

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**

**QUÍMICA**

**TECNOLOGIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Craqueamento Catalítico de Cargas Combinadas de  
Polímeros utilizando Catalisadores Comerciais de FCC**

**Alessandra Medeiros Ribeiro**

**2004**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE CARGAS COMBINADAS  
DE POLÍMEROS UTILIZANDO CATALISADORES  
COMERCIAIS DE FCC**

**ALESSANDRA MEDEIROS RIBEIRO**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Hélio Fernandes Machado Júnior**

*e Co-orientação da Professora*  
**Dilma Alves Costa**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química

Seropédica, RJ  
Dezembro de 2004

665.533

R482c

T

Ribeiro, Alessandra Medeiros, 1977-  
Craqueamento catalítico de cargas  
combinadas de polímeros utilizando  
catalisadores comerciais de FCC /  
Alessandra Medeiros Ribeiro. - 2004.  
144f. : il., tab.

Orientador: Hélio Fernandes Machado  
Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade  
Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto  
de Tecnologia.

Bibliografia: f. 107-111.

1. Craqueamento catalítico - Teses. 2.  
Catalisadores - Teses. 3. Polímeros -  
Teses. I. Machado Júnior, Hélio Fernandes.  
II. Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Instituto de Tecnologia. III.  
Título.

Bibliotecário: \_\_\_\_\_

Data: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ALESSANDRA MEDEIROS RIBEIRO

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** em Engenharia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM -----/-----/-----

---

Prof. PhD. Hélio Fernandes Machado Júnior  
Departamento de Engenharia Química – IT/UFRRJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Dilma Alves Costa  
Departamento de Engenharia Química – IT/UFRRJ

---

Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira  
Departamento de Química – UFRRJ/UFBA

“Na vivência familiar, aprendemos que é mais importante ser do que ter, ser solidário e repartir do que guardar tudo para si”.

Júlio e M. Auxilium Torres

Aos meus pais, Carlos e Maria José  
Aos meus irmãos, Beto e Juliana

“Somos o que repetidamente fazemos, portanto, a EXCELÊNCIA não é um feito, mas um hábito”.

Aristóteles

## AGRADECIMENTOS

À Deus por tornar possível o início e o término desta dissertação.

Ao Prof. e orientador Hélio Fernandes Machado Júnior e à Prof<sup>a</sup>. e orientadora Dilma Alves Costa pela orientação, incentivo, carinho e amizade.

Ao Prof. José Carlos Netto Ferreira por permitir a montagem e realização desta dissertação em uma das dependências do seu laboratório, e pelo apoio.

Ao Doutorando e colega Julio Eduardo Paiva Sena Maia pela inestimável ajuda na montagem e realização dos experimentos, e também, pelos ensinamentos e amizade.

À Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC) S.A. pela doação dos catalisadores de FCC, e ao IMA/UFRJ e à ABCM Plásticos Ltda., por terem disponibilizado os polímeros.

Aos Técnicos em Química, Stavros Valdir Rosa da Silva e Luciano Cerqueira Ferreira, e ao Químico, Luiz Carlos Corrêa, da FCC S.A., pela ajuda e pelas análises por determinação de coque, distribuição de tamanho de partícula, FRX e adsorção de N<sub>2</sub>.

À Química de Petróleo, Sylvia Corrêa dos Santos Teixeira, e às Técnicas em Química de Petróleo, Maria Margareth Moreira, Luciene da Silva Santos e Aline Pinde Lima, do CENPES/PETROBRAS, pelas análises por TGA e DSC.

Ao Técnico em Química, Eli Baldez Siqueira, do ICE/CPGQO/UFRRJ, pelas análises por FTIR.

À Técnica em Química, Márcia Benzi, do LAPIN/IMA/UFRJ, pelas análises por FTIR.

Aos meus pais, Carlos Roberto Ribeiro e Maria José Medeiros Ribeiro, pelo apoio, amizade, dedicação e compreensão em todos os momentos de minha vida.

Aos meus irmãos, Carlos Roberto Medeiros Ribeiro e Juliana Medeiros Ribeiro, pela paciência e amizade.

Ao meu namorado, Rogério Mota do Nascimento, pelo companheirismo, carinho, amizade, apoio e, sobretudo, paciência.

Aos meus cunhados, Éder da Silva Pinto e Raquel dos Santos Siqueira, pelo apoio e paciência.

A minha avó Magdalena Sodré Ribeiro pelo exemplo de como ser paciente infinitamente e pelo carinho.

A minha madrinha, Maria Ângela Medeiros, e aos meus tios e tias, pelo apoio e por acreditarem em mim.

Ao Coordenador e Prof. do PPGEQ/UFRRJ, Maurício Cordeiro Mancini, pelo auxílio na análise estatística dos dados experimentais e por fazer o PPGEQ existir e continuar existindo.

À Secretária do PPGEQ/UFRRJ, Claudia Regina Monteiro Fernandes, pela boa vontade em ajudar sempre.

A todos os colegas do curso de mestrado pela amizade.

Aos demais professores e funcionários do DEQ/IT/UFRRJ pela contribuição direta ou indireta para a realização desta dissertação.

A todos os funcionários da COINFO/UFRRJ pelo apoio e ajuda.

A todos os amigos, que de uma forma ou de outra, sempre torceram por mim.

À CAPES pelo apoio financeiro.

# SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE ESQUEMAS

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

LISTA DE SIGLAS

RESUMO

ABSTRACT

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>                                     | <b>3</b>  |
| <b>2.1. Reciclagem.....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2.2. Polímeros.....</b>   | <b>6</b>  |
| 2.2.1. Plásticos.....  | 7         |
| 2.2.1.1. Polietileno (PE).....   | 10        |
| 2.2.1.1.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE).....            | 11        |
| 2.2.1.1.2. Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE).....             | 12        |
| 2.2.1.2. Polipropileno (PP).....   | 15        |
| <b>2.3. Solvente.....</b>  | <b>18</b> |
| <b>2.4. Interação Polímero/Solvente.....</b>                             | <b>19</b> |
| 2.4.1. Processo de dissolução de um polímero.....                        | 19        |
| 2.4.1.1. Inchamento ilimitado e limitado.....                            | 20        |
| 2.4.2. Afinidade termodinâmica entre um solvente e um polímero.....      | 20        |
| 2.4.3. Fatores que afetam a dissolução e o inchamento dos polímeros..... | 21        |
| 2.4.3.1. Natureza química do solvente e do polímero.....                 | 21        |
| 2.4.3.2. Peso molecular dos polímeros.....                               | 22        |
| 2.4.3.3. Flexibilidade das cadeias poliméricas.....                      | 22        |
| 2.4.3.4. Empacotamento das macromoléculas.....                           | 22        |
| 2.4.3.5. Heterogeneidade relativa à composição química do polímero.....  | 22        |
| 2.4.3.6. Estrutura cristalina dos polímeros.....                         | 22        |
| 2.4.3.7. Reticulação química.....  | 23        |
| 2.4.3.8. Temperatura.....  | 23        |
| 2.4.4. Parâmetro de solubilidade.....                                    | 23        |
| <b>2.5. Cargas Combinadas Polímero/Solvente.....</b>                     | <b>24</b> |
| <b>2.6. Processos de Craqueamento.....</b>                               | <b>24</b> |
| 2.6.1. Craqueamento térmico.....   | 27        |
| 2.6.2. Craqueamento catalítico.....                                      | 27        |
| 2.6.2.1. Gasolina.....   | 31        |



|   |           |
|---|-----------|
| 2.6.2.2. Craqueamento de parafinas, olefinas e naftênicos, e desalquilação de aromáticos..... | 33        |
| 2.6.2.2.1. Craqueamento de parafinas.....   | 33        |
| 2.6.2.2.2. Craqueamento de olefinas.....  | 34        |
| 2.6.2.2.3. Craqueamento de naftênicos.....  | 34        |
| 2.6.2.2.4. Desalquilação de aromáticos.....   | 35        |
| <b>2.7. Zeólitas</b> .....  | <b>37</b> |
| <b>2.8. Catalisadores</b> .....   | <b>42</b> |
| 2.8.1. Catalisadore de FCC.....   | 43        |
| <b>2.9. Formação de Coque e Desativação</b> .....   | <b>44</b> |
| <br>  |           |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | <b>47</b> |
| <br>  |           |
| <b>3.1. Materiais</b> .....   | <b>47</b> |
| 3.1.1. Polímeros.....   | 47        |
| 3.1.2. Solvente.....  | 47        |
| 3.1.3. Material inerte e catalisadores.....   | 47        |
| <b>3.2. Métodos</b> .....   | <b>48</b> |
| 3.2.1. Equipamentos.....  | 48        |
| 3.2.2. Técnicas empregadas para os polímeros.....   | 48        |
| 3.2.2.1. Técnicas utilizadas na formação dos filmes.....                                      | 49        |
| 3.2.2.2. Técnicas utilizadas na caracterização dos polímeros.....                             | 49        |
| 3.2.2.2.1. Análise termogravimétrica.....   | 49        |
| 3.2.2.2.2. Calorimetria diferencial de varredura.....   | 50        |
| 3.2.2.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....                   | 51        |
| 3.2.2.3. Teste de solubilidade dos polímeros.....   | 53        |
| 3.2.3. Técnicas empregadas para o material inerte e para os catalisadores.....                | 53        |
| 3.2.3.1. Técnicas utilizadas na caracterização do material inerte e dos catalisadores.....    | 53        |
| 3.2.3.1.1. Distribuição de tamanho de partícula.....  | 54        |
| 3.2.3.1.2. Fluorescência de raios X.....  | 54        |
| 3.2.3.1.3. Adsorção de N <sub>2</sub> (quant-sorb).....                                       | 55        |
| 3.2.4. Teste catalítico.....  | 55        |
| 3.2.4.1. Unidade de teste de microatividade.....  | 56        |
| 3.2.4.2. Reator.....  | 58        |
| 3.2.4.3. Craqueamento catalítico.....   | 59        |
| 3.2.4.3.1. Condições experimentais do craqueamento.....                                       | 59        |
| 3.2.5. Análises dos produtos do craqueamento.....   | 59        |
| 3.2.5.1. Cromatografia gasosa (GC) com FID.....   | 60        |
| 3.2.5.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....                     | 60        |
| 3.2.5.3. Determinação de coque.....   | 61        |
| 3.2.5.4. Diferença com líquido e sólido.....  | 61        |
| <br>  |           |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | <b>62</b> |
| <br>  |           |
| <b>4.1. Caracterização dos Polímeros</b> .....  | <b>62</b> |
| 4.1.1. Análise termogravimétrica.....   | 62        |
| 4.1.2. Calorimetria diferencial de varredura.....   | 64        |
| 4.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....                       | 67        |

|  |     |
|--|-----|
| <b>4.2. Solubilização dos Polímeros</b> .....  | 70  |
| <b>4.3. Caracterização do Material Inerte e dos Catalisadores</b> .....  | 70  |
| 4.3.1. Distribuição de tamanho de partícula.....   | 70  |
| 4.3.2. Fluorescência de raios X.....   | 71  |
| 4.3.3. Adsorção de N <sub>2</sub> (quant-sorb).....  | 71  |
| <b>4.4. Craqueamento Catalítico Fluido</b> .....   | 72  |
| 4.4.1. Cromatografia gasosa do produto líquido.....  | 73  |
| 4.4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier do produto líquido.....                       | 85  |
| 4.4.3. Determinação de coque do produto sólido.....  | 98  |
| 4.4.4. Quantidades do produto gasoso por diferença com os resultados do produto líquido e do produto sólido..... | 101 |
| <br>   |     |
| <b>5. CONCLUSÕES</b> .....   | 104 |
| <br>   |     |
| <b>6. SUGESTÕES</b> .....  | 106 |
| <br>   |     |
| <b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....   | 107 |
| <br>   |     |
| <b>ANEXOS</b> .....  | 112 |
| <br>   |     |
| <b>Anexo I</b> .....   | 112 |
| <b>Anexo II</b> .....  | 131 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1.</b> Principais mercados mundiais de embalagens 1995-2005 (US\$ bilhões).....   | 8  |
| <b>Tabela 2.</b> Segmentação do mercado de materiais de embalagem no Brasil (mil toneladas).....  | 9  |
| <b>Tabela 3.</b> Plásticos de importância industrial: polietileno de baixa densidade (PEBD).....  | 12 |
| <b>Tabela 4.</b> Principais características do PEAD e do PEBD.....  | 14 |
| <b>Tabela 5.</b> Plásticos de importância industrial: polietileno de alta densidade (PEAD).....   | 15 |
| <b>Tabela 6.</b> Propriedades do PP isotático, sindiotático e atático.....  | 16 |
| <b>Tabela 7.</b> Plásticos de importância industrial: polipropileno (PP).....   | 18 |
| <b>Tabela 8.</b> Propriedades físico-químicas do óleo mineral.....  | 19 |
| <b>Tabela 9.</b> Principais acontecimentos relacionados ao craqueamento.....  | 26 |
| <b>Tabela 10.</b> Principais reações de hidrocarbonetos no craqueamento catalítico.....   | 29 |
| <b>Tabela 11.</b> Composição da gasolina, suas propriedades e processos de obtenção.....  | 32 |
| <b>Tabela 12.</b> Características das estruturas porosas de zeólitas sódicas.....   | 41 |
| <b>Tabela 13.</b> Resultados das áreas de absorção dos grupos terminais vinileno, vinila e vinilideno por FTIR e dos pesos moleculares por GPC, de polietilenos utilizados como padrões para a construção da curva de calibração do PE.....   | 52 |
| <b>Tabela 14.</b> Parâmetro de solubilidade para o solvente (óleo mineral) e polímeros (polietileno e polipropileno).....   | 53 |
| <b>Tabela 15.</b> Teste de solubilidade dos polímeros.....  | 70 |
| <b>Tabela 16.</b> Resultados de FRX para os catalisadores comerciais de FCC e para o caulim.....  | 71 |
| <b>Tabela 17.</b> Valores de áreas específica e externa, e de volume microporoso para os catalisadores comerciais de FCC.....   | 72 |
| <b>Tabela 18.</b> Demarcação das faixas de produto líquido de acordo com o tempo de retenção.....   | 74 |
| <b>Tabela 19.</b> Comportamento de craqueamento das cargas combinadas de PEBD com vaselina frente aos catalisadores comerciais de FCC para a produção de frações combustíveis.....  | 75 |
| <b>Tabela 20.</b> Comportamento de craqueamento das cargas combinadas de PEAD com vaselina frente aos catalisadores comerciais de FCC para a produção de frações combustíveis.....  | 78 |
| <b>Tabela 21.</b> Comportamento de craqueamento das cargas combinadas de PP com vaselina frente aos catalisadores comerciais de FCC para a produção de frações combustíveis.....  | 81 |
| <b>Tabela 22.</b> Coeficiente de variação para os polímeros, a 2% p/p.....  | 83 |
| <b>Tabela 23.</b> Coeficiente de variação para o inerte e para os catalisadores, a 2% p/p.....  | 84 |
| <b>Tabela 24.</b> Coeficiente de variação para os polímeros, a 4% p/p.....  | 84 |
| <b>Tabela 25.</b> Coeficiente de variação para o inerte e para os catalisadores, a 4% p/p.....  | 84 |
| <b>Tabela 26.</b> Caracterização dos compostos por FTIR, bandas características de benzeno, tolueno, xileno, vaselina e padrão de FCC.....  | 86 |
| <b>Tabela 27.</b> Caracterização dos polímeros por FTIR, bandas características do PEBD, PEAD e PP.....   | 89 |
| <b>Tabela 28.</b> Caracterização por FTIR dos produtos líquidos da reação de craqueamento da vaselina pura e das cargas combinadas de PEBD com vaselina (a 2% p/p, 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p), de PEAD com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p) e de PP com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p), na presença de inerte..... | 91 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela 29.</b> Caracterização por FTIR dos produtos líquidos da reação de craqueamento da vaselina pura e das cargas combinadas de PEBD com vaselina (a 2% p/p, 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p), de PEAD com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p) e de PP com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p), na presença de catalisador de FCC de baixa atividade..... | 94  |
| <b>Tabela 30.</b> Caracterização por FTIR dos produtos líquidos da reação de craqueamento da vaselina pura e das cargas combinadas de PEBD com vaselina (a 2% p/p, 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p), de PEAD com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p) e de PP com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p), na presença de catalisador de FCC de alta atividade.....  | 97  |
| <b>Tabela 31.</b> Formação de coque nos catalisadores comerciais de FCC para o PEBD após craqueamento.....   | 99  |
| <b>Tabela 32.</b> Formação de coque nos catalisadores comerciais de FCC para o PEAD após craqueamento.....   | 100 |
| <b>Tabela 33.</b> Formação de coque nos catalisadores comerciais de FCC para o PP após craqueamento.....   | 100 |
| <b>Tabela 34.</b> Produtos líquido, sólido e gasoso para o PEBD.....   | 102 |
| <b>Tabela 35.</b> Produtos líquido, sólido e gasoso para o PEAD.....   | 103 |
| <b>Tabela 36.</b> Produtos líquido, sólido e gasoso para o PP.....   | 103 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Aplicações dos plásticos.....   | 9  |
| <b>Figura 2.</b> Configurações cabeça-cauda, cauda-cauda e cabeça-cabeça do polipropileno.....   | 16 |
| <b>Figura 3.</b> Processo de FCC simplificado.....   | 30 |
| <b>Figura 4.</b> Tetraedros de silício eletricamente neutros e de alumínio eletricamente carregados.....                                     | 38 |
| <b>Figura 5.</b> Arranjo estrutural dos tetraedros.....  | 39 |
| <b>Figura 6.</b> Estrutura da zeólita Y.....   | 43 |
| <b>Figura 7.</b> (A) Processo de obstrução dos poros pela formação de coque e (B) acesso à cavidade impedida devido à presença de coque..... | 45 |
| <b>Figura 8.</b> Curva de calibração do PE para estimar valores de peso molecular numérico médio de PEBD e PEAD.....                         | 52 |
| <b>Figura 9.</b> Unidade de teste de microatividade (M.A.T.).....  | 57 |
| <b>Figura 10.</b> Reator de aço inox.....  | 58 |
| <b>Figura 11.</b> Curva de degradação do PEBD, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.....                   | 63 |
| <b>Figura 12.</b> Curva de degradação do PEAD, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.....                   | 63 |
| <b>Figura 13.</b> Curva de degradação do PP, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.....                     | 64 |
| <b>Figura 14.</b> Temperatura de fusão do PEBD, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.....                  | 65 |
| <b>Figura 15.</b> Temperatura de fusão do PEAD, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.....                  | 66 |
| <b>Figura 16.</b> Temperatura de fusão do PP, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.....                    | 66 |
| <b>Figura 17.</b> Espectro de FTIR do PEBD.....  | 68 |
| <b>Figura 18.</b> Espectro de FTIR do PEAD.....  | 68 |
| <b>Figura 19.</b> Espectro de FTIR do PP.....  | 69 |
| <b>Figura 20.</b> Curva de calibração do PE com valores estimados de peso molecular numérico médio de PEBD e PEAD.....                       | 69 |
| <b>Figura 21.</b> Cromatograma do padrão de FCC.....   | 73 |
| <b>Figura 22.</b> Cromatograma da mistura padrão de FCC – dodecano – eicosano.....   | 74 |
| <b>Figura 23.</b> Craqueamento de cargas combinadas de PEBD para a produção da fração Gasolina.....  | 76 |
| <b>Figura 24.</b> Craqueamento de cargas combinadas de PEBD para a produção da fração Diesel.....  | 77 |
| <b>Figura 25.</b> Craqueamento de cargas combinadas de PEBD para a produção da fração Resíduo.....   | 77 |
| <b>Figura 26.</b> Craqueamento de cargas combinadas de PEAD para a produção da fração Diesel.....  | 79 |
| <b>Figura 27.</b> Craqueamento de cargas combinadas de PEAD para a produção da fração Resíduo.....   | 79 |
| <b>Figura 28.</b> Craqueamento de cargas combinadas de PEAD para a produção da fração Gasolina.....  | 80 |
| <b>Figura 29.</b> Craqueamento de cargas combinadas de PP para a produção da fração Diesel.....  | 81 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 30.</b> Craqueamento de cargas combinadas de PP para a produção da fração Resíduo.....  | 82  |
| <b>Figura 31.</b> Craqueamento de cargas combinadas de PP para a produção da fração Gasolina.....   | 82  |
| <b>Figura 32.</b> Espectro de FTIR de benzeno.....  | 87  |
| <b>Figura 33.</b> Espectro de FTIR de tolueno.....  | 87  |
| <b>Figura 34.</b> Espectro de FTIR de xileno.....   | 88  |
| <b>Figura 35.</b> Espectro de FTIR da vaselina (mistura de parafinas).....  | 88  |
| <b>Figura 36.</b> Espectro de FTIR do padrão de FCC.....  | 89  |
| <b>Figura 37.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao caulim.....   | 90  |
| <b>Figura 38.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.....                         | 92  |
| <b>Figura 39.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.....                         | 92  |
| <b>Figura 40.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.....                           | 93  |
| <b>Figura 41.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de baixa atividade.....                                 | 95  |
| <b>Figura 42.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade..... | 95  |
| <b>Figura 43.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade..... | 96  |
| <b>Figura 44.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....   | 96  |
| <b>Figura I.1.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao caulim.....  | 112 |
| <b>Figura I.2.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de baixa atividade.....                                    | 113 |
| <b>Figura I.3.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de média atividade.....                                    | 113 |
| <b>Figura I.4.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de alta atividade.....                                     | 114 |
| <b>Figura I.5.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.....                            | 114 |
| <b>Figura I.6.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....    | 115 |
| <b>Figura I.7.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....    | 115 |
| <b>Figura I.8.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....     | 116 |
| <b>Figura I.9.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.....                            | 116 |
| <b>Figura I.10.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....   | 117 |
| <b>Figura I.11.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....   | 117 |
| <b>Figura I.12.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....    | 118 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura I.13.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao caulim.....                          | 118 |
| <b>Figura I.14.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....  | 119 |
| <b>Figura I.15.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....  | 119 |
| <b>Figura I.16.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....   | 120 |
| <b>Figura I.17.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao caulim.....                         | 120 |
| <b>Figura I.18.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade..... | 121 |
| <b>Figura I.19.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de média atividade..... | 121 |
| <b>Figura I.20.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....  | 122 |
| <b>Figura I.21.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.....                          | 122 |
| <b>Figura I.22.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....  | 123 |
| <b>Figura I.23.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....  | 123 |
| <b>Figura I.24.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....   | 124 |
| <b>Figura I.25.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.....                          | 124 |
| <b>Figura I.26.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....  | 125 |
| <b>Figura I.27.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....  | 125 |
| <b>Figura I.28.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....   | 126 |
| <b>Figura I.29.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.....                            | 126 |
| <b>Figura I.30.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....    | 127 |
| <b>Figura I.31.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....    | 127 |
| <b>Figura I.32.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....     | 128 |
| <b>Figura I.33.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.....                            | 128 |
| <b>Figura I.34.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....    | 129 |
| <b>Figura I.35.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....    | 129 |
| <b>Figura I.36.</b> Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....     | 130 |
| <b>Figura II.1.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de média atividade.....                              | 131 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura II.2.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de alta atividade.....                                    | 131 |
| <b>Figura II.3.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....   | 132 |
| <b>Figura II.4.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....   | 132 |
| <b>Figura II.5.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....     | 133 |
| <b>Figura II.6.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....    | 133 |
| <b>Figura II.7.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....    | 134 |
| <b>Figura II.8.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....      | 134 |
| <b>Figura II.9.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.....                           | 135 |
| <b>Figura II.10.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.....                          | 135 |
| <b>Figura II.11.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.....                            | 136 |
| <b>Figura II.12.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....  | 136 |
| <b>Figura II.13.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....  | 137 |
| <b>Figura II.14.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....    | 137 |
| <b>Figura II.15.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....  | 138 |
| <b>Figura II.16.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....  | 138 |
| <b>Figura II.17.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....    | 139 |
| <b>Figura II.18.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....   | 139 |
| <b>Figura II.19.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....   | 140 |
| <b>Figura II.20.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....     | 140 |
| <b>Figura II.21.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao caulim.....                          | 141 |
| <b>Figura II.22.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.....  | 141 |
| <b>Figura II.23.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de média atividade.....  | 142 |
| <b>Figura II.24.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....   | 142 |
| <b>Figura II.25.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao caulim.....                         | 143 |
| <b>Figura II.26.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade..... | 143 |



|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura II.27.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de média atividade..... | 144 |
| <b>Figura II.28.</b> Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.....  | 144 |

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Esquema 1.</b> Diagrama da unidade de teste de microatividade (M.A.T.) e análises dos produtos..... | 56 |
|--|----|

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

|   |     |
|---|-----|
| <b>Equação 1.</b> Conversão de monômero em polímero.....  | 6   |
| <b>Equação 2.</b> Craqueamento de parafinas.....  | 33  |
| <b>Equação 3.</b> Craqueamento de hidrocarboneto parafínico.....  | 33  |
| <b>Equação 4.</b> Craqueamento de olefinas.....   | 34  |
| <b>Equação 5.</b> Craqueamento de hidrocarboneto olefínico.....   | 34  |
| <b>Equação 6.</b> Craqueamento de hidrocarboneto naftênico.....   | 35  |
| <b>Equação 7.</b> Desalquilação de aromáticos.....  | 36  |
| <b>Equação 8.</b> Ruptura de cadeia de aromáticos.....  | 36  |
| <b>Equação 9.</b> Reações com aromáticos.....   | 36  |
| <b>Equação 10.</b> Representação da fórmula estrutural de uma zeólita.....                                | 38  |
| <b>Equação 11.</b> Formação de sítios ácidos de Brønsted por decomposição térmica da forma amoniacal..... | 40  |
| <b>Equação 12.</b> Formação de sítios de Lewis por desidratação térmica de zeólitas decationizadas.....   | 40  |
| <b>Equação 13.</b> Determinação do grau de cristalinidade dos polímeros.....                              | 50  |
| <b>Equação 14.</b> Índice de isotaticidade de PP.....   | 53  |
| <b>Equação 15.</b> Equação de Harkins & Jura.....   | 72  |
| <b>Equação 16.</b> Determinação do %Coque p/ Carga.....   | 98  |
| <b>Equação 17.</b> Determinação do %Produto Líquido.....  | 101 |

## LISTA DE SIGLAS

- AA**, Catalisador comercial de FCC de alta atividade  
**BA**, Catalisador comercial de FCC de baixa atividade  
**DSC**, Differential scanning calorimetry (calorimetria diferencial de varredura)  
**FCC**, Fluid catalytic cracking (craqueamento catalítico fluido)  
**FRX**, Fluorescência de raios X  
**FTIR**, Fourier transformed infra red (infravermelho com transformada de Fourier)  
**HDPE**, High density polyethylene  
**I**, Material inerte (caulim)  
**LDPE**, Low density polyethylene  
**MA**, Catalisador comercial de FCC de média atividade  
**MAT**, Micro activity test (unidade de teste de microatividade)  
**PE**, Polietileno  
**PEAD**, Polietileno de alta densidade  
**PEBD**, Polietileno de baixa densidade  
**PP**, Polypropylene ou polipropileno  
**PSD**, Particle size distribution (distribuição de tamanho de partícula)  
**TGA**, Thermogravimetric analysis (análise termogravimétrica)

## RESUMO

RIBEIRO, Alessandra Medeiros. **Craqueamento catalítico de cargas combinadas de polímeros utilizando catalisadores comerciais de FCC**. Seropédica: UFRRJ, 2004. 144 p. (Dissertação, Mestrado em Ciências em Engenharia Química).

Esta dissertação de mestrado foi realizada em uma unidade de teste de microatividade, montada para processar cargas combinadas de polímeros (polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP)) com vaselina (mistura de parafinas), em um sistema de craqueamento catalítico fluido, frente a catalisadores comerciais de FCC, para a avaliação da atividade destes catalisadores na produção de frações combustíveis (Gasolina, Diesel e Resíduo). Nesta dissertação foram utilizados polímeros virgens, porém, o mesmo processo poderia ser uma alternativa de reciclagem de polímeros residuais, uma vez que o consumo de materiais deste tipo é cada vez maior, acarretando em problemas sociais, econômicos e ambientais. Desta forma, o craqueamento catalítico fluido dessas cargas combinadas foi processado, buscando-se estudar e avaliar o desempenho e a eficiência de catalisadores comerciais de FCC (de baixa, de média e de alta atividades). O PEBD combinado com a vaselina, a diferentes concentrações (2% p/p, 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p), o PEAD combinado a concentrações de 2% p/p e 4% p/p, e o PP combinado a 2% p/p e 4% p/p, foram executados em condições de refinaria, a pressão atmosférica e temperatura de 520 °C, utilizando-se reator diferencial de leito fixo e fluxo contínuo. Para cargas combinadas de PEBD a concentrações de 2% p/p, 6% p/p e 10% p/p, a produção da fração Gasolina foi favorecida pelo catalisador de alta atividade, enquanto que para a carga de PEAD a 2% p/p, na produção da mesma fração, o catalisador de baixa atividade apresentou melhor desempenho, e para o PP a 2% p/p, o catalisador mais ativo para este fim foi o de média atividade. Para a carga de PEAD a 4% p/p, houve maior produção da fração Gasolina frente ao catalisador de média atividade, para a carga de PP a 4% p/p, o catalisador de alta atividade foi mais efetivo, e já para a carga de PEBD a 4% p/p, o catalisador de média atividade foi mais expressivo para o mesmo fim. Para todas as cargas combinadas, em todas as concentrações, o material inerte mostrou maior desempenho quanto à produção da fração Resíduo, indicando que ocorreu preferencialmente craqueamento térmico em todos os casos. Para a produção da fração Diesel, o mesmo aconteceu para quase todas as cargas combinadas, prevalecendo o craqueamento térmico, exceto para as cargas de PEBD, a 2% p/p e 10% p/p, onde o melhor catalisador foi o de média atividade e o de baixa atividade, respectivamente, e para a carga de PEAD a 4% p/p, o catalisador de alta atividade se mostrou mais ativo para a produção desta fração. Sendo assim, o craqueamento catalítico fluido de cargas combinadas de polímeros virgens com vaselina proporcionou bons resultados para a produção da fração Gasolina principalmente.

**Palavras chave:** Craqueamento catalítico fluido com catalisador de FCC, cargas combinadas de polímeros com vaselina, frações combustíveis.

## ABSTRACT

RIBEIRO, Alessandra Medeiros. **Catalytic cracking of combined loads of polymers using commercial FCC catalysts**. Seropédica: UFRRJ, 2004. 144 p. (Dissertation, Master of Science in Chemical Engineering).

This dissertation of master was accomplished in an unit of test of microactivity, mounted to process combined loads of polymers (polyethylene of low density (PEBD), polyethylene of high density (PEAD) and polypropylene (PP)) with vaseline (mixture of paraffins), in a system of fluid catalytic cracking, front to commercial FCC catalysts, for an evaluation of the activity of these catalysts in the production of combustible fractions (Gasoline, Diesel and Residue). In this dissertation virgins polymers were used, however, the same process could be a recycling alternative of waste polymers, once the consumption of materials of this type is every time larger, carting in social, economical and environmental problems. This way, the fluid catalytic cracking of those combined loads was processed, being looked for to study and to evaluate the acting and the efficiency of commercial FCC catalysts (of low, of midle and of high activities). Combined PEBD with the vaseline, to different concentrations (2% p/p, 4% p/p, 6% p/p and 10% p/p), combined PEAD to concentrations of 2% p/p and 4% p/p, and combined PP to 2% p/p and 4% p/p, were executed in refinery conditions, the atmospheric pressure and temperature of 520 °C, being used fixed bed differential reactor and continuous flow. For the combined loads of PEBD to concentrations of 2% p/p, 6% p/p and 10% p/p, the production of the Gasoline fraction was favored by the catalyst of high activity, while for the load of PEAD to 2% p/p, in the production of the same fraction, the catalyst of low activity presented better acting, and for PP to 2% p/p, the most active catalyst for this end was it of midle activity. For the load of PEAD to 4% p/p, there was larger production of the Gasoline fraction front to the catalyst of midle activity, for the load of PP to 4% p/p, the catalyst of high activity was more effective, and already for the load of PEBD to 4% p/p, the catalyst of midle activity went more expressive for the same end. For all the combined loads, in all the concentrations, the inert material showed larger acting as for the production of the Residue fraction, indicating that it occurred preferentially thermal cracking in all of the cases. For the production of the Diesel fraction, the same happened for almost all of the combined loads, prevailing the thermal cracking, except for the loads of PEBD, to 2% p/p and 10% p/p, where the best catalyst was it of midle activity and the one of low activity, respectively, and for the load of PEAD to 4% p/p, the catalyst of high activity was shown more active for the production of these fraction. Being like this, the fluid catalytic cracking of combined loads of virgins polymers with vaseline provided good results mainly for the production of the Gasoline fraction.

**Key words:** Fluid catalytic cracking with FCC catalyst, combined loads of polymers with vaseline, combustible fractions.

## 1. INTRODUÇÃO

Buscando melhorar o seu dia-a-dia, o homem vem utilizando diversos materiais, tanto fornecidos pela natureza como criados através da ciência, como por exemplo, os plásticos.

Mundialmente, o consumo de materiais plásticos aumenta desmedidamente, tanto a nível doméstico como industrial, uma vez que é uma necessidade para o desenvolvimento mundial e ao mesmo tempo é um sério agravante da poluição ambiental, devido ao seu longo tempo de degradação, afetando a vida cotidiana.

Hoje em dia, o cuidado ambiental e dos recursos naturais são motivo de enorme preocupação para as indústrias e para profissionais de meio ambiente, e deveriam ser integrantes da conscientização de toda a sociedade, pois os resíduos plásticos são recursos recuperáveis que podem dar origem a produtos de valor comercial.

Uma alternativa viável para minimizar ou até mesmo solucionar problemas ambientais, ocasionados pelo volume de despejos que é cada vez maior, é a estratégia de reciclagem ou reutilização desses materiais, onde também estão envolvidas questões sociais e econômicas, gerando novos empregos e poupando gastos com espaços para disposição.

Além disso, a grande quantidade de energia contida nessa matéria plástica pode deixar de ser desperdiçada, pois as misturas de plásticos encontradas nos lixos urbanos possuem um poder combustível de cerca 9.000 BTUs/Kg de resíduo, enquanto que nas suas frações específicas (plásticos separados de outros materiais e/ou por natureza de plásticos) podem apresentar um saldo energético positivo de até 42.000 BTUs/Kg de resíduo, enquanto que o óleo bruto do refino do petróleo possui um valor energético aproximado de apenas 12.000 BTUs/Kg de resíduo. E também, fontes de matérias-primas não renováveis para a obtenção de energia, como é o caso do óleo combustível extraído do refino do petróleo ou da queima da madeira, podem ser consideravelmente poupadas ou menos utilizadas.

A reciclagem de material plástico, e especificamente de poliolefinas, como é o caso de polietilenos e polipropileno, pode se dar de diversas formas, tais como: gaseificação, hidrogenação, pirólise térmica, craqueamento catalítico, e também, recentemente, é utilizada a reciclagem para a substituição de coque na indústria siderúrgica. Dentre estas, o craqueamento catalítico está em evidência para processar misturas de hidrocarbonetos para a obtenção de combustíveis ou novos produtos químicos.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo geral a montagem de uma unidade de teste de microatividade (M.A.T.) para processar cargas combinadas de polímero/solvente visando a produção de frações combustíveis. Os objetivos específicos foram fundamentados em um craqueamento catalítico fluido (FCC) de cargas combinadas de polímeros (polietilenos de baixa e de alta densidades, PEBD e PEAD, respectivamente, e polipropileno, PP) com vaselina (mistura de parafinas), na presença de catalisadores comerciais de FCC (de baixa, de média e de alta atividades) para a produção de frações combustíveis (Gasolina, Diesel e Resíduo), de forma a se avaliar o desempenho dos catalisadores empregados na obtenção destas frações, além de se analisar os produtos obtidos com esse craqueamento, produtos líquidos, sólidos e gasosos.

Sendo assim, o processo de craqueamento proposto pode ser considerado viável e uma forte iniciativa para o melhoramento da vida cotidiana, no que diz respeito à qualidade

de vida e particularmente do meio ambiente, proporcionando resultados bastante satisfatórios, principalmente quanto à produção da fração Gasolina.



## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Reciclagem

O homem tem utilizado, desde sempre, diferentes materiais para melhorar sua vida. Aos produtos oferecidos pela natureza, como a pedra, a madeira e o metal, foram desenvolvidos pela ciência os plásticos, que são os membros mais jovens dessa família, e o acompanham em quase todas as manifestações de sua vida cotidiana.

Desde que os plásticos conquistaram o mercado de embalagens, sua fração nos resíduos sólidos urbanos tornou-se significativa. Preocupados com o incremento exponencial deste resíduo ao longo do tempo, visto que sua biodegradabilidade é relativamente lenta, vários estudos foram iniciados visando seu reaproveitamento [SANTOS *et al.* (1999)].

No mundo atual, onde o cuidado ambiental e dos recursos naturais se impõem, os resíduos plásticos devem ser considerados como recursos recuperáveis. Desta maneira, o termo valorização dos resíduos plásticos é adotado, com distintas estratégias, que são oferecidas para sua reciclagem.

No Brasil, a busca sistemática por petróleo iniciou-se no final da década de 40. As primeiras jazidas descobertas eram terrestres, localizadas no Recôncavo Baiano, e começaram a operar em 1947, tendo se revelado bastante inferiores às expectativas. A partir de 1971, com o sucesso da exploração das jazidas submarinas européias no Mar do Norte, despertou-se no Brasil o interesse pela prospecção na sua imensa plataforma continental, com resultados promissores. Atualmente, as maiores jazidas de petróleo do País estão localizadas no litoral norte do Estado do Rio de Janeiro, e foram descobertas e são exploradas pela PETROBRAS, que detém tecnologia de ponta em exploração em águas profundas. Segundo a classificação internacional mais adotada, proposta pela Universal Oil Products, UOP, o petróleo da Bacia de Campos é considerado intermediário, entre naftênico e parafínico. Dessas jazidas provêm cerca de 70% do petróleo consumido no Brasil, que atualmente atinge o total de 1.600.000 barris/dia [MANO & MENDES (1999)]. De acordo com estudos realizados pela Agência Internacional de Energia (AIE), o consumo de petróleo no Brasil era de 1.800.000 barris/dia em 2002, vai saltar para 2.300.000 barris/dia em 2010 e atingir os 2.900.000 barris/dia em 2020. Em 2030, o consumo dobrará em relação a 2002, atingindo os 3.600.000 barris/dia [CAMINOTO (2004)].

Nos dias atuais, é crescente a preocupação com a preservação ambiental. Apesar de imenso desenvolvimento tecnológico a nível mundial, a eficiência das máquinas ainda não eliminou o crescente aumento de consumo de combustível fóssil e a conseqüente poluição ambiental [MANO & MENDES (1999)].

A palavra reciclagem surgiu na década de 70, quando as preocupações ambientais passaram a ser tratadas com maior rigor, especialmente após a primeira crise do petróleo, quando reciclar ganhou importância estratégica.

Reciclagem é um conjunto de técnicas que tem por finalidade aproveitar os resíduos ou detritos e reutilizá-los no ciclo de produção de que saíram, ou por alguma razão, foram rejeitados. Reciclagem de plásticos significa recuperar e voltar a transformar plásticos pós-consumo para sua posterior utilização em novas aplicações, o que implica no reprocessamento dos resíduos mediante várias etapas. Estes materiais, que se tornariam

lixo, ou estão no lixo, são desviados, coletados, separados e processados para serem usados como matéria-prima na manufatura de novos produtos.

A reciclagem surgiu como uma das frentes de estudo mais promissoras e desde então este procedimento tem sido empregado e estudado mundialmente [SANTOS *et al.* (1999)].

As rotas potenciais ou com viabilidade econômica disponíveis para a reciclagem de materiais plásticos podem envolver: a transformação mecânica em novos materiais ou produtos; a recuperação de resinas; a reutilização de embalagens; a transformação energética; e, a degradação ambiental [FORLIN & FARIA (2002)].

Materiais plásticos, como Polietileno (PE) e Polipropileno (PP), têm se tornado integrantes principais de resíduos sólidos urbanos, como recipientes e embalagens plásticas, representando 60% deste tipo de resíduo [MARCILLA *et al.* (2003)]. A composição deste resíduo é constituída principalmente de poliolefinas (polietilenos de alta e de baixa densidades, e polipropileno), correspondendo a 70% do desperdício de plástico total [SERRANO & AGUADO (2000)].

Aproveitar o alto poder calorífico dos plásticos, recuperando sua energia, em forma de eletricidade e/ou calor, através da incineração em fornos especiais é uma forma de se poupar gastos. Esse processo não implica em uma maior contaminação, já que os resíduos gasosos obtidos, dióxido de carbono e vapor d'água, e os resíduos líquidos podem ser tratados em usinas de tratamento de efluentes.

Hoje em dia, os resíduos sólidos, como os plásticos, são geralmente incinerados [BAGRI & WILLIAMS (2002), LEE *et al.* (2002), MARCILLA *et al.* (2003) e SERRANO *et al.* (2004)]. A transformação ou reciclagem energética prevê a combustão ou pirólise dos materiais plásticos utilizados como embalagem com a recuperação da energia liberada. Os plásticos utilizados em embalagens de alimentos, como materiais orgânicos, representam valor combustível consideravelmente positivo, quando submetidos à combustão total, comparados a outros materiais. Em geral, como mencionado anteriormente, as misturas de plásticos encontradas nos lixos urbanos possuem um poder combustível de cerca 9.000 BTUs/Kg, enquanto que nas suas frações específicas (separados de outros materiais e/ou por naturezas de plásticos) podem apresentar um saldo energético positivo de até 42.000 BTUs/Kg de resíduo. As madeiras secas apresentam um valor energético de 12.000 a 16.000 BTUs/Kg e o carvão cerca de 24.000 BTUs/Kg. O óleo bruto do refino do petróleo possui um valor energético aproximado de 12.000 BTUs/Kg. Os processos de transformação energética (combustão e pirólise) representam uma redução significativa do volume de materiais de embalagem pós-consumo lançados sem destinação racional no meio ambiente ou em aterros sanitários, para os quais não existam processos de reciclagem apropriados. Também permite uma redução considerável da utilização de outras fontes de matérias-primas não renováveis, tradicionalmente utilizadas para obtenção de energia, como é o caso do óleo combustível extraído do refino do petróleo, ou a queima de madeira [FORLIN & FARIA (2002)].

A viabilidade econômica de projetos de reciclagem depende não apenas do investimento em novas tecnologias, mas também da contribuição individual de toda a população. A realização de programas de educação ambiental, no âmbito de instituições ou através de campanhas governamentais é a melhor forma de conscientização da população que almeja melhoria da qualidade de vida [FORLIN & FARIA (2002)]. O desenvolvimento auto-sustentável tem como principal preocupação não retirar da natureza mais do que ela é capaz de produzir.

São conhecidas quatro formas básicas de reciclagem. A reciclagem primária ou pré-consumo é a recuperação de uma matéria-prima dentro do próprio processo de produção, dentro ou fora da indústria geradora de refugo. Na reciclagem primária, o material apresenta um grau de pureza satisfatório, permitindo sua reutilização total ou parcial no processo. A reciclagem secundária ou pós-consumo ocorre na recuperação dos resíduos sólidos urbanos, onde vários materiais estão misturados, sendo necessária uma separação prévia antes do reaproveitamento e readmissão ao ciclo de consumo. A reciclagem terciária refere-se à despolimerização e/ou decomposição e reutilização dos monômeros e oligômeros formados a partir do refugo plástico. A reciclagem quaternária é a conversão de resíduos plásticos em produtos químicos e combustíveis, por processos termoquímicos (pirólise, conversão catalítica). Por esses processos, os materiais plásticos são convertidos em matérias-primas que podem originar novamente as resinas virgens ou outras substâncias interessantes para a indústria, como gases e óleos combustíveis. Ela consiste na recuperação da alta quantidade de energia química gasta na produção do material plástico, armazenada sob a forma de ligações químicas. O material é incinerado e a energia liberada é utilizada para geração de algum bem como calor, vapor ou energia elétrica.

O apelo ecológico, como também ambiental, para o aproveitamento dos rejeitos poliolefinicos é devido à grande carga de poliolefinas que ainda é levada a aterros sanitários. A utilização da energia contida na matéria plástica, o seu alto peso molecular e a dificuldade de separação e purificação desses materiais levaram ao desenvolvimento do processo de reciclagem [AUDISIO *et al.* (1984), BELTRAME *et al.* (1989), BRANDRUP (1992), FUJII & COSTA (1994), KAMINSKI (1991) e LA MANTIA (1993)]. A reciclagem de materiais plásticos foi realizada, primeiramente, via craqueamento térmico, e mais tarde levou a estudos utilizando-se craqueamento catalítico, com o objetivo de analisar a seletividade e atividade de alguns catalisadores [COELHO (1992)].

A conversão desses resíduos poliolefinicos para utilização na indústria química, como por exemplo, combustível, pode ser considerada a solução do problema de poluição e uma alternativa viável para os gastos correntes com os derivados de petróleo [KAMINSKI (1992) e VASILE *et al.* (1985 e 1988)].

Vários procedimentos de reciclagem de poliolefinas têm sido propostos, baseados na gaseificação, hidrogenação, pirólise térmica, craqueamento catalítico, e também, recentemente, é utilizada a reciclagem para a substituição de coque na indústria siderúrgica. O craqueamento catalítico é muito utilizado para processar misturas de hidrocarbonetos, em composição controlada, para a obtenção de combustíveis ou produtos químicos. Desta forma, o craqueamento catalítico convencional, utilizando sílica-alumina, zeólitas e catalisadores de FCC (craqueamento catalítico fluido), bem como novos catalisadores como ZSM-5 nanocristalina e Al-MCM-41 mesoporosa, vem sendo testado em macromoléculas de polímeros, onde esses catalisadores são escolhidos de acordo com sua seletividade, propriedades ácidas e estrutura de poros. Atualmente, na maioria dos estudos utilizando craqueamento catalítico, têm sido processados plásticos virgens, então, existem dúvidas sobre o comportamento desses catalisadores, quanto à atividade e à seletividade, em plásticos residuais reais, contendo contaminantes, aditivos, sujeira, etc [SERRANO *et al.* (2004)].

Sendo assim, o tipo de reciclagem adotada nessa dissertação foi o craqueamento catalítico de polímeros (polietilenos de baixa e de alta densidades, e polipropileno), que não são plásticos residuais, e sim, materiais virgens em forma de grânulos (pellets).

## 2.2. Polímeros

Há muita semelhança entre os conceitos de macromolécula e polímero. Macromoléculas, como o próprio nome já diz, são moléculas grandes, de elevado peso molecular, o qual decorre de sua complexidade química, podendo ou não ter unidades químicas repetidas.

A palavra polímeros (“poli” = muitos e “meros” = partes), vem do grego e foi criada por Berzilius, em 1832, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos, em contraposição ao termo isômero, empregado para compostos de mesmo peso molecular, porém de estruturas diferentes, como acetileno e benzeno [LUCAS *et al.* (2001) e MANO & MENDES (1999)].

Os polímeros representaram a imensa contribuição da Química para o desenvolvimento industrial do século XX. Polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas meros. O número de meros da cadeia polimérica é denominado grau de polimerização, sendo geralmente simbolizado por  $n$  ou DP. Na grande maioria dos polímeros industrializados, o peso molecular se encontra entre  $10^4$  e  $10^6$ , e muitos deles são considerados materiais de engenharia. Todos os polímeros mostram longos segmentos moleculares, de dimensões entre 100 e 100.000 Å, os quais propiciam entrelaçamentos e emaranhamentos, alterando o espaço vazio entre as cadeias, denominado volume livre. Com a elevação da temperatura, aumentam os movimentos desses segmentos, tornando o material mais macio [MANO & MENDES (1999)].

Os polímeros de baixo peso molecular são denominados oligômeros (“oligo” = poucas e “meros” = partes), que também vem do grego, são geralmente produtos viscosos, de peso molecular da ordem de  $10^3$  [MANO & MENDES (1999)].

Monômeros são compostos químicos de baixo peso molecular, suscetíveis de reagir para formar polímeros. A composição centesimal do polímero pode ser quase a mesma dos monômeros, ou um pouco diferente, dependendo do tipo de reação que promoveu a interligação dos meros para formar a cadeia polimérica. A reação química que conduz à formação de polímeros é a polimerização [MANO & MENDES (1999)].

De acordo com a origem, os monômeros podem, basicamente, ser classificados em dois grandes grupos: os que provêm de fontes fósseis (carvão, petróleo, gás natural e xisto betuminoso) e os que são oriundos de fontes renováveis (matérias-primas de fontes vegetais e animais). As primeiras fontes energéticas industriais foram o carvão e o petróleo, que também são importantes fontes de matérias-primas. Do carvão, obtém-se o carvão de cálcio, que dá origem ao acetileno, do qual se derivam muitos monômeros. Do petróleo, retira-se a nafta, cujo craqueamento leva ao etileno e outras olefinas. O gás natural e o xisto betuminoso são ainda usados principalmente como fontes de energia [MANO & MENDES (1999)]. Atualmente existe um grande interesse na utilização do gás natural como matéria-prima fóssil para a síntese industrial de compostos químicos.

De modo genérico, a conversão de um monômero, M, em polímero [LUCAS *et al.* (2001)] pode ser representada pela Equação 1.



**Equação 1.** Conversão de monômero em polímero [LUCAS *et al.* (2001)].

Conforme a estrutura química da cadeia polimérica, isto é, conforme os grupos funcionais presentes na macromolécula, os polímeros podem ser arbitrariamente distribuídos em inúmeros grupos, como poli-hidrocarbonetos, poliamidas, poliésteres, poliéteres, poliacetais, poliuretanos, etc. Os poli-hidrocarbonetos podem ter cadeia saturada ou insaturada, substituídos ou não por átomos (cloro, flúor, etc.) ou grupos pendentes, como alquilas, carboxilatos, etc [MANO & MENDES (1999)].

De acordo com a taticidade da cadeia polimérica, os polímeros podem se apresentar isotáticos, sindiotáticos ou atáticos. Os centros quirais podem surgir na cadeia macromolecular, em analogia ao isomerismo ótico encontrado em micromoléculas, quando o monômero apresentar dupla ligação olefínica, e não possuir plano de simetria, e ainda for submetido a condições reacionais adequadas, especialmente com catalisadores especiais [MANO & MENDES (1999)].

Através das características de fusibilidade e/ou solubilidade, que obrigam à escolha de processamento tecnológico adequado, os polímeros podem ser agrupados em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros termoplásticos fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento, em um processo reversível. Os polímeros lineares ou ramificados pertencem a esse grupo. Esses polímeros também podem ser dissolvidos em solventes adequados. Os polímeros termorrígidos ou termofixos, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se infusíveis [MANO & MENDES (1999)]. Os termofixos, que representam cerca de 20% do total consumido no país, são plásticos que, uma vez moldados por um dos processos usuais de transformação, não podem mais sofrer novos ciclos de processamento, pois não fundem novamente, o que impede nova moldagem. Os termoplásticos, mais largamente utilizados, são materiais que podem ser reprocessados várias vezes pelo mesmo ou por outro processo de transformação. Quando submetidos ao aquecimento, a temperaturas adequadas, esses plásticos amolecem, fundem e podem ser novamente moldados, como por exemplo, Polietileno de baixa densidade (PEBD), Polietileno de alta densidade (PEAD), Poli(cloreto de vinila) (PVC), Poliestireno (PS), Polipropileno (PP), Poli(tereftalato de etileno) (PET), Poliamidas (PA) e muitos outros.

### **2.2.1. Plásticos**

Plásticos são artefatos fabricados a partir de polímeros (ou resinas), geralmente sintéticos e derivados do petróleo.

Os plásticos industriais mais importantes são todos de origem sintética. Poucos, como o acetato de celulose, são obtidos por modificação química de polímeros naturais, e são empregados na confecção de artefatos [MANO & MENDES (1999)].

As características mecânicas dos plásticos são intermediárias entre os valores correspondentes às borrachas e às fibras [MANO & MENDES (1999)].

Na década de 40 surgiram plásticos sintéticos como PEBD ou LDPE (Polietileno de baixa densidade), PU (Poliuretano) e ER (Resina epoxídica). Na década de 50, apareceram POM (Polioximetileno), PEAD ou HDPE (Polietileno de alta densidade), PP (Polipropileno) e PC (Policarbonato). Nessas décadas ocorreu o grande desenvolvimento da Química de Polímeros. A partir de então, somente tiveram destaque, como novos plásticos, algumas estruturas poliméricas para aplicação como polímeros de especialidade [MANO & MENDES (1999)].

Durante a década de 60 surgiram os plásticos de engenharia, materiais de alto desempenho, e custo equivalente, que começaram a desafiar materiais tradicionais, como o aço, em diversos tipos de aplicações. Apareceram ainda os elastômeros termoplásticos, plásticos com comportamento de borrachas, desenvolvidos a partir da engenharia de macromoléculas. Assim, começaram a aparecer os tanques de combustível feitos em PEAD (Polietileno de alta densidade), lentes de contato flexíveis, garrafas de PET, sacos de supermercado em PEAD, etc.

Finalmente, na década de 90, surgiram os catalisadores de metaloceno, reciclagem em grande escala de garrafas de PE e PET, biopolímeros, uso em larga escala dos elastômeros termoplásticos e plásticos de engenharia. A preocupação com a reciclagem tornou-se, e ainda vem se tornando, quase uma obsessão, pois dela depende a viabilização comercial dos polímeros.

A maior parte dos polímeros industriais é destinada ao mercado de plásticos. No Brasil, em 1994, a capacidade instalada para a produção de polímeros ultrapassava 4 milhões de toneladas/ano, sendo aproximadamente a metade referente a poliolefinas, designadas tecnicamente plásticos de comodidade (commodities), em contraposição a plásticos de especialidade [MANO & MENDES (1999)].

Alguns plásticos se destacam por seu baixo preço e grande facilidade de processamento, o que incentiva seu uso em larga escala. São os chamados plásticos ou resinas de comodidade, materiais baratos e usados em aplicações de baixo custo. São o equivalente aos aços de baixo carbono na siderurgia. Os principais plásticos de comodidade são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e o poli(cloreto de vinila) (PVC).

Os principais mercados mundiais de plásticos [WALLIS (2000)] estão apresentados na Tabela 1.

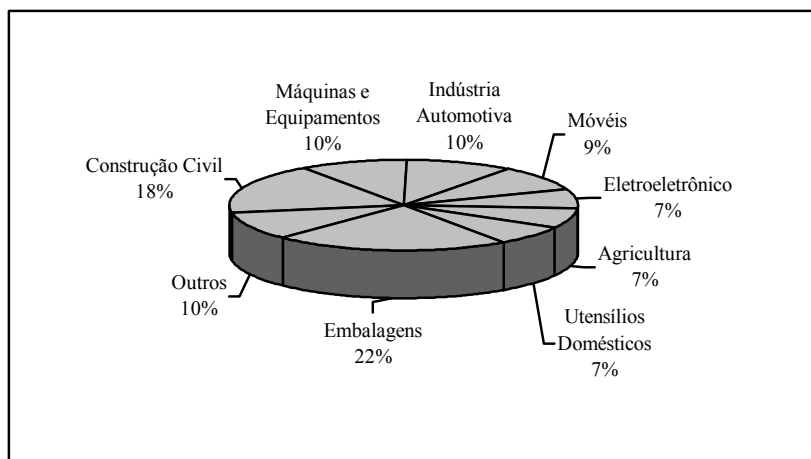
**Tabela 1.** Principais mercados mundiais de embalagens 1995-2005 (US\$ bilhões) [WALLIS (2000)].

| <b>País</b>        | <b>1995</b> | <b>2000</b> | <b>2005*</b> |
|--------------------|-------------|-------------|--------------|
| <b>EUA/Canadá</b>  | 125,0       | 96,6        | 96,6         |
| <b>Japão</b>       | 60,0        | 65,6        | –            |
| <b>Alemanha</b>    | 29,8        | 24,3        | 26,9         |
| <b>França</b>      | 19,9        | 18,3        | 20,4         |
| <b>Itália</b>      | 16,5        | 16,0        | 17,7         |
| <b>Reino Unido</b> | 15,0        | 13,1        | 14,7         |
| <b>China</b>       | 14,0        | –           | –            |
| <b>Brasil</b>      | 12,6        | 7,1         | 8,7          |
| <b>Espanha</b>     | 6,4         | 7,6         | 8,6          |
| <b>Argentina</b>   | –           | 4,6         | –            |
| <b>México</b>      | 4,0         | 5,0         | –            |
| <b>Chile</b>       | 1,1         | 1,4         | 1,6          |
| <b>Colômbia</b>    | –           | 1,0         | –            |

Fonte: UN, World Bank, PIRA, DATAMARK.

\*Estimativa

A Figura 1 mostra, de forma aproximada, como se distribuem as aplicações dos plásticos.



**Figura 1.** Aplicações dos plásticos.

O mercado de embalagens, no mundo, em 2000, alcançou cerca de US\$ 431 bilhões, onde 22% refere-se à América do Norte, 27% à Europa Ocidental, 15% ao Japão, 5% à América Latina, e, 31% ao resto do mundo. A participação do Brasil ocupa 1,65% do mercado mundial. A segmentação do mercado de materiais de embalagem no Brasil está apresentada na Tabela 2. A produção de plásticos no Brasil alcançou 3,4 milhões de toneladas em 1999, em comparação com 41,6 milhões de toneladas nos EUA e 26,3 milhões de toneladas na Europa em 1994. Em 1998, aproximadamente 31% da produção de resina foi destinada para a produção de embalagens plásticas, transformando este setor no mercado mais importante para materiais plásticos no Brasil. O consumo de plásticos para embalagens nos EUA foi equivalente a 31%. Existe uma estimativa de que o consumo de plásticos no Brasil deva crescer de 3,3 milhões de toneladas, em 1998, para 4,3 milhões de toneladas até 2005 [WALLIS (2000)].

**Tabela 2.** Segmentação do mercado de materiais de embalagem no Brasil (mil toneladas) [WALLIS (2000)].

| Material de Embalagem         | 1990 | 1998  | 1999  | 2005<br>(Estimativa) |
|-------------------------------|------|-------|-------|----------------------|
| <b>Plásticos (exceto PET)</b> | 384  | 739   | 785   | 1.036                |
| <b>PET</b>                    | 4    | 273   | 276   | 354                  |
| <b>Papel</b>                  | 298  | 301   | 311   | 377                  |
| <b>Papelão Ondulado</b>       | 915  | 1.616 | 1.742 | 2.309                |
| <b>Cartão</b>                 | 234  | 390   | 376   | 439                  |
| <b>Flexíveis</b>              | 135  | 343   | 350   | 488                  |
| <b>Alumínio</b>               | 19   | 184   | 180   | 225                  |
| <b>Folhas Metálicas</b>       | 584  | 668   | 668   | 778                  |
| <b>Aço</b>                    | 158  | 119   | 121   | 138                  |
| <b>Vidro</b>                  | 514  | 492   | 481   | 584                  |

Fonte: UN, World Bank, PIRA, DATAMARK.

No caso do mercado brasileiro, o polietileno (PE) cresce em um ritmo duas vezes superior ao do Produto Interno Bruto (PIB). Entre 1999 e 2000, as vendas aumentaram em mais de 150 mil toneladas, cerca de 10% da produção nacional. O mercado de polietileno linear avança acentuadamente sobre a resina de baixa densidade convencional, cujas vendas estão estagnadas. Além disso, a produção desta resina apresenta tendência de queda. Sendo assim, o volume de produção do polietileno linear de baixa densidade cresceu 25% entre 1999 e 2000, e o do polietileno de alta densidade também aumentou, cerca de 17%, já o do polietileno de baixa densidade, o convencional, caiu aproximadamente 2% [COUTINHO *et al.* (2003)].

No Brasil, o polipropileno se colocou no lugar do segundo termoplástico mais consumido em 1995, à frente inclusive do PVC. A produção nacional de polipropileno tem também uma importância estratégica, por ser um grande consumidor de propeno, gerado nas centrais petroquímicas que só utilizam nafta como insumo básico.

O polipropileno (PP) é o tipo de plástico ou resina que registra o maior crescimento nos mercados brasileiro e mundial. Tal crescimento no consumo de PP se deve às novas aplicações deste polímero e à substituição de outros materiais, como PVC, correspondendo a 12%, PE a 10% e metais a 7%, e materiais de engenharia [BERGER *et al.* (1999)].

Dentre as poliolefinas, as intimamente ligadas a este trabalho são Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE) e Polipropileno (PP).

#### **2.2.1.1. Polietileno (PE)**

O Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades sofrem influência da quantidade relativa das fases amorfa e cristalina, onde as menores unidades cristalinas (lamelas) são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zigue zague [COUTINHO *et al.* (2003) e DOAK (1986)].

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Eles são parcialmente solúveis em vários solventes, em temperaturas abaixo de 60 °C, porém podem ocorrer interações com solventes, ocasionando inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou completa degradação do polímero, devido ao tempo, e interações com agentes tensoativos, provocando redução da resistência mecânica do polímero, devido ao efeito de tenso-fissuramento superficial [COUTINHO *et al.* (2003) e NEVES (1999)].

Os polímeros etilênicos não são tóxicos em condições normais, e portanto podem ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, mas certos aditivos podem se tornar agressivos a esses produtos. Antigamente, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo seu tipo de processo de produção. Atualmente, ele é apropriadamente classificado como ramificado ou linear [COUTINHO *et al.* (2003), MARTINS (1999) e SILVA (1999)].

Devido ao processo de globalização, o mercado brasileiro de polietileno sofreu transformações e ganhou novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos diferentes, de melhor desempenho e produtividade para a indústria [COUTINHO *et al.* (2003)].

Mundialmente, as poliolefinas correspondem a aproximadamente 60% da demanda de termoplásticos, onde só os polietilenos representam 40% desse valor. No Brasil, as



poliolefinas representam cerca de 65%, onde os polietilenos correspondem a 43% [COUTINHO *et al.* (2003)].

Atualmente, podem ser produzidos tipos diferentes de polietileno, de acordo com as condições reacionais e com o sistema catalítico empregado na polimerização. Esses polietilenos são: Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE), Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE), Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) e Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE) [COUTINHO *et al.* (2003)].

Nesta dissertação serão abordados somente o Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE) e o Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)

#### **2.2.1.1.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)**

O PEBD é produzido a pressões que variam de 1.000 a 3.000 atmosferas e a temperaturas de 100 a 300 °C, pois a temperaturas acima de 300 °C o polímero tende a se degradar. No processo de produção são utilizados monômero (etileno, ou como definido antigamente, eteno) e vários tipos de iniciadores, como por exemplo, os peróxidos orgânicos, porém o oxigênio ainda é o principal. O tipo de reação é altamente exotérmica, e dessa forma uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Devido a esse processo se dar a altas pressões e ser altamente exotérmico, é produzida uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero. Nenhum processo comercial para a obtenção de polietileno altamente ramificado havia sido eficaz, até recentemente, porém, hoje existem algumas evidências de que ramificações longas podem ser produzidas por catalisadores metalocênicos [COUTINHO *et al.* (2003), DOAK (1986), MILES & BRISTON (1965), e HADJICHRISTIDIS *et al.* (2000)].

O Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino, que apresenta cristalinidade entre 50 – 60%, e cuja temperatura de fusão ( $T_m$ ) varia de 110 a 115 °C, segundo análises de calorimetria diferencial de varredura. Através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho revelou-se que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas e essas ramificações podem ser devido a dois tipos de mecanismos distintos: ramificações longas devido à transferência de cadeia intermolecular (produzidas pela cadeia propagante) e ramificações curtas devido à transferência de cadeia intramolecular (produzidas via radicais livres) [BILLMEYER (1984) e COUTINHO *et al.* (2003)]. No primeiro caso, as ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto a cadeia principal do polímero, e geralmente contém algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução, onde pode ser estabelecida uma comparação entre a viscosidade de um polietileno ramificado e a de um polímero linear de mesmo peso molecular, com o objetivo de se identificar a diferença. Além disso, a presença dessas ramificações determina o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos cristalitos [BILLMEYER (1984), COUTINHO *et al.* (2003) e PEREIRA *et al.* (1997)]. Em outros casos, as ramificações curtas são principalmente n-butila, porém grupos etila e n-hexila, em menores proporções, também são formados pela transferência de cadeia intramolecular [COUTINHO *et al.* (2003) e PEREIRA *et al.* (1997)].

Embora o PEBD seja extremamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, ele é atacado lentamente por agentes oxidantes, e solventes alifáticos, aromáticos e clorados provocam o seu inchamento a temperatura ambiente, enquanto solventes polares, como álcoois, ésteres e cetonas o solubilizam pouco [COUTINHO *et al.* (2003) e DOAK (1986)]. O PEBD apresenta baixa permeabilidade à água, quando comparado a outros polímeros, e a permeabilidade a compostos orgânicos polares, como álcool ou éster, é muito mais baixa, ao se comparar aos compostos orgânicos apolares, como heptano ou éter dietílico [COUTINHO *et al.* (2003)].

