

DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DOS POLÍMEROS  
POLI(ACRILONITRILA-*CO*-BUTADIENO-*CO*-ESTIRENO) (*ABS*) E  
POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (*HIPS*) ORIUNDOS DE RESÍDUOS  
ELETROELETRÔNICOS

Débora Micheline Vaz de Miranda

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em Engenharia  
Química, COPPE, da Universidade Federal  
do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Victor Luis dos Santos Teixeira  
da Silva

Rio de Janeiro  
Março de 2016

DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DOS POLÍMEROS  
POLI(ACRILONITRILA-*CO*-BUTADIENO-*CO*-ESTIRENO) (*ABS*) E  
POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (*HIPS*) ORIUNDOS DE RESÍDUOS  
ELETROELETRÔNICOS

Débora Micheline Vaz de Miranda

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO  
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE  
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE  
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

---

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

---

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

---

Dr. Jorge Juan Soto Delgado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
MARÇO DE 2016

Miranda, Débora Micheline Vaz de

Degradação térmica e catalítica dos polímeros poli(acrilonitrila-*co*-butadieno-*co*-estireno) (*ABS*) e poliestireno de alto impacto (*HIPS*) oriundos de resíduos eletroeletrônicos/Débora Micheline Vaz de Miranda. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XXIII, 194 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 151 – 159.

1. Pirólise. 2. Co-pirólise. 3. ABS. 4. HIPS. 5. Resíduo Eletrônico. 6. zeólita. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*"A fé na vitória tem que ser  
inabalável."*

*O Rappa*

*A minha mãe, vó Anita, Rô, Ti,  
pai, Lucy e Adélio por todo  
carinho e apoio.*

*Aos meus amigos por tornarem  
os dias mais belos.*

# Agradecimentos

A Deus, por se fazer presente em minha vida em todos os momentos, fossem eles felizes ou não tão felizes assim.

À minha mãe, pela cumplicidade e presença a todo momento que necessito. Obrigada pela paciência, por me aguentar nos dias mais difíceis e por me entender e apoiar as minhas decisões. Você sempre lutou ao meu lado, te admiro imensamente por isto.

À minha querida vovó Anita, que sempre fez tudo pra me agradar. Amo vocês! Ao Rô, pelo carinho e cumplicidade.

Ao Ti, por tudo! Por me apoiar e me amar incondicionalmente. Não é fácil manter um relacionamento à distância, mas você tornou isso possível. Obrigada por me apoiar e manter a calma tantas vezes e por me esperar de madrugada em Lafaiete com o braço maior que o mundo, pronto pra me acolher... Amolhes!

Ao meu pai, Jesus, pelo incentivo.

A tia Naide, tio Nercy, Beta e Tinho, pelas orações.

À querida grande família Vieira por me acolher com tanto carinho sempre. Vocês têm um lugar especial no meu coração. Obrigada pela torcida.

A Lucy e Adélio pelo apoio, confiança e conselhos ao longo de toda minha vida longe de casa. Sou eternamente grata por tudo o que fizeram e fazem por mim.

A todos os meus amigos! Agradeço por não me deixarem só, e iluminarem até os dias mais tempestuosos. Anália, Laryssa, Taisão, Luisa (mulinha), Thennerezildo e Anderson (grandes mestres e primeiros incentivadores), Ju e Isabela, agradeço pela amizade verdadeira, que suporta mesmo longas distâncias.

À Tahyná, pelo carinho e amizade verdadeira. Agradeço a cumplicidade, por estar ao meu lado em todos os momentos, por me apoiar e ser exatamente como você é.

Ao Neto, pela amizade e por estar sempre a postos quando preciso. Você é uma pessoa muito especial, com um coração enorme.

À Mariele, pelo carinho e amizade construída ao longo do mestrado. Obrigada pelo apoio e pelas conversas.

À Thamis, pelas risadas e cumplicidade. Obrigada por me ajudar ao longo do meu trabalho e por estar sempre por perto. Agradeço pelas correções da minha

dissertação, que foram feitas com tanto carinho, e por todos os livros que me obrigou a ler.

Iza, Lu, Maíra, Mariele, Ray, Thamis, agradeço pelo carinho, pela paciência e por todas as risadas que me foram proporcionadas. Obrigada por me incluírem socialmente a este grupo maravilhoso.

A todos os colegas da turma de mestrado 14.1. Obrigada por toda a ajuda. Agradeço em especial a Tahyná, Neto, Fellipe (pelo carinho de sempre), Let (por tantas risadas e por me ensinar a ver a lua com outros olhos), Nathália (pela amizade e cumplicidade), Flavinha, Afra, Pedroka, Mariele, Rafa, Bárbara. Obrigada a todos pelos momentos bons que me proporcionaram e pelo apoio. Sou eternamente grata a Deus por Ele ter colocado pessoas tão especiais na minha vida.

Ao querido grupo LMSCP pela alegria contagiante. Em especial, agradeço ao apoio da Larissa, Rhana, Nathalie e Natasha, pelas análises dos materiais, Ray, Débora Way, Maíra, Lu, Iza, Thamis, Mariele, Let, Pri, "Rafaels" por tornarem os dias mais felizes e a todo o grupo. Agradeço por tornarem os dias no laboratório I-140 mais lindos, mesmo com o fumacê de toda quinta-feira.

Ao grupo do NUCAT, por aguentarem meu "cheirinho" e o trabalho com emoção. Agradeço em especial ao querido Maca's, vulgarmente conhecido pela alcunha de Macarrão (ou Antônio, para os mais chegados), por nunca me desamparar, estando sempre ao meu lado, fosse para falar besteira ou para me ajudar (em TUDO). Meus experimentos não teriam sido possíveis sem sua supervisão. À querida Dora, pelo carinho e acolhimento. A Pri, Nath, Lu, Thiago, Rô e a todos os colegas do grupo. Foi um grande prazer estar com vocês.

Ao Seu Énio, Dona Jorgina e Ângela. Obrigada pelo carinho. Deus os colocou na minha vida, e vocês estão em um lugarzinho muito especial no meu coração. Agradeço pelos conselhos sábios que me foram dados e por tornarem esta casa o meu lar, mesmo estando tão longe de casa. Obrigada por cuidarem de mim!

Às lindas Larissa e Carolzinha, por me receberem com tanto carinho. Obrigada pela companhia, pelas risadas e paciência.

Aos amigos que fiz no Rio de Janeiro, agradeço pelo carinho e companhia, Thais, Alê, Fabinho, Guilherme, Gobs, Gomide.

A meus orientadores Victor e Zé. Agradeço a confiança. Obrigada por apoiarem minhas decisões e por terem me dado esta oportunidade.

Às empresas Unigel e Ravago pela doação dos polímeros comerciais HIPS e ABS, que possibilitaram a investigação da degradação dos materiais sem processamento.

Ao Renato, do Instituto Nacional de Tecnologia, por realizar a comunicação dos materiais pós-consumo.

À Monique e ao Professor Luiz Fernando Pelegrini, pelas análises de GC/MS.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DOS POLÍMEROS  
POLI(ACRILONITRILA-*CO*-BUTADIENO-*CO*-ESTIRENO) (*ABS*) E  
POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (*HIPS*) ORIUNDOS DE RESÍDUOS  
ELETROELETRÔNICOS

Débora Micheline Vaz de Miranda

Março/2016

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

O aumento da acessibilidade ao consumo e a vasta diversidade de equipamentos eletroeletrônicos têm levado à crescente geração de materiais obsoletos e resíduos, que podem ser nocivos ao meio ambiente e à saúde, se dispostos erroneamente. Assim, faz-se necessário desenvolver técnicas de reciclagem eficazes para a eliminação destes resíduos e que propiciem o retorno para o processo produtivo. Sabendo-se que o poliestireno de alto impacto (*HIPS*) e o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (*ABS*) são dois dos plásticos mais frequentemente usados para revestimentos de equipamentos eletrônicos, estudos foram conduzidos para avaliar as rotas de degradação térmica e catalítica dos polímeros puros e dos polímeros pós-consumo, provenientes de carcaças de computadores. Analisou-se ainda o processo de co-pirólise da carcaça pós-consumo com bagaço de laranja, buscando simular a presença e a influência de matéria orgânica, rica em compostos oxigenados e água, no material a ser recuperado. As zeólitas H-USY e H-ZSM5 foram empregadas como catalisadores em ambos os processos. Os resultados indicaram que é possível obter grande quantidade da fração líquida (até 90%), rica em compostos aromáticos, sendo que cerca de 60% é constituída pelo monômero estireno. O catalisador aumentou a quantidade da fração gasosa, em detrimento do óleo de pirólise, e alterou a natureza dos compostos, diminuindo consideravelmente a quantidade de estireno formada. Por sua vez, a co-pirólise gerou um produto bifásico, com grande quantidade de água (cerca de 40%), mas ainda assim, o percentual de estireno na fração oleosa se manteve na faixa de 50 a 60%.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THERMAL AND CATALYTIC DEGRADATION OF  
ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE (*ABS*) AND HIGH IMPACT  
POLYSTYRENE (*HIPS*) POLYMERS DERIVED FROM ELECTRONIC  
WASTE

Débora Micheline Vaz de Miranda

March/2016

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

The high consumption level and wide diversity of electrical and electronic equipment available nowadays caused the significant increase of obsolete materials and waste, which can be harmful to the environment and health if discarded incorrectly. As a consequence, it is necessary to develop effective recycling techniques for the disposal of these wastes and to promote the return of the discarded materials to the manufacturing process. As acrylonitrile-butadiene-styrene (*ABS*) and high-impact polystyrene (*HIPS*) are two of the most often used plastics for electronic equipment manufacture, studies were carried out in order to assess the thermal and catalytic degradation of virgin and post-consumer polymer materials used for computer carcasses production. Studies were also performed for the co-pyrolysis of post-consumer carcasses with orange peel, used to simulate the presence and evaluate the influence of organic matter, rich in oxygenates and water, on the process performance. The zeolites H-USY and H-ZSM5 were employed in both cases as catalysts. The results showed that it is possible to obtain large amounts of liquids (up to 90%), rich in aromatic compounds, constituted by around 60% of styrene monomer. The catalyst increased the amount of the gas fraction and changed the nature of the compounds, considerably reducing the amount of produced styrene. Meanwhile, the co-pyrolysis produced a two-phase product with large quantities of water (about 40%), although the percentage of styrene in the oil fraction was still in the range of 50-60%.

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xviii</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>xxiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	4
1.2 Objetivos . . . . .	5
1.2.1 Objetivos Específicos . . . . .	5
1.3 Estrutura da Dissertação . . . . .	6
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>7</b>
2.1 Polímeros . . . . .	7
2.1.1 Polímeros estirênicos . . . . .	9
2.1.1.1 Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) . .	10
2.1.1.2 Poliestireno de alto impacto (HIPS) . . . . .	12
2.1.2 Degradação de Polímeros . . . . .	14
2.2 Processos de obtenção do monômero estireno . . . . .	14
2.3 Indústria de eletroeletrônicos . . . . .	16
2.3.1 Aditivos . . . . .	17
2.3.2 Obsolescência tecnológica . . . . .	20
2.3.3 Lixo eletrônico: e-lixo . . . . .	20
2.4 Gerenciamento de Resíduos Sólidos no Brasil . . . . .	22
2.5 Reciclagem de plásticos . . . . .	24
2.5.1 Processo de pirólise . . . . .	26
2.5.1.1 Despolimerização . . . . .	29
2.6 Pirólise de REEEs . . . . .	31
2.7 Co-pirólise: pirólise de polímero em presença de biomassa . . . . .	33
2.8 Pirólise Catalítica de REEEs . . . . .	34

2.9	Comentários Finais	36
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>38</b>
3.1	Materiais	38
3.2	Métodos	39
3.2.1	Cominuição dos materiais poliméricos pós-consumo e do bagaço de laranja	39
3.2.2	Ensaios de pirólise e co-pirólise	39
3.2.2.1	Planejamento experimental	42
3.2.2.2	Quantificação dos produtos obtidos	45
3.2.3	Caracterização dos materiais poliméricos e do bagaço de laranja fresco	47
3.2.4	Caracterização dos Produtos	48
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>51</b>
4.1	Cominuição dos materiais poliméricos pós-consumo e do bagaço da laranja	51
4.2	Caracterização dos materiais poliméricos e do bagaço de laranja	53
4.2.1	Análise Termogravimétrica (ATG)	53
4.2.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	57
4.2.3	Difratometria de raios X (DRX)	61
4.2.4	Conclusões parciais	63
4.3	Ensaios de Pirólise	63
4.3.1	Pirólise dos Polímeros Comerciais	64
4.3.1.1	Poliestireno de alto impacto - HIPS	64
4.3.1.2	Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno	82
4.3.1.3	Conclusões parciais	93
4.3.2	Pirólise e co-pirólise térmica e catalítica dos polímeros pós-consumo	94
4.3.2.1	Carcaça preta	94
4.3.2.2	Carcaça marfim: pirólise e co-pirólise térmica e catalítica (zeólita H-USY)	109
4.3.2.3	Conclusões parciais	124
4.3.2.4	Carcaça marfim: pirólise e co-pirólise térmica e catalítica (zeólita H-ZSM5)	125
4.3.2.5	Carcaça marfim: pirólise e co-pirólise catalítica empregando mistura física com o catalisador H-USY	133

4.3.2.6 Carcaça marfim: pirólise catalítica empregando a zeólita H-USY mantendo a temperatura do leito catalítico constante a 500 °C. . . . .	141
<b>5 Conclusões</b>	<b>149</b>
5.1 Sugestões para trabalhos futuros . . . . .	150
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>151</b>
<b>Apêndices</b>	<b>160</b>
<b>A Dados experimentais</b>	<b>161</b>
<b>B Caracterização dos Catalisadores</b>	<b>192</b>
B.1 Difratometria de Raios X (DRX) . . . . .	192
B.2 Área específica (Modelo B.E.T.) . . . . .	193
B.3 Determinação da acidez dos catalisadores . . . . .	193

# Lista de Figuras

1.1	Composição dos Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEEs). Adaptado de KANG e SCHOENUNG (2005). . . . .	2
1.2	Composição da fração polimérica do lixo eletrônico (e-lixo). Adaptado de YANG <i>et al.</i> (2013). . . . .	2
2.1	Fórmula estrutural dos monômeros que originam o ABS. . . . .	11
2.2	Representação esquemática do copolímero ABS. . . . .	11
2.3	Fórmula estrutural do copolímero ABS. . . . .	11
2.4	Representação esquemática do polímero HIPS. . . . .	12
2.5	Representação estrutural do polímero HIPS . . . . .	13
2.6	Fórmula estrutural da molécula de estireno. . . . .	15
2.7	Fluxograma simplificado do processo convencional para obtenção do monômero estireno. . . . .	15
2.8	Reação de obtenção do monômero estireno a partir do processo convencional. Modificado de LANDO (2004). . . . .	15
2.9	Demanda de plásticos na UE por setores. Modificado de PLASTICS EUROPE (2015). . . . .	17
2.10	Geração e coleta de RSU no Brasil em 2014. Adaptado de ABRELPE (2014). . . . .	22
2.11	Disposição final de RSU no Brasil em 2014. Adaptado de ABRELPE (2014). . . . .	23
2.12	Disposição final de RSU no Brasil em 2012. Adaptado de ABIPLAST (2014b). . . . .	23
2.13	Etapas do processo de despolimerização por meio de mecanismo radicalar. Modificado de SAVAGE (2000). . . . .	28
2.14	Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da despolimerização a partir da quebra aleatória de uma ligação $C - C$ ao longo da cadeia polimérica principal do PS. Modificado de DE PAOLI (2008). . . . .	29
2.15	Geração de macrorradicais a partir de defeitos na estrutura polimérica. Modificado de DE PAOLI (2008). . . . .	30

2.16	Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal. Modificado de DE PAOLI (2008). . . . .	30
2.17	Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal. Modificado de DE PAOLI (2008). . . . .	31
3.1	Esquema da unidade de pirólise. Modificado de MACHADO (2013). .	40
3.2	Esquema do reator para as reações realizadas com o emprego de catalisador. Adaptado de MACHADO (2013). . . . .	41
3.3	Esquema ilustrativo do reator durante procedimento experimental: (a) <i>cadinho posicionado acima dos fornos antes do início da reação;</i> (b) <i>cadinho direcionado para o centro dos fornos indicando o incio da reação.</i> Adaptado de MACHADO (2013). . . . .	42
4.1	Teclado de computador pós-consumo. . . . .	51
4.2	Fragmentos das carcaças pós-consumo provenientes da etapa de cominuição. . . . .	52
4.3	Péletes dos polímeros comerciais. . . . .	52
4.4	Fragmentos de bagaço de laranja. . . . .	52
4.5	Termograma da amostra do corpo do teclado pós-consumo de coloração marfim. . . . .	53
4.6	Termograma da amostra das teclas do teclado pós-consumo de coloração marfim. . . . .	54
4.7	Termograma da amostra de <i>mouse</i> pós-consumo de coloração marfim. .	54
4.8	Termograma da amostra de teclado pós-consumo de coloração preta. .	55
4.9	Termograma da amostra de teclas do teclado pós-consumo de coloração preta. . . . .	55
4.10	Termograma do polímero comercial HIPS. . . . .	56
4.11	Termograma do polímero comercial ABS. . . . .	56
4.12	Termograma da amostra de bagaço de laranja fresco. . . . .	57
4.13	Espectros de FTIR das amostras de bagaço de laranja (seco e úmido). .	58
4.14	Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor marfim ( <i>mouse</i> e teclado). . . . .	59
4.15	Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor preta (teclas e teclado). . . . .	59
4.16	Espectros de FTIR dos polímeros comerciais (ABS e HIPS). . . . .	60
4.17	Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor preta (teclas e teclado). . . . .	61
4.18	Difratograma dos polímeros comerciais ABS e HIPS. . . . .	62
4.19	Difratograma das amostras de computador pós-consumo (carcaças marfim e preta). . . . .	62

4.20 Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise térmica de HIPS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	66
4.21 Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica de HIPS, empregando o catalisador H-USY a 500, 600 e 700 °C. . . . .	67
4.22 Espectros de FTIR das amostras de resíduos sólidos geradas na pirólise do HIPS na ausência de catalisador, a 500 e 700 °C. . . . .	70
4.23 Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise de HIPS a 500 °C. . . . .	71
4.24 Espectros de FTIR das amostras de óleo produzido na pirólise térmica de HIPS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	72
4.25 Compostos majoritários gerados a partir da despolimerização de HIPS. .	73
4.26 Mecanismo geral de degradação do polímero HIPS, envolvendo as etapas de iniciação, propagação e terminação. Adaptado de ACHILIAS e ANTONAKOU (2015) . . . . .	74
4.27 Proposta de cisão aleatória da cadeia polimérica: dissociação homolítica. . . . .	75
4.28 Mecanismo de cisão- $\beta$ para a obtenção de estireno e $\alpha$ -metil estireno. .	75
4.29 Obtenção de tolueno pela rota de abstração de hidrogênio. . . . .	76
4.30 Obtenção de benzeno a partir do mecanismo de abstração de hidrogênio. .	76
4.31 Obtenção de etilbenzeno a partir da rota de abstração de hidrogênio. .	76
4.32 Proposta de cisão aleatória da cadeia polimérica: dissociação homolítica. . . . .	76
4.33 Rotas envolvidas na formação dos produtos majoritários da pirólise catalítica de poliestireno. Adaptado de OJHA e VINU (2015). . . . .	77
4.34 Distribuição dos produtos provenientes da pirólise térmica de HIPS. .	78
4.35 Distribuição dos produtos provenientes da pirólise catalítica de HIPS. .	78
4.36 Perfil de aquecimento do polímero HIPS durante os processos de pirólise e pirólise catalítica. . . . .	81
4.37 Rendimentos das frações obtidas na pirólise térmica de ABS. . . . .	84
4.38 Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica de ABS. . . . .	85
4.39 Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise térmica de ABS a 500 °C. . . . .	87
4.40 Espectros de FTIR das amostras de óleo geradas a partir da pirólise térmica a 500, 600 e 700 °C. . . . .	87
4.41 Distribuição dos produtos majoritários provenientes da pirólise de ABS. .	89
4.42 Distribuição dos produtos majoritários da pirólise térmica de ABS. .	89
4.43 Distribuição dos produtos majoritários provenientes da pirólise catalítica de ABS. . . . .	90

4.44 Perfil de aquecimento do polímero ABS durante os processos de pirólise e pirólise catalítica. . . . .	92
4.45 Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo. . . . .	95
4.46 Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo. . . . .	95
4.47 Rendimentos das frações obtidas no processo de co-pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo. . . . .	97
4.48 Rendimentos das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo. . . . .	97
4.49 Fração líquida obtida a partir do processo de co-pirólise térmica. . . . .	98
4.50 Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo, a 500 °C. . . . .	100
4.51 Espectros de FTIR das amostras de óleo geradas a partir da pirólise térmica da carcaça preta, na ausência de catalisador a 500 e 700 °C. . . . .	100
4.52 Distribuição dos produtos majoritários da pirólise da carcaça preta pós-consumo. . . . .	104
4.53 Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo. . . . .	104
4.54 Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo com o bagaço de laranja. . . . .	105
4.55 Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo com o bagaço de laranja. . . . .	105
4.56 Perfis de aquecimento da carcaça preta pós-consumo durante os processos de pirólise e co-pirólise (térmica e catalítica) a 500, 600 e 700 °C. . . . .	108
4.57 Rendimento das frações obtidas na pirólise térmica da carcaça marfim pós-consumo a 500, 600 e 700 °C. . . . .	111
4.58 Rendimento das frações obtidas na pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo a 500, 600 e 700 °C. . . . .	111
4.59 Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo. . . . .	112
4.60 Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo. . . . .	113
4.61 Análise de cromatografia gasosa da fração gasosa proveniente da pirólise da carcaça marfim a 500 °C. . . . .	114
4.62 Análise de cromatografia gasosa da fração gasosa proveniente da pirólise do bagaço de laranja a 500 °C. . . . .	115
4.63 Óleo de pirólise. . . . .	115

4.64 Espectros de FTIR das amostras de óleo geradas a partir dos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, na ausência de catalisador, a 500 °C. . . . .	117
4.65 Distribuição dos produtos majoritários da pirólise térmica da carcaça marfim. . . . .	120
4.66 Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-USY. . . . .	120
4.67 Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise térmica da carcaça marfim. . . . .	121
4.68 Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-USY. . . . .	122
4.69 Rendimento das frações obtidas no processo de pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-ZSM5. . . . .	126
4.70 Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-ZSM5. . . . .	128
4.71 Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-ZSM5. . . . .	129
4.72 Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça marfim com bagaço de laranja, utilizando H-ZSM5 (A=Ausência e P=Presença de bagaço de laranja). . . . .	130
4.73 Comparação dos rendimentos na pirólise (A) e na co-pirólise catalítica (P), via mistura física, da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-USY. . . . .	134
4.74 Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando mistura física com H-USY. . . . .	137
4.75 Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça marfim com bagaço de laranja, utilizando mistura física com H-USY. . . . .	137
4.76 Rendimento das frações obtidas no processo de pirólise da carcaça marfim pós-consumo, com a temperatura do catalisador a 500 °C e da amostra a 500, 600 e 700 °C. . . . .	141
4.77 Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, avaliando a influência da temperatura do catalisador. . .	146
4.78 Comparação entre os produtos majoritários da pirólise catalítica a 600 °C da carcaça marfim. . . . .	146
4.79 Comparação entre os produtos majoritários da pirólise catalítica a 700 °C da carcaça marfim. . . . .	146
B.1 Difratograma dos catalisadores H-USY e H-ZSM5. . . . .	192

# Lista de Tabelas

2.1	Propriedades físicas do monômero estireno. . . . .	15
2.2	Composição elementar (% massa) de equipamentos elétricos e eletrônicos por XRF. . . . .	19
3.1	Plano experimental do estudo dos processos de degradação térmica e catalítica (H-USY), via pirólise e co-pirólise, dos polímeros comerciais, ABS e HIPS, com tréplica na temperatura intermediária (600 °C). . .	43
3.2	Plano experimental do estudo dos processos de degradação térmica e catalítica (H-USY), via pirólise e co-pirólise, dos polímeros pós-consumo. . . . .	44
3.3	Plano experimental do estudo dos processos de degradação catalítica utilizando H-ZSM5, via pirólise e co-pirólise, da carcaça marfim pós-consumo, envolvendo a mistura física entre a carga de entrada e o catalisador. . . . .	44
3.4	Plano experimental do estudo dos processos de degradação catalítica utilizando H-USY, via pirólise e co-pirólise, da carcaça marfim <i>pós-consumo</i> envolvendo a mistura física entre a carga de entrada e o catalisador. . . . .	45
3.5	Plano experimental do estudo da avaliação da influência da temperatura do catalisador na pirólise da carcaça marfim. . . . .	45
3.6	Programação de temperatura para análise da fração gasosa. . . . .	50
4.1	Quantificação das frações obtidas na pirólise térmica e catalítica do polímero comercial HIPS. . . . .	65
4.2	Matriz de correlação entre as variáveis envolvidas no processo de pirólise do HIPS. . . . .	68
4.3	Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise térmica e catalítica de HIPS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	73
4.4	Matriz de correlações entre as variáveis e a natureza dos produtos do processo de pirólise de HIPS. . . . .	80

4.5	Quantificação das frações obtidas na pirólise térmica e catalítica do polímero comercial ABS. . . . .	83
4.6	Matriz de correlações entre as variáveis envolvidas no processo de pirólise do ABS. . . . .	85
4.7	Porcentagem em área cromatográfica dos produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise térmica e catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	88
4.8	Matriz de correlações entre as variáveis e a natureza dos produtos do processo de pirólise de ABS. . . . .	91
4.9	Quantificação das frações obtidas a partir dos processos de pirólise e co-pirólise, térmica e catalítica, da carcaça preta pós-consumo. . . . .	96
4.10	Matriz de correlações entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça preta pós-consumo. . . . .	99
4.11	Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise térmica e catalítica da carcaça preta pós-consumo a 500, 600 e 700 °C. . . . .	102
4.12	Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de co-pirólise térmica e catalítica carcaça preta pós-consumo a 500, 600 e 700 °C. . . . .	103
4.13	Matriz de correlações entre as variáveis operacionais e a natureza dos produtos gerados nos processos de pirólise e co-pirólise, térmica e catalítica, da carcaça preta pós-consumo. . . . .	107
4.14	Quantificação das frações obtidas nos processos de pirólise e co-pirólise térmica e catalítica da carcaça marfim pós-consumo. . . . .	110
4.15	Matriz de correlações entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo. . . . .	113
4.16	Teores de água na fração líquida proveniente dos processos de pirólise e co-pirólise. . . . .	116
4.17	Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise térmica e catalítica da carcaça marfim pós-consumo a 500, 600 e 700 °C. . . . .	118
4.18	Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de co-pirólise e co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, a 500, 600 e 700 °C. . . . .	119
4.19	Matriz de correlações entre as variáveis operacionais e a natureza dos produtos gerados nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo. . . . .	123

4.20 Quantificação das frações obtidas a partir dos processos de pirólise e co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando o catalisador H-ZSM5. . . . .	127
4.21 Matriz de correlações entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós consumo, utilizando H-ZSM5. . . . .	129
4.22 Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise e co-pirólise catalíticas, utilizando o catalisador H-ZSM5. . . . .	131
4.23 Matriz de correlação entre as variáveis operacionais e a natureza dos produtos gerados nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, empregando H-ZSM5 nos experimentos catalisados. . . . .	132
4.24 Quantificação das frações obtidas nos experimentos de pirólise e co-pirólise catalítica, via mistura física, utilizando H-USY. . . . .	135
4.25 Matriz de correlações entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, envolvendo mistura física do catalisador H-USY, nas reações catalíticas. . . . .	136
4.26 Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise e co-pirólise catalíticas, utilizando o catalisador H-USY sob mistura física. . . . .	138
4.27 Matriz de correlações entre as variáveis operacionais e a natureza dos produtos gerados nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim, envolvendo a mistura física do catalisador H-USY. . . . .	140
4.28 Quantificação das frações obtidas no processo de pirólise da carcaça marfim pós-consumo, com a temperatura do catalisador a 500 °C e da amostra a 500, 600 e 700 °C. . . . .	143
4.29 Matriz de correlação entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, com diferentes temperaturas da amostra e do catalisador. . . . .	144
4.30 Produtos majoritários identificados por GCMS na fração líquida proveniente da pirólise catalítica a 500, 600 e 700 °C mantendo-se constante a temperatura do catalisador (Forno B) a 500 °C. . . . .	145
4.31 Matriz de correlações entre as variáveis operacionais e a natureza dos produtos gerados nos processos de pirólise da carcaça marfim, alterando a temperatura do catalisador. . . . .	147
A.1 Condições experimentais das reações de degradação. . . . .	162
A.1 Condições experimentais das reações de degradação. . . . .	163

A.1	Condições experimentais das reações de degradação. . . . .	164
A.1	Condições experimentais das reações de degradação. . . . .	165
A.1	Condições experimentais das reações de degradação. . . . .	166
A.2	Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais. .	168
A.2	Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais. .	169
A.2	Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais. .	170
A.2	Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais. .	171
A.2	Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais. .	172
A.3	Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de HIPS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	174
A.3	Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de HIPS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	175
A.3	Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de HIPS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	176
A.3	Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de HIPS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	177
A.4	Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	178
A.4	Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	179
A.4	Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	180
A.4	Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	181
A.4	Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C. . . . .	182
A.5	Tratamento de dados dos rendimentos obtidos na pirólise do HIPS. .	183
A.6	Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise do HIPS. . . . .	184

A.6 Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise do HIPS. . . . .	185
A.6 Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise do HIPS. . . . .	186
A.7 Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS. . . . .	187
A.7 Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS. . . . .	188
A.7 Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS. . . . .	189
A.7 Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS. . . . .	190
A.8 Tratamento de dados dos rendimentos obtidos na pirólise do ABS. . .	191
B.1 Caracterização das zeólitas H-USY e H-ZSM5. . . . . . . . . . .	193

# **Lista de Abreviaturas**

ABS	poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), p. 2
EPS	poliestireno expandido (expanded polystyrene), p. 10
HIPS (PSAI)	high impact polystyrene (poliestireno de alto impacto), p. 8
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada), p. 10
PA	poliamida, p. 8
PBO	peróxido de benzoíla, p. 12
PB	polibutadieno, p. 12
PC	policarbonato, p. 8, 16
PMMA	poli(metacrilato de metila), p. 16
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos, p. 1
PPE	poliéster de fenileno, p. 16
PS	poliestireno, p. 9
PU	poliuretano, p. 8
REEEs	Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos, p. 1
RSU	Resíduos sólidos urbanos, p. 1
SAN	poli(acrilonitrila-estireno) (styrene-acrylonitrile rubber), p. 10
SBR	butadieno-estireno (styrene-butadiene rubber), p. 10
TBBA	tetrabromobisfenol A, p. 34
UE	União Européia, p. 16
XRF	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, p. 18

# Capítulo 1

## Introdução

O crescimento populacional aliado ao acelerado desenvolvimento tecnológico leva ao consumo exacerbado dos mais diversos tipos de produtos, em particular de materiais poliméricos. Segundo a ABIPLAST (2014b), no contexto global, a participação brasileira na produção mundial de resinas termoplásticas, de 6,5 milhões de toneladas, representa 2,7% da produção mundial, sendo a mais significativa da América Latina. O consumo per capita brasileiro de plástico gira em torno de 35 kg/hab, enquanto em países desenvolvidos o consumo per capita é próximo de 100 kg/hab.

