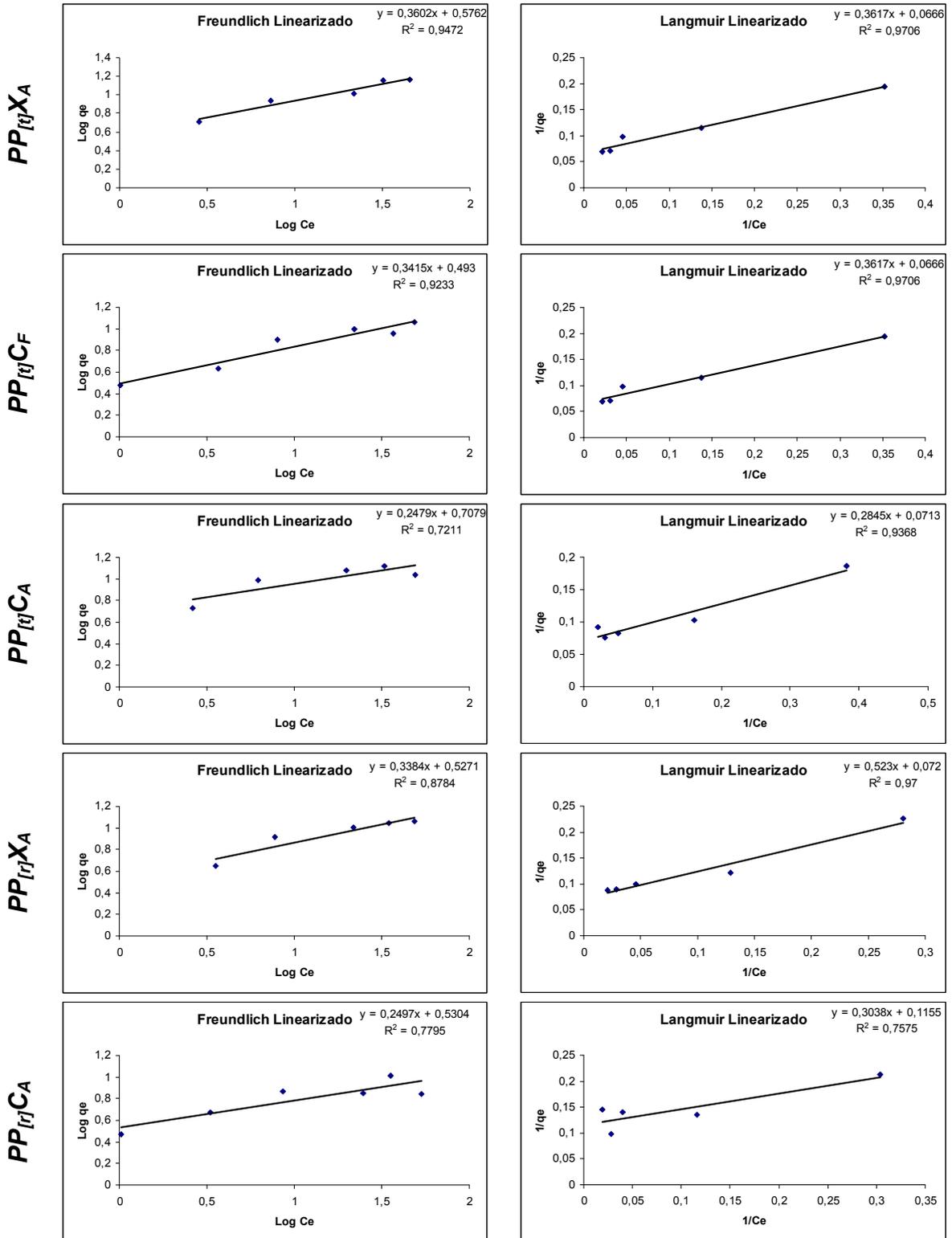


Figura C1: Isotermas do azul de metileno para as amostras testadas : Isotermas linearizadas de Freundlich e Langmuir.

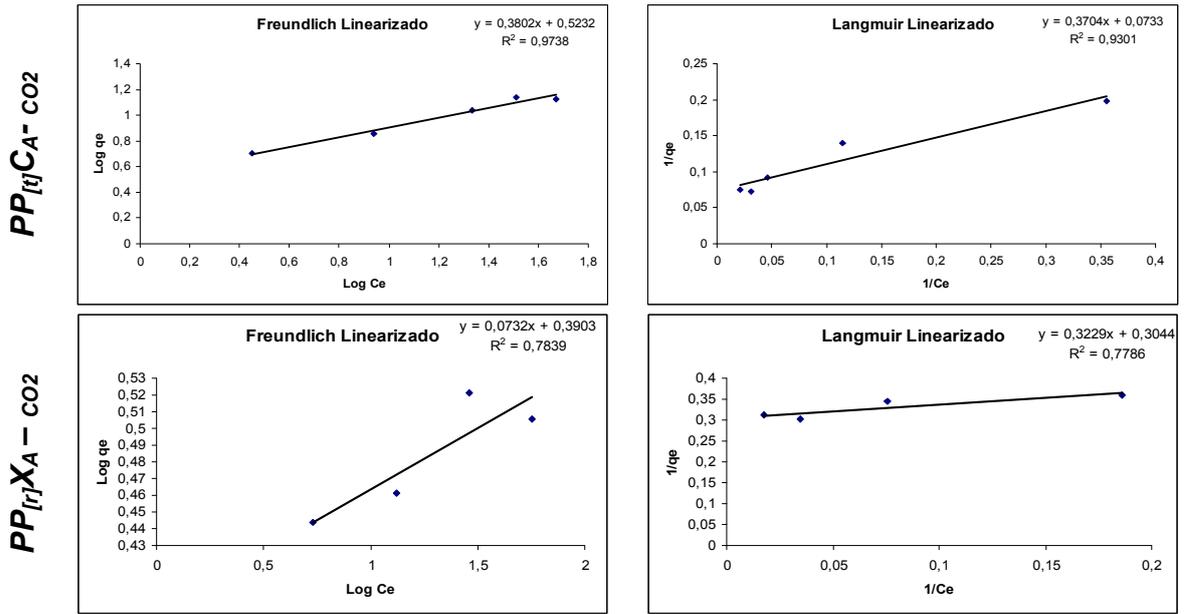


Figura C2: Isothermas do azul de metileno para as amostras testadas: Isothermas linearizadas de Freundlich e Langmuir.

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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