De forma resumida, todas as características do Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE) [MANO & MENDES (1999)] estão apresentadas na Tabela 3, de acordo com a importância industrial deste tipo de plástico.

**Tabela 3.** Plásticos de importância industrial: polietileno de baixa densidade (PEBD) [MANO & MENDES (1999)].

|                         |  |                                |
|-------------------------|--|--------------------------------|
| <b>Monômero</b>         | $H_2C = CH_2$  | Etileno (gás); p.e.: -104 °C   |
| <b>Polímero</b>         | $-(CH_2 - CH_2)_n-$  | Polietileno de baixa densidade |
| <b>Preparação</b>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Poliadição em massa. Monômero, oxigênio, peróxido, 200 °C, 30.000 – 50.000 psi (200 – 350 MPa).</li> </ul>  |                                |
| <b>Propriedades</b>     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Peso molecular: <math>5 \times 10^4</math>; d: 0,92 – 0,94 g/cm<sup>3</sup>; ramificado</li> <li>• Cristalinidade: até 60%; T<sub>g</sub>: -20 °C; T<sub>m</sub>: 120 °C</li> <li>• Material termoplástico. Boas propriedades mecânicas. Resistência química excelente.</li> </ul>  |                                |
| <b>Aplicações</b>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Filmes e frascos para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos. Utensílios domésticos. Brinquedos.</li> </ul>  |                                |
| <b>Nomes Comerciais</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alathon, Petrothene, Politeno.</li> </ul>   |                                |
| <b>No Brasil</b>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fabricado por OPP Poliolefinas (SP, RS), Union Carbide (SP), Politeno (BA), Triunfo (RS).</li> </ul>  |                                |
| <b>Observações</b>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• PEBD é obtido por mecanismo via radical livre; é ramificado e com baixa cristalinidade.</li> <li>• A versatilidade de emprego do PEBD em filmes e sacos plásticos para embalagem e transporte dos mais diversos materiais traz como consequência o problema da poluição ambiental.</li> <li>• Polímeros relacionados ao PEBD: copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), empregado como artefatos espumados e também como adesivo do tipo adesivo fundido.</li> </ul> |                                |

#### 2.2.1.1.2. Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)

O PEAD é produzido sob baixa pressão e, dessa forma, a principal diferença entre o processo de polimerização de etileno (antigamente definido como eteno) sob baixa pressão e o processo sob alta pressão, caso do PEBD, está no tipo de sistema iniciador utilizado. Os iniciadores, utilizados como catalisadores, para polimerizar sob pressões próximas à atmosférica foram descobertos por Ziegler e Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organo-metálicos, particularmente organo-alumínio [COUTINHO *et al.* (2003) e MILES & BRISTON (1965)]. O primeiro polietileno obtido a baixa pressão foi preparado por Max Fischer em 1934, pela ação de Al e TiCl<sub>4</sub> [COUTINHO *et al.* (2003), HENGLEIN

(1977) e MILES & BRISTON (1965)]. O primeiro sistema catalítico, que forneceu resultados satisfatórios, foi uma combinação de trietil-alumínio e tetracloreto de titânio. Outros catalisadores são utilizados no processo de polimerização, como o catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina, utilizado no processo Phillips, e o óxido de níquel suportado em carvão, utilizado no processo da Standard Oil of Indiana [COUTINHO *et al.* (2003) e MILES & BRISTON (1965)].

No caso do processo Phillips, a polimerização se realiza a baixas pressões, em torno de 50 atm, e temperaturas brandas, inferiores a 100 °C, onde é empregado um catalisador constituído de óxido de cromo, ativado por uma base, e suportado em alumina [COUTINHO *et al.* (2003) e HENGLEIN (1977)].

A polimerização de etileno para a produção de PEAD, sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, é processada sob pressões de etileno na faixa de 10 a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80 °C, em meio de hidrocarbonetos parafínicos, em presença de um composto alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. Tais sistemas catalíticos (iniciadores) são suficientemente ativos, permitindo que a reação ocorra a pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100 °C. Em processos industriais de produção do PEAD, seu peso molecular numérico médio (Mn) é controlado na faixa de 50.000 a 100.000 por processo de transferência de cadeia, geralmente com hidrogênio [COUTINHO *et al.* (2003), HENGLEIN (1977) e MILES & BRISTON (1965)].

O polietileno produzido pelo processo Phillips é menos ramificado que o obtido a partir de catalisadores Ziegler-Natta e tem, por isso, maior densidade devido à sua cristalinidade ser mais alta [COUTINHO *et al.* (2003) e HENGLEIN (1977)].

O PEAD, polietileno linear, é altamente cristalino, apresentando cristalinidade acima de 90%, pois apresenta um baixo teor de ramificações. O PEAD apresenta temperatura de fusão cristalina de aproximadamente 132 °C, sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm<sup>3</sup>, e seu peso molecular numérico médio varia de 50.000 a 250.000. A cada 200 átomos de carbono da cadeia principal, existe menos que uma cadeia lateral, ou seja, quase não possui ramificações [BILLMEYER (1984), COUTINHO *et al.* (2003) e ODIAN (1991)].

De acordo com as propriedades do PEAD, a linearidade das cadeias, e conseqüentemente, sua maior densidade, tornam a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias mais eficientes, fazendo com que as forças intermoleculares, forças fracas do tipo Van der Waals, possam agir mais intensamente e, sendo assim, maior a cristalinidade em relação ao PEBD. E, como sua cristalinidade é maior, a fusão desse polímero poderá ocorrer em temperatura mais alta [COUTINHO *et al.* (2003)].

Os filmes finos de PEAD, obtidos a partir de catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips, são translúcidos quanto à transparência, mas menos transparentes que os filmes de PEBD, obtidos via radicais livres, que são menos cristalinos, justamente devido à diferença de cristalinidade e de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina [COUTINHO *et al.* (2003) e MILES & BRISTON (1965)].

A reatividade química do PEAD é geralmente baixa, onde as regiões mais reativas de suas moléculas são as duplas ligações finais e as ligações CH terciárias em ramificações. O PEAD é estável em soluções alcalinas de qualquer concentração e em soluções salinas, independentemente do pH, incluindo agentes oxidantes, como KMnO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; mas não reage com ácidos orgânicos, como HCl e HF. O PEAD reage lentamente com soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em concentrações superiores a 70%, sob elevadas temperaturas, produzindo sulfo-derivados [COUTINHO *et al.* (2003) e MILES & BRISTON (1965)].

O PEAD não é solúvel em nenhum solvente conhecido à temperatura ambiente, embora muitos solventes, como por exemplo, o xileno, possam causar um efeito de inchamento. Ele solubiliza em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, somente a altas temperaturas, uma vez que ele é relativamente resistente ao calor. Processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte ou a baixa pressão, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas do PEAD, pois, a temperaturas mais altas, o oxigênio ataca a macromolécula, reduzindo seu peso molecular. Já a baixas temperaturas, pode ocorrer degradação foto-oxidativa, especialmente com exposição à luz, pois somente os cromóforos do PEAD absorvem-na em comprimento de onda menor que 400 nm (amarelo). O PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como em fase gasosa, o que não ocorre com a água e os gases inorgânicos, onde sua permeabilidade é baixa, sendo ainda menos permeável a gases como CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, que o PEBD [COUTINHO *et al.* (2003), COWIE (1991) e DOAK (1986)].

As principais características do PEAD e do PEBD estão mostradas na Tabela 4. O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, porém o PEAD é geralmente mais duro e mais resistente que o PEBD, e este é mais flexível e mais transparente. Essa relação entre dureza e flexibilidade pode ser melhor esclarecida, por exemplo, quando o PEAD é utilizado na fabricação de tampas com rosca, ou seja, tampas rígidas, e o PEBD na confecção de tampas sem rosca, flexíveis [COUTINHO *et al.* (2003)].

**Tabela 4.** Principais características do PEAD e do PEBD [COUTINHO *et al.* (2003)].

| <b>Característica</b>                | <b>PEBD</b>     |               | <b>PEAD</b> |             |
|--------------------------------------|-----------------|---------------|-------------|-------------|
| <b>Tipo de Polimerização</b>         | Radicais Livres |               | Coordenação |             |
| <b>Pressão de Polimerização, atm</b> | Alta            | 1.000 – 3.000 | Baixa       | 1 – 3       |
| <b>Temperatura Reacional, °C</b>     | Alta            | 100 – 300     | Baixa       | 50 – 100    |
| <b>Tipo de Cadeia</b>                | Ramificada      |               | Linear      |             |
| <b>Densidade, g/cm<sup>3</sup></b>   | Baixa           | 0,91 – 0,94   | Alta        | 0,94 – 0,97 |
| <b>Cristalinidade, %</b>             | Baixa           | 50 – 70       | Alta        | até 95      |
| <b>T<sub>m</sub>, °C</b>             | Baixa           | 110 – 125     | Alta        | 130 – 135   |

De forma resumida, todas as características do Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE) [MANO & MENDES (1999)] estão apresentadas na Tabela 5, de acordo com a importância industrial deste tipo de plástico.

**Tabela 5.** Plásticos de importância industrial: polietileno de alta densidade (PEAD) [MANO & MENDES (1999)].

|                         |  |                               |
|-------------------------|--|-------------------------------|
| <b>Monômero</b>         | $H_2C = CH_2$  | Etileno (gás); p.e.: -104 °C  |
| <b>Polímero</b>         | $-(CH_2 - CH_2)_n-$  | Polietileno de alta densidade |
| <b>Preparação</b>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Poliadição em lama. Monômero, catalisador Ziegler-Natta, heptano, 70 °C, 300 psi (2 MPa)</li> <li>• Poliadição em lama. Monômero, óxidos metálicos (cromo, molibdênio), heptano, 100 °C, 550 psi (4 MPa)</li> <li>• Poliadição em fase gasosa. Monômero, catalisador Ziegler-Natta, 70 – 105 °C, 290 psi (2 MPa).</li> </ul>                |                               |
| <b>Propriedades</b>     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Peso molecular: <math>10^5</math>; d: 0,94 – 0,97 g/cm<sup>3</sup>; linear</li> <li>• Cristalinidade: até 95%; T<sub>g</sub>: -120 °C; T<sub>m</sub>: 135 °C</li> <li>• Material termoplástico. Propriedades mecânicas moderadas. Resistência química excelente.</li> </ul>   |                               |
| <b>Aplicações</b>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Contentores. Bombonas. Fita-lacre de embalagens. Material hospitalar.</li> </ul>  |                               |
| <b>Nomes Comerciais</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Eltex, Hostalen, Marlex, Petrothene, Polisul.</li> </ul>  |                               |
| <b>No Brasil</b>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fabricado por Polialden (BA), OPP Poliolefinas (BA), Politeno (BA), Solvay (SP), Ipiranga Petroquímica (RS).</li> </ul>   |                               |
| <b>Observações</b>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• PEAD é obtido por mecanismo de coordenação aniônica; é linear e com alta cristalinidade.</li> <li>• Polímeros relacionados ao PEAD: Polietileno linear de baixa densidade (PELBD); é um copolímero contendo propeno, buteno ou octeno; polietileno linear de altíssimo peso molecular (até <math>5 \times 10^6</math>) (PEUAPM).</li> </ul> |                               |

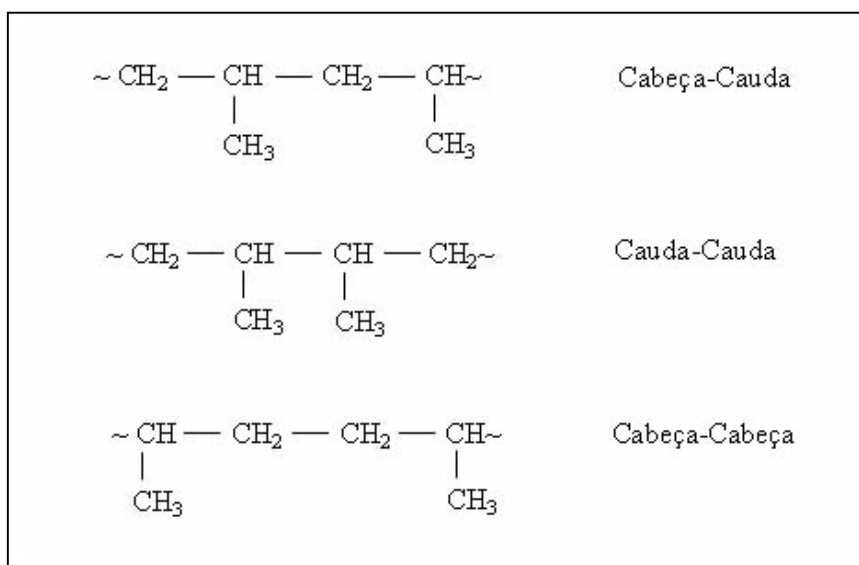
### 2.2.1.2. Polipropileno (PP)

O PP foi primeiramente sintetizado por Natta em 1954, utilizando-se um sistema catalisador de coordenação constituído por  $TiCl_4$  e  $Al(C_2H_5)_3$ , baseando-se no processo de Ziegler para a produção do polímero oriundo do etileno. O PP ordenado apresenta uma estrutura estericamente ordenada e pode ser separado do PP atático amorfo, através da solubilização deste em *n*-hexano. A utilização de outros sistemas catalíticos dá origem ao PP sindiotático, o qual é mais voltado para o uso científico [LIEBERAN & BARBE (1987)].

A abertura da ligação dupla da molécula do seu monômero, propileno (ou antigamente definido como propeno), resulta na formação de um átomo de carbono assimétrico e, dessa forma, é formada a unidade monomérica com as configurações R e S, dando origem a diferentes moléculas. As macromoléculas de polipropileno formado contêm de 5.000 a 20.000 unidades monoméricas. O arranjo estérico dos grupos metila unidos em cada átomo de carbono secundário pode variar. A repetição de unidades monoméricas, todas de mesma configuração, ou seja, com grupos metila localizados em um lado do plano da cadeia principal, dão origem ao PP isotático. Quando a sucessão de unidades apresenta configurações alternadas, onde os grupos metila estão dispostos em forma de zigue zague, alternam acima e abaixo da cadeia principal, resulta no PP sindiotático, e para configurações aleatórias, diferentes, com grupos metila dispostos de forma completamente

desordenada, acima e abaixo do plano aleatoriamente, forma-se o PP atático [KRICHELDORF (1990) e LIEBERAN & BARBE (1987)].

A polimerização do propileno (antigamente definido como propeno) para a obtenção do PP se dá por um processo de poliadição e é realizada via iniciação catiônica à temperatura de 80-100 °C, usando hidrocarbonetos clorados como solvente. A metodologia principal de polimerização do PP isotático tem como participantes o catalisador de halogenetos de titânio/tri-alkil alumínio, tipo Ziegler-Natta. O propeno é inserido na cadeia polimérica com alta seletividade na configuração cabeça-cauda [KRICHELDORF (1990)], conforme apresentado na Figura 2.



**Figura 2.** Configurações cabeça-cauda, cauda-cauda e cabeça-cabeça do polipropileno [KRICHELDORF (1990)].

A configuração cabeça-cauda é predominante na estrutura estereorregular da moléculade PP isotático, mas não é condição suficiente para a estereorregularidade, uma vez que os arranjos cabeça-cabeça e cauda-cauda também podem ocorrer. Além desta, também é importante a orientação estérica dos grupamentos metila, ou demais grupos alkila, em relação à cadeia carbônica principal, onde, de acordo com a orientação dos grupos metila, podem ocorrer três formas de estereorregularidade, classificando o PP como, isotático, sindiotático ou atático, conforme já descrito anteriormente. As propriedades do PP isotático, sindiotático e atático [KRICHELDORF (1990)] estão apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Propriedades do PP isotático, sindiotático e atático [KRICHELDORF (1990)].

| Propriedade                                | Isotático   | Sindiotático | Atático     |
|--|-------------|--------------|-------------|
| Temperatura de Fusão (°C)                  | 160 – 170   | 130 – 160    | –           |
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> )             | 0,92 – 0,94 | 0,89 – 0,91  | 0,85 – 0,90 |
| Solubilidade em Hidrocarbonetos a 20 °C    | Nenhuma     | Média        | Muito Alta  |
| Cristalinidade (%)                         | 55 – 65     | 50 – 75      | 0           |
| Resistência à Tração (kP/cm <sup>2</sup> ) | 320 – 350   | –            | 0           |

Devido ao avanço no desenvolvimento de catalisadores é possível aumentar a porcentagem de PP isotático, maior que 90%, e controlar a distribuição de peso molecular [LIEBERAN & BARBE (1987)]. Atualmente, existem novas tecnologias para a produção de poliolefinas, em particular para o PP, onde são utilizados catalisadores metalocênicos de última geração, contendo metais de transição como zircônio e titânio, coordenando ligantes ciclopentadienílicos [LEAVERSUCH (1994) e NOTHEMBERG (1995)].

O PP comercial é mais que 95% isotático e tem peso molecular numérico médio em torno de  $4,0$  a  $6,0 \times 10^4$  [LIEBERAN & BARBE (1987)]. O PP se cristaliza com suas moléculas dispostas em forma de hélice, formando uma estrutura esferulítica radial. Sua cinética de cristalização é controlada por nucleação [LIEBERAN & BARBE (1987) e YU & SHANKS (1996)].

No polipropileno, originado do monômero propileno (antigamente definido como propeno), a força de ligação entre as moléculas é baixa. O PP apresenta propriedades muito semelhantes às do PE, mas com ponto de amolecimento mais elevado. Sua estrutura totalmente linear determina que o material seja altamente fluido e de difícil processamento no estado fundido. O PP é um termoplástico semicristalino, que apresenta densidade em torno de  $0,90 \text{ g/cm}^3$  e cristalinidade, geralmente, de 60 – 70% [MANO & MENDES (1999)]. A cristalinidade do PP isotático é proporcionada pelo grupamento metila de cada unidade monomérica, que permite sua cristalização em forma de espiral com as moléculas adjacentes formando uma estrutura cristalina estável. Porém, com o impedimento estérico provocado pelos grupamentos metila, a distância média entre as moléculas aumenta e sua densidade diminui, e como há um aumento de energia necessária para permitir a rotação ao longo da cadeia, a temperatura de fusão aumenta [MAIA (2000)]. O PP apresenta temperatura de fusão ( $T_m$ ) em torno de 165 – 175 °C e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) por volta de 4 – 12 °C [MANO & MENDES (1999)]. As propriedades mecânicas do polipropileno são fortemente influenciadas pelo seu peso molecular, pela distribuição de peso molecular, pela estereorregularidade da cadeia e pelas condições de processamento no instante de sua produção, que se dá a pressões baixas, geralmente utilizando catalisador Ziegler-Natta [MANO & MENDES (1999)], onde essas condições introduzem orientações preferenciais, tensões, etc [WHITELEY *et al.* (1982)]. O efeito do peso molecular e da cristalinidade é significativo sobre as propriedades do PP, tais como, módulo de flexão, tensão de ruptura, alongamento na ruptura, resistência ao impacto, dureza e fluidez [LIEBERAN & BARBE (1987)].

O PP apresenta alta resistência química e a solventes, como ácidos minerais, álcalis, álcoois, cetonas, aromáticos, clorados, detergentes, graxas e óleos, apresenta mínima absorção de água (menor que 0,03%) e é impermeável a líquidos e gases, não reage com a grande maioria de agentes químicos industriais e farmacêuticos [BERGER *et al.* (1999), LIEBERAN & BARBE (1987), PRIOLEAU (1995), WHITELEY *et al.* (1982) e YU & SHANKS (1996)].

De forma resumida, todas as características do Polipropileno (PP) [MANO & MENDES (1999)] estão apresentadas na Tabela 7, de acordo com a importância industrial deste tipo de plástico.

**Tabela 7.** Plásticos de importância industrial: polipropileno (PP) [MANO & MENDES (1999)].

|                         |  |  |
|-------------------------|--|--|
| <b>Monômero</b>         | $H_2C = CHCH_3$  | Propileno (gás); p.e.: $-48\text{ }^\circ\text{C}$ |
| <b>Polímero</b>         | $-(H_2C - CHCH_3)_n-$  | Polipropileno                                      |
| <b>Preparação</b>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Poliadição em lama. Monômero, catalisador Ziegler-Natta, heptano, <math>60\text{ }^\circ\text{C}</math>, 20 psi</li> <li>• Poliadição em fase gasosa. Monômero, catalisador Ziegler-Natta, <math>70 - 80\text{ }^\circ\text{C}</math>, 230 – 260 psi.</li> </ul>  |  |
| <b>Propriedades</b>     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Peso molecular: <math>10^4 - 10^5</math>; d: <math>0,90\text{ g/cm}^3</math>; isotático</li> <li>• Cristalinidade: 60 – 70%; <math>T_g</math>: <math>4 - 12\text{ }^\circ\text{C}</math>; <math>T_m</math>: <math>165 - 175\text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>• Material termoplástico. Propriedades mecânicas moderadas. Resistência química excelente.</li> </ul>   |  |
| <b>Aplicações</b>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pára-choques de automóveis. Carcaças de eletrodomésticos. Recipientes em geral. Fita-lacre de embalagens. Brinquedos. Sacaria. Carpetes. Tubos para canetas esferográficas. Válvulas para aerossóis. Material hospitalar. Recipientes para uso em fornos de microondas.</li> </ul>  |  |
| <b>Nomes Comerciais</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Propathene, Pro-fax, Prolen, Brasfax.</li> </ul>  |  |
| <b>No Brasil</b>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fabricado por Polibrasil (SP, RJ, BA), OPP (RS).</li> </ul>   |  |
| <b>Observações</b>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• PP altamente isotático é obtido por mecanismo de coordenação aniônica; tem alta cristalinidade; como polímero apolar e de <math>T_m</math> elevada, é excelente material para resistir às radiações eletromagnéticas na região de microondas.</li> <li>• Por ter surgido mais tarde que outros polímeros, PP procura deslocar outros materiais em diversas aplicações.</li> <li>• A baixa densidade, o baixo custo e a facilidade de moldagem têm propiciado o crescente uso do PP na indústria automobilística.</li> </ul> |  |

### 2.3. Solvente

A Vaselina Líquida é uma mistura de parafinas que tem como base de sua composição Óleo Mineral Especial (produzido pela Resim Indústria & Comércio LTDA./PETROBRAS). O óleo mineral especial é composto de hidrocarbonetos derivados de petróleo, que apresenta como aplicação principal, a indústria de plásticos.

Composição do óleo mineral:

- 95% – 99% de compostos parafínicos.
- 0,4% de compostos aromáticos.
- 0,07% de enxofre.
- ausência de compostos olefínicos e naftênicos.



As propriedades físico-químicas do óleo mineral estão apresentadas na Tabela 8.

**Tabela 8.** Propriedades físico-químicas do óleo mineral.

| <b>Propriedades</b>                        | <b>Especificado</b> | <b>Encontrado</b> |
|--|---------------------|-------------------|
| <b>Aspecto</b>                             | límpido             | límpido           |
| <b>Cor ASTM</b>                            | máximo 0,50         | 0,10              |
| <b>Odor</b>                                | característico      | característico    |
| <b>Densidade a 20 °C, g/cm<sup>3</sup></b> | 0,820 – 0,850       | 0,835             |
| <b>Viscosidade cSt a 37,8 °C</b>           | 12,50 – 15,00       | 13,10             |
| <b>Ponto de Fulgor, °C</b>                 | mínimo 150          | 188               |
| <b>Acidez</b>                              | máximo 0,05         | 0,00              |
| <b>Teor de Enxofre, %</b>                  | máximo 0,15         | 0,07              |
| <b>Cinzas, %</b>                           | máximo 0,005        | 0,001             |

O óleo mineral pode ser continuamente deteriorado devido a reações de oxidação, que podem ser aceleradas pela presença de compostos metálicos, oxigênio, alto teor de água e calor excessivo, podendo ocorrer mudança de cor no óleo, formação de compostos ácidos e num estágio mais avançado de oxidação, precipitação de borra.

Durante o processo de envelhecimento normal, o óleo mineral gera gases. A mistura de gases dissolvidos no óleo é composta de: hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, etileno, etano e acetileno.

Em um único estudo sobre a “cinética de degradação térmica de poliestireno em solução” foi utilizado o óleo mineral para dissolver o poliestireno, com o objetivo de avaliar a degradação térmica deste polímero, numa faixa de temperatura de 240 – 300 °C, para analisar um modelo cinético para tal degradação [MADRAS *et al.* (1997)].

## 2.4. Interação Polímero/Solvente

O processo de dissolução de um polímero em um solvente pode formar uma solução verdadeira quando existir interação entre os componentes, que se dispersam espontaneamente em moléculas, átomos ou íons, sem a necessidade de trabalho externo. Soluções verdadeiras são caracterizadas pelo grau de dispersão molecular. O sistema é homogêneo, ou seja, não apresenta interface. Soluções verdadeiras são caracterizadas pela estabilidade termodinâmica e o sistema é constituído por uma única fase [LUCAS *et al.* (2001)].

Soluções verdadeiras de polímeros possuem características específicas que as distinguem de soluções de substâncias de baixo peso molecular. Estas características são devidas à grande diferença de tamanho molecular e incluem: inchamento antes da dissolução, viscosidade alta, difusão lenta e incapacidade de atravessar uma membrana semi-permeável [LUCAS *et al.* (2001)].

### 2.4.1. Processo de dissolução de um polímero

Quando um polímero é posto em contato com um solvente, o primeiro processo que ocorre é o inchamento do polímero, ou seja, o polímero absorve moléculas do solvente, aumentando a massa e o volume. No final do inchamento, eles formam uma única camada que consiste do polímero e do líquido absorvido. O polímero inchado coexiste durante

algum tempo com a camada do líquido puro e, após algum tempo, quando as cadeias poliméricas conseguem adquirir maior mobilidade, elas começam a se difundir lentamente no solvente, até formar uma solução homogênea. No início do processo existe, portanto, solvente puro e uma solução composta de polímero/solvente. O potencial químico do solvente puro,  $\mu_1^\circ$ , é maior do que o potencial químico do solvente na solução,  $\mu_1$ . Sendo assim, o equilíbrio termodinâmico é alcançado quando  $\Delta\mu = 0$ , ou seja,  $\mu_1^\circ = \mu_1$ . Para que isto ocorra, as moléculas do solvente vão passando cada vez mais para a solução, aumentando, desta forma, o potencial químico da solução [LUCAS *et al.* (2001)].

O inchamento não é necessariamente uma penetração de pequenas moléculas na fase do polímero, enchendo seus espaços vazios. Ele envolve inevitavelmente uma mudança no arranjo espacial das cadeias poliméricas, resultando em um aumento de volume da amostra. O inchamento pode ser ilimitado ou limitado [LUCAS *et al.* (2001)].

#### **2.4.1.1. Inchamento ilimitado e limitado**

O inchamento ilimitado passa espontaneamente para a dissolução. As moléculas de polímero diferem em tamanho e, portanto, têm mobilidades diferentes. As moléculas do solvente possuem maior mobilidade do que as moléculas do polímero. Desta forma, o polímero não tem tempo de passar para a fase do solvente, antes de se dissolver, o polímero absorve grande parte do solvente, isto é, incha [LUCAS *et al.* (2001)].

Quando a interação do polímero com o solvente é limitada ao estágio de sorção do líquido pelo polímero, a dissolução espontânea do polímero não ocorre, ou seja, as cadeias poliméricas não se separam completamente umas das outras. Ocorre a formação de duas fases: a solução do líquido no polímero, e a outra é o solvente puro ou a solução bem diluída de polímero. Estas fases se encontram claramente separadas, e este processo pode ocorrer tanto em polímeros lineares como em polímeros reticulados [LUCAS *et al.* (2001)].

Em polímeros lineares, como é o caso do PEAD, o inchamento é limitado sob determinadas condições, tais como temperatura e concentração da solução. Quando a interação polímero/polímero é maior do que a interação polímero/solvente, as cadeias não se separam completamente. Com a variação da temperatura, o inchamento limitado pode se tornar ilimitado, resultando em uma solução homogênea. Se o polímero é composto por uma rede tridimensional formada através de ligações químicas entre as cadeias poliméricas, estas cadeias não se separam em qualquer temperatura (abaixo da decomposição do polímero). Ele não se dissolve e o processo de dissolução é limitado ao estágio de inchamento [LUCAS *et al.* (2001)].

A quantidade de líquido absorvido por unidade de massa ou volume do polímero é denominada grau de inchamento. O grau de inchamento depende da interação polímero/solvente e do grau de reticulação na amostra [LUCAS *et al.* (2001)].

#### **2.4.2. Afinidade termodinâmica entre um solvente e um polímero**

Sob o aspecto termodinâmico [KESHMIRIZADEH *et al.* (2003)], duas ou mais substâncias são capazes de se misturarem se o processo ocorrer espontaneamente na direção da formação da mistura. Processos a pressão e a temperatura constantes ocorrem espontaneamente na direção da diminuição da energia livre de Gibbs ou na direção da diminuição do potencial químico de cada componente, onde:  $\Delta G_m < 0$  (processo

espontâneo),  $\Delta G_m = 0$  (estado de equilíbrio) e  $\Delta G_m > 0$  (processo não ocorre) [LUCAS *et al.* (2001)].

Quanto maior for a diferença entre a energia livre da solução e a dos componentes, maior será a afinidade termodinâmica e mais perfeito será o processo de interação. Em termos práticos, a afinidade termodinâmica pode ser estendida aos solventes, considerando-se a qualidade termodinâmica do solvente, onde bons solventes apresentam valores de  $\Delta G$  e  $\Delta\mu_i$  altos quando interagem com polímeros, e maus solventes apresentam pequena variação nos valores de  $\Delta G$  e  $\Delta\mu_i$  quando interagem com polímeros. Sendo assim, é preciso conhecer os valores de  $\Delta G$  e  $\Delta\mu_i$  para avaliar a qualidade do solvente [LUCAS *et al.* (2001)].

A afinidade termodinâmica entre polímero e solvente pode ser avaliada pelas seguintes técnicas: medida da pressão de vapor do solvente na solução, medida da pressão osmótica, medida da pressão de inchamento e determinação do segundo coeficiente de virial e pode ser caracterizada por alguns parâmetros, como: a variação no potencial químico dos componentes  $\Delta\mu_i$ , a energia livre de mistura  $\Delta G_m$ , o segundo coeficiente de virial  $A_2$ , e o parâmetro de interação de Flory-Huggins  $\chi$  [ETXABARREN *et al.* (2002) e LUCAS *et al.* (2001)].

### **2.4.3. Fatores que afetam a dissolução e o inchamento dos polímeros**

Os principais fatores que afetam a dissolução de um polímero em um solvente são: a natureza química do solvente e do polímero, o peso molecular dos polímeros, a flexibilidade das cadeias poliméricas, o empacotamento das macromoléculas, a heterogeneidade relativa à composição química do polímero, a estrutura cristalina de polímeros, a reticulação química e a temperatura [LUCAS *et al.* (2001)].

#### **2.4.3.1. Natureza química do solvente e do polímero**

A solubilidade mútua das substâncias depende da sua composição química, onde o processo de dissolução é uma medida das forças intermoleculares. Assim como as moléculas pequenas, as cadeias poliméricas podem estar ligadas entre si através de ligações primárias e secundárias. As ligações primárias são ligações covalentes existentes em cadeias de polímeros lineares, ramificados e reticulados, e são ligações predominantes quando se trata de polímero. As ligações iônicas são outros tipos de ligação primária menos frequentes nos polímeros, ocorrendo em ionômeros, e as ligações por coordenação, formadas em estado de transição. As ligações secundárias ou forças intermoleculares (forças de Van der Waals, ligações hidrogênio, interação dipolo-dipolo, etc.) são forças que atuam entre moléculas ou entre segmentos de cadeias, e contribuem de forma significativa para as propriedades dos polímeros, como a força de Van der Waals encontrada nos polímeros PEBD, PEAD e PP. Estas ligações caracterizam uma interação de ordem intra ou intermolecular, o que é uma medida do grau de atração entre as moléculas [LUCAS *et al.* (2001)].

O caso mais simples é aquele onde as soluções exibem somente interações do tipo Van de Waals. Se os componentes (polímero e solvente) são apolares, ou seja, o momento dipolar é zero, só existem forças de dispersão entre eles, e se o polímero for apolar e o solvente for polar, não há solubilização do mesmo, então polímeros com grupamentos polares não se dissolvem em solventes apolares [LUCAS *et al.* (2001)].

#### **2.4.3.2. Peso molecular dos polímeros**

A capacidade de um polímero se dissolver em um solvente sempre decresce com o aumento de seu peso molecular em qualquer série homóloga. Membros de baixo peso molecular de uma série podem se dissolver infinitamente em um determinado solvente, enquanto que aqueles de alto peso molecular podem apenas sofrer inchamento, isto é devido à grande energia de interação criada ao longo da cadeia polimérica e à maior dificuldade de mobilidade das unidades de cadeia conectadas por ligações covalentes. Tal diferença de solubilidade em função do peso molecular, perceptível nos polímeros PEBD, PEAD e PP, quando comparados, tem grande utilidade no fracionamento de polímeros [ETXABARREN *et al.* (2002) e LUCAS *et al.* (2001)].

#### **2.4.3.3. Flexibilidade das cadeias poliméricas**

O mecanismo de dissolução de um polímero consiste na separação das cadeias entre si, e de sua difusão dentro do solvente, e ambos os processos dependem da flexibilidade das cadeias. Se as cadeias são flexíveis, caso do PEBD e PEAD, elas podem se mover através de sucessivos deslocamentos de grupos de unidades ou segmentos, onde a energia necessária para a separação é menor, e é superada pela energia liberada na interação polímero/solvente. Por este motivo, polímeros flexíveis que são apolares são geralmente miscíveis em solventes apolares. Já cadeias rígidas, como as do PP (que apresenta alta rigidez), movem-se por inteiro e sua separação requer uma energia maior. Em temperaturas, onde a sua utilização é mais frequente, a energia de interação dos segmentos das cadeias do polímero com o solvente nem sempre é grande o suficiente para separá-las completamente. Polímeros lineares amorfos, cuja rigidez é devida à presença de grupos polares, incham bem em líquidos altamente polares, porém não se dissolvem a temperaturas usuais. Para dissolver polímeros muito rígidos é necessário que haja uma forte interação entre o polímero e o solvente, como por exemplo, ligações hidrogênio [LUCAS *et al.* (2001)].

#### **2.4.3.4. Empacotamento das macromoléculas**

Uma vez que a energia de interação depende da distância intermolecular, polímeros cujas cadeias apresentam melhor empacotamento são menos solúveis, como por exemplo, a baixa solubilidade do polietileno [LUCAS *et al.* (2001)].

#### **2.4.3.5. Heterogeneidade relativa à composição química do polímero**

A composição química de muitos polímeros difere, dependendo da sua condição de preparação, onde a diferença de solubilidade é devida à presença de diferentes grupos funcionais [LUCAS *et al.* (2001)].

#### **2.4.3.6. Estrutura cristalina dos polímeros**

Para que um polímero cristalino se dissolva é necessário destruir a rede cristalina, e isto requer energia. Sendo assim, a temperatura ambiente, polímeros cristalinos são, em geral, insolúveis mesmo em líquidos de polaridade semelhantes; como por exemplo, a 20 °C, o polietileno incha limitadamente em *n*-hexano. O PEAD, altamente cristalino,

apresenta maior dificuldade para se solubilizar que o PEBD, parcialmente cristalino (ou semi-cristalino). Alguns polímeros são insolúveis em todos os solventes conhecidos, em todas as temperaturas [LUCAS *et al.* (2001)].

#### 2.4.3.7. Reticulação química

Um número pequeno de ligações cruzadas entre as cadeias é suficiente para impedir a sua separação e sua passagem para a solução. Para tornar um polímero insolúvel é necessário criar apenas uma ligação entre duas cadeias. Se a quantidade de reticulação em um polímero é relativamente baixa, as moléculas de baixo peso molecular (solvente) podem penetrar na fase de polímero. Desta forma, um polímero reticulado pode sofrer inchamento limitado. Aumentando-se a densidade de reticulação, a capacidade de absorção de líquido de baixo peso molecular diminui, e quando os segmentos que formam o retículo são muito pequenos, o polímero perde completamente a capacidade de inchar [LUCAS *et al.* (2001)].

#### 2.4.3.8. Temperatura

A temperatura é um fator muito importante na definição dos parâmetros de solubilidade de um polímero, que pode melhorar ou piorar com a variação de temperatura. Os sistemas polímero/solvente geralmente apresentam diagramas de fase característicos, com temperaturas críticas, e alguns destes sistemas formam soluções homogêneas com o aquecimento a certas temperaturas. Há casos em que o aquecimento produz separação de fase, onde o polímero se separa da solução. Sistemas que possuem interações fortes do tipo ligação hidrogênio entre polímero/solvente costumam apresentar este comportamento. E, a temperatura mais baixa, a forte interação polímero/solvente permite uma boa miscibilidade entre eles. Quando um sistema é aquecido, as interações do tipo ligação hidrogênio são rompidas devido à mobilidade térmica, o que resulta em separação de fase [LUCAS *et al.* (2001)].

#### 2.4.4. Parâmetro de solubilidade

A polaridade de uma substância é geralmente caracterizada pelo valor da constante de momento dipolar, que, todavia, não é uma medida efetiva da polaridade. Para um mesmo valor de momento dipolar, quanto maior for o radical alquila, melhor irá dissolver ou inchar um polímero apolar. Como medida de interação intermolecular, usa-se frequentemente o parâmetro de solubilidade de Hildebrand,  $\delta$ , que é relacionado com a densidade de energia coesiva (CED) de um líquido pela relação simples  $\delta = (\Delta E_i^\circ/V_i)^{1/2}$ , onde  $\Delta E_i^\circ$  é a energia de vaporização do líquido e  $V_i$  é o seu volume molar,  $(\Delta E_i^\circ/V_i)$  é a densidade de energia coesiva e  $(\Delta E_i^\circ/V_i)^{1/2}$  é o parâmetro de solubilidade [LUCAS *et al.* (2001)].

Valores baixos de  $\delta$  são característicos de substâncias apolares, enquanto que valores altos indicam substâncias com grande momento dipolar, ou capazes de formar ligações hidrogênio. Em primeira aproximação, o melhor solvente para um polímero é aquele cuja CED é similar àquela do polímero. Teoricamente, quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, respectivamente, maior será a solubilização do polímero neste solvente, mas isto nem sempre é verdade. O caráter doador-aceptor (coordenação) é muito importante na dissolução de polímeros e um certo tipo de ligação é formada se um componente é capaz de doar um par de elétrons, enquanto

que outro possui orbital vazio, capaz de aceitá-lo. A capacidade de um solvente em doar um par de elétrons é caracterizada pelo número doador, determinado a partir de certos aceptores padrões. Além disso, um determinado polímero não irá dissolver-se em um solvente, quando apresentarem parâmetros de solubilidade semelhantes. O parâmetro de solubilidade é uma característica integral das interações intermoleculares, enquanto que a ação do solvente depende da presença de interações específicas, entretanto, valores de  $\delta$  bem diferentes sugerem insolubilidade do polímero no solvente [LUCAS *et al.* (2001)].

## 2.5. Cargas Combinadas Polímero/Solvente

Cargas combinadas de polímero com solvente podem ser craqueadas termicamente ou cataliticamente, mas o craqueamento catalítico apresenta algumas vantagens, fazendo com que estas cargas possam ser empregadas em processos já existentes e amplamente utilizados para a produção de combustíveis, não gerando gastos para empresas ou indústrias que queiram implantar esse tipo de processo, não sendo necessário o desenvolvimento de novas tecnologias ou adaptações aos processos.

Somente um estudo sobre o craqueamento catalítico, utilizando catalisadores comerciais de FCC e cargas combinadas polímero/solvente foi encontrado. Tratava-se da dissolução de polietileno de baixa densidade em tolueno, mas, em uma única concentração de 2,0% em peso, processada a temperatura de 500 °C em um reator simulador do tipo Riser [DE LA PUENTE *et al.* (2002)]. Este tipo de estudo não é o proposto por esta dissertação, uma vez que foram processadas cargas combinadas com diferentes polímeros, a concentrações variadas.

## 2.6. Processos de Craqueamento

Os processos de craqueamento surgiram com a necessidade de produção de gasolina, em quantidade e qualidade suficientes, de modo a atender à crescente demanda deste combustível, em face ao crescimento da indústria automobilística dos Estados Unidos no início do século XX [ABADIE (1985)].

Até o ano de 1913, toda a gasolina produzida era obtida por destilação direta do petróleo, portanto, tanto a qualidade como a quantidade dependiam unicamente do tipo de cru refinado. Como havia grande variedade de petróleos, obtinham-se rendimentos e qualidades de gasolinas também variados. Entretanto, os rendimentos médios eram em torno de 20% em volume, para um produto com índice de octanagem Research de 50 [ABADIE (1985)].

A partir da segunda década do século XX, começaram a surgir processos comerciais de craqueamento, objetivando suprir as necessidades da indústria automobilística. Iniciado com o processo de craqueamento térmico, o processo mais tarde passou a utilizar a versão catalítica, em leitos fixo, móvel ou fluidizado. Esta última concepção foi se desenvolvendo de forma notável, até atingir o estágio onde o craqueamento catalítico fluido é praticamente um processo imprescindível nas refinarias modernas [ABADIE (1985)].

Em uma refinaria estão envolvidas várias operações, que quando em conjunto recebe o nome de processo de refino. Dentre essas operações, as de transformação são de importância vital, pois visam a transformar produtos de baixo valor comercial em produtos melhorados ou de maior valor comercial. As operações de uma refinaria têm o objetivo de separar e transformar a mistura de hidrocarbonetos líquidos presentes no petróleo em

produtos indispensáveis à vida cotidiana, como por exemplo, gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP), etc [MAIA (2002)].

Os principais acontecimentos relacionados ao craqueamento [MAIA (2002)] estão mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Principais acontecimentos relacionados ao craqueamento [MAIA (2002)].

| <b>Acontecimento</b>   | <b>Ano da Comercialização ou Implementação</b> | <b>Significado</b>   |
|--|--|--|
| <b>Craqueamento Térmico</b>  | 1912   | Primeiro processo de redução de peso molecular dos hidrocarbonetos.  |
| <b>Chumbo Tetraetila</b>   | 1923   | Aditivo para melhorar e uniformizar a octanagem da gasolina.   |
| <b>Polimerização Catalítica</b>  | 1936   | Reação entre fragmentos olefinicos regenerando gasolina.   |
| <b>Craqueamento Catalítico em Leito Fixo</b>                               | 1936   | Melhoria do processo de craqueamento com o uso de argilas naturais agindo como catalisadores.  |
| <b>Produção da Primeira Sílica-Alumina Comercial</b>                       | 1940   | A sílica-alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sintética de propriedades superiores domina o mercado de catalisadores de craqueamento.                        |
| <b>II Guerra Mundial</b>   | 1939/1945                                      | Grande demanda por gasolina de aviação e outros combustíveis líquidos; aceleração estimulada com grande desenvolvimento de processos de refino.                          |
| <b>Thermofor Catalytic Cracking (TCC)</b>                                  | 1941   | Primeiro craqueamento em leito móvel.  |
| <b>Fluid Catalytic Cracking (FCC) – Fluxo Vertical para Cima em Reator</b> | 1942   | Primeiro craqueamento em leito fluidizado.   |
| <b>Alquilação de Parafinas</b>   | 1942   | Processo eficiente de combinação de fragmentos craqueados para a obtenção de gasolina de alta octanagem.   |
| <b>Síntese e Comercialização da Zeólita X</b>                              | 1954   | Futuro componente dos catalisadores de craqueamento.   |
| <b>Síntese e Comercialização da Zeólita Y</b>                              | 1959   | Futuro componente dos catalisadores de craqueamento.   |
| <b>Hidrocraqueamento</b>   | 1960   | Craqueamento das frações pesadas na presença de hidrogênio e um catalisador de função dupla; custo muito superior ao craqueamento catalítico.                            |
| <b>Catalisador Zeolítico de Craqueamento</b>                               | 1962   | A zeólita, incorporada a matriz, revolucionou o craqueamento catalítico.   |
| <b>Craqueamento no RISER</b>   | 1971   | Máxima utilização da atividade do catalisador; baixo tempo de contato gasóleo/catalisador; menor formação de coque e de sobrecraqueamento.                               |
| <b>Combustão Controlada</b>  | 1975   | Catalisadores zeolíticos capazes de converter o CO em $\text{CO}_2$ ; regeneração em temperaturas altas; melhoria na seletividade; menor emissão de CO para a atmosfera. |



### 2.6.1. Craqueamento térmico

O craqueamento térmico foi amplamente utilizado em 1943 para atender a demanda por gasolina. As condições de operação do craqueamento térmico consistiam de altas temperaturas da ordem de 450 a 600 °C e pressões de 20 a 60 atm, o que causavam excessiva deposição de coque nos equipamentos, gerando entupimentos contínuos no seu interior, sendo obrigatório paradas freqüentes para serviços de limpeza e manutenção, o que não ocorre no craqueamento catalítico. Além disso, com a utilização deste processo, era produzida grande quantidade de gás e componentes (elevada produção de hidrocarbonetos com 1 e 2 átomos de carbono – gás combustível) de baixo valor comercial, apresentando altos teores de olefinas e diolefinas, que favoreciam a formação de gomas, porém, com melhor qualidade de produto do que a destilação direta, anteriormente utilizada. Atualmente, esse processo é utilizado em operações que têm por objetivo baixar a viscosidade de produtos oriundos do pré-tratamento do petróleo (viscorredução) [ABADIE (1985) e MAIA (2002)].

O craqueamento térmico de polímeros requer temperaturas altas e, portanto, alto custo de energia, além de proporcionar produtos de baixo valor comercial, devido à sua gama de pontos de ebulição. Sendo assim, um processo alternativo para a degradação de polímeros é o craqueamento catalítico [LEE *et al.* (2002)].

A degradação ou craqueamento térmico de plásticos para a obtenção de óleos combustíveis foi estudada extensivamente, mas os óleos obtidos com o craqueamento apresentavam uma larga distribuição de peso molecular e continham uma significativa fração de olefinas. As olefinas não são favoráveis para a produção de óleos combustíveis porque elas são facilmente polimerizadas a compostos de baixo valor comercial durante o armazenamento e transporte. Em contraste, os óleos produzidos por craqueamento catalítico contêm uma distribuição de hidrocarbonetos com pesos moleculares relativamente estreita, além de apresentarem quantidade mais baixa de olefinas e quantidade mais alta de aromáticos, quando comparados aos óleos provenientes do craqueamento térmico [LEE *et al.* (2001) e MORDI *et al.* (1994)].

### 2.6.2. Craqueamento catalítico

O craqueamento catalítico começou a ser utilizado em 1936, com o emprego de argilas naturais. A pressão e a temperatura do craqueamento catalítico são inferiores às utilizadas no craqueamento térmico. O coque formado no catalisador, na versão catalítica, é removido continuamente, sendo queimado no regenerador. Neste processo, é produzida uma menor quantidade de gases que no craqueamento térmico e seus componentes (elevada produção de hidrocarbonetos com 3 a 8 átomos de carbono – GLP e nafta) apresentam grande valor comercial [ABADIE (1985)].

O craqueamento catalítico é um processo de refino que visa aumentar a produção de gasolina e GLP de uma refinaria, através da conversão de cortes pesados provenientes da destilação do petróleo (gasóleo e resíduos) em frações mais leves. É um processo largamente utilizado em todo o mundo, uma vez que a demanda de gasolina em vários países é superior a dos óleos combustíveis. Esse tipo de craqueamento corrige a produção de gasolina e GLP, suplementando a diferença entre a quantidade obtida diretamente do petróleo e a requerida pela refinaria de modo a atender ao mercado de sua área de influência [ABADIE (1985)].

O craqueamento catalítico de polímeros ocorre de maneira semelhante ao processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), onde hidrocarbonetos pesados são convertidos a produtos mais leves, com alta qualidade, consistindo de hidrocarbonetos líquidos de C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>, devido à utilização do catalisador. Esse tipo de craqueamento ocorre a temperaturas um pouco mais baixas que o craqueamento térmico, porém apresenta como inconveniente a desativação do catalisador, por formação de coque [LEE *et al.* (2002)].

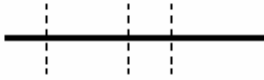
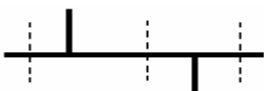
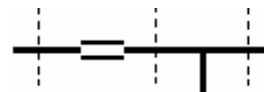
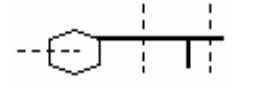
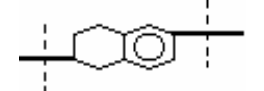
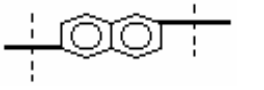

Os catalisadores geralmente usados na degradação ou craqueamento catalítico de polímeros são ácidos e bases sólidos [LEE *et al.* (2001), SONGIP *et al.* (1993) e UKEI *et al.* (2000)].

Os catalisadores já utilizados em estudos de craqueamento catalítico, foram: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SiO<sub>2</sub>; catalisadores zeolíticos - Y (NaY, HY e REY), H-MOR, H-ZSM-5, H-NZ, H-USY, H-THETA1, Beta, MFI, BEA; e catalisadores de sílica-alumina amorfa e de sílica mesoporosa (FSM, MCM-41, silicalita e sílica gel); SAPO-37; argilas; BaO e K<sub>2</sub>O; e catalisador de FCC [AUDISIO *et al.* (1992), BELTRAME *et al.* (1989), LIN & WHITE (1995), MARCILLA *et al.* (2003), SEO *et al.* (2003), SERRANO *et al.* (2001) e VASILE *et al.* (1985 e 1988)].

O processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) é primordial em qualquer refinaria, além de ser lucrativo, e consiste na quebra (cracking) de moléculas pesadas presentes nos gasóleos e resíduos, por ação de um catalisador à base de sílica-alumina, em altas temperaturas. A ruptura das ligações possibilita o aparecimento de moléculas leves, principalmente compostos apresentando 3 a 12 átomos de carbono, como GLP (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) e gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), devido à seletividade do catalisador utilizado. Essa reação provoca também a formação de gases leves (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), em menor escala, gasóleos leve e pesado e coque, este último depositando-se na superfície do catalisador, provocando a sua desativação [ABADIE (1985), DEN HOLLANDER *et al.* (1998), HE (2002) e MARCILLA *et al.* (2003)].

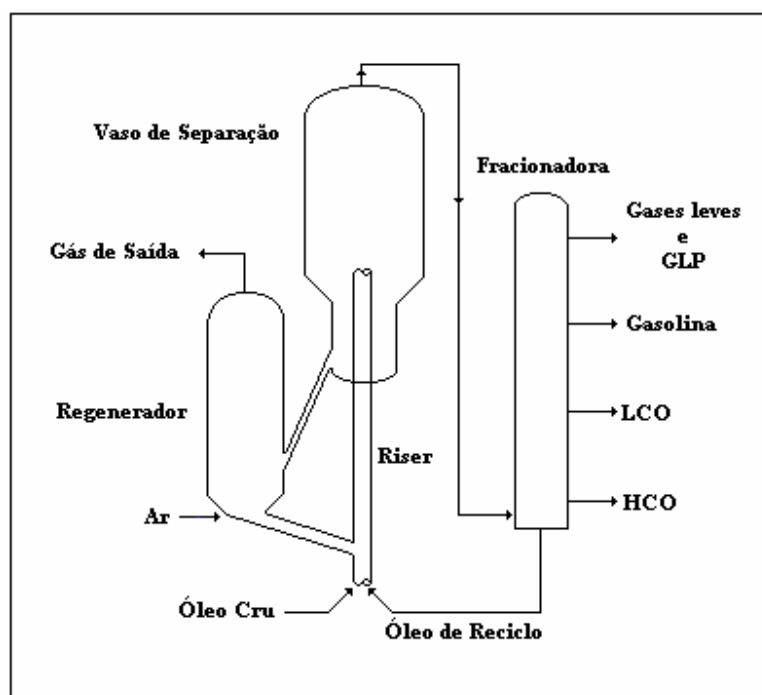
A qualidade da carga a ser utilizada no processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) é determinada pelo tipo e quantidade de hidrocarbonetos, assim como pelas impurezas presentes. As impurezas mais comuns são nitrogênio, enxofre e metais pesados (níquel, cobre, vanádio e ferro), podendo-se encontrar também sódio e cálcio provenientes de processos deficientes de dessalgação ou contaminação com água salgada. Os hidrocarbonetos existentes na carga são do tipo parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, e ainda, todas as combinações possíveis desses compostos, conforme apresentado na Tabela 10 [ABADIE (1985)]. A carga pode ser proveniente de vários processos de refino, como: destilação a vácuo, desasfaltação a propano, processos de degradação térmica (coqueamento, viscorredução e pirólise) e processos de hidrotreatamento [MAIA (2002)].

**Tabela 10.** Principais reações de hidrocarbonetos no craqueamento catalítico [ABADIE (1985) e MAIA (2002)].

| <b>Principais Reações de Hidrocarbonetos no Craqueamento Catalítico</b> |   |  |  |
|---|---|--|--|
| <b>Tipo de Hidrocarboneto</b>   | <b>Estrutura Química Esquemática</b>  | <b>Reações Predominantes</b>   | <b>Produtos Obtidos</b>  |
| <b>Parafinas Normais</b>  |    | Ruptura em diversos pontos da cadeia.<br>Isomerização                            | Parafinas e olefinas normais e ramificadas.                        |
| <b>Parafinas Ramificadas</b>  |    | Ruptura em diversos pontos da cadeia.<br>Isomerização.                           | Parafinas e olefinas normais e ramificadas.                        |
| <b>Olefinas</b>   |    | Ruptura em diversos pontos da cadeia.<br>Isomerização                            | Parafinas e olefinas normais e ramificadas.                        |
| <b>Anéis Naftênicos (Ramificados ou não)</b>                            |    | Ruptura do anel naftênico e cadeias laterais.<br>Aromatização do anel naftênico. | Parafinas e olefinas ramificadas.<br>Anel benzênico eventualmente. |
| <b>Naftênicos Aromáticos</b>  |  | Abertura do anel naftênico.<br>Ruptura de cadeia próxima ao anel aromático.      | Parafinas, olefinas e aromáticos.                                  |
| <b>Aromáticos Polinucleados com Cadeias Laterais</b>                    |  | Ruptura de cadeias laterais próximo ao núcleo aromático.                         | Olefinas, parafinas e aromáticos                                   |
| <b>Aromáticos Polinucleados sem Cadeias Laterais</b>                    |  | Refratários ao craqueamento, são passíveis de desidrogenação.                    | Coque e hidrogênio.  |

Geralmente, a carga utilizada no processo de craqueamento catalítico é oriunda de uma destilação a vácuo e é pré-aquecida, trocando calor com os produtos quentes, da própria unidade. Esses produtos são oriundos do regenerador que, com a queima do coque, produz bastante calor e segue para a base do riser. O riser é uma tubulação vertical cilíndrica onde ocorre a mistura do catalisador com o óleo a 600-700 °C, provocando a sua vaporização [ABADIE (1985) e MAIA (2002)], conforme mostrado na Figura 3.

O vaso de separação possui espaço físico suficiente para que ocorra redução de velocidade, promovendo a separação do catalisador dos gases formados no craqueamento. O catalisador retorna ao regenerador para ser queimado, reiniciando o ciclo novamente. O processo de craqueamento termina em uma coluna de fracionamento onde é feita a separação dos produtos em: Gases Leves (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), GLP (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), Gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), Óleo Leve de Reciclo (Light Cycle Oil - LCO) semelhante ao Diesel, e Óleo Pesado de Reciclo (Heavy Cycle Oil - HCO) [ABADIE (1985) e MAIA (2002)], de acordo com a Figura 3.



**Figura 3.** Processo de FCC simplificado [ABADIE (1985) e MAIA (2002)].

O processo de craqueamento catalítico fluido - FCC (Fluid Catalytic Cracking) é um processo largamente difundido em todo o mundo, devido a dois fatores. O primeiro deles consiste no fato de contribuir eficazmente com a refinaria no sentido de ajustar sua produção às reais necessidades do mercado consumidor local, devido à sua grande flexibilidade operacional. O segundo fator, que tornou consagrado o processo, está ligado ao aspecto econômico, e consiste na transformação de frações residuais, de baixo valor comercial, em derivados nobres de alto valor econômico, tais como gasolina e GLP. Assim, esse tipo de craqueamento catalítico aumenta em muito os lucros da refinaria, devido à sua extraordinária rentabilidade [ABADIE (1985)].

O craqueamento catalítico é um dos processos mais importantes na indústria de refino, principalmente quando se trata do processo de obtenção de uma gasolina de melhor qualidade e maior índice de octanagem, através da otimização dos teores de aromáticos e olefinas.

O craqueamento catalítico de polímeros utilizando-se catalisador de FCC (craqueamento catalítico fluido) foi abordado em alguns estudos como: “reciclagem de resíduo de polímero sobre catalisadores reutilizados” [ALI *et al.* (2002)], “conversão de plásticos residuais em combustíveis, reciclagem de polietileno em FCC” [DE LA PUENTE *et al.* (2002)], e “comparação de tipos de plástico por degradação catalítica de plásticos residuais em produto líquido com catalisador de FCC reutilizado” [LEE *et al.* (2002)].

ALI *et al.* utilizaram polietileno de alta densidade (PEAD) num reator de leito fluidizado de laboratório a temperaturas de operação de 360 °C, com razão de alimentação catalisador/polímero de 2:1, e 450 °C, com razão de alimentação catalisador/polímero de 6:1, fluxo de nitrogênio e diferentes catalisadores - ZSM-5, US-Y, ASA, catalisador de FCC fresco (craqueamento catalítico fluido), catalisador comercial (Cat-A) e catalisadores de FCC reutilizados, para comparar custo e produtos (hidrocarbonetos voláteis) obtidos entre a degradação catalítica e o craqueamento térmico comercial. DE LA PUENTE *et al.*

utilizaram polietileno de baixa densidade (PEBD) dissolvido em tolueno, temperatura de operação de 500 °C, reator simulador do tipo Riser e três catalisadores comerciais de FCC diferentes, para a produção de hidrocarbonetos na faixa de gasolina. E, LEE *et al.* utilizaram a degradação de PEBD e PEAD, de polipropileno (PP) e de poliestireno (PS), com catalisador de craqueamento catalítico fluido (FCC) reutilizado a pressão atmosférica, temperatura de operação de 400 °C e reator semi-batelada com agitação, para investigar a influência do tipo de plástico no rendimento, na taxa de formação de produto líquido e na distribuição de peso molecular do produto líquido.

### **2.6.2.1. Gasolina**

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Esses hidrocarbonetos são, em geral, mais "leves" do que aqueles que compõem o óleo diesel (compreendido na faixa com 13 a 20 átomos de carbono), pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica (normalmente de 5 a 12 átomos de carbono). Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220 °C.

A gasolina básica (sem oxigenados) possui uma composição complexa. A sua formulação pode demandar da utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo como nafta leve (produto obtido a partir da destilação direta do petróleo), nafta craqueada, que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (de um processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas), etc.

A composição da gasolina está mostrada na Tabela 11, com os principais constituintes da gasolina, bem como suas propriedades e processos de obtenção.

**Tabela 11.** Composição da gasolina, suas propriedades e processos de obtenção.

| Constituintes                     | Processo de Obtenção                                 | Faixa de Ebulição (°C) | Índice de Octano Motor (Clear) |
|-----------------------------------|--|------------------------|--------------------------------|
| <b>Butano</b>                     | destilação e processos de transformação              | zero                   | 101                            |
| <b>Isopentano</b>                 | destilação, processos de transformação, isomerização | 27                     | 75                             |
| <b>Alcoilada</b>                  | alcoilação   | 40 – 150               | 90 – 100                       |
| <b>Nafta Leve de Destilação</b>   | destilação   | 30 – 120               | 50 – 65                        |
| <b>Nafta Pesada de Destilação</b> | destilação   | 90 – 220               | 40 – 50                        |
| <b>Hidrocraqueada</b>             | hidrocraqueamento                                    | 40 – 220               | 80 – 85                        |
| <b>Craqueada Cataliticamente</b>  | craqueamento catalítico                              | 40 – 220               | 78 – 80                        |
| <b>Polimérica</b>                 | polimerização de olefinas                            | 60 – 220               | 80 – 100                       |
| <b>Craqueada Termicamente</b>     | coqueamento retardado                                | 30 – 150               | 70 – 76                        |
| <b>Reformada</b>                  | reforma catalítica                                   | 40 – 220               | 80 – 85                        |

Fonte: <http://www.petropar.com/gasol.html>

O estudo da conversão de compostos alifáticos a aromáticos é de considerável importância teórica e industrial. Os aromáticos mais importantes, benzeno, tolueno e xilenos (BTX) são sintetizados através da ciclização e desidrogenação de parafinas e cicloparafinas de número de carbonos correspondentes. O catalisador, neste processo de reforma, é a platina suportada em alumina na presença de organoclorados, e age predominantemente como catalisador desidrogenante. A fraca acidez dos catalisadores serve, principalmente, para isomerizar ciclopentanos a ciclohexanos e parafinas em *iso*-parafinas [KWAK *et al.* (1994)].

A aromatização de hidrocarbonetos alifáticos catalisada por ácidos, na ausência de metais, foi descrita por pesquisadores da Mobil Corporation [CHEN & YAN (1986)]. Neste processo, denominado de “M2-Forming”, tanto naftas como cicloparafinas podem ser utilizadas, e os intermediários-chave nesta reação são as olefinas. Para que ocorra essa aromatização catalisada, uma zeólita de poros médios como a H-ZSM-5 é mais efetiva, enquanto que as de poros largos ou sílica-alumina amorfa dão um baixo rendimento de aromáticos devido à rápida formação de coque [CHANG *et al.* (1984)].

O entendimento do craqueamento catalítico de alcanos e olefinas torna-se fundamental. O mecanismo mais aceito para explicar o craqueamento de parafinas é a formação de carbocátions sobre os sítios ácidos dos catalisadores. A formação de carbocátions a partir das moléculas que compõem uma determinada carga ocorre de acordo com diferentes mecanismos, dependendo da natureza da carga e das propriedades ácidas do catalisador [CHANG *et al.* (1984)]. Este mecanismo pode se dar por dois caminhos distintos: um mecanismo unimolecular, que tem como intermediário um íon carbônio

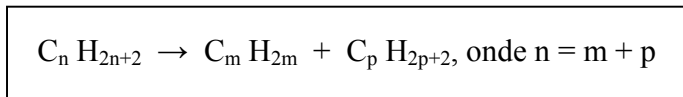
(carbocátion pentacoordenado) e outro bimolecular, onde o intermediário é um íon carbênio (carbocátion tricoordenado) [HAAG & DESSAU (1984)].

### 2.6.2.2. Craqueamento de parafinas, olefinas e naftênicos, e desalquilação de aromáticos

Estas reações ocorrem em alta velocidade e apresentam caráter endotérmico, sendo favorecidas a altas temperaturas [ABADIE (1985)].

#### 2.6.2.2.1. Craqueamento de parafinas

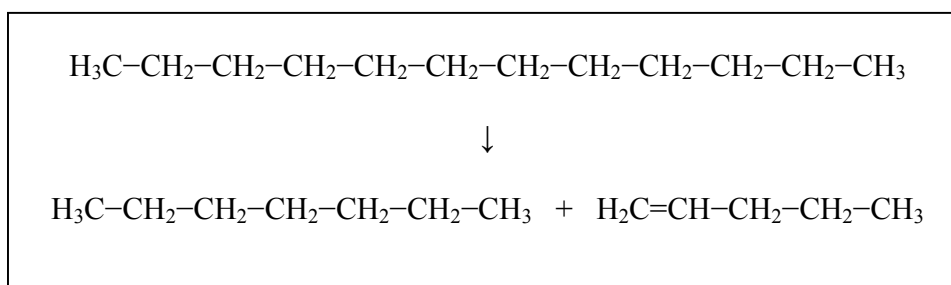
As parafinas são craqueadas formando olefinas e parafinas de tamanhos menores, com cada fragmento, quase sempre, com no mínimo 3 átomos de carbono. A Equação 2 mostra como se dá este processo [ABADIE (1985)].



**Equação 2.** Craqueamento de parafinas [ABADIE (1985)].

As parafinas ramificadas, por possuírem carbono terciário, são mais reativas que as *n*-parafinas e, quanto maior for a cadeia, mais facilmente ocorrerá a quebra de ligações carbono-carbono, provavelmente devido à menor energia de ativação requerida e à maior concentração de átomos de carbono sobre a superfície do catalisador. Com catalisadores zeolíticos, à medida que se aumenta o peso molecular da cadeia, aumenta a craqueabilidade das parafinas, ou seja, hidrocarbonetos de baixos pesos moleculares necessitam de maiores controles para a sua decomposição. Sendo assim, quanto mais leve for a carga, maior deve ser a temperatura utilizada para seu craqueamento [ABADIE (1985)].