Em países, como o Brasil, que possuem pouco investimento em tratamento e disposição dos resíduos sólidos urbanos (RSU) observa-se que muitos dos materiais que poderiam ser reciclados são destinados a aterros e lixões. Deste volume, o plástico representa 13,5%, e é o principal produto reciclável que é disposto indevidamente ao invés de ter a destinação correta da reciclagem (ABIPLAST, 2014b).

Em meio à abissal quantidade de resíduos sólidos gerados, os Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEs), popularmente conhecidos como lixo eletrônico, merecem um foco especial (NATUME e SANT'ANNA, 2011). O rápido desenvolvimento de novas tecnologias, combinado com a grande diversidade e baixo ciclo de vida desses produtos, leva a uma acelerada obsolescência tecnológica. Por conseguinte há uma geração exacerbada destes resíduos, que, se dispostos de maneira indevida, em aterros e lixões, pode gerar inúmeros impactos ambientais.

Atualmente, a destinação final dos resíduos sólidos é uma problemática com que a sociedade moderna se depara. Aliado ao constante crescimento do consumo dos materiais plásticos e à grande diversidade de produtos descartados, é notória a necessidade de se desenvolver técnicas de reciclagem viáveis e ambientalmente adequadas (BRAIDO, 2014). Embora a distribuição ordenada de rejeitos em aterros seja considerada uma forma de disposição final ambientalmente adequada, segundo o Artigo 3º da Lei nº 12.305, de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010), a utilização de aterros deve ser vista como uma ação paliativa e não como a solução para a eliminação de resíduos. Além disso, a

disposição inadequada de materiais plásticos constitui desperdício de energia e de matéria-prima (PINTO *et al.*, 2012).

Os REEEs são compostos basicamente por vidros, metais e plásticos, conforme mostra a Figura 1.1, e possuem elevado valor comercial, o que os configura como materiais de elevado potencial reciclável. Na fração correspondente aos polímeros, encontra-se uma mistura complexa de diferentes plásticos e blendas, sendo que resinas à base de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), ABS, e poliestireno de alto impacto, HIPS, constituem os materiais com maior representatividade, de 30 e 25% em peso respectivamente, conforme apresentado na Figura 1.2.

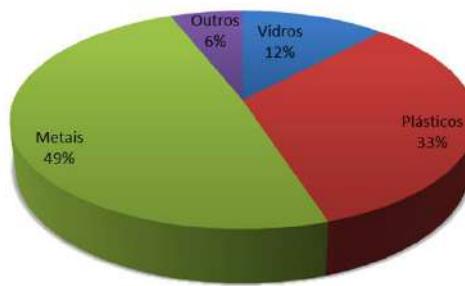


Figura 1.1: Composição dos Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEEs). Adaptado de KANG e SCHOENUNG (2005).

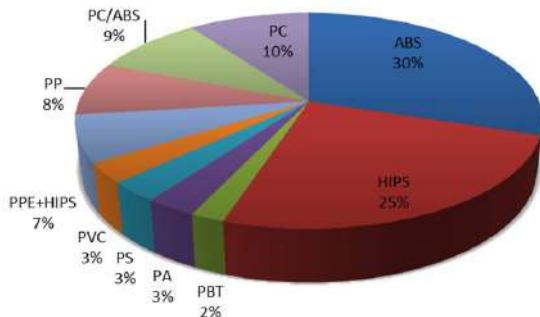


Figura 1.2: Composição da fração polimérica do lixo eletrônico (e-lixo). Adaptado de YANG *et al.* (2013).

No entanto, esses resíduos descartados, além de serem constituídos por materiais recicláveis e de elevado valor comercial, são constituídos também por inúmeras substâncias tóxicas, tais como metais pesados e compostos orgânicos halogenados (ACHILIAS e ANTONAKOU, 2015), o que os classifica como resíduos perigosos, segundo o item II do Artigo 13 da Lei nº 12.305/2010, que institui a PNRS (BRASIL, 2010). Portanto, faz-se necessário o gerenciamento destes resíduos, de modo que estes tenham sua destinação final ambientalmente adequada, incluindo a reutilização, reciclagem, recuperação, aproveitamento energético ou até mesmo a disposição final, observando normas operacionais específicas, de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos.

Vale ressaltar que a Seção II da Lei nº 12.305/2010 (PNRS) institui o compromisso de responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos eletroeletrônicos e de seus componentes, a ser implementada de forma individualizada e encadeada, abrangendo os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, os consumidores e os titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos, com o intuito de (BRASIL, 2010):

- I compatibilizar interesses entre os agentes econômicos e sociais e os processos de gestão empresarial e mercadológica com os de gestão ambiental, desenvolvendo estratégias sustentáveis;
- II promover o aproveitamento de resíduos sólidos, direcionando-os para a sua cadeia produtiva ou para outras cadeias produtivas;
- III reduzir a geração de resíduos sólidos, o desperdício de materiais, a poluição e os danos ambientais;
- IV incentivar a utilização de insumos de menor agressividade ao meio ambiente e de maior sustentabilidade;
- V estimular o desenvolvimento de mercado, a produção e o consumo de produtos derivados de materiais reciclados e recicláveis;
- VI propiciar que as atividades produtivas alcancem eficiência e sustentabilidade;
- VII incentivar as boas práticas de responsabilidade socioambiental.

Ainda na Seção II, o Art. 33 obriga os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de produtos eletroeletrônicos e seus componentes a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, visando a destinação ambientalmente adequada dos resíduos.

Segundo ACHILIAS e ANTONAKOU (2015), os materiais poliméricos podem ser reciclados pelos seguintes métodos:

- **Reciclagem primária:** é a reciclagem de plásticos não úteis (peças defeituosas, aparas, rebarbas das linhas de produção) dentro do próprio processo produtivo. Configura-se como o método mais simples de reciclagem, tendo como vantagem o baixo custo e como desvantagem não pode ser aplicada a materiais contaminados, como os materiais pós-consumo;
- **Reciclagem secundária (ou reciclagem mecânica):** é o reprocessamento mecânico de plásticos pós-consumo. É a técnica de reciclagem mais amplamente utilizada. Embora seja necessário realizar um pré-tratamento (limpeza,

cominuição, separação, dentre outras), o produto final possui qualidade inferior à do material de origem e só pode ser aplicada em cerca de 35% dos resíduos plásticos disponíveis.

- **Reciclagem terciária (ou reciclagem química):** refere-se ao processo que envolve a quebra das ligações poliméricas, levando à obtenção de frações líquidas e gasosas, que podem ser utilizadas como combustíveis e matéria-prima de processos químicos e indústrias de transformação. Permite converter e incorporar os resíduos como matérias-primas nos processos industriais, conferindo uma destinação nobre e ambientalmente adequada ao resíduo, resultando em produtos de elevado valor agregado para as indústrias química e petroquímica (BRAIDO, 2014). A degradação química dos resíduos plásticos constitui uma forma palpável de recuperação do conteúdo orgânico dos resíduos poliméricos e permite a preservação das fontes não-renováveis de matéria-prima para a indústria petroquímica.
- **Reciclagem quaternária (ou reciclagem energética):** está relacionada à recuperação de energia por meio da queima ou incineração de resíduos plásticos, uma vez que estes possuem elevado poder calorífico.

Diferentemente do lixo comum, o lixo eletrônico possui elevado valor de mercado e poder calorífico, o que o torna um resíduo altamente reaproveitável e economicamente atraente. Por este motivo, faz-se necessário desenvolver técnicas viáveis para a recuperação destes resíduos, que possibilitem seu retorno para o ciclo produtivo e, de preferência, que requeiram o mínimo pré-tratamento possível.

## 1.1 Motivação

Produtos eletroeletrônicos possuem elevado valor de mercado e, devido ao acelerado desenvolvimento tecnológico, o interesse por produtos cada vez mais novos aumenta, encurtando-se programada ou forçadamente o ciclo de vida desses produtos, o que os torna obsoletos e altamente descartáveis.

Grande parte dos eletrodomésticos e eletroeletrônicos que cumprem funções importantes no cotidiano das pessoas é constituída de material polimérico. Além de gabinetes e peças, graças à sua versatilidade, os polímeros podem ser encontrados em sistemas de controle de temperatura, conectores, rastreadores, dentre outros. Além de envolverem todo o aparato eletrônico, têm como função protegê-los de impactos e curto-circuitos (polímeros mau condutores de eletricidade), impedir a propagação de chamas (por meio da incorporação de aditivos bromados e retardantes de chama) e diminuir o peso e o custo final.

As carcaças de computadores, assim como os REEEs, são constituídas basicamente por dois polímeros estirênicos: poli(acrilonitrila-*co*-butadieno-*co*-estireno) e poliestireno de alto impacto, ABS e HIPS, respectivamente. Esses materiais apresentam elevado valor de mercado, em comparação a outros polímeros de amplo uso. Quando submetidos ao processo de pirólise (tratamento térmico a temperaturas elevadas), esses polímeros podem sofrer despolimerização, resultando na produção dos monômeros de origem, principalmente o estireno (ACHILIAS e ANTONAKOU, 2015; YANG *et al.*, 2013).

Como o lixo eletrônico é constituído basicamente por ABS e HIPS, estudos têm sido conduzidos com a finalidade de recuperar o monômero estireno a partir dos resíduos, por meio de reciclagem química via pirólise. A maioria dos trabalhos publicados faz uso dos polímeros em sua forma pura, demonstrando que é possível obter conversões elevadas dos polímeros no monômero estireno YANG *et al.* (2013).

Neste trabalho propõe-se o estudo da despolimerização dos polímeros em sua forma pura, dos materiais eletroeletrônicos pós-consumo, e dos materiais eletroeletrônicos pós-consumo com elevada carga de contaminantes, ricos em compostos oxigenados e água, a fim de simular a reciclagem de REEEs, sem tratamento prévio, provenientes de disposição final inadequada.

## 1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar o processo de degradação térmica e catalítica via pirólise dos resíduos poliméricos pós-consumo da indústria de materiais eletroeletrônicos, baseados em HIPS e ABS, visando à obtenção do monômero estireno e outros compostos químicos de amplo uso.

### 1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos perseguidos no presente trabalho são:

- Avaliar os processos de degradação térmica e catalítica, via pirólise, dos polímeros puros ABS e HIPS, em diferentes temperaturas;
- Avaliar os processos de degradação térmica e catalítica, via pirólise, dos polímeros pós-consumo, provenientes de carcaças de computadores, em diferentes temperaturas;
- Avaliar os processos de degradação térmica e catalítica dos polímeros pós-consumo provenientes de carcaças de computadores, via co-pirólise, em diferentes temperaturas. Considera-se em particular a adição de bagaço de laranja

à carga polimérica, com a finalidade de simular a presença de contaminantes ricos em compostos oxigenados e água;

- Qualificar a fração líquida obtida nos processos de pirólise térmica e catalítica e determinar os teores de monômero e sub-produtos desta fração;
- Qualificar a fase orgânica da fração líquida obtida nos processos de co-pirólise térmica e catalítica e determinar os teores de monômero e sub-produtos desta fração;
- Avaliar a influência da temperatura sobre a natureza dos compostos gerados na fração líquida;
- Avaliar a influência das zeólitas H-USY e H-ZSM5 sobre a natureza dos compostos gerados na fração líquida;
- Avaliar a possibilidade da realização de despolimerização dos resíduos de eletroeletrônicos na presença de contaminantes oxigenados, via co-pirólise.

### 1.3 Estrutura da Dissertação

A presente dissertação de mestrado está estruturada em seis capítulos descritos brevemente a seguir. O Capítulo I apresentou uma breve introdução sobre o problema, além de discutir os principais objetivos propostos e as principais motivações para o desenvolvimento deste estudo.

O Capítulo II apresenta uma revisão bibliográfica, destacando os principais trabalhos relacionados ao emprego da técnica de pirólise para a degradação de polímeros provenientes de resíduos eletroeletrônicos, com ênfase para ABS e HIPS. No Capítulo III é descrita detalhadamente a metodologia experimental adotada em todas as fases do estudo. No Capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos de pirólise e as caracterizações realizadas ao longo da etapa experimental. No Capítulo V, as principais conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas. Finalmente, no Capítulo VI são apresentadas as referências bibliográficas consultadas ao longo da pesquisa.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Polímeros

Polímeros são macromoléculas formadas a partir da reação entre moléculas menores, chamadas genericamente de monômeros, ligadas por meio de ligações covalentes. As reações que transformam as moléculas de monômero em polímero são chamadas de reações de polimerização e as unidades repetitivas ao longo das cadeias poliméricas, resultantes da incorporação dos monômeros, são chamadas de meros (MANO e MENDES, 1999).

Os polímeros podem ser classificados em relação a vários aspectos, como a origem (natural ou sintético), mecanismo de polimerização (poliadição ou policondensação), estrutura molecular (linear, ramificado ou reticulado), comportamento mecânico (termoplástico ou termofixo) e heterogeneidade da cadeia (homopolímero e copolímero).

Com relação à heterogeneidade, polímeros podem ser considerados como homopolímeros quando possuem uma única unidade repetitiva, e copolímeros, quando possuem duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes, sendo obtidos a partir da reação entre dois ou mais co-monômeros (CANEVAROLO, 2006). Em função do modo de distribuição dos diferentes meros dentro da cadeia polimérica, pode-se dividir os copolímeros nos seguintes tipos:

- aleatório: quando não há uma sequência definida de disposição dos diferentes meros na cadeia;
- alternado: quando os diferentes meros se dispõem de maneira alternada na cadeia;
- blocado (em bloco): quando longas sequências (blocos) de um dado mero se alternam com outras longas sequências de um outro mero;

- **graftizado:** quando a cadeia de um homopolímero liga-se covalentemente a outra cadeia polimérica, formando um ramo de composição distinta da original.

Quanto ao comportamento mecânico, polímeros podem ser considerados como termoplásticos ou termorrígidos. Termoplásticos são materiais poliméricos sólidos na temperatura de utilização, mas que podem ser fundidos reversivelmente, sendo possível moldá-los várias vezes. Quando fundidos e resfriados, termoplásticos se solidificam e adquirem a forma do molde, sendo recicláveis mecanicamente. Estes polímeros são normalmente solúveis em solventes convencionais e apresentam cadeia linear ou ramificada. Os materiais termorrígidos, por sua vez, são insolúveis, infusíveis e não recicláveis por via mecânica, uma vez que não fundem reversivelmente quando submetidos a variação de temperatura. Na maior parte das vezes, isto se deve ao fato de as cadeias macromoleculares estarem unidas por meio de ligações cruzadas (CANEVAROLO, 2006).

Quanto à estrutura molecular, os polímeros podem ser classificados como lineares, ramificados ou reticulados. Os polímeros lineares são aqueles que possuem apenas uma cadeia principal, em que os monômeros se ligam de forma sequencial e contínua. Polímeros ramificados são aqueles que possuem ao menos uma unidade mérica completa e pendente na cadeia principal. Os polímeros reticulados são aqueles em que as cadeias poliméricas estão ligadas entre si, formando uma espécie de rede tridimensional. Estas ligações são denominadas ligações cruzadas, *crosslinks* ou ainda reticulações (CANEVAROLO, 2006).

Os materiais plásticos vêm sendo utilizados há muitos anos em substituição a diversos tipos de materiais, como o aço, o vidro e a madeira, devido ao baixo peso, ao baixo custo, às elevadas resistências mecânica e química, à facilidade de aditivação e por serem potencialmente recicláveis (BRAIDO, 2014). Materiais plásticos que são produzidos em menor escala, devido ao seu alto custo e aplicações específicas, são denominados polímeros de engenharia (BRAIDO, 2014). Dentre os materiais de engenharia destacam-se as poliamidas (PA), os policarbonatos (PC), os poliuretanos (PU), o poliestireno de alto impacto (HIPS ou PSAI), o copolímero poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS), dentre outros.

As propriedades dos materiais se relacionam diretamente com suas aplicações e dependem de diversos fatores, tais como interações moleculares, presença de grupos funcionais (reatividade), tipos de cadeias (lineares, ramificadas, ligações cruzadas), distribuição de meros na cadeia de copolímeros (aleatório, alternado, blocado, graftizado), forma de processamento, dentre outros (CANEVAROLO, 2006).

O fato da estrutura molecular destes materiais ser muito complexa faz com que a variação de um único fator, como a massa molar ou a morfologia molecular, altere completamente a aplicação final (BRAIDO, 2014). Compostos estirênicos, por exemplo, podem permitir diversas aplicações finais, conforme suas características

morfológicas. O poliestireno cristal, PS cristal, é um material rígido, leve, transparente e brilhante, possui baixas resistências química, térmica, às intempéries e mecânica, apresentando-se rígido e quebradiço. Esse material utilizado na fabricação de copos, pratos e talheres descartáveis, brinquedos, dentre outros. O poliestireno de alto impacto (PSAI ou HIPS) é um polímero tenacificado, ou seja, produzido com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do PS por meio da incorporação do elastômero (borracha) de butadieno ao longo do processo produtivo (CANEVAROLO, 2006). O HIPS é um material translúcido (podendo ser opaco) sensível à radiação ultravioleta, com baixa resistência química, que absorve pouca umidade e é mais resistente ao impacto que o PS cristal. O HIPS é utilizado principalmente nos setores automobilístico e de eletroeletrônicos. O copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) apresenta boa resistência ao impacto devido à presença de butadieno. A dureza do ABS depende das quantidades de butadieno e acrilonitrila incorporada ao material apresentando boa resistência à tração, podendo ser usado sob temperaturas de até 80 °C, apresentando ainda baixa resistência às intempéries e maior resistência química que o PS e o HIPS (devido à acrilonitrila). O ABS é utilizado principalmente para a fabricação de autopeças, eletrodomésticos e eletroeletrônicos.

### **2.1.1 Polímeros estirênicos**

Os termos estirênicos ou polímeros estirênicos são usados para descrever uma das principais famílias de produtos plásticos, que utilizam estireno como componente básico da formulação (PLASTICS EUROPE, a).

Os polímeros estirênicos oferecem uma gama de benefícios às aplicações relacionadas a indústrias dos mais diversos setores, destacando-se (PLASTICS EUROPE, a):

- leveza, resistência à água e excelentes propriedades de isolamento térmico;
- nos setores de embalagens de alimentos, oferecem elevados níveis de proteção contra a deterioração;
- rigidez, com elevada relação entre resistência e peso, levando à economia de energia no transporte e reduzindo o custo do produto final;
- pode ser inquebrável e transparente;
- excelente isolante elétrico;
- facilidade de processamento, podendo ser facilmente pigmentado;
- facilidade de reciclar.

Os fabricantes utilizam resinas à base de estireno para produzir uma ampla variedade de bens de consumo diários, tais como utensílios de cozinha, móveis, eletrodomésticos, materiais hospitalares e escolares, equipamentos de lazer e esportivos, peças para embarcações e automóveis, equipamentos eletrônicos e embalagens leves e duráveis de diversos tipos (PLASTICS EUROPE, a). Dentre os polímeros estirênicos, destacam-se:

- **poliestireno (PS):** polímero termoplástico que funde facilmente quando aquecido e que pode ser convertido em produtos semi-acabados, tais como filmes e chapas, além de ampla variedade de artigos acabados;
- **poliestireno expandido (EPS):** polímero termoplástico muito leve, produzido a partir da expansão do PS com gases e que oferece excelente isolamento térmico e resistência ao impacto, sendo ideal para aplicações nos setores de embalagens e de construção;
- **copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS):** polímero termoplástico opaco, produzido a partir dos monômeros acrilonitrila, 1,3-butadieno e estireno. Forte e durável, mesmo em baixas temperaturas, oferece boa resistência ao calor e a produtos químicos, além de ser fácil de processar;
- **Copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN):** polímero termoplástico transparente, com estrutura amorfa, obtido a partir dos monômeros estireno e acrilonitrila. Por conta do excelente desempenho mecânico a frio, é muito usado na indústria de eletrodomésticos;
- **borracha de estireno-butadieno (SBR):** borracha fabricada a partir dos monômeros estireno e butadieno e que apresenta propriedades similares às de borracha natural;
- **poliestireno de alto impacto (HIPS):** polímero termoplástico com elevada resistência ao impacto, possibilitada pela graftização com polibutadieno durante a polimerização do estireno, encontra aplicações em diversos setores industriais.

#### 2.1.1.1 Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS)

Segundo o *Glossário de Termos Aplicados a Polímeros*, da BRASKEM APUD AGNELLI (2002), poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno), também representada pela sigla ABS, padronizada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), é um terpolímero (caso particular de copolímero formado por três meros distintos) que pode ser obtido a partir da graftização dos monômeros acrilonitrila e

estireno sobre o polibutadieno. As fórmulas moleculares dos monômeros que originam o ABS encontram-se ilustradas na Figura 2.1.

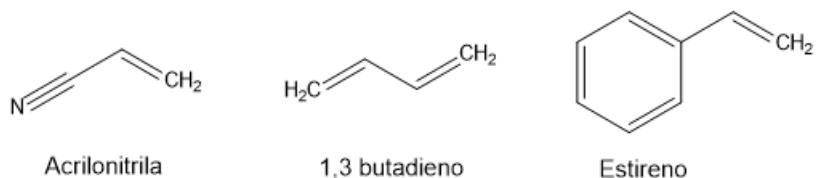


Figura 2.1: Fórmula estrutural dos monômeros que originam o ABS.

Embora seja amplamente denominado como terpolímero em livros-texto, SCHEIRS (2000) afirma que o ABS é, de fato, constituído por um sistema polimérico heterogêneo, composto por três fases: uma fase dispersa de polibutadieno, uma fase intermediária de poli(acrilonitrila-estireno) (SAN) graftizada com polibutadieno e uma fase contínua de SAN.

Segundo SCHEIRS (2000), os teores dos monômeros que constituem o ABS são bem estabelecidos, com proporções que podem variar de 20 a 30% para acrilonitrila, de 5 a 35% para butadieno e de 35 a 75% para estireno. O resultado é uma cadeia longa de polibutadieno interligada por cadeias curtas de SAN por *graftização*, conforme esquematizado na Figura 2.2, representado na fórmula estrutural da Figura 2.3.

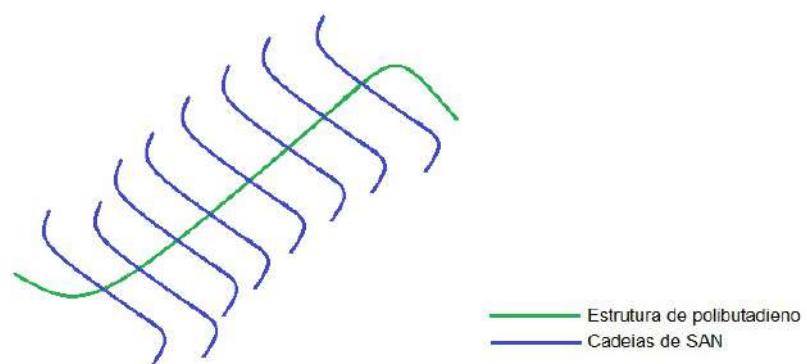


Figura 2.2: Representação esquemática do copolímero ABS.

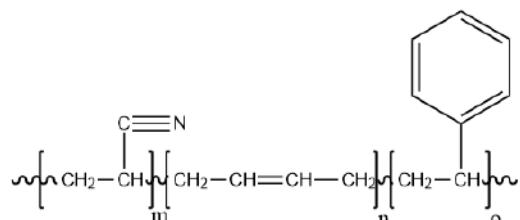


Figura 2.3: Fórmula estrutural do copolímero ABS.

O monômero estireno confere ao ABS brilho, moldabilidade, processabilidade e rigidez. A acrilonitrila contribui para a resistência térmica e química, enquanto o

butadieno contribui para melhor resistência ao impacto e flexibilidade, mesmo em temperaturas baixas (ABIPLAST, 2014a). As proporções dos monômeros e a adição de aditivos especiais permitem a produção de diferentes *grades*<sup>1</sup>, com propriedades específicas. Por exemplo, resinas de ABS geralmente contêm hidrocarbonetos halogenados, que atuam como retardantes de chama, uma vez que produtos à base de ABS são largamente aplicados para o revestimento de equipamentos eletroeletrônicos.

### 2.1.1.2 Poliestireno de alto impacto (HIPS)

Segundo GRASSI *et al.* (2001), O poliestireno de alto impacto, também conhecido como HIPS (*high impact polystyrene*), foi desenvolvido com o objetivo de suprir uma demanda de aplicação de um poliestireno mais tenaz. Este copolímero é obtido a partir da dissolução de polibutadieno (PB) no monômero estireno, seguida da polimerização do estireno, com obtenção de uma matriz de PS com domínios dispersos de borracha. Durante a polimerização, ocorre a oclusão na fase contínua das partículas de borracha, aumentando o volume efetivo da fase elastomérica, um dos fatores responsáveis pelo seu melhor desempenho mecânico.

O HIPS é comumente produzido por polimerização em massa. A reação se processa com o uso de iniciadores radicalares, geralmente o peróxido de benzoila (PBO). O PS é sintetizado a partir de uma solução de borracha no monômero estireno sob elevada temperatura (GRASSI *et al.*, 2001).

Durante a polimerização do PS ocorre *graftização* das cadeias estirênicas nas cadeias de PB, por meio da abstração dos hidrogênios alílicos pelos radicais e consequente adição de estireno ou da cadeia de PS em crescimento no radical. A *graftização* permite que as duas fases poliméricas imiscíveis tornem-se parcialmente compatíveis. As moléculas de PB graftizados atuam como um agente de compatibilização entre o PS e o PB. A Figura 2.4 apresenta esquematicamente as unidades de repetição presentes no HIPS, enquanto a Figura 2.5 representa um esboço da estrutura do HIPS.

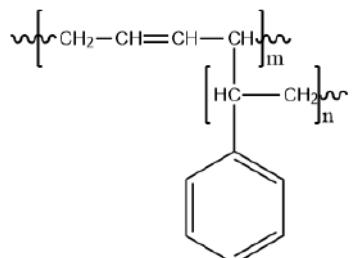


Figura 2.4: Representação esquemática do polímero HIPS.

<sup>1</sup>No jargão industrial, um *grade* é um tipo comercial de polímero com propriedades especificadas.

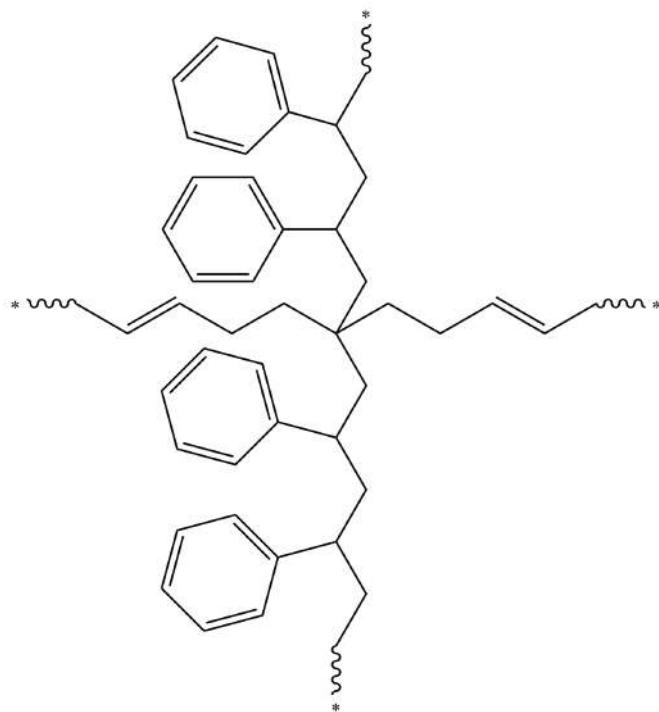


Figura 2.5: Representação estrutural do polímero HIPS

As propriedades do HIPS, principalmente a resistência ao impacto, são dependentes de fatores como teor e tipo de borracha de polibutadieno usada, tamanho e morfologia das partículas, volume da fase tenacificadora, grau de entrecruzamento e graftização, massa molar e distribuição de massas molares do PS, comportamento viscoelástico da borracha e grau de adesão entre borracha e matriz (GRASSI *et al.*, 2001).

O HIPS comercial obtido em processos de polimerização em massa é produzido com concentração máxima de 14% em peso de PB. Devido ao elevado aumento da viscosidade do meio e ao custo de produção, o conteúdo de borracha normalmente é inferior a 10%. Quando submetido a esforço mecânico, a borracha incorporada é responsável pela relaxação do material em nível molecular, dissipando parte da energia em calor e exercendo efeito sinérgico na absorção de impacto (GRASSI *et al.*, 2001).

As aplicações do HIPS são destinadas, em grande maioria, à produção de artigos industriais, que requerem certa resistência ao impacto ou boa tenacidade, como no caso de peças de máquinas e veículos, caixas para rádio, televisão e microcomputadores, grades de ar condicionado, peças internas e externas de aparelhos eletrônicos, de telecomunicações, gabinetes para geladeira, dentre outros (GRASSI *et al.*, 2001).

## 2.1.2 Degradação de Polímeros

Segundo DE PAOLI (2008), denomina-se degradação qualquer reação química que altere a qualidade de interesse de um material polimérico. Essas reações podem ter natureza intra ou intermolecular e podem ocorrer por conta de diferentes tipos de processos, tais como despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas.

A aplicação final dos materiais poliméricos está intimamente vinculada ao tipo de polímero e às respectivas propriedades morfológicas e formas de processamento. Além de influenciar a aplicação final, esses fatores, aliados ao histórico de uso desses materiais, também exercem grande influência sobre os processos de degradação (DE PAOLI, 2008).

Independentemente da forma de degradação, a primeira etapa, denominada iniciação, está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, gerando espécies reativas, responsáveis pela propagação do processo de degradação. Para que isto ocorra, é necessário que o material seja submetido a uma fonte de energia que favoreça a quebra das ligações químicas, tais como calor, luz, radiação, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, dentre outras. Fatores como taticidade<sup>2</sup>, tipos de monômeros, presença de ramificações, mistura com outros polímeros (blendas), morfologia da cadeia e da fase, grau de cristalinidade do material, difusividade de gases e aditivos no meio, presença de tensões mecânicas, presença de contaminantes, dentre outros, podem ser responsáveis pela redução da energia necessária para promover a quebra da cadeia polimérica, facilitando a quebra das ligações químicas (DE PAOLI, 2008).

Polímeros podem ser bastante suscetíveis à degradação, uma vez que as longas cadeias poliméricas, muitas vezes ramificadas, apresentam carbonos secundários e terciários, que tipicamente requerem menor energia para a quebra da ligação C-H, gerando facilmente radicais livres, responsáveis pelo início do processo de degradação (DE PAOLI, 2008).

## 2.2 Processos de obtenção do monômero estireno

O estireno é um dos intermediários mais importantes na indústria petroquímica, com produção mundial que excede 20 milhões de toneladas por ano (OLIVEIRA, 2012; ROSSETTI *et al.*, 2005). O estireno é um hidrocarboneto aromático insaturado com aspecto de líquido oleoso incolor, que polimeriza com facilidade na presença de um iniciador.

O estireno é amplamente utilizado na indústria petroquímica como solvente de

---

<sup>2</sup>A taticidade diz respeito à disposição geométrica dos meros na cadeia polimérica.

resinas, além de ser a principal matéria-prima para a fabricação de polímeros es-tirênicos. Algumas das propriedades físicas do estireno podem ser consultadas na Tabela 2.1 e sua fórmula molecular estrutural é apresentada na Figura 2.6.

Tabela 2.1: Propriedades físicas do monômero estireno.

<b>Massa Molar</b>	104,15 g mol <sup>-1</sup>
<b>Densidade</b>	0,909 g cm <sup>-3</sup>
<b>Ponto de fusão</b>	- 30 °C
<b>Ponto de ebulação</b>	145 °C

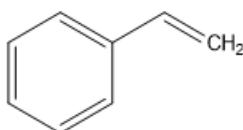


Figura 2.6: Fórmula estrutural da molécula de estireno.

Mais de 80% do estireno utilizado em todo o mundo é produzido industrialmente pela desidrogenação catalítica de etilbenzeno na presença de vapor d'água (ROSSETTI *et al.*, 2005). O método convencional para a produção de estireno compreende as etapas de alquilação de Friedel-Crafts do benzeno com etileno, gerando etilbenzeno. Em seguida ocorre a desidrogenação catalítica (GROUP, 2007; LANDO, 2004), conforme ilustrado no esquema simplificado da Figura 2.7 e na reação representada pela Figura 2.8.



Figura 2.7: Fluxograma simplificado do processo convencional para obtenção do monômero estireno.

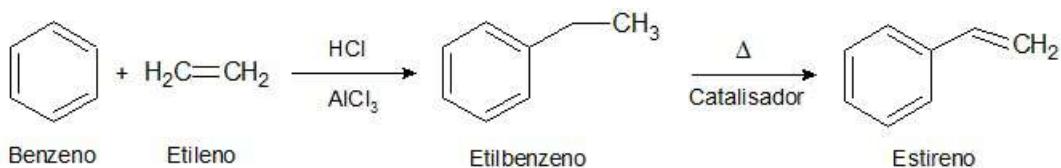


Figura 2.8: Reação de obtenção do monômero estireno a partir do processo convencional. Modificado de LANDO (2004).

## 2.3 Indústria de eletroeletrônicos

O uso de plásticos para a substituição de matérias-primas tradicionais, tais como madeira, metal, vidro e papel, permitiram numerosos avanços tecnológicos, como novas soluções de design, produção de materiais mais ergonômicos, portáteis e leves, com considerável economia de custos e redução de diversas etapas do processo produtivo (PLASTICS EUROPE, b).

A Indústria de Transformação de Plásticos caracteriza-se, em termos produtivos, pela transformação de resinas sintéticas (polímeros), produzidas no âmbito da indústria petroquímica, em artigos destinados ao consumo final ou para outros setores industriais, onde são utilizados como insumos. Portanto, trata-se de um setor bastante importante e difundido no tecido industrial (NETO e VERS, 2006; PLASTICS EUROPE, b).

Como produtos plásticos apresentam elevado desempenho mecânico e térmico e elevada resistência química, as aplicações das resinas estão associadas a produtos de elevado conteúdo tecnológico (NETO e VERS, 2006). Grande parte dos eletrodomésticos e eletroeletrônicos são constituídos por quantidades significativas de material plástico. Este setor representa um dos segmentos mais promissores para a aplicação do plástico, devido à necessidade de aliar rapidez no processo de produção a um custo cada vez mais baixo. O plástico permitiu ainda a popularização dos produtos, que passaram a ser mais acessíveis aos consumidores.

Além da vantagem da redução no peso final, a natureza elétrica e/ou eletrônica dos equipamentos torna praticamente inviável a aplicação de outros tipos de matéria-prima, como metais ou cerâmicas. Como a maioria dos materiais poliméricos apresenta baixa condutividade térmica e elétrica e permite a inserção de aditivos retardantes de chama, o plástico é altamente recomendado para aplicações relacionadas à confecção de gabinetes e peças de aparelhos de TV, vídeo-cassetes, micro-ondas e telefones celulares.

Segundo estimativas da PLASTICS EUROPE (2015), a demanda por plásticos para o setor de eletroeletrônicos tem crescido nos últimos anos, atingindo a marca de 5,7% da demanda total por plásticos na União Européia (UE), correspondendo a cerca de 2,8 milhões de toneladas no ano de 2014, conforme mostra a Figura 2.9.

Diversos estudos indicam que parte substancial dos componentes plásticos usados comercialmente é classificada incorretamente (QU *et al.*; RICHARD *et al.*, 2011). Por este motivo, PEETERS *et al.* (2015) analisaram diversos equipamentos eletroeletrônicos, apontando os polímeros dominantes neste setor. Dentre os materiais mais usados, encontravam-se o ABS, o HIPS e blendas de PC/ABS, HIPS/PPE e ABS/PMMA. Além disto, a análise apontou a presença significativa de compostos bromados, que atuam como retardantes de chama na maioria das resinas plásticas

analisadas na pesquisa.

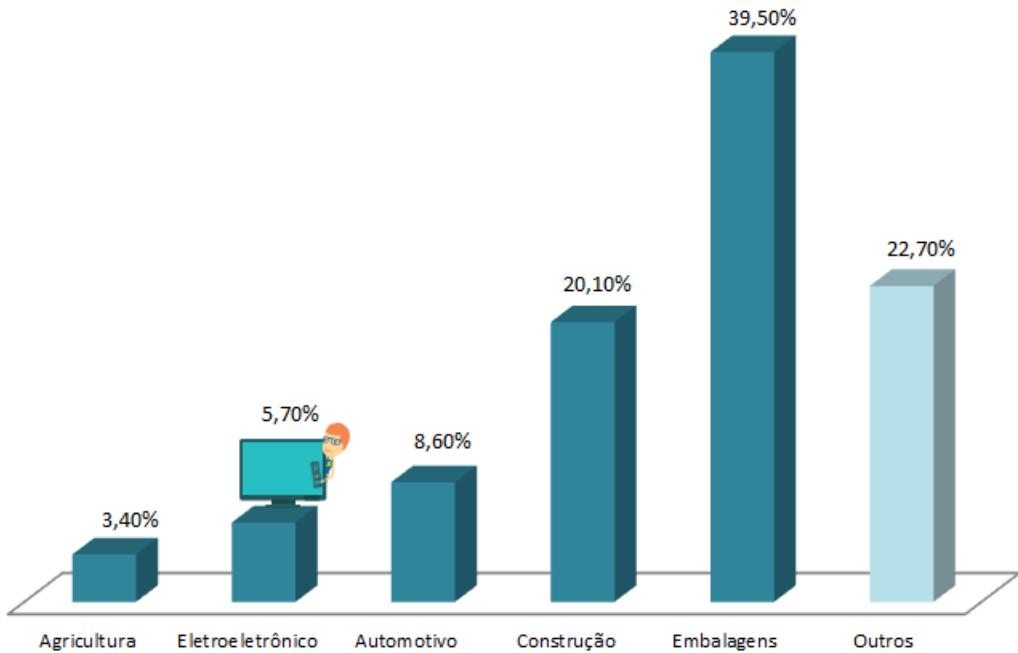


Figura 2.9: Demanda de plásticos na UE por setores. Modificado de PLASTICS EUROPE (2015).

### 2.3.1 Aditivos

Os aditivos são componentes imprescindíveis aos materiais poliméricos, pois aperfeiçoam as características de processamento de quase todos os plásticos industriais importantes, proporcionando, além disto, a modificação das propriedades do produto, de acordo com a aplicação desejada. Aditivos constituem um complexo grupo de derivados químicos e minerais responsáveis por 15-20% em peso de todo produto plástico comercializado. Esses compostos desempenham papel fundamental na melhoria das propriedades e possibilitam criação de uma gama de características de desempenho únicas nos plásticos, além de protegê-los contra os efeitos do calor, tempo e das condições ambientais. Normalmente, os aditivos são estabilizantes (para assegurar a estabilidade) e plastificantes (para garantir a processabilidade e a boa flexibilidade), além de outras possíveis funções, como ação anti-microbiana, lubrificante, de pigmentação, retardante de chamas, modificação da resistência ao impacto, antioxidante, dentre outros (AKOVALI, 2007; PINTO *et al.*, 2012). Entretanto, pouco se sabe sobre o teor e a função dos constituintes inorgânicos de muitos aditivos químicos utilizados para o processamento de material polimérico, bem como o risco que podem causar ao homem (AKOVALI, 2007).

Dentre os aditivos mais importantes, destacam-se os antioxidantes, os estabilizantes térmicos e fotoquímicos, à base de bário, cálcio, cádmio, magnésio, chumbo,

estanho e zinco. Agentes antibloqueadores, agentes acoplantes, plastificantes, cargas, pigmentos e corantes, retardantes de chama (trióxido de antimônio combinado a agentes orgânicos bromados), lubrificantes e modificadores de impacto são também muito usados (CADORE *et al.*, 2008).

Dentre os aditivos existentes, os pigmentos e corantes utilizados para dar coloração aos plásticos são potencialmente tóxicos, devido à presença de metais nas moléculas. As principais linhas de eletroeletrônicos, principalmente de computadores, são comercializadas nas cores preta e branca (também conhecida como marfim). Os principais pigmentos responsáveis pela coloração branca são constituídos por dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), sulfeto de zinco ( $ZnS$ ), óxido de zinco ( $ZnO$ ), carbonato de chumbo II ( $Pb(CO_3)_2$ ) e hidróxido de chumbo II ( $Pb(OH)_2$ ), enquanto os pigmentos constituídos por magnetita sintética ( $Fe_3O_4$ ) e sulfeto de antimônio ( $Sb_2S_3$ ) são responsáveis pela coloração preta (CADORE *et al.*, 2008).

HIRAYAMA (2015) investigou a presença de aditivos nos equipamentos elétricos e eletrônicos a partir da técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (XRF) e notou que os elementos majoritários encontrados foram oxigênio, titânio, bromo e antimônio, sendo estes dois últimos provenientes da incorporação de grandes quantidades de retardantes de chama e supressores de fumaça. A composição elementar dos itens *mouse* e teclado é apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Composição elementar (% massa) de equipamentos elétricos e eletrônicos por XRF.

Elemento	Mouse	Teclado
Ti	54,77	43,58
O	40,05	42,86
Zn	0,62	3,73
Na	0,69	1,75
Al	0,52	1,27
Fe	0,44	2,22
Si	0,55	1,37
Mg	0,12	0,31
S	0,89	0,77
Ca	0,09	0,31
Cl	0,2	0,66
K	0,22	0,36
P	0,27	0,16
Br	0,16	-
Mn	-	0,24
Cu	-	0,31
Nb	0,43	-
Ni	-	0,11

Fonte: HIRAYAMA (2015).

### 2.3.2 Obsolescência tecnológica

A velocidade cada vez maior de novas funcionalidades e tecnologias fazem com que o consumidor adquira novos equipamentos, sem que os produtos anteriores deixem de operar efetivamente, gerando uma diminuição da vida útil efetiva do equipamento, conhecida como obsolescência tecnológica (ARAÚJO, 2013). Por este motivo, a gestão dos REEEs tornou-se prioritária entre as correntes de resíduos sólidos urbanos, não só por causa do crescente volume de vendas desses equipamentos, mas também devido à inúmera quantidade de substâncias tóxicas contidas nesses componentes. Isso levou muitos países pertencentes à União Européia a estabelecer legislações específicas sobre o tema, como a Diretiva WEEE (EU/EC, 2002), com o objetivo de evitar o envio de REEEs para aterros e alavancar estratégias de reúso e reciclagem.

### 2.3.3 Lixo eletrônico: e-lixo

A definição de Resíduos Sólidos de Equipamentos Elétricos ou Eletrônicos (REEEs) é proposta pela Diretiva 2002/96/CE do Parlamento Europeu em seu Art. 3º. REEEs são todos os componentes, subconjuntos e materiais consumíveis que fazem parte do produto no momento em que este é descartado, cujo funcionamento adequado depende de correntes elétricas ou campos eletromagnéticos. Isso inclui os equipamentos usados para geração, transferência e medição de correntes e campos e concebidos para utilização com uma tensão nominal não superior a 1.000 V para corrente alternada e 1.500 V para corrente contínua. Dentro deste conceito, podem ser incluídos os equipamentos de informática e de telecomunicações (macrocomputadores, minicomputadores, unidades de impressão), equipamentos de informática pessoais (computadores pessoais e portáteis, CPU, *mouse*, teclado), impressoras, copiadoras e outros produtos e equipamentos usados para recolher, armazenar, tratar, apresentar ou comunicar informações por via eletrônica.

A indústria eletrônica, uma das maiores e que mais crescem no mundo, gera a cada ano até 41 milhões de toneladas de lixo eletrônico de bens, como computadores e celulares *smartphones* (ARAÚJO, 2013). Segundo previsões, este número pode chegar a 50 milhões de toneladas em 2017. Diante do crescimento vertiginoso das vendas mundiais de produtos eletrônicos, como computadores e celulares, tem aumentado o incentivo para a adoção de medidas políticas públicas de reciclagem e de tratamento adequado para o lixo tecnológico. No entanto, os aparelhos eletrônicos contêm uma enorme gama dos mais diversos compostos. Além de metais valiosos, como ouro e prata, o lixo contém compostos de elevada toxicidade, o que dificulta o processo de gestão de resíduos eletroeletrônicos (ARAÚJO, 2013).

A tecnologia padrão para a reciclagem desse tipo de resíduo é o tratamento

mecânico, que compreende as fases de limpeza, desmontagem, Trituração e separação dos resíduos. Paralelamente a esse processo, também podem ser usados processos térmicos ou químicos com o objetivo de permitir a reutilização dos materiais, como pirólise ou tecnologias específicas de dissolução. Muitas vezes pode ser feita também a combinação das tecnologias citadas (ARAÚJO, 2013).

Vale ressaltar que o caráter dinâmico do setor eletroeletrônico, cuja tecnologia está sempre em constante evolução, torna complexo o processo de reciclagem, uma vez que as matérias-primas são modificadas com frequência (ARAÚJO, 2013) e que grande parte dos equipamentos pós-consumo é disposta de forma inadequada, contaminando o meio ambiente e o próprio resíduo (quando visto como matéria-prima).

Os REEEs caracterizam-se pela heterogeneidade e complexidade da gestão de coleta e reciclagem, sendo necessários meios apropriados para segregação e tratamento final do resíduo, de modo a evitar rotas impactantes de eliminação, como a incineração a céu aberto, que libera gases tóxicos, como dioxinas e furanos (ARAÚJO, 2013).

Uma outra problemática que envolve o lixo eletrônico, foco de estudo de diversos autores e organizações e prática considerada como ação criminosa (UNEP *et al.*, 2015) diz respeito ao envio de REEE de países desenvolvidos (como EUA, Japão e países europeus) para países em desenvolvimento (como China, Índia, Malásia, Nigéria, dentre outros) (PUCKET e BAN, 2015). Devido aos elevados custos para tratamento e eliminação de resíduos perigosos e às frágeis regulamentações ambientais e de fiscalização, movimentações transfronteiriças ilegais de resíduos perigosos de países desenvolvidos para países em desenvolvimento constitui uma crescente preocupação global. Geralmente, a atividade de reciclagem de REEE nesses países é realizada informalmente e com técnicas inapropriadas, podendo ocasionar impactos sociais e ambientais graves (PUCKET e BAN, 2015).

Segundo ARAÚJO (2013), a toxicidade dos resíduos resultam na contaminação dos manipuladores dos REEE e do meio ambiente. Embora, ocorra com bastante frequência (ABRELPE, 2014), os REEE não devem em nenhuma hipótese ser depositados diretamente na natureza ou junto a rejeitos orgânicos. Mesmo em aterros sanitários, o mero contato dos metais pesados com a água pode levar à imediata contaminação do chorume, multiplicando o impacto decorrente de qualquer eventual vazamento. Penetrando no solo, esse material pode contaminar lençóis freáticos subterrâneos ou se acumular em seres vivos, com consequências negativas para o ambiente e o ecossistema como um todo.

Até 90% do lixo eletrônico do mundo, com valor estimado em 19 bilhões de dólares, é comercializado ilegalmente ou meramente descartado a cada ano, de acordo com um relatório divulgado pelo Programa da ONU para o Meio Ambiente

(PNUMA) (UNEP *et al.*, 2015). A Organização Internacional de Polícia Criminal (INTERPOL) estima que o preço de uma tonelada de lixo eletrônico gira em torno de 500 dólares. Desta forma, estima-se que o valor do lixo eletrônico não registrado e informalmente manuseado, encontra-se entre 12,5 a 18,8 bilhões de dólares por ano.

## 2.4 Gerenciamento de Resíduos Sólidos no Brasil

Segundo a 12<sup>a</sup> edição do relatório anual da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2014), o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil de 2014, segundo pesquisa que abrangeu 400 municípios e mais de 45% da população brasileira, há registros da presença de lixões em todos os estados do Brasil. Cerca de 60% dos municípios brasileiros ainda encaminham seus resíduos para locais inadequados.

A comparação entre a quantidade de RSU gerada e a coletada em 2014 mostra que o país contou com um índice de cobertura de coleta de 90,6%, levando à constatação de que pouco mais de 7 milhões de toneladas deixaram de ser coletadas no país neste ano. Consequentemente, pode-se admitir que o RSU não coletado teve destino impróprio, conforme ilustra a Figura 2.10. Além disto, de acordo com a Figura 2.11, o estudo apontou que apenas 58,4% dos resíduos sólidos urbanos coletados encontram destinação final adequada, enquanto cerca de 30 milhões de toneladas são destinadas a lixões ou aterros controlados<sup>3</sup>.

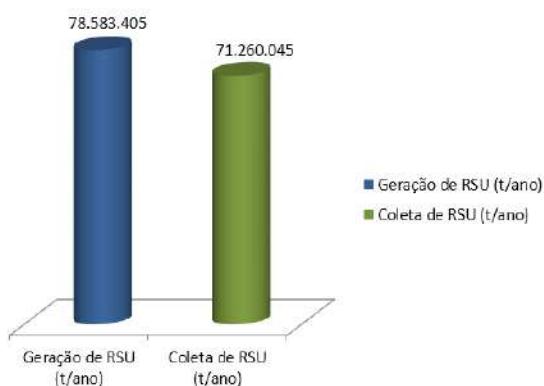


Figura 2.10: Geração e coleta de RSU no Brasil em 2014. Adaptado de ABRELPE (2014).

Como divulgado pela ABIPLAST (2014b), em 2012 uma pesquisa realizada pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2012) indicou que apenas 80% dos resíduos sólidos era recolhido e encami-

<sup>3</sup>Aterros controlados, do ponto de vista ambiental, pouco se diferenciam dos lixões, pois não possuem o conjunto de sistemas necessários para a proteção do meio ambiente e da saúde pública.

nhado para lixões e aterros ou para a reciclagem. O resíduo restante sequer era coletado, resultando no perfil de destinação de resíduos sólidos apresentado na Figura 2.12.

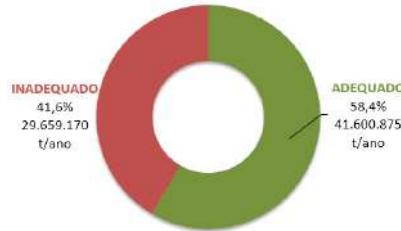


Figura 2.11: Disposição final de RSU no Brasil em 2014. Adaptado de ABRELPE (2014).

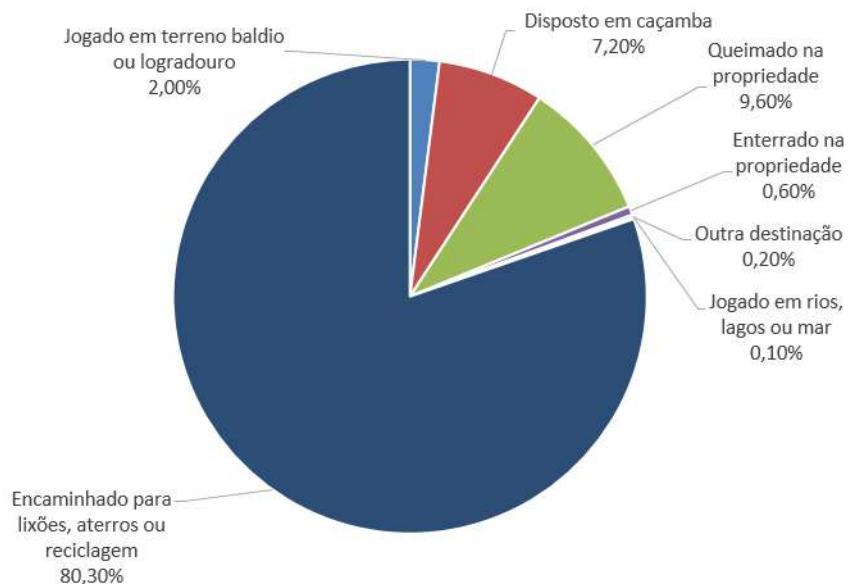


Figura 2.12: Disposição final de RSU no Brasil em 2012. Adaptado de ABIPLAST (2014b).

Conforme já abordado, a gestão de resíduos sólidos no Brasil é quase completamente realizada por meio do envio dos resíduos para aterros. A coleta seletiva é muito recente no Brasil. Em 2014 os programas de coleta seletiva atendiam somente 13% da população do país, sendo que apenas 2% compreendia a porção de resíduos eletroeletrônicos (CEMPRE, 2014).

A ampliação da coleta seletiva é uma preocupação constante abordada na Política Nacional de Resíduos Sólidos, publicada em agosto de 2010, que propõe avanços na gestão ambiental brasileira do lixo urbano. Entre os pontos mais relevantes, estabelece que a responsabilidade pelos resíduos urbanos deve ser compartilhada entre poder público, população e empresas que fabricam e comercializam produtos e embalagens pós-consumo, que compõem o principal grupo de produtos recicláveis descartados no Brasil (ABIPLAST, 2014b).

Segundo a ABIPLAST (2014b), muitos dos materiais que poderiam ser reciclados no Brasil ainda continuam sendo destinados a aterros e lixões. Deste volume, o plástico representa 13,5% em peso e é o principal produto reciclável que é enterrado, ao invés de encontrar a destinação correta da reciclagem. Estima-se que são retirados do meio ambiente por ano aproximadamente 805 mil toneladas de resíduos pós-consumo, que dão origem a mais de 725 mil toneladas de materiais plásticos reciclados. Vale ressaltar que o potencial ambiental e econômico desperdiçado com a destinação inadequada de plástico resulta em perdas de R\$ 5,08 bilhões por ano (DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2012).

## 2.5 Reciclagem de plásticos

O consumo de plásticos tem aumentado de forma contínua. Apesar da reciclagem dos materiais descartados ter aumentado significativamente, o consumo ainda é muito maior que a reciclagem (DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2012). Assim, a demanda por material virgem também tem aumentado consideravelmente (PINTO *et al.*, 2012). A reciclagem contribui com a redução dos lançamentos de resíduos sólidos no meio ambiente, em aterros sanitários e em lixões que não apresentam as técnicas de controle adequado. Segundo PINTO *et al.* (2012), as atividades de reciclagem permitem que o resíduo seja novamente inserido na cadeia de produção, reduzindo potencialmente a demanda por material virgem, o consumo de energia e as emissões de  $CO_2$ .

Os materiais reciclados são normalmente originários da fase pós-industrial (caracterizados pela homogeneidade, ausência de contaminação e elevado valor agregado) ou da fase pós-consumo (usualmente contaminados, misturados a outros materiais e apresentando baixo valor agregado) (TALL, 2000). A gestão dos resíduos pós-industriais encontra-se em estágio avançado e pode ser considerado como problema técnico resolvido. Contudo, a gestão dos resíduos pós-consumo constitui problema fundamental da sociedade moderna.

A gestão de resíduos plásticos constitui preocupação mundial, justificada pelos desafios ambientais frequentemente documentados (PLASTICS EUROPE, 2015, b; PUCKET e BAN, 2015; SCHLUEP *et al.*, 2009; UNEP *et al.*, 2015). Por este motivo, inovações tecnológicas que visem à recuperação desses materiais são necessárias, uma vez que os resíduos plásticos apresentam elevado potencial reciclável (PINTO *et al.*, 2012).

As técnicas de reciclagem podem ser usualmente divididas em:

- reciclagem primária (ou re-extrusão);
- reciclagem secundária (ou mecânica);

- reciclagem terciária (ou química);
- reciclagem quaternária (ou energética).

A reciclagem primária consiste na reintrodução ou reprocessamento do refugo de plástico resultante do próprio processo produtivo ou do processo de reciclagem. É possível apenas para resíduos limpos, sem contaminação e que tenham características semelhantes ao do produto original. Por isso, não são aplicáveis a polímeros pós-consumo (PINTO *et al.*, 2012).

A reciclagem secundária, ou mecânica, consiste no processo de recuperação de resíduos plásticos por vias mecânicas. Esse é o processo mais utilizado em todo o mundo para a reciclagem de plásticos pós-consumo (PINTO *et al.*, 2012). Embora seja a técnica mais largamente aplicada, requer etapas de fragmentação, segregação e eliminação de contaminantes, lavagem, extrusão e resfriamento. As limitações relacionadas à necessidade de pré-tratamento, remoção de contaminantes e possibilidade de degradação do material reciclado são fatores que impactam negativamente a qualidade do produto final (AL-SALEM *et al.*, 2009; BRENNAN *et al.*, 2002; HIRAYAMA, 2015).

A reciclagem terciária, ou química, consiste em processos tecnológicos avançados de conversão de materiais plásticos em moléculas menores, geralmente líquidos ou gases, que podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de novos petroquímicos e plásticos. Esses processos podem ser termoquímicos, de transformação química ou biológica e levam a uma alteração na estrutura química da molécula polimérica (AL-SALEM *et al.*, 2009). Dependendo do tipo de plástico a ser reciclado, da composição e massa molar do produto, diferentes métodos de reciclagem química podem ser implementados, tais como a degradação térmica (pirólise, gaseificação e hidrogenação), a degradação catalítica e a degradação por solvente (MONTEIRO, 2014).

A reciclagem quaternária, ou energética, consiste na recuperação energética a partir da queima dos resíduos plásticos, os quais possuem elevado poder calorífico, produzindo idealmente dióxido de carbono, água, além de outros compostos indesejados e resultantes da combustão incompleta e energia (MONTEIRO, 2014). A reciclagem energética possibilita a redução de volume e massa dos resíduos, é de fácil implantação e resulta em autossuficiência energética; no entanto, promove a degradação completa de materiais de alto valor agregado, podendo ser nocivo ao ambiente caso não haja o controle rigoroso da geração e emissão de poluentes, dentre outros fatores.

Assim, conforme observado, para cada material é necessário analisar as técnicas disponíveis e avaliar a viabilidade de aplicação do processo de reciclagem, levando em consideração os objetivos propostos, o material, as implicações do uso da técnica

escolhida e as condições operacionais do processo, dentre outros.

### 2.5.1 Processo de pirólise

A reciclagem química é também conhecida como *feedstock recycling*, ou reciclagem de matéria-prima, e tem como objetivo converter os materiais poliméricos em combustíveis, monômeros ou outros produtos químicos de elevado valor agregado. A reciclagem de matéria-prima é vista como uma das opções mais viáveis para o tratamento de plásticos de REEEs. A pirólise constitui uma alternativa promissora como método de reciclagem de matéria-prima, pois, além de ser ideal para a reciclagem de misturas poliméricas complexas (YANG *et al.*, 2013), consome apenas 10% do conteúdo energético dos plásticos de REEEs (BREBU *et al.*, 2004).

A pirólise, derivada do grego *pyr* (fogo) e *lysis* (desprendimento, despolimerização, termólise), ou ainda degradação térmica, é um processo largamente aplicado para a decomposição de compostos orgânicos por ação do calor na ausência de oxigênio (BRAIDO, 2014). Por serem fortemente endotérmicas, as reações de pirólise requerem a adição de calor para promoverem a degradação das moléculas mais pesadas em moléculas de menor massa molar (MORRISON e BOYD, 1993). Ao longo deste processo, produtos sólidos podem ser convertidos em compostos gasosos, sólidos, e/ou líquidos, cujas proporções relativas dependem do método e dos parâmetros reacionais utilizados (COSTA, 2006).

O maior interesse atual dos processos pirolíticos é a obtenção de produtos líquidos, visando à aplicação como combustíveis ou como matéria-prima para certos setores da indústria petroquímica, a partir do uso de resíduos sólidos urbanos, resíduos poliméricos industriais (CAPUTO e PELAGAGGE, 2002) e de pós-consumo como matéria-prima (ÇEPELIOGULLAR e PÜTÜN, 2014; JUNG *et al.*, 2013; MUHAMMAD *et al.*, 2015).