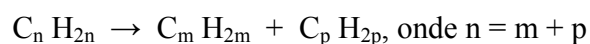
Enquanto houver condições térmicas, as parafinas e olefinas provenientes do primeiro craqueamento podem continuar a ser recraqueadas, produzindo outras parafinas e olefinas de menor peso molecular. Desta forma, à medida que mais hidrocarbonetos leves são formados, a taxa de reação vai diminuindo. O craqueamento típico de um hidrocarboneto parafínico está mostrado na Equação 3 [ABADIE (1985)].



**Equação 3.** Craqueamento de hidrocarboneto parafínico [ABADIE (1985)].

#### 2.6.2.2.2. Craqueamento de olefinas

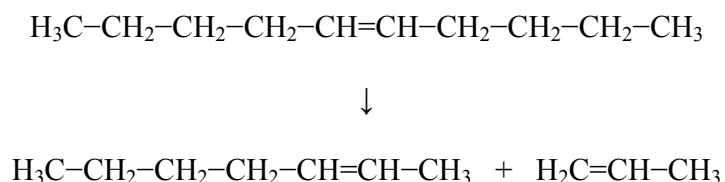
De forma semelhante às parafinas, as olefinas também sofrem craqueamento, sendo que os hidrocarbonetos resultantes dessa reação são normalmente outras olefinas de pesos moleculares menores, e também com 3 ou mais átomos de carbono. A Equação 4 descreve este processo [ABADIE (1985)].



**Equação 4.** Craqueamento de olefinas [ABADIE (1985)].

As olefinas são mais reativas do que as parafinas por apresentarem maior facilidade de gerar íons carbênio. Esta maior reatividade, entretanto, nem sempre é interessante, devido à maior probabilidade de ocorrerem reações de condensação com parte destas olefinas, gerando uma certa quantidade adicional de coque. Isto faz com que haja um aumento de conversão, mas o rendimento de formação de coque é também mais elevado. No reciclo de frações pesadas do craqueamento (LCO, HCO e Óleo decantado) ocorre esse fato, pois além de alto teor de olefinas, a presença de elevado conteúdo de compostos aromáticos polinucleados causa uma alta formação de coque [ABADIE (1985)].

O craqueamento de olefinas ocorre normalmente na ligação carbono-carbono onde há a possibilidade de ruptura em relação à dupla ligação, procurando sempre a formação do íon carbênio mais estável. A quebra dessas ligações não ocorre na insaturação, e eventualmente, o craqueamento de olefinas pode formar, ao invés de duas olefinas, uma parafina e uma diolefina, porém, essa reação ocorre em muito menor escala. A decomposição típica de uma olefina está apresentada na Equação 5 [ABADIE (1985)].



**Equação 5.** Craqueamento de hidrocarboneto olefínico [ABADIE (1985)].

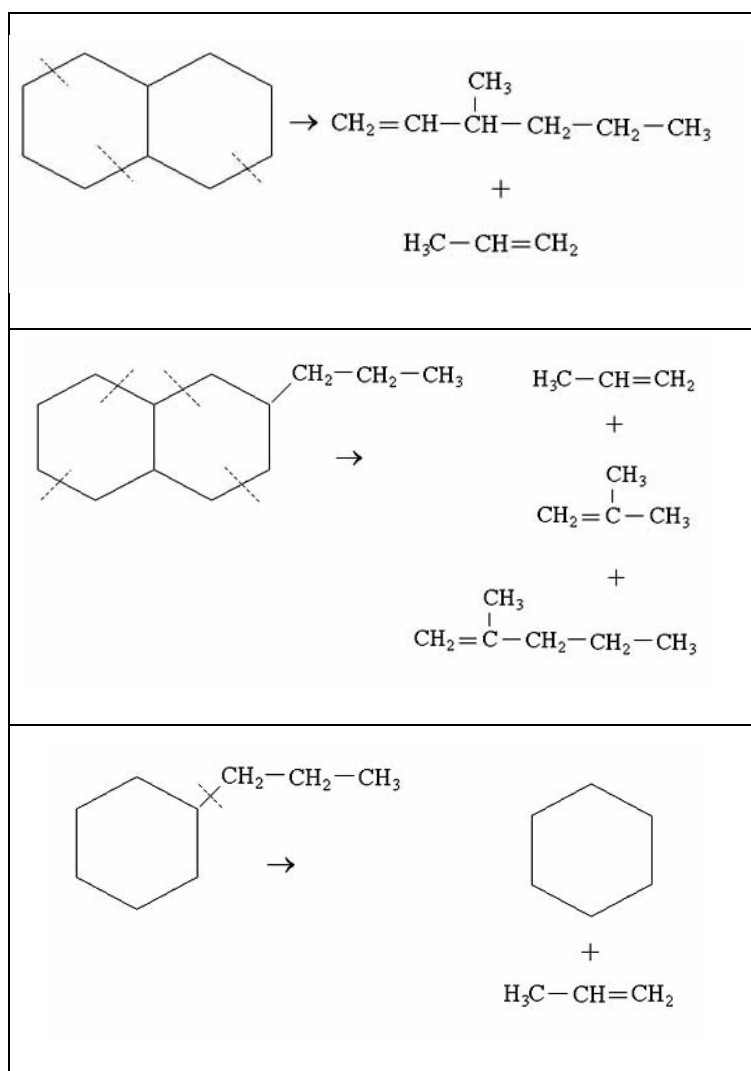
#### 2.6.2.2.3. Craqueamento de naftênicos

Os hidrocarbonetos naftênicos, quando submetidos ao craqueamento, reagem de forma semelhante às olefinas. Portanto, o craqueamento de naftênicos também segue a Equação 4 [ABADIE (1985)].

Os naftênicos, por possuírem maior número de carbonos secundários, sofrem craqueamento mais facilmente que as parafinas. Em casos de existência de anéis naftênicos conjugados, o craqueamento é facilitado pela presença de carbonos terciários. Quando existem ramificações ligadas ao anel, e estas têm mais de dois átomos de carbono, pode ocorrer a ruptura próxima ao anel [ABADIE (1985)].



Anéis naftênicos isolados, de cinco e seis átomos de carbono, são menos sujeitos ao craqueamento que outras estruturas, devido à sua maior estabilidade, havendo porém, uma pequena possibilidade de ocorrer a abertura do anel, formando uma olefina. Caso haja alguma ramificação ligada ao anel, esta será preferencialmente rompida, preservando o ciclo. As várias possibilidades do craqueamento de hidrocarbonetos naftênicos, com seus produtos mais prováveis, estão apresentadas na Equação 6. A incidência de hidrocarbonetos naftênicos nos produtos do craqueamento é relativamente pequena, devido à possibilidade de ocorrer a transformação dos naftênicos em aromáticos pelo mecanismo de transferência de hidrogênio [ABADIE (1985)].

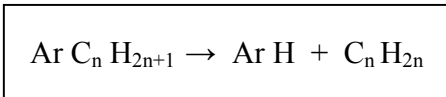


**Equação 6.** Craqueamento de hidrocarboneto naftênico [ABADIE (1985)].

#### 2.6.2.2.4. Desalquilação de aromáticos

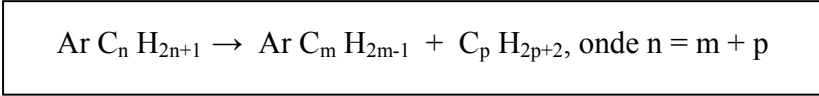
O anel benzênico, devido à sua alta estabilidade, não é craqueável nas condições operacionais normais do processo. Porém, caso haja cadeias laterais ligadas ao núcleo

aromático, estas serão facilmente removidas devido à elevada estabilidade do íon carbênio aromático. A Equação 7 representa este processo [ABADIE (1985)].



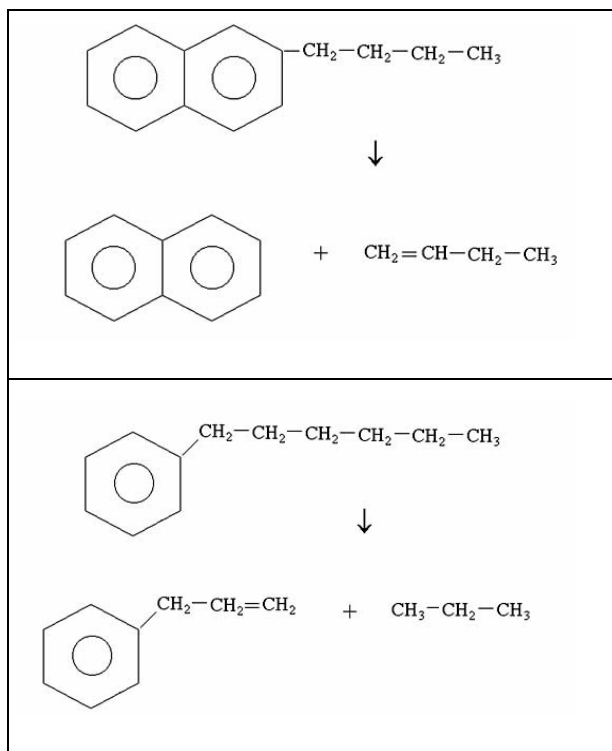
**Equação 7.** Desalquilação de aromáticos [ABADIE (1985)].

Nos alquil-aromáticos, de cadeia maior, pode-se ter a ruptura da cadeia, formando uma parafina e um composto aromático com uma cadeia lateral olefinica, ao invés da desalquilação. A Equação 8 mostra tal ruptura [ABADIE (1985)].



**Equação 8.** Ruptura de cadeia de aromáticos [ABADIE (1985)].

No caso específico de desalquilação de aromáticos, quanto maior for o tamanho da cadeia lateral, mais fácil será a quebra de cadeia. Uma seqüência típica de reações envolvendo aromáticos pode ser acompanhada pela Equação 9 [ABADIE (1985)].



**Equação 9.** Reações com aromáticos [ABADIE (1985)].

## 2.7. Zeólitas

O termo zeólita é originário do grego zein + lithos. O primeiro significa ferver e o segundo, pedra, e devido ao fato de algumas zeólitas absorverem água tão rapidamente, o calor liberado pela absorção leva este tipo de material à fervura, significando, portanto, “pedra que ferve” [MAIA (2002)].

Histórico das Zeólitas [FERNANDES (1998)]:

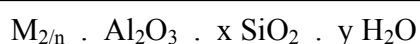
- Em 1862, St. Claire Deville registrou a primeira síntese de uma zeólita, a levinita.
- Em 1925, Weigel e Steinhoff observaram o efeito de peneira molecular no tipo de zeólita chabazita.
- Em 1930, Taylor e Pauling determinaram as primeiras estruturas zeolíticas.
- Em 1932, McBrain introduziu o termo peneira molecular.
- A partir de 1935, Barrer iniciou um estudo sistemático da síntese e da adsorção de zeólitas.
- Início dos anos 50, Barrer Milton e Breck sintetizaram zeólitas para a purificação do ar, síntese das zeólitas A, X e Y.
- Em 1962, a Mobil Oil Company introduziu o uso da zeólita X no craqueamento catalítico.
- Em 1968, o Processo Selectoforming da Mobil envolveu o craqueamento seletivo de parafinas.
- Em 1969, a Grace produziu a zeólita USY.
- Em 1974, Henkel introduziu a zeólita nos detergentes.
- Anos 70, a zeólita Y dominou o mercado de catalisadores de FCC.

As zeólitas foram reconhecidas como um novo grupo de minerais há mais de 200 anos atrás. Estes minerais despertaram pouco interesse até que, por volta de 1932, McBrain absorveu moléculas em zeólitas, seletivamente, e por isso, receberam o nome de “peneiras moleculares” [BRECK (1974)]. O termo peneira molecular é dado a toda estrutura cristalina que apresenta poros e/ou cavidades, cujos diâmetros sejam da ordem de grandeza dos diâmetros cinéticos das moléculas, ou seja, as zeólitas são capazes de separar moléculas pelo seu tamanho. Elas adsorvem algumas moléculas seletivamente (seletividade de forma ou geométrica); sendo assim, devido à sua estrutura cristalina, as zeólitas apresentam um sistema de poros, e em alguns casos, cavidades cujas dimensões, bem definidas, limitam o tamanho e a forma das moléculas que podem penetrar em seu interior. Além das zeólitas, os óxidos de alumínio e fósforo ( $AlPO_4$ ) e derivados (SAPO, MeAPSO, EIAPSO, EIAPSO) também são considerados peneiras moleculares. Recentemente, uma nova classe de peneiras moleculares, apresentando poros de diâmetro bem definidos, na faixa de mesoporos, foi descoberta. Estes sólidos são denominados peneiras moleculares mesoporosas, em contraposição às peneiras moleculares microporosas [FERNANDES (1998)].

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos. Atualmente, são conhecidas cerca de 40 zeólitas naturais e mais de 200 sintéticas. Dentre estas, somente algumas têm importância comercial, sendo as sintéticas dominantes do mercado [FERNANDES (1998)].

As zeólitas podem ser utilizadas como catalisadores sólidos que apresentam as seguintes propriedades: elevada área superficial, dimensões moleculares dos poros, alta capacidade de adsorção, particionamento de reagente/produzidos, possibilidade de modificação de propriedades eletrônicas dos sítios ativos e possibilidade de pré-ativar as moléculas quando ocorrer formação de campos elétricos e confinamento de moléculas nos poros [CORMA (2003)].

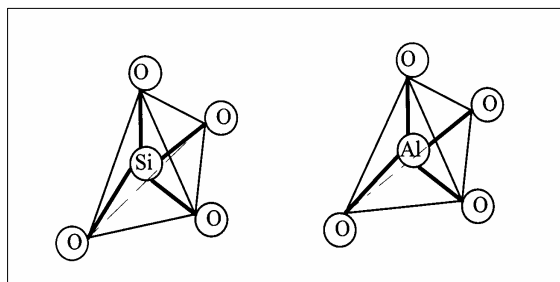
A fórmula estrutural das zeólitas baseia-se na sua cela unitária cristalográfica, que é a menor unidade da estrutura que apresenta todas as suas propriedades. Desta forma, devido aos catalisadores zeolíticos serem aluminossilicatos cristalinos microporosos, podem ser representados sob a forma da Equação 10 [BRECK (1974) e SZOSTAK (1989)].



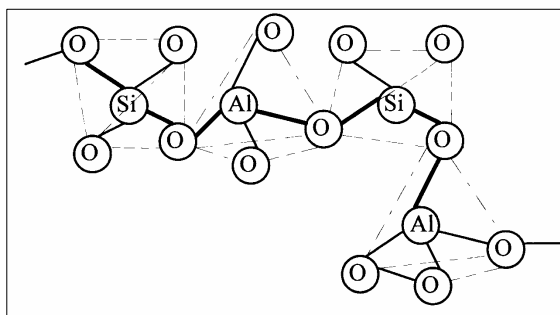
**Equação 10.** Representação da fórmula estrutural de uma zeólita [BRECK (1974) e SZOSTAK (1989)].

Onde: M representa os cátions passíveis de troca, geralmente metais alcalinos e alcalinos terrosos. Estes cátions estão presentes durante a síntese ou são introduzidos através de troca iônica, pós-síntese; n é a valência do cátion M; w é o número de moléculas de água por cela unitária; e x + y é o número total de tetraedros por cela unitária.

As zeólitas são sólidos cristalinos formados pelo arranjo tridimensional de tetraedros  $TO_4$ , onde T, geralmente, representa um átomo de alumínio, Al, ou de silício, Si, conforme mostrado na Figura 4, mas podem ser outros grupos de elementos (P, B, Ga, Fe, Cr, Ge, Ti, V, Mn, Co, Zn, Be, Cu, etc [CORMA (2003)]). Os átomos de silício e alumínio ocupam o centro dos tetraedros, e estes tetraedros são ligados uns aos outros através do compartilhamento de átomos de oxigênio, formando uma estrutura que apresenta poros e/ou cavidades de dimensões moleculares. Devido a esse arranjo tridimensional, Figura 5, formando poros e cavidades, as zeólitas apresentam elevada área superficial específica. Nos canais e cavidades de dimensões moleculares se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água, outros adsorbatos e sais [BRECK (1974)].



**Figura 4.** Tetraedros de silício eletricamente neutros e de alumínio eletricamente carregados [BRECK (1974)].



**Figura 5.** Arranjo estrutural dos tetraedros [BRECK (1974)].

As zeólitas apresentam um esqueleto cristalino carregado negativamente, devido à trivalência dos átomos de alumínio (rede com  $\text{AlO}_4^-$  – carga negativa, e rede com  $\text{SiO}_4$  – carga nula), tornando necessária a compensação desta carga negativa por outros cátions extra-rede, que possuem uma grande mobilidade e estão sujeitos a trocas iônicas. Os diversos tipos de zeólitas existentes diferem entre si pela composição e topologia de suas estruturas tridimensionais [BRECK (1974)]. Devido às suas propriedades peculiares, as zeólitas são empregadas industrialmente em processos de troca iônica, adsorção, como catalisadores e suportes para catalisadores, na indústria de detergentes e de química fina, e na petroquímica [BRECK (1974), GIANNETTO (1990) e SZOSTAK (1989)].

A capacidade de troca iônica, total ou parcial (troca de seus cátions de compensação por outros cátions) é uma das características mais importantes das zeólitas. Este intercâmbio leva a modificações na acidez, na capacidade de adsorção e na estabilidade térmica.

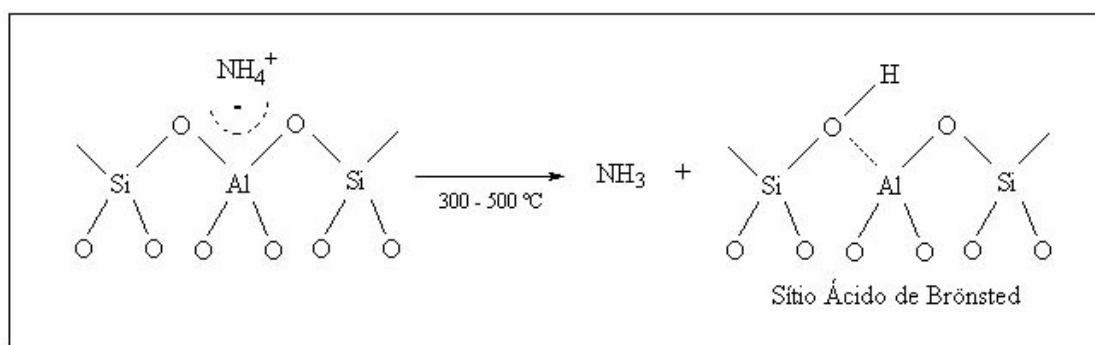
Os cátions presentes nas zeólitas podem ser trocados ionicamente, pois são móveis, enquanto que a água pode ser removida reversivelmente, por aquecimento, fazendo com que sua estrutura cristalina permaneça intacta. As zeólitas são geralmente sintetizadas na forma sódica (inativa), como é o caso da zeólita Y [GIANNETTO (1990)]. As mesmas só apresentam a acidez necessária para a catálise quando estão na sua forma protônica ou quando o sódio é substituído por cátions multivalentes [POLATO (2000)]. A troca com metais alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e  $\text{Cs}^+$ ) torna as zeólitas inativas em reações de catálise ácida, pois elas não apresentam sítios ácidos. Entretanto, as zeólitas protônicas e as trocadas com metais alcalino-terrosos ( $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}^+$ ), tetra-alquil amônio e terras raras (RE), apresentam uma grande atividade catalítica. A formação de sítios ácidos nessas zeólitas trocadas com cátions alcalinos terrosos e com terras raras ocorre devido a reações de hidrólise dos cátions hidratados [BRECK (1974), GIANNETTO (1990) e SZOSTAK (1989)].

Quando as zeólitas são aquecidas, lentamente, sob pressão reduzida ou numa atmosfera inerte, as moléculas de água são gradualmente dessorvidas resultando em perda de massa. Após a desidratação, os cátions polivalentes geralmente apresentam uma tendência a migrarem dentro das cavidades, ou a se ligarem a um grande número de átomos de oxigênio, podendo ser observado o colapso da estrutura, a altas temperaturas, pelo aparecimento de um pico exotérmico no espectro de análise térmica diferencial. A estabilidade estrutural de uma zeólita, menos estável, é aumentada após troca com íons polivalentes, como por exemplo, Ca, Mg, La, etc. Também é possível aumentar a sua estabilidade através de uma retirada gradual de átomos de alumínio da estrutura [MAIA (2002)].

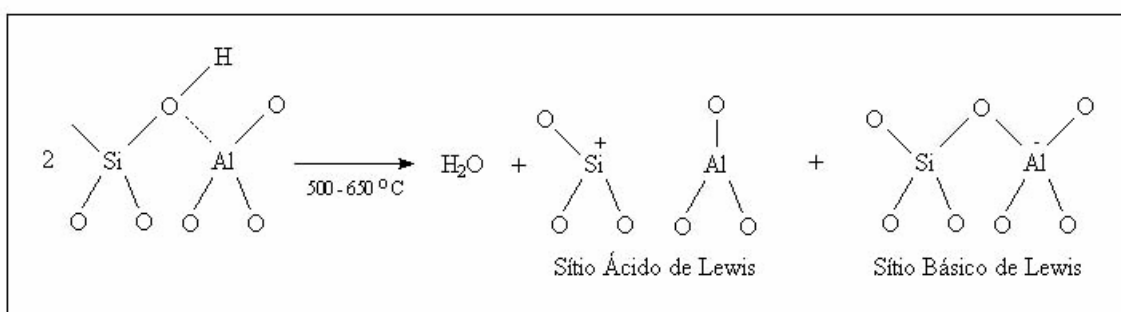
Uma das principais vantagens das zeólitas sobre os catalisadores convencionais se deve ao fato destas possuírem sítios ácidos fortes. As características ácidas das zeólitas, bem como a natureza, força e densidade dos sítios, podem ser modificadas por diversos tratamentos, entre eles as trocas iônicas e a desaluminização [PEROT & GUISET (1990)].

A força e a densidade de sítios ácidos nas zeólitas são dependentes do teor e da distribuição de alumínio na rede cristalina [SOHN *et al.* (1986)]. A acidez é fortemente influenciada pela combinação de dois efeitos durante o processo de desaluminização. A força ácida de um sítio individual aumenta à medida que ele está mais isolado, isto é, sítios vizinhos podem interagir entre si, diminuindo suas forças ácidas. Já a densidade dos sítios ácidos diminui de acordo com a diminuição do teor de alumínio na rede cristalina [SOHN *et al.* (1986) e STACH (1992)].

Estudos de absorção feitos na região do infravermelho, na região de vibração das hidroxilas, indicaram que zeólitas, como a zeólita Y, na forma protônica, sofrem uma reação de desidroxilação em temperaturas entre 550 e 600 °C, transformando sítios ácidos de Brønsted em sítios ácidos e básicos de Lewis [GIANNETTO (1990)]. Os sítios de Brønsted são doadores de prótons, sendo os sítios ácidos mais fortes, e os sítios de Lewis são receptores de par de elétrons, de força ácida variável [CARDOSO (1987)]. Os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis são demonstrados nas Equações 11 e 12 [GIANNETTO (1990)].



**Equação 11.** Formação de sítios ácidos de Brønsted por decomposição térmica da forma amoniacal [GIANNETTO (1990)].



**Equação 12.** Formação de sítios de Lewis por desidratação térmica de zeólitas decationizadas [GIANNETTO (1990)].

De acordo com a estrutura da zeólita, sua superfície interna pode ser muito maior que a superfície externa. Além disso, a microporosidade da estrutura zeolítica permite a transferência de matéria entre o interior do retículo cristalino e o meio onde ela se encontra, mas esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, ou seja, apenas moléculas com tamanhos inferiores ao tamanho dos poros podem entrar ou sair, dependendo do tipo de zeólita [GIANNETTO (1990)].

Existem várias formas de se classificar uma zeólita. A classificação baseada no diâmetro de poros é muito útil, pois fornece informações sobre sua estrutura, que são importantes para suas aplicações. O tamanho dos poros depende do número de átomos de oxigênio existentes nos anéis que formam a abertura dos mesmos. A Tabela 12 mostra as características das estruturas porosas de zeólitas sódicas [GIANNETTO (1990)].

Dimensões dos poros [GIANNETTO (1990)]:

- Poro Extragrande com dimensão do poro  $\rightarrow d > 9 \text{ \AA}$ .
- Poro Grande com dimensão do poro  $\rightarrow 6 \text{ \AA} < d < 9 \text{ \AA}$ .
- Poro Médio com dimensão do poro  $\rightarrow 5 \text{ \AA} < d < 6 \text{ \AA}$ .
- Poro Pequeno com dimensão do poro  $\rightarrow 3 \text{ \AA} < d < 5 \text{ \AA}$ .

**Tabela 12.** Características das estruturas porosas de zeólitas sódicas [GIANNETTO (1990)].

| <b>Zeólita</b>   | <b>Átomos de O na Abertura do Poro</b> | <b>Tipo de Poro</b> | <b>Dimensões dos Poros (Å)</b> |
|------------------|--|---------------------|--------------------------------|
| <b>Y</b>         | 12                                     | Poros Grande        | 7,4                            |
| <b>Mordenita</b> | 12                                     | Poros Grande        | 6,7 x 7,0                      |
|                  | 8                                      | Poros Pequeno       | 2,9 x 5,7                      |
| <b>Ofretita</b>  | 12                                     | Poros Grande        | 6,4                            |
|                  | 8                                      | Poros Pequeno       | 3,6 x 5,2                      |
| <b>ZSM-5</b>     | 10                                     | Poros Médio         | 5,4 x 5,6                      |
|                  |  |                     | 5,1 x 5,5                      |
| <b>Erionita</b>  | 8                                      | Poros Pequeno       | 3,6 x 5,2                      |
| <b>A</b>         | 8                                      | Poros Pequeno       | 4,0                            |

Outra maneira de se classificar as zeólitas está fundamentada na natureza das cavidades e canais das zeólitas desidratadas, onde são reconhecidos três tipos de sistemas de canais, como: unidimensional ou unidirecional (os canais não se interceptam), bidimensional ou bidirecional (dois tipos de canais se interceptam, podendo ter dimensões similares ou não) e tridimensional ou tridirecional (três tipos de canais se interceptam, com dimensões similares ou não) [POLATO (2000)].

O emprego das zeólitas, em larga escala, está também relacionado às vantagens que as mesmas oferecem sobre catalisadores líquidos, tais como: pouca ou nenhuma corrosão, alta estabilidade, etc. Atualmente, a principal vantagem das zeólitas sobre catalisadores convencionais é devido à grande força ácida que elas podem ter e à grande adaptabilidade para praticamente todos os tipos de catálise [PEROT & GUISSON (1990) e PUJADÓ *et al.* (1992)].

As estruturas microporosas das zeólitas conferem seletividade a este tipo de catalisador, tanto para adsorção quanto para catálise. Dependendo do diâmetro dos poros, essa seletividade determina quais moléculas poderão difundir-se melhor, ou seja, as moléculas que poderão penetrar em seus espaços com mais facilidade, de acordo com seu diâmetro cinético, dando produtos diferentes, seletivamente, com diferentes graus de conversão, mesmo que o produto em maior quantidade não seja o termodinamicamente mais estável. Existem três tipos de seletividade de forma: seletividade aos reagentes, seletividade aos produtos e seletividade ao estado de transição. A seletividade aos reagentes está ligada à dificuldade ou impossibilidade de alguns reagentes alcançarem os sítios ácidos da zeólita, por ultrapassarem o diâmetro dos poros. Na seletividade aos produtos, os reagentes podem perfeitamente interpenetrar, mas, só irão para o exterior dos poros da zeólita os produtos com facilidade de difusão, gerando-se assim produtos preferenciais. E, a seletividade ao estado de transição está ligada à dificuldade ou impossibilidade de formação de certos estados de transição volumosos, devido à impedimentos estéricos, ocasionados pelos espaços limitados nos centros ativos. É importante ressaltar que, não só a estrutura geométrica dos poros contribui para se alcançar uma maior ou menor conversão, ou preferência por determinados produtos, estes resultados também dependem da distribuição dos sítios ácidos e da natureza do cátion de compensação [GIANNETTO (1990) e MAIA (2002)].

## 2.8. Catalisadores

Um catalisador é uma substância que faz com que a taxa de uma dada reação química aumente, ou seja, ele diminui a barreira de energia (energia de ativação) da reação, sem ser apreciavelmente consumido no processo [FERNANDES (1998)].

Histórico dos catalisadores [FERNANDES (1998)]:

- Em 1835, Berzelius reconheceu a força catalítica de algumas substâncias.
- Em 1901, Ostwald descobriu a natureza cinética da catálise.
- Em 1911, Sabatier propôs a formação de compostos intermediários instáveis na superfície de catalisadores.
- Em 1915, Langmuir formulou a teoria da adsorção química.
- Em 1925, Taylor introduziu o conceito de centros ativos na superfície de catalisadores.
- Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller descobriram a isoterma de adsorção física e o método BET para a determinação da área superficial específica de catalisadores.
- De 1940 até os dias atuais, a catálise passou, pouco a pouco, de uma arte para uma ciência com o desenvolvimento de técnicas de caracterização cada vez mais avançadas.

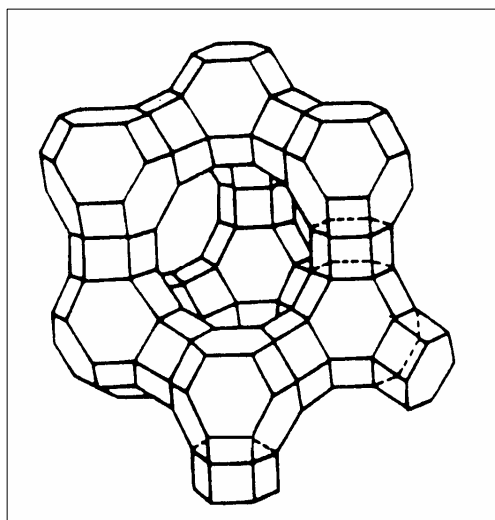
Desde a metade do século XX, a catálise vem se desenvolvendo, à medida que novas tecnologias vêm surgindo, tanto no campo de conhecimentos fundamentais, quanto no campo de suas aplicações. Na segunda metade do século XX teve início o desenvolvimento da catálise em refinarias e em indústrias petroquímicas, visando a produção de combustíveis e a geração de intermediários primários. No começo do século XXI, dentre 80 a 90% dos produtos usados no dia-a-dia foram manufaturados a partir de uma reação catalítica [MARCILLY (2003)].



As três propriedades catalíticas básicas de um catalisador são: atividade, seletividade e estabilidade. A análise físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para que se possa explicar e prever essas propriedades catalíticas. A atividade refere-se a taxa de transformação dos reagentes em produtos, provocada pelo catalisador. A atividade depende de fatores como: o número de sítios ativos na superfície do catalisador e a força dos sítios individuais. A atividade de um catalisador pode ser medida pela temperatura necessária para se alcançar uma dada conversão, pela conversão obtida em condições fixadas e pelas constantes cinéticas. A seletividade é a medida da extensão na qual o catalisador acelera a reação para a formação de um ou mais produtos desejados, que normalmente são intermediários, em relação aos outros produtos. A seletividade é geralmente expressa como a razão entre a taxa de formação de um determinado produto e a taxa de formação de todos os produtos. A estabilidade é a capacidade do catalisador de manter sua atividade com o tempo de corrida. Uma propriedade desejável em um catalisador é que ele mantenha sua atividade e seletividade por tempos de corrida longos. Algumas causas do decréscimo de atividade dos catalisadores são: deposição de coque, sinterização e envenenamento [FERNANDES (1998)].

### 2.8.1. Catalisadores de FCC

Os catalisadores de FCC possuem em sua composição diferentes teores de zeólita Y como matéria prima principal. A zeólita Y é um aluminossilicato sintético análogo a uma zeólita de ocorrência natural conhecida como Faujasita (FAU). Possui uma estrutura tridimensional caracterizada pela união entre octaedros truncados, através de prismas hexagonais. A Figura 6 representa a estrutura da zeólita Y, mostrando o arranjo espacial das unidades de octaedros truncados, em uma configuração tipo diamante [GIANNETTO (1990) e PUJADÓ *et al.* (1992)].



**Figura 6.** Estrutura da zeólita Y [GIANNETTO (1990)].

Esta estrutura resulta numa cavidade chamada supercavidade  $\alpha$ , que é suficientemente grande para abrigar uma esfera com cerca de 12 Å de diâmetro interno. Esta abertura consta de um anel com 12 átomos de oxigênio e possui um diâmetro da ordem

de 7,4 Å, permitindo a adsorção de moléculas grandes, como por exemplo, o naftaleno. Cada supercavidade é vizinha de 4 outras, de modo a favorecer uma estrutura altamente porosa para a zeólita Y [GIANNETTO (1990) e PUJADÓ *et al.* (1992)].

A zeólita Y é um catalisador sólido poroso que possui valores de área específica elevados, de várias dezenas a centenas de m<sup>2</sup>/g. O efeito do catalisador na velocidade da reação depende tanto do número de sítios ativos presentes no catalisador, como do volume dos poros, devido à existência de sítios ativos dentro dos poros e na superfície externa do catalisador contribuir para a reação [LEE *et al.* (2002)]. O número de sítios ativos (sítios catalíticos) de cada catalisador sólido aumenta de acordo com a área específica [COELHO (1992)].

A zeólita Y é geralmente sintetizada na forma sódica, portanto, não apresenta atividade catalítica. A forma protônica da zeólita Y (HY) é freqüentemente obtida por troca iônica com cátions NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Posteriormente, é realizada a sua decomposição térmica entre 300 e 400 °C. A troca iônica completa da zeólita Y, com cátion amônio, não é atingida, alcançando-se um máximo de 90% de troca, devido às limitações causadas por efeito estérico [BRECK (1974) e MAIA (2002)].

A cela unitária da zeólita Y contém 192 tetraedros, TO<sub>4</sub>, e a relação entre o número de átomos de Al e a relação Si/Al é dada por  $N_{Al} = 192/(1+R)$ , onde N<sub>Al</sub> representa o número de átomos de Al na cela unitária e R é a relação entre N<sub>Si</sub>/N<sub>Al</sub>. Na zeólita Y, N<sub>Al</sub> varia de 76 a 48, o que faz com que R apresente um valor maior que 1,5 e até 3,0 [BRECK (1974)].

Devido às suas características, a zeólita Y tem grande utilização industrial como catalisador em processos de refino, especialmente quando trocada por outros cátions multivalentes [GIANNETTO (1990) e PEROT & GUISET (1990)].

O teor de terras raras presente no catalisador de FCC também influencia na variação da composição das frações produzidas na reação de craqueamento catalítico de rejeitos poliolefinicos (gasoso, volátil e resíduo) [AUDISIO *et al.* (1984, 1990 e 1992) e BELTRAME *et al.* (1989)].

As características de um catalisador comercial de FCC dependem da sua formulação, pois cada componente tem sua função específica, o que influencia no comportamento final do catalisador no processo. Os dois componentes de maior importância são a matriz ativa e o componente ativo (a zeólita Y). O primeiro é responsável pelo craqueamento de moléculas mais pesadas e pela captura de metais pesados, aumentando a resistência ao envenenamento do catalisador. O segundo é o mais importante, pois é quase que inteiramente o responsável pela determinação da atividade do catalisador [MAIA (2002)].

O teor do componente ativo (a zeólita) na formulação do catalisador ajusta a atividade ao nível desejado, como também a seletividade. As alterações na composição da zeólita Y, como a razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SAR = Silica Alumina Ratio), possibilitam a obtenção de características mais convenientes, dependendo de cada situação e aplicação. Além disso, também se pode fazer a inclusão de outros compostos, tais como terras raras (RE), que conferem maior estabilidade à desativação [MAIA (2002)].

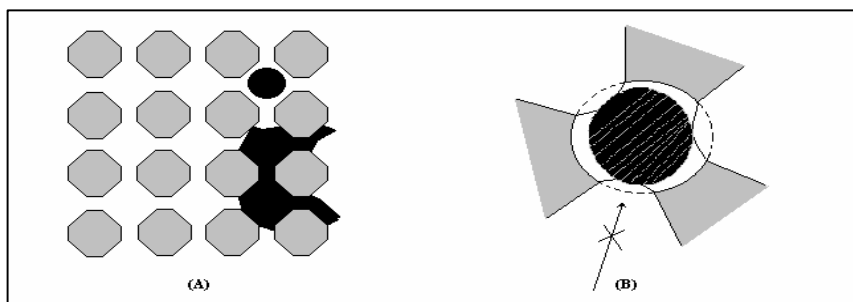
## 2.9. Formação de Coque e Desativação

As reações de craqueamento são seguidas pela formação de produtos secundários de elevado peso molecular, que se acumulam, ficando depositados na superfície e/ou nas

cavidades do catalisador. A sua formação ocorre tão mais rápida, quanto maior for o espaço próximo aos sítios ácidos (sítios ativos) e quanto maior for a velocidade com que os precursores (formadores dos compostos pesados) se desolvem. A formação do coque ocorre por oligomerização de olefinas seguidas de ciclização, e a transformação seguinte se dá por transferência de hidrogênio entre os monoaromáticos formados na ciclização, originando assim os bi-aromáticos, tri-aromáticos, etc [MAIA (2002)]. O coque consiste tipicamente de uma estrutura aromática polinucleada, formada em quase todos os processos de conversão catalítica de hidrocarbonetos, aproximando-se às características do grafite. A natureza dos hidrocarbonetos presentes na carga vai influenciar bastante na produção de coque [ABADIE (1985)].

A formação de coque, principalmente nas zeólitas, está associada ao tamanho dos poros, onde os parâmetros que determinam de que forma o coque afeta os catalisadores são: o tamanho do poro, a existência ou não de cavidades e a possibilidade de difusão dos reagentes em apenas uma direção (unidimensional) ou tridimensionalmente. A formação de coque é a principal causa da desativação das zeólitas, acarretando uma redução da atividade e da seletividade, ocasionadas por envenenamento (bloqueio da superfície e dos poros da zeólita, ou de qualquer outro catalisador, por substâncias que se adsorvem fortemente, não havendo mais disponibilidade dos centros ativos) ou obstrução (bloqueio da superfície e dos poros da zeólita, ou de qualquer outro catalisador, por deposição de coque (substâncias de elevado peso molecular)) [MAIA (2002) e WALSH & ROLLMANN (1977)].

Uma grande formação de coque, principalmente no interior dos poros de uma zeólita, indica que o tamanho dos compostos formados no decorrer do processo é pouco menor que o tamanho dos poros da mesma. Então, estes compostos estão perto dos sítios ativos (cavidades e interconexão dos canais), fazendo com que ocorra a desativação da zeólita [GUISNET & MAGNOUX (1989 e 2001) e MAIA (2002)], conforme mostrado na Figura 7.



**Figura 7.** (A) Processo de obstrução dos poros pela formação de coque e (B) acesso à cavidade impedida devido à presença de coque [MAIA (2002)].

Por um lado, a formação de coque é indesejável por causar a rápida desativação do catalisador, mas, por outro, é vital ao processo, porque sua combustão é a fonte de calor para causar a vaporização da carga e suprir a energia requerida para as reações endotérmicas de craqueamento [ABADIE (1985)].

A velocidade de formação de coque decresce no sentido da presença de parafinas, com essa velocidade sendo maior em 2 anéis aromáticos, que em 1 anel aromático, que por sua vez, é maior que em olefinas, que é maior que em naftênicos, que finalmente, é maior que em parafinas. Além disso, a variação da aromaticidade do coque também depende do

tipo de carga. Para cargas aromáticas, a aromaticidade do coque é muito alta, para cargas naftênicas é intermediária, e para cargas olefinicas e parafínicas é baixa. Estes resultados indicam que a ciclização é lenta e que, sem a presença de aromáticos, o coque produzido é um resíduo polimérico não grafitico, amorfo e de alto peso molecular [ABADIE (1985)].

O coque gerado pode ser proveniente de quatro diferentes mecanismos de formação: coque catalítico, coque resíduo de carbono, coque contaminante e coque catalisador/óleo. O coque catalítico é aquele que é formado pelo craqueamento de hidrocarbonetos na superfície do catalisador. É gerado pela adsorção de compostos aromáticos polinucleares nos centros ativos do catalisador e sua formação aumenta exponencialmente com a conversão e depende diretamente do tempo de reação. O coque resíduo de carbono é a fração do coque que independe do tipo de catalisador e das condições reacionais. Ele é gerado quase que somente devido à presença de compostos pesados com alto teor de carbono existentes na carga, dependendo da constituição química da mesma, e é formado devido à ação térmica, onde a influência da carga é particularmente importante. O coque contaminante é aquele formado devido à ação catalítica de metais (níquel, vanádio, ferro, cobre e chumbo) depositados na superfície do catalisador, com estes metais sendo fortes venenos e também agindo como catalisadores fortes nas reações de condensação e desidrogenação, causando uma alta formação de coque, ao mesmo tempo em que bloqueiam, aparentemente, a transferência de hidrogênio, produzindo uma grande quantidade deste gás. O coque catalisador/óleo é proveniente de hidrocarbonetos retidos entre os poros e as partículas de catalisador, caso não tenham sido suficientemente removidos no retificador, então serão queimados no regenerador como se fossem coque, portanto, não é um tipo verdadeiro de coque, e é diretamente proporcional à eficiência da retificação (processo FCC, de refino de petróleo) [ABADIE (1985) e DEN HOLLANDER *et al.* (1998)].

A desativação de catalisadores, devido à deposição de coque em suas superfícies, permanece como um obstáculo. Uma grande concentração de sítios ativos, especialmente na superfície externa de um catalisador, é essencial para uma rápida degradação de polímeros, porém, ao mesmo tempo, acelera uma maior formação de coque, e conseqüente desativação do catalisador. Com a deposição de coque, ocorre uma redução na taxa de degradação, devido à transferência de massa estar ausente na superfície externa do catalisador [YOU *et al.* (1999)]. A concentração de sítios ácidos deve ser otimizada para se obter uma alta atividade de degradação, como também um tempo de vida de catalisador mais longo. A diminuição da concentração de sítios ácidos no catalisador acarreta uma melhoria do desempenho catalítico do processo de degradação [YOU *et al.* (1999)].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Além de aparelhos e vidrarias comuns de laboratório de pesquisa, foram utilizados polímeros, solvente, material inerte e catalisadores.

##### 3.1.1. Polímeros

Os polímeros utilizados nesta dissertação foram:

- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE).
- Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE).
- Polipropileno (PP).

O polímero PEBD foi proveniente da ABCM Plásticos LTDA. e os polímeros PEAD e PP foram disponibilizados pelo Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ – Ilha do Fundão), todos em forma de grânulos.

##### 3.1.2. Solvente

O solvente utilizado nesta dissertação foi uma vaselina (mistura de parafinas) envazada pela LACXE, apresentando como componente base de sua composição o óleo mineral (Resim Indústria e Comércio LTDA./PETROBRAS).

Os componentes desta mistura de parafinas são:

- 95 – 99% de parafínicos.
- 0,4% de aromáticos.
- ausência de olefínicos.
- 0,07% de enxofre.

##### 3.1.3. Material inerte e catalisadores

O material inerte utilizado nesta dissertação como padrão foi o caulim (um aluminossilicato, Referência da CADAM – Caulim da Amazônia S.A.), fornecido pela Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC) S.A./RJ.

Os catalisadores selecionados para a realização deste trabalho foram catalisadores comerciais de FCC (Fluid Catalytic Cracking) – catalisadores de Craqueamento Catalítico Fluido, fornecidos pela Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC) S.A.

Os constituintes destes catalisadores comerciais de FCC são:

- Zeólita Y na forma protônica (óxidos de Na, Si e Al).
- Terras Raras.
- E outros componentes, dependendo da formulação desejada.

Esses catalisadores foram classificados de acordo com o percentual de zeólita Y (componente ativo) contido na composição comercial, como:

- Baixa Atividade (BA).
- Média Atividade (MA).
- Alta Atividade (AA).

### **3.2. Métodos**

Foram utilizados equipamentos para a realização de análises dos polímeros, material inerte, catalisadores e produtos do craqueamento, e do processo de craqueamento.

#### **3.2.1. Equipamentos**

Além dos aparelhos e vidrarias comuns de laboratório de pesquisa, nesta dissertação, também foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Aparelho ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry – adsorção de N<sub>2</sub> (Quant-Sorb)), Micromeritics, modelo 2400, disponibilizado pela Fabrica Carioca de Catalisadores S.A.
- Analisador de sólidos, LECO, modelo CS-125, disponibilizado pela Fabrica Carioca de Catalisadores S.A.
- Analisador termogravimétrico (TGA), Perkin Elmer, modelo TGA-7, disponibilizado pelo CENPES/PETROBRAS.
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC), Perkin Elmer, modelo DSC-7, disponibilizado pelo CENPES/PETROBRAS.
- Cromatógrafo a gás, Varian, modelo 3300, da UFRRJ.
- Distribuidor de Tamanho de Partícula (PSD), Malvern Instruments, modelo 2600 C, disponibilizado pela Fabrica Carioca de Catalisadores S.A.
- Espectrômetro de raios X (Fluorescência de Raios X – FRX), Phillips, modelo PW 1407, disponibilizado pela Fabrica Carioca de Catalisadores S.A.
- Espectrômetro na região do infravermelho com transformada de FOURIER, Perkin Elmer, série FTIR-1600, modelo 1605, da UFRRJ.
- Espectrômetro na região do infravermelho com transformada de FOURIER, Perkin Elmer, modelo FTIR-2000, disponibilizado pelo IMA/UFRJ.
- Micrômetro Mitutoyo Ind. Com. Ltda, Out Side Micrometer (0 – 25 mm), da UFRRJ.
- Prensa Carver Laboratory Press, modelo C, da UFRRJ.
- Reatores diferenciais de aço inox, de leito fixo e sistema de fluxo contínuo, e vaporizador (pré-aquecedor).
- Unidade padrão de avaliação de microatividade (M.A.T.).

#### **3.2.2. Técnicas empregadas para os polímeros**

Para os polímeros, foram utilizadas técnicas para a formação de filmes e para sua caracterização, além da realização de seus testes de solubilidade.

### 3.2.2.1. Técnicas utilizadas na formação dos filmes

Os polímeros (PEBD, PEAD e PP) foram prensados numa temperatura de 180 °C sob pressão de 15.000 pounds (psi), durante 5 min, para formação de filmes prensados.

### 3.2.2.2. Técnicas utilizadas na caracterização dos polímeros

Os polímeros foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

- Análise Termogravimétrica (TGA).
- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).
- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

#### 3.2.2.2.1. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) ou termogravimetria (TG) é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) [LUCAS *et al.* (2001)].

A técnica de análise termogravimétrica estuda a estabilidade térmica de uma determinada amostra e o efeito de aditivos na sua estabilidade térmica. As variações na massa podem estar relacionadas à decomposição da amostra e à evolução de produtos voláteis durante o processo de análise [COSTA (1998), LUCAS *et al.* (2001) e SEPE (1997)].

Esta técnica foi utilizada para determinar a temperatura de degradação térmica dos polímeros estudados (PEBD, PEAD e PP), na faixa de 100% de perda de peso ( $T_{100}$ ), correspondente a uma perda de peso total, e também, a temperatura para uma perda de peso inicial. O equipamento de termogravimetria, Perkin Elmer, modelo TGA-7, é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, um programador de temperatura e um microcomputador. A calibração de temperatura do equipamento foi realizada com padrões de perkallooy e alumel, fornecidos pela própria Perkin Elmer, e a calibração de peso da balança foi feita com uma massa padrão, de 100 mg, também da Perkin Elmer. As amostras foram analisadas em atmosfera inerte de nitrogênio, sendo os fluxos constantes de N<sub>2</sub> para a balança e para as amostras, de 70 cm<sup>3</sup>/min e de 30 cm<sup>3</sup>/min, respectivamente.

As temperaturas de degradação térmica dos polímeros (PEBD, PEAD e PP) foram determinadas nas seguintes condições de análise:

- Faixa de Temperatura de Degradação:  $T_{\text{ambiente}}$  (30°C) – 650 °C.
- Razão de Aquecimento: 10 °C/min.
- Massa de amostra: 5 – 10 mg.

A temperatura de término do processo de degradação térmica foi escolhida baseando-se na temperatura de reação de craqueamento catalítico fluido.

### 3.2.2.2.2. Calorimetria diferencial de varredura

A técnica de calorimetria diferencial de varredura mantém constante o calor fornecido, porém, ao invés de medir a diferença de temperatura durante a transformação que ocorre na amostra, um sistema de controle (servo-sistema) aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra ou para a referência, dependendo do processo envolvido ser endotérmico ou exotérmico (energia térmica absorvida ou doada, respectivamente). Isto tem como finalidade manter a amostra e a referência com a mesma temperatura. O registro da curva de DSC é expresso em termos de fluxo de calor (miliwatts, mW) *versus* temperatura (°C) ou tempo (min) [LUCAS *et al.* (2001)].

Através desta técnica pode-se obter um registro gráfico do calor absorvido ou dissipado pela amostra quando a mesma é comparada com uma referência, sob controle de temperatura [COSTA (1998) e SEPE (1997)].

As amostras de polímeros (PEBD, PEAD e PP) foram caracterizadas por esta técnica com o objetivo de se determinar as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e os valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) das mesmas, e conseqüentemente seus graus de cristalinidade ( $X_c$ ).

O equipamento utilizado é da marca Perkin Elmer e modelo DSC-7. A calibração do aparelho foi feita pelos valores conhecidos de temperatura de fusão e de entalpia de fusão do metal Índio (In), utilizado como elemento padrão, para as análises de DSC. Para cada amostra foi utilizada apenas uma varredura de aquecimento em toda a faixa de temperatura de aquecimento, sob atmosfera inerte de nitrogênio, sendo a temperatura de fusão calculada a partir desta curva de aquecimento e a entalpia de fusão determinada pela integral da curva de DSC.

Para a determinação da temperatura de fusão ( $T_m$ ) e da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) dos polímeros (PEBD, PEAD e PP) foram utilizadas as seguintes condições de análise:

- Faixa de Temperatura de Aquecimento:  $T_{ambiente}$  (30 °C) – 200 °C.
- Razão de Aquecimento: 10 °C/min.
- Massa de amostra: 5 – 7 mg.

A temperatura de fusão foi determinada através de seu pico de temperatura, onde ocorre variação de entalpia e de volume, de acordo com a norma ASTM – 3417.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras dos polímeros foi determinado através do valor de entalpia de fusão, obtida pela integral da curva de DSC. Os valores do grau de cristalinidade foram obtidos utilizando-se, como referência, valores teóricos de entalpia de fusão dos polímeros contendo 100% de cristalinidade. Para se determinar o grau de cristalinidade foi utilizada a Equação 13 [MARQUES (1993), MOORE JR. (1996) e ROCHA (2004)].

$$X_c(\%) = \left( \Delta H_m / \Delta H_m^{100} \right) * 100$$

**Equação 13.** Determinação do grau de cristalinidade dos polímeros [MARQUES (1993), MOORE JR. (1996) e ROCHA (2004)].



Onde:  $X_c$  é o grau de cristalinidade,  $\Delta H_m$  a entalpia de fusão dos polímeros, e  $\Delta H_m^{100}$  a entalpia de fusão dos polímeros contendo 100% de cristalinidade.

Os valores teóricos de entalpia de fusão do polietileno e do polipropileno, contendo 100% de cristalinidade, são respectivamente 293 J/g e 195 J/g [ROCHA (2004)].

### 3.2.2.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho pode detectar diferenças na estrutura molecular e determinar a miscibilidade de um polímero através da presença de interações intermoleculares [COSTA (1998) e SARGENT & KOENING (1993)].

As estruturas moleculares das amostras de PEBD, PEAD e PP foram caracterizadas por esta técnica. Os filmes prensados das amostras dos polímeros foram analisados na faixa de número de ondas de 400 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se a técnica de FTIR com reflexão interna múltipla (MIR), com o equipamento da marca Perkin Elmer e modelo FTIR-2000, sendo calibrado com padrão de poliestireno, sob as seguintes condições de análise:

- Resolução Nominal: 2  $\text{cm}^{-1}$ .
- Amostra: filmes de espessura variada.
- Detector: TGS.
- Número de Varreduras: 50.
- Limite de Transmissão: 4.000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Os polímeros foram prensados em uma prensa Carver Laboratory Press, modelo C, numa temperatura de 180 °C sob pressão de 15.000 pounds (psi), durante 5 min, formando um filme. Em cada filme foi demarcado um ponto específico para fazer a análise, e a espessura de cada filme foi medida neste ponto, utilizando-se um micrômetro Out Side Micrometer (0 – 25 mm). O espectro de FTIR foi obtido com um total de 50 varreduras, utilizando-se o condensador de feixe.

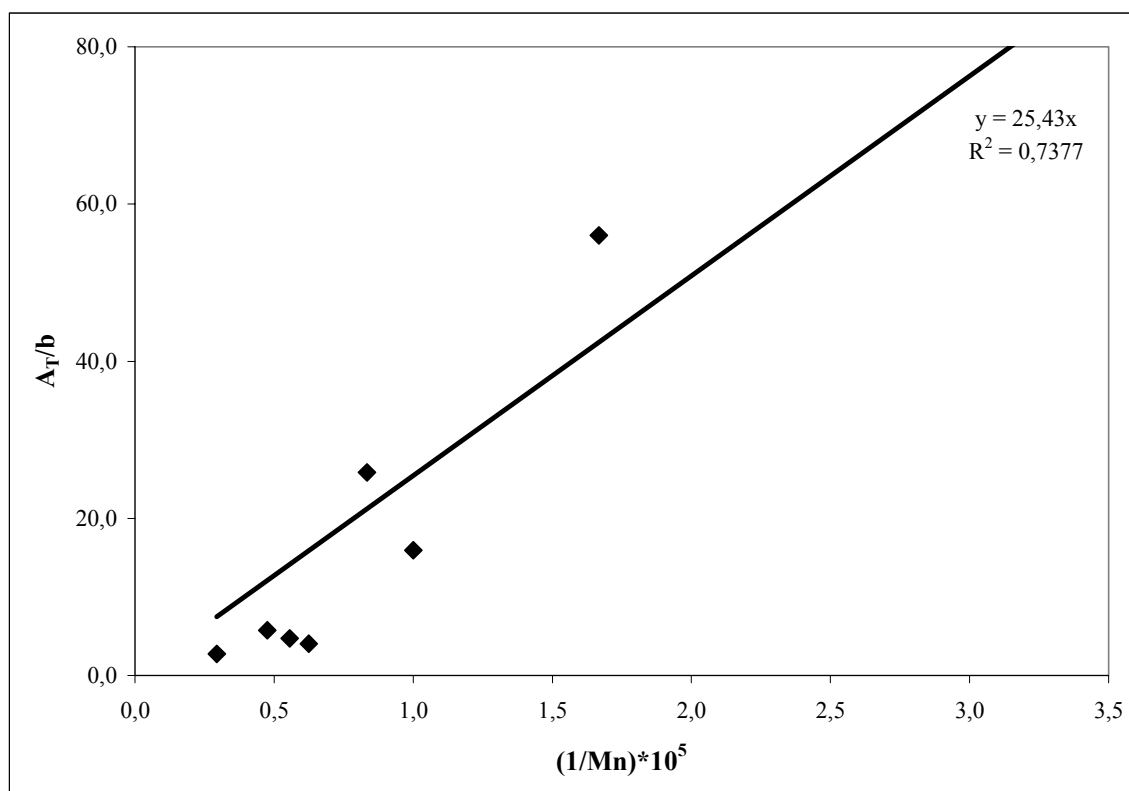
As absorções das bandas características dos grupos vinileno, vinila e vinilideno existentes nos polietilenos (PEBD e PEAD) estão presentes em números de ondas de 965  $\text{cm}^{-1}$ , 908  $\text{cm}^{-1}$  e 888  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [ROCHA (2004)]. Essas insaturações presentes no final das cadeias poliméricas foram utilizadas para estimar o valor do peso molecular numérico médio ( $M_n$ ) desses polímeros [ROCHA (2004) e VANDERMIERS *et al.* (2000)].

A partir de amostras de polietileno utilizadas como padrões, com pesos moleculares pré-determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC), juntamente com as respectivas somas das áreas das bandas características da análise de FTIR, dos grupos vinileno, vinila e vinilideno (áreas totais), normalizadas pelas espessuras dos filmes desses polietilenos, foi construída uma curva de calibração para estimar o peso molecular do PEBD e do PEAD. A Tabela 13 apresenta os valores dos pesos moleculares e as áreas totais referentes a soma das bandas características de vinileno, vinila e vinilideno, normalizadas pelas espessuras dos filmes das amostras utilizadas como padrões. Os valores das somas das áreas (áreas totais) normalizadas pela espessura dos respectivos filmes e o valor inverso dos seus pesos moleculares numéricos médios deram origem à curva de calibração de polietileno, conforme mostrado na Figura 8.

**Tabela 13.** Resultados das áreas de absorção dos grupos terminais vinileno, vinila e vinilideno por FTIR e dos pesos moleculares por GPC, de Polietilenos utilizados como padrões para a construção da curva de calibração do PE [ROCHA (2004)].

| Polietileno | $A_{965}$<br>( $\text{cm}^2$ ) | $A_{908}$<br>( $\text{cm}^2$ ) | $A_{888}$<br>( $\text{cm}^2$ ) | $A_T$<br>( $\text{cm}^2$ ) | b<br>(cm) | $A_T/b$<br>(cm) | $M_n \cdot 10^5$ | $(1/M_n) \cdot 10^5$ |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------|-----------------|------------------|----------------------|
| PE1         | 0,000                          | 0,077                          | 0,000                          | 0,077                      | 0,0279    | 2,760           | 3,4              | 0,294                |
| PE2         | 0,019                          | 0,048                          | 0,000                          | 0,067                      | 0,0166    | 4,036           | 1,6              | 0,625                |
| PE3         | 0,136                          | 0,172                          | 0,000                          | 0,308                      | 0,0055    | 56,000          | 0,6              | 1,667                |
| PE4         | 0,145                          | 0,178                          | 0,000                          | 0,323                      | 0,0125    | 25,840          | 1,2              | 0,833                |
| PE5         | 0,000                          | 0,121                          | 0,021                          | 0,142                      | 0,0247    | 5,749           | 2,1              | 0,476                |
| PE6         | 0,126                          | 0,226                          | 0,011                          | 0,363                      | 0,0228    | 15,921          | 1,0              | 1,000                |
| PE7         | 0,000                          | 0,061                          | 0,034                          | 0,095                      | 0,0201    | 4,726           | 1,8              | 0,556                |

$A_T$  – Área total; b – Espessura e  $M_n$  – Peso molecular numérico médio.



**Figura 8.** Curva de calibração do PE para estimar valores de peso molecular numérico médio de PEBD e PEAD.

O índice de isotaticidade do PP foi determinado através da análise de FTIR, de acordo com a razão entre as áreas de absorbância das bandas de  $998 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde às configurações  $\alpha$ -hélice nas cadeias isotáticas, e de  $975 \text{ cm}^{-1}$ , banda utilizada como padrão interno. Representando-se em gráfico o valor de taticidade do polipropileno *versus* a razão entre essas áreas é obtida uma curva de calibração, baseada nos resultados do

espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de tríades (mm), que é linear, de acordo com a Equação 14 [ROCHA (2004)].

$$(A_{995}/A_{970}) = 1,08 * (I.I.) - 0,15$$

**Equação 14.** Índice de isotaticidade de PP [ROCHA (2004)].

### 3.2.2.3. Teste de solubilidade dos polímeros

A solubilidade dos polímeros foi testada primeiramente frente a diferentes solventes, como *n*-hexano, benzeno, xileno e tolueno, sob aquecimento (utilizando-se temperaturas próximas ao ponto de ebulição de cada um dos solventes), agitação e refluxo, com a finalidade de se obter cargas combinadas polímero com solvente, porém estes solventes não foram adequados, devido à necessidade de serem obtidas cargas combinadas que permanecessem fluidas a temperatura ambiente. Dessa forma, então, os polímeros (PEBD, PEAD, ou PP) foram testados com vaselina (mistura de parafinas), sob aquecimento, agitação e refluxo, de modo a serem obtidas cargas combinadas de polímero com vaselina, sendo estabelecidas as seguintes concentrações de polímero/solvente (em massa):

- 2% p/p (2,0 g de polímero com 98,0 g de vaselina, para 100,0 g de solução).
- 4% p/p (4,0 g de polímero com 96,0 g de vaselina, para 100,0 g de solução).
- 6% p/p (6,0 g de polímero com 94,0 g de vaselina, para 100,0 g de solução).
- 10% p/p (10,0 g de polímero com 90,0 g de vaselina, para 100,0 g de solução).

Os valores de parâmetro de solubilidade de Hildebrand ( $\delta$ ) para o solvente (óleo mineral) e para os polímeros (polietileno e polipropileno) são mostrados na Tabela 14 [LUCAS *et al.* (2001) e PINTO (2004)].

**Tabela 14.** Parâmetro de solubilidade para o solvente (óleo mineral) e polímeros (polietileno e polipropileno) [LUCAS *et al.* (2001) e PINTO (2004)].

| Substância      | $\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> |
|-----------------|--|
| <b>Solvente</b> |  |
| Óleo Mineral    | 6,19   |
| <b>Polímero</b> |  |
| Polietileno     | 7,94   |
| Polipropileno   | 8,10   |

### 3.2.3. Técnicas empregadas para o material inerte e para os catalisadores

Para o material inerte e para os catalisadores, foram utilizadas técnicas para sua caracterização, além da realização do teste catalítico e análise de seus produtos.

#### 3.2.3.1. Técnicas utilizadas na caracterização do material inerte e dos catalisadores

O material inerte (caulim) foi caracterizado pelas seguintes técnicas:

- Distribuição de Tamanho de Partícula (PSD).

- Fluorescência de Raios X (FRX).

Os catalisadores comerciais de FCC foram caracterizados pelas técnicas descritas abaixo:

- Distribuição de Tamanho de Partícula (PSD).
- Fluorescência de Raios X (FRX).
- Adsorção de N<sub>2</sub> (Quant-Sorb).

#### **3.2.3.1.1. Distribuição de tamanho de partícula**

A determinação granulométrica por laser foi utilizada para caracterizar as amostras de caulim (inerte) e dos catalisadores, com o objetivo de determinar a granulometria média dos mesmos.

As amostras destinadas a este tipo de análise foram suspensas em água filtrada, de modo a se alcançar a turbidez exigida pelo equipamento com o laser acoplado a um turbidímetro, o qual acusou três faixas de cores, de acordo com a turbidez indicada para análise (duas faixas ruins: vermelha e amarela, e uma faixa boa: verde). Ao se atingir a faixa central verde, a suspensão diluída apresentou uma turbidez adequada para a análise no laser.

O equipamento de laser utilizado é da marca Malvern, modelo 2600 C, e contém um feixe de laser de hélio-neônio que incide numa célula (duas lentes de vidro), dentro da qual passa um fluxo de água contínuo, onde as partículas de amostra são dispersas, formando a suspensão diluída. A luz incidente é difratada pelas partículas, de acordo com o mecanismo de difração de Fraunhofer, em uma faixa de ângulos, e com uma distribuição de intensidade que estão diretamente relacionadas à distribuição do tamanho de partículas, de modo que as partículas menores da amostra dispersam o laser com ângulos maiores e partículas maiores da amostra dispersam o laser com ângulos menores, sendo esta dispersão do laser obtida por Transformada de Fourier. O método de difração estava focalizado por lentes sobre pontos particulares de um foto-detector, que converte a luz em corrente elétrica. O sinal de saída deste detector era acoplado a um microcomputador, que calcula a distribuição do tamanho de partículas. Os cálculos da distribuição do tamanho das partículas assumem um modelo de partículas esféricas e os resultados, conseqüentemente, são apresentados como diâmetros esféricos equivalentes.

As lentes utilizadas para esta análise foram as seguintes: de 63 mm para a faixa de 0,5 – 118 mm, de 100 mm para a faixa de 1,9 – 188 mm e de 300 mm para a faixa de 5,8 – 564 mm.

#### **3.2.3.1.2. Fluorescência de raios X**

A composição química global das amostras de caulim (material inerte) e dos catalisadores foi determinada através de análises por fluorescência de raios X.

As amostras submetidas a esta análise foram pré-tratadas a 120 °C por 1h, calcinadas a 800 °C, durante 1h, e então, foram adicionadas à uma mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio (fundente previamente calcinado a 600 °C por 1h), na proporção de uma parte de amostra para quatro partes de fundente, de modo a diminuir o ponto de fusão e facilitar a confecção das pastilhas das amostras para posterior análise. A mistura

moída e homogeneizada foi transferida para um cadinho de platina (Pt-Au-Rh), à qual adicionou-se 0,5 mL de uma solução de KI a 20% (desmoldante, para facilitar a retirada da pastilha do cadinho, no momento de análise). A mistura resultante foi fundida em mufla a 1200 °C por 20 minutos, dando origem a uma pastilha, que posteriormente foi utilizada na análise.