Segundo PARADELA (2007), diversos fatores afetam o processo de pirólise:

- composição química: influencia a natureza dos produtos obtidos e o mecanismo de decomposição;
- temperatura de reação: a temperatura é a variável que mais influencia as reações de degradação térmica de plásticos (BUEKENS *et al.*, 2006). O aumento de temperatura favorece a quebra das ligações e a produção de moléculas menores. A conversão aumenta com a temperatura, resultando na diminuição do teor de compostos alifáticos, aumento dos produtos gasosos ( $C_2 - C_4$ ) e redução dos produtos líquidos. O efeito de catalisadores nos rendimentos e estrutura molecular dos produtos diminui com o aumento da temperatura;

- velocidade de aquecimento: O aumento da velocidade de aquecimento favorece a quebra das ligações e a produção de moléculas menores;
- tempo de reação: maiores tempos de residência favorecem a conversão secundária dos produtos iniciais, produzindo mais resíduos sólidos e compostos termicamente mais estáveis. O efeito do tempo de residência sobre o rendimento dos produtos é mais pronunciado a temperaturas mais baixas, inferiores a 500 °C (BUEKENS *et al.*, 2006);
- tipo de reator: o tipo de reator determina a qualidade da transferência de calor e a importância da agitação;
- pressão de operação: pressões baixas reduzem a condensação de fragmentos reativos, que formam mais resíduos carbonosos;
- tamanho médio das partículas: em partículas menores, a transferência de calor é mais uniforme e o tempo de formação de reações secundárias é mais curto, maximizando a formação de condensáveis;
- presença de gases: a presença de gases pode gerar calor por oxidação parcial, diluir os produtos gasosos e influenciar o equilíbrio termodinâmico, afetando a cinética e o mecanismo de reação;
- catalisadores: o emprego de catalisadores pode afetar os mecanismos e o comportamento cinético das reações.

Segundo COSTA (2006), as reações de pirólise podem ser definidas de acordo com as condições operacionais:

- pirólise lenta: baixas velocidades de aquecimento (até 2 °C/s), visando à produção de composto sólido;
- pirólise convencional: maiores velocidades de aquecimento (até 10 °C/s), quando comparada à pirólise lenta, visando ao balanceamento de produção de frações sólidas e líquidas;
- pirólise rápida: as velocidades de aquecimento chegam a 200 °C/s. Os vapores formados são rapidamente arrefecidos por condensação, visando à maximização da fração líquida de produtos;
- pirólise instantânea (ou “*flash*”): as velocidades de aquecimento são bastante elevadas (superiores a 1000 °C/s), com curto tempo de residência (até 2 s). Utiliza partículas sólidas muito pequenas para maximizar as taxas de transferência de calor e a produção de compostos líquidos;

- gaseificação pirolítica: tem como finalidade maximizar a produção de gases, utilizando elevados tempos de residência e altas temperaturas;
- pirólise sob vácuo: o material a ser pirolisado é aquecido sob vácuo, com o intuito de reduzir o ponto de ebulição, evitar reações químicas adversas e maximizar a produção de compostos líquidos.

A pirólise de polímeros só é considerada como uma despolimerização quando há produção de monômeros em concentrações elevadas, como no caso do poliestireno (PS) (DE PAOLI, 2008).

Segundo POUTSMA (2000) e SAVAGE (2000), o mecanismo de radicais livres é ubíquo no processo de pirólise, ocorrendo substancialmente em cinco etapas: (i) dissociação homolítica, (ii) desproporcionamento de radical, (iii) cisão- $\beta$  e adição de radical ao carbono insaturado, (iv) isomerização e (v) abstração de hidrogênio. A Figura 2.13 exemplifica didaticamente cada uma das etapas.

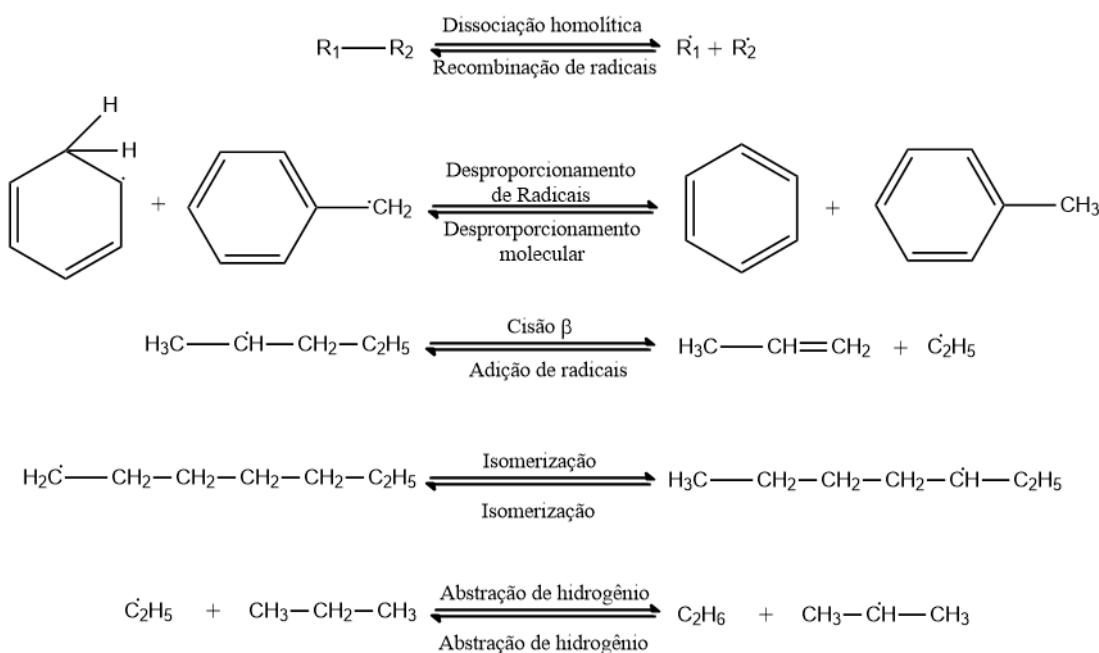


Figura 2.13: Etapas do processo de despolimerização por meio de mecanismo radicalar. Modificado de SAVAGE (2000).

Segundo KUMAR *et al.* (2011) e AGUADO e SERRANO (1999), a decomposição térmica dos polímeros está associada a três processos :

- cisão aleatória (“*random cracking*”): a quebra da ligação ocorre em qualquer ponto da cadeia polimérica, originando a formação de fragmentos poliméricos (produtos primários) e radicais livres, que por sua vez podem sofrer novas reações de cisão aleatória;

- cisão de fim de cadeia: a quebra da ligação dá origem a pequenos fragmentos ou a pequenas cadeias de polímero. Se a pequena molécula formada for o monômero, a degradação térmica pode ser considerada como uma despolimerização efetiva;
- separação de substituintes funcionais: a quebra da ligação tende a formar moléculas de reduzida massa molar, mantendo a extensão da cadeia polimérica, embora a separação das moléculas de baixa massa molar possa ser acompanhada pela quebra da cadeia principal.

As reações de decomposição de plásticos são altamente complexas, sendo que a presença de catalisadores influencia consideravelmente a rota de degradação (KUMAR *et al.*, 2011; MISKOLCZI *et al.*, 2004).

### 2.5.1.1 Despolimerização

A despolimerização é o processo de degradação que gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero específico que se degrada, podendo ser também classificada como o reverso do processo de polimerização (DE PAOLI, 2008). De modo geral, na despolimerização a cisão aleatória de ligações  $C - C$  ocorre a altas temperaturas e no estado fundido, com a formação de macrorradicais livres e o monômero, como mostrado na Figura 2.14. A despolimerização é usualmente um processo auto-catalítico, com iniciação, propagação e terminação. A principal característica deste processo é o alto rendimento em monômero (DE PAOLI, 2008).

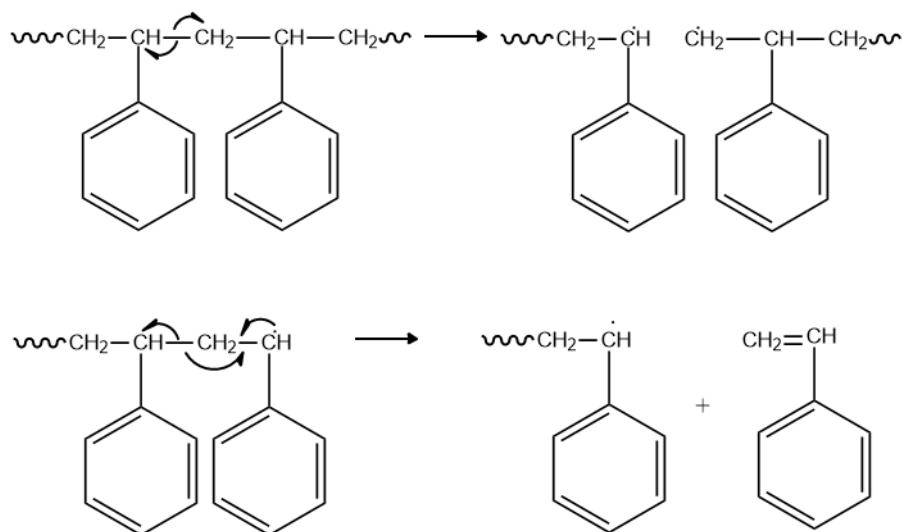


Figura 2.14: Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da despolimerização a partir da quebra aleatória de uma ligação  $C - C$  ao longo da cadeia polimérica principal do PS. Modificado de DE PAOLI (2008).

A existência de defeitos na estrutura polimérica pode reduzir a energia necessária para a quebra da ligação  $C-C$  por conta de efeitos estereoquímicos e/ou eletrônicos, resultando no processo de despolimerização, gerando macrorradicais, conforme a Figura 2.15.

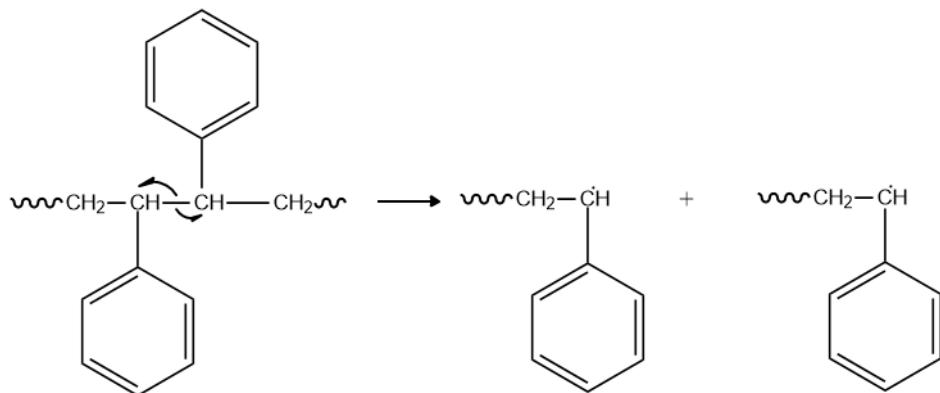


Figura 2.15: Geração de macrorradicais a partir de defeitos na estrutura polimérica. Modificado de DE PAOLI (2008).

A reação de despolimerização pode ocorrer na extremidade da cadeia a partir de possíveis insaturações terminais, conforme apresentada na Figura 2.16. A ligação  $C-C$  em posição beta em relação à ligação dupla requer menor energia para a quebra, sendo, portanto, a mais lável.

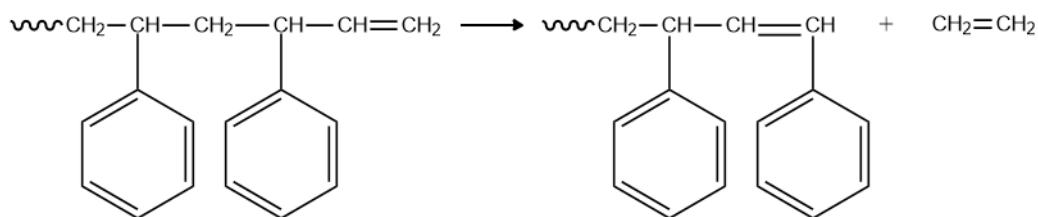


Figura 2.16: Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal. Modificado de DE PAOLI (2008).

A reação de despolimerização é favorecida pela maior estabilidade do macrorradical livre formado na etapa de iniciação. A presença de anéis aromáticos ligados a carbonos alternados da cadeia principal faz com que a ligação  $C-H$  do carbono terciário seja lável e gere macrorradicais muito estáveis, estabilizados por ressonância com o anel aromático. Esse efeito explica elevados rendimentos de despolimerização de materiais estirênicos (DE PAOLI, 2008).

Havendo a formação de radicais estáveis, pode ocorrer a propagação da reação de despolimerização, com a formação sequencial de monômero e macrorradical. É necessário que os radicais sejam estáveis para que não ocorra auto-oxidação nem recombinação dos radicais (DE PAOLI, 2008).

A despolimerização pode ser interrompida por desproporcionamento, formando uma insaturação terminal, conforme observado na Figura 2.17. O mecanismo de cisão- $\beta$  consiste na quebra da ligação  $C - H$  do carbono em posição  $\beta$  em relação ao radical livre e na formação de uma ligação dupla terminal. O radical hidrogênio liberado pode reagir com a cadeia polimérica, reiniciando o processo. A ligação dupla  $C = C$  terminal também pode constituir um fator que facilita a despolimerização por cisão- $\beta$  (DE PAOLI, 2008).

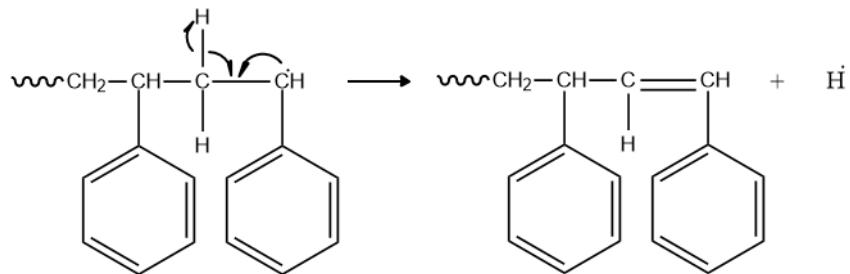


Figura 2.17: Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal. Modificado de DE PAOLI (2008).

Outra maneira de interromper a despolimerização, está relacionada à desativação do radical livre, com abstração de um átomo de  $H$  de outra molécula, usualmente, átomos de  $H$  ligados a átomos de carbono terciário. Na presença de oxigênio, também pode ocorrer a desativação do radical livre alquila, formando o radical peroxila.

## 2.6 Pirólise de REEEs

Cerca de 30% dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) são compostos por plásticos (SODHI e REIMER, 2001), que têm sido considerados como entraves ambientais por apresentarem componentes de alta toxicidade potencial, tais como retardantes de chama halogenados, que podem gerar substâncias nocivas para os seres vivos e o meio ambiente, como dioxinas e furanos, durante o tratamento térmico. Além disto, a disposição em aterros não é sustentável (PINTO *et al.*, 2012), uma vez que apresentam elevado valor agregado, ocupam considerável área de deposição e constituem risco potencial para o ambiente (YANG *et al.*, 2013).

Embora alguns métodos de reciclagem química, como a solvólise, constituam alternativas interessantes para o gerenciamento de alguns tipos de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos, tais técnicas não são robustas para lidar com o elevado teor de aditivos e com misturas poliméricas complexas, como as que estão normalmente presentes em equipamentos elétricos e eletrônicos (ACHILIAS e ANTONAKOU, 2015). Desta forma, o processo de pirólise constitui uma alternativa altamente promissora e viável para a degradação de REEEs, já que possibilita a

degradação de misturas complexas de polímeros em matérias-primas e outros produtos úteis, podendo recuperar até 60% de monômero (ACHILIAS e ANTONAKOU, 2015; CABALLERO *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2013).

Na literatura é possível encontrar diversos estudos que remetem ao desenvolvimento de tecnologias de reciclagem e caracterização dos produtos provenientes da pirólise de plásticos oriundos de REEEs, com o objetivo de aproveitar a matriz orgânica para a produção de combustíveis e matérias-primas (DE MARCO *et al.*, 2008) e de identificar e quantificar os compostos tóxicos gerados (MORRIS *et al.*, 1992).

A técnica de pirólise visa a produção de compostos químicos que podem ser utilizados nos mais diversos setores da indústria petroquímica, sendo considerada a rota mais promissora para o processamento de plásticos de REEEs, segundo BAGRI e WILLIAMS (2002); BREBU e SAKATA (2006); LUDA *et al.* (2005); WANG e XU (2014). Termoplásticos, tais como HIPS, ABS, PVC e PC, são os principais constituintes da fração polimérica proveniente de e-lixo, sendo que a combinação de HIPS e ABS representa aproximadamente 55% em peso de todos os plásticos de REEE (BRENNAN *et al.*, 2002).

BAGRI e WILLIAMS (2002) investigaram a pirólise de poliestireno com o objetivo de recuperar o monômero de estireno. Para os experimentos foram utilizados poliestireno e resíduos comerciais ricos em PS. Foi observado que o óleo gerado (aproximadamente 90% para o PS puro e de 75 a 90% para resíduos contendo PS) continha uma elevada porcentagem do monômero estireno (cerca de 60%), e que sua polimerização foi efetiva para a obtenção de um produto semelhante ao PS. No entanto, os autores verificaram que a presença de outros compostos aromáticos na fração líquida poderiam atuar como agentes de transferência de cadeia, reduzindo o peso molecular médio do polímero produzido. Portanto, observou-se que o óleo de pirólise pode ser polimerizado, gerando um polímero com propriedades semelhantes ao PS, mas com propriedades inferiores a um polímero preparado a partir de estireno puro.

CABALLERO *et al.* (2015) avaliaram o processo de pirólise como um meio de reciclar plásticos derivados de telefones fixos e móveis. Amostras ricas em plástico (cerca de 80% em peso) foram pirolisadas sob atmosfera inerte de nitrogênio a 500 °C durante trinta minutos. O procedimento resultou em cerca de 56% em peso da fração líquida, 14% em peso da fração gasosa e 30% em peso da fração sólida. A fração líquida foi considerada uma mistura complexa, composta por produtos orgânicos, com grande quantidade de produtos químicos de alto valor agregado, como tolueno, estireno, etilbenzeno, dentre outros. A análise da fração sólida apontou a presença de carvão (50% em peso) e metais, como cobre, zinco e alumínio. A análise dos gases indicou a geração de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. Segundo os autores, embora os gases possam atender às ne-

cessidades de energia da planta de processamento, os ácidos bromídrico e clorídrico detectados devem ser eliminados em uma etapa preliminar. Os autores constataram ainda que a fração líquida pode ter seu uso vinculado à geração de energia e fonte de produtos químicos, mas sua aplicação prática pode ser limitada, devido às dificuldades de recuperação e purificação dos produtos químicos puros, à contaminação por compostos voláteis, inviabilidade econômica, dentre outros.

## 2.7 Co-pirólise: pirólise de polímero em presença de biomassa

A co-pirólise é um processo que envolve o uso de dois ou mais materiais como matéria prima (ABNISA e DAUD, 2014). O co-processamento térmico de misturas de resíduos tem ganhado muita atenção na última década, com o objetivo de melhorar as características do bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa. Foram observados efeitos sinérgicos durante o processo de co-pirólise envolvendo misturas de plásticos e biomassa que possibilitam aumentar o rendimento de óleo, reduzir o teor de água, aumentar o poder calorífico do óleo, promover a obtenção de um óleo homogêneo e estável, além de alterar as propriedades físicas do óleo, tais como densidade, viscosidade e pH. Assim, a co-pirólise é promissora por oferecer simplicidade, baixo custo e eficácia, visando a produzir um óleo de pirólise de elevada qualidade (ABNISA e DAUD, 2014; OYEDUN *et al.*, 2013).

Em contraste com a pirólise tradicional, a co-pirólise apresenta um fator adicional que afeta o processo, denominado usualmente de razão de matéria-prima<sup>4</sup>. De acordo com trabalhos encontrados na literatura, este parâmetro é significativo e influencia diretamente a quantidade de óleo gerado (BREBU *et al.*, 2010; ÇEPELIOGULLAR e PÜTÜN, 2014; LIU *et al.*, 2013; SAJDAK e MUZYKA, 2014; SHADANGI e MOHANTY, 2015; XUE *et al.*, 2015).

JAKAB *et al.* (2001) estudaram a decomposição térmica de poliestireno na presença de compostos lignocelulósicos e propuseram o mecanismo de degradação do polímero, indicando que as reações em cadeia de radicais e reações de transferência intramolecular de hidrogênio foram prejudicados pela presença da biomassa, enquanto as reações de transferência intermolecular de hidrogênio foram evidenciadas.

LIU *et al.* (2013) estudaram o efeito sinérgico entre biomassa e resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos. O processo possibilitou a geração de 62,3% da fração líquida, um resultado relativamente maior que o observado para os processos de pirólise individuais da biomassa e do resíduo, sugerindo que a co-pirólise influ-

<sup>4</sup>A razão de matéria-prima é um parâmetro que avalia a influência da proporção mássica de cada componentes na carga de alimentação.

ência no produto final. Os autores notaram que a presença de biomassa bloqueia a geração de dibenzofuranos polibromados e furanos (PBDD/Fs), agindo como fonte ácida no processo. Ademais, a biomassa promoveu a formação de componentes voláteis, possibilitando um melhor desempenho para a decomposição térmica dos REEEs.

Embora o processo de co-pirólise tenha sido estudado substancialmente com a finalidade de otimizar o óleo proveniente da pirólise da biomassa, o estudo do co-processamento envolvendo polímero e biomassa pode constituir uma estratégia promissora para a gestão de resíduos, já que a adição de biomassa, rica em compostos oxigenados e água (SHADANGI e MOHANTY, 2015), torna possível simular um resíduo real e contaminado, uma vez que grande parte dos plásticos gerados é descartado incorretamente no meio ambiente. No entanto, o mecanismo de co-pirólise envolvendo biomassa e polímero ainda não foi muito estudado, sendo claro que depende muito da composição e dos tipos de compostos submetidos à pirólise.

## 2.8 Pirólise Catalítica de REEEs

A pirólise catalítica consiste em realizar o processo de pirólise na presença de catalisador, sendo que este catalisador age principalmente na conversão dos vapores gerados na pirólise (BRIDGWATER, 2012), tendo como propósito a quebra das moléculas de alta massa molar em menores fragmentos (compostos voláteis), visando à obtenção de óleos (BOND, 1986). O uso de catalisadores adequados ao processo de pirólise pode oferecer a possibilidade de controlar a seletividade dos produtos desejados (ACHILIAS e ANTONAKOU, 2015).

Os catalisadores utilizados no processo de pirólise podem ser divididos em dois grupos (SILVA, 2014):

- **catalisadores primários:** adicionados diretamente ao polímero por impregnação ou mistura física, sendo a mistura pirolisada nas mesmas condições.
- **catalisadores secundários:** são inseridos na linha de exaustão de gases de modo a entrarem em contato com os vapores da pirólise, podendo operar em diferentes condições.

O uso de catalisadores com acidez elevada tem sido foco de grande parte dos estudos de pirólise catalítica encontrados na literatura (SILVA, 2014).

Os aluminossilicatos de elevada cristalinidade são conhecidos como zeólitas (ou zeólitos) e, normalmente, são sintetizados na forma sódica a partir da reação de sais (cátion  $Na^+$ ). Uma fração de cátions de sódio na estrutura final atua como cátions de compensação. Além da acidez de Brønsted, os aluminossilicatos também

possuem acidez de Lewis, associada ao alumínio substituído isomorficamente pelo silício. Neste caso, o próprio alumínio forma sítios ácidos de Lewis na superfície da zeólita, quando submetido à desidratação (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

A acidez destes materiais depende essencialmente da localização e do conteúdo de alumínio na estrutura do silicato, além do estado de coordenação do alumínio, sendo frequentemente desejável, no caso das zeólitas, a coordenação tetraédrica ( $AlO_4^-$ ) (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

A quantidade de sítios ácidos nas zeólitas está relacionada à razão  $Si : Al$  ou  $SiO_2/Al_2O_3$ , também conhecido como SAR (silica/alumina ratio), ou seja, quanto menor esta relação, mais alumínio está presente na estrutura e maior a quantidade de cátions de compensação, assim, maior o número de sítios ácidos, no caso de estar na forma protônica. No entanto, como a geração dos sítios ácidos está associada ao desbalanceamento de cargas gerado pela substituição isomórfica de ânions de cargas diferentes, quanto maior o número de átomos de alumínio, menos desbalanceada estará a rede e menor será a força dos sítios ácidos. Diminuindo-se o SAR da zeólita, a estrutura também se torna menos estável, podendo comprometer ou mesmo destruir o arranjo cristalino (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

No caso de haver baixa densidade de sítios ácidos de Brønsted, como na zeólita Y ou ZSM-5 nas formas protônicas, a força ácida é alta, pois os prótons não dissociados pouco interagem entre si. Com a finalidade de aumentar a força dos sítios ácidos e a estabilidade da estrutura, zeólitas com baixo teor de alumínio são preparadas por processos de desaluminização. Zeólitas Y que passam por este procedimento são chamadas de zeólitas Y ultra-estáveis (USY - UltraStable Y zeolite) e comportam vasta aplicação nos processos de craqueamento catalítico, entre outros (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

MUHAMMAD *et al.* (2015); OJHA e VINU (2015); YANG *et al.* (2013) estudaram o emprego das zeólitas Y e H-ZSM5 na pirólise de resíduos plásticos de equipamentos eletroeletrônicos.

As zeólitas e outros tipos de catalisadores podem ser utilizados no processo de pirólise para a remoção de compostos orgânicos halogenados presentes em REEs (YANG *et al.*, 2013). No entanto, HALL e WILLIAMS (2008) observaram que a pirólise catalítica de ABS e HIPS na presença de tetrabromobisfenol A (TBBA) leva à redução da quantidade de óleo e aumento da quantidade de gases não condensáveis, não observando remoção efetiva de compostos organobromados.

MUHAMMAD *et al.* (2015) avaliaram as reações de pirólise térmica e catalítica de resíduos plásticos provenientes de equipamentos de refrigeração e de monitores de tubos de raios catódicos (CRTs) e compararam os resultados obtidos com a pirólise catalítica dos polímeros ABS e HIPS puros. As reações de pirólise catalítica foram realizadas utilizando-se um reator de leito fixo, que possibilitou a pirólise do

plástico em um estágio, seguido da pirólise catalítica dos vapores gerados; nesta etapa, foram empregadas as zeólitas Y e ZSM-5. A quantidade de óleo produzido a partir da pirólise térmica de plásticos oriundos de CRTs e de refrigeradores foi superior a 80% em peso. Os gases consistiam basicamente em hidrogênio, metano e hidrocarbonetos  $C_2 - C_4$ . Nas reações envolvendo a presença de catalisadores, os autores observaram uma redução de 5 a 10%, em peso, de óleo com aumento correspondente à produção de gás. Ademais, é possível notar que as zeólitas influenciaram a natureza dos produtos obtidos. A composição dos óleos derivados da pirólise térmica de REEEs consistia essencialmente de compostos aromáticos, com elevadas concentrações de estireno, atribuído à presença de HIPS e ABS, polímeros estirênicos, nos resíduos de plástico. A adição das zeólitas resultou em um aumento significativo das concentrações de benzeno, tolueno e etilbenzeno no óleo de pirólise, em detrimento de estireno. Os óleos provenientes dos processos de pirólise e catalítica apresentaram concentrações significativas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, tais como naftaleno, fenantreno e pireno.

## 2.9 Comentários Finais

Nos últimos 10 anos, mais de três mil trabalhos sobre impactos ambientais e processos de reciclagem do lixo eletroeletrônico foram publicados na literatura científica e na forma de patentes. Países vêm adotando legislações ambientais aplicadas a esse problema, sendo que o cenário no Brasil não foi diferente. De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS, Lei 12305/2010), Seção II (Responsabilidade Compartilhada), Artigo 33, Inciso VI, observa-se que o lixo eletroeletrônico deve estar sujeito a estudos de logística reversa, assim como outros resíduos considerados perigosos (BRASIL, 2010; RQI, 2013).

Os plásticos são materiais de baixo custo e são amplamente utilizados na indústria de equipamentos elétricos e eletrônicos, porque podem ser facilmente transformados em materiais duráveis, com o benefício de apresentar baixa condutividade térmica e elétrica (BREBU *et al.*, 2004). Esses materiais são aplicados para isolamento, redução de ruído, vedação e revestimento (NNOROM e OSIBANJO, 2008). Isto faz com que os materiais descartados gerem resíduos contendo misturas extremamente complexas, com diferentes tipos de materiais poliméricos (YANG *et al.*, 2013).

Embora a reciclagem mecânica de REEEs seja a mais empregada mundialmente (PINTO *et al.*, 2012), estudos apontam que o emprego dessa técnica para a reciclagem de materiais de alto valor agregado pode ser prejudicial, uma vez que pode ser danosa às propriedades dos materiais obtidos, impactando negativamente a qualidade do produto final, além de requerer etapas de pré-tratamento e homogenei-

dade dos materiais (AL-SALEM *et al.*, 2009; BRENNAN *et al.*, 2002; HIRAYAMA, 2015). Ainda que as técnicas de reciclagem quaternária apresentem algumas vantagens, pode-se admitir que a reciclagem energética encerra o ciclo de vida do material, uma vez que o resíduo é completamente degradado.

Desta forma, as técnicas de reciclagem química constituem processos ambientalmente atrativos para a recuperação dos resíduos plásticos, que não podem ser reciclados mecanicamente e que, por apresentarem elevado valor agregado, requerem o emprego de uma técnica que possibilite a reinserção do resíduo ao ciclo produtivo, sem acarretar danos às propriedades do produto final.

ABS e HIPS são os polímeros majoritários presentes na fração polimérica de REEs (BRENNAN *et al.*, 2002), e por se tratarem de materiais estirênicos, usam o estireno como a principal matéria-prima para sua obtenção. Por este motivo, o estireno caracteriza-se como um material de grande interesse industrial e sua produção a partir de rotas alternativas, como a pirólise de resíduos, pode ser bastante atrativa comercialmente.

Por todas essas razões, o estudo de reciclagem química de REEs constitui tema de relevância técnica e econômica considerável. Dada a complexidade química dos produtos resultantes de REEs, a pirólise pode ser considerada como a rota de reciclagem química mais promissora para esses sistemas.

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os materiais necessários e os procedimentos experimentais utilizados para a realização dos ensaios de pirólise e caracterização.