As pastilhas obtidas foram analisadas num espectrômetro de raios X da marca Phillips, modelo PW 1407, contendo tubo gerador de Cr e detector proporcional de fluxo. A radiação gerada a 50 KV e 40 mA permitiu excitar as amostras e analisar as linhas  $K\alpha$  dos elementos Na, Si e Al. O espectrômetro estava acoplado a um microcomputador, contendo um “software” PHILLIPS PW1492. Essa análise fornece a percentagem em peso (% p/p) dos óxidos de sódio, alumínio, silício e demais metais que compõem o material inerte e o catalisador comercial de FCC.

### **3.2.3.1.3. Adsorção de N<sub>2</sub> (quant-sorb)**

A caracterização textural das amostras de catalisadores forneceu os valores de área específica e volume microporoso.

As amostras submetidas a este tipo de análise receberam um tratamento prévio, que consistiu de calcinação a 300 °C sob pressão reduzida durante 3 h. Para a realização das análises, utilizou-se um aparelho ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry), marca Micromeritics, modelo 2400, através do qual foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C. O equipamento forneceu a área específica calculada de acordo com a Equação 12, segundo o método de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.) e o volume de microporos determinado pelo método *t-plot*, combinado com a equação de Harkins & Jura [BARRETT *et al.* (1951) e GREGG & SING (1982)].

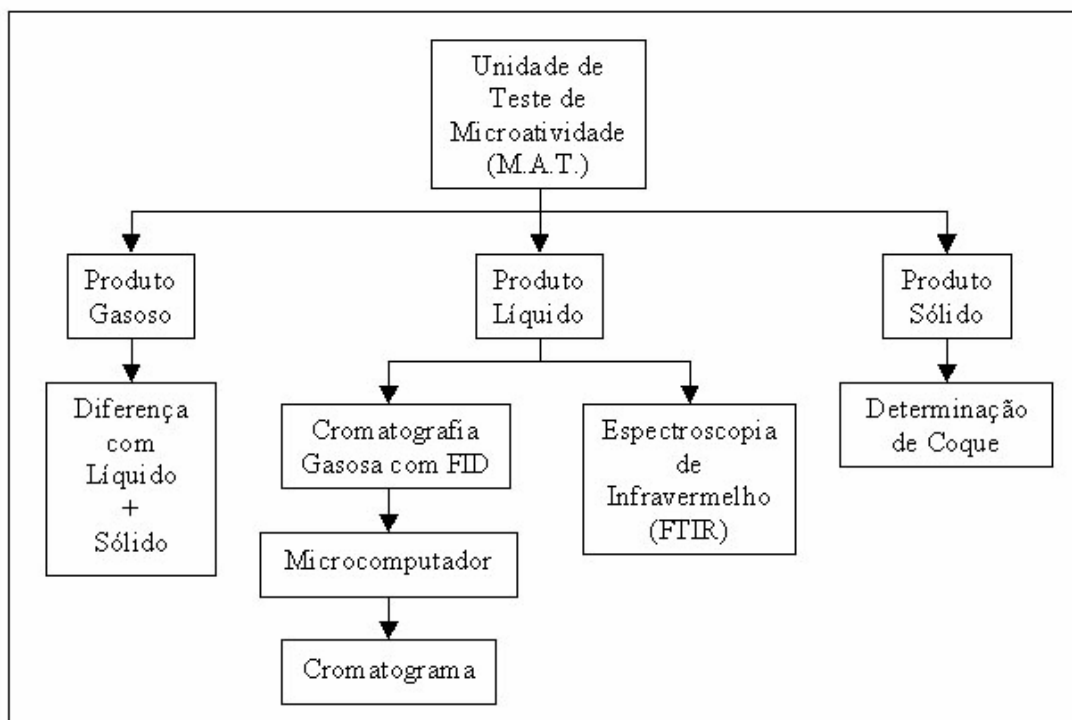
### **3.2.4. Teste catalítico**

A unidade padrão de avaliação de microatividade (M.A.T.) utilizada nesta dissertação destinou-se à avaliação de catalisadores comerciais de craqueamento catalítico fluido (FCC), tendo como base o Standart Test Procedure, descrito no ASTM D 3907-92. A unidade de teste de microatividade pode ser utilizada para testes especiais, onde variáveis como velocidade espacial, tempo de corrida, temperatura e carga podem ser pré-estabelecidas. No caso desta dissertação, foram variadas as cargas, de acordo com o polímero utilizado no teste catalítico, em diversas concentrações.

A montagem da nova unidade de microatividade, utilizada nesta dissertação, fundamentou-se em unidades-teste existentes na Fábrica Carioca de Catalisadores S.A., na UFRRJ (montada em 1998 pelo mestrando Julio Eduardo Paiva Sena Maia – IT/DEQ/UFRRJ), e na unidade-teste inativada existente no CENPES, buscando-se reproduzir de maneira mais real possível as condições utilizadas em refinaria, onde em um intervalo de tempo de reação relativamente curto, todo o catalisador se torna completamente desativado, conforme mostrado no Esquema 1.

Esta nova unidade de microatividade foi toda remontada e apresenta duas diferenças em relação a unidade-teste montada em 1998 pelo mestrando Julio Eduardo Paiva Sena Maia, que são a existência de um sistema de aquecimento da carga, entre a saída de carga de uma válvula de três vias e a entrada de carga de um reator, com o intuito de manter esta

carga aquecida até a entrada do reator, e a ausência de um frasco amostrador, o qual existia na outra unidade-teste, para que uma amostra de gases pudesse ser coletada para posterior análise por cromatografia gasosa, pois nesta dissertação, a quantidade de gás foi determinada por diferença com a quantidade de líquido e sólido.



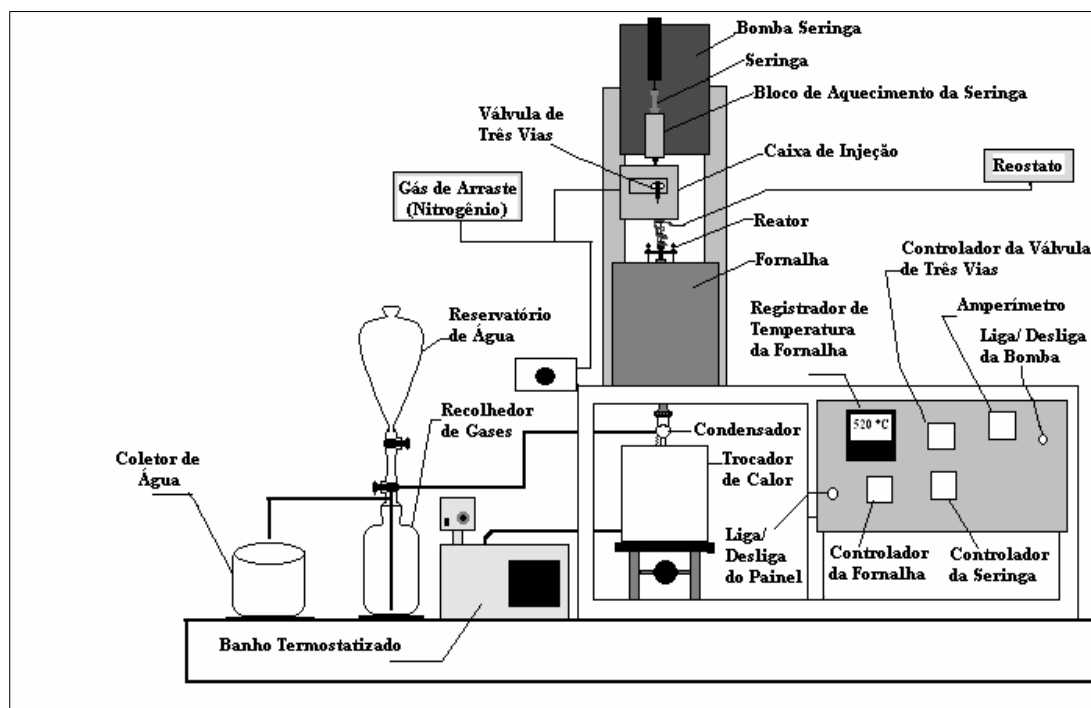
**Esquema 1.** Diagrama da unidade de teste de microatividade (M.A.T.) e análises dos produtos.

### 3.2.4.1. Unidade de teste de microatividade

A unidade de teste de microatividade (M.A.T.) montada, conforme mostrado na Figura 9 a seguir, foi composta por uma bomba de infusão do tipo seringa, localizada acima de uma fornalha. Uma seringa de vidro de 10,0  $\mu\text{L}$  foi conectada a uma válvula de três vias, de modo a permitir ou impedir a saída da carga da seringa. A seringa foi aquecida por um bloco de aquecimento, onde a temperatura da seringa foi mantida em 100 °C, através de um sensor (termopar) e de um controlador de temperatura do bloco da seringa. A alimentação da carga foi acompanhada através de um orifício/visor existente no bloco de aquecimento da seringa, o qual permite controlar a formação de bolhas dentro dela.

A liberação da carga foi acionada por uma bomba de infusão do tipo seringa através de um botão liga/desliga. A válvula de três vias, a uma temperatura de 100 °C, localizada na caixa de injeção e acompanhada por um sensor (termopar) e por um controlador de temperatura da válvula de três vias, era simultaneamente acionada, permitindo a descida de carga e bloqueando a passagem de nitrogênio (gás de arraste) pela válvula de três vias, e conseqüentemente pelo reator. Entre a saída de carga da válvula de três vias e a entrada de carga do reator há um sistema de aquecimento proporcionado por um reostato, de modo a se garantir que a temperatura da carga fosse mantida a 100 °C até a entrada do reator. A

posição seringa (ou seja, a liberação de carga da seringa), da válvula de três vias foi mantida por um tempo pré-determinado de 30 s. Após este período, a bomba de infusão do tipo seringa foi desligada e ao mesmo tempo a válvula de três vias retornou à sua posição original (purga), liberando o nitrogênio para a purga do reator, durante um período de 900 s (15 min).



**Figura 9.** Unidade de teste de microatividade (M.A.T.).

No interior de uma fornalha foi colocado um reator diferencial de aço inox, de leito fixo e fluxo contínuo, aquecido em todo o seu comprimento, a uma temperatura de 520 °C, monitorada por um termopar, um registrador de temperatura da fornalha e um controlador de temperatura da fornalha. Um amperímetro é responsável pelo acompanhamento de corrente elétrica de alimentação do sistema.

Na saída do reator existe uma rosca de trava do condensador, à qual era afixado um condensador de vidro com o auxílio de um anel de borracha. Este condensador e uma serpentina de alumínio ficavam submersos em um vaso trocador de calor, que continha uma mistura refrigerante composta por etileno glicol (anticongelante)/água, na proporção 1:1. A serpentina, ligada ao banho termostatizado por duas mangueiras revestidas por um material isolante térmico, era responsável por proporcionar a troca de calor entre a mistura refrigerante do vaso trocador de calor e a mistura refrigerante do banho termostatizado, mantendo a mistura refrigerante a -10 °C e, conseqüentemente, garantindo a refrigeração do produto líquido presente no condensador. Após a reação (tempo de injeção + tempo de purga), o produto líquido ficava retido no fundo do condensador, para ser analisado posteriormente por cromatografia gasosa. Sob o vaso trocador de calor havia um elevador, que facilitava a subida e a descida do mesmo, auxiliando no trabalho de colocação e remoção do condensador.

O produto gasoso foi encaminhado para o recolhedor de gases, através de uma mangueira de silicone adaptada na saída do condensador, que ligava o condensador a uma válvula de três vias, localizada na entrada do recolhedor de gases. Esta válvula foi mantida na posição de conexão entre condensador e recolhedor de gases durante o tempo de reação, para que o recolhimento dos gases produzidos fosse efetuado pelo deslocamento de água para o coletor de água. Após a reação, a válvula de três vias foi colocada na posição de conexão entre o recolhedor de gases e o meio externo, permitindo uma ligação entre o reservatório de água, o recolhedor de gases, e a purga dos gases de reação. A água existente no coletor de água, com o término da reação, foi reciclada para o reservatório de água. Para nivelar a água contida no recolhedor de gases, era liberada a válvula do reservatório de água. Ao se colocar a válvula de três vias na posição meio externo, os gases foram completamente purgados. O rendimento de produto gasoso foi determinado por diferença com os produtos sólido e líquido.

O produto sólido proveniente da reação foi analisado de acordo com o percentual de coque formado na superfície do catalisador comercial de FCC e no interior de seus poros.

### 3.2.4.2. Reator

Os reatores utilizados nesta dissertação foram reatores diferenciais construídos em aço inox, apresentando leito fixo e sistema de fluxo contínuo, e um vaporizador (pré-aquecedor) situado em seu interior para que ocorresse a vaporização e distribuição da carga. O reator é composto por dois parafusos de ajuste, que tinham a função de nivelar o reator na fornalha, e por uma agulha de injeção, localizada na entrada do reator, que contém um orifício que possibilitava a passagem de carga para o interior do reator. O catalisador era fixado no interior do reator por duas camadas de lã de vidro, conforme apresentado na Figura 10.

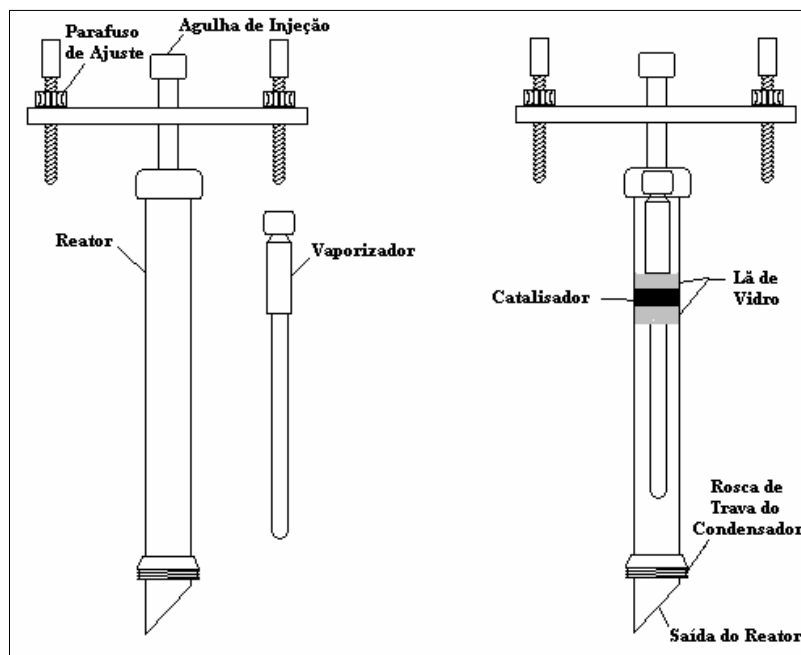


Figura 10. Reator de aço inox.



### 3.2.4.3. Craqueamento catalítico

Antes de se iniciar as reações, cada amostra de catalisador comercial de FCC, de baixa, de média e de alta atividades, foi ativada *in situ* a temperatura de reação de 520 °C por 20 min, sob fluxo de nitrogênio e pressão atmosférica, de forma a eliminar qualquer resíduo de umidade existente.

O craqueamento da vaselina pura (mistura de parafinas) foi estudado na presença de caulim (utilizado como padrão, branco) e de catalisadores comerciais de FCC de baixa, de média e de alta atividades, na unidade montada.

As cargas combinadas do polímero PEBD com a vaselina (mistura de parafinas), nas concentrações de 2% p/p, 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p, foram processadas na unidade de teste de microatividade, frente ao caulim e aos catalisadores comerciais de FCC de baixa, de média e de alta atividades. As cargas combinadas dos polímeros PEAD e PP com a vaselina (mistura de parafinas), nas concentrações de 2% p/p e 4% p/p, foram processadas na mesma unidade, também sobre caulim e catalisadores comerciais de FCC de baixa, de média e de alta atividades.

Todas as cargas craqueadas na unidade de teste de microatividade (M.A.T.) foram realizadas em duplicata, frente a todos os catalisadores de FCC, dando um total de 72 corridas.

#### 3.2.4.3.1. Condições experimentais do craqueamento

Todas as amostras foram processadas sob as mesmas condições experimentais (condições de refinaria), considerando-se os mesmos padrões adotados pela unidade de teste de microatividade existente na Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. Sendo assim, seguem abaixo as condições experimentais utilizadas para o craqueamento catalítico:

- Temperatura da Fornalha: 520 °C.
- Pressão: Atmosférica.
- Tempo de Injeção: 30 s.
- Massa de Catalisador de FCC: 5,0 g.
- Razão Polímero/Vaselina (Mistura de Parafinas): 2% p/p, 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p.
- Vazão de Alimentação (carga): 2,0 g/min.
- Vazão de Gás de Arraste (nitrogênio): 50 mL/min.
- Tempo de Purga: 900 s.

O tempo total de reação de craqueamento foi de 15 min e 30 s (tempo de injeção + tempo de purga).

### 3.2.5. Análises dos produtos do craqueamento

Os produtos do processo de craqueamento catalítico foram classificados como líquidos, sólidos e gasosos. O produto líquido foi analisado por Cromatografia Gasosa e por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier; o produto sólido foi analisado por Determinação de Coque e a quantidade de produto gasoso foi calculada por Diferença com o somatório entre os produtos líquido e sólido, não sendo analisada a sua composição.

### 3.2.5.1. Cromatografia gasosa (GC) com FID

Os produtos líquidos foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo a gás da marca Varian e modelo 3300 Gas Chromatograph, apresentando detector de ionização de chama (FID). O cromatógrafo estava acoplado a um microcomputador, de modo a se reproduzir os cromatogramas das análises.

Para a separação do produto líquido foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida CP-SIL-5 CB da Chrompack, com comprimento de 25 m e diâmetro interno de 0,25 mm. A temperatura inicial da coluna foi de 60 °C, mantida por 2 min nesta temperatura. Foram estabelecidas duas programações de temperatura: a primeira rampa de temperatura apresentava uma taxa de aquecimento da coluna de 10 °C/min até chegar à temperatura final da coluna desta rampa, de 250 °C por 0 min nesta temperatura; a segunda rampa de temperatura apresentava uma taxa de aquecimento da coluna de 12 °C/min até alcançar a temperatura final da coluna desta rampa de 280 °C, permanecendo nesta temperatura por 20 min. As temperaturas do injetor e do detector foram de 270 °C e 300 °C, respectivamente.

O produto líquido da reação foi separado em faixas (frações) de acordo com os padrões utilizados pela indústria petroquímica. Para isso, foram injetados componentes puros e misturados, para a determinação dos tempos de retenção, que foram adotados como padrões internos, tais como, hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) utilizado como extremo mínimo (componente de menor peso molecular) da faixa Gasolina, dodecano linear (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>) como extremo máximo (componente de maior peso molecular) da faixa Gasolina e ponto chave para a separação entre a faixa Gasolina e a faixa Diesel. Para demarcar o extremo máximo da faixa Diesel foi utilizado o eicosano (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>), o qual foi o ponto chave para a separação entre a faixa Diesel e a faixa Resíduo. O padrão de FCC, contendo 50% de Gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), 30% de Óleos Leves de Reciclo – LCO (C<sub>13</sub>-C<sub>20</sub>, o Diesel está dentro desta faixa) e 20% de Resíduo (acima de C<sub>20</sub>), foi injetado com o objetivo de se sobrepor os tempos de retenção dos padrões internos nos tempos de retenção do padrão de FCC, estabelecendo-se exatamente, em que tempo de retenção começava ou terminava cada faixa.

Todas as amostras de produto líquido foram injetadas em triplicata, totalizando 216 injeções.

### 3.2.5.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

O padrão de FCC, benzeno, tolueno e xileno, a vaselina (mistura de parafinas), os polímeros e o produto líquido da reação de craqueamento foram analisados por FTIR, para confirmar a ocorrência do craqueamento catalítico. O equipamento utilizado foi um FTIR-1600, marca Perkin Elmer, modelo 1605. Os espectros foram analisados na faixa de número de ondas de 400 a 4.000 cm<sup>-1</sup>, com célula de NaCl, utilizando-se a técnica de FTIR com reflexão interna múltipla (MIR), com o equipamento sendo calibrado com padrão de filme de poliestireno, sob as seguintes condições de análise:

- Resolução Nominal: 2 cm<sup>-1</sup>.
- Detector: TGS.
- Número de Varreduras: 100.
- Limite de Transmissão: 4.000 – 400 cm<sup>-1</sup>.

### **3.2.5.3. Determinação de coque**

Os produtos sólidos foram analisados por um equipamento da marca LECO e modelo CS-125, para a determinação de formação de coque, tanto na superfície do catalisador, quanto no interior de seus poros, após a reação. O procedimento consta da pesagem de 0,20 g da amostra num cadinho leco, e posterior adição de uma porção de lecocel e uma porção de ironship. A mistura resultante foi analisada a uma temperatura de 2.000 °C.

### **3.2.5.4. Diferença com líquido e sólido**

As quantidades de produtos gasosos foram obtidas através da diferença do produto gasoso com o somatório do produto líquido e do produto sólido, sem especificar as suas composições.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização dos Polímeros

Através da caracterização dos polímeros, foram obtidos resultados, que estão expressos e discutidos a seguir.

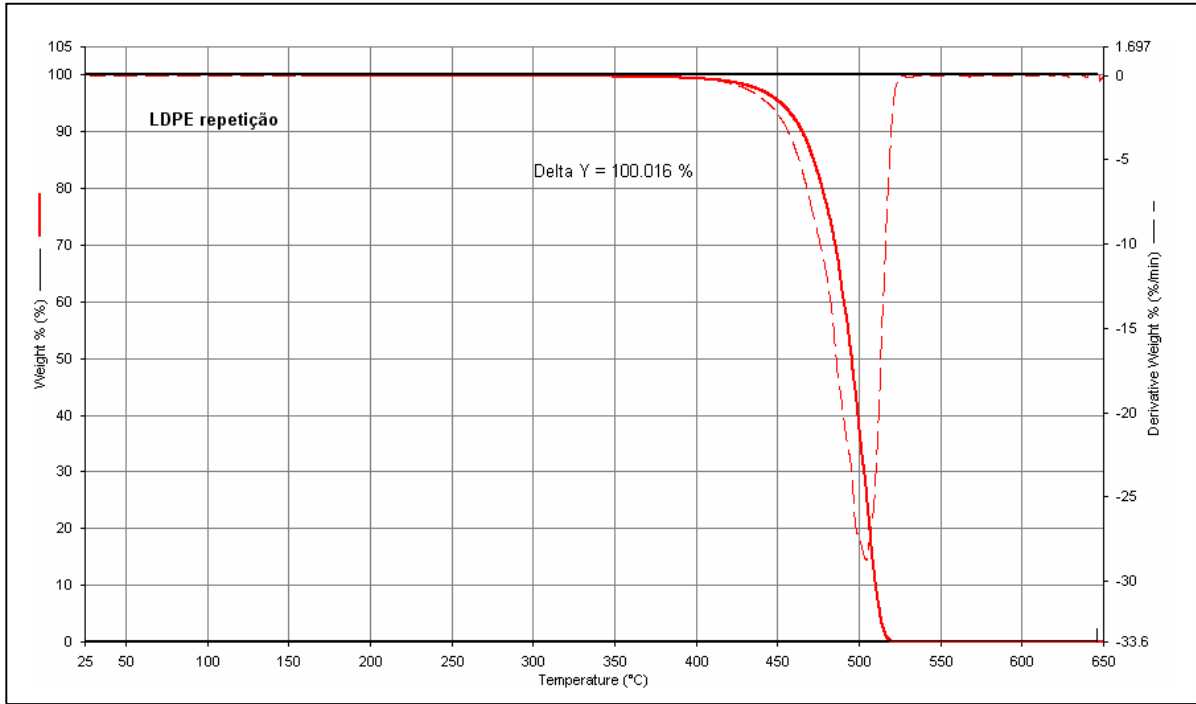
#### 4.1.1. Análise termogravimétrica

Com a caracterização dos polímeros, polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP), através da técnica de análise termogravimétrica (TGA) foi possível estudar a estabilidade térmica de cada um deles. Esta técnica baseou-se na análise de uma determinada massa de amostra, durante uma varredura em temperatura controlada, mas também se poderia controlar o tempo. As variações observadas na massa das amostras podem estar relacionadas com a sua decomposição e a evolução de produtos voláteis, durante o processo de análise. Através dessa caracterização foram identificadas as temperaturas de decomposição e quantificadas as percentagens de perda de massa nas etapas de degradação das amostras. Durante essa análise foram obtidas duas curvas que se identificam como a curva de perda de massa da amostra relacionada à variação da temperatura (curva cheia) e a derivada dessa curva de decomposição (curva pontilhada). O pico presente na curva derivativa da decomposição da amostra significa, fisicamente, a temperatura na qual a perda de massa da amostra é máxima (perda de peso total). Esta análise também apresentou a temperatura inicial de degradação das amostras.

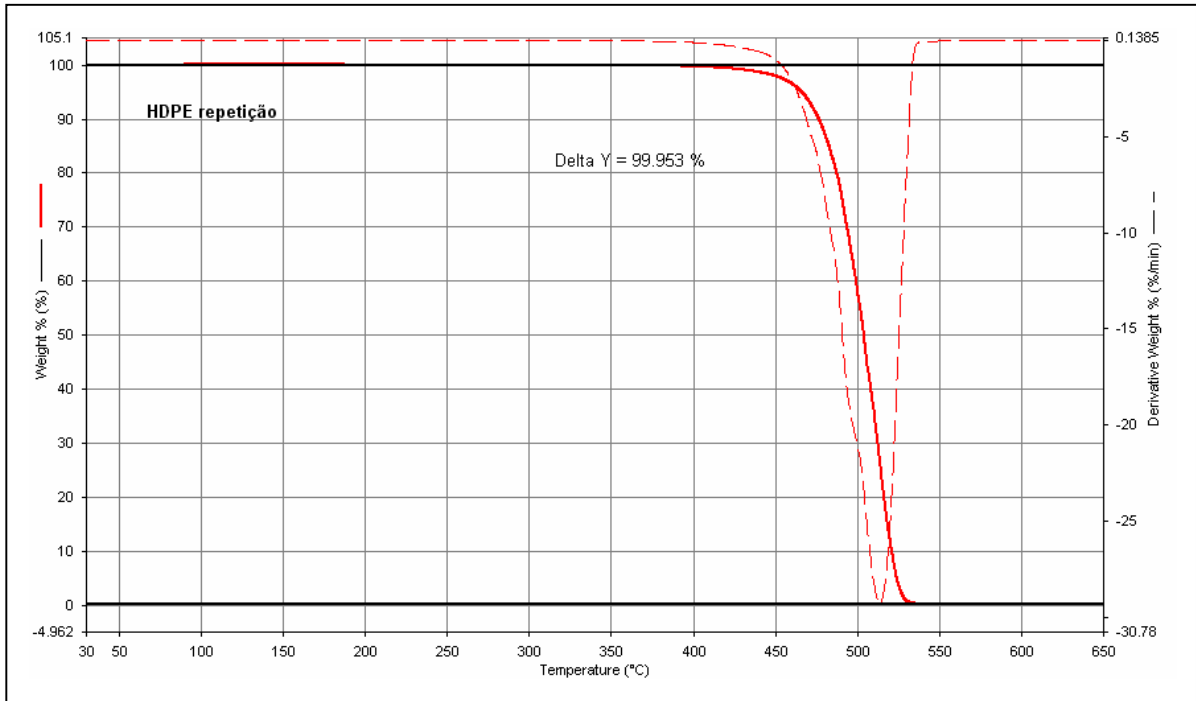
Os polímeros analisados por termogravimetria apresentaram os respectivos valores de temperatura de degradação térmica para uma perda de peso inicial: 350 °C, 390 °C e 350 °C. Para uma perda de peso total desses polímeros, as temperaturas de degradação térmica foram respectivamente: 520 °C, 535 °C e 510 °C, conforme mostrado nas Figuras 11, 12 e 13.

Além disso, os polímeros apresentaram os respectivos valores de temperatura de degradação térmica para uma perda de peso de 50% ( $T_{50}$ ): 495 °C, 505 °C e 475 °C. Onde, os níveis de temperatura de degradação térmica dos polímeros foram maiores para o PEAD e menores para o PP, o que está de acordo com o trabalho de LEE *et al.* (2002).

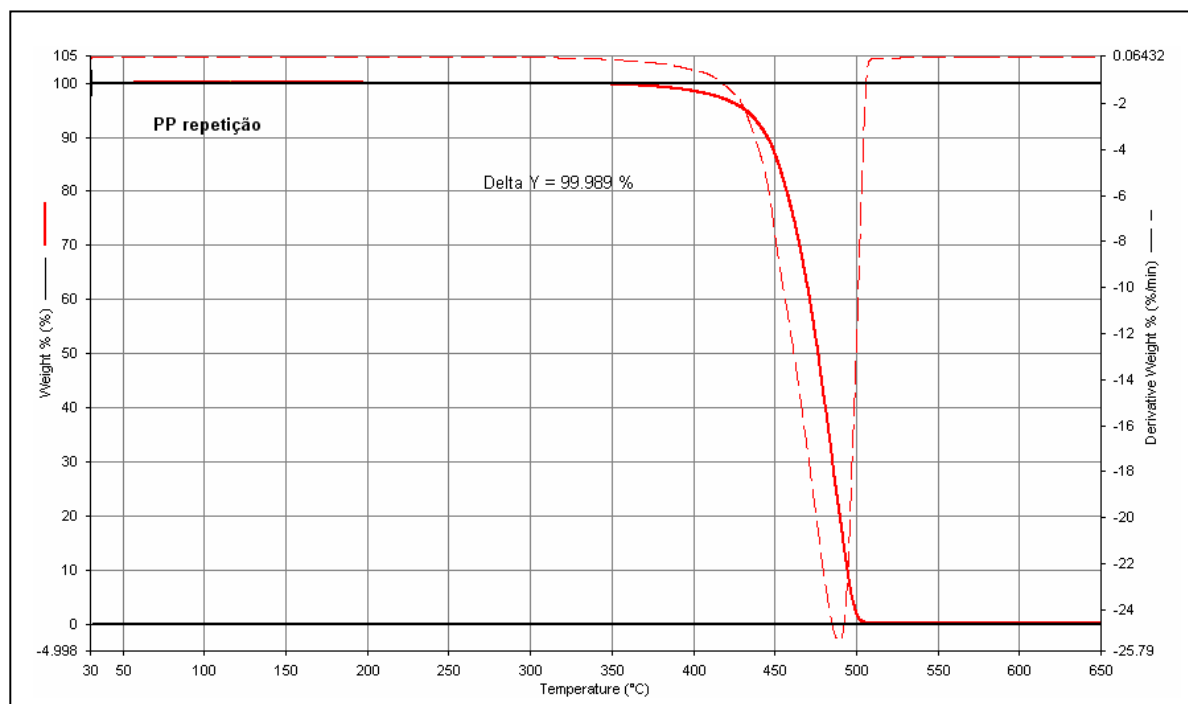
Por outro lado, na presença de solvente, ou seja, as cargas combinadas dos polímeros com a vaselina (mistura de parafinas), também apresentaram temperaturas de solubilização diferentes quando comparadas à situação de degradação do polímero puro, onde o PEBD se tornou mais fácil de ser solubilizado e o PP mais difícil, o que pode ser justificado pela maior interação polímero/solvente quando se tratando do PEBD.



**Figura 11.** Curva de degradação do PEBD, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.



**Figura 12.** Curva de degradação do PEAD, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.



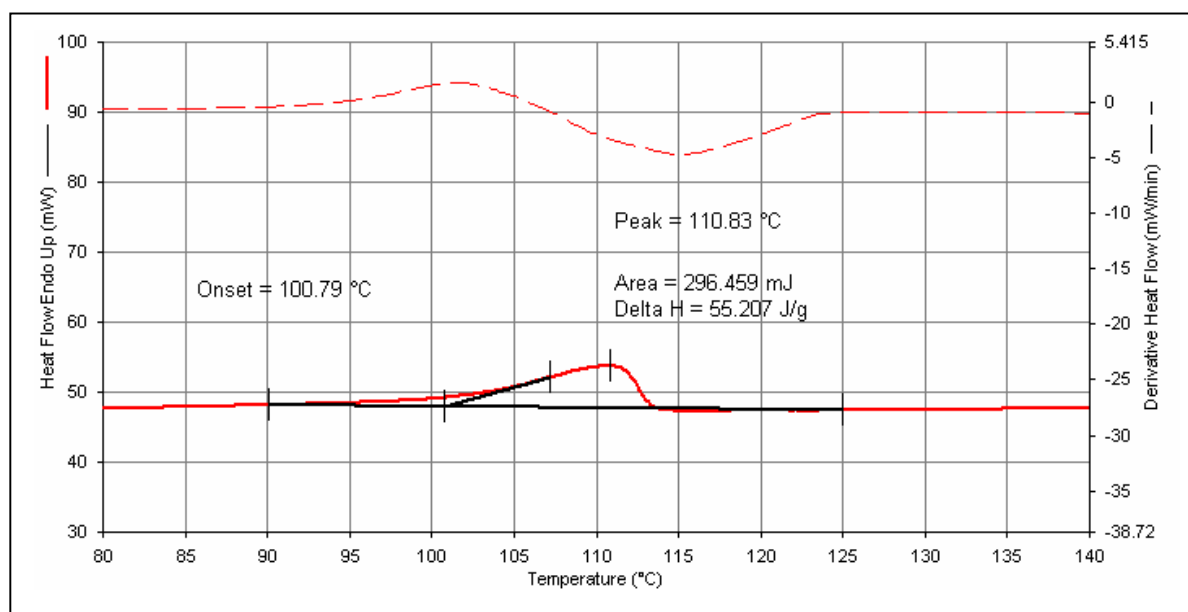
**Figura 13.** Curva de degradação do PP, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.

#### 4.1.2. Calorimetria diferencial de varredura

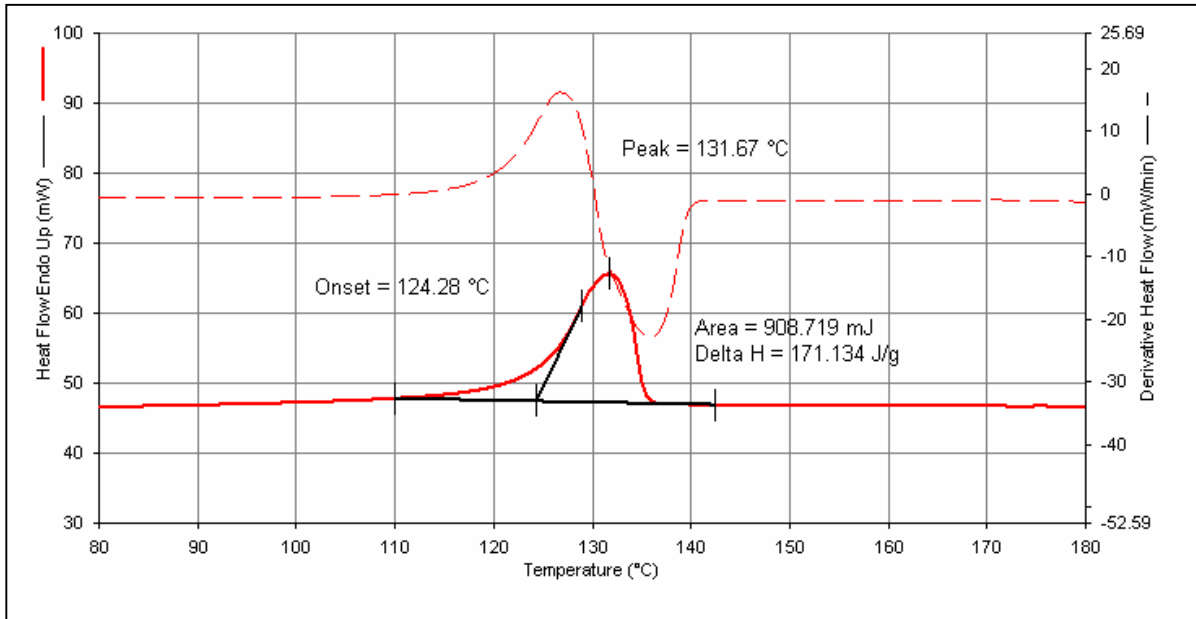
Através da caracterização dos polímeros, polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP), por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram determinadas as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e os valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) destes polímeros. Nesta análise, geralmente são realizadas três corridas na mesma amostra: um primeiro aquecimento (apagando-se a história térmica da amostra, um resfriamento (promovendo-se a cristalização da amostra) e um segundo aquecimento (retirando-se a temperatura de fusão da amostra). Porém, nesta dissertação, só foi realizada uma corrida (varredura), ou seja, um único aquecimento, devido à problemas existentes no equipamento, possibilitando somente um aquecimento. De acordo com essa análise foram identificadas as temperaturas e as entalpias de fusão das amostras durante o processo de aquecimento, sendo obtidas duas curvas que se identificam como a curva de taxa de calor da reação endotérmica relacionada à variação da temperatura (curva cheia) e a derivada dessa curva de aquecimento (curva pontilhada). O pico presente na curva de aquecimento da amostra significa, fisicamente, a temperatura na qual a amostra se funde completamente (temperatura de fusão), representada pela palavra “peak”, e a palavra “onset” representa a temperatura em que as amostras de polímeros começam a se fundir.

Os polímeros analisados por calorimetria diferencial de varredura apresentaram os respectivos valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ): 110,83 °C, 131,67 °C e 162,83 °C, conforme mostrado nas Figuras 14, 15 e 16. Os valores de temperatura de fusão encontrados estão de acordo com a temperatura de solubilização desses polímeros na vaselina (mistura de parafinas).

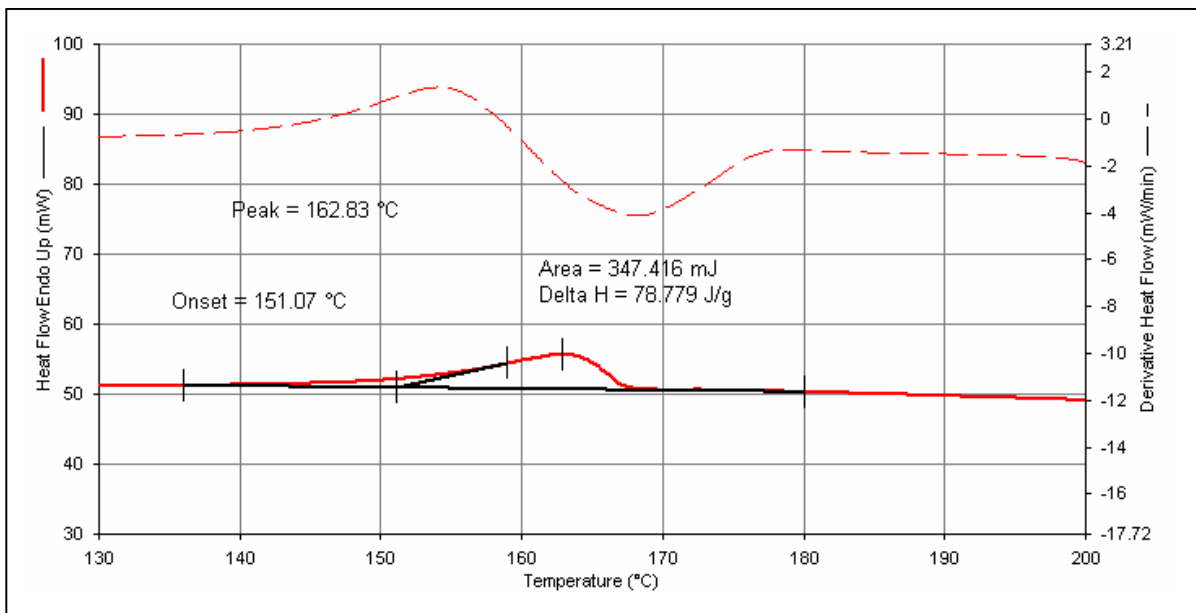
Os valores de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) do PEBD, do PEAD e do PP determinados por DSC foram respectivamente, 55,207 J/g, 171,134 J/g e 78,779 J/g, como mostrado nas Figuras 14, 15 e 16. Como os valores teóricos de entalpia de fusão do PE e do PP contendo 100% de cristalinidade ( $\Delta H_m^{100}$ ) são respectivamente, 293 J/g e 195 J/g, conforme apresentado no trabalho de ROCHA (2004), os valores de grau de cristalinidade aproximados, encontrados para o PEBD, PEAD e PP foram respectivamente, 19%, 58% e 40%. Os valores de cristalinidade para o PEBD e o PEAD, segundo a literatura de MANO & MENDES (1999), são respectivamente: até 60% e até 95%. Para o PP isotático, o valor de cristalinidade é de 55 – 65%, para o PP sindiotático é de 50 – 75% e para o PP atático é de 0%, de acordo com o trabalho de KRICHELDORF (1990). Sendo assim, os valores encontrados estão bem abaixo desses referenciais, indicando que o PEBD, provavelmente, é altamente ramificado, o que pode ter favorecido o craqueamento. No entanto, o PEAD e o PP, apesar de apresentarem baixa cristalinidade, mostraram-se mais difíceis de serem craqueados que o PEBD, devido à maior linearidade apresentada pelo PEAD e à pequena taticidade do PP. E, provavelmente, esta baixa taticidade apresentada pelo PP deve ter influenciado no seu baixo grau de cristalinidade.



**Figura 14.** Temperatura de fusão do PEBD, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.



**Figura 15.** Temperatura de fusão do PEAD, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.



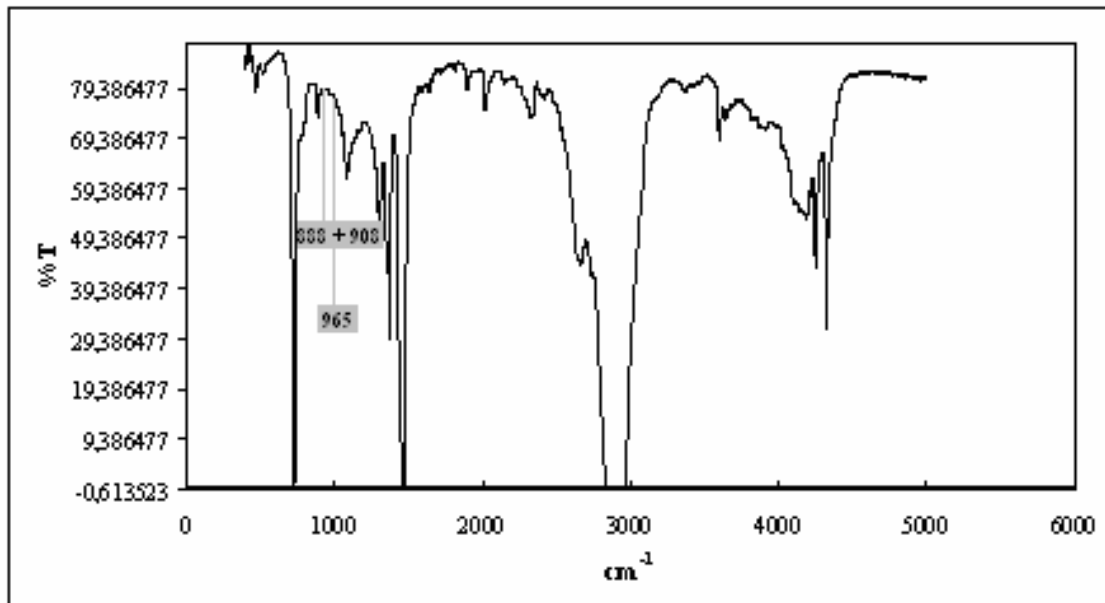
**Figura 16.** Temperatura de fusão do PP, a razão de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.



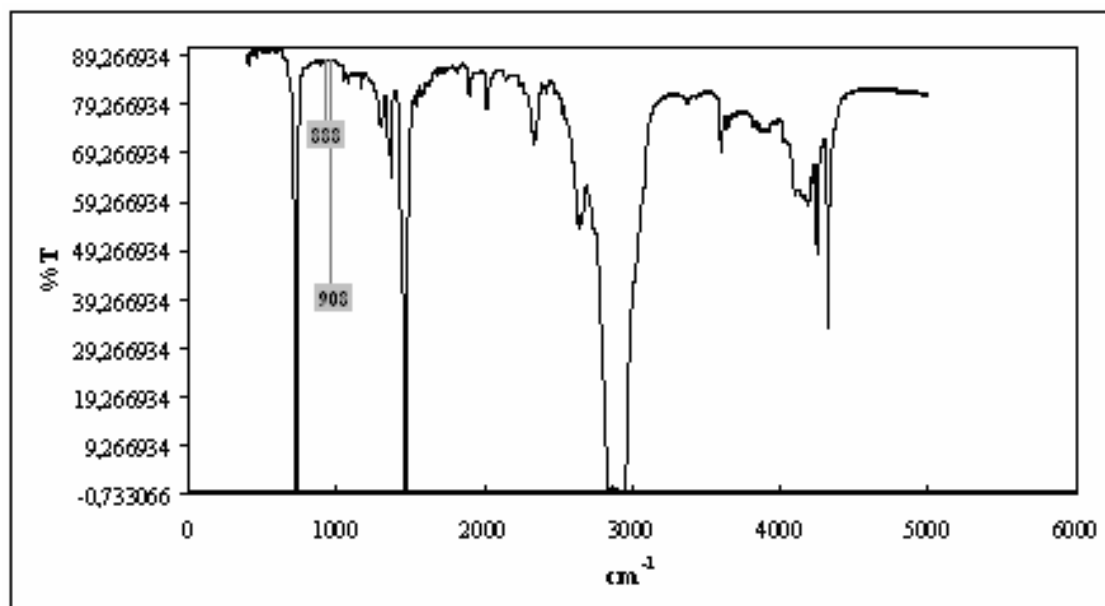
#### 4.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho utilizada para analisar os polímeros (polietilenos de baixa (PEBD) e de alta (PEAD) densidades, e polipropileno (PP)) mostrou que as áreas das bandas de vinileno ( $965\text{ cm}^{-1}$ ), vinila ( $908\text{ cm}^{-1}$ ) e vinilideno ( $888\text{ cm}^{-1}$ ) foram encontradas e calculadas no espectro do PEBD (Figura 17), sendo que as bandas de vinila e vinilideno foram encontradas juntas, representando um único valor de área e no espectro do PEAD (Figura 18), foram calculadas as áreas das bandas de vinila e vinilideno, mas não foi encontrada a banda de vinileno. Já no espectro do PP (Figura 19) não foram encontradas essas bandas devido à não existirem. Como as espessuras dos filmes de PEBD e de PEAD medidas foram de  $0,0140\text{ cm}$  e  $0,0110\text{ cm}$ , respectivamente, foi possível normalizar a área total (vinileno + vinila + vinilideno) dos espectros do PEBD e do PEAD pelas espessuras de seus filmes, resultando em dois valores de  $A_T/b$ ,  $40,214\text{ cm}$  para o PEBD e  $4,000\text{ cm}$  para o PEAD, que foram lidos na curva de calibração de polietileno, e então, foram determinados os valores de  $(1/M_n) \cdot 10^5$  correspondentes ao inverso do peso molecular numérico médio, de aproximadamente  $1,581$  para o PEBD e  $0,157$  para o PEAD, conforme mostrado na Figura 20. Dessa forma, os valores de  $M_n$  estimados foram  $6,3 \times 10^4$  para o PEBD e  $6,4 \times 10^5$  para o PEAD, os quais estão dentro da faixa (entre  $10^4$  e  $10^6$ ) representante de polímeros industrializados, segundo a literatura de MANO & MENDES (1999).

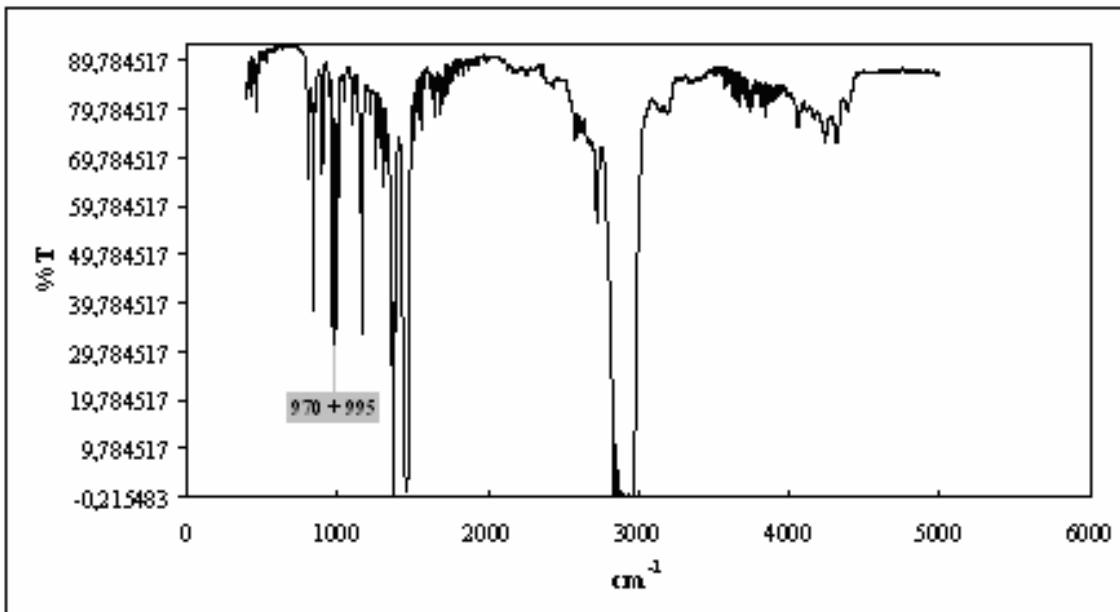
As áreas das bandas de configurações  $\alpha$ -hélices nas cadeias isotáticas ( $995\text{ cm}^{-1}$ ) e de padrão interno ( $970\text{ cm}^{-1}$ ) foram encontradas, porém juntas, e calculadas no espectro do PP (Figura 19), representando um único valor de área, e tornando possível o cálculo do índice de isotaticidade deste polímero que foi de  $7,63\%$ , significando pouquíssima ou quase nenhuma taticidade, indicando que a configuração da disposição dos grupos substituintes ou ramificações se dava de maneira aleatória. Esse baixo valor de índice de isotaticidade, ou seja, essa baixa taticidade, provavelmente deve ter contribuído com o seu baixo grau de cristalinidade.



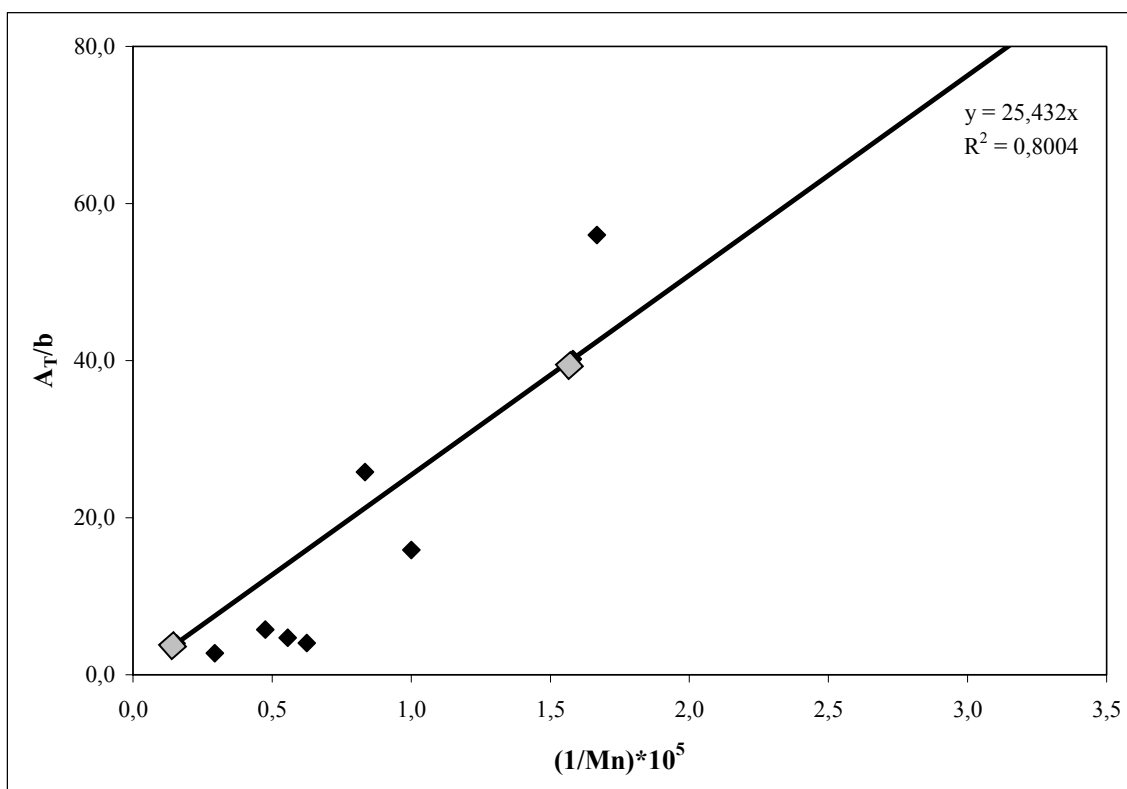
**Figura 17.** Espectro de FTIR do PEBD.



**Figura 18.** Espectro de FTIR do PEAD.



**Figura 19.** Espectro de FTIR do PP.



**Figura 20.** Curva de calibração do PE com valores estimados de peso molecular numérico médio de PEBD e PEAD.

## 4.2. Solubilização dos Polímeros

Os polímeros (polietilenos de baixa (PEBD) e de alta (PEAD) densidades, e polipropileno (PP)) foram solubilizados na vaselina (mistura de parafinas) para dar origem às cargas combinadas, a diferentes concentrações (2% p/p, 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p). As temperaturas, conforme mostra a Tabela 15, nas quais foi alcançada a solubilização completa dos polímeros estavam de acordo com dados de temperatura de fusão dos mesmos, segundo apresentado na literatura por COUTINHO *et al.* (2003), MANO & MENDES (1999) e KRICHELDORF (1990). Outro ponto importante, é que as temperaturas utilizadas ficaram abaixo do ponto de fulgor do óleo mineral, composto base da vaselina (mistura de parafinas) usada, que era 188 °C. Além disso, as cargas combinadas resultantes permaneceram fluidas, a temperatura ambiente, e não somente sob aquecimento, por períodos iguais ou superiores a três dias, dependendo do tipo de carga (polímero e concentração), não havendo nenhum problema quanto ao seu armazenamento.

**Tabela 15.** Teste de solubilidade dos polímeros.

| Amostra | Mistura de Parafinas<br>(Solvente) |         |         |
|---------|------------------------------------|---------|---------|
|         | 110 °C                             | 130 °C  | 160 °C  |
| PEBD    | Solúvel                            | Solúvel | Solúvel |
| PEAD    | -                                  | Solúvel | Solúvel |
| PP      | -                                  | -       | Solúvel |

PEBD – Polietileno de baixa densidade; PEAD – Polietileno de alta densidade e PP – Polipropileno.

A diferença entre os parâmetros de solubilidade do óleo mineral e do polietileno é menor que a diferença entre os parâmetros de solubilidade do óleo mineral e do polipropileno, indicando maior solubilização do polietileno no óleo mineral, o que está de acordo com a literatura de LUCAS *et al.* (2001).

## 4.3. Caracterização do Material Inerte e dos Catalisadores

A partir da caracterização do inerte e dos catalisadores, foram obtidos resultados, que estão apresentados e discutidos a seguir.

### 4.3.1. Distribuição de tamanho de partícula

Com a determinação da granulometria média do caulim (material inerte) e dos catalisadores por Distribuição de Tamanho de Partícula, comprovou-se que os catalisadores comerciais de FCC de baixa, de média e de alta atividades, e o caulim escolhidos, apresentavam granulometrias parecidas, ou seja, estavam dentro da mesma faixa de granulometria, todos com tamanho médio de partículas em torno de 70 µm.

### 4.3.2. Fluorescência de raios X

A determinação da composição química global do material inerte e dos catalisadores, utilizando a técnica de FRX, forneceu os teores percentuais dos óxidos constituintes, de acordo com o programa utilizado pelo equipamento. A composição destas amostras foi determinada utilizando o programa 3EL, o qual forneceu os resultados em teores dos óxidos de Na, Si e Al.

A Tabela 16 apresenta os resultados de Fluorescência de Raios X (FRX) para as amostras de catalisadores de baixa, de média e de alta atividades e para a amostra de caulim (material inerte), demonstrando que os valores dos óxidos foram relativamente próximos, embora os catalisadores apresentem cristalinidade e percentuais de zeólita Y diferentes (o que os caracteriza como catalisadores de baixa, de média e de alta atividades), servindo, o caulim (amorfo), como material para o teste em branco no processo de craqueamento catalítico fluido (FCC).

**Tabela 16.** Resultados de FRX para os catalisadores comerciais de FCC e para o caulim.

| Amostra        | SiO <sub>2</sub> (%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | Na <sub>2</sub> O (%) |
|----------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Caulim         | 53,0                 | 42,7                               | 0,15                  |
| Catalisador BA | 53,7                 | 42,6                               | 0,19                  |
| Catalisador MA | 54,1                 | 41,4                               | 0,26                  |
| Catalisador AA | 53,8                 | 41,8                               | 0,32                  |

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

### 4.3.3. Adsorção de N<sub>2</sub> (quant-sorb)

A partir das medidas das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, foram calculadas as áreas e a porosidade dos catalisadores comerciais de FCC utilizados no presente trabalho. As isotermas de adsorção e dessorção das amostras não foram apresentadas, porque o equipamento fornece diretamente os valores das áreas de microporos e externa, e do volume microporoso.

As áreas superficiais dos catalisadores foram obtidas através da aplicação do método B.E.T. às isotermas de adsorção. O método de B.E.T geralmente não é aplicado a sólidos microporosos, pois se infere um certo erro quanto às bases da teoria B.E.T., conforme a literatura de GREGG & SING (1982), porque o número de camadas adsorvidas nos microporos não é infinita devido à própria restrição espacial imposta pela dimensão dos poros em relação aos adsorventes. O método consiste em obter a capacidade da monocamada, isto é, a quantidade de substância que cobriria toda a superfície com uma monocamada adsorvida, a partir das isotermas de adsorção física, determinadas experimentalmente.

O volume microporoso foi obtido através do método *t-plot*, que consiste em colocar em forma de gráfico o volume adsorvido em função do valor de *t*, que representa a espessura estatística do filme formado por um adsorbato sobre um adsorbente não poroso, a

uma determinada pressão. Para o cálculo de t utilizou-se a equação de Harkins & Jura, Equação 15, segundo apresentado na literatura por GREGG & SING (1982), a qual é mais indicada do que a equação de B.E.T. para sólidos microporosos.

$$t = \left\{ 13,990 \div \left[ 0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right) \right] \right\}^{0,500}$$

**Equação 15.** Equação de Harkins & Jura [GREGG & SING (1982)].

Onde: P é a pressão total e P<sub>0</sub> a pressão parcial de vapor do adsorbato aplicada em um dado intervalo.

Os valores de área específica e de volume microporoso dos catalisadores, determinados através da caracterização por Adsorção de N<sub>2</sub>, e utilizados para avaliar as possíveis alterações texturais nos catalisadores, mostraram que o catalisador de alta atividade apresenta os sítios ativos (sítios ácidos) mais disponíveis às cargas, acarretando numa maior permanência das cargas no interior deste catalisador, devido aos elevados valores de área específica e de volume microporoso encontrados, conforme mostra a Tabela 17, quando comparado com os catalisadores de baixa e de média atividades. Esse resultado foi comprovado pelo percentual de zeólita Y contida nos catalisadores, pois o catalisador de maior atividade contém maior percentual de zeólita Y.

**Tabela 17.** Valores de áreas específica e externa, e de volume microporoso para os catalisadores comerciais de FCC.

| <b>Amostra</b>        | <b>Área Específica<br/>(m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Área Externa<br/>(m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Volume<br/>Microporoso<br/>(cm<sup>3</sup>/g)</b> |
|-----------------------|--|---|--|
| <b>Catalisador BA</b> | 266  | 57,52                                     | 0,088  |
| <b>Catalisador MA</b> | 276  | 58,70                                     | 0,092  |
| <b>Catalisador AA</b> | 422  | 47,39                                     | 0,118  |

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

#### 4.4. Craqueamento Catalítico Fluido

Os resultados obtidos no processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) de cargas combinadas de PEBD, PEAD e PP com vaselina, frente aos catalisadores comerciais de FCC (de baixa, de média e de alta atividades), possibilitaram a determinação do grau de eficiência deste craqueamento para a produção de frações combustíveis (Gasolina, Diesel e Resíduo).

#### 4.4.1. Cromatografia gasosa do produto líquido

As amostras de produtos líquidos foram analisadas por cromatografia gasosa com FID, para proporcionar a separação dos produtos em faixas, de acordo com padrões utilizados pela indústria petroquímica, e injetadas em triplicata, de modo a se obter uma reprodutibilidade. Hidrocarbonetos (hexano ( $C_6H_{14}$ ), dodecano linear ( $C_{12}H_{26}$ ) e eicosano ( $C_{20}H_{42}$ )) puros e misturados foram utilizados como padrões de referência (ou padrões internos), visando-se à demarcação dos limites das faixas de acordo com os tempos de retenção destes, dentro do cromatograma do padrão de FCC (contendo 50% de Gasolina ( $C_5-C_{12}$ ), 30% de Óleos Leves de Reciclo – LCO ( $C_{13}-C_{20}$ , o Diesel está dentro desta faixa) e 20% de Resíduo (acima de  $C_{20}$ )), conforme mostram as Figuras 21 e 22 e a Tabela 18.

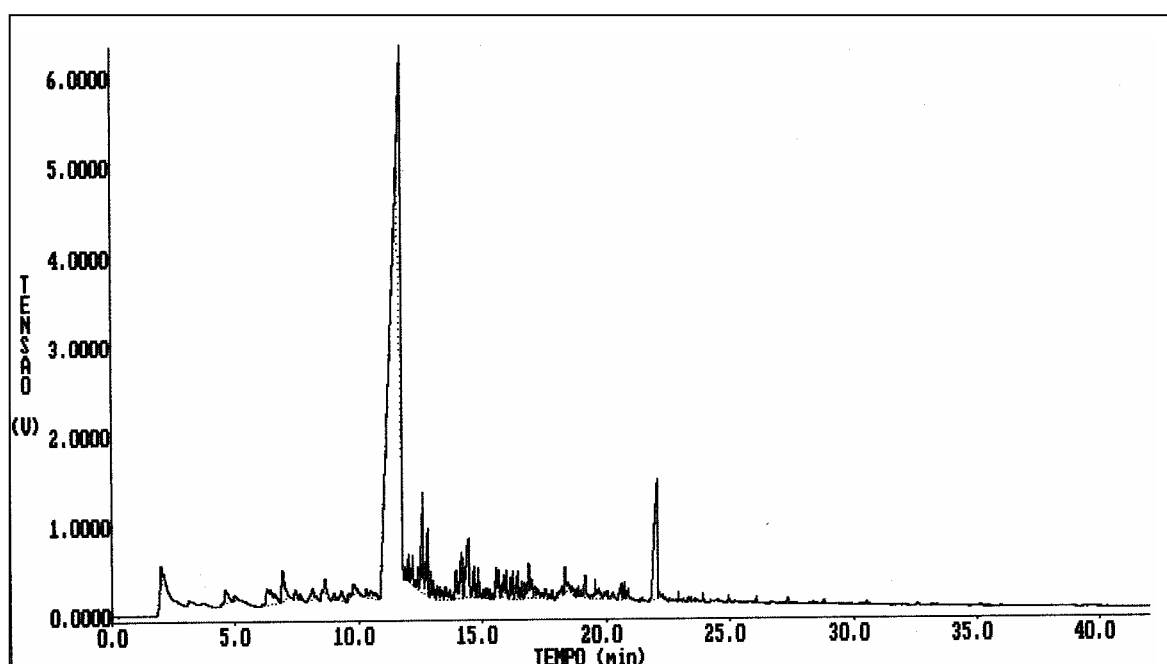


Figura 21. Cromatograma do padrão de FCC.

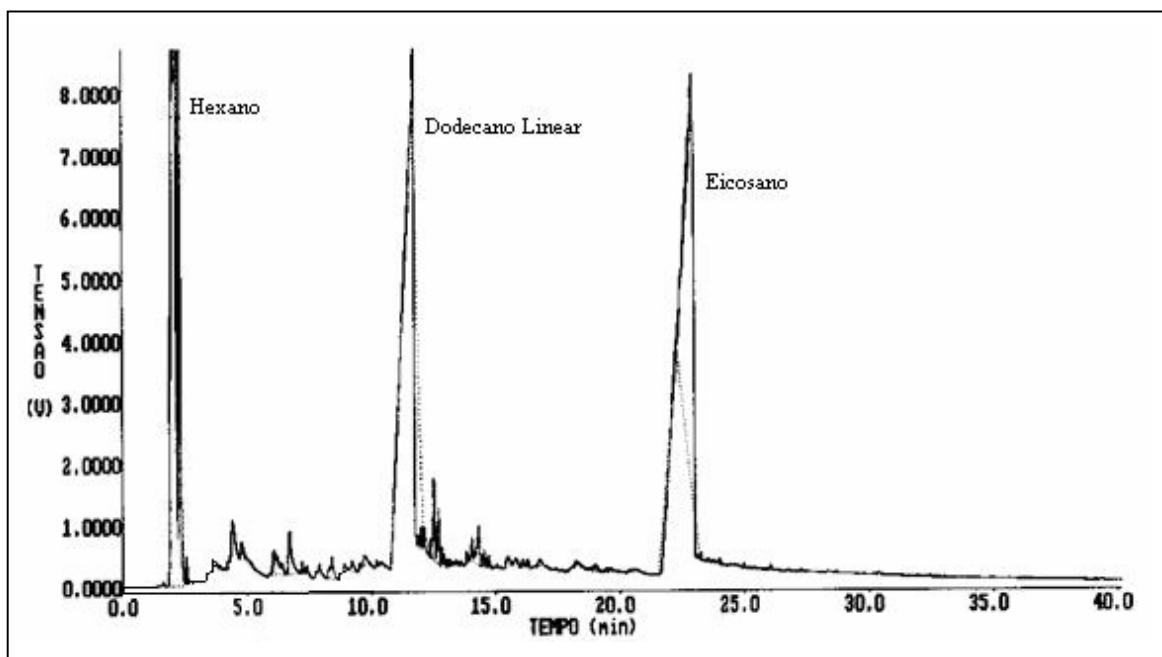


Figura 22. Cromatograma da mistura padrão de FCC – hexano – dodecano linear – eicosano.

Tabela 18. Demarcação das faixas de produto líquido de acordo com o tempo de retenção.

| Faixa Demarcada                             | Tempo de Retenção (min) |
|---|-------------------------|
| Gasolina (C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> ) | 0 – 11,607              |
| Diesel (C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> )  | 11,607 – 23,030         |
| Resíduo (acima de C <sub>20</sub> )         | 23,030 em diante        |

Nos cromatogramas dos produtos líquidos do craqueamento (Figuras I a XXXVI – Anexo I) foram demarcadas as faixas Gasolina, Diesel e Resíduo, de acordo com os tempos de retenção apresentados no cromatograma da mistura padrão de FCC – dodecano linear – eicosano (Figura 22). A partir da demarcação destes tempos de retenção foi possível calcular a fração percentual (Gasolina, Diesel e Resíduo) correspondente a cada faixa. Os cromatogramas dos produtos líquidos do craqueamento na presença de caulim apresentaram muitas semelhanças, com variações apenas de atenuação de picos. Entre os cromatogramas dos produtos líquidos do craqueamento na presença de catalisador, também foram notadas muitas semelhanças, somente diferenciadas pela atenuação de picos. Entretanto, ao se compararem os cromatogramas na presença de caulim e na presença de catalisador, observou-se que eram completamente diferentes.

Os produtos líquidos do processo de craqueamento da vaselina pura e das cargas combinadas de PEBD com vaselina a 2% p/p, 6% p/p e 10% p/p, apresentaram maior quantidade da fração Gasolina, na presença do catalisador de FCC de alta atividade,



mostrando maior eficiência deste catalisador para a produção desta fração. No caso do produto líquido das cargas combinadas de PEBD com vaselina a 2% p/p, 6% p/p e 10% p/p, essa maior quantidade da fração Gasolina deve ter sido obtida, provavelmente devido a ocorrer quebra de ramificações e da cadeia principal deste polímero, sendo necessário para isto, a presença do catalisador de maior atividade, conforme mostram a Tabela 19 e a Figura 23. O catalisador de média atividade foi suficiente para a obtenção de maior quantidade da fração Gasolina com a carga de PEBD a 4% p/p, de acordo com a Tabela 19 e a Figura 23, provavelmente em consequência de algum problema ocorrido no processo de solubilização deste polímero a 4% p/p, como por exemplo, temperatura, agitação, etc.

**Tabela 19.** Comportamento de craqueamento das cargas combinadas de PEBD com vaselina frente aos catalisadores comerciais de FCC para a produção de frações combustíveis.

| Carga  | Catalisador   | Frações (%) |        |         |
|--|---------------|-------------|--------|---------|
|  |               | Gasolina    | Diesel | Resíduo |
| <b>Vaselina<br/>(Mistura de<br/>Parafinas)</b> | <b>Inerte</b> | 73,2        | 22,3   | 4,5     |
|  | <b>BA</b>     | 79,0        | 19,0   | 2,0     |
|  | <b>MA</b>     | 74,8        | 23,7   | 1,5     |
|  | <b>AA</b>     | 87,5        | 11,8   | 0,7     |
| <b>2% PEBD</b>                                 | <b>Inerte</b> | 64,8        | 25,1   | 10,1    |
|  | <b>BA</b>     | 83,4        | 15,3   | 1,3     |
|  | <b>MA</b>     | 66,5        | 31,3   | 2,2     |
|  | <b>AA</b>     | 87,3        | 12,0   | 0,7     |
| <b>4% PEBD</b>                                 | <b>Inerte</b> | 50,6        | 37,3   | 12,1    |
|  | <b>BA</b>     | 77,9        | 20,4   | 1,7     |
|  | <b>MA</b>     | 82,7        | 16,6   | 0,7     |
|  | <b>AA</b>     | 79,1        | 20,0   | 0,9     |
| <b>6% PEBD</b>                                 | <b>Inerte</b> | 48,5        | 38,9   | 12,6    |
|  | <b>BA</b>     | 68,3        | 29,6   | 2,1     |
|  | <b>MA</b>     | 68,4        | 29,9   | 1,7     |
|  | <b>AA</b>     | 71,6        | 26,5   | 1,9     |
| <b>10% PEBD</b>                                | <b>Inerte</b> | 63,5        | 28,6   | 7,9     |
|  | <b>BA</b>     | 68,3        | 29,9   | 1,8     |
|  | <b>MA</b>     | 73,1        | 25,4   | 1,5     |
|  | <b>AA</b>     | 82,4        | 16,2   | 1,4     |

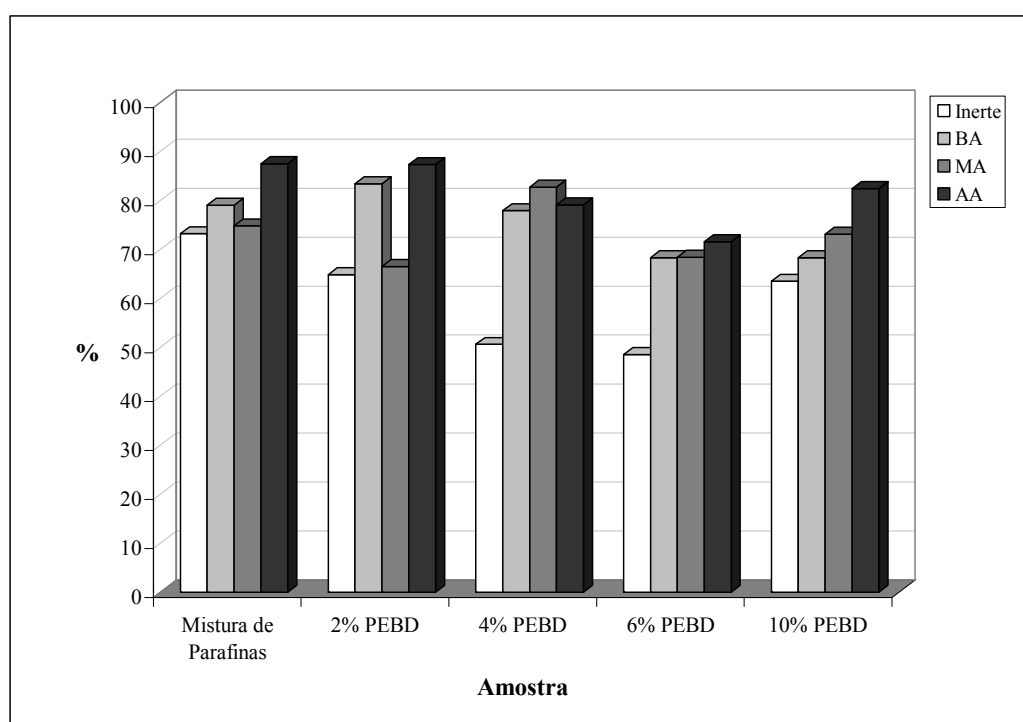
PEBD – Polietileno de baixa densidade;

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

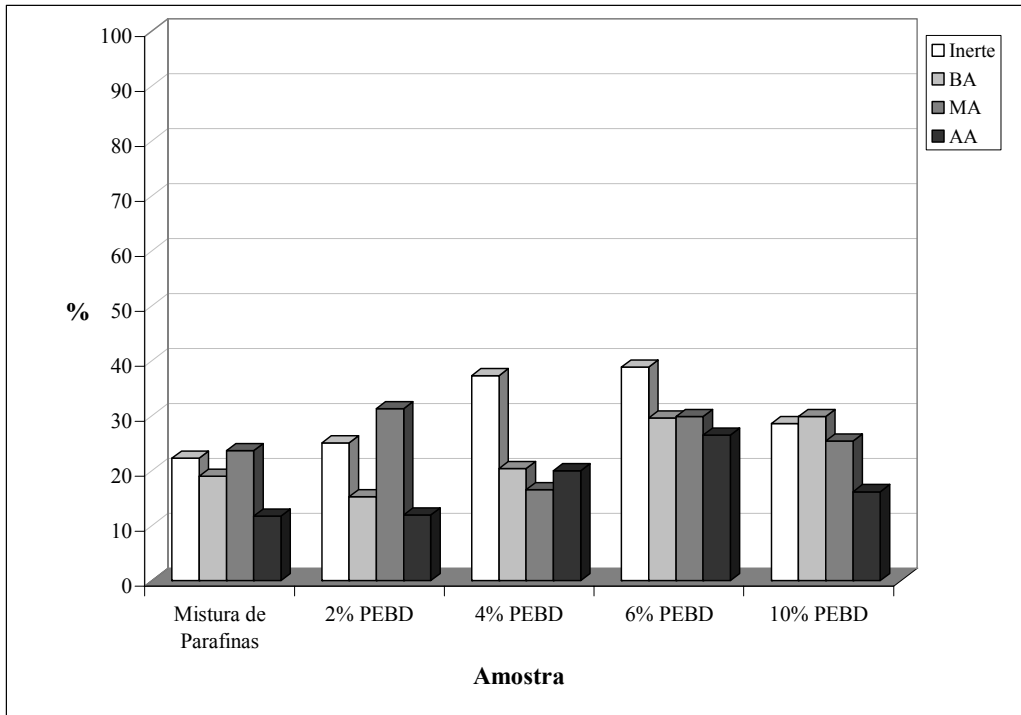
Para concentrações de 6% p/p e 10% p/p, da mistura PEBD com vaselina, foi observado um aumento significativo na produção da fração Diesel, em relação às outras concentrações deste polímero, conforme mostram a Tabela 19 e a Figura 24, que apresentou maior craqueamento nesta faixa para todos os catalisadores testados e também

para o teste em branco (craqueamento térmico). Para as cargas combinadas de PEBD a 4% p/p e 6% p/p, o material inerte se mostrou mais efetivo para a produção da fração Diesel, indicando a ocorrência preferencial de craqueamento térmico (Tabela 19 e a Figura 24). Já para a carga de PEBD a 2% p/p, a maior quantidade da fração Diesel foi produzida na presença do catalisador de média atividade e para o PEBD a 10% p/p foi suficiente o catalisador de baixa atividade, para quebrar menos as ramificações, e mais a cadeia principal em tamanhos maiores (fração Diesel), como mostrado na Tabela 19 e na Figura 24.

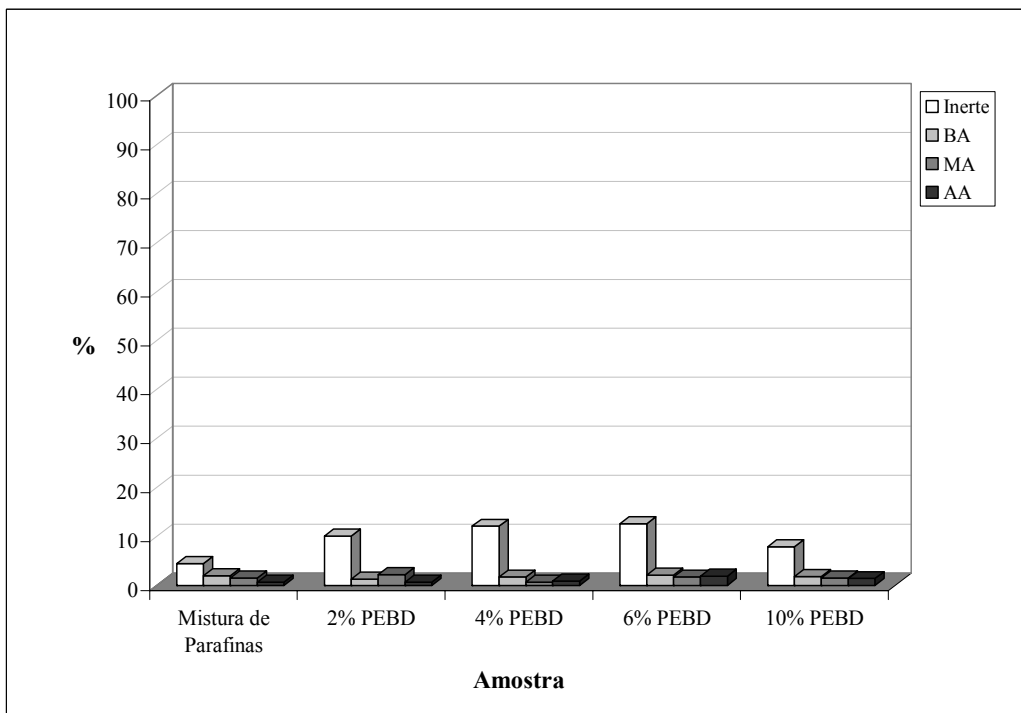
Para a produção da fração Resíduo (Tabela 19 e Figura 25), o inerte se mostrou mais eficiente para todas as concentrações de PEBD, indicando que houve mais craqueamento térmico.



**Figura 23.** Craqueamento de cargas combinadas de PEBD para a produção da fração Gasolina.



**Figura 24.** Craqueamento de cargas combinadas de PEBD para a produção da fração Diesel.



**Figura 25.** Craqueamento de cargas combinadas de PEBD para a produção da fração Resíduo.

Os produtos líquidos do craqueamento das cargas combinadas do polímero PEAD com vaselina a 2% p/p e 4% p/p, apresentaram um aumento significativo na produção da fração Diesel, e também, um aumento da fração Resíduo, quando comparada à mistura de PEBD com vaselina em todas as concentrações, conforme mostram as Figuras 26 e 27 e a Tabela 20, mas, mesmo assim, prevaleceu o craqueamento térmico, uma vez que na presença do material inerte houve maior produção de cada uma destas frações.

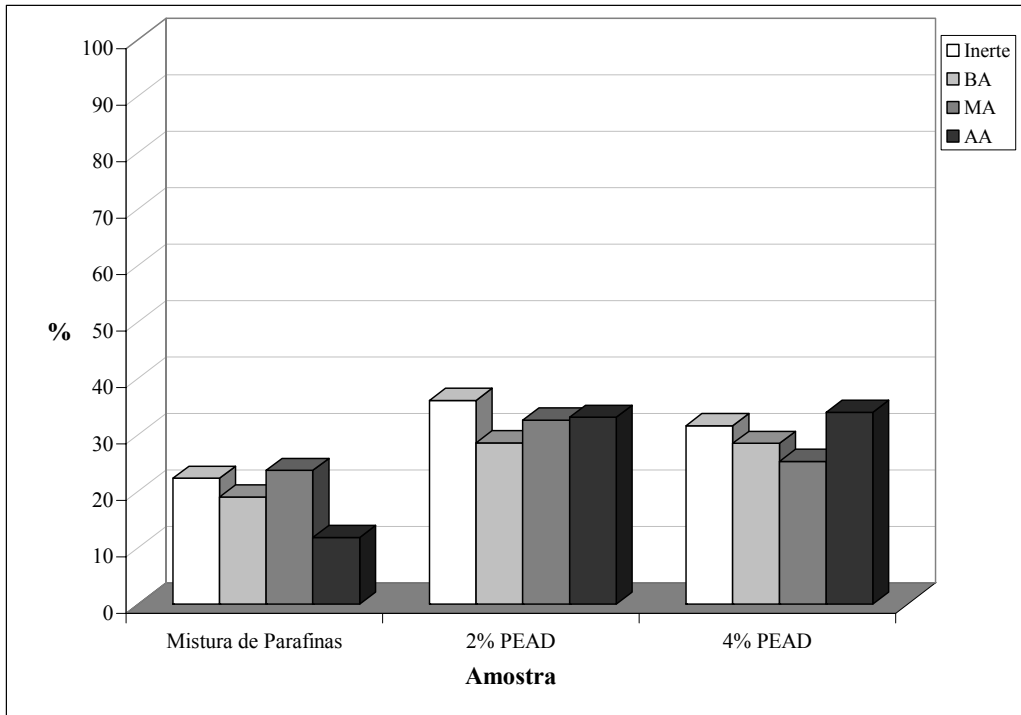
**Tabela 20.** Comportamento de craqueamento das cargas combinadas de PEAD com vaselina frente aos catalisadores comerciais de FCC para a produção de frações combustíveis.

| Carga                                 | Catalisador | Frações (%) |        |         |
|---------------------------------------|-------------|-------------|--------|---------|
|                                       |             | Gasolina    | Diesel | Resíduo |
| Vaselina<br>(Mistura de<br>Parafinas) | Inerte      | 73,2        | 22,3   | 4,5     |
|                                       | BA          | 79,0        | 19,0   | 2,0     |
|                                       | MA          | 74,8        | 23,7   | 1,5     |
|                                       | AA          | 87,5        | 11,8   | 0,7     |
| 2% PEAD                               | Inerte      | 49,2        | 36,1   | 14,7    |
|                                       | BA          | 69,4        | 28,6   | 2,0     |
|                                       | MA          | 64,8        | 32,6   | 2,6     |
|                                       | AA          | 65,1        | 33,1   | 1,8     |
| 4% PEAD                               | Inerte      | 53,1        | 31,6   | 15,3    |
|                                       | BA          | 70,2        | 28,5   | 1,3     |
|                                       | MA          | 72,8        | 25,3   | 1,9     |
|                                       | AA          | 63,7        | 34,0   | 2,3     |

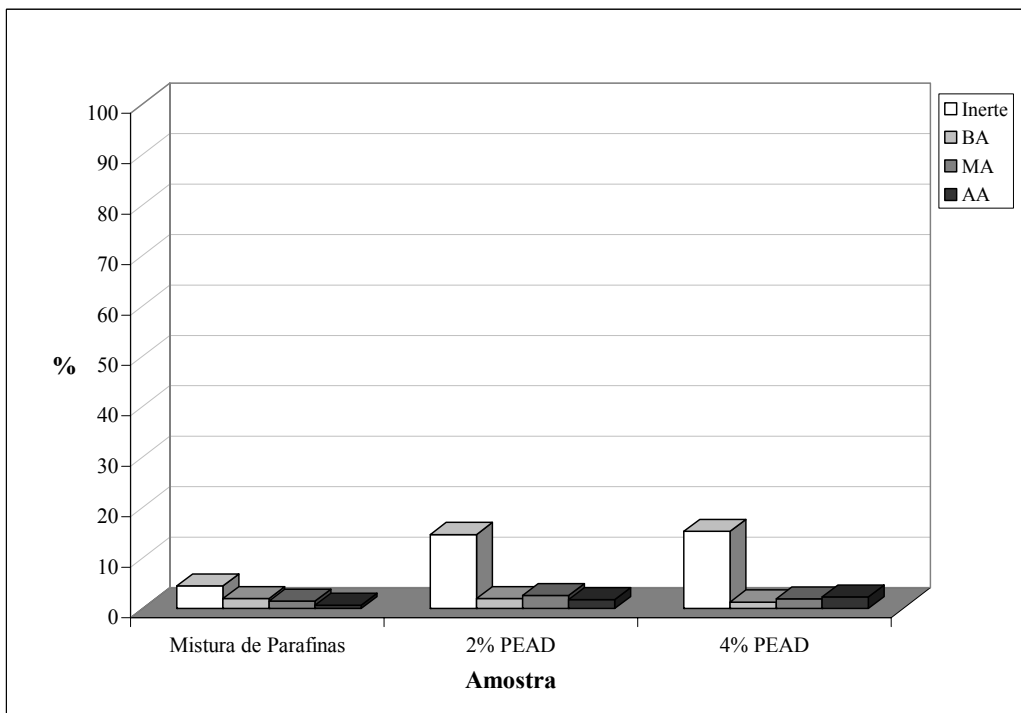
PEAD – Polietileno de alta densidade;

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

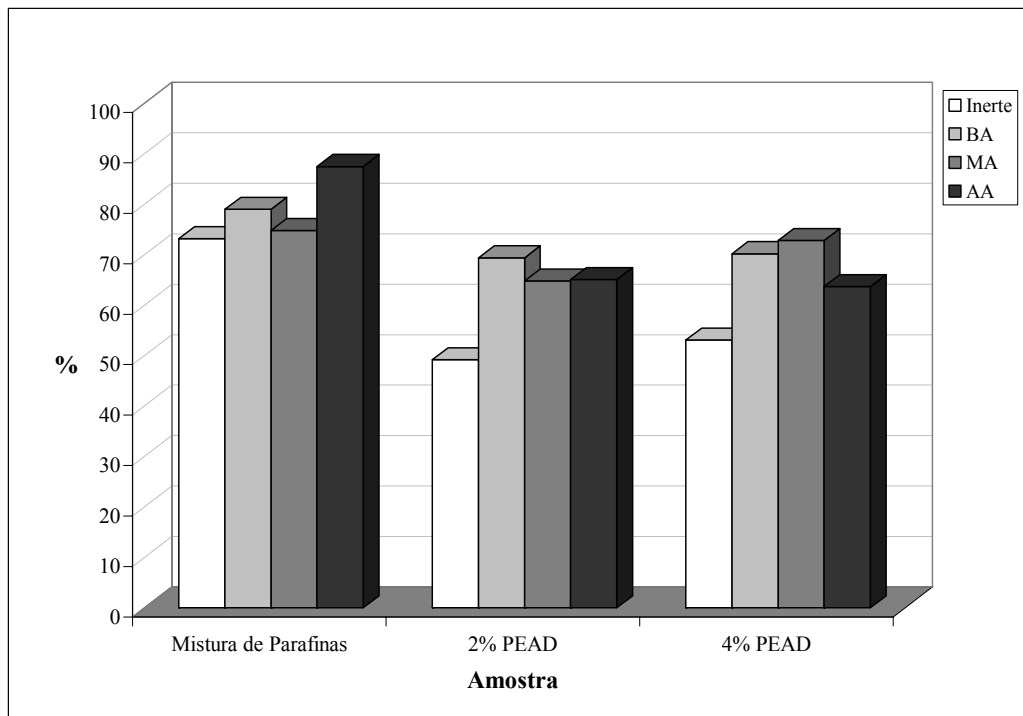
Para uma maior produção da fração Gasolina (Tabela 20 e Figura 28), o catalisador de baixa atividade foi suficiente com a carga de PEAD a 2% p/p, já para o PEAD a 4% p/p, o catalisador de média atividade apresentou melhor desempenho, provavelmente devido a ser necessário um catalisador de atividade mais elevada para quebrar a cadeia principal deste polímero, quando a quantidade de PEAD era maior na carga combinada.



**Figura 26.** Craqueamento de cargas combinadas de PEAD para a produção da fração Diesel.



**Figura 27.** Craqueamento de cargas combinadas de PEAD para a produção da fração Resíduo.



**Figura 28.** Craqueamento de cargas combinadas de PEAD para a produção da fração Gasolina.

No produto líquido do craqueamento da carga de PP a 2% p/p e 4% p/p, a produção de maior quantidade das frações Diesel e Resíduo foi favorecida, na presença do material inerte, indicando que o craqueamento térmico prevaleceu, conforme mostram a Tabela 21 e as Figuras 29 e 30.

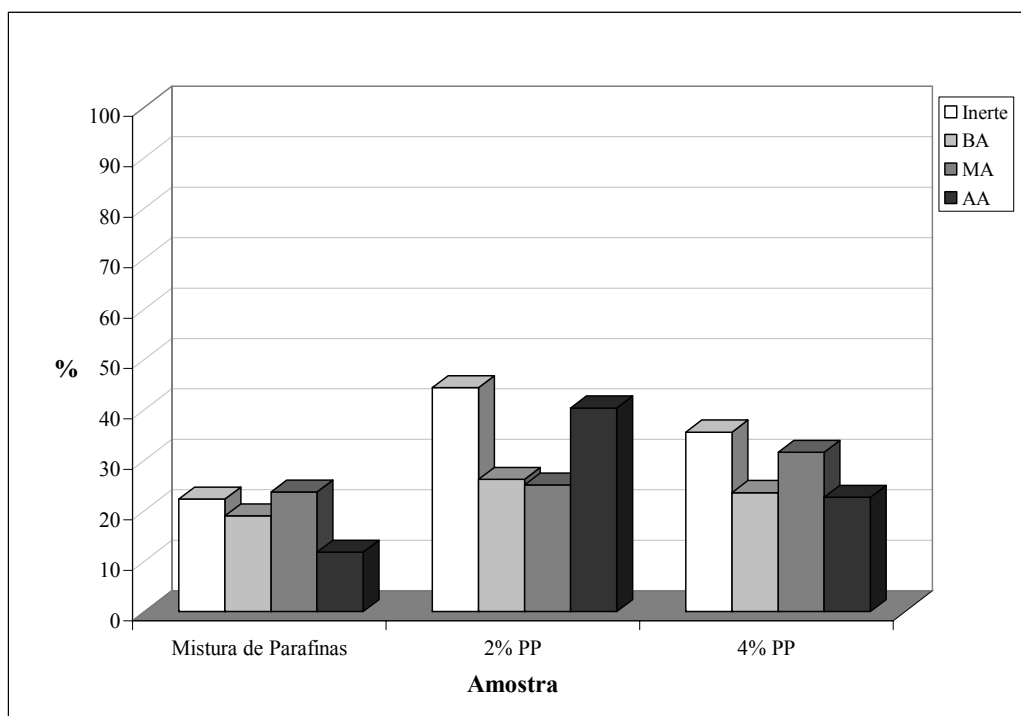
Para o produto líquido do craqueamento da carga de PP a 2% p/p, o catalisador de média atividade demonstrou maior rendimento para a produção da fração Gasolina, e já para a carga de PP a 4% p/p, foi necessário um catalisador de maior atividade, o catalisador de alta atividade, para proporcionar maior quantidade da fração Gasolina, provavelmente devido à baixa taticidade deste polímero, fazendo-se necessário, primeiramente, a atuação de um catalisador de maior atividade para quebrar sua cadeia principal em tamanhos menores (fração Gasolina), quanto maior a quantidade deste polímero existente na carga combinada, de acordo com a Tabela 21 e a Figura 31.

**Tabela 21.** Comportamento de craqueamento das cargas combinadas de PP com vaselina frente aos catalisadores comerciais de FCC para a produção de frações combustíveis.

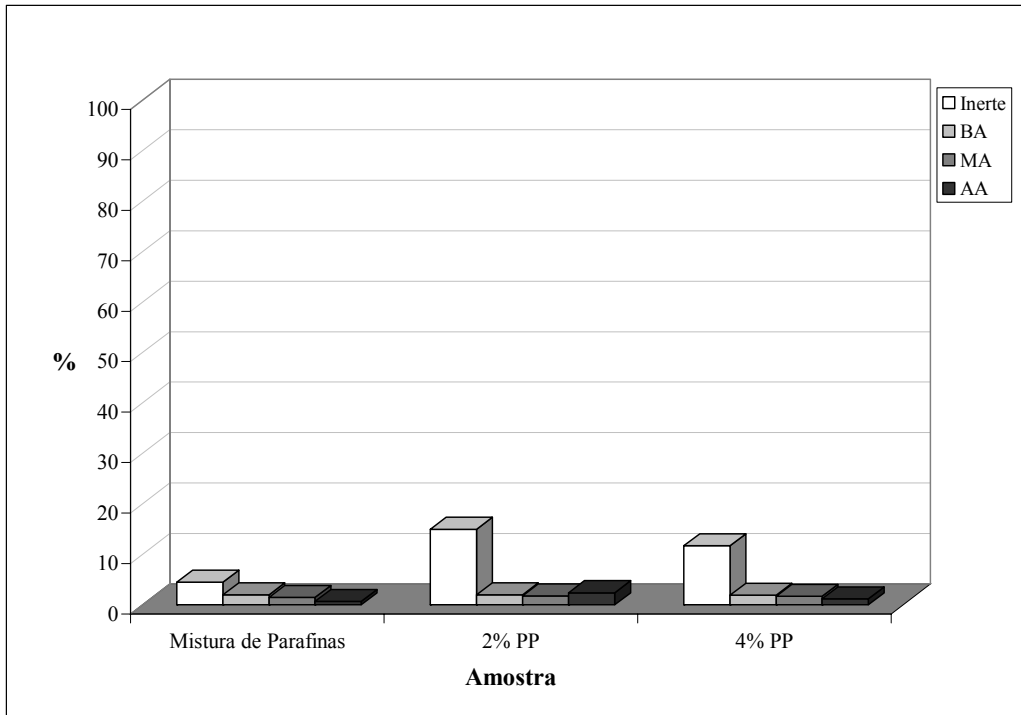
| Carga                                 | Catalisador | Frações (%) |        |         |
|---------------------------------------|-------------|-------------|--------|---------|
|                                       |             | Gasolina    | Diesel | Resíduo |
| Vaselina<br>(Mistura de<br>Parafinas) | Inerte      | 73,2        | 22,3   | 4,5     |
|                                       | BA          | 79,0        | 19,0   | 2,0     |
|                                       | MA          | 74,8        | 23,7   | 1,5     |
|                                       | AA          | 87,5        | 11,8   | 0,7     |
| 2% PP                                 | Inerte      | 40,6        | 44,4   | 15,0    |
|                                       | BA          | 70,0        | 28,0   | 2,0     |
|                                       | MA          | 73,1        | 25,1   | 1,8     |
|                                       | AA          | 57,2        | 40,4   | 2,4     |
| 4% PP                                 | Inerte      | 52,7        | 35,6   | 11,7    |
|                                       | BA          | 74,5        | 23,6   | 1,9     |
|                                       | MA          | 66,7        | 31,6   | 1,7     |
|                                       | AA          | 76,1        | 22,7   | 1,2     |

PP – Polipropileno;

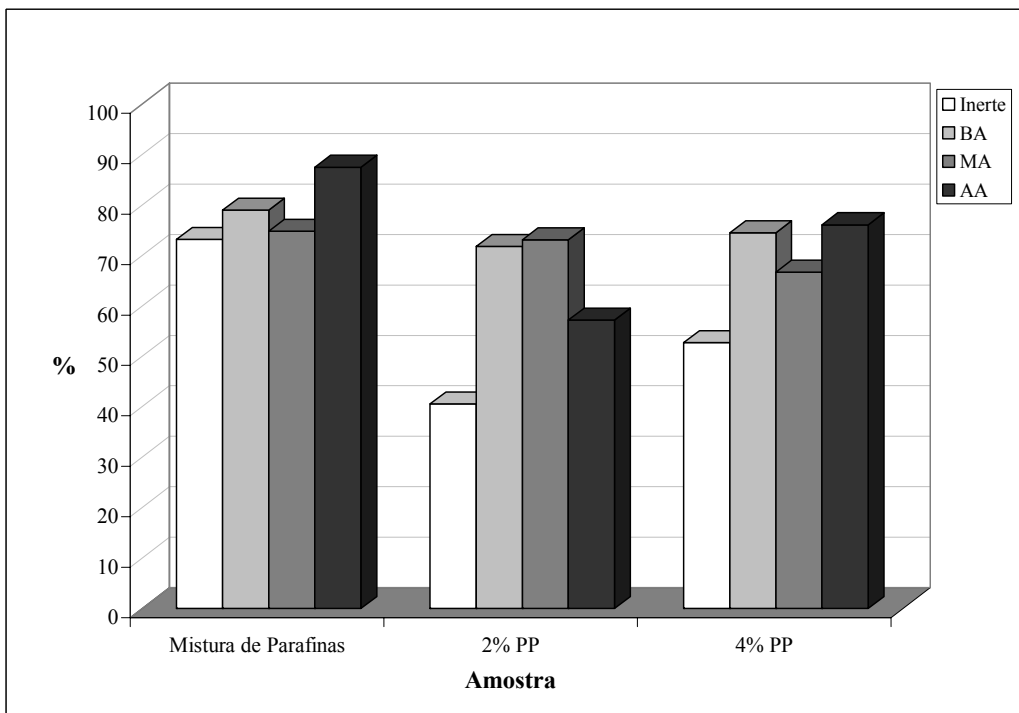
BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.



**Figura 29.** Craqueamento de cargas combinadas de PP para a produção da fração Diesel.



**Figura 30.** Craqueamento de cargas combinadas de PP para a produção da fração Resíduo.



**Figura 31.** Craqueamento de cargas combinadas de PP para a produção da fração Gasolina.



É importante ressaltar que não foi possível processar as cargas combinadas de PEAD e de PP a 6% p/p e 10% p/p na unidade de microatividade montada, pois ocorreu o impedimento da passagem das cargas combinadas com tais polímeros pelo reator, nas condições de operação utilizadas. Esse resultado pode estar ligado ao craqueamento mais rápido destas cargas que para a carga de PEBD a 6% p/p e 10% p/p, desativando completamente os catalisadores devido à deposição de coque na superfície dos catalisadores, ficando seus poros obstruídos.

Através de um tratamento estatístico realizado sobre os valores percentuais encontrados para as frações combustíveis (Gasolina, Diesel e Resíduo) foram determinados valores de coeficiente de variação, ora fixando-se os polímeros e ora fixando-se inerte e catalisadores. Os resultados de coeficiente de variação para os polímeros (a 2% p/p e 4% p/p), para o inerte e para os catalisadores, mostraram que os valores encontrados para as frações Gasolina, Diesel e Resíduo (do produto líquido) são significativamente diferentes, pois como não se tratam de réplicas, os valores de coeficiente de variação têm que ser em torno de 10% ou acima deste valor, para que os resultados sejam considerados. As Tabelas 22, 23, 24 e 25 apresentam esses valores. Alguns valores foram menores que 10%, porém, foram compensados por outros da mesma categoria, mantendo a significância da variação desses valores. O valor do coeficiente de variação, usando o inerte e variando-se os polímeros, na concentração de 4% p/p, foi 2,5759%, para a produção da fração Gasolina. Para a produção da fração Diesel, nesta mesma categoria (inerte), o coeficiente de variação foi 8,40087%. O primeiro valor mostra que para a produção da fração Gasolina com o inerte, não houve diferença significativa na variação do polímero a ser craqueado, mas o segundo valor é aceitável, pois está próximo de 10%, garantindo que para a produção da fração Diesel, a variação dos polímeros apresenta resultados significativamente distintos, conforme mostrado na Tabela 25.

**Tabela 22.** Coeficiente de variação para os polímeros, a 2% p/p.

| <b>CV ((DESVPAD/MÉDIA) x 100)</b> |                 |               |                |
|-----------------------------------|-----------------|---------------|----------------|
| <b>Polímero 2%</b>                |                 |               |                |
| <b>Polímero</b>                   | <b>Gasolina</b> | <b>Diesel</b> | <b>Resíduo</b> |
| <b>PEBD</b>                       | 15,2393         | 42,4196       | 122,8951       |
| <b>PEAD</b>                       | 14,2764         | 9,4546        | 119,2891       |
| <b>PP</b>                         | 25,0535         | 28,8547       | 122,1038       |

PEBD – Polietileno de baixa densidade; PEAD – Polietileno de alta densidade e PP – Polipropileno.

**Tabela 23.** Coeficiente de variação para o inerte e para os catalisadores, a 2% p/p.

| <b>CV ((DESVPAD/MÉDIA) x 100)</b> |                 |               |                |
|-----------------------------------|-----------------|---------------|----------------|
| <b>Polímero 2%</b>                |                 |               |                |
| <b>Inerte/Catalisador</b>         | <b>Gasolina</b> | <b>Diesel</b> | <b>Resíduo</b> |
| <b>Inerte</b>                     | 23,8052         | 27,5040       | 20,7022        |
| <b>BA</b>                         | 10,0003         | 41,0088       | 22,8732        |
| <b>MA</b>                         | 6,4350          | 13,5098       | 18,1818        |
| <b>AA</b>                         | 22,3367         | 51,7481       | 52,7888        |

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

**Tabela 24.** Coeficiente de variação para os polímeros, a 4% p/p.

| <b>CV ((DESVPAD/MÉDIA) x 100)</b> |                 |               |                |
|-----------------------------------|-----------------|---------------|----------------|
| <b>Polímero 4%</b>                |                 |               |                |
| <b>Polímero</b>                   | <b>Gasolina</b> | <b>Diesel</b> | <b>Resíduo</b> |
| <b>PEBD</b>                       | 20,3807         | 39,4804       | 143,2961       |
| <b>PEAD</b>                       | 13,5153         | 12,6553       | 129,7288       |
| <b>PP</b>                         | 15,8327         | 22,0659       | 122,6327       |

PEBD – Polietileno de baixa densidade; PEAD – Polietileno de alta densidade e PP – Polipropileno.

**Tabela 25.** Coeficiente de variação para o inerte e para os catalisadores, a 4% p/p.

| <b>CV ((DESVPAD/MÉDIA) x 100)</b> |                 |               |                |
|-----------------------------------|-----------------|---------------|----------------|
| <b>Polímero 4%</b>                |                 |               |                |
| <b>Inerte/Catalisador</b>         | <b>Gasolina</b> | <b>Diesel</b> | <b>Resíduo</b> |
| <b>Inerte</b>                     | 2,5759          | 8,40087       | 15,1397        |
| <b>BA</b>                         | 5,20054         | 38,3743       | 18,7045        |
| <b>MA</b>                         | 10,9022         | 30,7424       | 44,8545        |
| <b>AA</b>                         | 11,1888         | 29,0503       | 50,2557        |

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

#### **4.4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier do produto líquido**

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para analisar o produto líquido das reações de craqueamento. Foram analisados todos os produtos líquidos obtidos pelas reações de craqueamento da vaselina pura e das cargas combinadas de polímeros (PEBD, PEAD e PP) com vaselina, na presença de catalisadores de FCC e de inerte (caulim), para estabelecer uma comparação com o espectro de FTIR do padrão de produto líquido de FCC e com espectros de benzeno, tolueno e xileno.

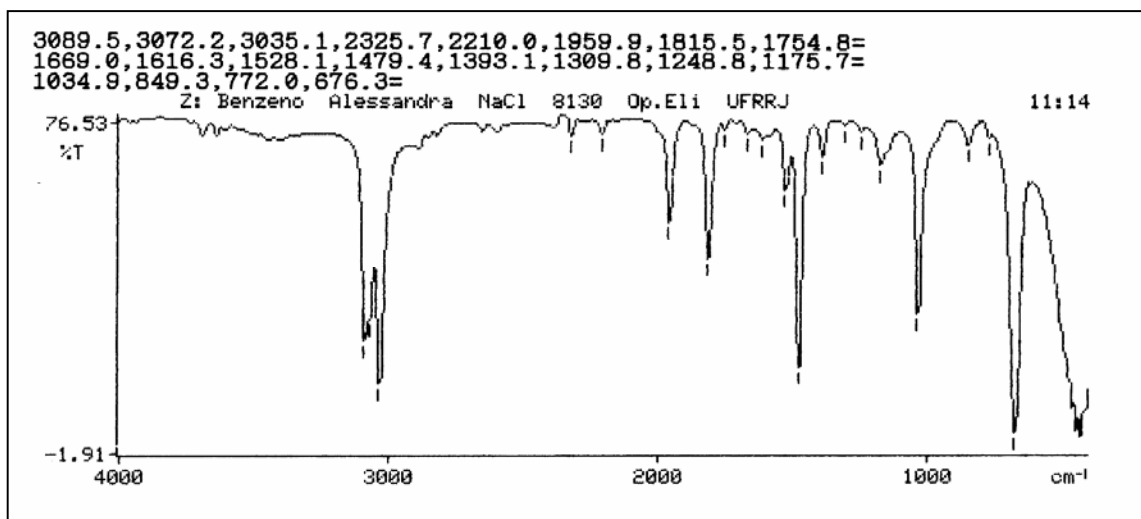
As bandas características de solventes (benzeno, tolueno e xileno) estão apresentadas na Tabela 26 e nas Figuras 32, 33 e 34, respectivamente.

As bandas características da vaselina (mistura de parafinas) e do padrão de FCC estão apresentadas na Tabela 26 e nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

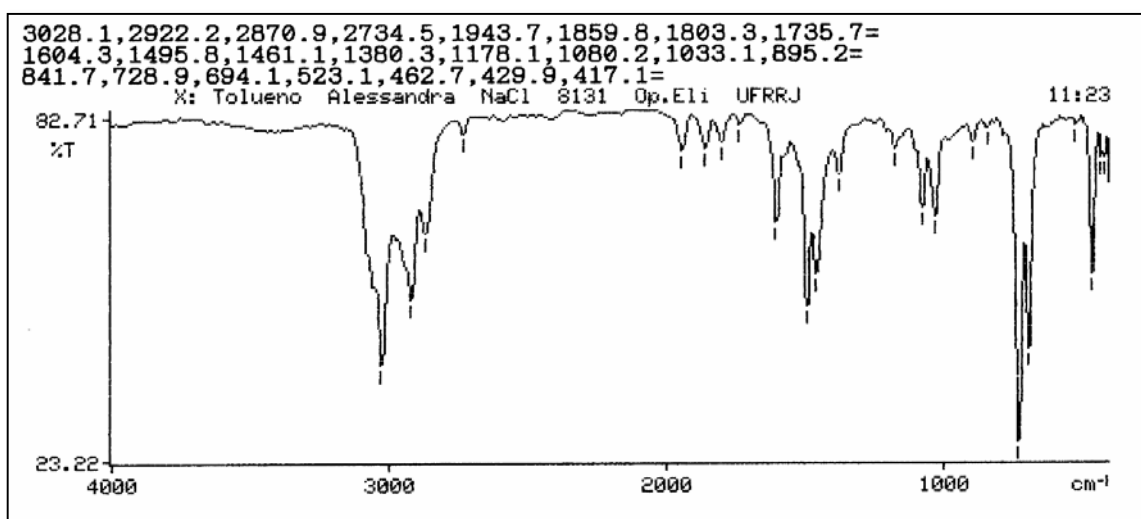
As bandas características dos polímeros (PEBD, PEAD e PP) estão apresentadas na Tabela 27.

**Tabela 26.** Caracterização dos compostos por FTIR, bandas características de benzeno, tolueno, xileno, vaselina e padrão de FCC.

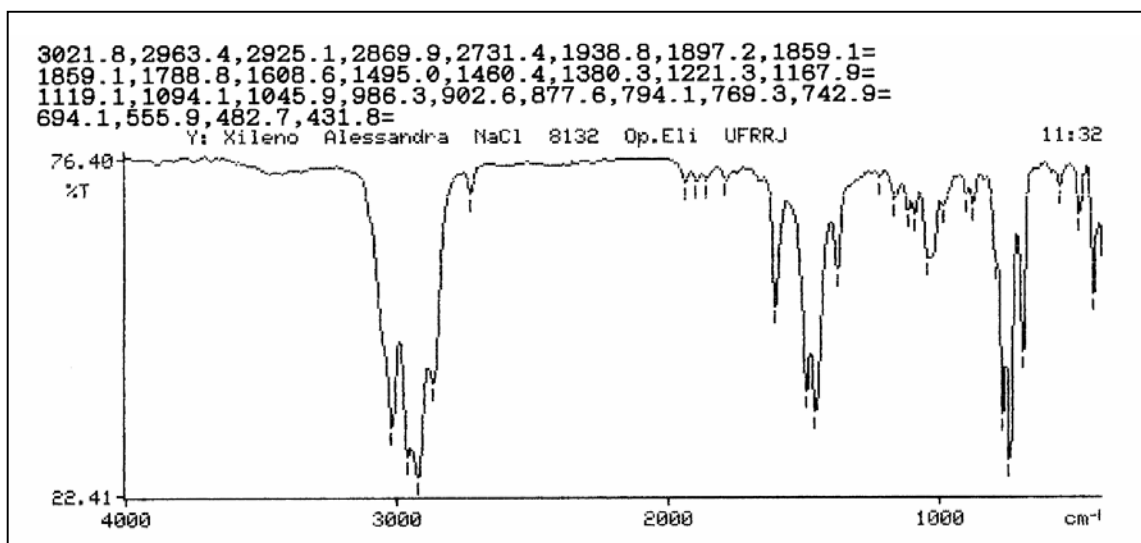
| <b>Número de Ondas<br/>(cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Grupo<br/>Correspondente</b> | <b>Modo Vibracional</b>                               |
|--|---------------------------------|---|
| <b>Benzeno</b>                               |                                 |   |
| 3089,5 – 3035,1                              | C-H                             | Deformação axial de aromático                         |
| 1528,1 – 1393,1                              | C=C                             | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1175,7                                       | C-C                             | Vibrações axiais                                      |
| 1034,9                                       | C-H                             | Deformação angular no plano                           |
| 676,3  | =C-H                            | Deformação angular fora do plano                      |
| <b>Tolueno</b>                               |                                 |   |
| 3028,1                                       | C-H                             | Deformação axial de aromático                         |
| 2922,2 – 2870,9                              | C-H                             | Deformação axial de metila                            |
| 1604,3 – 1461,1                              | C=C                             | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1178,1                                       | C-C                             | Vibrações axiais                                      |
| 1080,2 – 1033,1                              | C-H                             | Deformação angular no plano                           |
| 728,9 – 694,1                                | =C-H                            | Deformação angular fora do plano                      |
| 462,7  | C=C                             | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>Xileno</b>                                |                                 |   |
| 3021,8                                       | C-H                             | Deformação axial de aromático                         |
| 2963,4 – 2869,9                              | C-H                             | Deformação axial de metila                            |
| 1608,6 – 1460,4                              | C=C                             | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1167,9 – 1119,1                              | C-C                             | Vibrações axiais                                      |
| 1094,1 – 1045,9                              | C-H                             | Deformação angular no plano                           |
| 769,3 – 694,1                                | =C-H                            | Deformação angular fora do plano                      |
| 431,8  | C=C                             | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>Vaselina</b>                              |                                 |   |
| 2925,0 – 2856,1                              | C-H                             | Deformação axial de metila                            |
| 1603,5 – 1376,1                              | C=C                             | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1156,9                                       | C-C                             | Vibrações axiais                                      |
| 723,6  | =C-H                            | Deformação angular fora do plano                      |
| 462,5  | C=C                             | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>Padrão de FCC</b>                         |                                 |   |
| 2926,6 – 2859,2                              | C-H                             | Deformação axial de metila                            |
| 1605,6 – 1376,9                              | C=C                             | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1160,6                                       | C-C                             | Vibrações axiais                                      |
| 1031,8                                       | C-H                             | Deformação angular no plano                           |
| 873,8 – 698,1                                | =C-H                            | Deformação angular fora do plano                      |



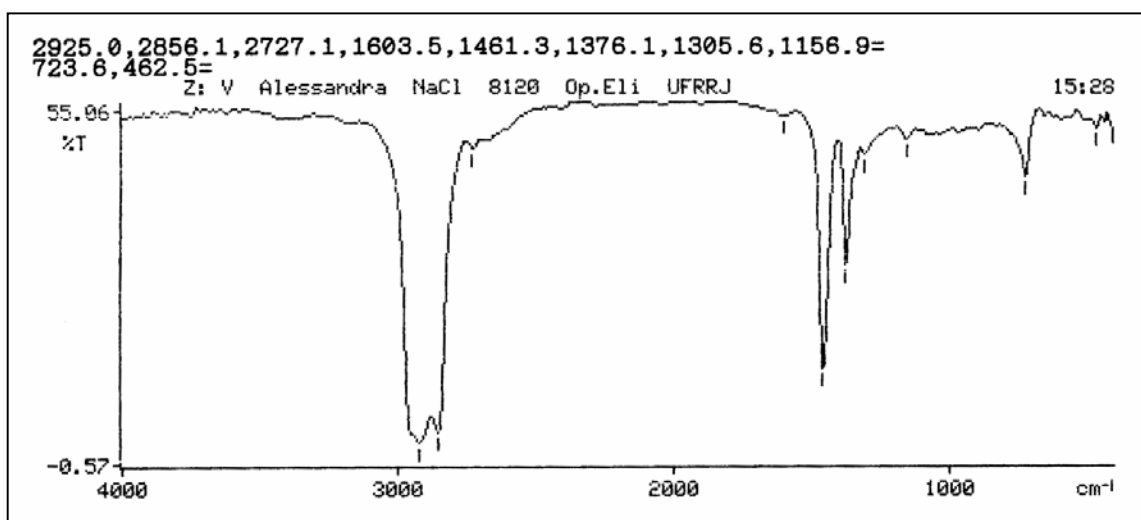
**Figura 32.** Espectro de FTIR de benzeno.



**Figura 33.** Espectro de FTIR de tolueno.



**Figura 34.** Espectro de FTIR de xileno.



**Figura 35.** Espectro de FTIR da vaselina (mistura de parafinas).

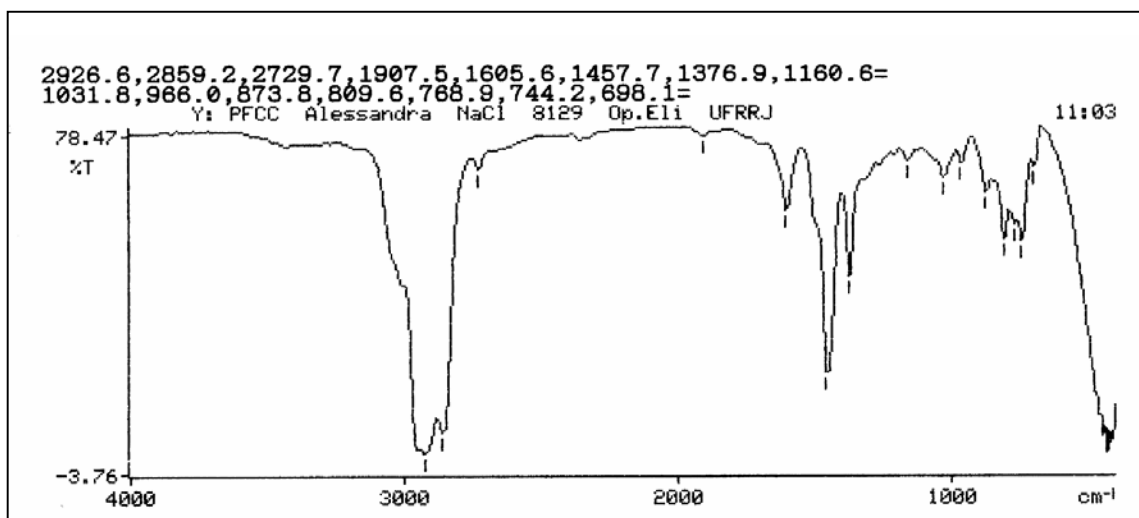


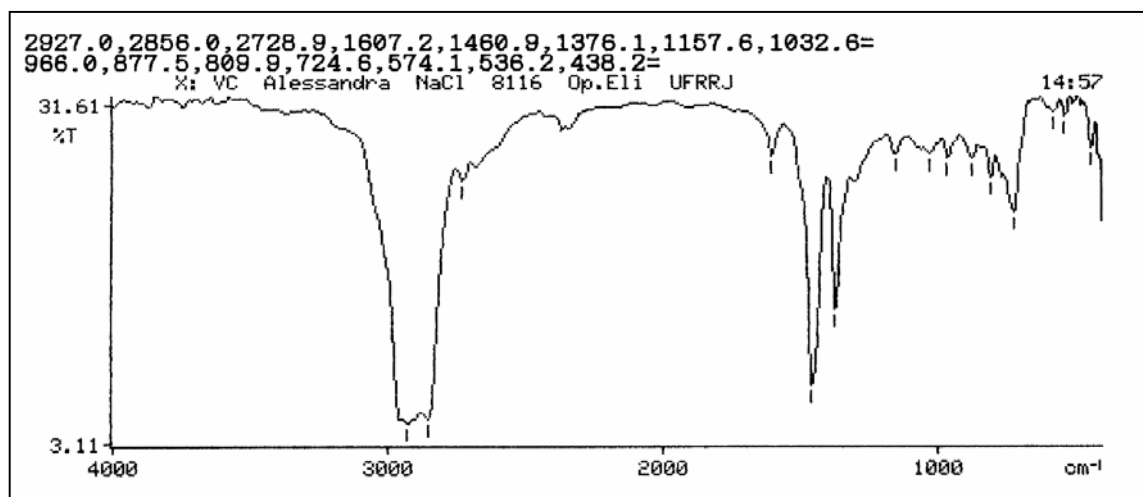
Figura 36. Espectro de FTIR do padrão de FCC.

Tabela 27. Caracterização dos polímeros por FTIR, bandas características do PEBD, PEAD e PP.

| Número de Ondas (cm <sup>-1</sup> ) | Grupo Correspondente | Modo Vibracional                 |
|-------------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| <b>PEBD</b>                         |                      |                                  |
| 2848,3                              | C-H                  | Deformação axial de metila       |
| 1645,9                              | C=C                  | Deformação axial                 |
| 1086,1                              | C-H                  | Deformação angular no plano      |
| 889,2 – 720,8                       | =C-H                 | Deformação angular fora do plano |
| <b>PEAD</b>                         |                      |                                  |
| 2929,6                              | C-H                  | Deformação axial de metila       |
| 1174,1                              | C-C                  | Vibrações axiais                 |
| 1031,3                              | C-H                  | Deformação angular no plano      |
| 721,8                               | =C-H                 | Deformação angular fora do plano |
| <b>PP</b>                           |                      |                                  |
| 2962,6                              | C-H                  | Deformação axial de metila       |
| 1637,9                              | C=C                  | Deformação axial                 |
| 1164,3                              | C-C                  | Vibrações axiais                 |
| 898,7 – 809,3                       | =C-H                 | Deformação angular fora do plano |

PEBD – Polietileno de baixa densidade; PEAD – Polietileno de alta densidade e PP – Polipropileno.

As bandas características dos produtos líquidos das reações de craqueamento da vaselina pura (Figura 37), e das cargas combinadas de PEBD com vaselina a 2% p/p (Figura 38), 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p, de PEAD com vaselina a 2% p/p (Figura 39) e 4% p/p e de PP com vaselina a 2% p/p (Figura 40) e 4% p/p, em presença do inerte (caulim) estão mostradas na Tabela 28.



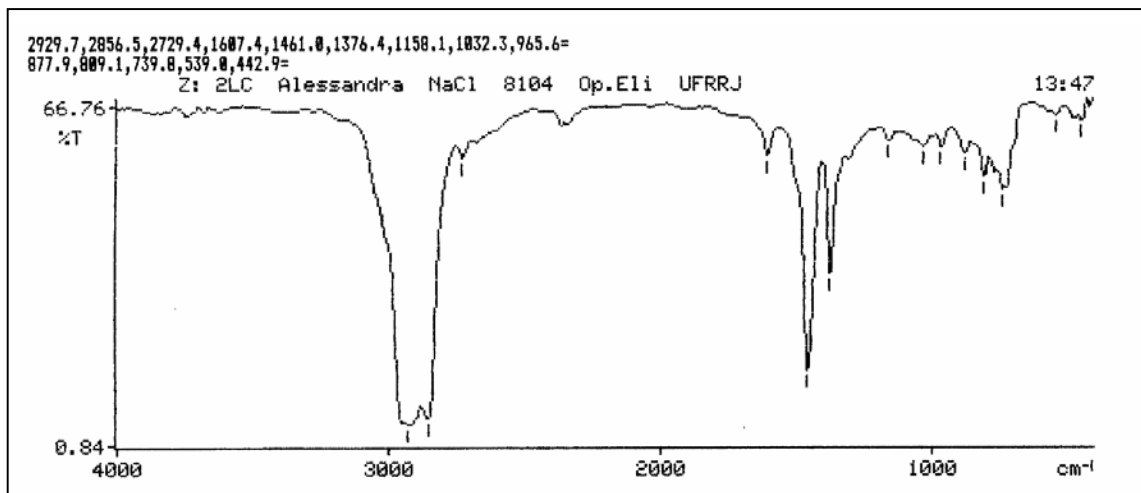
**Figura 37.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao caulim.



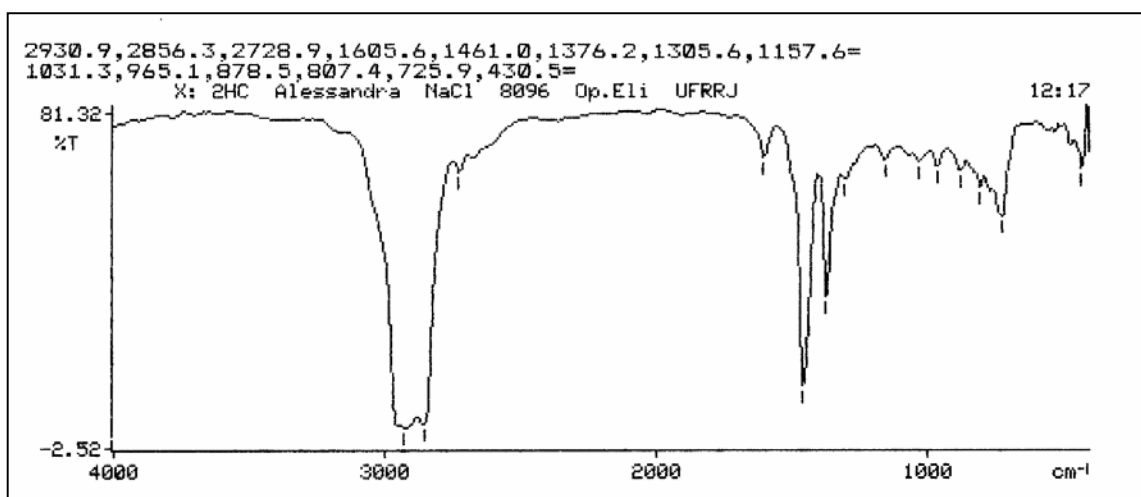
**Tabela 28.** Caracterização por FTIR dos produtos líquidos da reação de craqueamento da vaselina pura e das cargas combinadas de PEBD com vaselina (a 2% p/p, 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p), de PEAD com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p) e de PP com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p), na presença de inerte.

| Número de Ondas<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Grupo<br>Correspondente | Modo Vibracional                                      |
|--|-------------------------|---|
| <b>Vaselina</b>                        |                         |   |
| 2927,0 – 2856,0                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1607,2 – 1376,1                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1157,6                                 | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 1032,6                                 | C-H                     | Deformação angular no plano                           |
| 877,5 – 724,6                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |
| 438,2                                  | C=C                     | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>PEBD/Vaselina</b>                   |                         |   |
| 2932,0 – 2856,2                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1607,4 – 1306,5                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1158,2 – 1157,7                        | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 1032,3 – 1031,4                        | C-H                     | Deformação angular no plano                           |
| 879,8 – 725,1                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |
| 442,9 – 409,1                          | C=C                     | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>PEAD/Vaselina</b>                   |                         |   |
| 2931,5 – 2856,3                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1606,9 – 1305,3                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1157,8 – 1157,6                        | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 1031,3                                 | C-H                     | Deformação angular no plano                           |
| 879,9 – 725,5                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |
| 474,9 – 430,5                          | C=C                     | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>PP/Vaselina</b>                     |                         |   |
| 2925,4 – 2855,7                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1607,2 – 1306,3                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1157,3 – 1156,1                        | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 876,5 – 724,5                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |

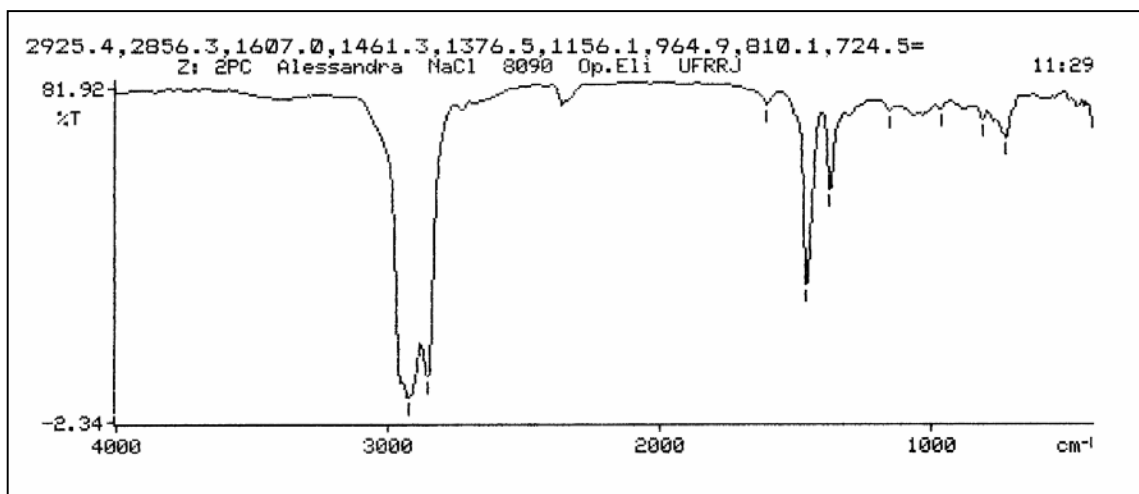
PEBD – Polietileno de baixa densidade; PEAD – Polietileno de alta densidade; PP – Polipropileno.



**Figura 38.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.



**Figura 39.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.



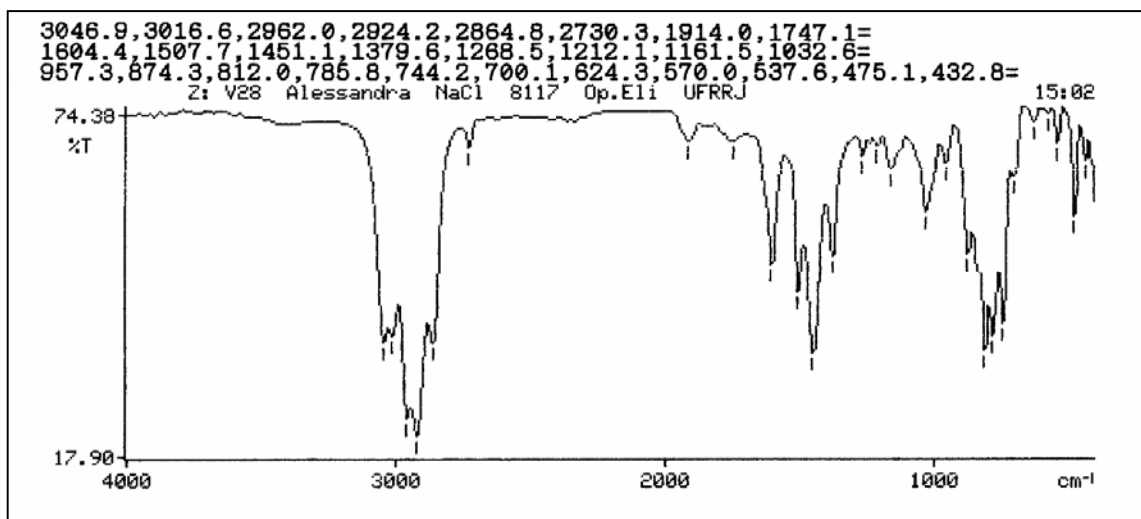
**Figura 40.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.

As bandas características dos produtos líquidos das reações de craqueamento da vaselina pura (Figura 41), e das cargas combinadas de PEBD com vaselina a 2% p/p (Figura 42), 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p, de PEAD com vaselina a 2% p/p (Figura 43) e 4% p/p e de PP com vaselina a 2% p/p (Figura 44) e 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade estão mostradas na Tabela 29.