### 3.1 Materiais

- Nitrogênio, fornecido pela AGA com 99,999% de pureza, utilizado para inertização da atmosfera reacional;
- Ar comprimido, utilizado para queima e limpeza do reator após as reações de pirólise;
- Acetona P.A., fornecida pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usada para limpeza das vidrarias após os ensaios de pirólise;
- Álcool etílico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com 95% de pureza, usado como solvente no preparo das amostras para análise;
- Péletes de poliestireno de alto impacto (HIPS), fornecidos pela empresa UNIGEL - Companhia Brasileira de Estireno, usados como carga de alimentação nos ensaios de pirólise;
- Péletes de poli(acrilonitrila-*co*-butadieno-*co*-estireno), fornecidos pela empresa Ravago ENTEC Brasil, usados como carga de alimentação nos ensaios de pirólise;
- Carcaça de computador nas colorações marfim e preta, oriundos de depósito de eletroeletrônicos em desuso do Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos - LMSCP;
- Zeólitas H-USY e H-ZSM5, fornecidas pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes);

- Bagaço de laranja fresca, utilizado nas reações de co-pirólise;
- Seringas descartáveis de 10,0 mL sem agulha (SR – Saldanha Rodrigues LTDA.), utilizadas no preparo das amostras para análise cromatográfica;
- Membrana para filtração Millex<sup>®</sup> de 0,22  $\mu\text{m}$ , utilizada no preparo das amostras para análise cromatográfica;
- Balanças analíticas (BEL Equipamento Analíticos LTDA, modelo M214A com capacidade de até 210 g; BEL Equipamento Analíticos LTDA, modelo 3102 com capacidade de até 3100 g), usadas para a pesagem de vidrarias, reagentes e produtos;
- Peneira de 28 mesh (BERTEL Indústria Metalúrgica LTDA), para homogeneizar a granulometria dos catalisadores utilizados;
- Bolsas coletoras Tedlar<sup>®</sup>, utilizadas para a coleta dos produtos gasosos oriundos dos processos de pirólise e co-pirólise.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Cominuição dos materiais poliméricos pós-consumo e do bagaço de laranja

A fragmentação de sólidos, também conhecida como cominuição, é uma operação unitária que promove a redução do tamanho de sólidos, por meio de ação mecânica. As carcaças poliméricas pós-consumo foram separadas por coloração (preta ou marfim) e foram cominuídas, com o auxílio de um moinho de facas (SEIBT, modelo MGHS 1.5/85, série A02/11, número 2049) a uma velocidade de 1125 RPM. Os ensaios de cominuição dos polímeros foram realizados no Instituto Nacional de Tecnologia - INT.

A fragmentação do bagaço de laranja foi realizada manualmente com o auxílio de uma tesoura.

### 3.2.2 Ensaios de pirólise e co-pirólise

As reações de pirólise e co-pirólise foram conduzidas na unidade esquematizada na Figura 3.1. O sistema consiste de um reator tubular de quartzo, com 3 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento. A carga de entrada, cerca de 8,0 gramas, composta por polímero (no caso de pirólise) ou polímero e biomassa (no caso de co-pirólise) é depositada no interior de um cadinho cilíndrico de quartzo, com 2 cm

de diâmetro e 12 cm de comprimento. O cadiño é suspenso por um arame e fica posicionado acima dos fornos, antes do início da reação.

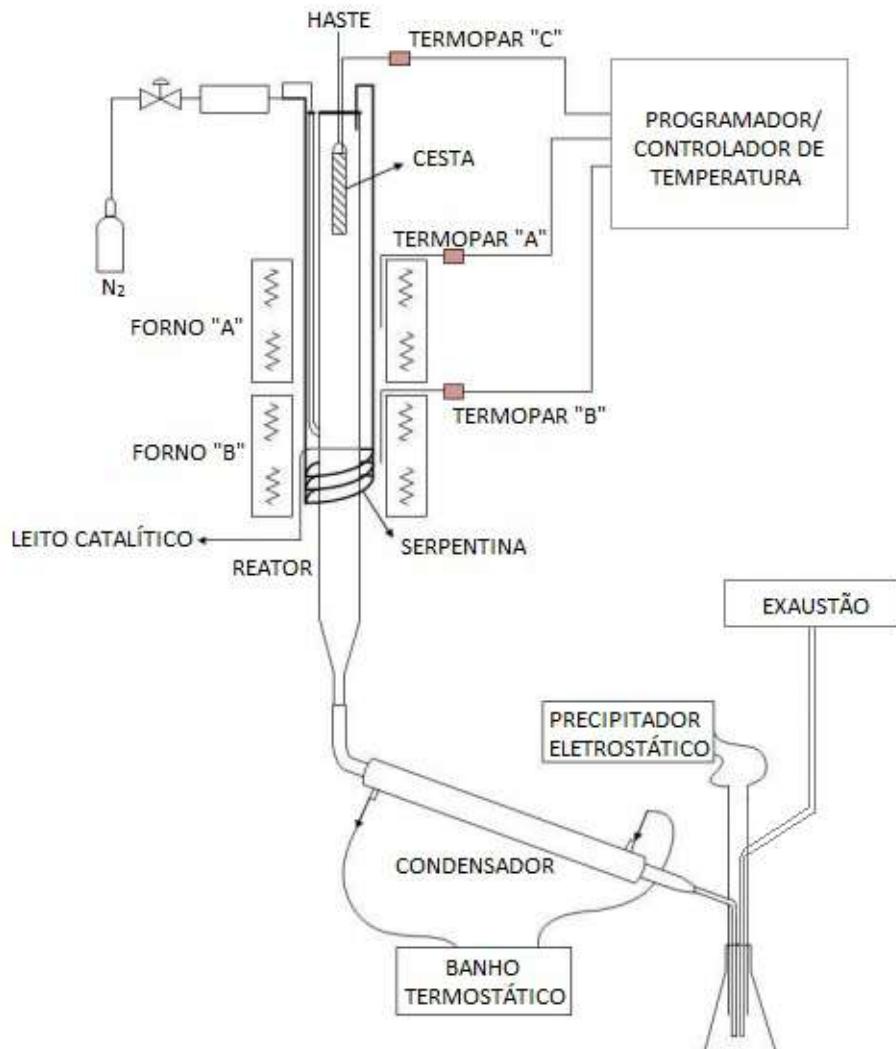


Figura 3.1: Esquema da unidade de pirólise. Modificado de MACHADO (2013).

O reator de quartzo é colocado no interior de dois fornos elétricos cilíndricos e isolado com lã de vidro, de modo a evitar perda de calor. Dois termopares (A e B) são acoplados aos fornos e direcionados a um controlador de temperatura. Na saída do reator localiza-se um condensador reto seguido de um kitassato, que tem por finalidade condensar os vapores de pirólise e coletar o líquido formado, respectivamente. A saída de gás do kitassato coletor encontra-se conectada ao sistema de exaustão. Um precipitador eletrostático é utilizado no interior do kitassato coletor, visando à condensação dos vapores que não se condensaram no condensador.

A rolha do reator é composta por uma haste que suporta o cadiño de quartzo contendo a carga de alimentação e um termopar (C), que se encontra conectado a um *datalogger* (Série USB-501-TC-LCD, da Measurement Computing). Este equipamento é programado para coletar a temperatura da amostra a cada 10 segundos,

possibilitando a obtenção do perfil de aquecimento da amostra.

Uma serpentina que envolve o reator é responsável pelo aquecimento prévio do gás nitrogênio, que inertiza o meio e proporciona o arraste dos vapores gerados. A vazão de gás inerte foi constante para todas as reações e igual a  $80 \text{ ml min}^{-1}$ . Antes das reações, o sistema é purgado durante 15 minutos com o gás  $N_2$ , objetivando a remoção completa de oxigênio do sistema, e assim, a inertização do meio reacional.

Para as reações de degradação catalítica, uma massa fixa de catalisador era depositada na parte inferior do reator, onde previamente foi inserida a lâ de quartzo, em um compartimento para suportar o leito catalítico. Para as reações de pirólise e co-pirólise catalíticas foram empregadas as mesmas quantidades, em massa (8,0 g), da carga de entrada e de catalisador, mantendo sempre a relação de 1:1. Nos experimentos envolvendo co-pirólise foi empregada a mesma relação de 1:1 para polímero (4,0 g) e biomassa (4,0 g) no interior do cadinho de quartzo, totalizando 8,0 g da carga de alimentação. Um esquema do reator equipado com o leito catalítico pode ser visualizado na Figura 3.2.

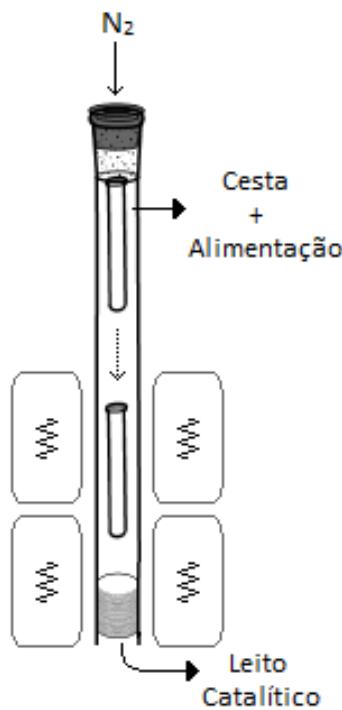


Figura 3.2: Esquema do reator para as reações realizadas com o emprego de catalisador. Adaptado de MACHADO (2013).

Uma vez determinada a temperatura operacional, os fornos são programados e aquecidos até atingir a temperatura almejada. Após a estabilização da temperatura por cerca de 10 minutos, o cadinho de quartzo, contendo a carga de alimentação, é abaixado até o centro do forno A, dando início à reação de pirólise. Um esquema ilustrativo do procedimento descrito pode ser visualizado na Figura 3.3. O tempo de reação foi de aproximadamente 20 minutos.

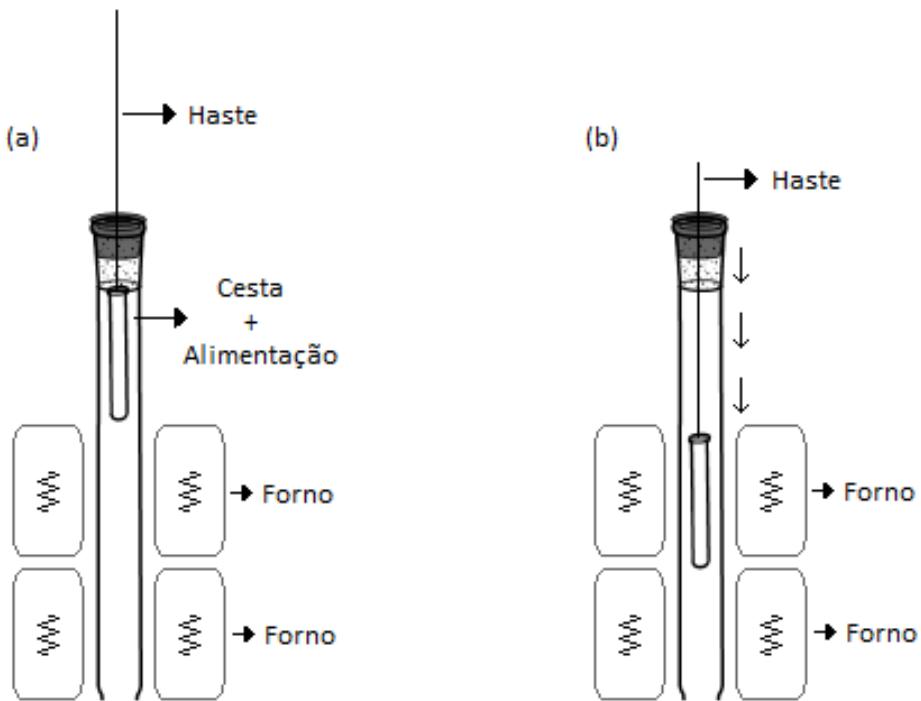


Figura 3.3: Esquema ilustrativo do reator durante procedimento experimental: (a) *cadinho posicionado acima dos fornos antes do início da reação*; (b) *cadinho direcionado para o centro dos fornos indicando o incôncio da reação*. Adaptado de MACHADO (2013).

Finalizada a reação, o resfriamento gradual dos fornos é iniciado, ainda sob corrente de  $N_2$ , até se alcançar a temperatura ambiente.

Na sequência, o reator de quartzo, o tubo do condensador, a tampa do kitassato coletor, o cadinho de quartzo (contendo o resíduo sólido) e o kitassato coletor (contendo o produto líquido) são devidamente pesados, para a determinação dos rendimentos das frações sólida e líquida dos produtos.

O resíduo sólido e o produto líquido são finalmente armazenados, sendo o líquido, armazenado sob refrigeração para análises posteriores.

A quantidade de gases produzida foi determinada por diferença e as frações líquida e sólida foram quantificadas por balanços de massa, determinados pelas diferenças entre as massas final e inicial das vidrarias envolvidas no processo. A etapa de quantificação dos produtos gerados encontra-se descrita na Seção 3.2.2.2.

### 3.2.2.1 Planejamento experimental

Para a realização das reações de pirólise e co-pirólise, foi feito um planejamento experimental factorial, que apresenta distribuição uniforme de pontos sobre todos os intervalos de investigação que definem a região de experimentação. O planejamento foi feito para avaliar a influência de variáveis como a temperatura, a presença de catalisador e a adição de biomassa sobre o desempenho do processo.

No caso dos materiais poliméricos comerciais, ABS e HIPS, avaliou-se a influência da temperatura e da presença do catalisador H-USY sobre o desempenho do processo de pirólise, sob leito catalítico. O procedimento experimental seguiu o esquema sugerido na Tabela 3.1 e, conforme pode ser observado, foi realizada tréplica na temperatura intermediária de trabalho, tanto na presença como na ausência da zeólita.

Tabela 3.1: Plano experimental do estudo dos processos de degradação térmica e catalítica (H-USY), via pirólise e co-pirólise, dos polímeros comerciais, ABS e HIPS, com tréplica na temperatura intermediária (600 °C).

ABS		HIPS	
Catalisador	Temperatura	Catalisador	Temperatura
P	700 °C	P	700 °C
P	500 °C	P	500 °C
P	600 °C	P	600 °C
P	600 °C	P	600 °C
P	600 °C	P	600 °C
-----			
A	700 °C	A	700 °C
A	500 °C	A	500 °C
A	600 °C	A	600 °C
A	600 °C	A	600 °C
A	600 °C	A	600 °C

A = Ausência; P = Presença

Catalisador: H-USY

Além da temperatura e da presença de catalisador, para os polímeros pós-consumo, carcaças preta e marfim, foi avaliada a influência da presença de bagaço de laranja fresco no desempenho do processo de co-pirólise. Nesta fase, foi utilizada a zeólita H-USY, sob leito catalítico. Para o processo sugerido, seguiu-se o esquema apresentado na Tabela 3.2.

Foi realizado um adendo aos processos de pirólise e co-pirólise envolvendo a carcaça marfim, em que se avaliou a influência da zeólita H-ZSM5, sob leito catalítico, sobre a natureza dos produtos obtidos. O esquema sugerido para a condução desta fase experimental pode ser visualizado na Tabela 3.3.

Além dos processos de craqueamento, sob leito catalítico, foram avaliados esses mesmos processos quando foi feita a mistura física da zeólita H-USY com a carga de entrada, polímero (pirólise) ou polímero/bagaço (co-pirólise). O esquema adotado nesta fase experimental é exposto na Tabela 3.4.

Tabela 3.2: Plano experimental do estudo dos processos de degradação térmica e catalítica (H-USY), via pirólise e co-pirólise, dos polímeros pós-consumo.

Carcaça Marfim			Carcaça Preta		
Catalisador	Bagaço	Temperatura	Catalisador	Bagaço	Temperatura
A	A	500 °C	A	A	500 °C
A	A	600 °C	A	A	600 °C
A	A	700 °C	A	A	700 °C
-----			-----		
A	P	500 °C	A	P	500 °C
A	P	600 °C	A	P	600 °C
A	P	700 °C	A	P	700 °C
-----			-----		
P	A	500 °C	P	A	500 °C
P	A	600 °C	P	A	600 °C
P	A	700 °C	P	A	700 °C
-----			-----		
P	P	500 °C	P	P	500 °C
P	P	600 °C	P	P	600 °C
P	P	700 °C	P	P	700 °C

A = Ausência; P = Presença

Catalisador: H-USY

Tabela 3.3: Plano experimental do estudo dos processos de degradação catalítica utilizando H-ZSM5, via pirólise e co-pirólise, da carcaça marfim pós-consumo, envolvendo a mistura física entre a carga de entrada e o catalisador.

Carcaça Marfim		
Catalisador	Bagaço	Temperatura
P	A	500 °C
P	A	600 °C
P	A	700 °C
-----		
P	P	500 °C
P	P	600 °C
P	P	700 °C

A = Ausência; P = Presença

Catalisador: H-ZSM5

Adicionalmente, foram realizados dois procedimentos com a finalidade de avaliar a influência da temperatura do catalisador sobre a natureza dos produtos obtidos. Nesta etapa, os catalisadores foram mantidos a 500 °C (temperatura do Forno B) e

Tabela 3.4: Plano experimental do estudo dos processos de degradação catalítica utilizando H-USY, via pirólise e co-pirólise, da carcaça marfim *pós-consumo* envolvendo a mistura física entre a carga de entrada e o catalisador.

Carcaça Marfim		
Catalisador	Bagaço	Temperatura
P	A	500 °C
P	A	600 °C
P	A	700 °C
-----		
P	P	500 °C
P	P	600 °C
P	P	700 °C

A = Ausência; P = Presença

Catalisador: H-USY

a temperatura da carga de alimentação variou entre 500 e 700 °C, conforme observa-se na Tabela 3.5. Para melhor entendimento do processo, sugere-se a consulta às Figuras 3.1 e 3.2.

Tabela 3.5: Plano experimental do estudo da avaliação da influência da temperatura do catalisador na pirólise da carcaça marfim.

Carcaça Marfim		
Catalisador	Temperatura (°C) Forno A	Temperatura (°C) Forno B
P	500	500
P	600	500
P	700	500

A = Ausência; P = Presença

Catalisador: H-USY

### 3.2.2.2 Quantificação dos produtos obtidos

Para a determinação dos rendimentos dos produtos gerados (frações sólida, líquida e gasosa), foram realizados cálculos de balanço de massa, de modo a determinar o acúmulo de material gerado. Para isto, realizou-se a subtração das massas final e inicial das vidrarias envolvidas no processo (reator de quartzo (com ou sem catalisador), tubo do condensador, cadinho de quartzo, tampa do kitassato coletor e kitassato coletor), conforme mostra a Equação 3.1.

$$m_{\text{Saída}} - m_{\text{Entrada}} = 0 \quad (3.1)$$

Por limitações operacionais, não foi possível quantificar a fração gasosa, como feito com os demais produtos gerados. No entanto, foi possível estimar a quantidade de gases, em massa, obtida no processo, assumindo-se as hipóteses que seguem:

1. O balanço de massa, descrito na Equação 3.1, deve ser nulo, caso não haja uma perda no processo;
2. O sistema é perfeitamente isolado; consequentemente, toda perda observada é atribuída à produção da fração gasosa.

Assim, a Equação 3.1 pode ser reescrita na forma da Equação 3.2, fornecendo a quantidade em massa dos gases gerados no processo. A fração gasosa, em termos percentuais, pode ser obtida segundo a Equação 3.3.

$$m_{\text{Saída}} - m_{\text{Entrada}} = Perda = m_{\text{Gases}} \quad (3.2)$$

$$G = \text{Gases (\%)} = \frac{100\%}{m_{\text{Entrada}}} \times m_{\text{Gases}} \quad (3.3)$$

Sabendo que  $m_{\text{Entrada}} = m_{\text{Saída}}$ , sendo que a alimentação é dada pela massa de polímero ou polímero/biomassa carregada no início do experimento, e que o acúmulo é obtido a partir da diferença entre a massa de saída e entrada da vidraria,  $g$ , conforme descrito pela Equação 3.4, é possível determinar a quantidade dos produtos oriundos da pirólise.

$$A = \text{Acúmulo} = m_{\text{Saída}}_g - m_{\text{Entrada}}_g \quad (3.4)$$

A fração de resíduos sólidos é obtida a partir da Equação 3.5, em que  $A_{\text{Cadinho}}$  equivale ao acúmulo gerado no cadinho durante o processo.

$$RS = \text{Resíduos Sólidos (\%)} = \frac{100\%}{m_{\text{Entrada}}} \times A_{\text{Cadinho}} \quad (3.5)$$

A fração de óleo de pirólise é obtida a partir da Equação 3.6, em que  $A_{\text{Kitata}}$  equivale ao acúmulo gerado no kitassato coletor durante o processo.

$$L = \text{Óleo de Pirólise (\%)} = \frac{100\%}{m_{\text{Entrada}}} \times A_{\text{Kitata}} \quad (3.6)$$

A quantidade de material incrustado ao longo da unidade é determinada pela Equação 3.7 com teor percentual dado pela Equação 3.8. Este material equivale à fração de produtos que adere às paredes do reator, do tubo do condensador e da

tampa do kitassato. Por este motivo, esta fração não pode ser coletada sem a adição de solventes.

No caso das reações de pirólise catalítica, a quantidade de incrustados também está relacionada à formação de coque na superfície do catalisador, embora não seja possível quantificá-lo separadamente. A pesagem do reator antes e após o procedimento

$$A_{\text{Incrustação}} = A_{\text{Reator}} + A_{\text{Tubo\_Cond}} + A_{\text{Tampa}} \quad (3.7)$$

$$I = \text{Incrustação (\%)} = \frac{100\%}{m_{\text{Entrada}}} \times A_{\text{Incrustação}} \quad (3.8)$$

### 3.2.3 Caracterização dos materiais poliméricos e do bagaço de laranja fresco

#### Análise termogravimétrica (ATG)

O ensaio de termogravimetria consiste em um processo contínuo que mede a variação de massa de determinado material, quando submetido a uma determinada programação de temperatura. A análise termogravimétrica fornece ainda os registros de taxa de variação de massa como função da temperatura ( $dm/dT$ ) ou do tempo ( $dm/dt$ ), obtidos como a derivada da curva de termogravimetria (DTG). Os picos observados nas curvas de DTG indicam as temperaturas em que as velocidades de transformação são máximas (LUCAS *et al.*, 2001).

As análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de avaliar o perfil de degradação térmica das carcaças de computador (marfim e preta), dos polímeros ABS e HIPS e do bagaço de laranja. Para isso, foi utilizado o equipamento de termogravimetria fabricado pela Perkin-Elmer, modelo STA 6000, usando cápsula de alumina. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , de  $50$  a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de nitrogênio constante, com vazão igual a  $20\text{ mL min}^{-1}$ .

#### Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A técnica de espectroscopia no infravermelho permite identificar os grupos funcionais presentes em uma amostra. Essa técnica baseia-se no princípio de que as ligações químicas de uma molécula vibram em frequências específicas, associadas a diferentes níveis de energia. Essas frequências podem ser observadas quando a amostra é submetida a comprimentos de onda na faixa do infravermelho, de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN *et al.*, 2006).

Análises de FT-IR foram realizadas com o objetivo de identificar a composição molecular dos materiais estudados. Para a análise das carcaças poliméricas, foi utilizado um espectrômetro FTIR modelo Varian 3100, Excalibur Series, com sistema de refletância total atenuada (ATR), registrando 120 varreduras com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  em modo de transmitância.

Para a análise dos polímeros comerciais, ABS e HIPS, e do bagaço de laranja, foi utilizado um espectrômetro, dotado de um detector MCT/B SmartOrbit, modelo Nicolet 6700, fabricado pela ThermoScientific. As análises foram realizadas registrando 128 varreduras com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  em modo de absorbância.

### **Difratometria de Raios X (DRX)**

A técnica de Difratometria de Raios X analisa o espalhamento da radiação de raios X por estruturas organizadas, permitindo identificar a natureza e determinar a estrutura cristalina de materiais (BAUMHARDT NETO, 2007).

A análise de DRX foi realizada nos fragmentos dos materiais poliméricos utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Os difratogramas foram adquiridos com variação de ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) entre 2° e 90°, com passos de 0,05° e tempo de contagem de 2 s por passo.

#### **3.2.4 Caracterização dos Produtos**

##### **Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS)**

A técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas permite a separação e identificação das substâncias presentes na mistura complexa da fração líquida, oriunda da fragmentação das macromoléculas estudadas, via pirólise (KUSCH, 2012).

O líquido de pirólise foi separado por cromatografia gasosa, usando uma coluna capilar HP5-ms fabricado pela Agilent, modelo 19091S-433, com 30 m de comprimento, 250  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme, cuja fase estacionária é composta por 5% fenil-metilpolisiloxano. Subsequentemente, os compostos foram identificados de acordo com a biblioteca do NIST (National Institute of Standards and Technology), a partir dos fragmentos gerados no espectrômetro de massas.

As amostras analisadas foram diluídas em etanol na razão de 1:4 e uma alíquota de 1  $\mu\text{L}$  desta mistura foi usada para a separação cromatográfica.

Vale ressaltar que as amostras provenientes da co-pirólise térmica e catalítica gerou um líquido heterogêneo e bifásico, e foi analisada apenas a fase orgânica. Esta alíquota foi coletada com o auxílio de uma pipeta de *pasteur*.

A análise foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás com um espectrômetro de massas acoplado (Agilent, modelo 7890<sup>a</sup>/5975 VL) e equipado com um injetor automático (Agilent, modelo G4513A).

Como gás de arraste foi usado hélio. A razão de "split" foi igual a 1:10. O forno foi programado para iniciar a análise a 40 °C, permanecendo 5 minutos em estado isotérmico. Em seguida, a temperatura do forno era elevada até 270 °C a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup>.

### **Análise Termogravimétrica (ATG)**

Foram realizadas análises termogravimétricas de alguns produtos sólidos oriundos dos processos de pirólise e co-pirólise. Para isto, foi utilizado o equipamento de termogravimetria fabricado pela Perkin-Elmer, modelo STA 6000, usando cápsula de alumina.

As amostras líquidas foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, de 50 a 700 °C, enquanto as amostras sólidas foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, de 50 a 950 °C, ambas sob fluxo de nitrogênio constante, com vazão igual a 20 mL min<sup>-1</sup>.

### **Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Visando à determinação dos principais grupos funcionais presentes nos produtos líquidos e sólidos dos processos de pirólise e co-pirólise, foi utilizado um espectrômetro, dotado de um detector MCT/B SmartOrbit, modelo Nicolet 6700, fabricado pela ThermoScientific. As análises foram realizadas registrando 128 varreduras com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> em modo de absorbância.

### **Cromatografia Gasosa (CG)**

As análises da composição dos gases provenientes dos processos de pirólise da carcaça marfim e do bagaço de laranja foram efetuadas com o auxílio de um cromatógrafo a gás (SHIMATZU 2014), equipado com uma coluna SUPELCO CARBOXEN 1010 50 m x 0.32 mm e dois detectores ligados em série: um de condutividade térmica (TCD) e outro de ionização de chama (FID). A Tabela 3.6 mostra a programação de temperatura utilizada para a análise dos gases provenientes dos processos de pirólise.

Para esse procedimento, foi necessário coletar os produtos gasosos em uma bolsa Tedlar® para posterior injeção no cromatógrafo.

Por limitações operacionais, não foi possível realizar a análise de todos os produtos gasosos obtidos. Por este motivo, foram realizadas apenas duas análises: uma

envolvendo a análise da composição do produto gasoso oriundo da pirólise da carcaça marfim e outra envolvendo a análise do produto gasoso oriundo da pirólise do bagaço de laranja.

Tabela 3.6: Programação de temperatura para análise da fração gasosa.

Taxa (°C min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Tempo (min)
—	40	10
5	245	30
40	40	3,87

### Quantificação do Teor de Água

O teor de água presente na fração líquida, oriunda dos processos de pirólise, foi determinado por meio do método de Karl-Fischer. A técnica consiste na reação da água com uma solução anidra de iodo e dióxido de enxofre na presença de uma base orgânica em metanol. Por meio da titulação volumétrica, o teor de água é determinado pela quantificação do iodo consumido durante a reação. Para as análises, foi utilizado um equipamento METROHM modelo 853. O teor de água foi determinado para seis amostras, provenientes das reações de pirólise e de co-pirólise da carcaça marfim a 500, 600 e 700 °C.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

### 4.1 Cominuição dos materiais poliméricos pós-consumo e do bagaço da laranja

As carcaças poliméricas pós-consumo, compostas por teclados (corpo e teclas) e *mouses*, foram separadas por cor e, posteriormente, foram cominuídas com o auxílio de um moinho de facas. A Figura 4.1 mostra os polímeros pós-consumo antes do processo de cominuição. A Figura 4.2 mostra os fragmentos obtidos. Conforme se observa na Figura 4.2, os fragmentos apresentaram grande heterogeneidade de tamanho, exibindo desde sólidos granulares (partículas de 0,5 a 10 mm) a blocos pequenos (partículas de 1 a 5 cm), segundo a definição de FOUST e CLUMP (1982).



Figura 4.1: Teclado de computador pós-consumo.

A etapa de cominuição dos materiais poliméricos pós-consumo foi de suma importância para as etapas de caracterização e para a fase experimental, uma vez que o tamanho das partículas pode influenciar estas etapas. Não foi necessário realizar esse procedimento para os polímeros comerciais, ABS e HIPS, porque as amostras se encontravam na forma de péletes, apresentando homogeneidade de tamanho das partículas, conforme se observa na Figura 4.3. Segundo FOUST e CLUMP (1982), os péletes de ABS e HIPS podem ser classificados como sólidos granulares, com partículas apresentando tamanho médio de 5 mm.

Para os processos de co-pirólise, envolvendo plástico e biomassa, empregou-se

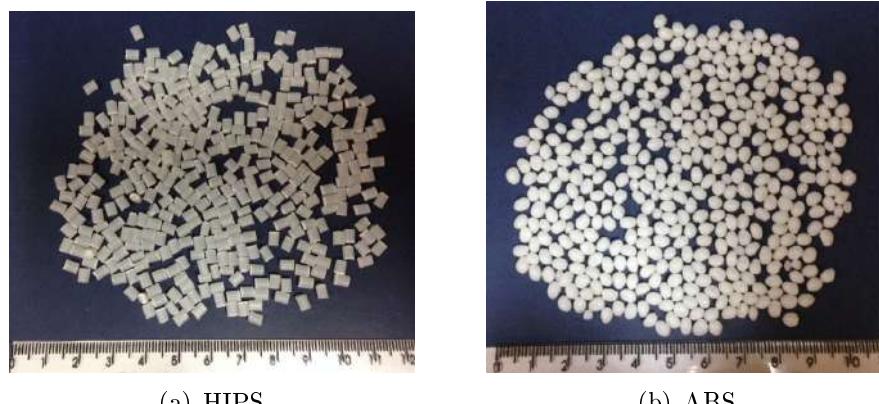
bagaço de laranja fresco como biomassa, por ser um material de fácil acesso. Para isto, o bagaço de laranja foi fragmentado com o auxílio de uma tesoura, de modo a obter partículas com tamanho uniforme, na faixa de 8 mm a 1,5 cm, conforme observado na Figura 4.4.



(a) Carcaça marfim

(b) Carcaça preta

Figura 4.2: Fragmentos das carcaças pós-consumo provenientes da etapa de cominuição.



(a) HIPS

(b) ABS

Figura 4.3: Péletes dos polímeros comerciais.



Figura 4.4: Fragmentos de bagaço de laranja.

## 4.2 Caracterização dos materiais poliméricos e do bagaço de laranja

### 4.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica pode fornecer informações relevantes sobre a estabilidade térmica dos materiais poliméricos. Esta técnica permite a identificação dos componentes de um material multicomponente, já que compostos de baixa massa molar, polímeros e aditivos inorgânicos apresentam diferentes temperaturas de degradação. No caso de polímeros, geralmente, a ruptura das ligações  $C - C$  ocorre entre 500 e 550 °C. Já os aditivos inorgânicos são estáveis sob atmosfera inerte a 900 °C ou mesmo a temperaturas superiores (MENCZEL e PRIME, 2014).

Os perfis de degradação térmica das carcaças de computador pós-consumo, dos polímeros comerciais e do bagaço de laranja são apresentados nas Figuras 4.5 a 4.12. Esses ensaios foram efetuados com o intuito de se conhecer os perfis de degradação térmica de cada um dos materiais e, dessa maneira, definir as temperaturas que deveriam ser utilizadas nos ensaios de pirólise e co-pirólise.

No geral, os termogramas das amostras de polímeros pós-consumo apresentaram perfis de degradação similares, sendo possível notar que as amostras são estáveis até cerca de 300 °C, temperatura a partir da qual se inicia a degradação, que termina em cerca de 500 °C. No caso do material marfim, a degradação pode ser caracterizada como completa. Como observado nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7, até 500 °C praticamente toda massa analisada foi degradada, apresentando taxa máxima de perda de massa em torno de 430 °C. Para as amostras de carcaça marfim (teclado, teclas e mouse), as perdas de massa observadas foram equivalentes a 99,95%, 99,67% e 97,48%, respectivamente.

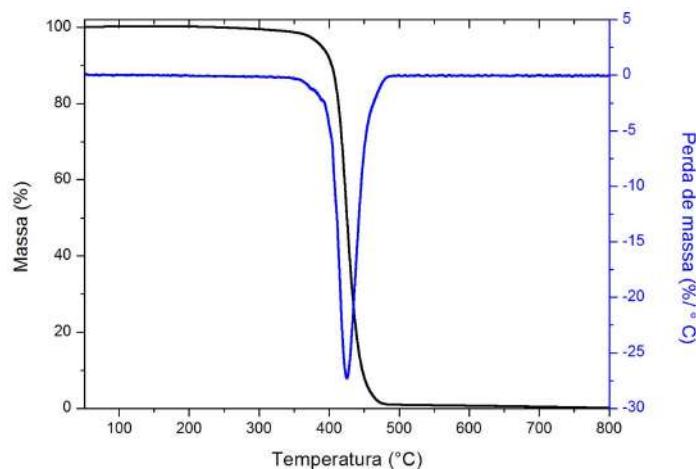


Figura 4.5: Termograma da amostra do corpo do teclado pós-consumo de coloração marfim.

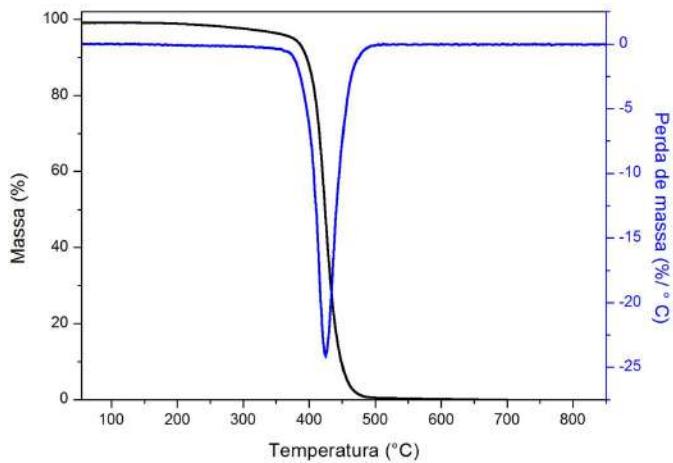


Figura 4.6: Termograma da amostra das teclas do teclado pós-consumo de coloração marfim.

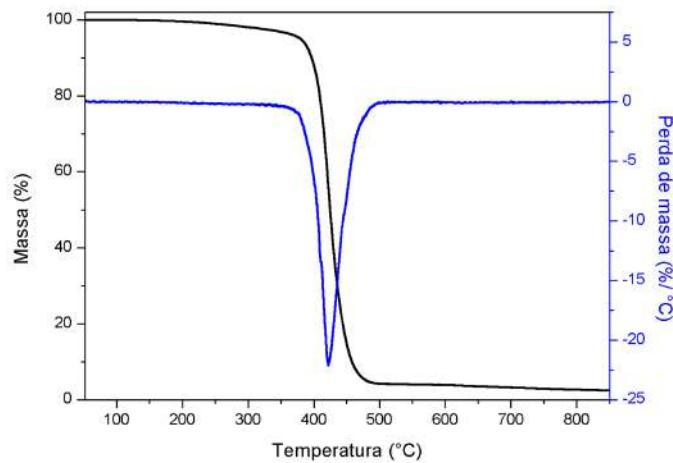


Figura 4.7: Termograma da amostra de *mouse* pós-consumo de coloração marfim.

Em contrapartida, observa-se que a degradação da carcaça preta gerou um resíduo que não se degrada, que variou de 5 a 20%, que pode ser atribuído à presença de compostos inorgânicos presentes como aditivos e pigmentos, que não sofrem degradação térmica na faixa de temperatura analisada. Adicionalmente, no caso da tecla preta, Figura 4.9, observa-se um segundo estágio de degradação em cerca de 750 °C, que pode ser atribuído à presença de aditivos. Para a amostra de teclado preto, foi observada uma perda de massa equivalente a 96,64%, enquanto para a amostra proveniente da tecla a perda de massa foi equivalente a 81,79%, no primeiro estágio, e a 7,33% no segundo estágio.

Do ponto de vista prático, a presença de carga estável não degradável aponta para a produção de resíduos sólidos no processo industrial, que deve ser considerada no projeto da unidade.

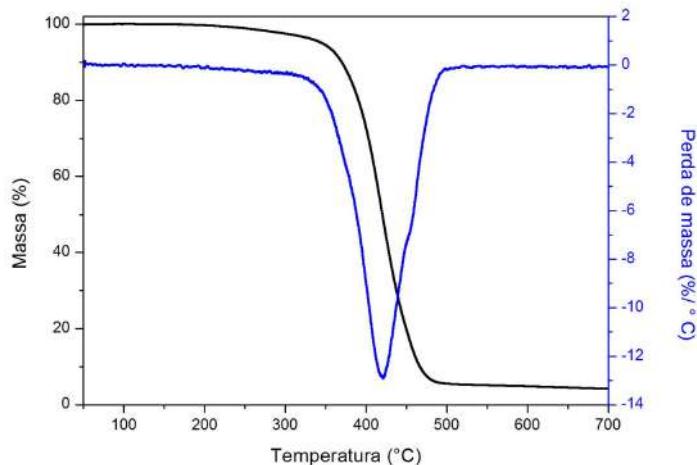


Figura 4.8: Termograma da amostra de teclado pós-consumo de coloração preta.

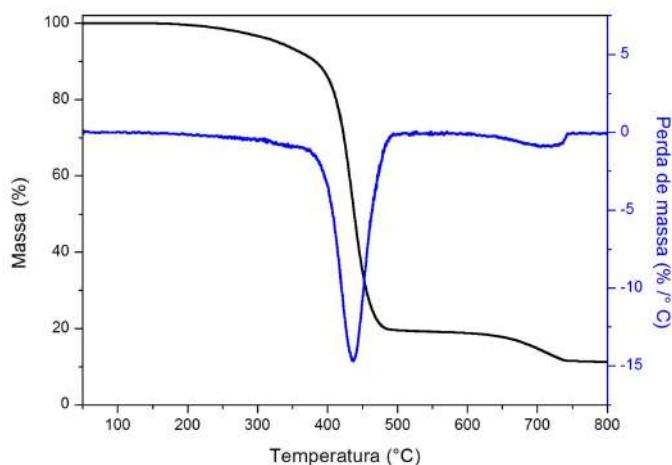


Figura 4.9: Termograma da amostra de teclas do teclado pós-consumo de coloração preta.

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam os perfis de degradação para as amostras de HIPS e ABS. Conforme observado, as amostras degradam-se na mesma faixa de temperatura, apresentando perda de massa máxima entre 420 e 450 °C, equivalentes a 99,08% e 98,78% para HIPS e ABS, respectivamente. Esses resultados são muito similares aos obtidos para os resíduos de carcaça, indicando que compostos estirênicos constituem a base dos materiais usados para a fabricação dos eletroeletrônicos analisados.

A análise do termograma do bagaço de laranja fresco, apresentado na Figura 4.12, permite observar a existência de vários estágios de degradação. O primeiro, associado a uma elevada taxa de perda de massa, está situado entre 75 e 100 °C, e muito provavelmente está relacionado à eliminação de água (aproximadamente 75%). De 100 a 500 °C observou-se a perda de 10 a 15% de massa da amostra, gerando cerca de 10% de um resíduo estável a temperaturas superiores a 500 °C, denominado bio-carvão, que é o resíduo proveniente da pirólise de biomassa. Vale

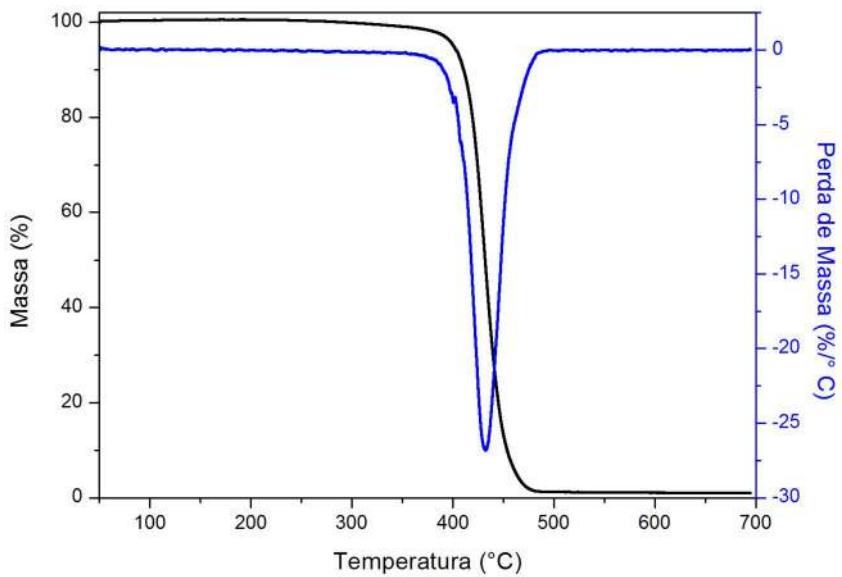


Figura 4.10: Termograma do polímero comercial HIPS.

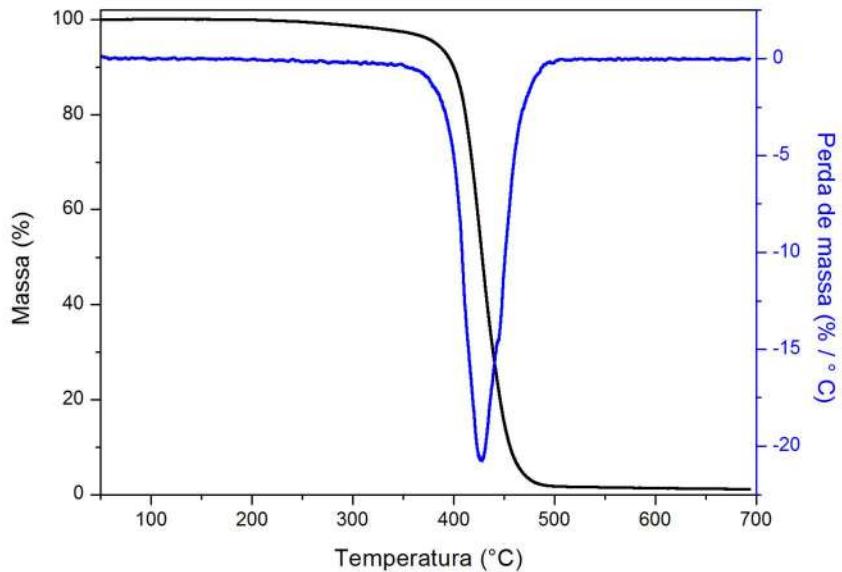


Figura 4.11: Termograma do polímero comercial ABS.

ressaltar que a amostra de bagaço de laranja apresentou perda de massa logo no início da análise (temperatura inferior a 50 °C); porém a faixa de temperatura de operação foi de 50 a 700 °C, não sendo possível visualizar por completo este perfil de degradação. A análise de ATG (TGA) mostra a maior complexidade de degradação desse resíduo orgânico, quando comparada à degradação do resíduo plástico.

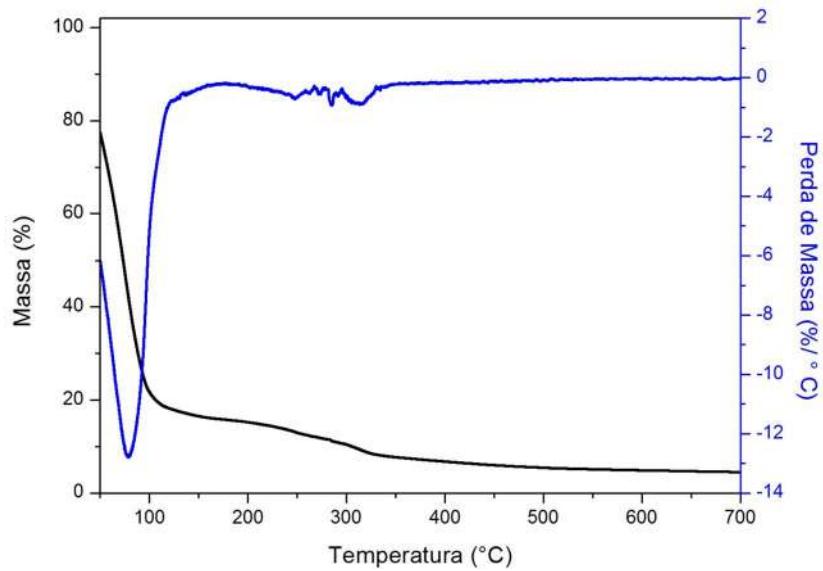


Figura 4.12: Termograma da amostra de bagaço de laranja fresco.

#### 4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada para determinar a natureza dos grupos funcionais presentes no bagaço de laranja, nos polímeros pós-consumo e nos polímeros comerciais. Os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 4.13 a 4.16.

Os espectros de FTIR das amostras de bagaço de laranja seco e úmido foram semelhantes, sendo que no espectro referente ao bagaço seco, as bandas apresentaram maior nitidez, devido à remoção de excesso de água. A análise dos espectros possibilitou a identificação dos seguintes grupos funcionais (LAMPMAN *et al.*, 2010; LOPES e FASCIO, 2004):

- $O - H$  (associado): banda forte e larga de  $3400$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$  que pode representar a presença de água e dos grupos ácido carboxílico ( $3200$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ ) e fenol ( $3650$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$ ), fortemente associado aos componentes majoritários da laranja, tais como celulose, hemicelulose, lignina e pectina. É notório o aumento da intensidade desta banda no espectro referente ao bagaço úmido em comparação ao espectro do bagaço seco, o que pode ser atribuído à presença de água.
- carbonila: banda intensa de  $1820$  a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , em que a absorção pode sofrer efeitos indutivo e de conjugação. Pode representar a ligação  $C = O$  de ácidos carboxílicos, ésteres e aldeídos, provenientes dos compostos lignina e pectina;
- estiramentos  $C - O$ : bandas de  $1420$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  podem representar estiramentos  $C - O$  referentes a ácido carboxílico, ésteres, éteres e fenóis (cerca de  $1200\text{ cm}^{-1}$ );

- $OH$  de ácido carboxílico: bandas largas de média intensidade em aproximadamente  $920\text{ cm}^{-1}$  podem representar a ligação  $OH$  de ácido carboxílico, devido à deformação angular fora do plano  $C = O$ .

Os espectros sugerem, como esperado, a presença de compostos ricos em oxigênio, ao contrário dos materiais plásticos.

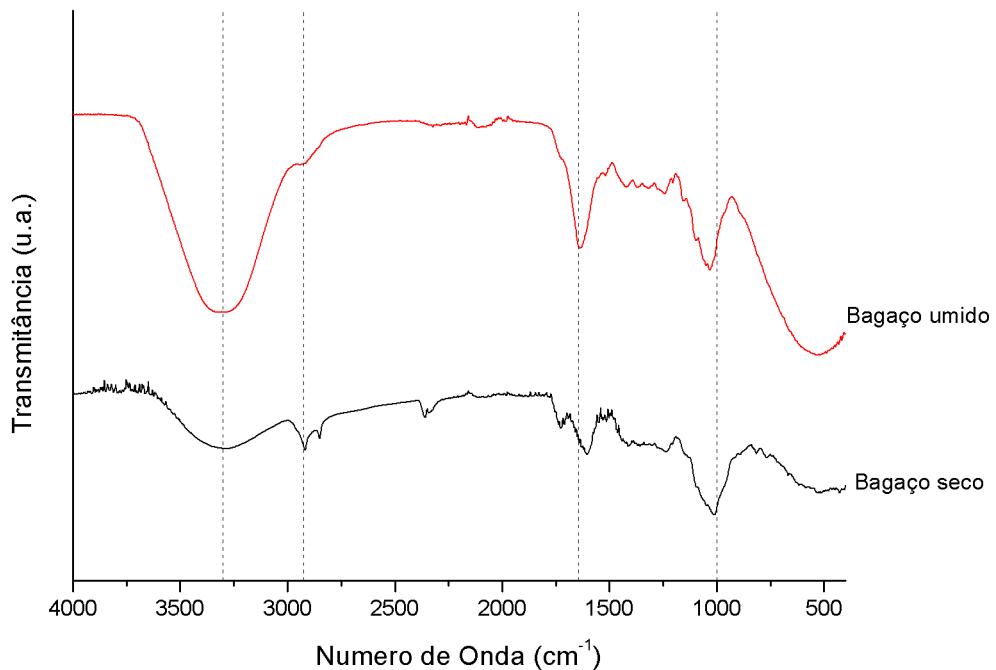


Figura 4.13: Espectros de FTIR das amostras de bagaço de laranja (seco e úmido).

Os espectros dos materiais poliméricos pós-consumo de coloração marfim e preta podem ser observados nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente. Os espectros referentes aos polímeros comerciais podem ser observados na Figura 4.16.

A análise dos espectros de FTIR permitiu perceber que os materiais pós-consumo apresentam os mesmos grupos funcionais, independentemente de sua coloração, assim como permitiu identificar todos os grupos funcionais presentes nas amostras poliméricas. Ressalta-se a inobservância da banda referente ao grupo nitrila para o material HIPS, conforme esperado.

Ademais, a análise permitiu verificar a ausência da banda referente ao grupo carbonila, entre  $1820$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ , excluindo-se a presença significativa de poli-carbonato nas amostras, contradizendo diversos autores que indicam a presença de grandes quantidades de PC em REEEs (ACHILIAS e ANTONAKOU, 2015; ANTONAKOU *et al.*, 2014; REENA *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2013).

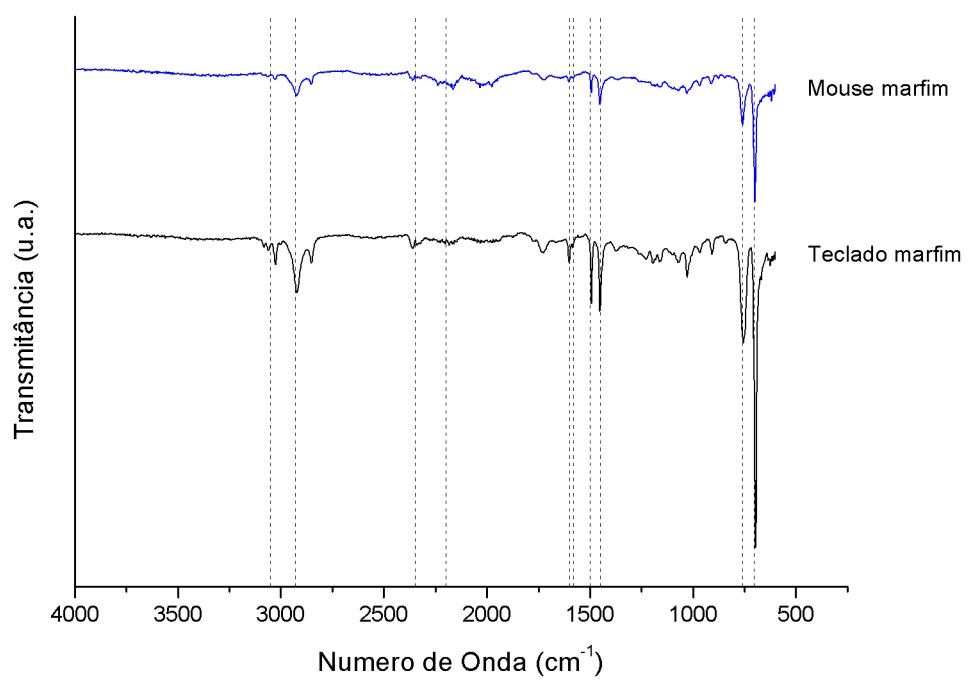


Figura 4.14: Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor marfim (*mouse* e *teclado*).

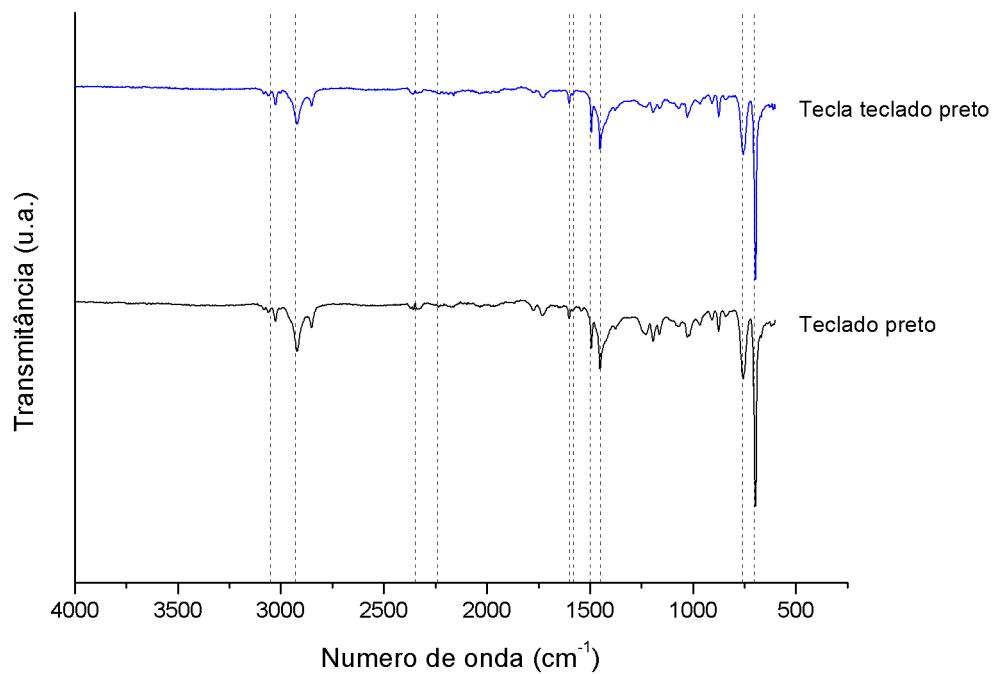


Figura 4.15: Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor preta (teclas e teclado).

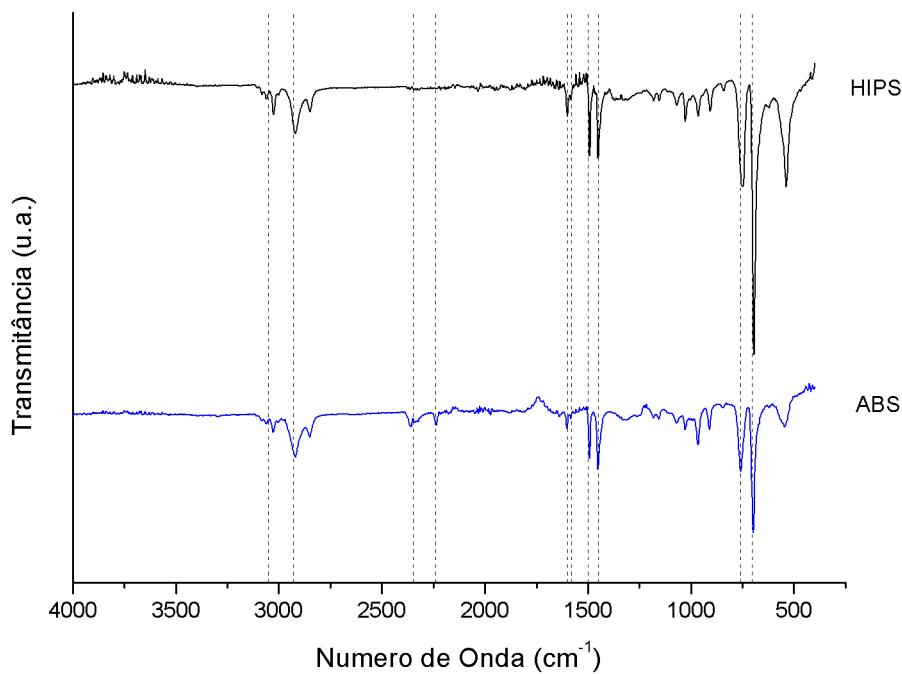


Figura 4.16: Espectros de FTIR dos polímeros comerciais (ABS e HIPS).

A Figura 4.17 mostra com mais clareza a semelhança dos espectros referentes às amostras poliméricas, e possibilita verificar a presença dos seguintes grupos funcionais (LAMPMAN *et al.*, 2010; REENA *et al.*, 2011):

- estiramentos  $C_{sp^2} - H$  de aromático: bandas entre 3100 e 3000  $cm^{-1}$ ;
- estiramentos  $CH_3$ ,  $CH_2$  e  $CH$ : bandas entre 3000 e 2840  $cm^{-1}$ ;
- grupo nitrila: banda entre 2260 e 2220  $cm^{-1}$ ;
- $C = C$  de aromático: 2 a 4 bandas em 1600, 1580, 1500 e 1450  $cm^{-1}$  referentes às vibrações de núcleos aromáticos, sujeitos a efeitos de conjugação;
- anel aromático monossubstituído: dubletos em 770 a 730  $cm^{-1}$  e 710 a 690  $cm^{-1}$  referentes à deformação angular de 5  $H$  adjacentes.

As análises de FTIR parecem confirmar que a constituição majoritária das carcaças estudadas é composta por HIPS e ABS.

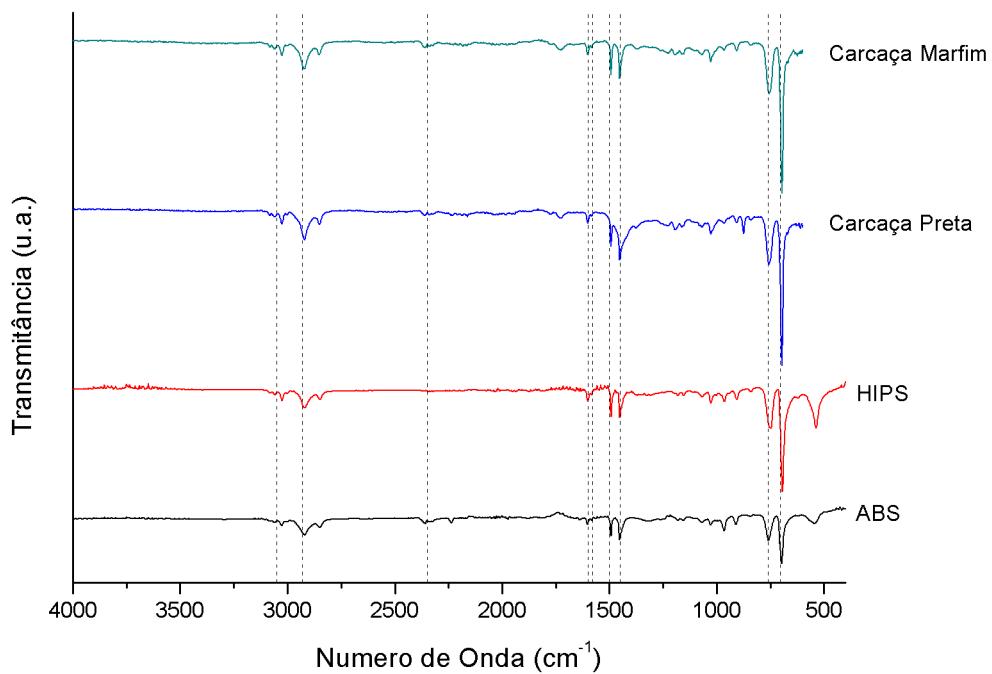


Figura 4.17: Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor preta (teclas e teclado).

#### 4.2.3 Difratometria de raios X (DRX)

Para investigar a estrutura cristalina dos materiais poliméricos, foi realizada a análise de difração de raios X. Conforme se pode notar na Figura 4.18, as amostras de polímeros comerciais ABS e HIPS apresentam picos largos em  $2\theta=20^\circ$  e  $2\theta=42^\circ$ , que indicam a ordenação dos planos a curta distância, confirmando o comportamento amorfo do ABS e HIPS (HIRAYAMA, 2015).