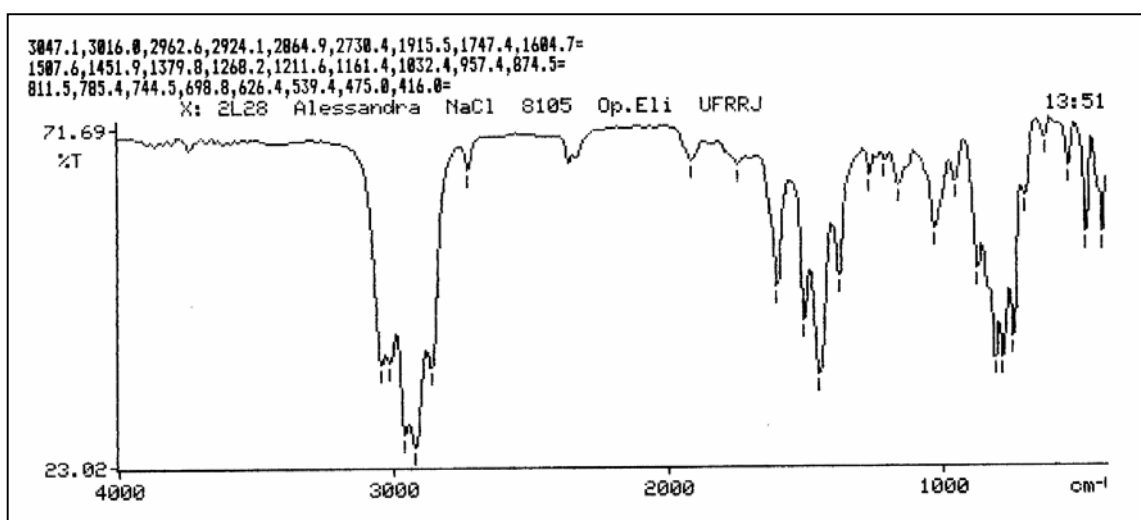
**Tabela 29.** Caracterização por FTIR dos produtos líquidos da reação de craqueamento da vaselina pura e das cagas combinadas de PEBD com vaselina (a 2% p/p, 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p), de PEAD com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p) e de PP com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p), na presença de catalisador de FCC de baixa atividade.

| Número de Ondas<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Grupo<br>Correspondente | Modo Vibracional                                      |
|--|-------------------------|---|
| <b>Vaselina</b>                        |                         |   |
| 3046,9 – 3016,6                        | C-H                     | Deformação axial de aromático                         |
| 2962,0 – 2864,8                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1604,4 – 1379,6                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1161,5                                 | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 1032,6                                 | C-H                     | Deformação angular no plano                           |
| 874,3 – 700,1                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |
| 475,1 – 432,8                          | C=C                     | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>PEBD/Vaselina</b>                   |                         |   |
| 3047,7 – 3014,9                        | C-H                     | Deformação axial de aromático                         |
| 2962,8 – 2864,0                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1606,0 – 1379,5                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1163,2 – 1160,3                        | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 1033,0 – 1032,4                        | C-H                     | Deformação angular no plano                           |
| 875,3 – 694,8                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |
| 476,5 – 414,9                          | C=C                     | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>PEAD/Vaselina</b>                   |                         |   |
| 3047,9 – 3047,8                        | C-H                     | Deformação axial de aromático                         |
| 2962,8 – 2863,8                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1603,6 – 1380,1                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1162,2 – 1157,8                        | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 1032,4 – 1031,9                        | C-H                     | Deformação angular no plano                           |
| 874,8 – 744,0                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |
| 474,9 – 418,2                          | C=C                     | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>PP/Vaselina</b>                     |                         |   |
| 3048,3 – 3015,6                        | C-H                     | Deformação axial de aromático                         |
| 2962,7 – 2865,0                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1605,2 – 1379,8                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1162,0 – 1161,3                        | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 1031,6                                 | C-H                     | Deformação angular no plano                           |
| 875,2 – 698,0                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |
| 477,4 – 413,2                          | C=C                     | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |

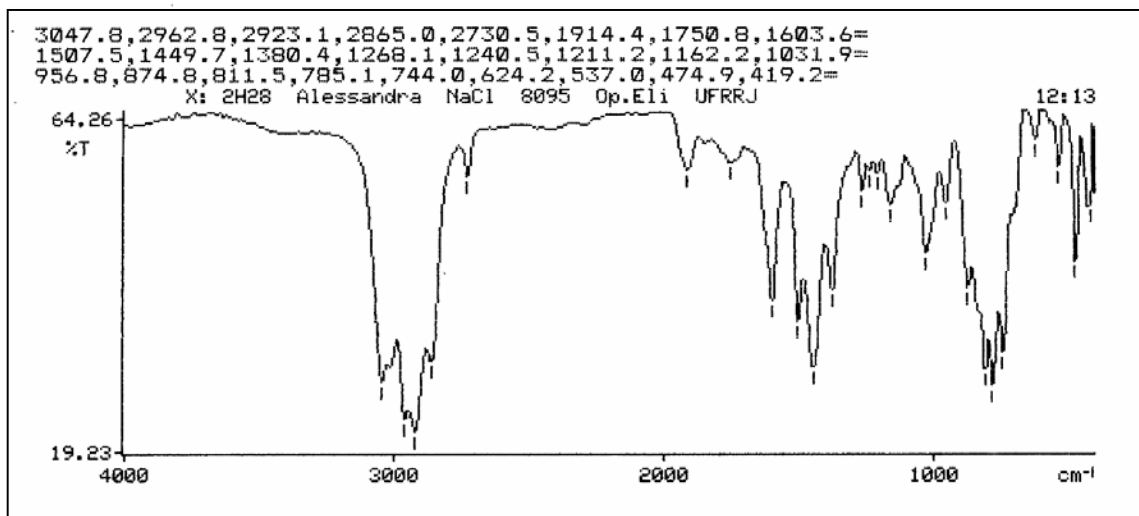
PEBD – Polietileno de baixa densidade; PEAD – Polietileno de alta densidade; PP – Polipropileno.



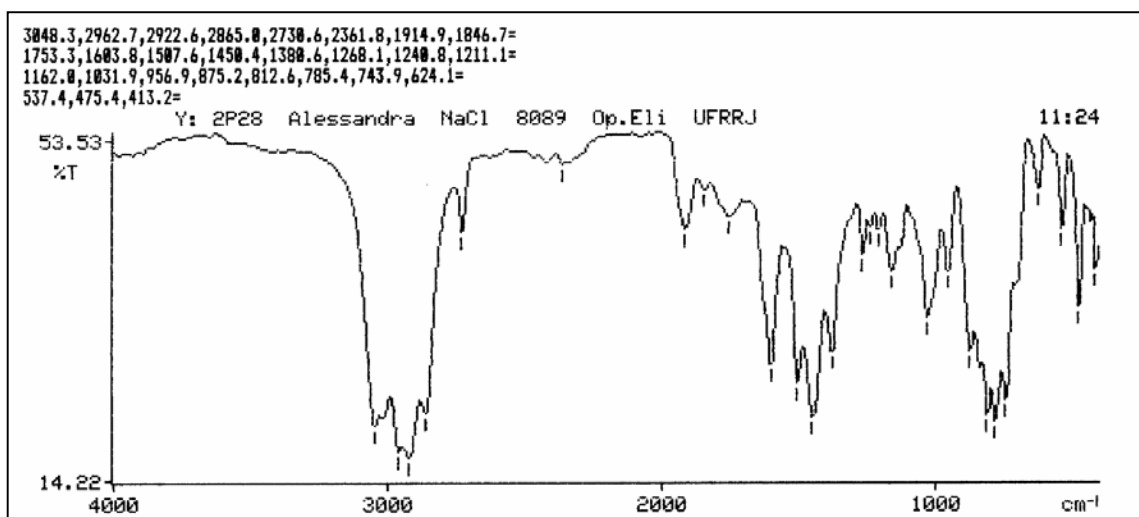
**Figura 41.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de baixa atividade.



**Figura 42.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.



**Figura 43.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.



**Figura 44.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.

As bandas características dos produtos líquidos das reações de craqueamento da vaselina pura, e das cargas combinadas de PEBD com vaselina a 2% p/p, 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p, de PEAD com vaselina a 2% p/p e 4% p/p e de PP com vaselina a 2% p/p e 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade estão mostradas na Tabela 30.

**Tabela 30.** Caracterização por FTIR dos produtos líquidos da reação de craqueamento da vaselina pura e das cargas combinadas de PEBD com vaselina (a 2% p/p, 4% p/p, 6% p/p e 10% p/p), de PEAD com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p) e de PP com vaselina (a 2% p/p e 4% p/p), na presença de catalisador de FCC de alta atividade.

| Número de Ondas<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Grupo<br>Correspondente | Modo Vibracional                                      |
|--|-------------------------|---|
| <b>Vaselina</b>                        |                         |   |
| 3048,0                                 | C-H                     | Deformação axial de aromático                         |
| 2963,5 – 2865,1                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1603,5 – 1380,6                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1162,5                                 | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 1032,8                                 | C-H                     | Deformação angular no plano                           |
| 875,5 – 743,5                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |
| 475,7 – 432,6                          | C=C                     | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>PEBD/Vaselina</b>                   |                         |   |
| 3049,4 – 3047,0                        | C-H                     | Deformação axial de aromático                         |
| 2964,1 – 2864,3                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1604,9 – 1380,3                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1163,8 – 1161,4                        | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 1032,8 – 1032,6                        | C-H                     | Deformação angular no plano                           |
| 876,4 – 696,6                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |
| 476,2 – 415,6                          | C=C                     | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>PEAD/Vaselina</b>                   |                         |   |
| 3048,7 – 3048,5                        | C-H                     | Deformação axial de aromático                         |
| 2963,5 – 2863,0                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1602,2 – 1380,4                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1163,7 – 1162,6                        | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 1032,9                                 | C-H                     | Deformação angular no plano                           |
| 874,5 – 743,9                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |
| 475,1 – 428,3                          | C=C                     | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |
| <b>PP/Vaselina</b>                     |                         |   |
| 3049,1 – 3048,9                        | C-H                     | Deformação axial de aromático                         |
| 2964,5 – 2863,5                        | C-H                     | Deformação axial de metila                            |
| 1601,7 – 1380,8                        | C=C                     | Deformação axial do anel aromático                    |
| 1161,2 – 1161,0                        | C-C                     | Vibrações axiais                                      |
| 1032,7 – 1032,1                        | C-H                     | Deformação angular no plano                           |
| 875,0 – 742,7                          | =C-H                    | Deformação angular fora do plano                      |
| 474,8 – 416,0                          | C=C                     | Deformação angular fora do plano das ligações do anel |

PEBD – Polietileno de baixa densidade; PEAD – Polietileno de alta densidade; PP – Polipropileno.

Os espectros comprovaram que ocorreu craqueamento catalítico e não somente craqueamento térmico, uma vez que os espectros dos produtos líquidos quando comparados

entre si (presença de inerte ou de catalisador na reação de craqueamento) e com os espectros da vaselina (mistura de parafinas) e dos polímeros (PEBD, PEAD e PP), apresentaram diferenças perceptíveis.

Os espectros dos produtos líquidos na presença de caulim apresentaram muitas diferenças em relação aos espectros dos produtos líquidos na presença de catalisador, indicando que ocorreu craqueamento catalítico frente a todos os catalisadores. O espectro da vaselina (mistura de parafinas) apresentou algumas diferenças em relação ao espectro do produto líquido obtido pelo craqueamento da vaselina pura com caulim, indicando a ocorrência de craqueamento térmico. Ao se comparar o espectro do produto líquido da vaselina pura com caulim, com o obtido do produto líquido da vaselina pura com catalisador, podem ser percebidas várias diferenças, provando a existência de craqueamento catalítico. Os produtos líquidos do craqueamento das cargas combinadas de polímeros (PEBD, PEAD e PP) com vaselina na presença de caulim e de catalisador também apresentaram espectros diferentes, assim como para o craqueamento da vaselina pura com caulim e com catalisador, indicando que também ocorreu craqueamento catalítico.

Ao se comparar o espectro do padrão de FCC com o do produto líquido da vaselina pura com caulim e com os dos produtos líquidos das cargas combinadas de polímeros com vaselina na presença de caulim, foram observadas muitas semelhanças. As diferenças observadas foram apenas ao nível de intensidade e deslocamento de bandas. Além disso, o espectro do padrão de FCC apresentou semelhanças e diferenças em relação ao produto líquido da vaselina pura com catalisador e aos produtos líquidos das cargas combinadas de polímeros com vaselina na presença de catalisador. Essas diferenças também foram somente na intensidade e deslocamento das bandas. Os produtos líquidos obtidos na presença de diferentes catalisadores (de baixa, de média e de alta atividades) apresentaram espectros parecidos, somente com intensidade e deslocamento de bandas um pouco diferentes. A presença do catalisador provocou, provavelmente, uma aromatização, que foi verificada pela existência de bandas na região de deformação axial de C-H de aromático.

Dentre os espectros de benzeno, tolueno e xileno, o que apresentou algumas bandas bem parecidas com os espectros dos produtos líquidos da vaselina pura com catalisador e com os das cargas combinadas de polímeros com vaselina na presença de catalisador, foi o espectro de xileno.

#### 4.4.3. Determinação de coque do produto sólido

A análise de Determinação de Coque no Produto Sólido mostrou que, quanto maior era a atividade do catalisador maior era a formação de coque, depositada tanto na superfície do catalisador como no interior de seus poros, desativando completamente o mesmo, conforme mostram as Tabelas 31, 32 e 33.

O percentual em peso de coque formado no catalisador de FCC com o craqueamento foi calculado de acordo com a Equação 16.

$$\%Coque\ p/\ Carga = \frac{\% Coque\ LECO * m(g)\ catalisador}{m(g)\ carga}$$

**Equação 16.** Determinação do %Coque p/ Carga.



Onde: m(g) catalisador = 5,0 g e m(g) carga = 1,0 g (para um tempo de injeção de carga de 30 s). E, %Coque p/ Carga = %Produto Sólido.

Os resultados obtidos para o %Coque p/ Carga indicaram que para os catalisadores de média e de alta atividades houve grande formação de coque, uma vez que os valores de referência da FCC S.A. devem estar entre 3% e no máximo 6%, acima de 6% já é considerado que ocorreu muita formação de coque e a corrida é repetida, como mostram as Tabelas 31, 32 e 33. Os valores de %Coque p/ Carga correspondem ao percentual de produto sólido obtido após craqueamento, ou seja, quanto de produto sólido foi produzido.

**Tabela 31.** Formação de coque nos catalisadores comerciais de FCC para o PEBD após craqueamento.

| <b>Carga</b>                           | <b>Catalisador</b> | <b>Coque LECO (%)</b> | <b>Coque p/ Carga (%)</b> |
|--|--------------------|-----------------------|---------------------------|
| <b>Vaselina (Mistura de Parafinas)</b> | <b>Inerte</b>      | 0,77                  | 3,85                      |
|  | <b>BA</b>          | 0,82                  | 4,10                      |
|  | <b>MA</b>          | 1,37                  | 6,85                      |
|  | <b>AA</b>          | 1,39                  | 6,95                      |
| <b>2% PEBD</b>                         | <b>Inerte</b>      | 0,72                  | 3,60                      |
|  | <b>BA</b>          | 0,89                  | 4,45                      |
|  | <b>MA</b>          | 1,35                  | 6,75                      |
|  | <b>AA</b>          | 1,39                  | 6,95                      |
| <b>4% PEBD</b>                         | <b>Inerte</b>      | 0,57                  | 2,85                      |
|  | <b>BA</b>          | 0,98                  | 4,90                      |
|  | <b>MA</b>          | 1,07                  | 5,70                      |
|  | <b>AA</b>          | 1,28                  | 7,00                      |
| <b>6% PEBD</b>                         | <b>Inerte</b>      | 0,80                  | 2,85                      |
|  | <b>BA</b>          | 1,12                  | 4,90                      |
|  | <b>MA</b>          | 1,22                  | 5,35                      |
|  | <b>AA</b>          | 1,75                  | 6,40                      |
| <b>10% PEBD</b>                        | <b>Inerte</b>      | 0,71                  | 4,00                      |
|  | <b>BA</b>          | 1,04                  | 5,60                      |
|  | <b>MA</b>          | 1,30                  | 6,10                      |
|  | <b>AA</b>          | 1,32                  | 8,75                      |

PEBD – Polietileno de baixa densidade;

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

**Tabela 32.** Formação de coque nos catalisadores comerciais de FCC para o PEAD após craqueamento.

| <b>Carga</b>                                   | <b>Catalisador</b> | <b>Coque (%)</b> | <b>Coque p/ Carga (%)</b> |
|--|--------------------|------------------|---------------------------|
| <b>Vaselina<br/>(Mistura de<br/>Parafinas)</b> | <b>Inerte</b>      | 0,77             | 3,85                      |
|  | <b>BA</b>          | 0,82             | 4,10                      |
|  | <b>MA</b>          | 1,37             | 6,85                      |
|  | <b>AA</b>          | 1,39             | 6,95                      |
| <b>2% PEAD</b>                                 | <b>Inerte</b>      | 0,71             | 3,55                      |
|  | <b>BA</b>          | 0,91             | 5,20                      |
|  | <b>MA</b>          | 1,16             | 6,50                      |
|  | <b>AA</b>          | 1,34             | 6,60                      |
| <b>4% PEAD</b>                                 | <b>Inerte</b>      | 0,57             | 3,80                      |
|  | <b>BA</b>          | 0,98             | 4,05                      |
|  | <b>MA</b>          | 1,14             | 4,35                      |
|  | <b>AA</b>          | 1,40             | 6,85                      |

PEAD – Polietileno de alta densidade;

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

**Tabela 33.** Formação de coque nos catalisadores comerciais de FCC para o PP após craqueamento.

| <b>Carga</b>                                   | <b>Catalisador</b> | <b>Coque (%)</b> | <b>Coque p/ Carga (%)</b> |
|--|--------------------|------------------|---------------------------|
| <b>Vaselina<br/>(Mistura de<br/>Parafinas)</b> | <b>Inerte</b>      | 0,77             | 3,85                      |
|  | <b>BA</b>          | 0,82             | 4,10                      |
|  | <b>MA</b>          | 1,37             | 6,85                      |
|  | <b>AA</b>          | 1,39             | 6,95                      |
| <b>2% PP</b>                                   | <b>Inerte</b>      | 0,76             | 3,55                      |
|  | <b>BA</b>          | 0,81             | 4,55                      |
|  | <b>MA</b>          | 0,87             | 5,80                      |
|  | <b>AA</b>          | 1,37             | 6,70                      |
| <b>4% PP</b>                                   | <b>Inerte</b>      | 0,52             | 2,60                      |
|  | <b>BA</b>          | 0,89             | 4,45                      |
|  | <b>MA</b>          | 1,04             | 5,20                      |
|  | <b>AA</b>          | 1,47             | 7,35                      |

PP – Polipropileno;

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

#### 4.4.4. Quantidades do produto gasoso por diferença com os resultados do produto líquido e do produto sólido

As quantidades de produtos gasosos foram obtidas por diferença com o somatório de produto líquido com sólido. Os resultados de produto gasoso estão mostrados nas Tabelas 34, 35 e 36, e os valores obtidos estão bastante coerentes, pois, para um catalisador de maior atividade, a produção de gases é maior, justamente porque, provavelmente esteja ocorrendo tanto craqueamento catalítico como craqueamento térmico, o que não ocorreu na presença do material inerte (caulim), uma vez que só existe craqueamento térmico, sendo, portanto, menor a produção de gases. Para a determinação do percentual de produto gasoso gerado, foi calculado primeiramente, o percentual de produto líquido, a partir da Equação 17, uma vez que o percentual de produto sólido já havia sido calculado.

$$\% \text{ Produto Líquido} = \frac{m(g) \text{ Produto Líquido} + \text{cotonete}}{m(g) \text{ carga}} * 100$$

**Equação 17.** Determinação do %Produto Líquido.

Onde:  $m(g) \text{ Produto Líquido} + \text{cotonete}$  = massa de produto líquido + massa de cotonete de limpeza da saída do reator, obtidos após craqueamento e  $m(g) \text{ carga} = 1,0 \text{ g}$  (para um tempo de injeção de carga de 30 s).

**Tabela 34.** Produtos líquido, sólido e gasoso para o PEBD.

| Carga  | Catalisador   | Produtos (%) |        |        |
|--|---------------|--------------|--------|--------|
|  |               | Líquido      | Sólido | Gasoso |
| <b>Vaselina<br/>(Mistura de<br/>Parafinas)</b> | <b>Inerte</b> | 57,50        | 3,85   | 34,65  |
|  | <b>BA</b>     | 31,00        | 4,10   | 60,90  |
|  | <b>MA</b>     | 30,50        | 6,85   | 61,35  |
|  | <b>AA</b>     | 28,00        | 6,95   | 62,05  |
| <b>2% PEBD</b>                                 | <b>Inerte</b> | 68,50        | 3,60   | 23,90  |
|  | <b>BA</b>     | 31,50        | 4,45   | 60,05  |
|  | <b>MA</b>     | 27,00        | 6,75   | 62,25  |
|  | <b>AA</b>     | 26,50        | 6,95   | 63,55  |
| <b>4% PEBD</b>                                 | <b>Inerte</b> | 67,00        | 2,85   | 26,15  |
|  | <b>BA</b>     | 32,50        | 4,90   | 58,60  |
|  | <b>MA</b>     | 28,50        | 5,70   | 62,80  |
|  | <b>AA</b>     | 26,50        | 7,00   | 63,50  |
| <b>6% PEBD</b>                                 | <b>Inerte</b> | 69,50        | 2,85   | 23,65  |
|  | <b>BA</b>     | 32,50        | 4,90   | 58,60  |
|  | <b>MA</b>     | 29,50        | 5,35   | 62,15  |
|  | <b>AA</b>     | 28,00        | 6,40   | 62,60  |
| <b>10% PEBD</b>                                | <b>Inerte</b> | 52,50        | 4,00   | 39,50  |
|  | <b>BA</b>     | 30,50        | 5,60   | 59,90  |
|  | <b>MA</b>     | 29,00        | 6,10   | 60,25  |
|  | <b>AA</b>     | 28,00        | 8,75   | 61,90  |

PEBD – Polietileno de baixa densidade;

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

**Tabela 35.** Produtos líquido, sólido e gasoso para o PEAD.

| Carga                                 | Catalisador | Produtos (%) |        |        |
|---------------------------------------|-------------|--------------|--------|--------|
|                                       |             | Líquido      | Sólido | Gasoso |
| Vaselina<br>(Mistura de<br>Parafinas) | Inerte      | 57,50        | 3,85   | 34,65  |
|                                       | BA          | 31,00        | 4,10   | 60,90  |
|                                       | MA          | 30,50        | 6,85   | 61,35  |
|                                       | AA          | 28,00        | 6,95   | 62,05  |
| 2% PEAD                               | Inerte      | 66,00        | 3,55   | 26,45  |
|                                       | BA          | 33,00        | 5,20   | 57,80  |
|                                       | MA          | 28,50        | 6,50   | 62,00  |
|                                       | AA          | 28,00        | 6,60   | 62,40  |
| 4% PEAD                               | Inerte      | 60,50        | 3,80   | 31,70  |
|                                       | BA          | 29,50        | 4,05   | 62,45  |
|                                       | MA          | 28,00        | 4,35   | 63,65  |
|                                       | AA          | 25,50        | 6,85   | 64,65  |

PEAD – Polietileno de alta densidade;

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

**Tabela 36.** Produtos líquido, sólido e gasoso para o PP.

| Carga                                 | Catalisador | Produtos (%) |        |        |
|---------------------------------------|-------------|--------------|--------|--------|
|                                       |             | Líquido      | Sólido | Gasoso |
| Vaselina<br>(Mistura de<br>Parafinas) | Inerte      | 57,50        | 3,85   | 34,65  |
|                                       | BA          | 31,00        | 4,10   | 60,90  |
|                                       | MA          | 30,50        | 6,85   | 61,35  |
|                                       | AA          | 28,00        | 6,95   | 62,05  |
| 2% PP                                 | Inerte      | 48,50        | 3,55   | 43,95  |
|                                       | BA          | 28,50        | 4,55   | 62,95  |
|                                       | MA          | 26,50        | 5,80   | 64,70  |
|                                       | AA          | 24,50        | 6,70   | 65,80  |
| 4% PP                                 | Inerte      | 52,50        | 2,60   | 40,90  |
|                                       | BA          | 30,50        | 4,45   | 61,05  |
|                                       | MA          | 27,50        | 5,20   | 63,90  |
|                                       | AA          | 25,50        | 7,35   | 64,60  |

PP – Polipropileno;

BA – Baixa atividade; MA – Média atividade e AA – Alta atividade.

## 5. CONCLUSÕES

O craqueamento catalítico de cargas combinadas de polímeros (PEBD, PEAD e PP) com vaselina (mistura de parafinas), utilizando catalisadores comerciais de FCC de diferentes atividades (baixa, média e alta), proporcionou bons resultados para a produção de frações combustíveis, dependendo diretamente dos catalisadores de FCC, dos polímeros e das concentrações das cargas combinadas com estes polímeros.

Com o polímero PEBD a 2% p/p, 6% p/p e 10% p/p, o catalisador de FCC mais efetivo para a produção de maior teor da fração Gasolina foi o catalisador de maior atividade, ou seja, o de alta atividade, provavelmente devido à ocorrência de quebra tanto de ramificações como da cadeia principal deste polímero, na presença deste catalisador. Com exceção da carga combinada de PEBD a 4% p/p, onde foi suficiente a utilização do catalisador de média atividade para a produção de maior quantidade da fração Gasolina, provavelmente em decorrência de algum problema durante o processo de solubilização deste polímero a 4% p/p, como, por exemplo, descontrole de temperatura e/ou de agitação, etc. Para todas as cargas combinadas com PEBD, a produção da fração Resíduo foi favorecida na presença do material inerte (caulim), onde este se mostrou mais eficaz, indicando que o craqueamento térmico prevaleceu. Para a obtenção de maior percentual da fração Diesel, com as cargas de PEBD a 4% p/p e 6% p/p, o material inerte também foi mais efetivo, indicando predominância de craqueamento térmico, enquanto que, para o PEBD a 2% p/p e a 10% p/p para a obtenção de maior teor desta mesma fração, foi necessário o catalisador de média atividade e de baixa atividade, respectivamente, para quebrar as ramificações e a cadeia principal deste polímero em tamanhos maiores, do tamanho da fração Diesel.

Para o craqueamento da carga combinada com PEAD a 2% p/p, o catalisador de menor atividade, o de baixa atividade foi mais eficiente para a produção da fração Gasolina, sendo suficiente o seu uso, para proporcionar a quebra da cadeia principal deste polímero, produzindo maior quantidade da fração Gasolina. Para a carga de PEAD a 4% p/p, uma maior quantidade da fração Gasolina foi produzida na presença do catalisador de média atividade, sendo exigida, portanto, a presença de um catalisador de atividade mais elevada, para quebrar a cadeia principal deste polímero em tamanhos menores, quando comparada a carga do mesmo polímero a 2% p/p. A necessidade da presença de um catalisador de atividade mais elevada para quebrar a cadeia principal deste polímero a 4% p/p, provavelmente pode ser justificada pela existência de maior quantidade de polímero na carga a 4% p/p que na carga a 2% p/p, o que deve ter dificultado o craqueamento. Para uma maior obtenção da fração Resíduo, com este mesmo polímero a 2% p/p e 4% p/p, o material inerte se mostrou mais efetivo, indicando que ocorreu preferencialmente o craqueamento térmico. E para o PEAD a 2% p/p, uma maior produção da fração Diesel foi alcançada com o inerte, mostrando a ocorrência preferencial de craqueamento térmico. Mas, para a carga combinada de PEAD a 4% p/p, o catalisador de alta atividade foi responsável pela maior quantidade de Diesel produzida, pois, para quebrar a cadeia principal deste polímero em partes maiores, do tamanho da fração Diesel, foi necessário à atuação de um catalisador mais ativo.

Para a obtenção de maior quantidade da fração Gasolina, utilizando a carga combinada com PP a 2% p/p, foi necessária a presença do catalisador de média atividade para que se pudesse alcançar um melhor desempenho na produção desta fração, ao quebrar-

se a cadeia principal deste polímero em tamanhos menores, provavelmente devido à baixa taticidade apresentada por este polímero. Ao se comparar a carga de PP a 2% p/p com a carga a 4% p/p foi observado que uma maior quantidade da fração Gasolina, somente foi obtida na presença de um catalisador de alta atividade, provavelmente devido à maior quantidade e à baixa taticidade do polímero PP existente na carga combinada com este polímero a 4% p/p, tornando mais complexo o processo de quebra da cadeia principal deste polímero. Já para a determinação das frações Diesel e Resíduo, o inerte se mostrou mais efetivo, o que é um indicativo de favorecimento de craqueamento térmico.

O craqueamento das cargas combinadas de PEBD com vaselina pode ter sido facilitado devido ao PEBD apresentar, provavelmente, muitas ramificações, além da cadeia principal, o que não existe no PEAD, nem no PP, os quais só apresentam cadeia principal, tornando a quebra destas mais complicada, dificultando o processo de craqueamento. Além disso, o PEBD possui um peso molecular numérico médio menor que o PEAD, o que também pode ter contribuído com para o craqueamento. A temperatura de degradação térmica do PEBD, para uma perda de peso total, também é inferior a do PEAD. E ainda, o PEBD se funde a uma temperatura inferior a do PEAD e a do PP, e quando em interação com o solvente (vaselina) apresentou temperatura de solubilização menor que a dos outros polímeros em questão, o que pode ter auxiliado no processo de craqueamento. Devido à baixa taticidade do PP, seu grau de cristalinidade provavelmente tenha sido comprometido, dificultando a quebra da cadeia principal deste polímero, tornando necessário a presença de um catalisador de maior atividade durante o craqueamento. Uma maior quantidade de polímero nas cargas combinadas também pode ter dificultado o processo de craqueamento, exigindo uma maior atividade dos catalisadores. Sendo assim, todos esses pontos podem ter favorecido o craqueamento em prol do PEBD, ao se comparar com o PEAD e com o PP.

## 6. SUGESTÕES

1. Analisar os polímeros virgens utilizando-se a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para a determinação do peso molecular e da distribuição de peso molecular (grau de dispersão) dos polímeros, de modo a se verificar a estrutura das cadeias poliméricas no processo de craqueamento.
2. Verificar através de análises de cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (CG-EM), a qualidade das frações constituintes do produto líquido (Gasolina, Diesel e Resíduo), principalmente a fração Gasolina que é de grande interesse comercial, produzidos na unidade de teste de microatividade (M.A.T.) com leito fixo, utilizada nesta dissertação.
3. Processar a vaselina pura e as cargas combinadas de polímeros virgens com vaselina, nas mesmas concentrações, e frente aos mesmos catalisadores e condições experimentais utilizados nesta dissertação, em uma unidade de teste de microatividade (M.A.T.) com leito fluidizado e com leito móvel, para comparar os produtos obtidos nestes tipos de leitos com os do leito fixo usado nesta dissertação.
4. Executar a vaselina pura e as cargas combinadas de polímeros virgens com vaselina, nas mesmas concentrações, e frente aos mesmos catalisadores e condições operacionais utilizados nesta dissertação, em uma planta industrial, para avaliar os gastos com energia e equipamentos, e verificar a sua viabilidade em grande escala. Para que, posteriormente, se possa determinar concentrações e condições ótimas de operação.
5. Testar o comportamento de polímeros residuais na unidade de teste de microatividade (M.A.T.) com leito fixo, utilizada nesta dissertação. Colocar em prática o sugerido nos itens 1, 2, 3 e 4, sendo que com polímeros residuais.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADIE, E. Craqueamento Catalítico. CENPES – DIVEN, 1985.
- ALI, S.; GARFORTH, A. A.; HARRIS, D. H.; RAWLENCE, D. J.; UEMICHI, Y. Polymer waste recycling over “used” catalysts. *Catal. Today*, v. 75, p. 247-255, 2002.
- AUDISIO, G.; SILVANI, A.; BELTRAME, P. L.; CARNITI, P. Catalytic thermal degradation of polymers, degradation of polypropylene. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 7, p. 83-90, 1984.
- AUDISIO, G.; BERTINI, F.; BELTRAME, P. L.; CARNITI, P. Catalytic degradation of polymers: Part III – Degradation of polystyrene. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 29, p. 191-200, 1990.
- AUDISIO, G.; BERTINI, F.; BELTRAME, P. L.; CARNITI, P. Catalytic degradation of polyolefins. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, v. 57, p. 191-209, 1992.
- BAGRI, R.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 63, p. 29-41, 2002.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 73, p. 373-380, 1951.
- BELTRAME, P. L.; CARNITI, P.; AUDISIO, G.; BERTINI, F. Catalytic degradation of polymers: Part II – Degradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 26, p. 209-220, 1989.
- BERGER, M.; JONISCHKEIT, W.; KLEMM, K.; TERWYEN, H. Boa relação custo-desempenho faz do PP um material ideal para formulações. *Plástico Industrial, Maio*, p. 18-29, 1999.
- BILLMEYER, F. W. J. Textbook of Polymer Science. USA: Wiley-Interscience, 1984.
- BRANDRUP, J. Prerequisites for successful recycling of polymer waste. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, v. 57, p. 57-74, 1992.
- BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry and Uses. Malabar, Flórida: Ed. by Robert E. Kriger Publishing Co., 1974.
- CAMINOTO, J. Agência alerta para déficit energético – Agência Internacional de Energia diz que o Brasil terá de melhorar o marco regulatório do setor para atrair investimento externo. Londres: <http://www.abrage.com.br/noticias/n022710.htm>, consultado em 2004.
- CARDOSO, D. Introdução à Catálise Heterogênea. São Carlos: DEQ – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 1987.
- CHANG, C.; CHU, C. T. W.; SOCHA, R. F. Methanol conversion to olefins over ZSM-5. I. Effect of temperature and zeolite SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.*, v. 86, p. 89-96, 1984.
- CHEN, N. Y.; YAN, T. Y. M2-Forming – A process for aromatization of light hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 25, p. 151-155, 1986.
- COELHO, A. C. V. Argilas pilarizadas e argilas para catalisadores. Em: Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Pércio de Souza Santos, Editora Edgard Blücher Ltda., v. 3, cap. 35, p. 955-981, 1992.
- CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *J. Catal.*, v. 216, p. 298-312, 2003.

- COSTA, D. A. Estudo do efeito de poli(óxido de propileno) na mistura física de poliamida 6 e policarbonato. Dissertação de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Janeiro, 1998.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
- COWIE, J. M. G. *Polymers: Chemistry and Physics of Moderns Materials*. London: Blackie Academic & Professional, 1991.
- DE LA PUENTE, G.; KLOCKER, C.; SEDRAN, U. Conversion of waste plastics into fuels; recycling polyethylene in FCC. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 36, p. 279-285, 2002.
- DEN HOLLANDER, M. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Coke formation in fluid catalytic cracking studied with the microriser. *Catal. Today*, v. 46, p. 27-35, 1998.
- DOAK, K. W. Ethylene Polymers. Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John-Wiley & Sons, v. 6, 1986.
- ETXABARREN, C.; IRIARTE, M.; URIARTE, C.; ETXEBERRIA, A.; IRUIN, J. J. Polymer-solvent interaction parameters in polymer solutions at high polymer concentrations, *J. Chromat. A*, v. 969, p. 245-254, 2002.
- FERNANDES, L. D. Apostila de Catálise – Tecnologia de Catalisadores, Seropédica: IT/DTQ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, 1998.
- FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 1, p. 1-10, São Carlos, 2002.
- FUJII, F.; COSTA, S. M. Reciclagem – A vida útil do plástico promete novas reencarnações. *Plásticos em Revista*, v. 387, p. 24-56, 1994.
- GIANNETTO, G. P. Zeólitas – Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológicas, 1990.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press, 1982.
- GUISNET, M.; MAGNOUX, P. Coking and deactivation of zeolites. Influence of the pore structure. *Appl. Catal. A: General*, v. 54, p. 1-27, 1989.
- GUISNET, M.; MAGNOUX, P. Organic chemistry of coke formation. *Appl. Catal. A: General*, v. 212, p. 83-96, 2001.
- HAAG, W. O.; DESSAU, R. M. Duality of mechanism of acid-catalized paraffin cracking. *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Cong. Catalysis, Verlag Chemie, Wienhein*, v. II, p. 305-316, 1984.
- HADJICHRISTIDIS, N.; LOHSE, D. J.; MENDELSON, R. A. Well-defined , model long chain branched polyethylene. 1. Synthesis and characterization. *Macromolecules*, v. 33, n. 7, p. 2424-2436, 2000.
- HE, M.Y. The development of catalytic cracking catalysis: acidic property related catalytic performance. *Catal. Today*, v. 73, p. 49-55, 2002.
- HENGLEIN, F. A. *Tecnología Química – Segunda Parte*. España: Urmo, S. A. Ediciones, 1977.
- KAMINSKI, W. Recycling of polymeric materials by pyrolysis. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, v. 48-49, p. 381-393, 1991.
- KAMINSKI, W. Possibilities and limits of pyrolysis. *Makromol. Chem., Macromol Symp.*, v. 57, p. 145-160, 1992.

- KESHMIRIZADEH, E.; MODARRESS, H.; ELIASSI, A.; MANSOORI, G. A. A new theory for polymer/solvent mixtures based on hard-sphere limit. *Europ. Polym. J.*, v. 39, p. 1141-1150, 2003.
- KRICHELDORF, H. R. Handbook of Polymer Synthesis – Part A. New York: Marcel Dekker Inc., 1990.
- KWAK, B. S.; SACHTLER, W. M. H.; HAAG, W. O. Catalytic conversion of propane to aromatics: effects of adding Ga and/or Pt to HZSM-5. *J. Catal.*, v. 149, p. 465-473, 1994.
- LA MANTIA, F. P. Recycling of heterogeneous plastics wastes: II – The role of modifier agents. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 42, p. 213-218, 1993.
- LEAVERSUCH, R. D. Metallocene resins: is the resolution for real?. *Modern Plastics International*, p. 38-40, Junho, 1994.
- 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 FCC catalyst. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 78, p. 539-544, 2002.
- LEE, S. Y.; YOON, J. H.; KIM, J. R.; PARK, D. W. Catalytic degradation of polystyrene over natural clinoptilolite zeolite. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 74, p. 297-305, 2001.
- LIEBERAN, R. B.; BARBE, P. C. Propylene Polymers. Em: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª ed., editors Mark, H. F. et. al.. New York: John Wiley & Sons, v. 13, p. 464-531, 1987.
- LIN, R.; WHITE, R. L. Effect of catalyst acidity and HZSM-5 channel volume on the catalytic cracking of polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 58, p. 1151-1159, 1995.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Série Instituto de Macromoléculas. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
- MADRAS, G.; SMITH, J. M.; McCOY, B. J. Thermal degradation kinetics of polystyrene in solution. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 58, p. 131-138, 1997.
- MAIA, D. R. J. Embranquecimento de peças injetadas de polipropileno isotático contendo TiO<sub>2</sub>. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Fevereiro, 2000.
- MAIA, J. E. P. S. Craqueamento de cargas combinadas de óleo vegetal e gasóleo para produção de frações combustíveis sobre catalisadores de FCC. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Março, 2002.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a Polímeros. Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2ª edição. Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher LTDA., 1999.
- MARCILLA, A.; GÓMEZ, A.; REYES-LABARTA, J. A.; GINER, A.; HERNÁNDEZ, F. Kinetic study of polypropylene pyrolysis using ZSM-5 and equilibrium fluid catalytic cracking catalyst. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 68-69, p. 467-480, 2003.
- MARCILLY, C. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *J. Catal.*, v. 216, p. 47-62, 2003.
- MARQUES, M. F. V. Estudo das copolimerizações de  $\alpha$ -olefinas e dienos com catalisador Ziegler-Natta suportado em MgH<sub>2</sub>. Dissertação de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Fevereiro, 1993.
- MARTINS, G. A. S. Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos. Boletim Técnico – OPP Petroquímica S.A., n. 14, Agosto, 1999.

- MILES, D. C.; BRISTON, J. H. *Polymer Technology*. London: Temple Press Book, 1965.
- MOORE JR., E. P. *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*. New York: Hanser Gardner, 1996.
- MORDI, R. C.; FIELDS, R.; DWYER, J. Thermolysis of low density polyethylene catalysed by zeolites. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 29, p. 45-55, 1994.
- NEVES, C. J. A. Resistência Química de PE's a Vários Reagentes Químicos. Boletim Técnico – OPP Petroquímica S.A., n. 13, Agosto, 1999.
- NOTHEMBERG, M. Catálise metalocênica ganha destaque na feira. *Revista Plástico Moderno*, p. 28-30, Novembro, 1995.
- ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. New York: John Wiley-Interscience, 1991.
- PEREIRA, R. A.; MANO, E. B.; DIAS, M. L.; ACORDI, E. B. Comparative study on the lamellar crystal structure of high and low density polyethylenes. *Polymer Bulletin*, v. 38, n. 6, p. 707-714, 1997.
- PEROT, G.; GUISET, M. Advantages and disadvantages of zeolites as catalysts in organic chemistry. *J. Mol. Catal.*, v. 61, p. 173-196, 1990.
- PINTO, M. R. Parâmetro de solubilidade de polímeros – Solubilidade de polímeros. Campinas: Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, QF732 – Unicamp, <http://pcserver.iqm.unicamp.br/%7Ewloh/exp/exp7/solubilidade.pdf>, consultado em 2004.
- POLATO, C. M. S. Isomerização de *n*-butenos sobre zeólitas de poros médios. Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Abril, 2000.
- PRIOLEAU, R. M. Recycling of polypropylene. *ACS Symposium Series – Plastics, Rubber, and Paper Recycling*, v. 609, p. 80-88, 1995.
- PUJADÓ, P. R.; RABÓ, J. A.; ANTOS, G. J.; GEMBICKI, S. A. Industrial catalytic applications of molecular sieves. *Catal. Today*, v. 13, p. 113-141, 1992.
- ROCHA, F. C. Síntese de poliolefinas com ramificações de cadeia longas através de catalisadores metalocênicos. Dissertação de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Julho, 2004.
- SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M.; MANRICH, S. Estudo da influência de resíduos catalíticos na degradação de plásticos reciclados (blenda HDPE/PP e PET) provenientes de lixo urbano. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 9, n. 4, p. 189-194, 1999.
- SARGENT, M.; KOENING, J. L. Fourier Transform IR Spectroscopic Analysis of the Molecular Structure of Compatible Polymer Blends. Em: *Structure-Property Relations in Polymers*, Advances in Chemistry Series, M. W. Urban, C. D. Craver. Washington: American Chemical Society, v. 236, p. 192, 1993.
- SEO, Y. H.; LEE, K. H.; SHIN, D. H. Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 70, p. 383-398, 2003.
- SEPE, M. P. Thermal analysis of polymers. *Rapra Review Reports, Rep 95*, v. 8, n. 11, p. 3-40, 1997.
- SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M. Catalytic cracking of a polyolefin mixture over different acid solid catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, n. 5, p. 1177-1184, 2000.

- SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; GARAGORRI, E. Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using screw kiln reactor. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 58-59, p. 789-801, 2001.
- SERRANO, D. P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J. M.; GARAGORRI, E.; RODRÍGUEZ, J. M.; MORSELLI, L.; PALAZZI, G.; ORSI, R. Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 49, p. 257-265, 2004.
- SILVA, A. L. N. Preparação e avaliação de propriedades térmicas, morfológicas, mecânicas e reológicas de misturas à base de polipropileno e poli(etileno-co-1-octeno). Dissertação de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Fevereiro, 1999.
- SOHN, J. R.; DECANIO, S. J.; FRITA, P. O.; LUNSFORD, J. H. Acid catalysis by dealuminated zeolite Y: 2. The roles of aluminum. *Zeolites*, p. 4847-4851, 1986.
- SONGIP, A. R.; MASUDA, T.; KUWAHARA, H.; HASHIMOTO, K. Test to screen catalysts for reforming heavy oil from waste plastics. *Appl. Catal. B*, v. 2, p. 153-164, 1993.
- STACH, H. Relationship between acid strength framework aluminium content in dealuminated faujasite aluminium content. *Catal. Lett.*, v. 13, p. 339-393, 1992.
- SZOSTAK, R. Molecular Sieves – Principles of Synthesis and Identification. New York: Ed. by Van Nostrand Reinhold, p. 3-7, 1989.
- UKEI, H.; HIROSE, T.; HORIKAWA, S.; TAKAI, Y.; TAKA, M.; AZUMA, N.; UENO, A. Catalytic degradation of polystyrene into styrene and a design of recyclable polystyrene with dispersed catalysts. *Catal. Today*, v. 62, p. 67-75, 2000.
- VANDERMIERS, C.; MOULIN, J. F.; DAMMAN, P.; DOSIÈRE, M. Characterization of molecular heterogeneities of LLDPE by multiple crystallization-dissolution steps. *Polymer*, v. 41, p. 2915-2923, 2000.
- VASILE, C.; ONU, P.; BĂRBOIU, V.; SABLIOVSCHI, M.; MOROI, G. Catalytic decomposition of polyolefins. *Acta Polymerica*, v. 36, n. 10, p. 543-551, 1985.
- VASILE, C.; ONU, P.; BĂRBOIU, V.; SABLIOVSCHI, M.; MOROI, G.; GÂNJU, D.; FLOREA, M. Catalytic decomposition of polyolefins. *Acta Polymerica*, v. 39, n. 6, p. 306-311, 1988.
- WALLIS, G. A evolução do mercado brasileiro de embalagem e sua inserção no mercado internacional. *Anais Brasil Pack Trends 2005 – Seminário Embalagem, Distribuição e Consumo, Campinas, São Paulo, 2000.*
- WALSH, D. E.; ROLLMANN, L. D. Radiotracer experiments on carbon formation in zeolites. *J. Catal.*, v. 49, p. 369-375, 1977.
- WHITELEY, K. S.; HEGGS, T. G.; KOCH, H.; MAWER, R. L. Polyolefins. Em: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>a</sup> ed., editors Elvers, B. et. al.. New York: VCH, v. 21, p. 487-577, 1982.
- YOU, Y. S.; SHIM, J. S.; KIM, J. H.; SEO, G. Liquid-phase degradation of polyethylene wax over mordenite catalysts with different Si/Al molar ratios. *Catal. Lett.*, v. 59, p. 221-227, 1999.
- YU, L.; SHANKS, R. A. Fillers, Polypropylene. Em: The Polymeric Materials Encyclopedia, CD-ROM CRC Press, 1996.

## ANEXOS

### Anexo I. Cromatogramas dos Produtos Líquidos dos Craqueamentos.

As Figuras I.1, I.2, I.3 e I.4 mostram o cromatograma do produto líquido do craqueamento da vaselina pura.

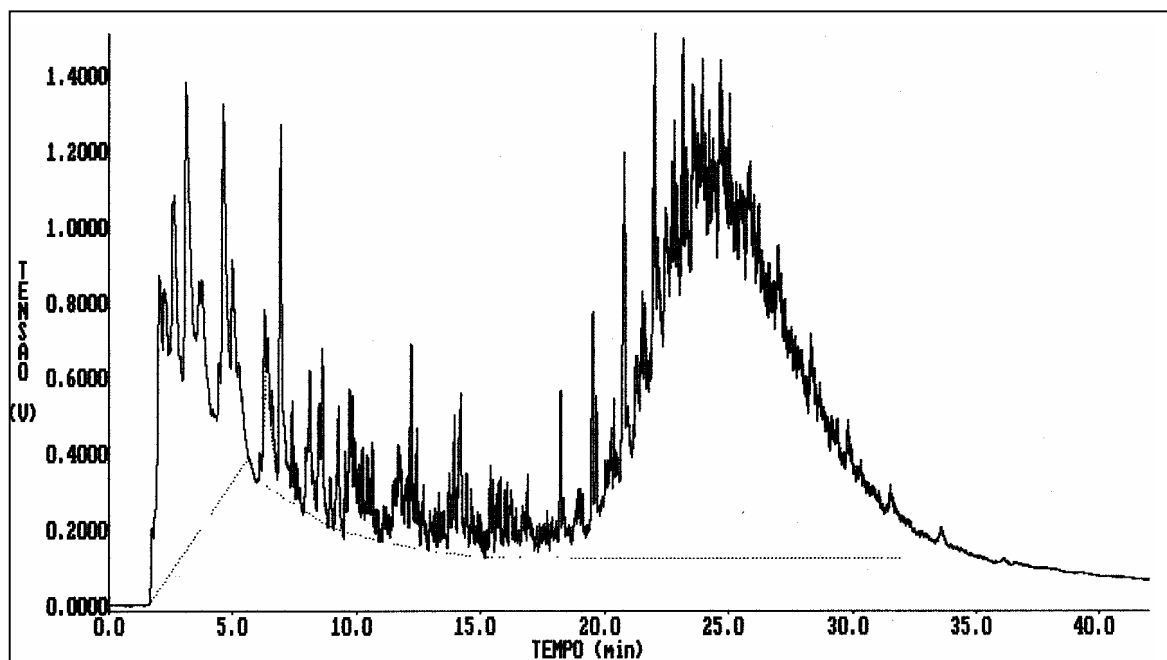


Figura I.1. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao caulim.

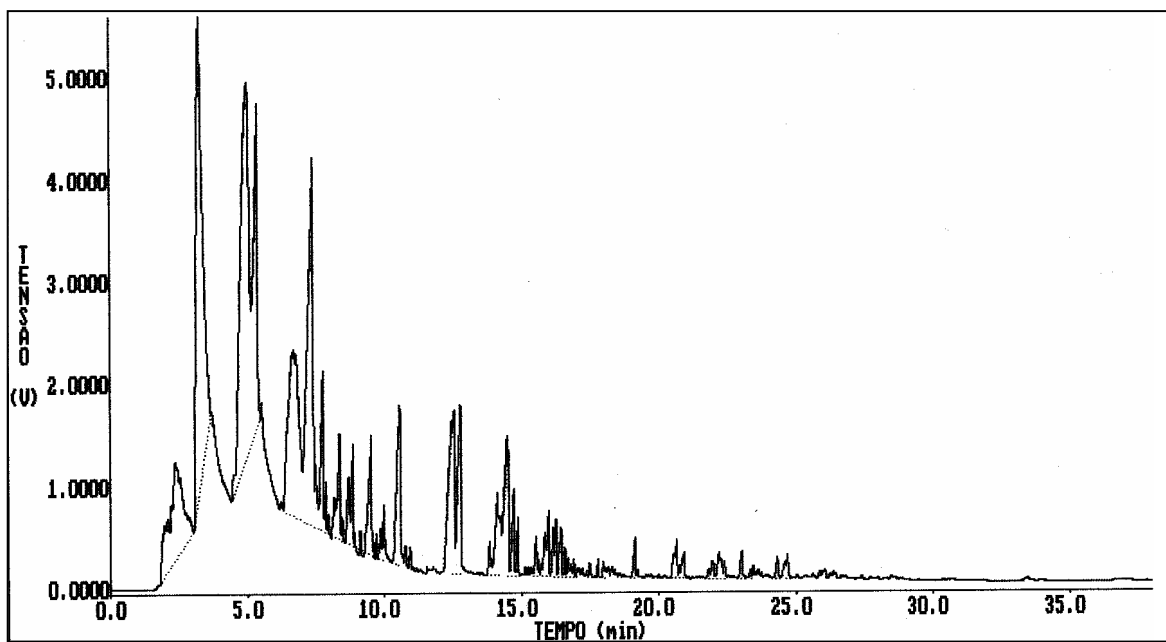


Figura I.2. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de baixa atividade.

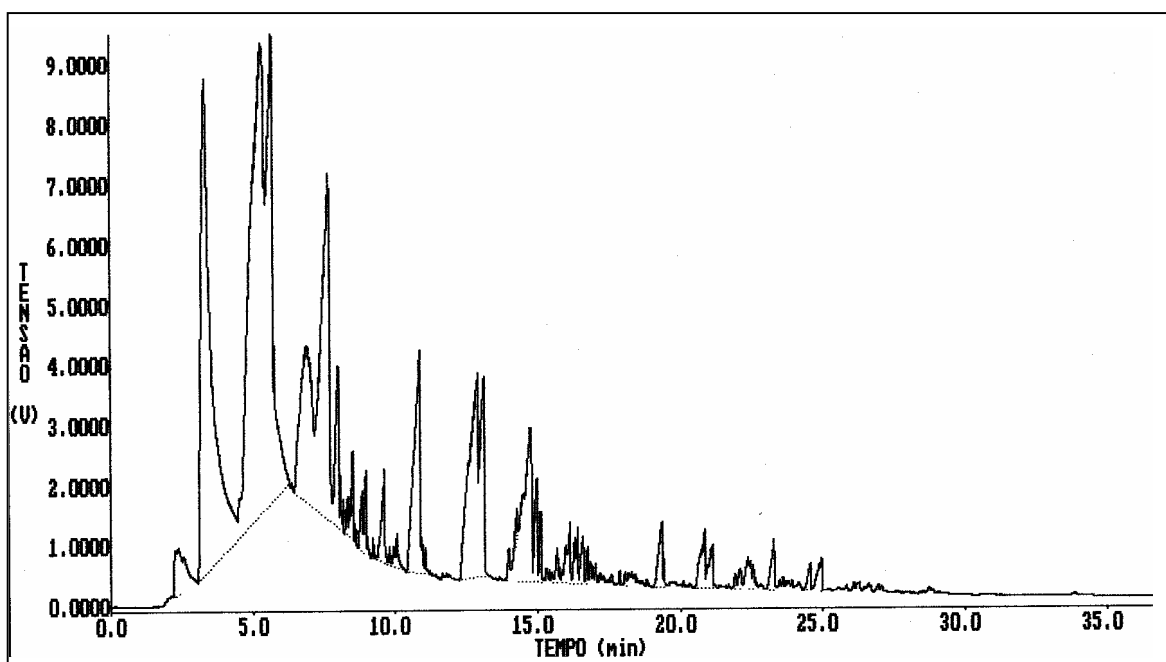


Figura I.3. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de média atividade.

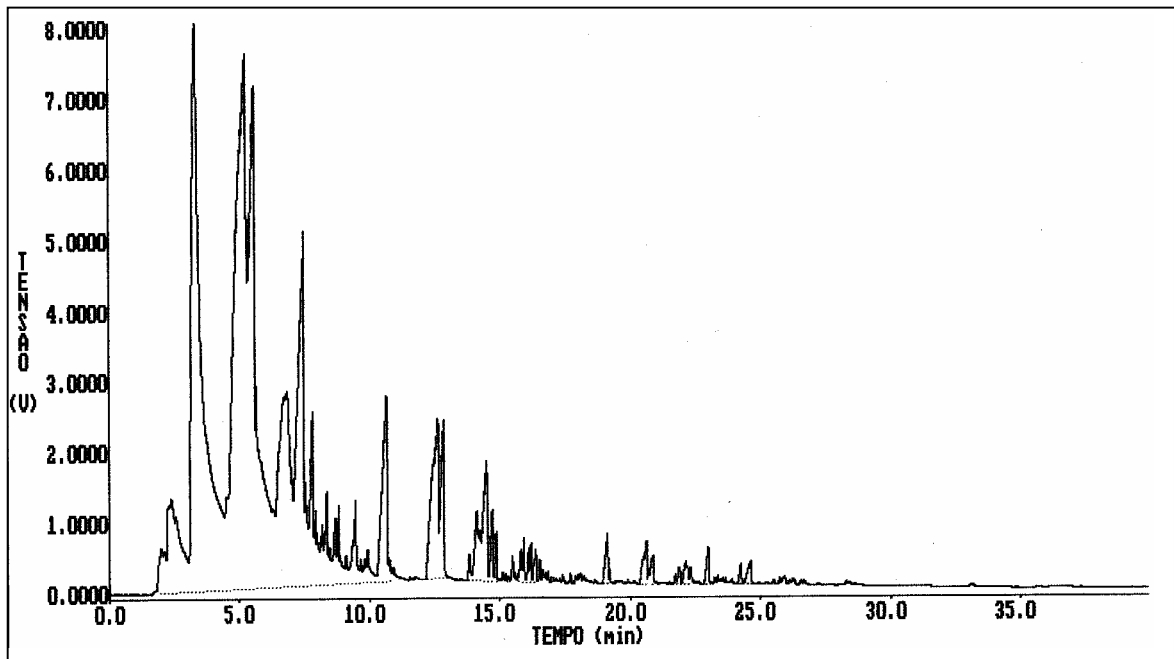


Figura I.4. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de alta atividade.

As Figuras I.5, I.6, I.7 e I.8 mostram o cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p.

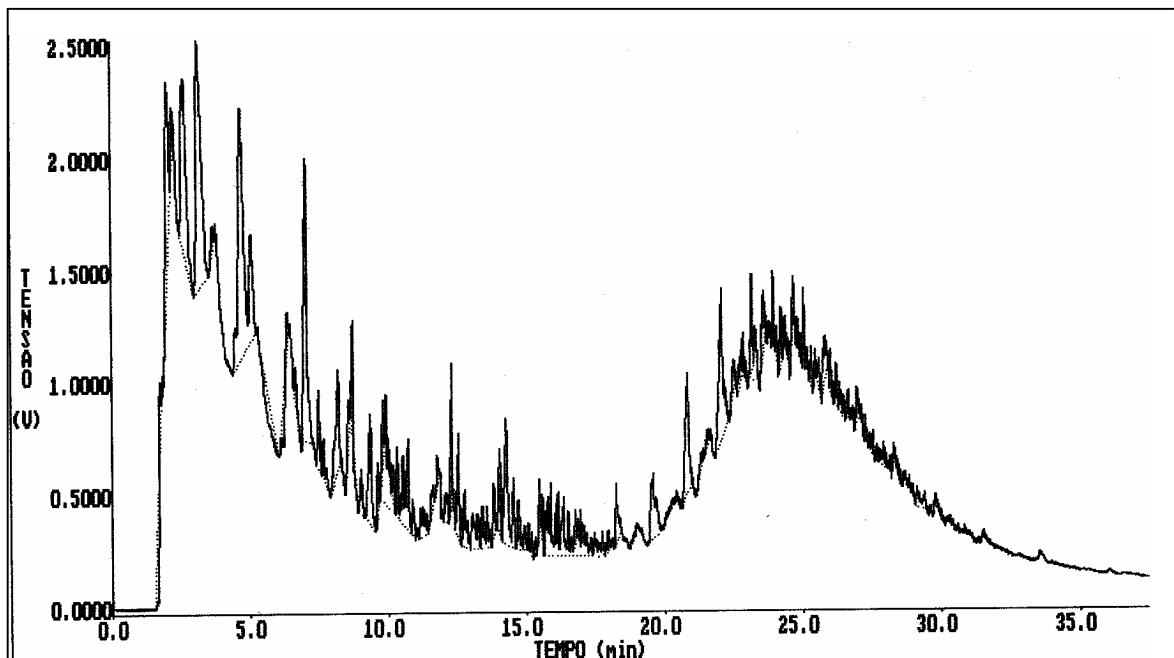


Figura I.5. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.



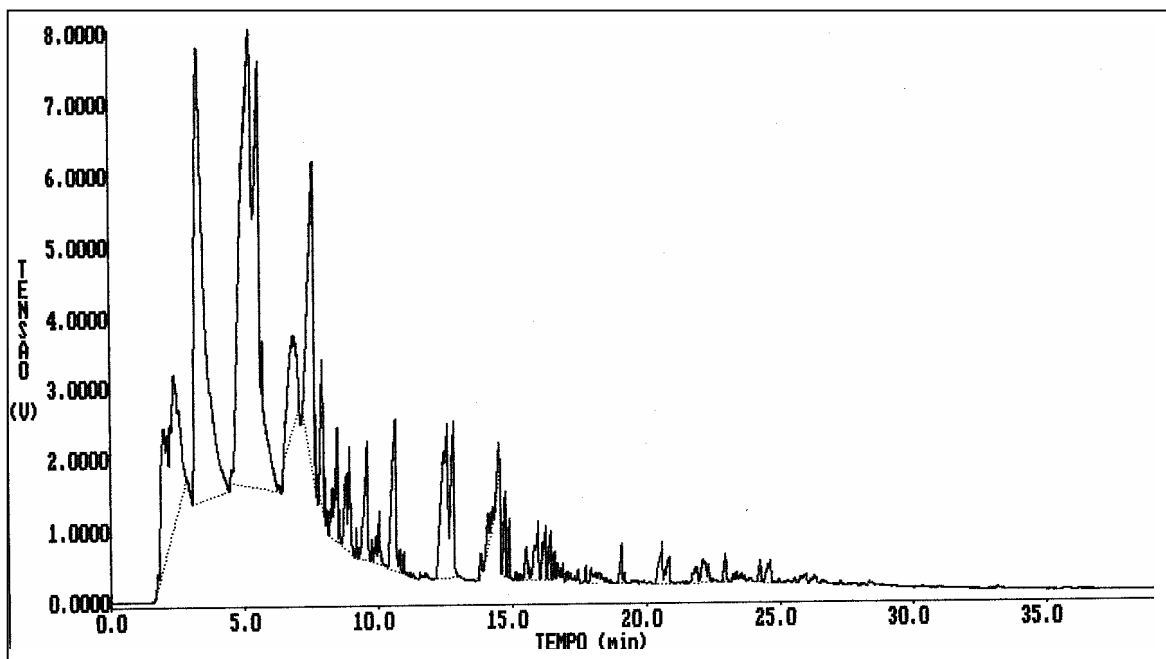


Figura I.6. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.

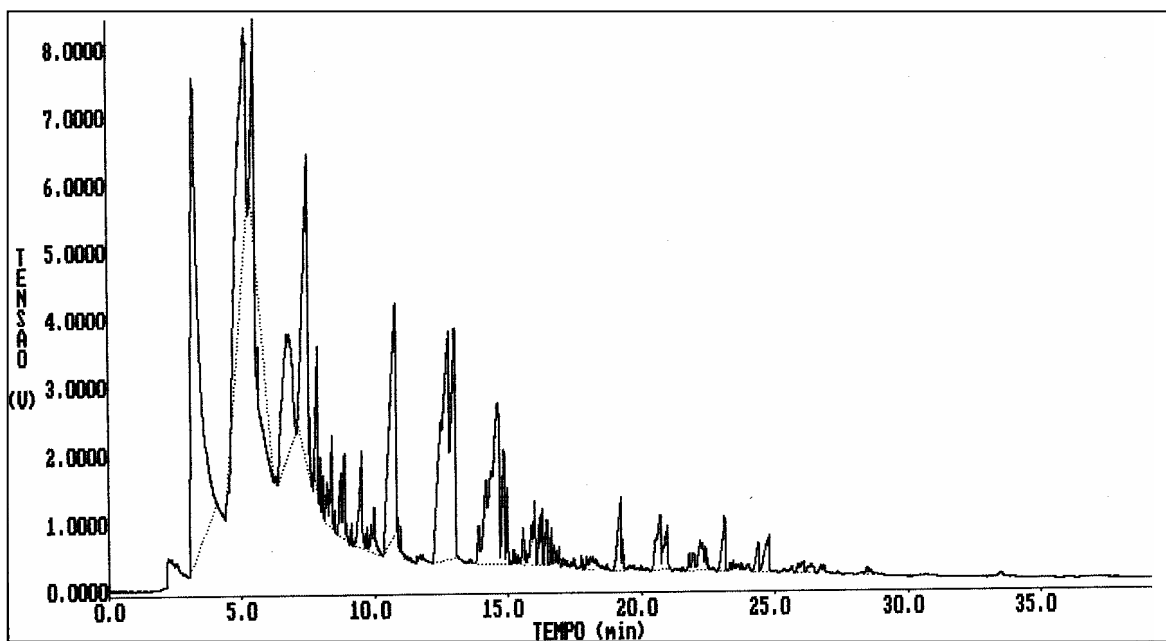


Figura I.7. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.

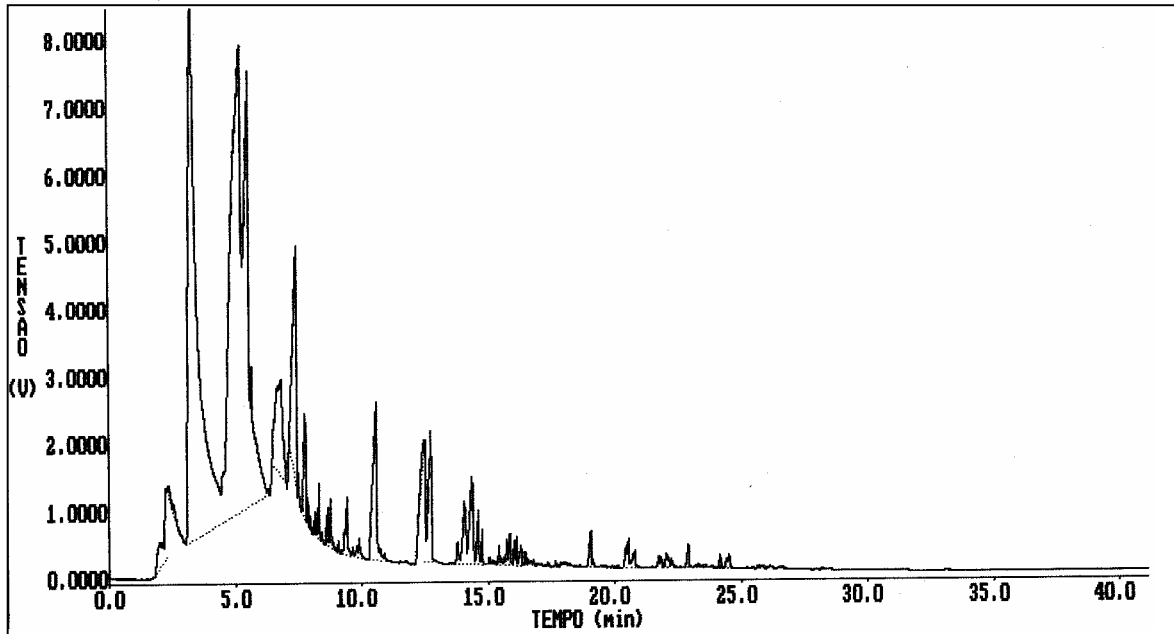


Figura I.8. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

As Figuras I.9, I.10, I.11 e I.12 mostram o cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p.