Nos polímeros pós-consumo, 4.19, além do comportamento amorfo dos materiais, é possível identificar fases cristalinas em pequenas quantidades. As carcaças de coloração preta e marfim apresentaram picos em  $2\theta=27,5^\circ$ ,  $2\theta=36,1^\circ$ ,  $2\theta=54,3^\circ$ , correspondentes à fase cristalina de rutilo,  $TiO_2$  (dióxido de titânio), segundo a base de dados presente no software Jade 5, fornecido pela empresa Materials Data Inc (MDI).

Adicionalmente, conforme se observa na Figura 4.19, a carcaça de coloração preta apresenta picos em  $2\theta=30^\circ$ ,  $2\theta=39,7^\circ$ ,  $2\theta=43,2^\circ$ ,  $2\theta=47,7^\circ$ ,  $2\theta=49,2^\circ$ ,  $2\theta=57,2^\circ$ , os quais, segundo HIRAYAMA (2015), podem representar a fase referente ao trióxido de antimônio,  $Sb_2O_3$ , que atua como retardante de chama (CADORE *et al.*, 2008), ou sulfeto de antimônio,  $Sb_2S_3$ , constituinte de pigmento responsável por conferir a coloração preta ao material (CADORE *et al.*, 2008). A presença destes compostos pode explicar a degradação incompleta dos polímeros pós-consumo de coloração

preta, observada na análise termogravimétrica, representada na Figura 4.9.

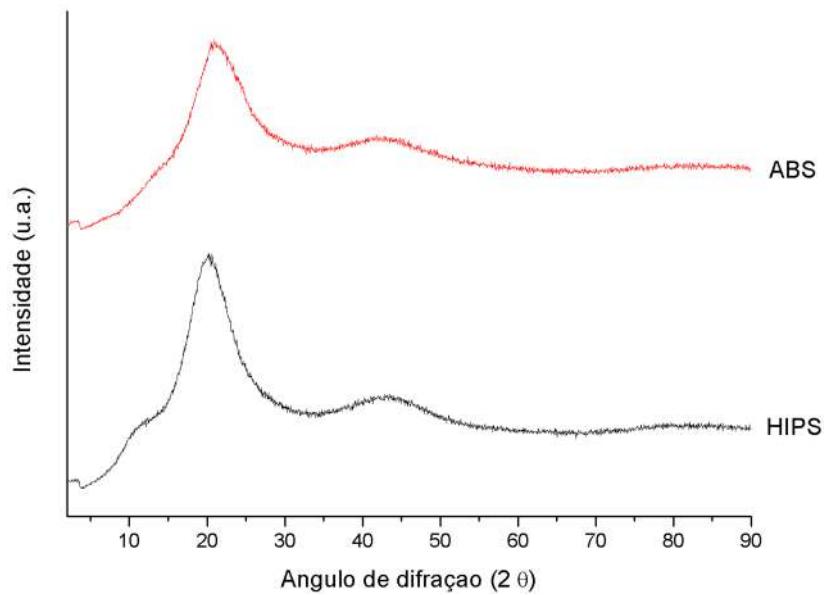


Figura 4.18: Difratograma dos polímeros comerciais ABS e HIPS.

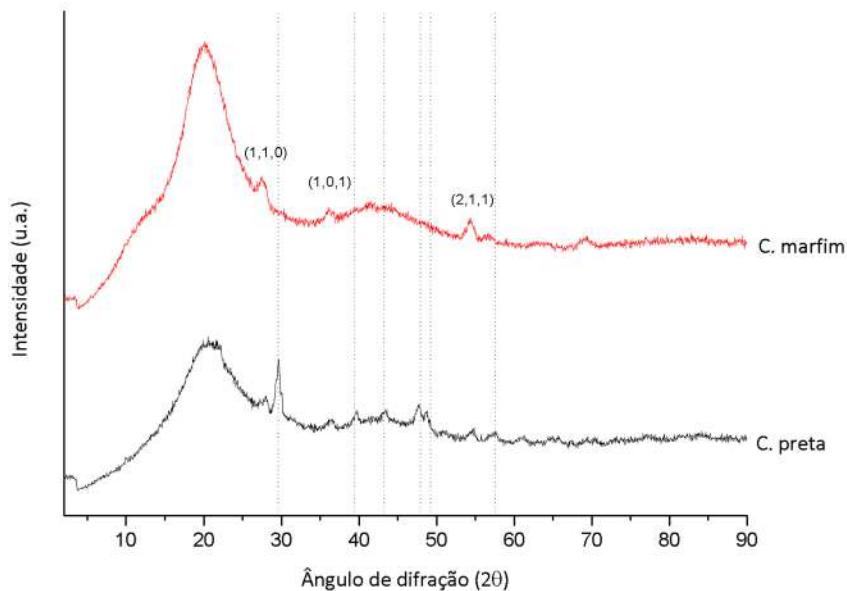


Figura 4.19: Difratograma das amostras de computador pós-consumo (carcaças marfim e preta).

Baseado nos dados de HIRAYAMA (2015), que podem ser conferidos na Tabela 2.2, embora não tenha sido identificada a presença de antimônio nos itens *mouse* e *teclado*, este elemento foi encontrado majoritariamente em monitores. No entanto, as análises de DRX da carcaça de coloração preta apontam picos que podem ser representativos da fase de trióxido de antimônio, largamente utilizado como supressores de chama.

Os demais elementos listados na Tabela 2.2 podem estar relacionados a outros

aditivos, como antioxidantes, estabilizantes térmicos e fotoquímicos (contendo Ba, Ca, Cd, Mg, Pb, Sn e Zn), agentes antibloqueio, agentes acoplantes, plastificantes (ex. fosfatos), cargas, lubrificantes e modificadores de impacto, que constam na formulação destes REEEs. Estes elementos podem apresentar-se em pequena quantidade e não devem influenciar muito as propriedades do material (HIRAYAMA, 2015).

#### 4.2.4 Conclusões parciais

As caracterizações por análise termogravimétrica possibilitaram perceber que os perfis de degradação são similares para todas as amostras poliméricas, apresentando certa estabilidade térmica até cerca de 300 °C e perda de massa máxima em aproximadamente 430 °C.

A degradação dos polímeros foi completa até 500 °C, com exceção da carcaça preta que apresentou estabilidade térmica do material até 850 °C, indicando a presença de compostos inorgânicos e demais aditivos. A presença de fases cristalinas apontadas por DRX para a amostra de carcaça preta confirma a presença de compostos inorgânicos na amostra.

Os espectrogramas dos materiais poliméricos apresentaram banda referente ao grupo nitrila,  $CN$ , para todos os materiais analisados, exceto para o polímero HIPS, e bandas características de compostos aromáticos. A semelhança dos espectros indicou que a constituição majoritária dos polímeros pós-consumo é de ABS e HIPS.

O termograma do bagaço de laranja indicou elevada complexidade da degradação da matéria orgânica, quando comparado aos perfis de degradação dos polímeros e apresentou grande quantidade de água na amostra, aproximadamente 80% em peso. O espectro de FTIR do bagaço de laranja apontou bandas significativas dos grupos carbonila,  $C = O$ , e hidroxila,  $O - H$ , indicando que a amostra analisada é rica em compostos oxigenados e água.

### 4.3 Ensaios de Pirólise

Conforme visto na Seção 3.2.2.1, foi realizado um planejamento experimental, de modo a avaliar a influência da temperatura e da presença de catalisador nos testes de pirólise e pirólise catalítica dos polímeros ABS e HIPS. Durante esta etapa, os experimentos foram realizados em triplicata na temperatura intermediária de 600 °C, na presença e na ausência da zeólita H-USY.

Foram realizados 88 experimentos: 58 experimentos pertencentes ao planejamento experimental; 7 repetições dentro do planejamento; 7 experimentos que apresentaram algum tipo de problema operacional ou instabilidade, e que, por este mo-

tivo, foram invalidados; e 16 experimentos da etapa de *screening*, para reconhecimento da unidade, avaliação da influência da vazão de inerte e pirólise térmica e catalítica da biomassa. A Tabela A.1 apresenta a nomenclatura adotada (código) e as condições experimentais empregadas para cada procedimento experimental. A Tabela A.2 apresenta os rendimentos encontrados pra cada fração gerada no processo de pirólise. Essas tabelas podem ser consultadas no Apêndice A.

### 4.3.1 Pirólise dos Polímeros Comerciais

Os polímeros comerciais foram pirolisados na ausência e na presença do catalisador H-USY a diferentes temperaturas (500, 600 e 700 °C) de modo a avaliar a influência destas duas variáveis sobre o rendimento e a natureza dos produtos formados.

#### 4.3.1.1 Poliestireno de alto impacto - HIPS

##### Quantificação das frações obtidas

Os rendimentos das frações líquida, gasosa e sólida oriundas da pirólise térmica e da pirólise catalítica de HIPS podem ser analisados na Tabela 4.1. A quantificação foi realizada por meio dos cálculos descritos na Seção 3.2.2.2. Vale ressaltar que a fração correspondente à incrustação é atribuída à quantidade de material retido ao longo da unidade.

Tabela 4.1: Quantificação das frações obtidas na pirólise térmica e catalítica do polímero comercial HIPS.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador (H-USY)	Óleo de pirólise (%)	Resíduos sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
	Pi41	700	P	65,85	1,6	18,05	14,5
	Pi77	500	P	40,2	4,44	33,66	21,7
	Pi22	700	A	90,37	0,9	5,22	3,51
	Pi10	500	A	94,18	1,77	2,28	1,77
Σ	Pi42	600	P	64,74	2,22	20,96	12,08
	Pi54	600	P	53,27	2,14	22,49	22,1
	Pi69	600	P	53,16	1,12	23,3	22,42
	Pi23	600	A	92,91	1,22	4,26	1,61
	Pi29	600	A	90,25	2,07	1,35	6,33
	Pi71	600	A	90,76	0,97	2,92	5,35

A=Ausência de catalisador

P=Presença de catalisador

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam os rendimentos das frações geradas na pirólise térmica e catalítica de HIPS, respectivamente, empregando-se três diferentes temperaturas.

Conforme pode ser observado na Figura 4.20, a pirólise de HIPS conduz a um elevado rendimento da fração líquida, independente da temperatura empregada, com geração de até 95% da fração líquida. Esse resultado pode ser considerado muito bom e útil para a reciclagem química do produto.

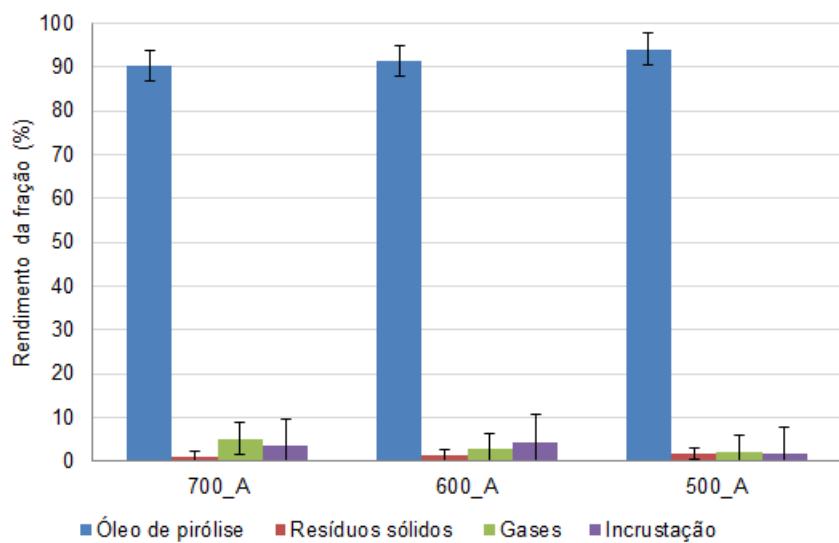


Figura 4.20: Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise térmica de HIPS a 500, 600 e 700 °C.

A Figura 4.20 sugere que a temperatura exerce pouca influência na pirólise térmica de HIPS, uma vez que esperava-se que o aumento da temperatura operacional conduzisse a um significativo aumento da fração gasosa. A quantidade da fração sólida não apresentou alteração significativa com a temperatura, o que também era previsto, já que a análise termogravimétrica do HIPS, apresentada na Figura 4.10, apontou variação mínima de massa a partir de 500 °C, indicando que nesta temperatura o polímero já havia apresentado degradação completa. Esses resultados indicam que o processo de reciclagem química desses materiais pode ser conduzido de forma robusta na faixa operacional considerada.

A Figura 4.21 apresenta o rendimento das frações obtidas na pirólise catalítica de HIPS. Os dados apontam uma redução significativa no rendimento de óleo produzido em relação à pirólise térmica, atingindo uma queda de cerca de 50%. A redução da fração líquida foi acompanhada por um aumento significativo de gases não condensáveis, o que era esperado, uma vez que o catalisador atua no craqueamento das vapes geradas durante a pirólise, gerando moléculas ainda menores. Portanto, o uso de uma linha de exaustão acoplada a um leito catalítico pode conferir flexibilidade operacional ao processo.

Conforme se pode notar na Figura 4.21, diferentemente do observado na pirólise térmica do HIPS, a temperatura influencia na pirólise catalítica, aumentando-se a quantidade de líquido conforme aumenta-se a temperatura. Assim, admite-se que o catalisador pode sofrer desativação quando submetido a temperaturas mais elevadas, aparentando possuir maior atividade catalítica frente a baixas temperaturas, pois a diminuição da quantidade de líquido concomitante ao aumento de gases aponta para a efetividade do craqueamento catalítico, proporcionado pela presença do catalisador H-USY.

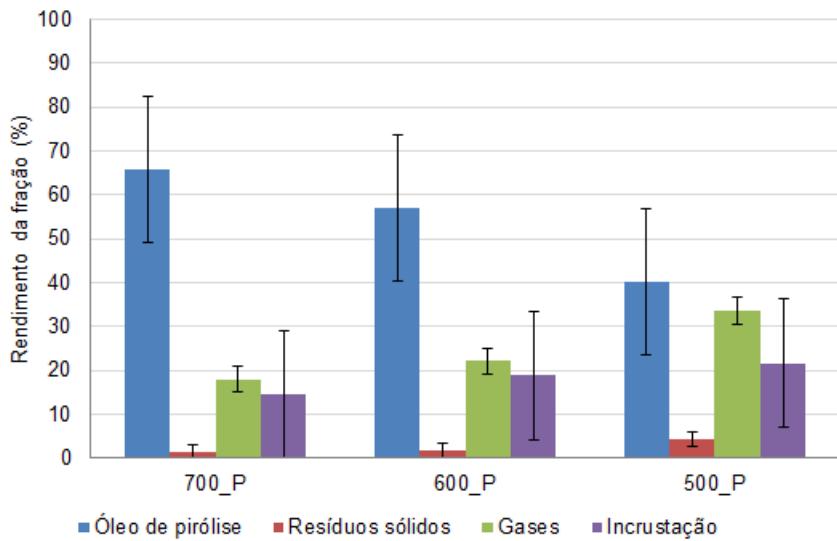


Figura 4.21: Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica de HIPS, empregando o catalisador H-USY a 500, 600 e 700 °C.

A quantidade de material incrustado foi relativamente alta, quando comparada à mesma fração na pirólise de HIPS, na ausência de catalisador. Este aumento pode estar atribuído à quantidade de material carbonáceo aderido ao catalisador ao longo dos procedimentos experimentais. Esse é um aspecto negativo e ainda pouco explorado da pirólise catalítica.

Esperava-se que a quantidade de sólidos gerados na pirólise catalítica fosse a mesma da pirólise na ausência de catalisador, uma vez que o craqueamento catalítico ocorre após o processo de pirólise. No entanto, a pirólise catalítica a 500 °C apresentou um valor acima do esperado para o limite superior da média amostral, referente a fração sólida da pirólise de HIPS, o que pode ser atribuído a erros experimentais. Embora a diferença não seja muito grande, a presença do leito catalítico aumenta um pouco a pressão operacional, o que pode explicar o resultado.

Adicionalmente, foi realizada uma análise de covariância entre as variáveis envolvidas no planejamento experimental, após a devida normalização dos dados, com o objetivo de avaliar o grau de dependência funcional existente entre as variáveis distintas (SCHWAAB e PINTO, 2007). Com o auxílio do software *Statistica*, calculou-se

a matriz de correlação entre as variáveis dependentes (variáveis resposta) e independentes envolvidas nos processos de pirólise térmica e catalítica, como pode ser conferido na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Matriz de correlação entre as variáveis envolvidas no processo de pirólise do HIPS.

Variáveis	TEMP	CAT	ÓLEO	R. SÓLIDOS	GASES	INC
TEMP	<i>1,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,18</i>	<i>-0,60</i>	<i>-0,18</i>	<i>-0,11</i>
CAT	<i>0,00</i>	<i>1,00</i>	<b>-0,94</b>	<i>0,47</i>	<b>0,94</b>	<b>0,91</b>
ÓLEO	<i>0,18</i>	<b>-0,94</b>	<i>1,00</i>	<b>-0,63</b>	<b>-0,99</b>	<b>-0,97</b>
R. SÓLIDOS	<i>-0,60</i>	<i>0,47</i>	<b>-0,63</b>	<i>1,00</i>	<b>0,66</b>	<i>0,50</i>
GASES	<i>-0,18</i>	<b>0,94</b>	<b>-0,99</b>	<b>0,66</b>	<i>1,00</i>	<b>0,92</b>
INC	<i>-0,11</i>	<b>0,91</b>	<b>-0,97</b>	<i>0,50</i>	<b>0,92</b>	<i>1,00</i>

Os valores absolutos de correlação muito próximos a zero (máximo de 0,25) apontam que o grau de correlação entre as variáveis analisadas é baixo, e pode indicar que não há dependência entre elas. No entanto, o valor igual a zero não significa necessariamente que as variáveis sejam de fato independentes (SCHWAAB e PINTO, 2007). Os valores em destaque na Tabela 4.2 apontam graus de correlação elevados entre as variáveis envolvidas, sendo que valores positivos indicam que há dependência direta entre as mesmas, de modo que ambas sofram flutuações do resultado na mesma direção. Valores negativos indicam que a dependência é inversa e por este motivo, as variáveis estão sujeitas a flutuações contrárias (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Segundo a matriz de correlação apresentada, a presença de catalisador influencia mais drasticamente as variáveis dependentes que a temperatura, como observado nas Figuras 4.20 e 4.21. Conforme observa-se, a presença de catalisador contribui para uma diminuição da quantidade de óleo de pirólise gerado, aumentando as frações de gases e de incrustados, o que condiz com o observado na Figura 4.21. Observa-se que a quantidade de óleo apresenta dependência inversa com a quantidade de resíduos sólidos, gases e incrustados, confirmada claramente no experimento que envolve a pirólise catalítica, ilustrado na Figura 4.21. Observa-se também a relação de dependência direta entre a formação de gases e incrustados, que está fortemente associada à presença de catalisador no meio e à formação de resíduo sobre o catalisador.

A matriz de covariâncias também aponta a existência de dependência direta entre os rendimentos das frações sólida e gasosa, muito embora essa relação seja

mais tênue e possa ser explicada pelo aumento da pressão do gás com a inserção do leito catalítico.

### **Caracterização dos produtos obtidos**

Conforme já mencionado, a pirólise dos polímeros produz três frações: líquida, sólida e gasosa. Por limitações operacionais, não foi possível realizar a coleta e a caracterização dos gases não-condensáveis. Uma amostra da fração sólida foi analisada por FTIR e TGA e a fração líquida, denominada óleo de pirólise, foi caracterizada por FTIR e GCMS.

Duas amostras da fração sólida, obtidas na pirólise térmica de HIPS a 500 e 700 °C, foram caracterizadas por FTIR a fim de avaliar a influência da temperatura sobre as propriedades do resíduo.

A Figura 4.22 apresenta os espectros de FTIR para as amostras de resíduos sólidos provenientes da pirólise de HIPS a 500 °C e a 700 °C. Segundo GAO (2010), o resíduo sólido proveniente da pirólise de poliestireno consiste basicamente de carbono (96,61%) e oxigênio (3,39%). O oxigênio é proveniente dos aditivos orgânicos e inorgânicos adicionados ao produto. Conforme se observa na Figura 4.22, é possível encontrar bandas relacionadas à ligação  $C - O$  em 680, 715, 870 e  $1514\text{ cm}^{-1}$  (GUNASEKARAN *et al.*, 2006) no resíduo gerado a 500 °C. Não é possível observar a mesma banda no resíduo gerado a 700 °C. Isto pode estar relacionado à completa degradação do polímero, restando apenas carbono em sua composição.

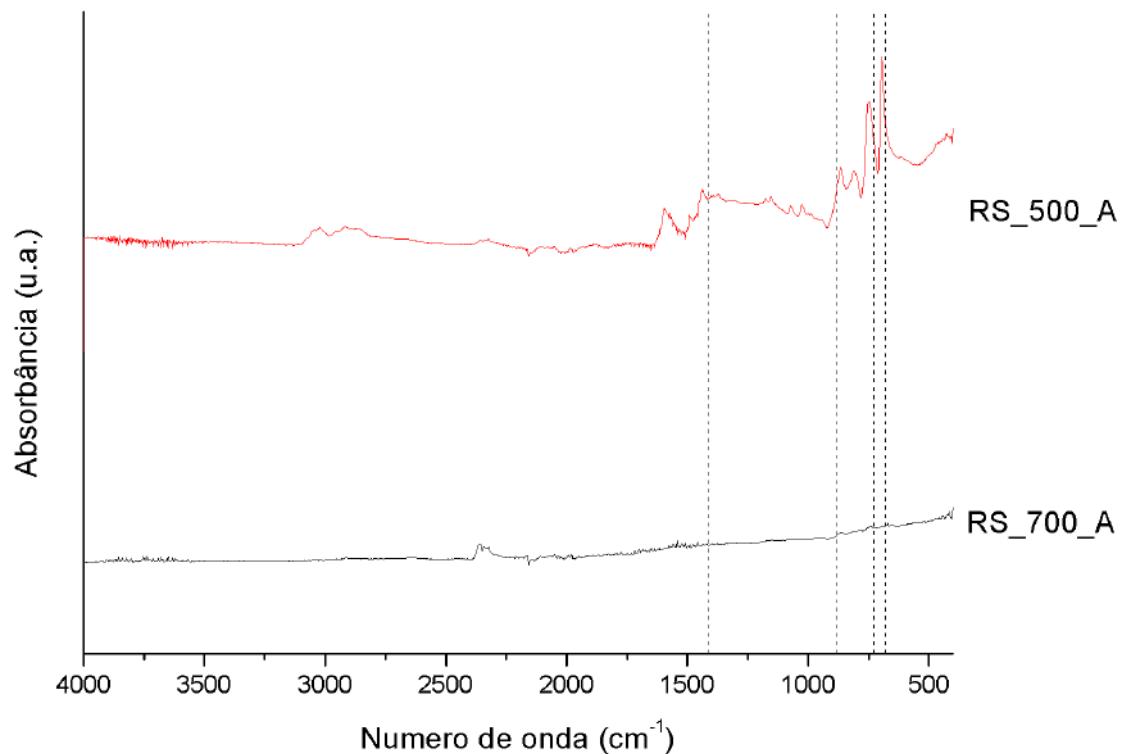


Figura 4.22: Espectros de FTIR das amostras de resíduos sólidos geradas na pirólise do HIPS na ausência de catalisador, a 500 e 700 °C.

O resíduo sólido proveniente do processo de pirólise térmica a 500 °C foi caracterizado por análise termogravimétrica, Figura 4.23, tendo-se observado que o material não se encontrava completamente degradado, já que se observou perda de massa do sólido quando foi aquecido a temperaturas superiores a 500 °C. Portanto, parte do resíduo sólido pode ser ainda queimada a temperaturas mais altas. A despeito disso, parte do resíduo é estável a 900 °C indicando a presença de resíduos inorgânicos.

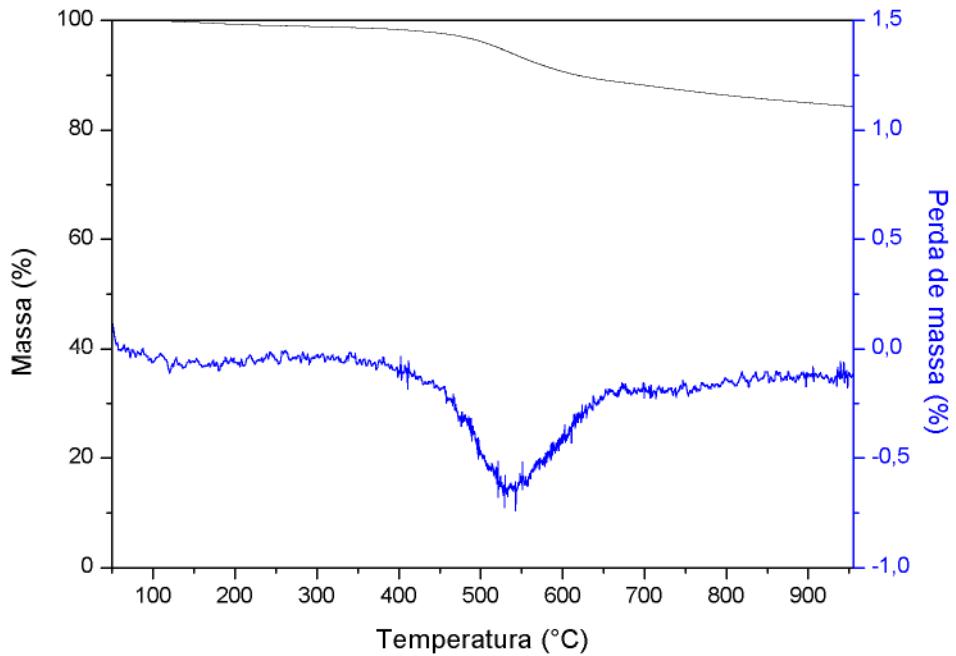


Figura 4.23: Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise de HIPS a 500 °C.

Três amostras de óleo provenientes da pirólise térmica de HIPS a 500, 600 e 700 °C foram analisadas por FTIR. Conforme apresentado na Figura 4.24, os espectros mostraram-se bastante semelhantes entre si, a despeito dos produtos gerados terem sido gerados em diferentes condições operacionais. Apesar dos óleos serem constituídos por misturas altamente complexas em termos de composição, a análise de FTIR permitiu a identificação de bandas características de compostos aromáticos.

As bandas destacadas na Figura 4.24 são características de deformações e estiramientos de:

- $C - H$  de aromático: banda sutil posicionada em aproximadamente  $3030\text{ cm}^{-1}$ ;
- $CH_2$ : carbono secundário apresenta banda entre  $2960$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ ;
- $C = C$  de alcenos conjugados: bandas entre  $1650$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ ;
- $C = C$  de aromáticos: duas a quatro bandas em  $1600$ ,  $1580$ ,  $1500$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ ;
- $RHC = CH_2$ : deformação angular fora do plano. Apresenta bandas em  $990$  e  $910\text{ cm}^{-1}$ .
- anel aromático monossubstituído: bandas entre  $770$  e  $730\text{ cm}^{-1}$  e entre  $760$  e  $690\text{ cm}^{-1}$ .

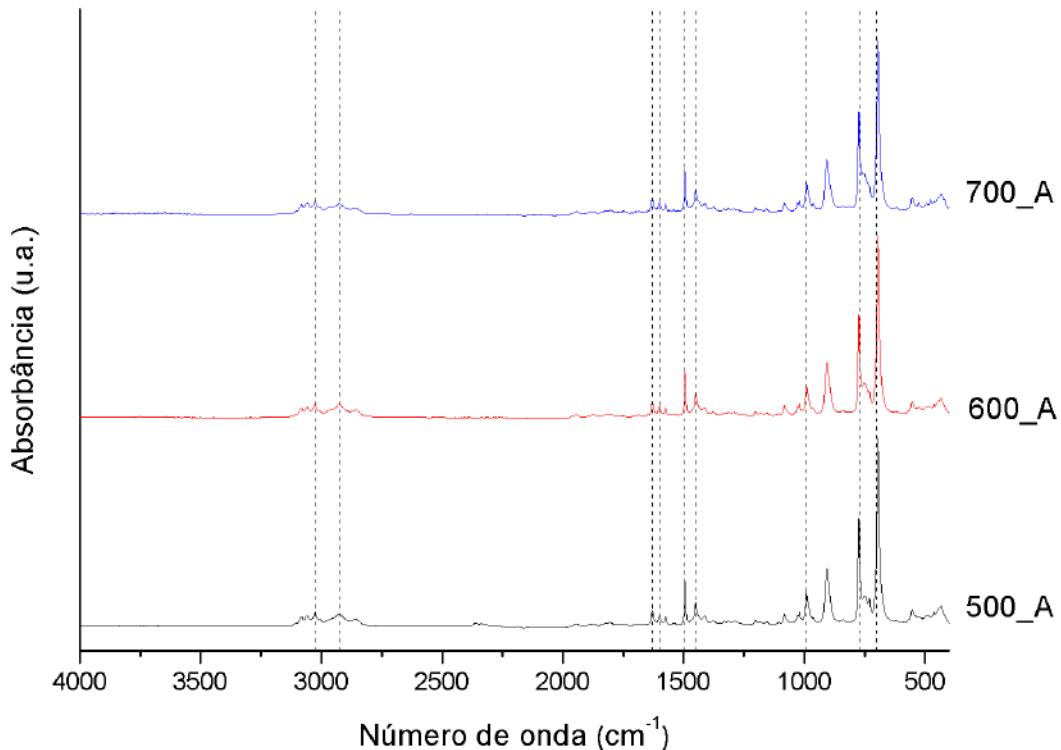


Figura 4.24: Espectros de FTIR das amostras de óleo produzido na pirólise térmica de HIPS a 500, 600 e 700 °C.

Os espectros gerados apresentaram grande semelhança ao espectro de infravermelho do estireno, disponível no banco de dados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*), o que é um indicativo de que este composto esteja presente nos óleos gerados na pirólise térmica de HIPS.

Objetivando a identificação das substâncias presentes na fração líquida, as amostras de óleo de pirólise foram analisadas por GCMS. A Tabela A.3 apresenta as substâncias identificadas no óleo e suas frações em áreas correspondentes. Já a Tabela A.6 apresenta os valores obtidos no tratamento estatístico dos dados obtidos a partir das réplicas dos experimentos envolvendo a pirólise de HIPS. Ambas as tabelas podem ser consultados no Apêndice A.

A Tabela 4.3 apresenta os componentes que apresentaram maior relevância dentre todos os compostos identificados por GCMS. Nessa tabela observa-se o alto teor de estireno na fase líquida e a desalquilação do estireno promovida pelo catalisador. A Figura 4.25, apresenta de forma esquemática os compostos gerados a partir da degradação térmica e catalítica do polímero comercial HIPS.