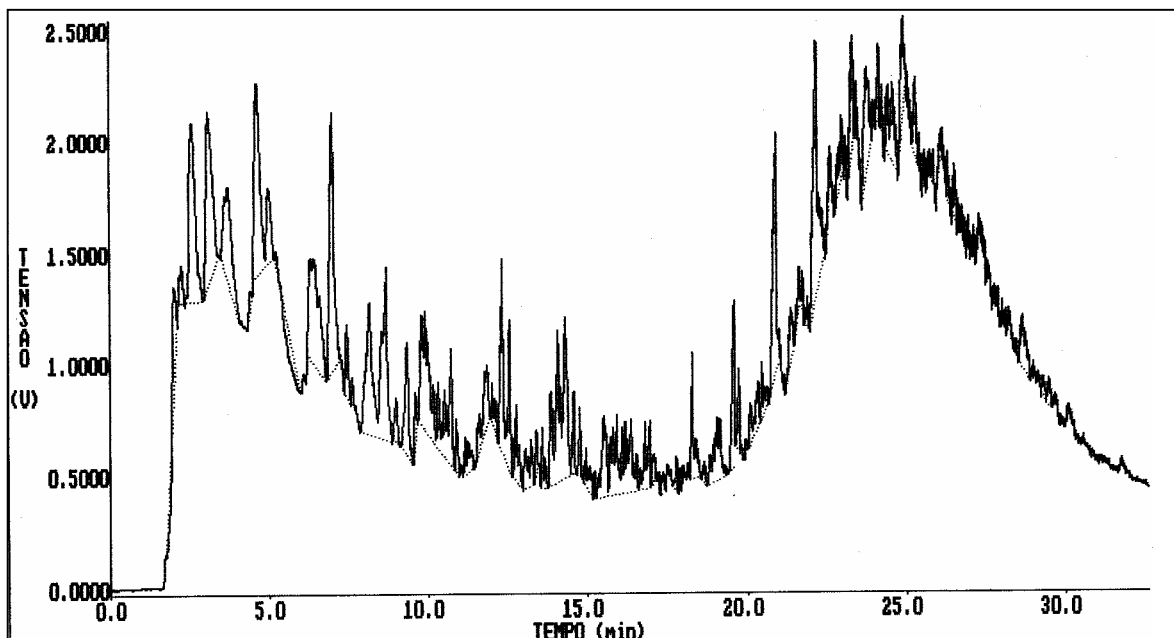


Figura I.9. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.

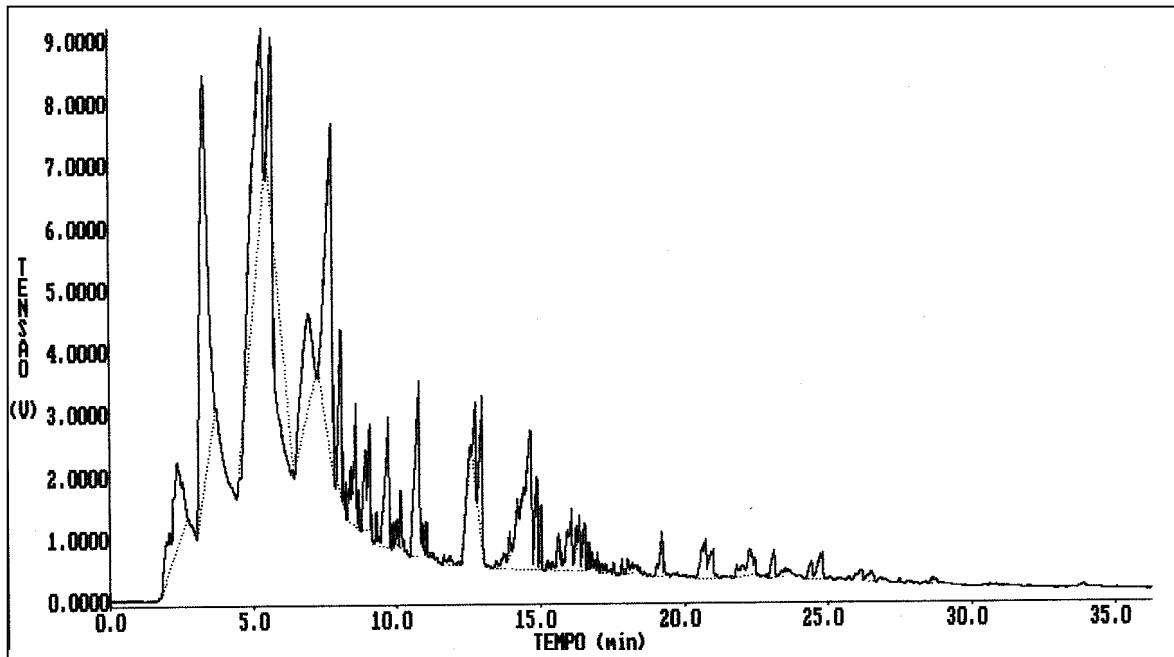


Figura I.10. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.

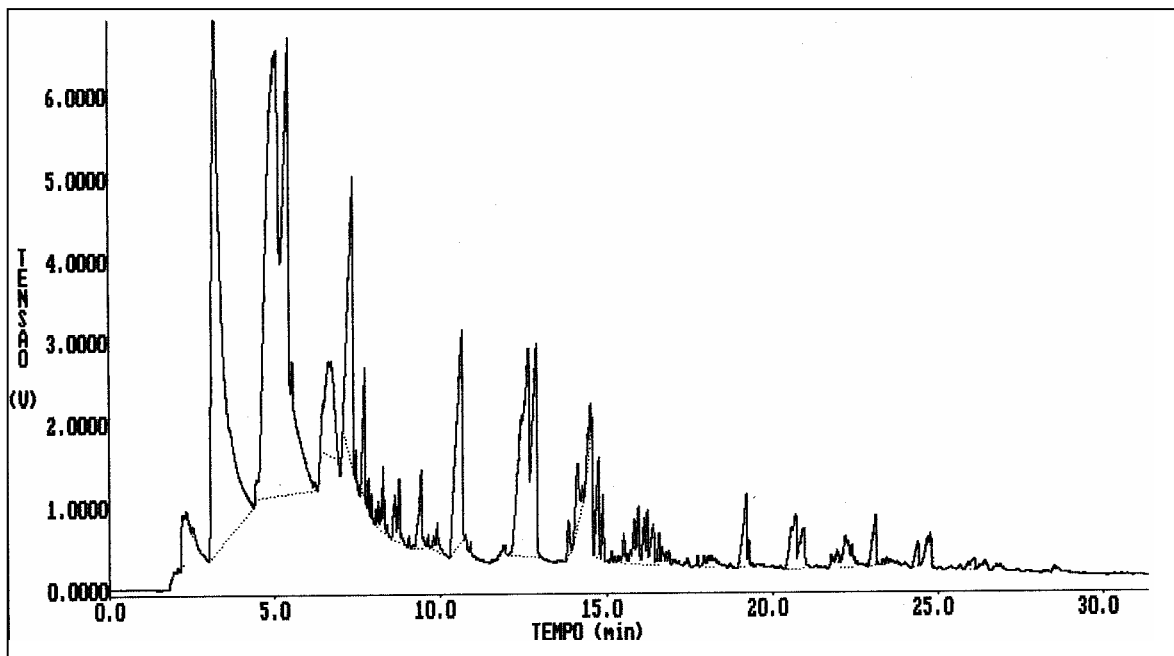
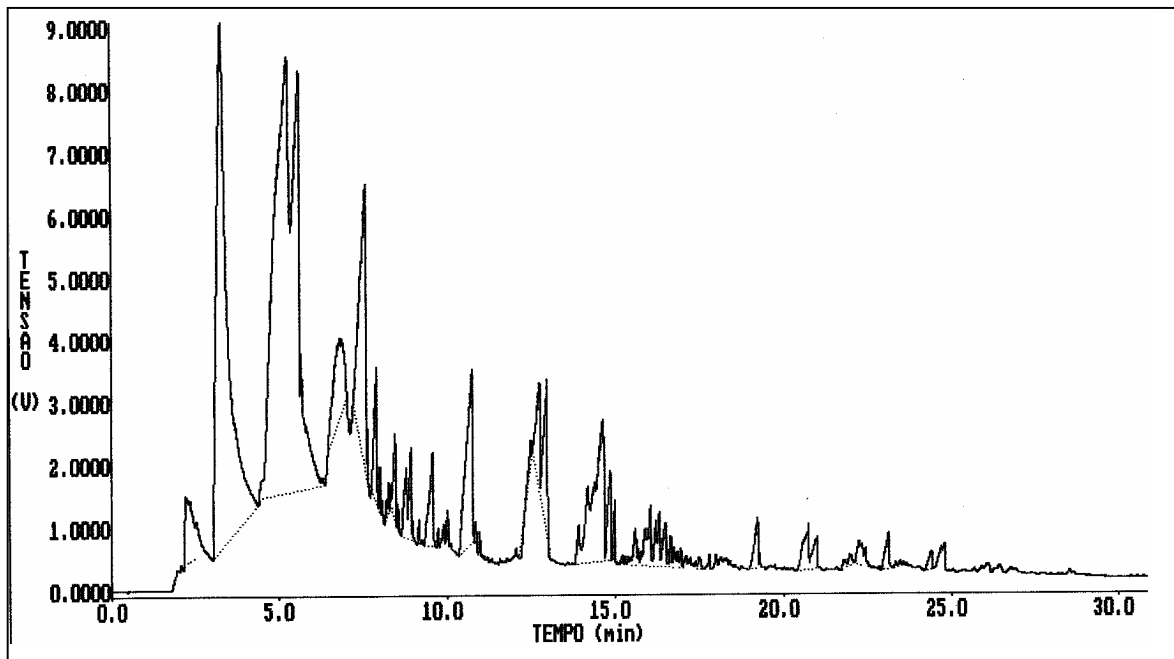
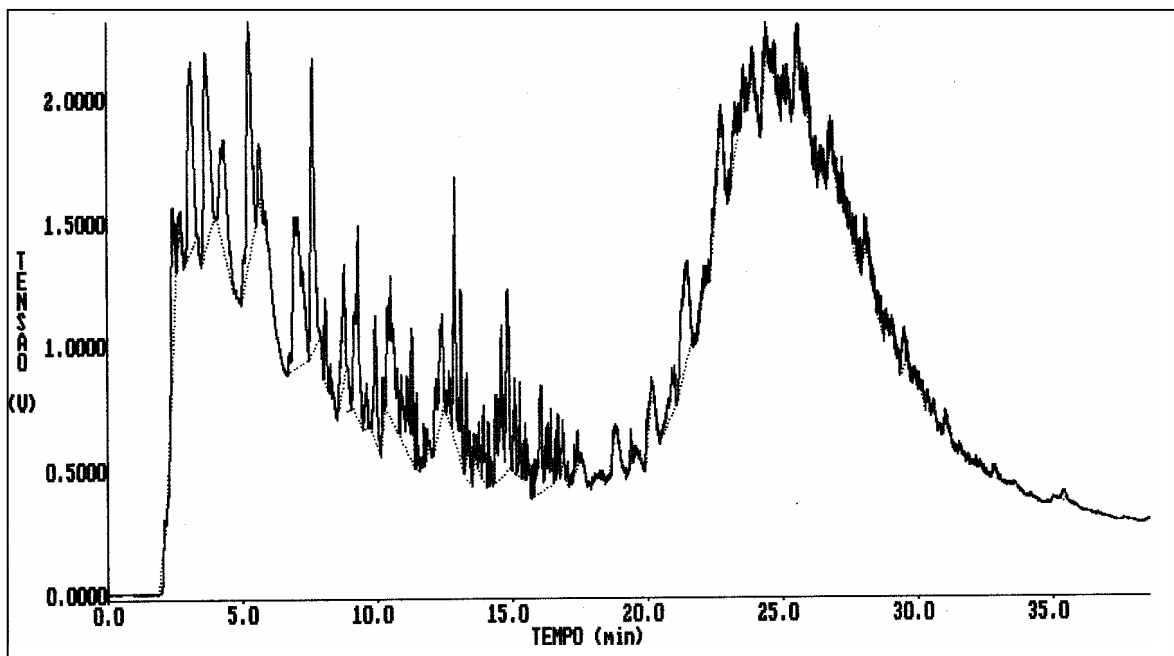


Figura I.11. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.



**Figura I.12.** Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

As Figuras I.13, I.14, I.15 e I.16 mostram o cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p.



**Figura I.13.** Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao caulim.

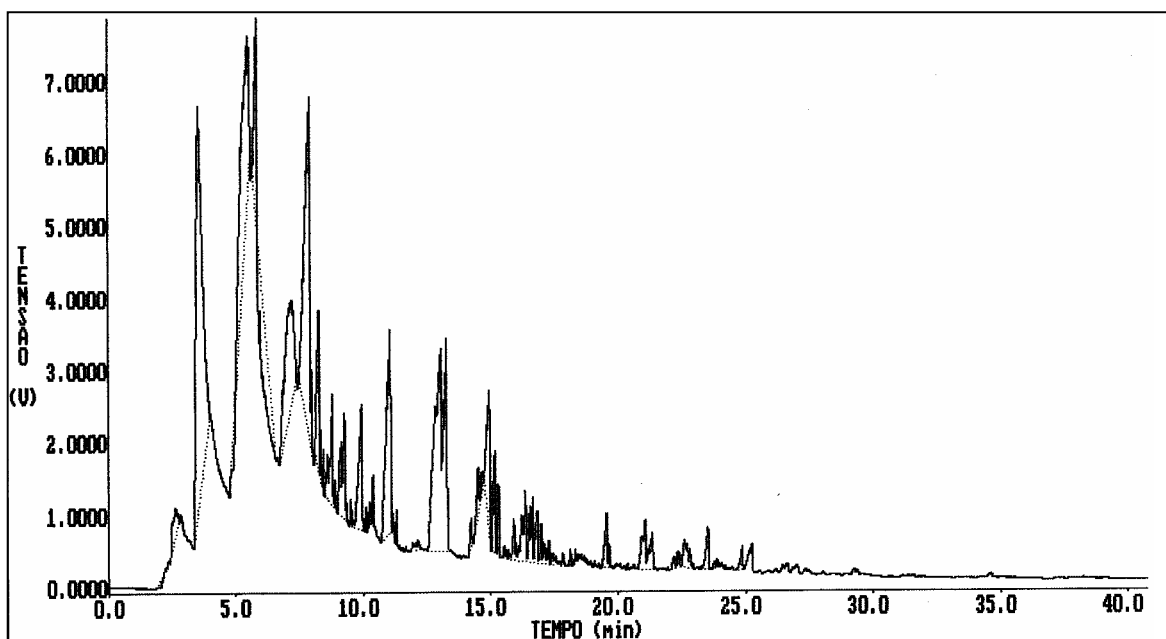


Figura I.14. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.

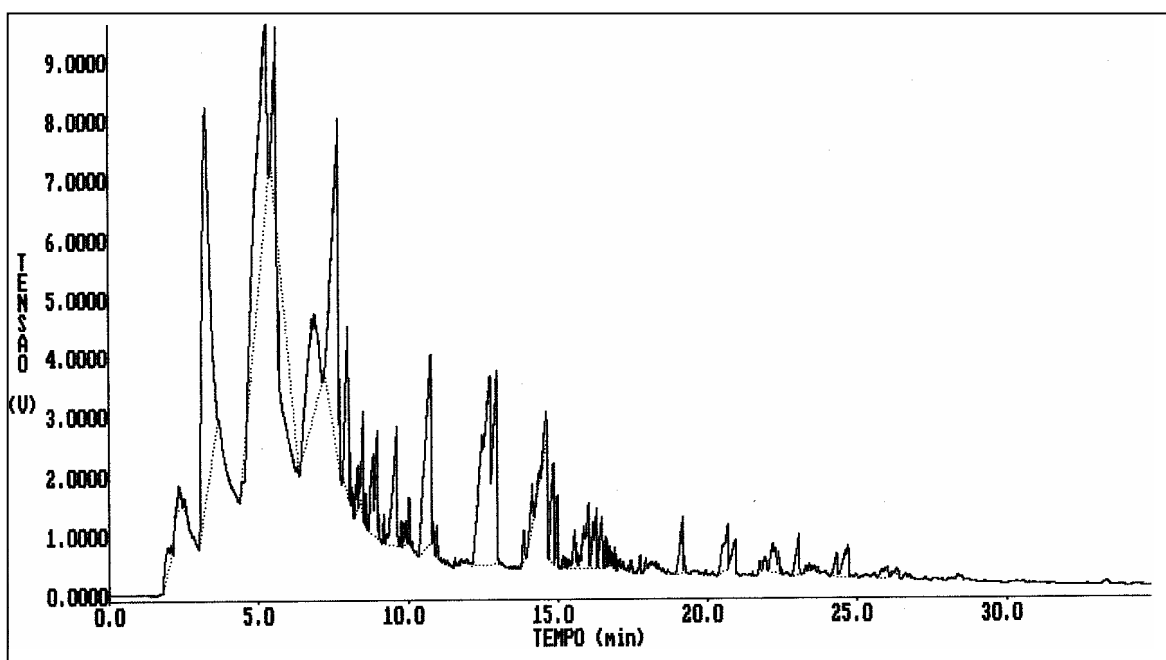
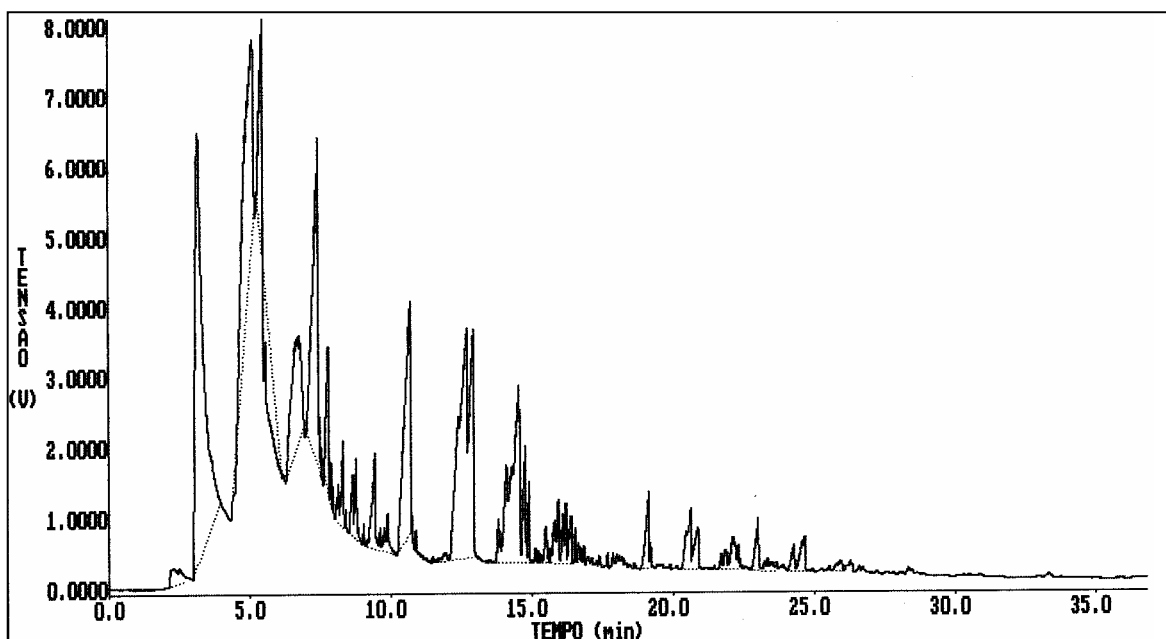
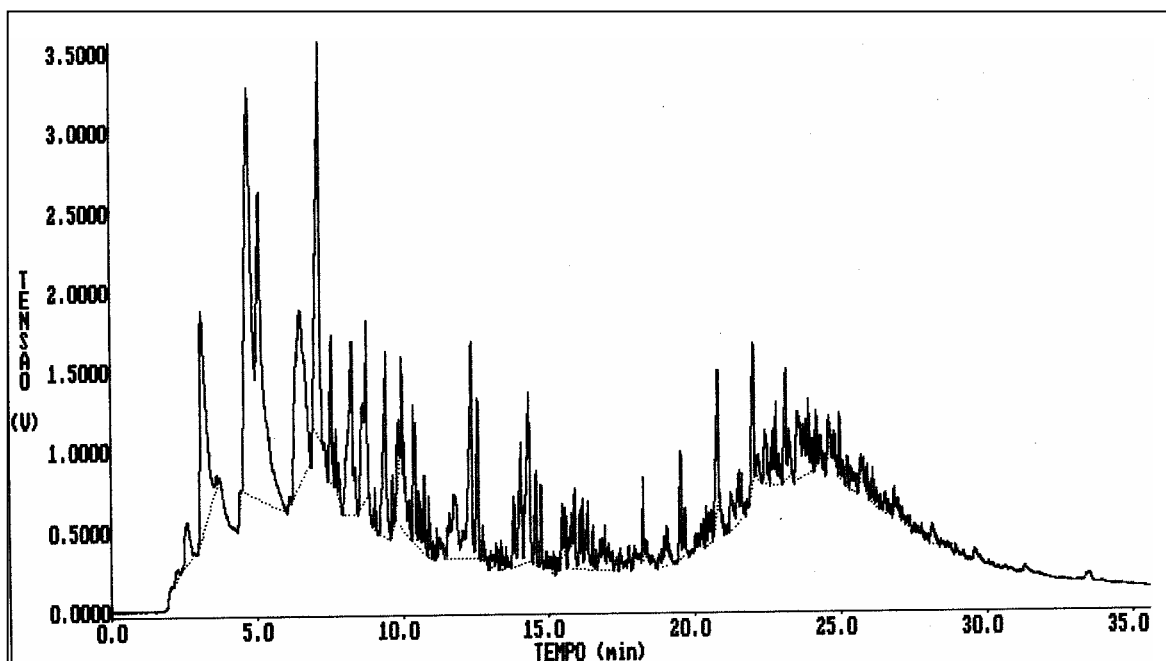


Figura I.15. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de média atividade.



**Figura I.16.** Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

As Figuras I.17, I.18, I.19 e I.20 mostram o cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p.



**Figura I.17.** Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao caulim.

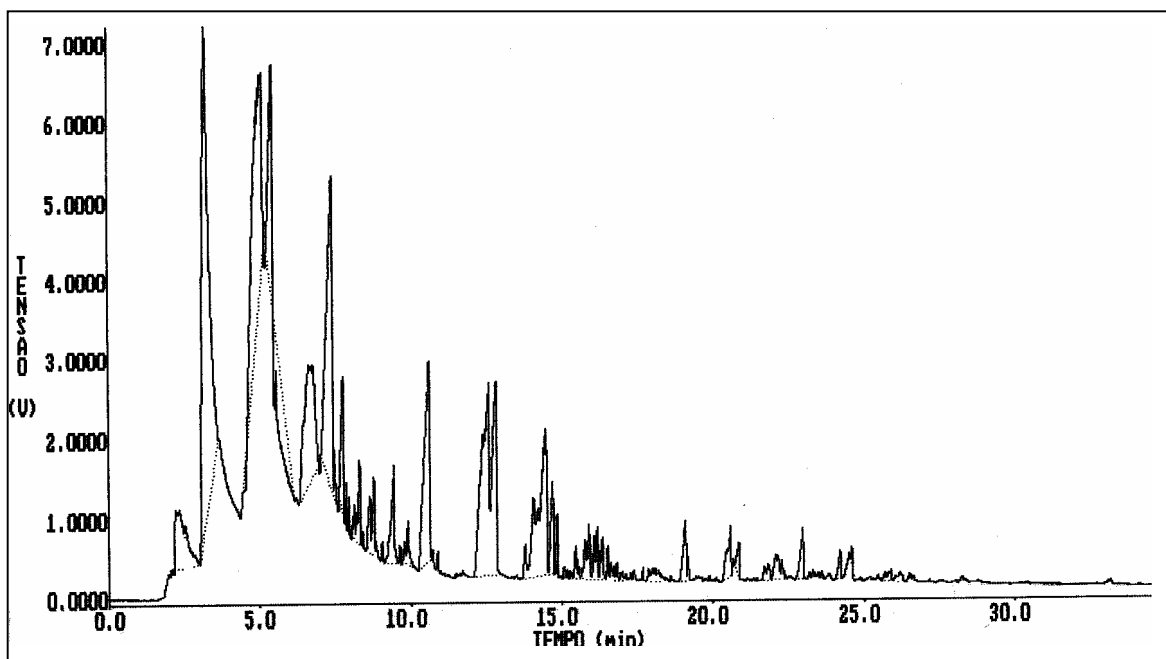


Figura I.18. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.

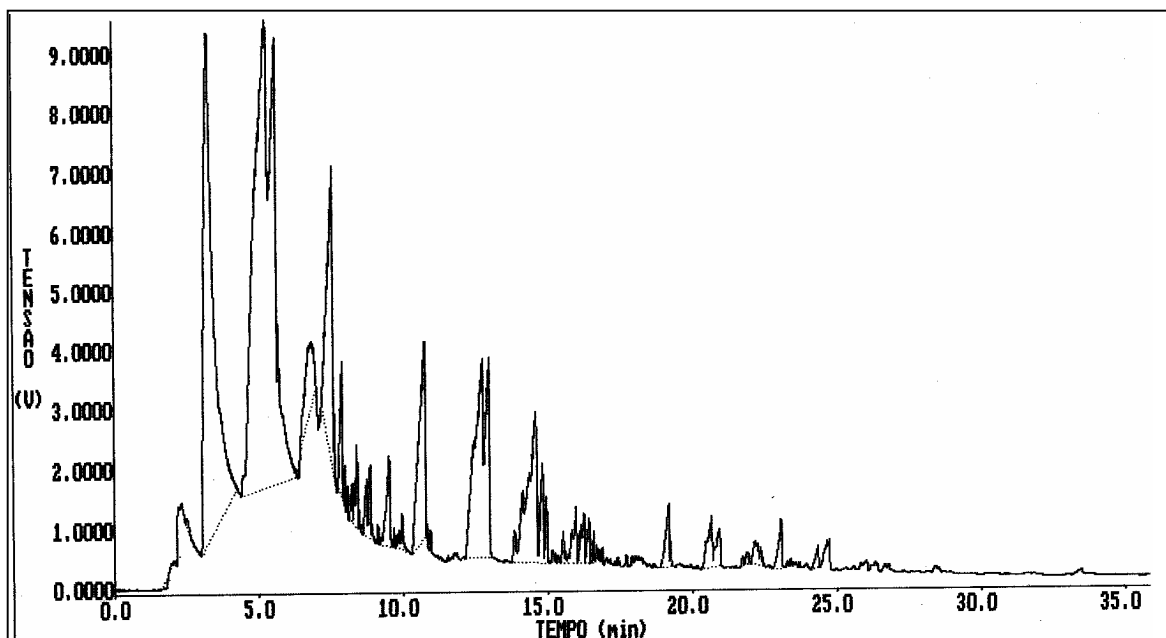


Figura I.19. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de média atividade.

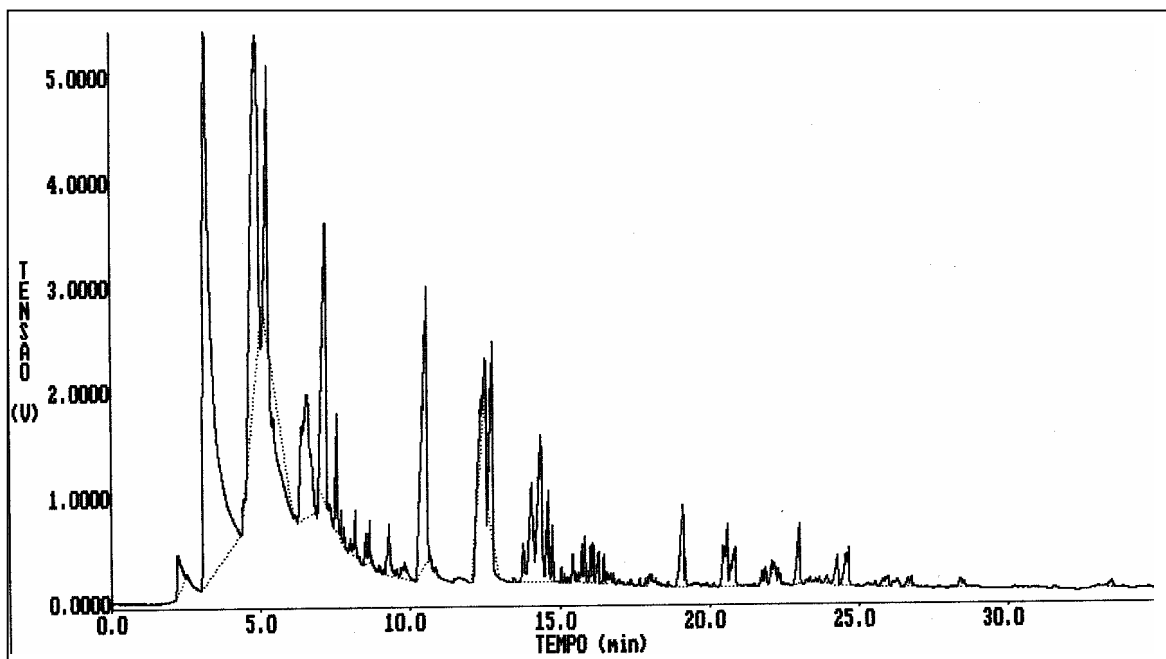


Figura I.20. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

As Figuras I.21, I.22, I.23 e I.24 mostram o cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p.

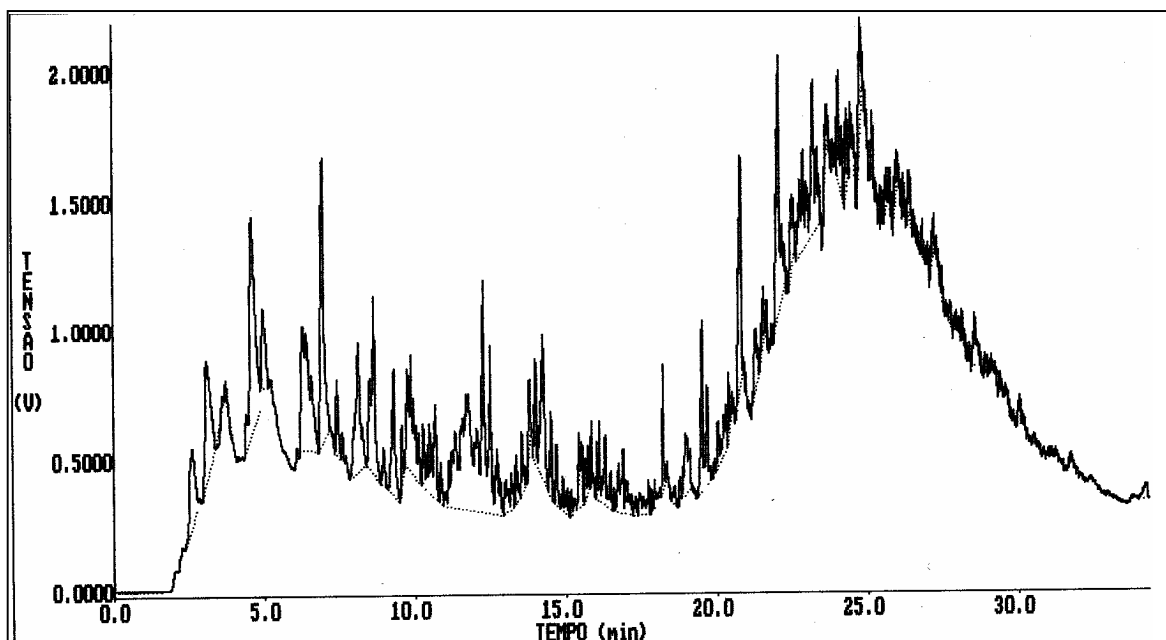


Figura I.21. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.



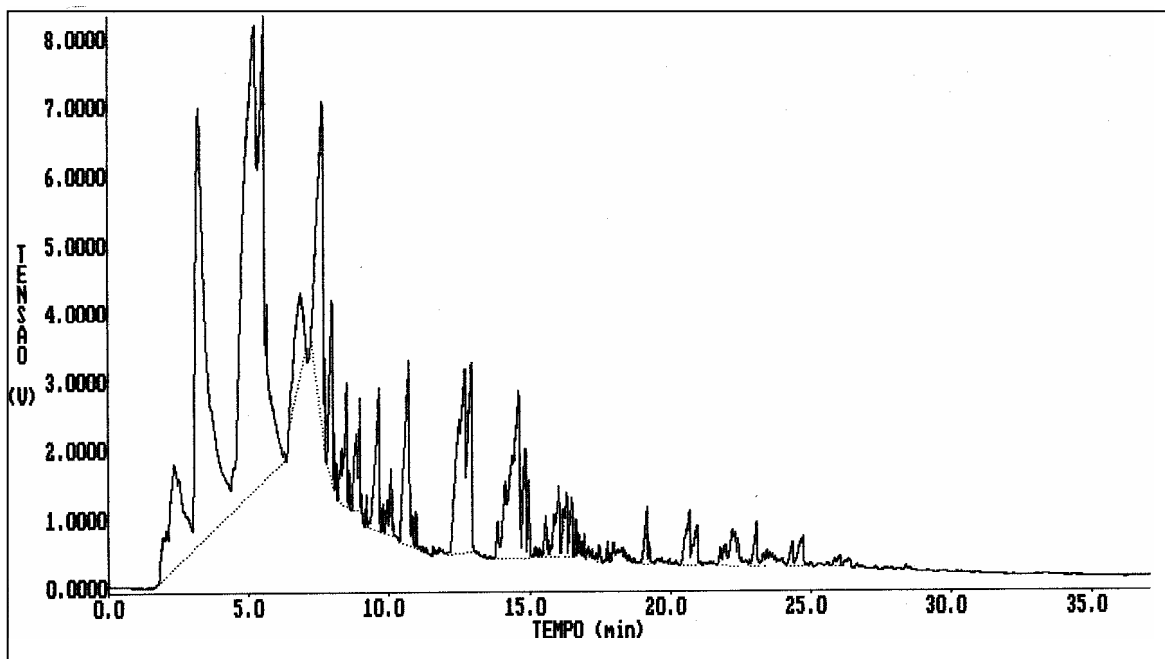


Figura I.22. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.

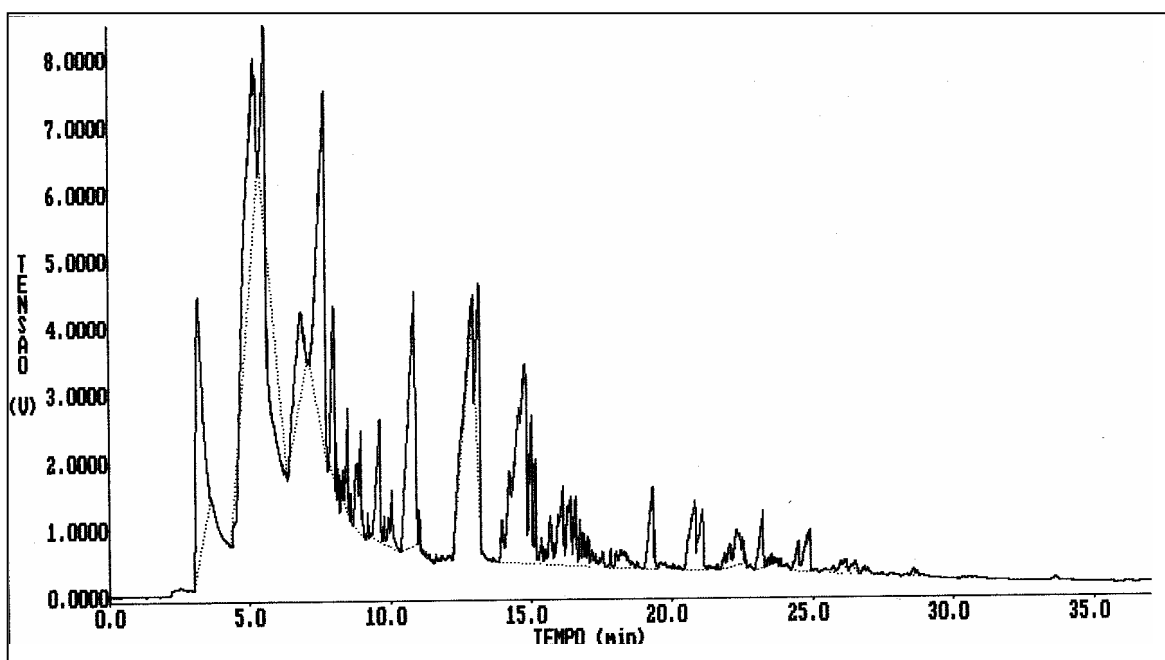
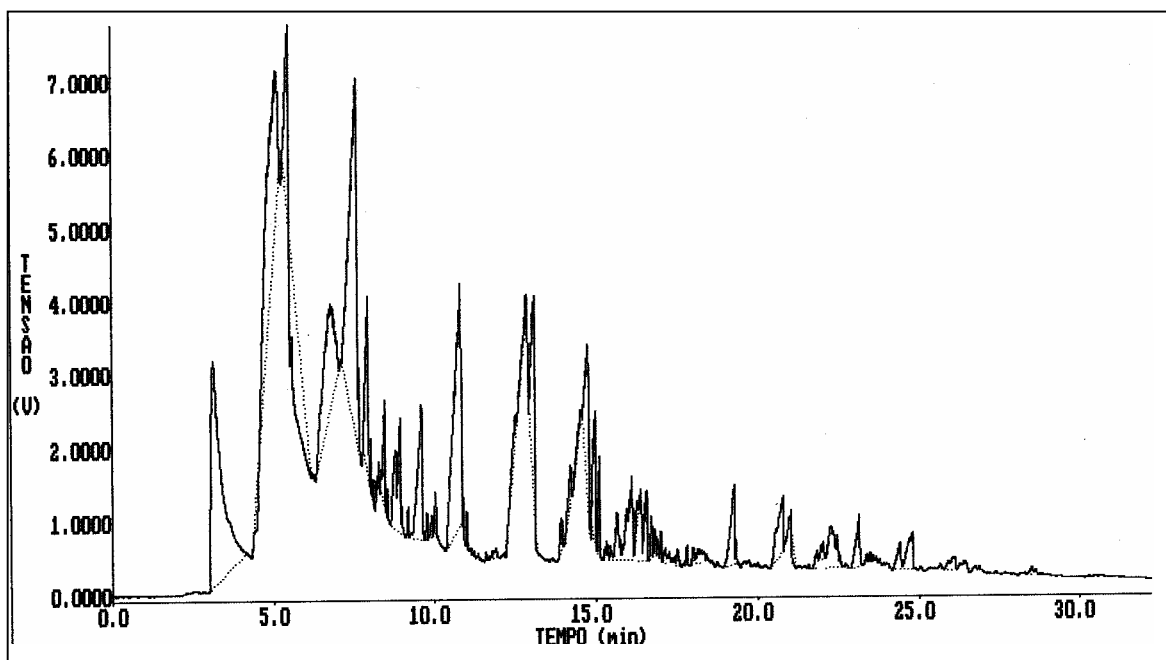
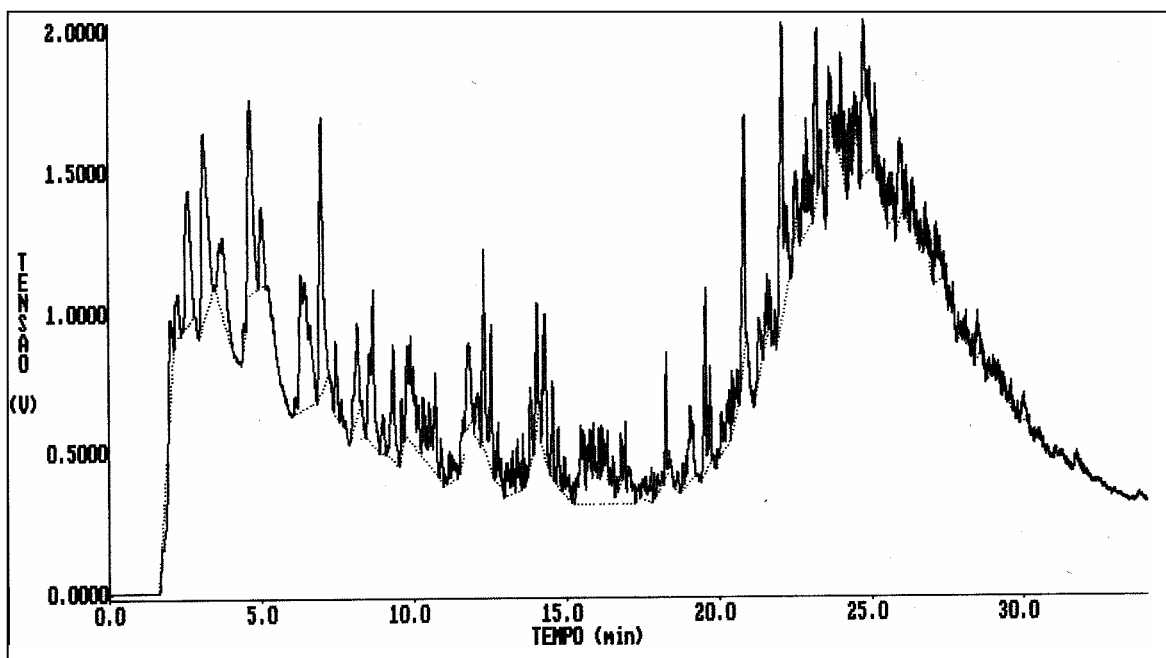


Figura I.23. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.



**Figura I.24.** Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

As Figuras I.25, I.26, I.27 e I.28 mostram o cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p.



**Figura I.25.** Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.

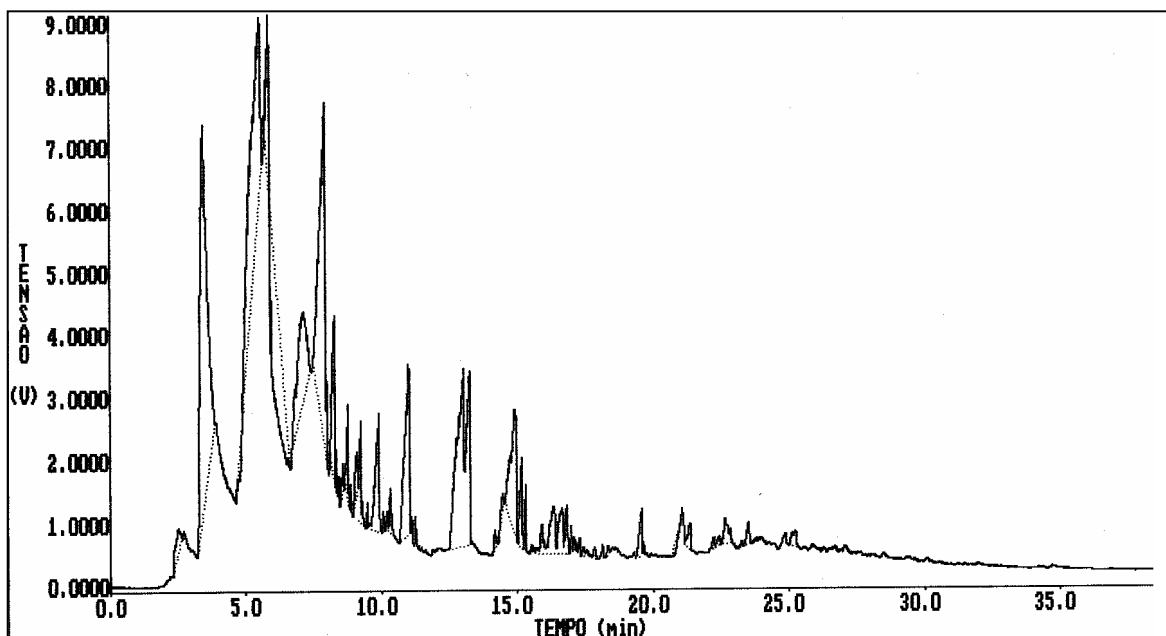


Figura I.26. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.

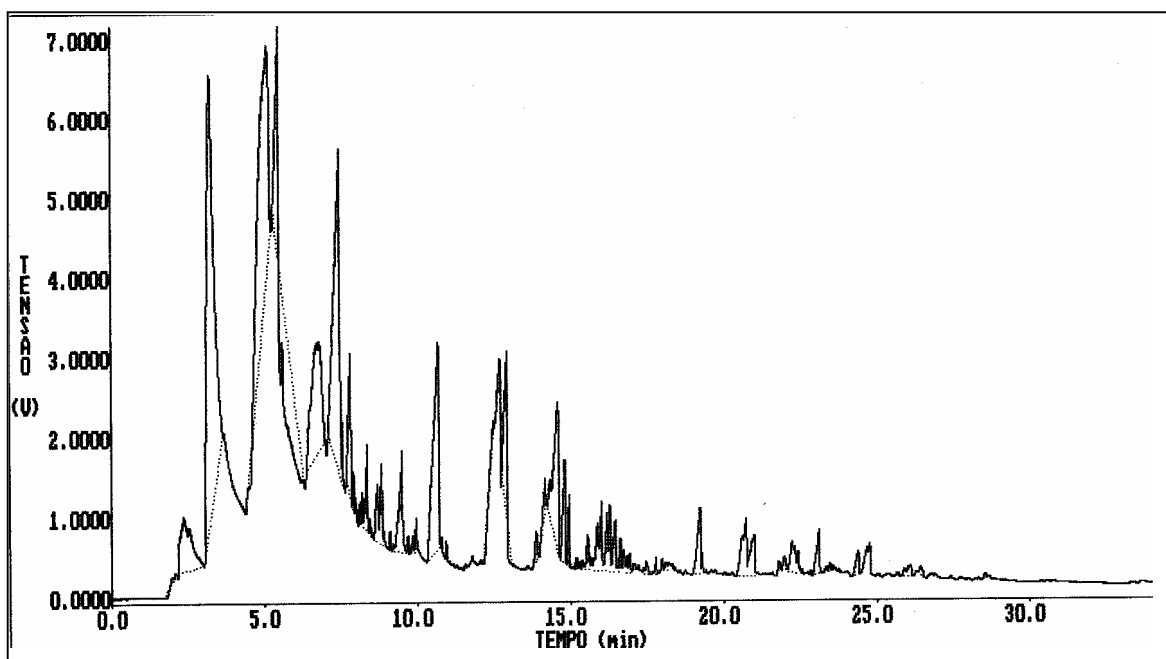
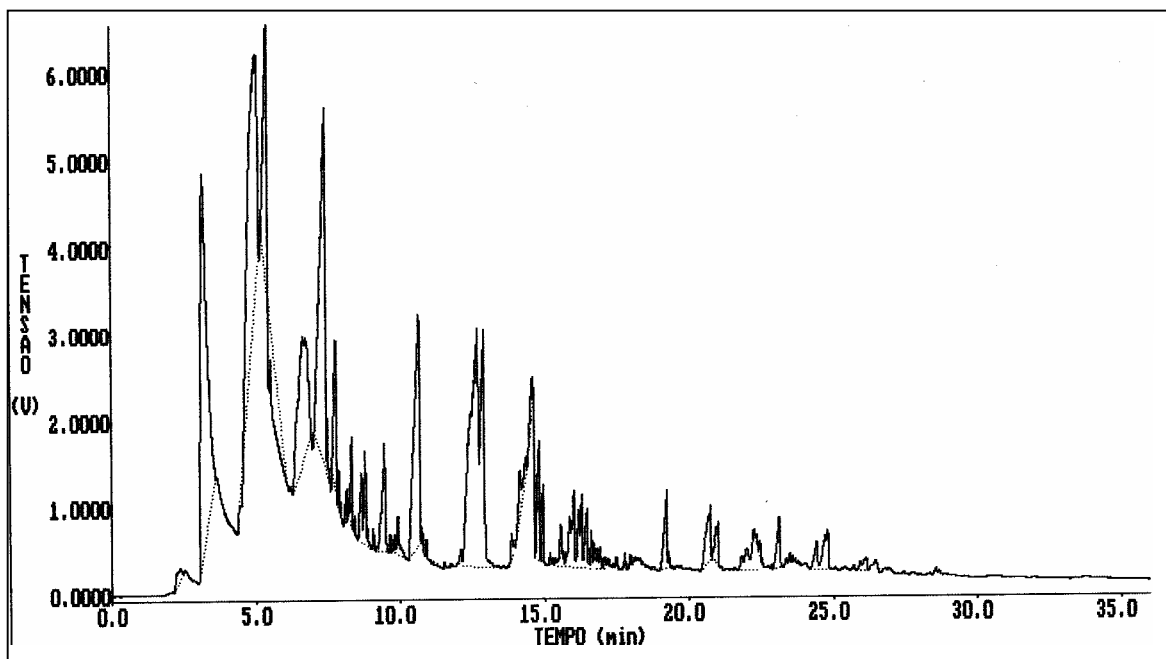
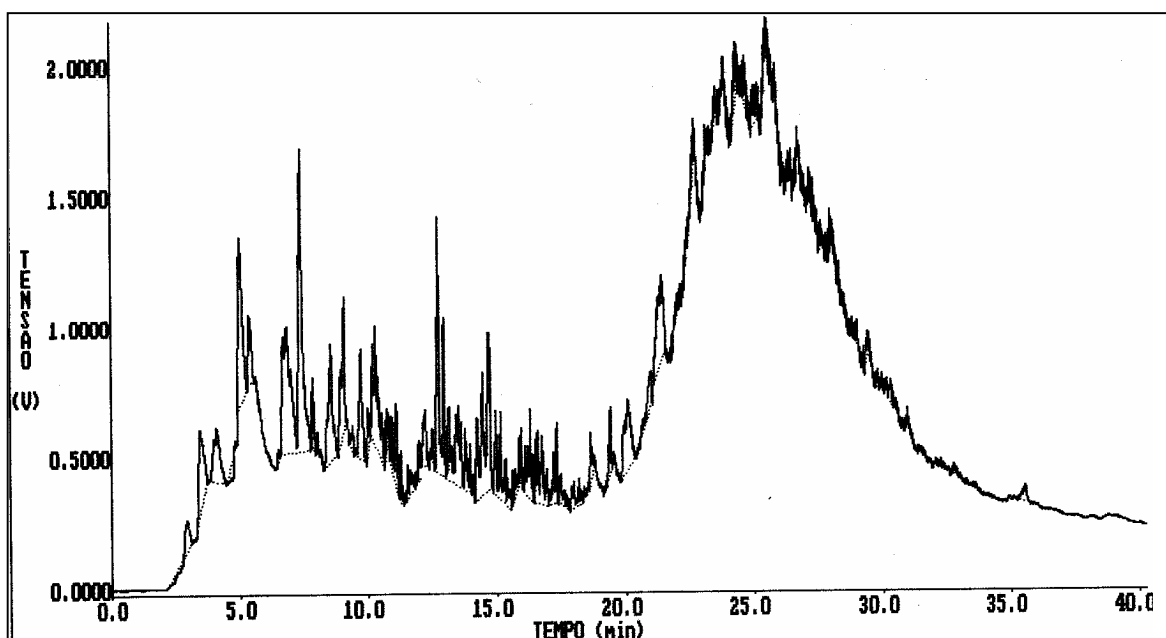


Figura I.27. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.



**Figura I.28.** Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

As Figuras I.29, I.30, I.31 e I.32 mostram o cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p.



**Figura I.29.** Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao caulim.

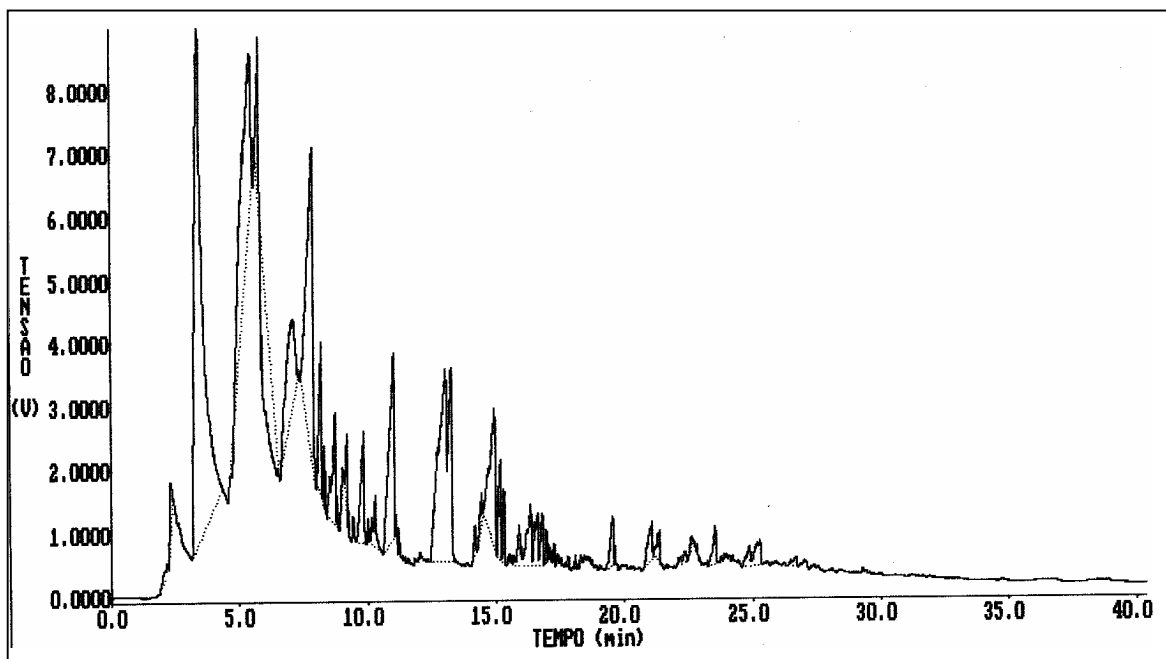


Figura I.30. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.

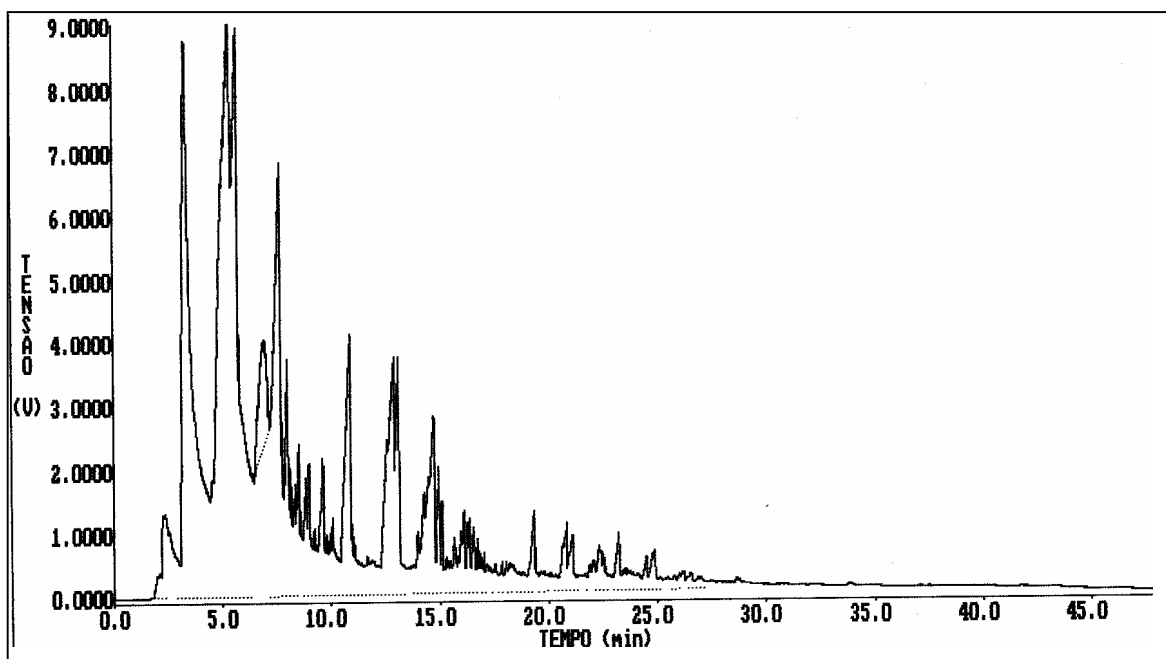
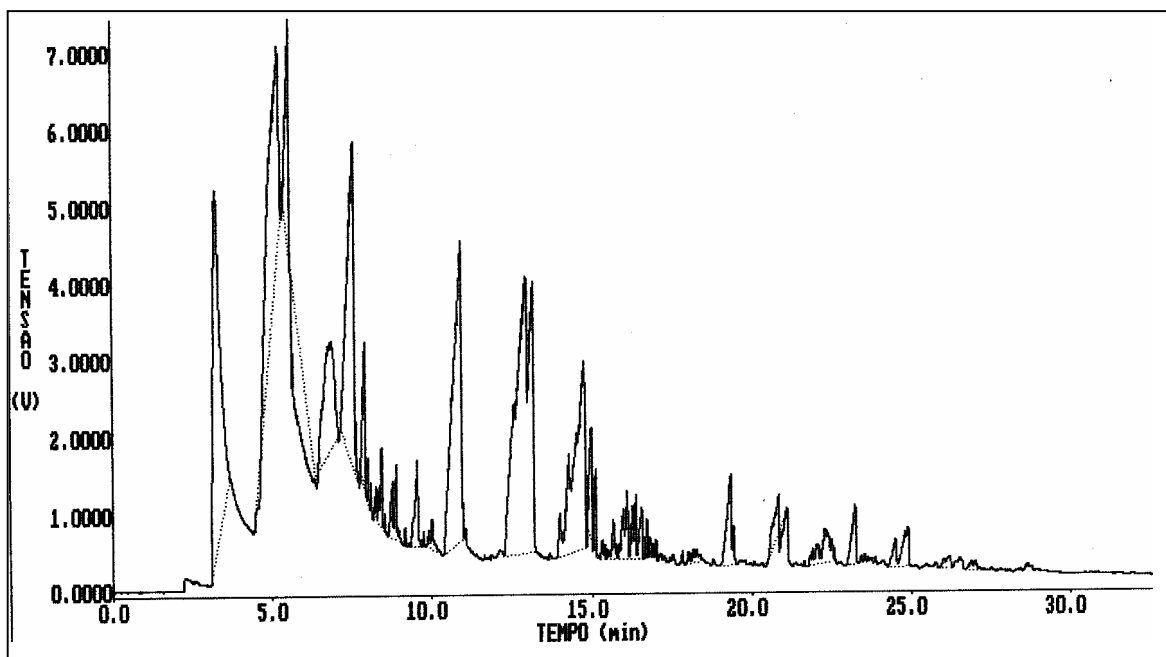
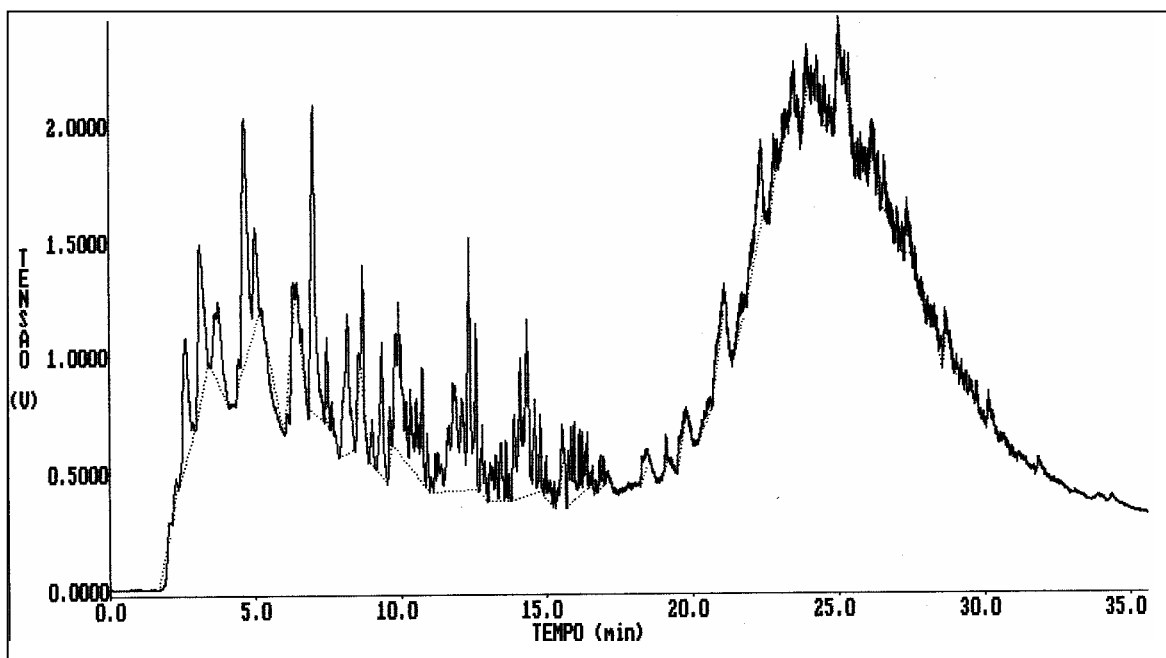


Figura I.31. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.



**Figura I.32.** Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

As Figuras I.33, I.34, I.35 e I.36 mostram o cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p.



**Figura I.33.** Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.

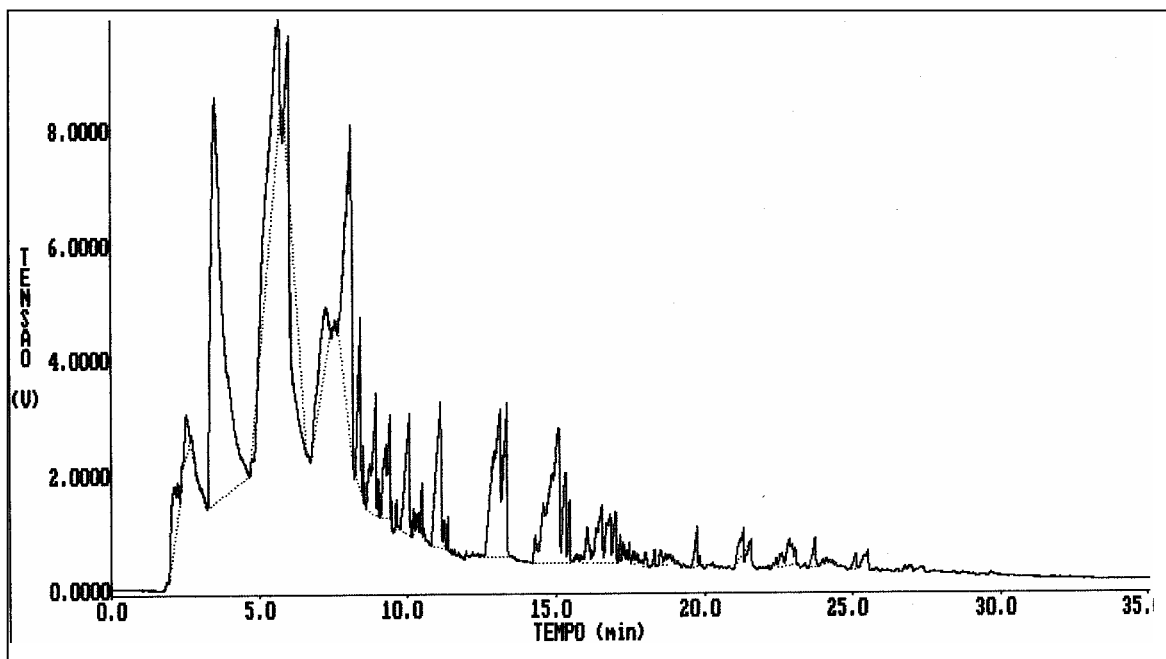


Figura I.34. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.

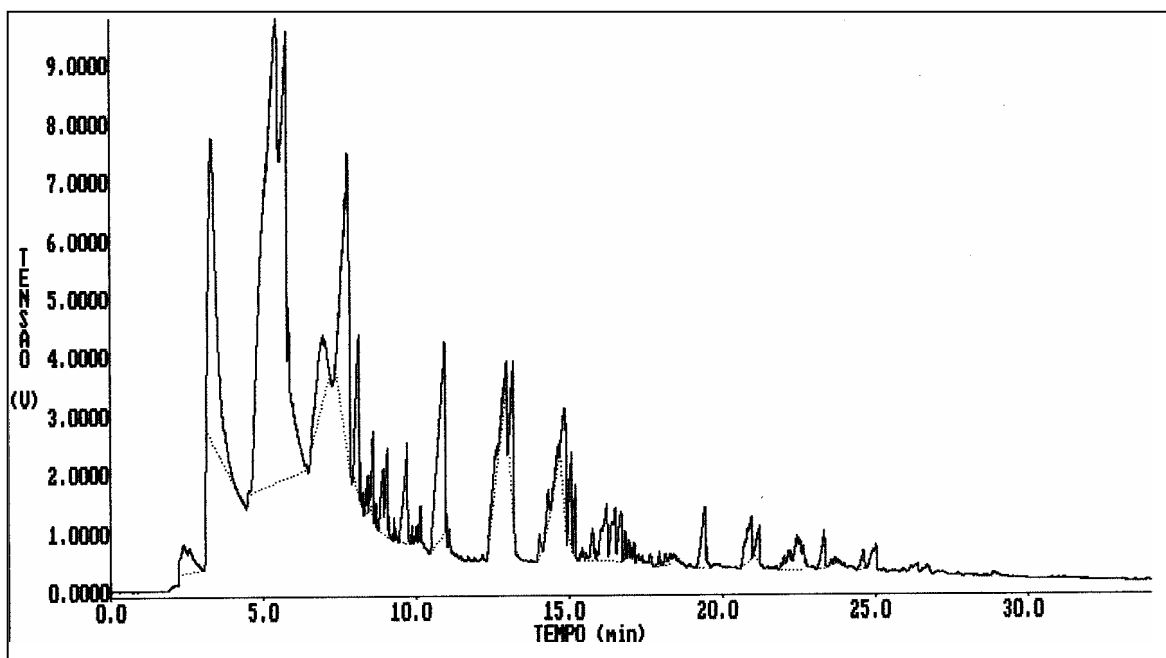
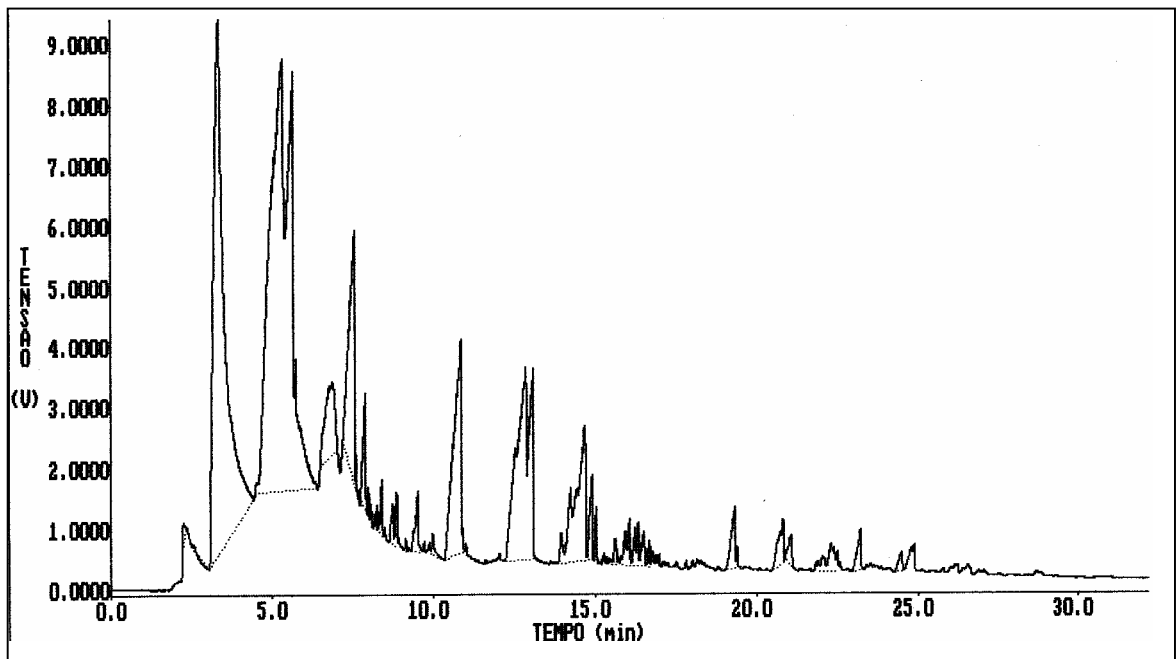


Figura I.35. Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.

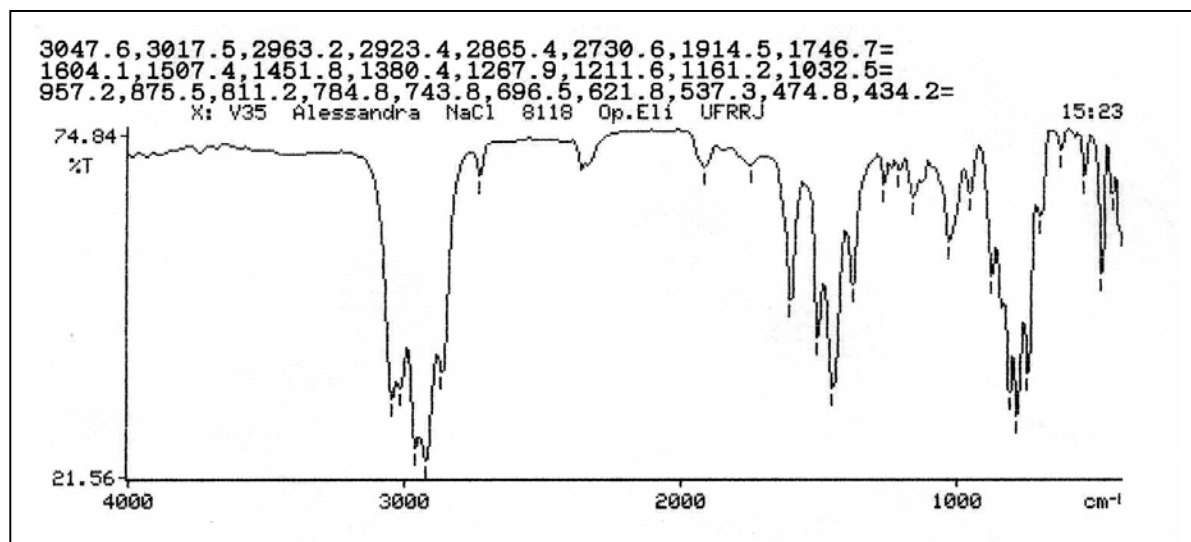


**Figura I.36.** Cromatograma do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

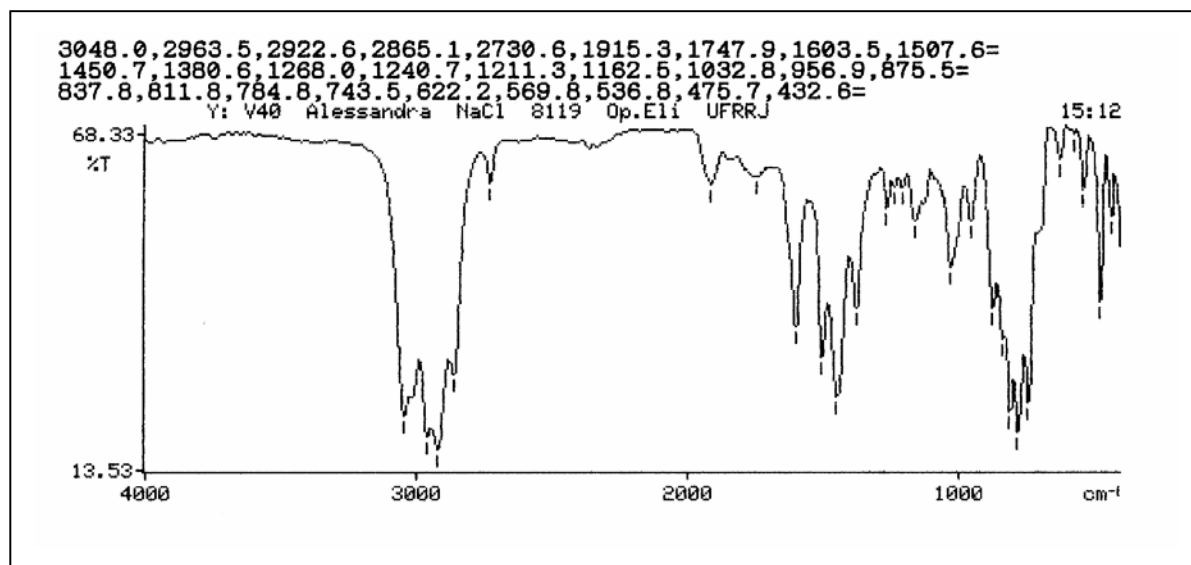


## Anexo II. Espectros de FTIR dos Produtos Líquidos dos Craqueamentos.

As Figuras II.1 e II.2 mostram o espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da vaselina pura.

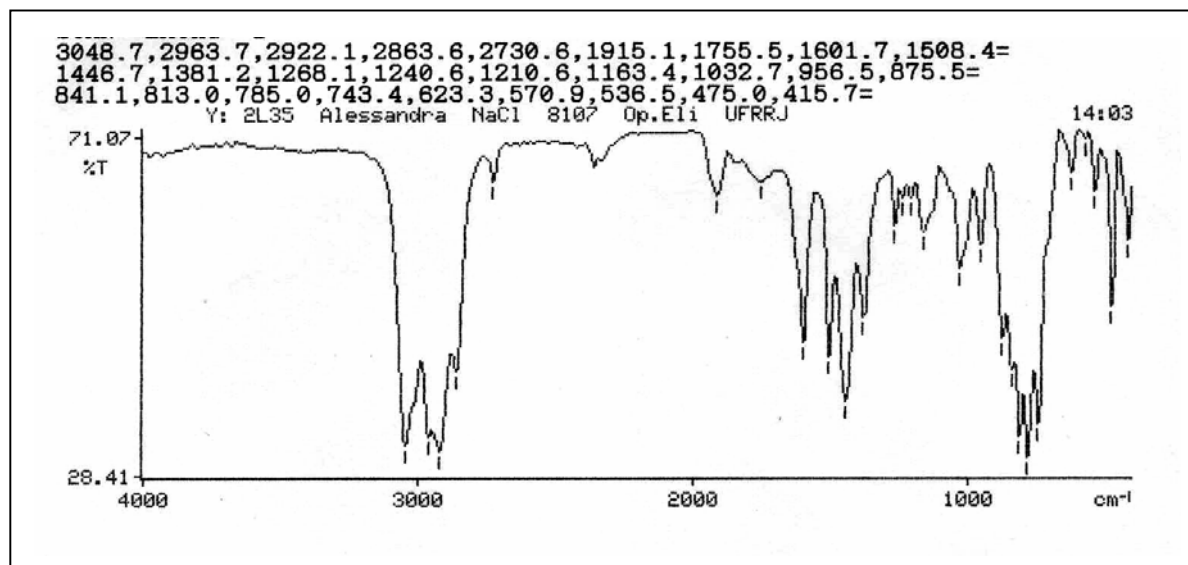


**Figura II.1.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de média atividade.

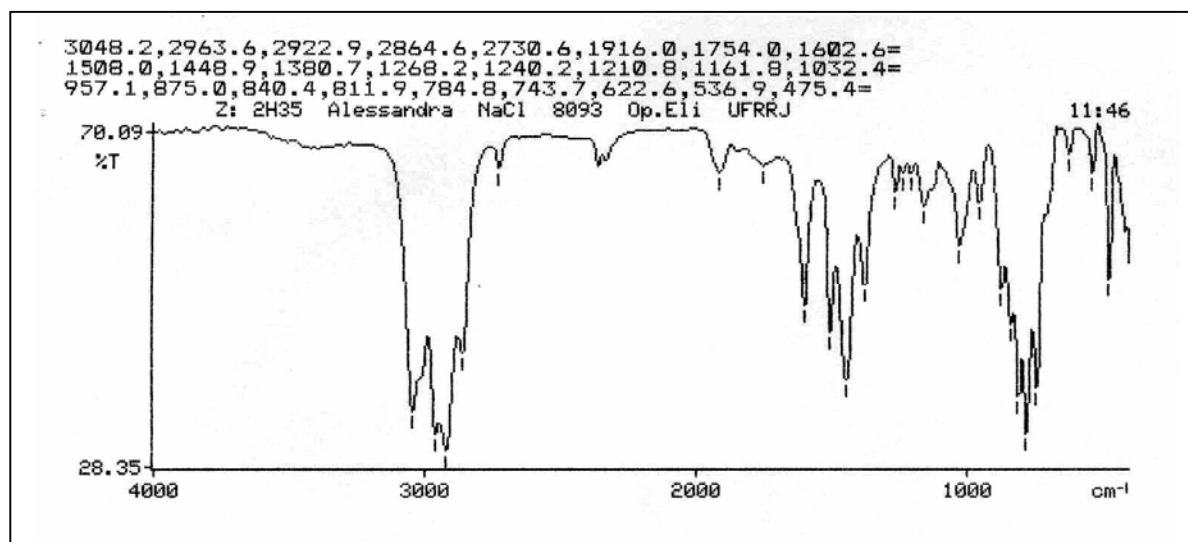


**Figura II.2.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da vaselina pura, frente ao catalisador de alta atividade.

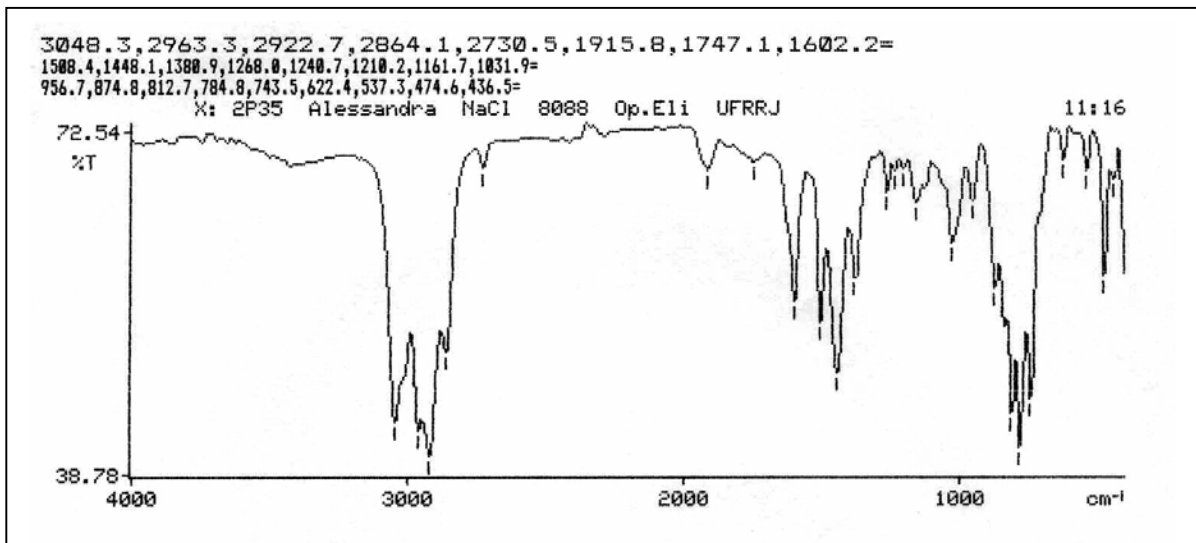
As Figuras II.3, II.4, II.5, II.6, II.7 e II.8 mostram o espectro do produto líquido do craqueamento da carga combinada de polímeros (PEBD, PEAD e PP) com vaselina a 2% p/p.



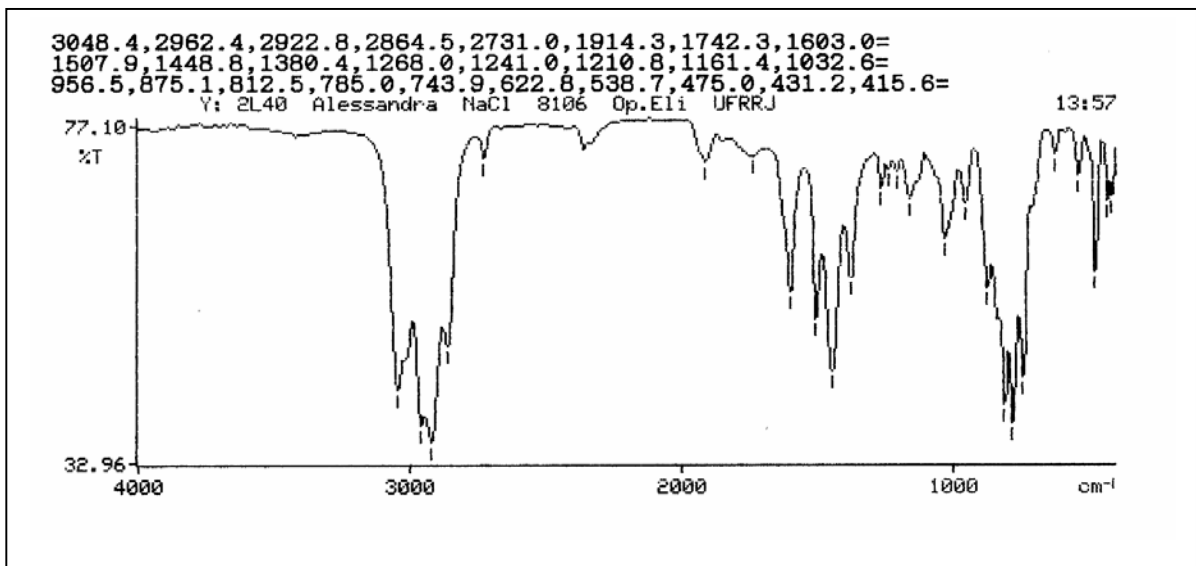
**Figura II.3.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.



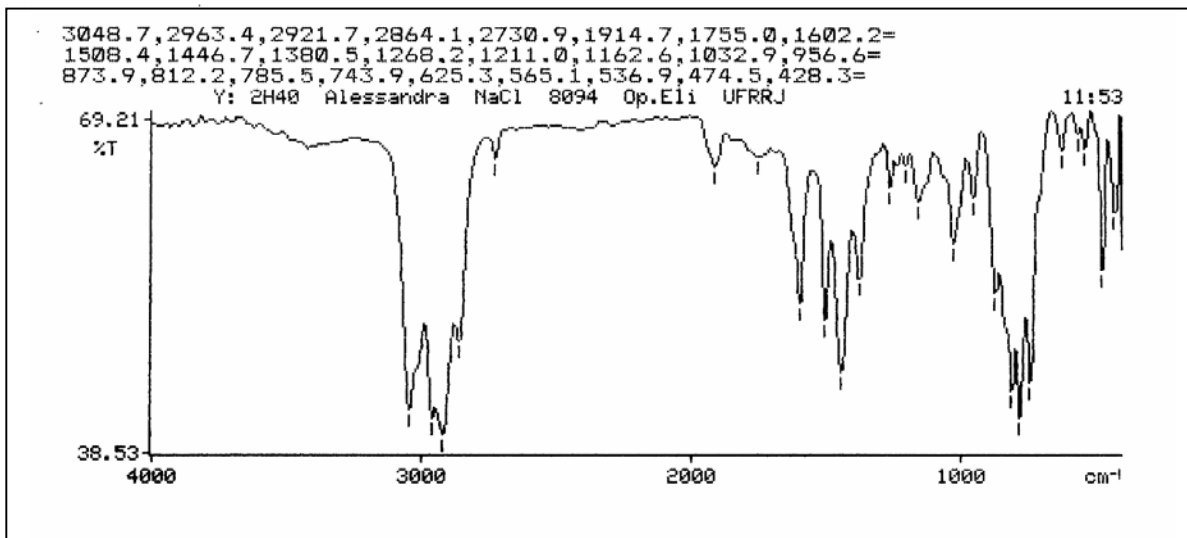
**Figura II.4.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.



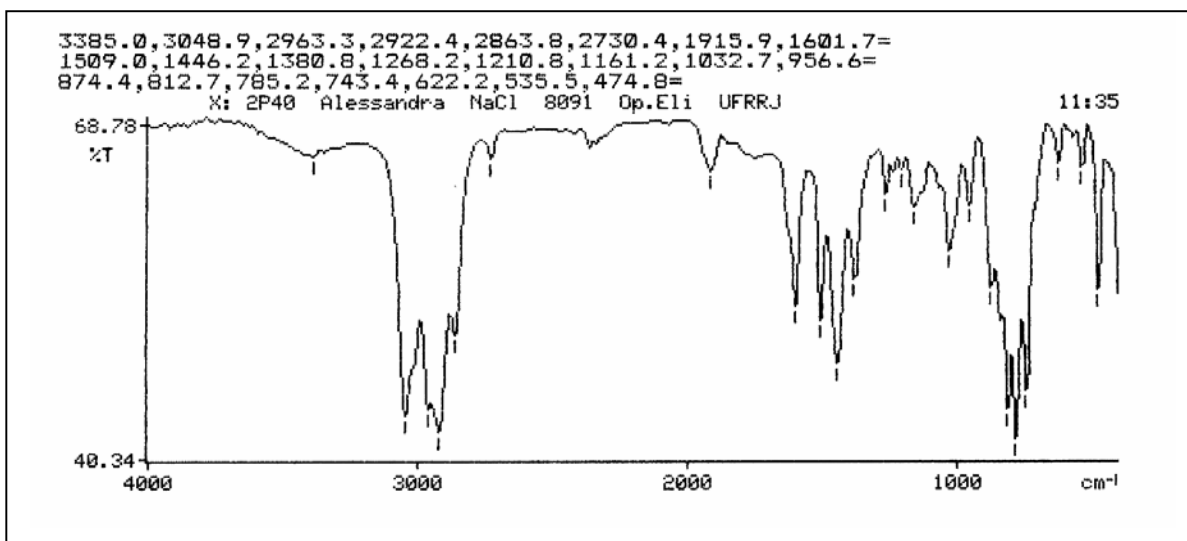
**Figura II.5.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de média atividade.



**Figura II.6.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

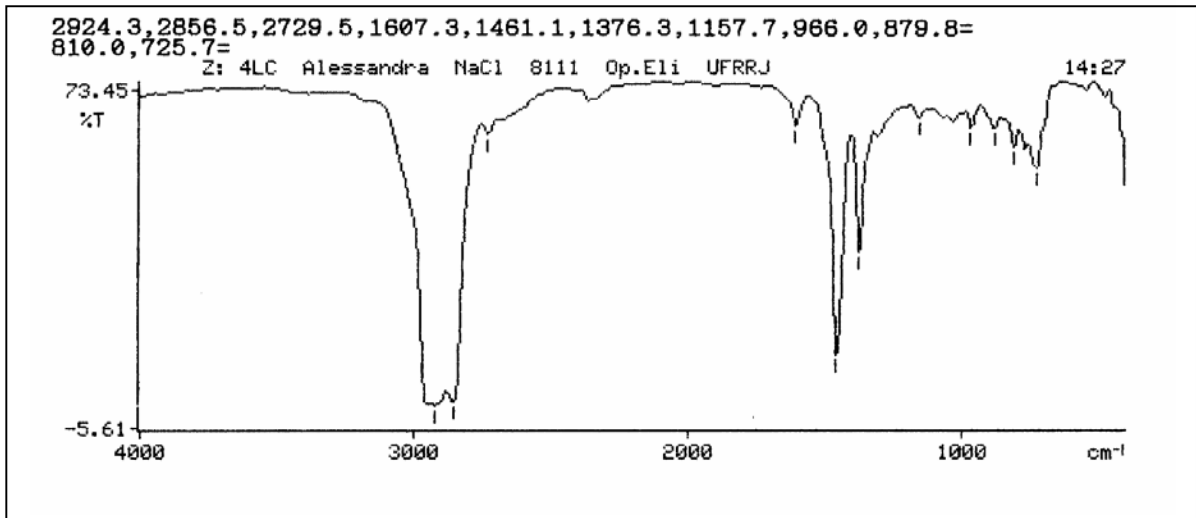


**Figura II.7.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

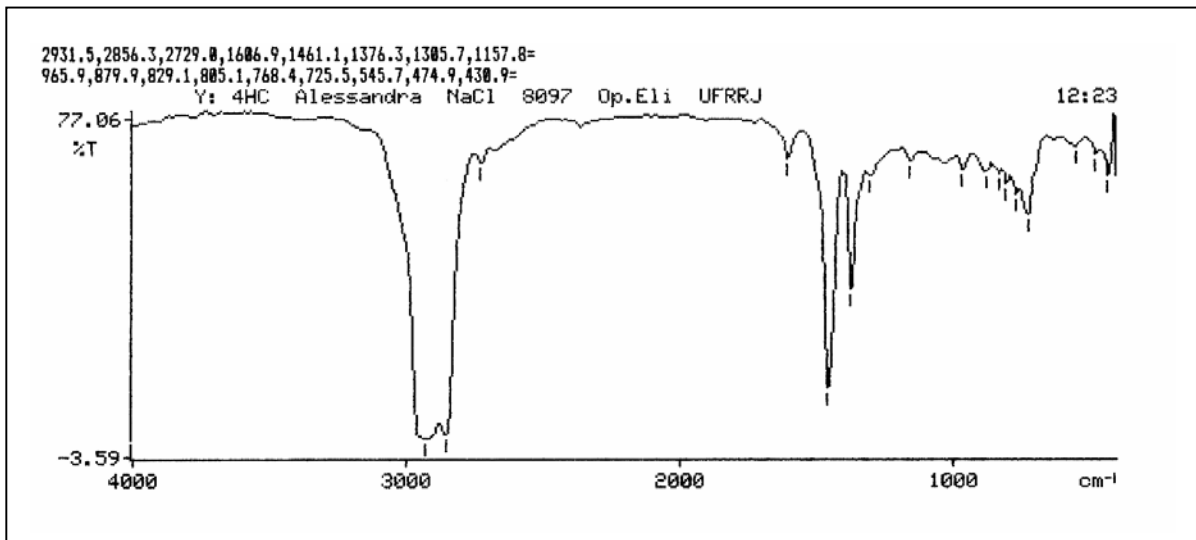


**Figura II.8.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 2% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

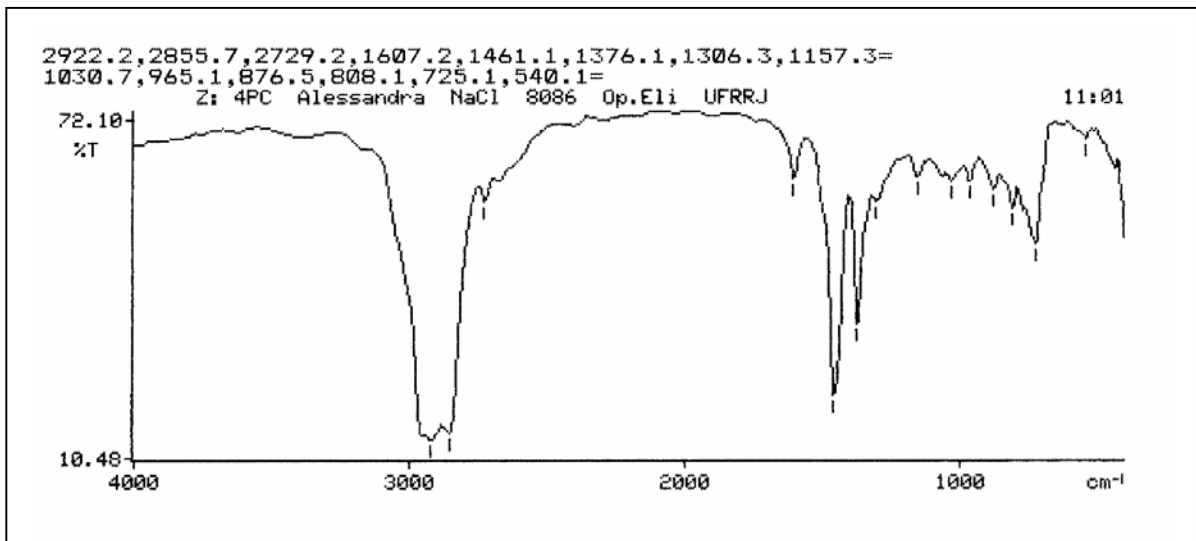
As Figuras II.9, II.10, II.11, II.12, II.13, II.14, II.15, II.16, II.17, II.18, II.19 e II.20 mostram o espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de polímeros (PEBD, PEAD e PP) com vaselina a 4% p/p.



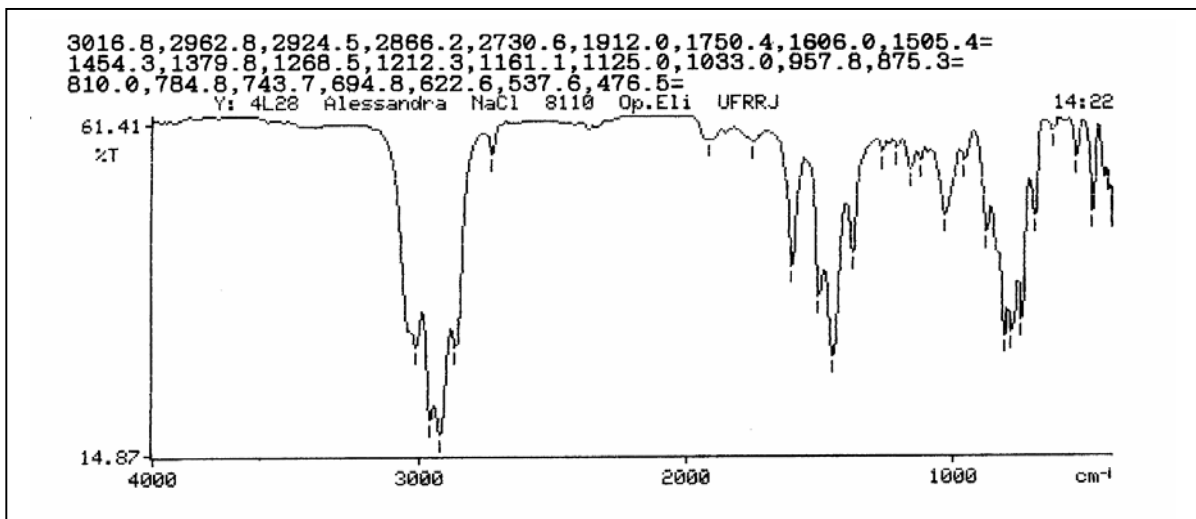
**Figura II.9.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.



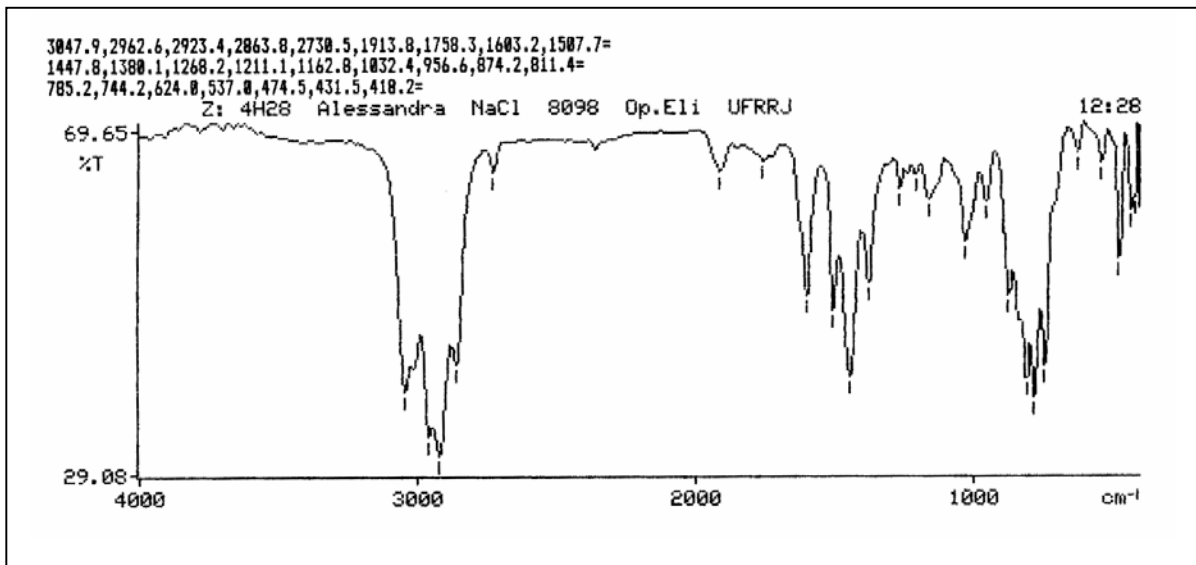
**Figura II.10.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.



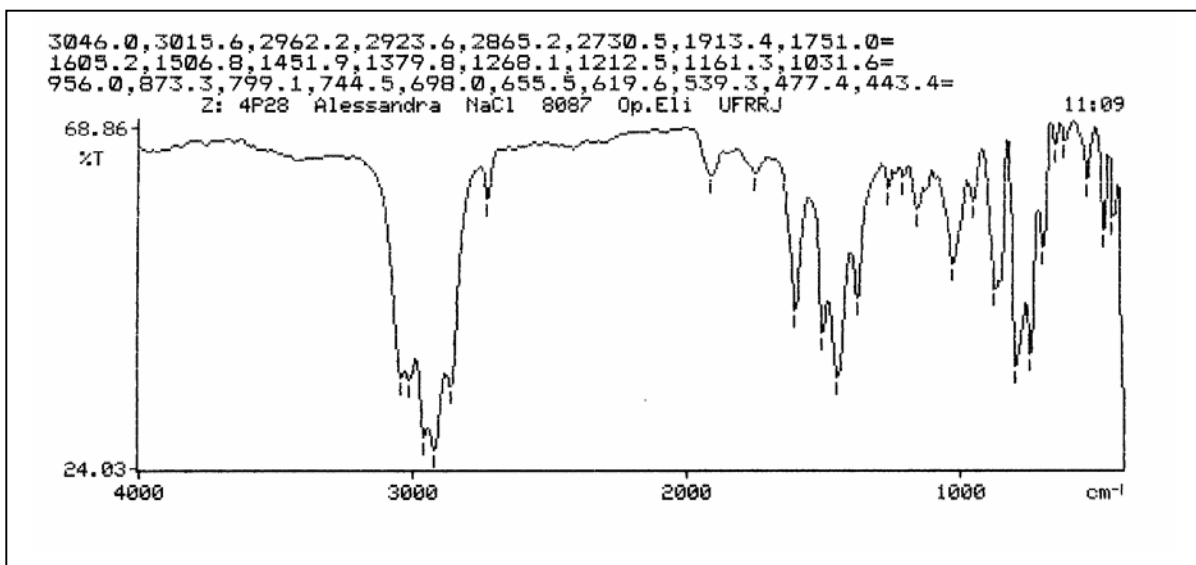
**Figura II.11.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao caulim.



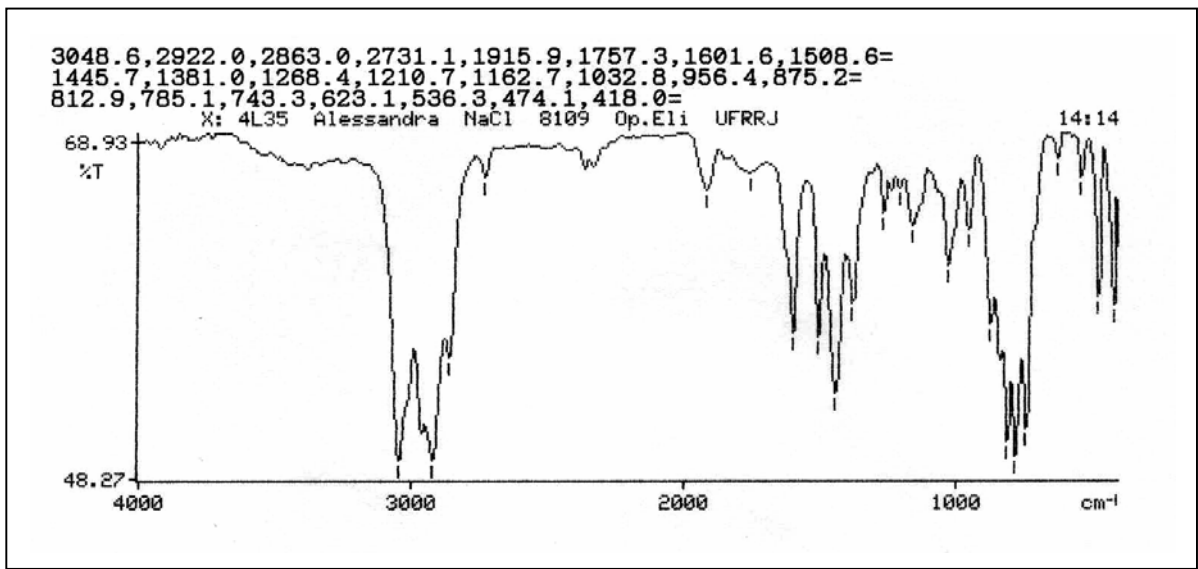
**Figura II.12.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.



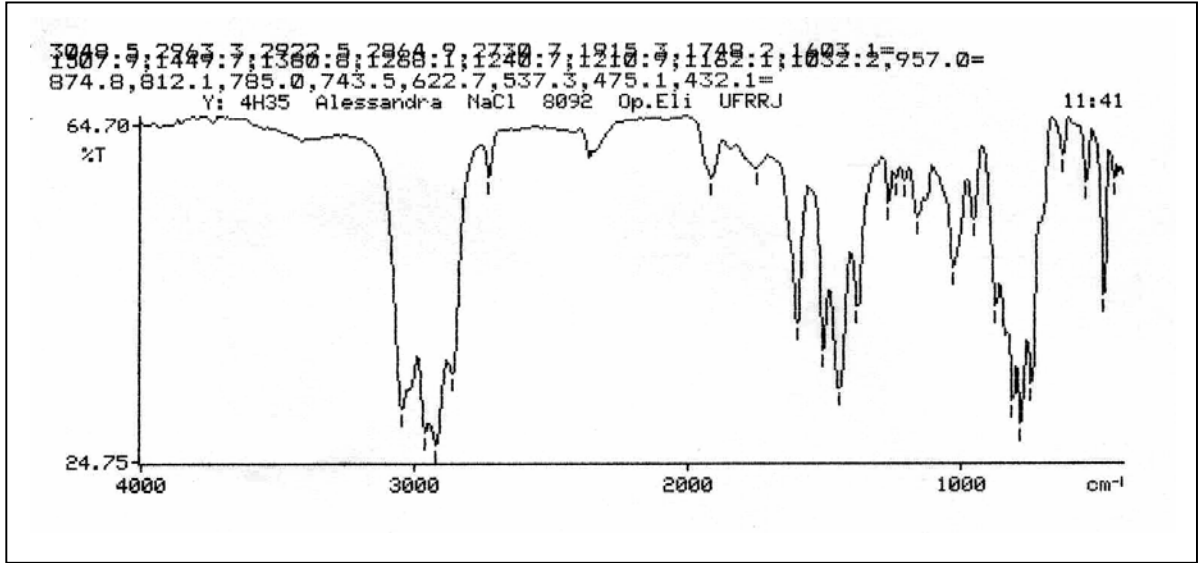
**Figura II.13.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.



**Figura II.14.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.

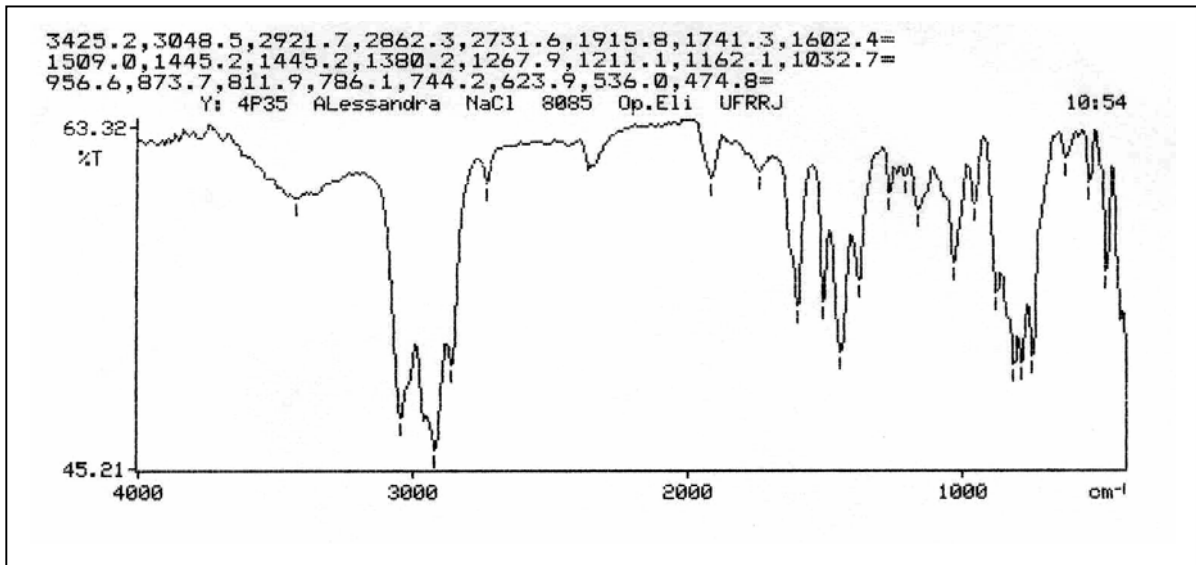


**Figura II.15.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.

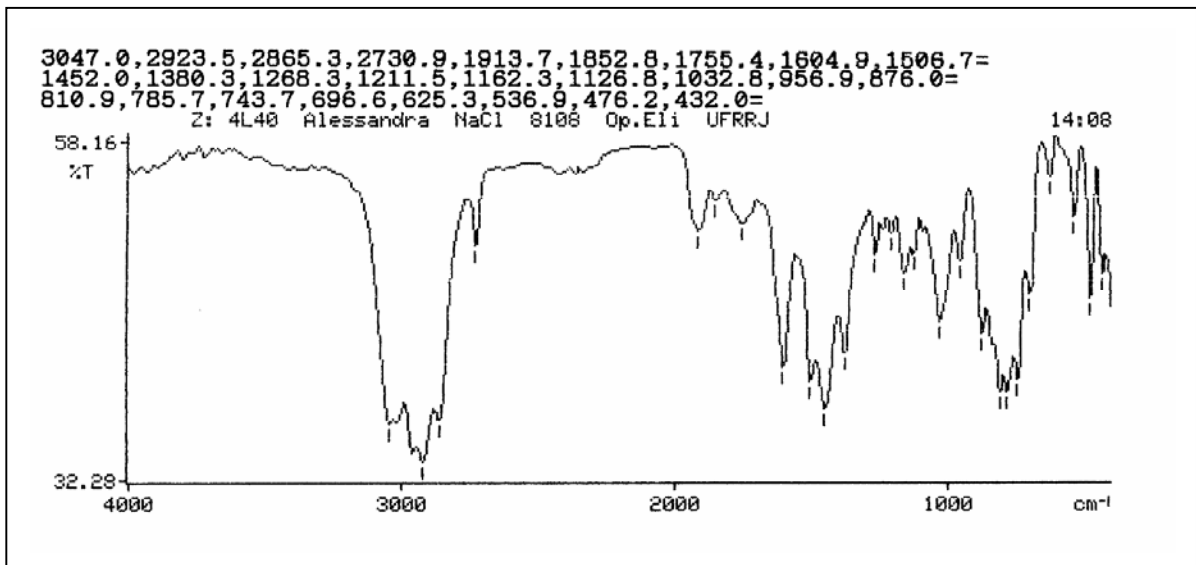


**Figura II.16.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.

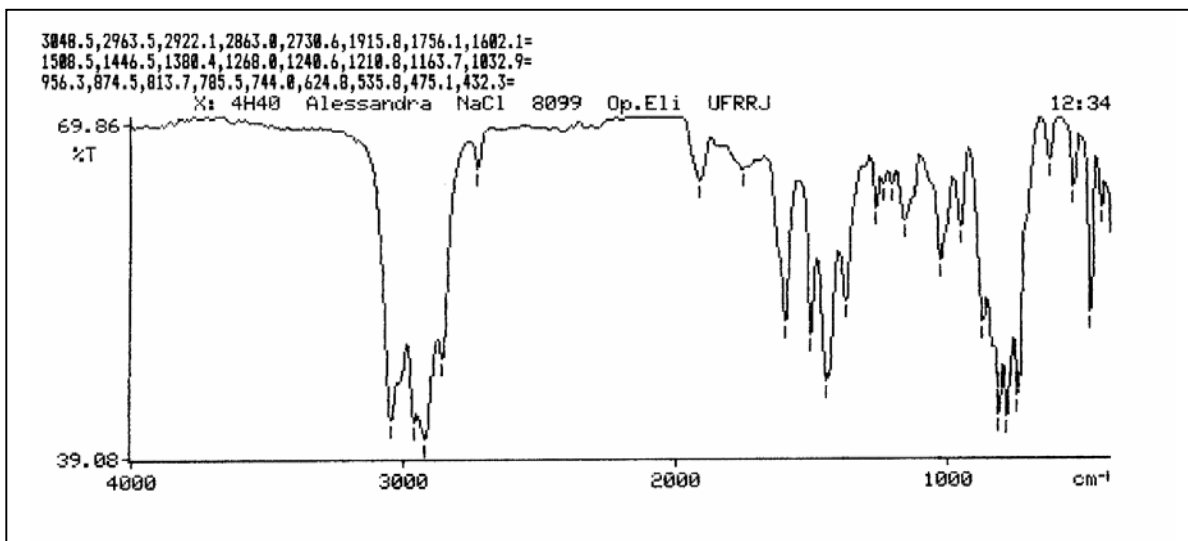




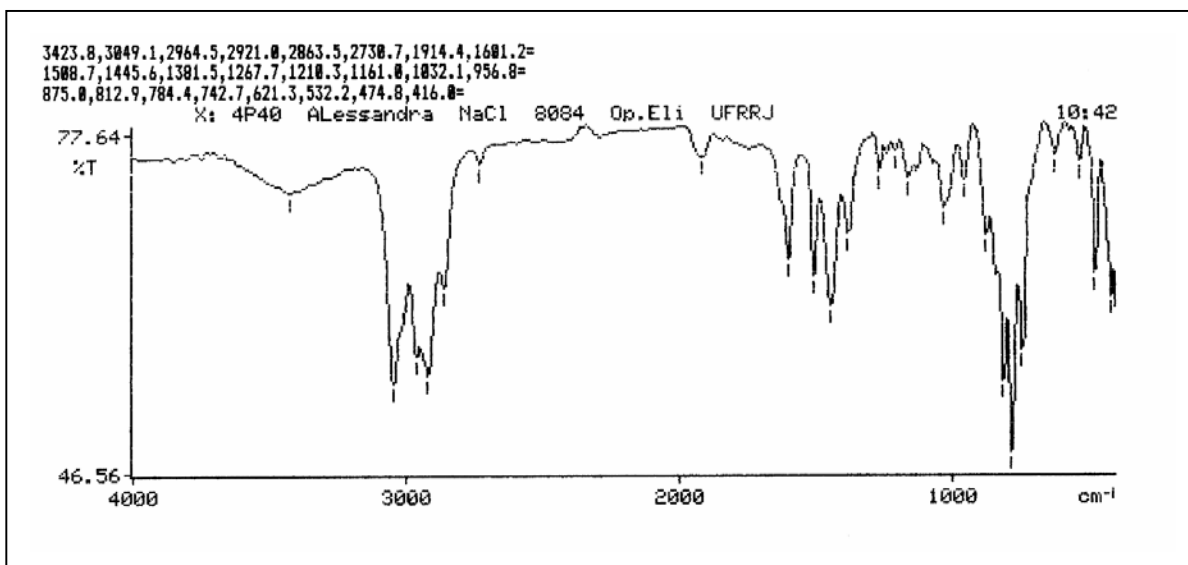
**Figura II.17.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de média atividade.



**Figura II.18.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

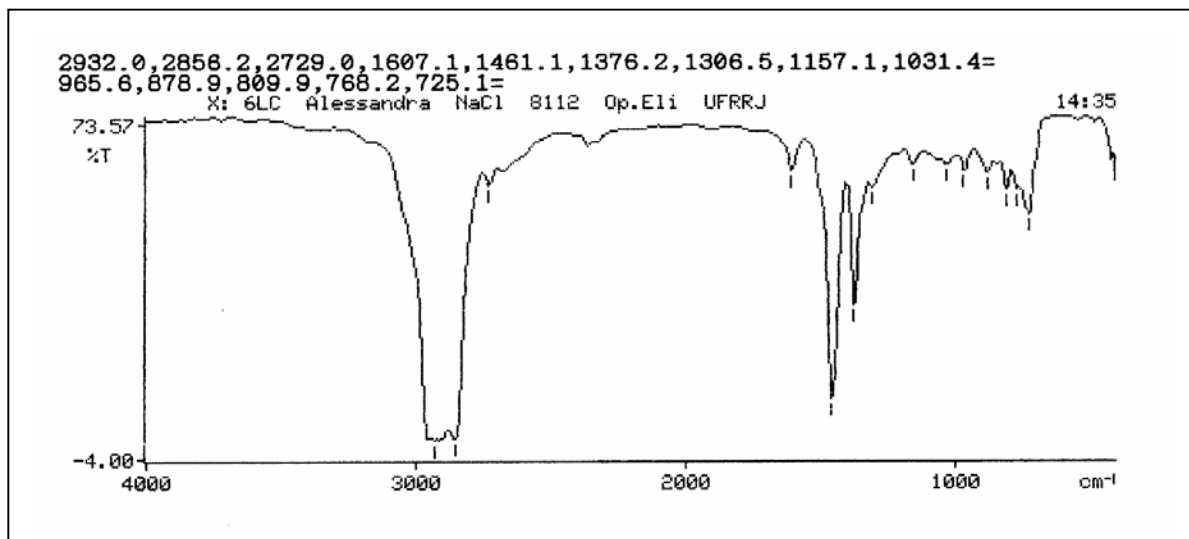


**Figura II.19.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEAD com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

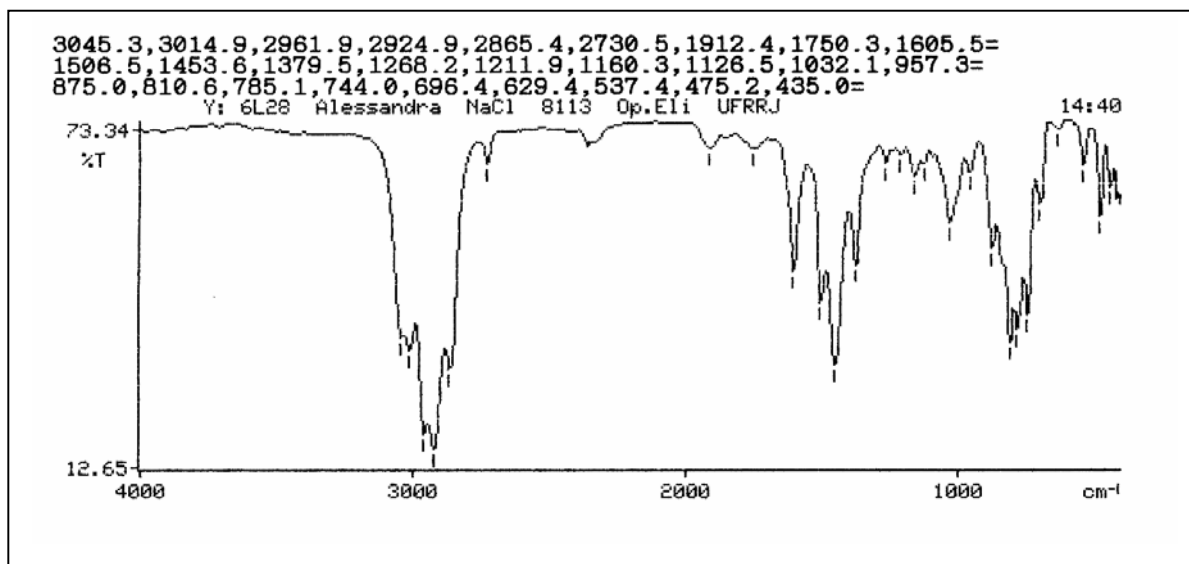


**Figura II.20.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PP com vaselina a 4% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

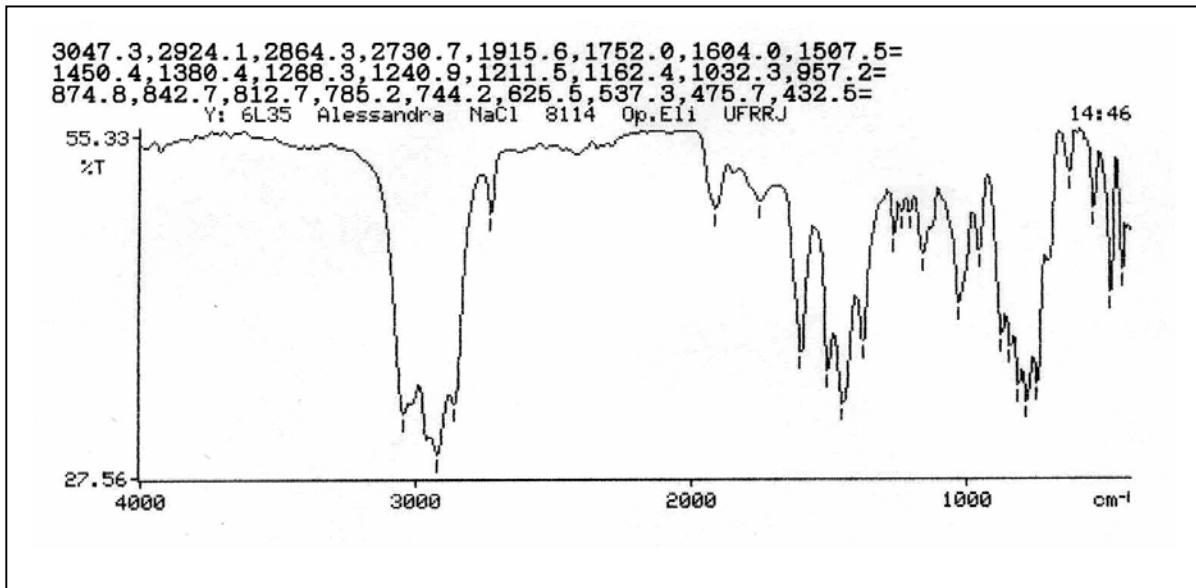
As Figuras II.21, II.22, II.23, e II.24 mostram o espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p.



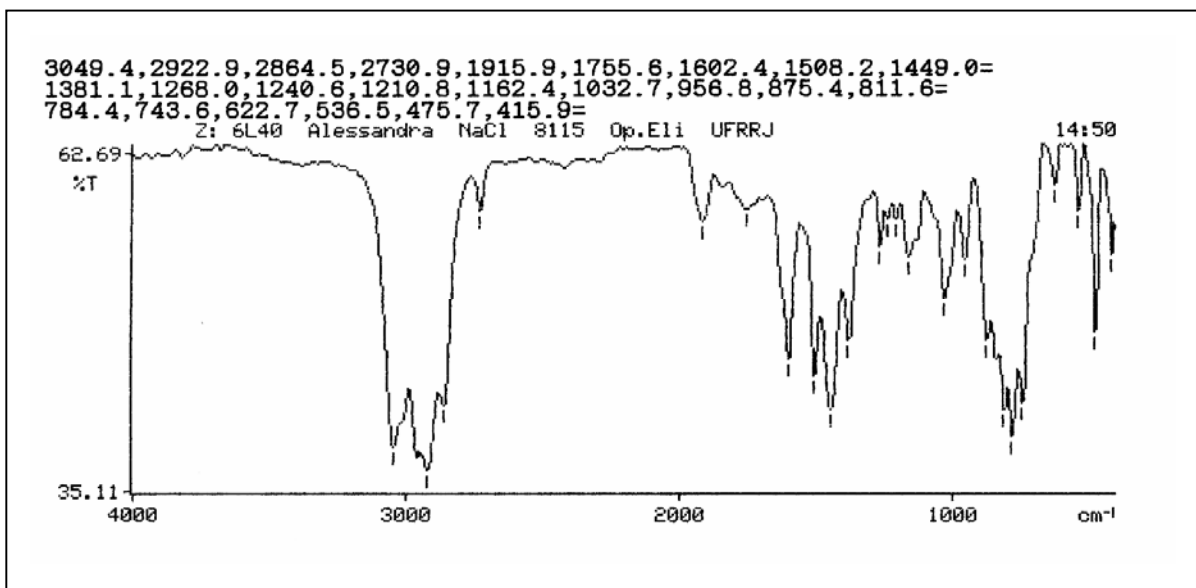
**Figura II.21.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao caulim.



**Figura II.22.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.

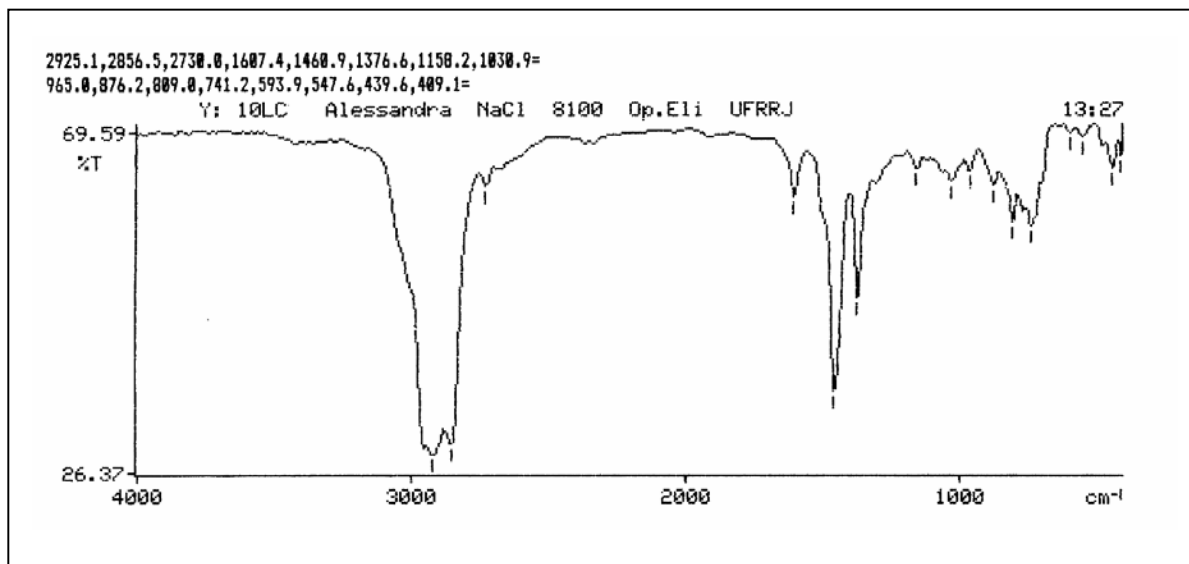


**Figura II.23.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de média atividade.

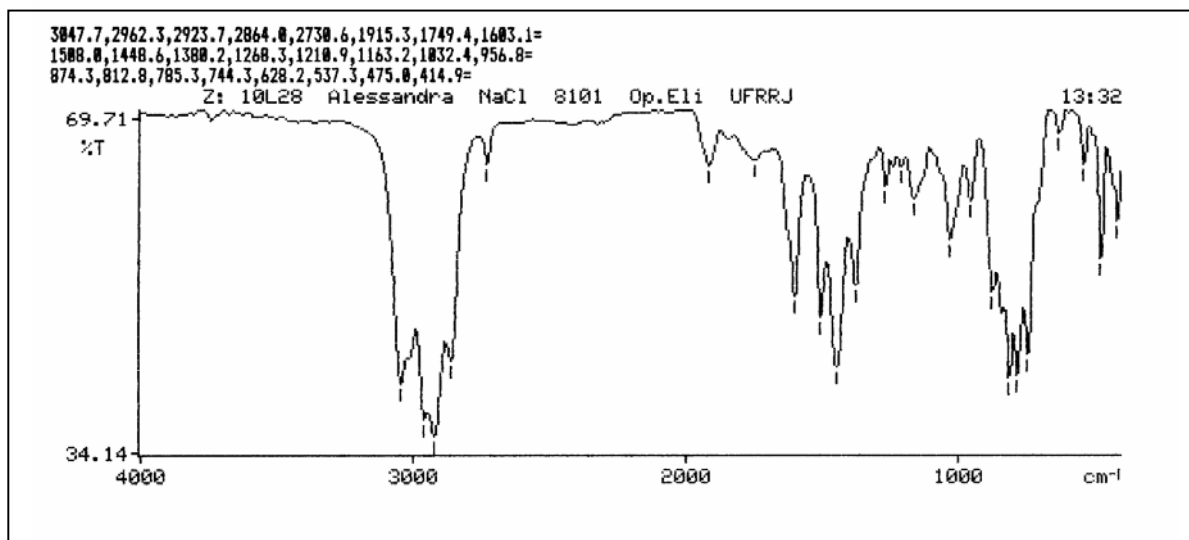


**Figura II.24.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 6% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.

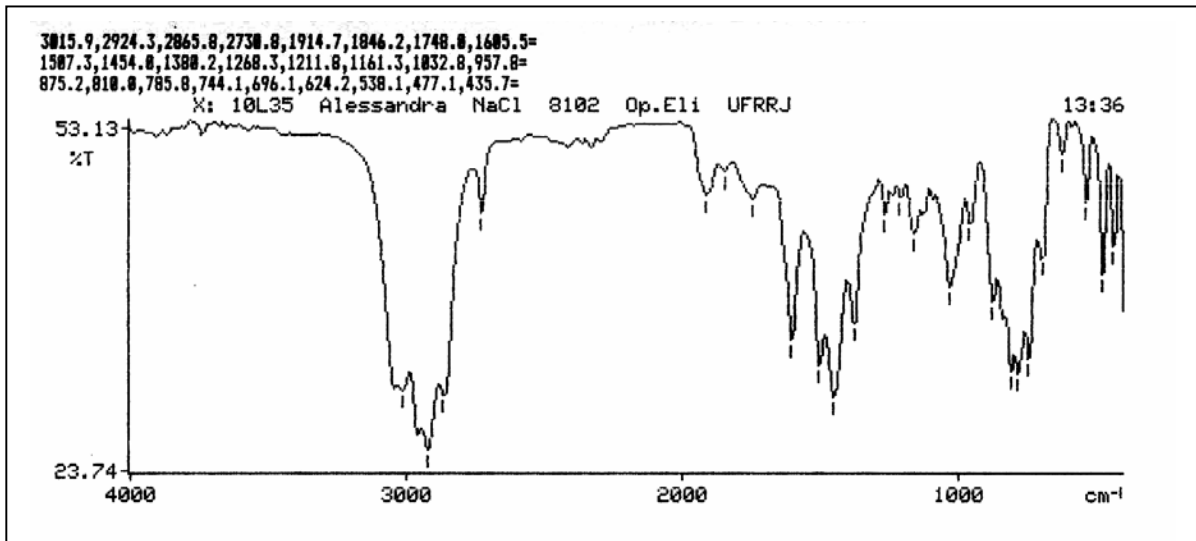
As Figuras II.25, II.26, II.27 e II.28 mostram o espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p.



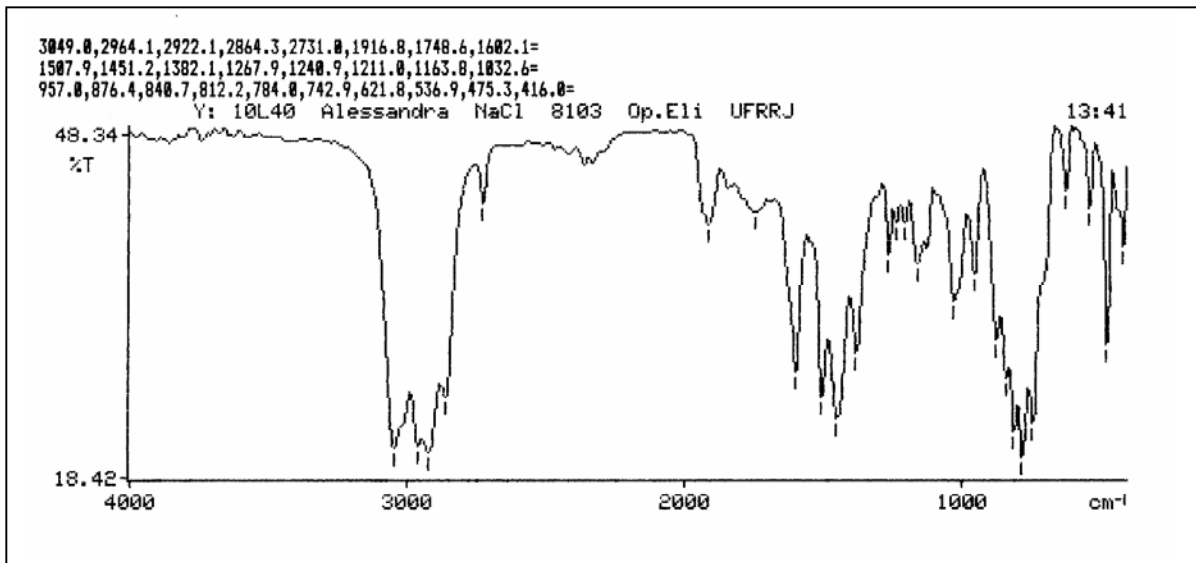
**Figura II.25.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao caulim.



**Figura II.26.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de baixa atividade.



**Figura II.27.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de média atividade.



**Figura II.28.** Espectro de FTIR do produto líquido do craqueamento da carga combinada de PEBD com vaselina a 10% p/p, frente ao catalisador de alta atividade.