Tabela 4.3: Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise térmica e catalítica de HIPS a 500, 600 e 700 °C.

Substância	Código	500_A	600_A	700_A	500_P	600_P	700_P
Benzeno	BNZ	0,00	0,06	0,50	18,36	13,18	7,87
Tolueno	TOL	4,48	6,32	8,98	19,68	14,25	10,55
Etilbenzeno	ETB	4,05	4,85	6,68	15,79	13,59	9,62
p-xileno	p-XI	0,00	0,00	0,00	4,25	2,13	0,49
Estireno	EST	48,47	52,96	49,00	12,29	24,25	34,81
$\alpha$ -metil estireno	$\alpha$ ME	6,24	7,60	8,32	3,82	5,32	6,62
Naftaleno	NAF	0,00	0,06	0,92	1,43	1,85	1,05
1,3 difenilpropano	BZP	4,97	3,24	2,30	3,91	3,25	3,84
Outros	Outros	31,79	24,91	23,30	20,47	22,17	25,15

\* Valores baseados na área percentual

A=Ausência de catalisador

P=Presença de catalisador (H-USY)

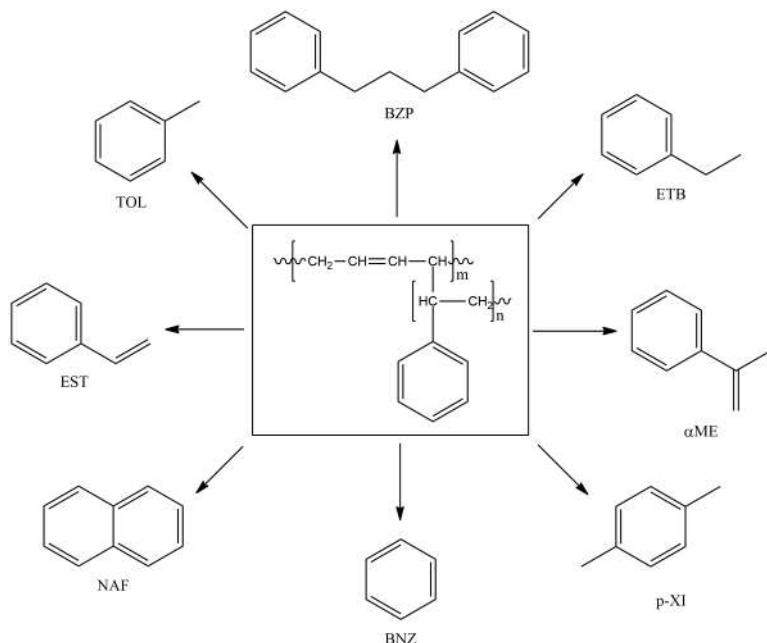


Figura 4.25: Compostos majoritários gerados a partir da despolimerização de HIPS.

O conhecimento sobre mecanismos de degradação térmica do HIPS é altamente

limitado. Ainda assim, diversos autores sugerem que a degradação ocorre por meio de reações radicalares que envolvem três etapas: iniciação, propagação e terminação (ACHILIAS e ANTONAKOU, 2015). Estas etapas encontram-se exemplificadas na Figura 4.26 e podem abranger as reações de cisão aleatória da cadeia, terminação da cadeia, abstração de hidrogênio, cisão- $\beta$ , adição de radicais e rearranjo de hidrogênio intramolecular, já descritos esquematicamente na Figura 2.13.

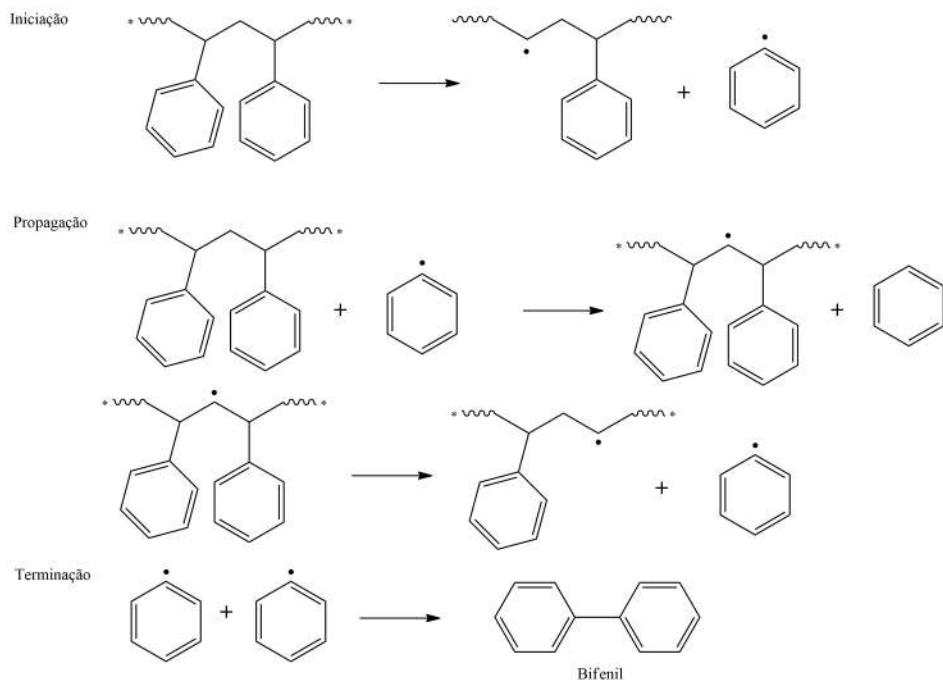


Figura 4.26: Mecanismo geral de degradação do polímero HIPS, envolvendo as etapas de iniciação, propagação e terminação. Adaptado de ACHILIAS e ANTONAKOU (2015)

Assim, pode-se propor uma rota simplificada de obtenção das principais substâncias sintetizadas a partir da reação de pirólise do polímero HIPS, sabendo que as reações de despolimerização ocorrem por cisão aleatória das ligações sob elevadas temperaturas.

A Figura 4.27 mostra a proposta inicial para a cisão aleatória do polímero. Admite-se que ocorre a dissociação homolítica da ligação  $C - C$  junto ao carbono quaternário, uma vez que o radical a ser gerado, no carbono terciário, apresenta maior estabilidade que os radicais primário e secundário (DE PAOLI, 2008).

De acordo com a Figura 4.27, pode-se observar que um dos radicais gerados durante a degradação térmica do HIPS é o mesmo radical obtido a partir da degradação do poliestireno. Por este motivo, os mecanismos propostos para esses dois polímeros seguem as mesmas rotas. Além disto, os produtos de degradação do poliestireno apresentam grande similaridade com os compostos gerados na degradação do HIPS (ACHILIAS e ANTONAKOU, 2015; ACHILIAS *et al.*, 2007; LEE, 2012).

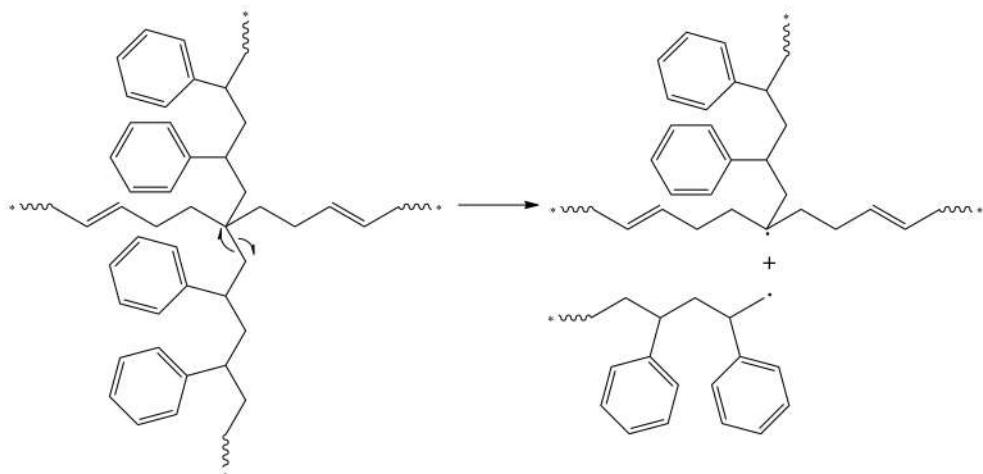


Figura 4.27: Proposta de cisão aleatória da cadeia polimérica: dissociação homolítica.

A Figura 4.28 apresenta os possíveis mecanismos de formação de estireno e  $\alpha$ -metil estireno, EST e  $\alpha$  ME. A proposição mais bem aceita na literatura é a de que estes compostos sejam obtidos a partir de cisão- $\beta$  dos radicais, levando à propagação da reação. Esta pode ser a causa dos elevados rendimentos destes compostos na fração líquida.

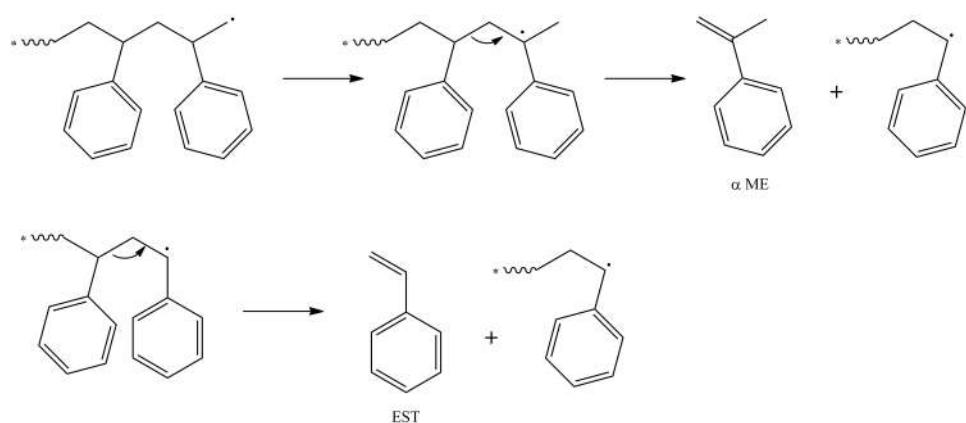


Figura 4.28: Mecanismo de cisão- $\beta$  para a obtenção de estireno e  $\alpha$ -metil estireno.

As Figuras 4.29, 4.30 e 4.31 apresentam as rotas de formação de tolueno, benzeno e etilbenzeno a partir da abstração de hidrogênio de uma cadeia adjacente, gerando como subproduto um outro radical.

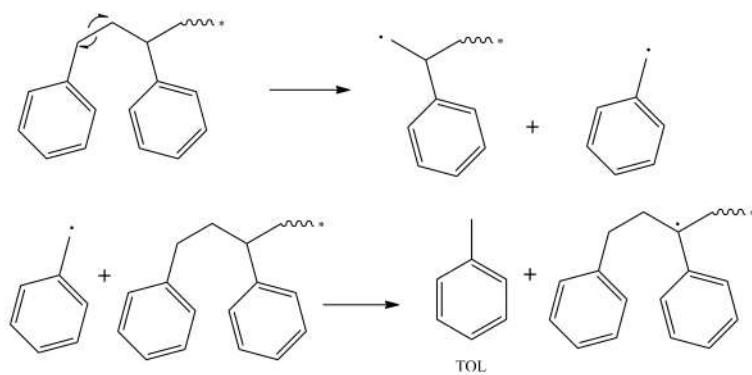


Figura 4.29: Obtenção de tolueno pela rota de abstração de hidrogênio.

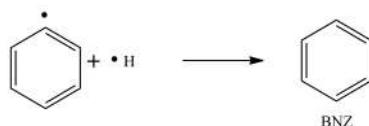


Figura 4.30: Obtenção de benzeno a partir do mecanismo de abstração de hidrogênio.

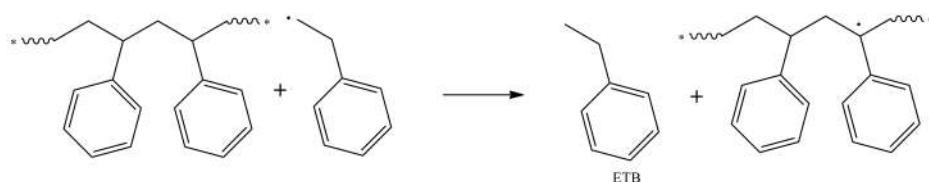


Figura 4.31: Obtenção de etilbenzeno a partir da rota de abstração de hidrogênio.

A Figura 4.32 apresenta o mecanismo de terminação por recombinação entre dois radicais, possível responsável pela obtenção de 1,3 difenil propano, BZP.

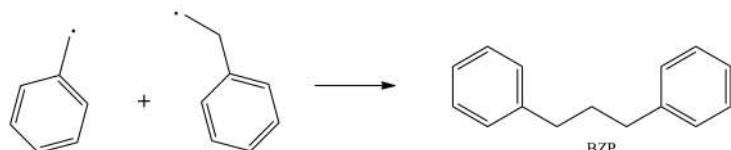


Figura 4.32: Proposta de cisão aleatória da cadeia polimérica: dissociação homolítica.

Conforme já abordado, as rotas de degradação do poliestireno podem ser aplicadas ao poliestireno de alto impacto, já que estes compostos apresentam elevada semelhança estrutural.

A Figura 4.33, proposta por OJHA e VINU (2015), apresenta um resumo das possíveis rotas de reação envolvidas na formação de vários produtos no processo de pirólise catalítica de HIPS. A etapa primordial do processo, e a mais relevante, é a protonação dos fragmentos de poliestireno, gerados a partir da cisão aleatória esquematizada na Figura 4.27, por sítios ácidos presentes nos zeólitas. A partir daí, ocorre a formação de carbocátions secundários e terciários. O carbocátion terciário,

que apresenta maior estabilidade, produzido pela Rota 1, sofre cisão- $\beta$  para formar carbocáton primário na extremidade da cadeia e uma cadeia de polímero estável com grupo benzila terminal. Este carbocáton primário pode ainda sofrer cisão- $\beta$  para dar origem ao composto estireno. A cadeia polimérica que contém o carbocáton primário, passa pela etapa de rearranjo de hidrogênio intramolecular, gerando o carbocáton terciário, mais estável. Este grupo sofre cisão- $\beta$ , formando  $\alpha$ -metil estireno e um grupo com um radical benzila terminal.

A formação de tolueno envolve rearranjo intramolecular de hidrogênio, e ressonância, para a geração de grupo aromático. A rota para obtenção de etilbenzeno envolve protonação do grupo terminal fenila, gerando carbocáton. O mesmo ocorre na síntese de 1,3 difenilpropano. A Rota 2 é seguida da cisão- $\beta$  do carbocáton secundário para formar benzeno e carbocáton secundário na cadeia alifática. Este último é submetido à ciclização para formar como intermediário um íon de cadeia polimérica, com a estrutura do indano. Este pode sofrer uma cisão- $\beta$ , seguida pela protonação do sítio ácido formando o composto indano.

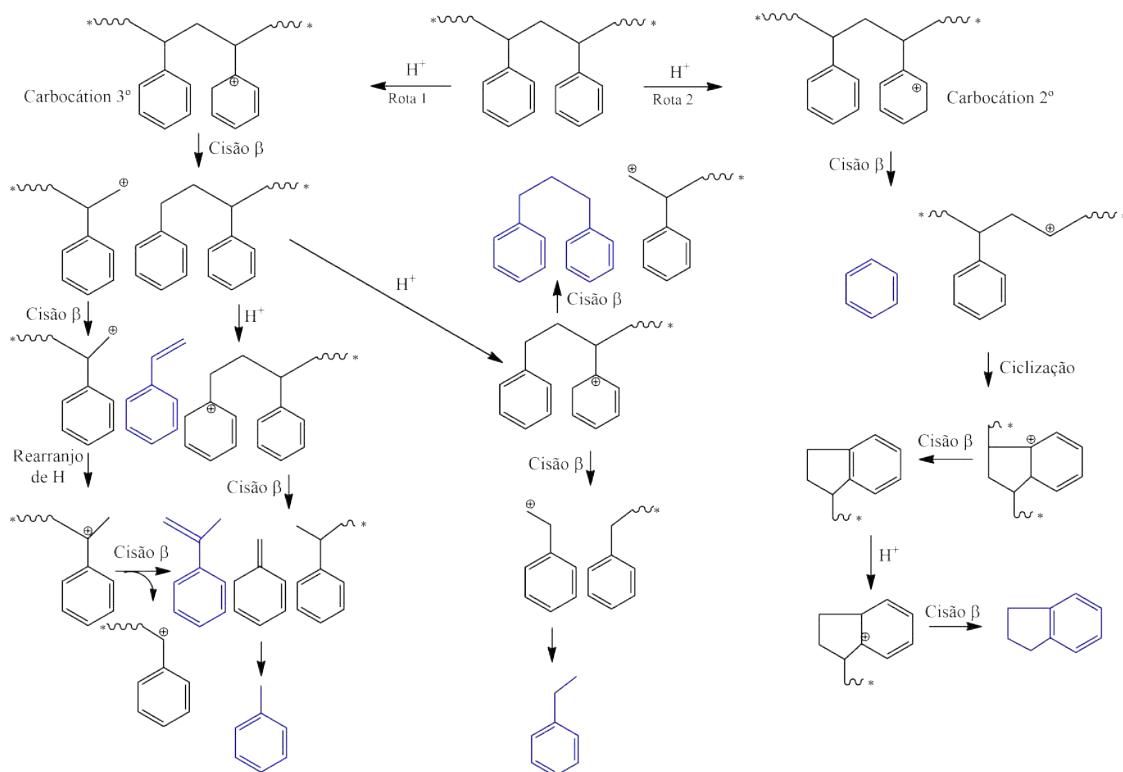


Figura 4.33: Rotas envolvidas na formação dos produtos majoritários da pirólise catalítica de poliestireno. Adaptado de OJHA e VINU (2015).

É, portanto, evidente que a formação dos produtos a partir da pirólise envolve uma rede complexa de reações. Como a protonação é a etapa essencial para a formação de qualquer produto na pirólise catalítica, a disponibilidade e a acessibilidade dos sítios ácidos influenciam fortemente a natureza dos produtos obtidos.

Os rendimentos de estireno e  $\alpha$ -metil estireno, que são formadas através da Rota 1, são inversamente proporcionais ao rendimento de benzeno, conforme verificado experimentalmente.

A Tabela 4.3 e as Figuras 4.34 e 4.35 apresentam as áreas percentuais dos produtos majoritários das reações de pirólise térmica e catalítica. De acordo com estas figuras observou-se a influência do catalisador sobre a natureza dos produtos majoritários, uma vez que o catalisador favorece a formação dos compostos benzeno, tolueno e etilbenzeno, em detrimento de estireno. Na ausência de catalisador, cerca de 60% do óleo de pirólise é constituído por estireno, enquanto na pirólise catalítica esta quantidade não chega a 40%.

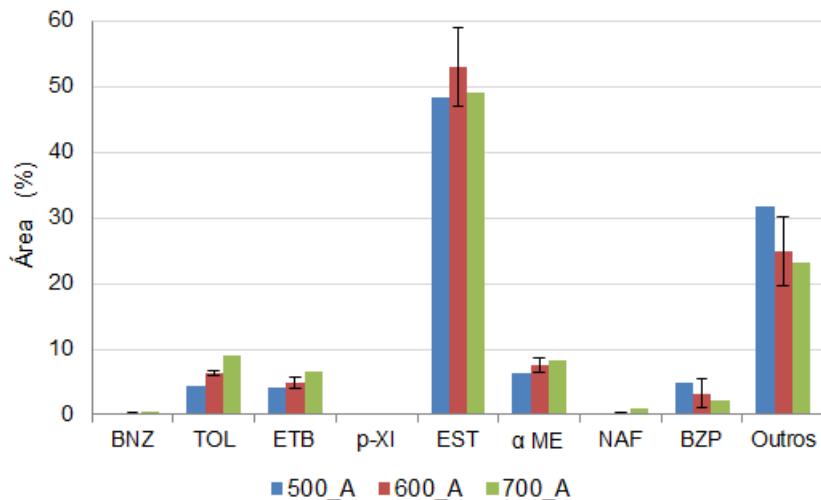


Figura 4.34: Distribuição dos produtos provenientes da pirólise térmica de HIPS.

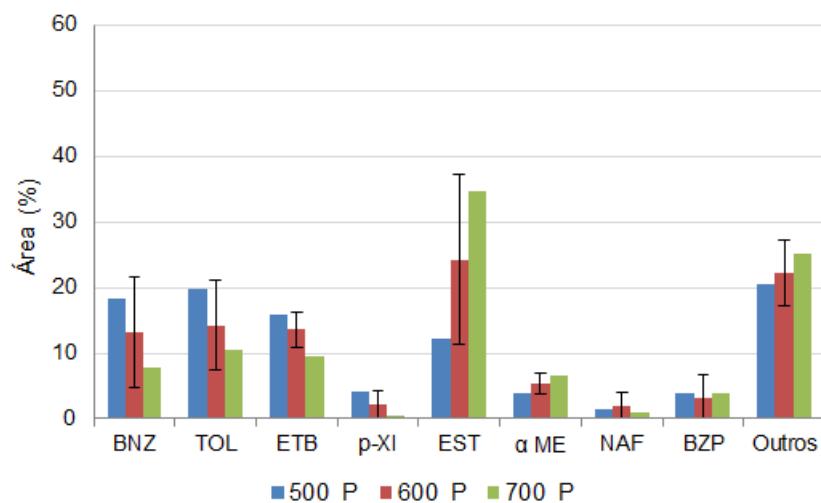


Figura 4.35: Distribuição dos produtos provenientes da pirólise catalítica de HIPS.

Com o auxílio da Tabela 4.4, é possível correlacionar a dependência entre as variáveis envolvidas no processo. A matriz de correlações apresentada na Tabela

4.4 sugere que o catalisador exerce maior influência sobre a natureza dos produtos majoritários que a temperatura. Segundo a matriz, o catalisador exerce influência direta na formação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e naftaleno, com considerável aumento destes, em detrimento da quantidade gerada de estireno e  $\alpha$ -metil estireno. Além disto, a matriz possibilita correlacionar os compostos formados na pirólise, mostrando que a formação de um pode implicar no decaimento de outro, como é o caso da formação do benzeno, que envolve necessariamente a inibição da geração de estireno e de  $\alpha$ -metil estireno. Ao mesmo tempo, pode-se notar uma dependência direta entre a formação de estireno e  $\alpha$ -metil estireno, fortemente atrelada à similaridade da rota de obtenção.

A forte dependência entre a obtenção dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno e naftaleno pode ser atribuída à presença de sítios ácidos do catalisador envolvido na pirólise catalítica. Estes sítios promovem a protonação das cadeias poliméricas, levando à formação de carbocátions, seguida por cisão- $\beta$ , principal via para a síntese destes compostos, conforme apresentado na Figura 4.33. De forma pragmática, a inclusão do leito catalítico é útil para permitir o balanceamento de composição do produto obtido, mais ou menos rico em estireno.

Tabela 4.4: Matriz de correlações entre as variáveis e a natureza dos produtos do processo de pirólise de HIPS.

Variáveis	CAT	TEMP	BNZ	TOL	ETB	p-XI	EST	$\alpha$ ME	NAF	BZP	Outros
CAT	1,00	0,00	<b>0,91</b>	<b>0,81</b>	<b>0,89</b>	0,72	<b>-0,89</b>	-0,73	<b>0,83</b>	0,10	-0,57
TEMP	0,00	1,00	-0,29	-0,19	-0,17	-0,49	0,32	0,68	0,17	-0,69	-0,22
BNZ	<b>0,91</b>	-0,29	1,00	<b>0,96</b>	<b>0,99</b>	<b>0,95</b>	<b>-1,00</b>	<b>-0,88</b>	<b>0,83</b>	0,08	-0,69
TOL	<b>0,81</b>	-0,19	<b>0,96</b>	1,00	<b>0,98</b>	<b>0,95</b>	<b>-0,95</b>	-0,77	<b>0,85</b>	-0,13	<b>-0,82</b>
ETB	<b>0,89</b>	-0,17	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	1,00	<b>0,92</b>	<b>-0,98</b>	-0,80	<b>0,90</b>	-0,08	-0,78
p-XI	0,72	-0,49	<b>0,95</b>	<b>0,95</b>	<b>0,92</b>	1,00	<b>-0,95</b>	<b>-0,90</b>	0,70	0,10	-0,67
EST	<b>-0,89</b>	0,32	<b>-1,00</b>	<b>-0,95</b>	<b>-0,98</b>	<b>-0,95</b>	1,00	<b>0,90</b>	<b>-0,82</b>	-0,13	0,64
$\alpha$ ME	-0,73	0,68	<b>-0,88</b>	-0,77	-0,80	<b>-0,90</b>	<b>0,90</b>	1,00	-0,54	-0,49	0,32
NAF	<b>0,83</b>	0,17	<b>0,83</b>	<b>0,85</b>	<b>0,90</b>	0,70	<b>-0,82</b>	-0,54	1,00	-0,33	-0,77
BZP	0,10	-0,69	0,08	-0,13	-0,08	0,10	-0,13	-0,49	-0,33	1,00	0,64
Outros	-0,57	-0,22	-0,69	<b>-0,82</b>	-0,78	-0,67	0,64	0,32	-0,77	0,64	1,00

## Perfil de aquecimento das amostras

Com o intuito de gerar os perfis de aquecimento do HIPS durante o processo de pirólise. A temperatura no interior do cadrinho de alimentação foi medida a cada 10 segundos empregando-se, para isso, um *datalogger*. A Figura 4.36 apresenta as curvas de aquecimento do HIPS em função do tempo, para cada uma das condições de trabalho (exceto para a reação de pirólise conduzida na ausência de catalisador a 500 °C, pois o equipamento ainda encontrava-se inoperante). Após a inserção completa do cadrinho no interior do forno, iniciou-se a medição da temperatura da amostra pelo *datalogger*. Por essa razão, na Figura 4.36, observa-se um rápido aumento da temperatura nos instantes iniciais da reação.

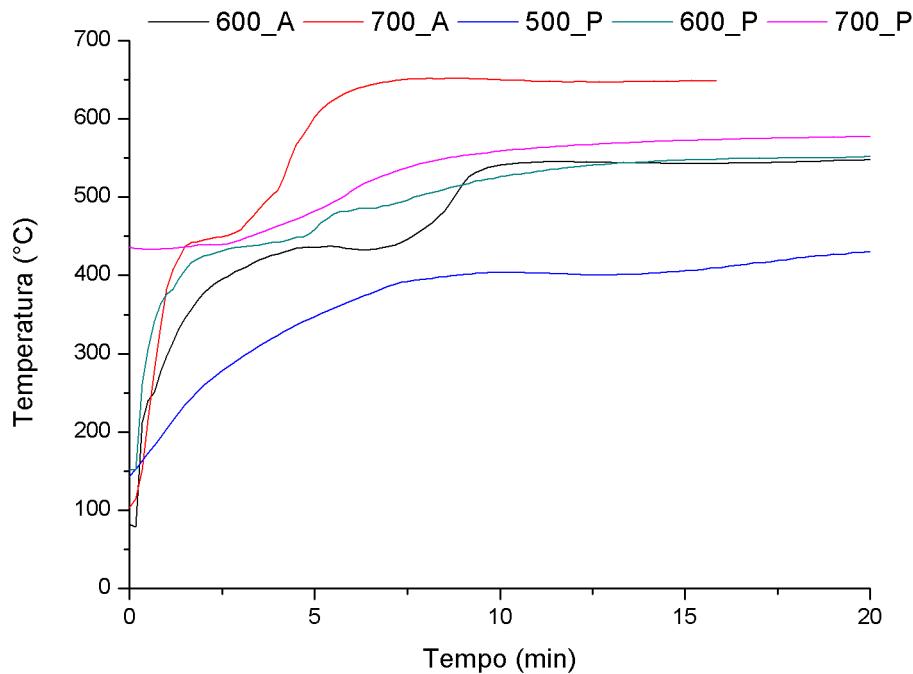


Figura 4.36: Perfil de aquecimento do polímero HIPS durante os processos de pirólise e pirólise catalítica.

De acordo com a Figura 4.36 observa-se que no experimento em que os fornos foram programados para operar a 700 °C, na ausência de catalisador, a amostra alcançou uma temperatura de cerca de 650 °C. Observa-se também que após atingir 400 °C a taxa de aquecimento aumentou consideravelmente, o que pode ser um indicativo de que este seja o momento em que ocorre a reação de degradação do polímero, uma vez que a taxa máxima de decomposição deste material ocorre em aproximadamente 430 °C. Em contrapartida, na pirólise catalítica, a temperatura da amostra não chega a 600 °C, embora apresente aumento da taxa de aquecimento em aproximadamente 430 °C. Na pirólise catalítica, o aumento da taxa de aquecimento

não é tão brusco quanto na pirólise térmica, sugerindo que as reações podem demorar mais tempo para ocorrer.

Para o caso da pirólise a 600 °C, observou-se um comportamento bastante semelhante entre as curvas de aquecimento da amostra de HIPS nas pirólises térmica e catalítica. Em ambos os casos, a temperatura final no interior do cadrinho de alimentação foi próxima à condição operada, cerca de 530 °C. No entanto, o perfil de aquecimento para a pirólise conduzida na ausência de catalisador apresentou-se semelhante ao mesmo processo conduzido na temperatura de 700 °C, com um abrupto crescimento da taxa de aquecimento em aproximadamente 430 °C.

Esperava-se que a temperatura final no interior do cadrinho fosse a mesma, considerando-se a mesma temperatura de trabalho. Desta forma, os resultados mostram que a presença do leito catalítico afeta as condições de pirólise, possivelmente por conta do aumento de pressão dos gases na seção de pirólise.

#### **4.3.1.2 Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno**

##### **Quantificação das frações obtidas**

As frações sólida, líquida e gasosa, obtidas na pirólise do polímero ABS, foram devidamente quantificadas segundo os cálculos descritos na Seção 3.2.2.2, sendo os rendimentos obtidos apresentados na Tabela 4.5 e nas Figuras 4.37 e 4.38.

De forma contrária ao observado na pirólise térmica do HIPS (Figura 4.20), a Figura 4.37 permite concluir que a temperatura de pirólise exerce grande influência sobre o rendimento do óleo de pirólise, quando o ABS é usado como matéria-prima. O aumento da temperatura favoreceu a formação de óleo de pirólise, em detrimento da fração sólida. Na reação de pirólise a 700 °C, a quantidade de resíduos sólidos foi inferior a 5% e o rendimento da fração líquida foi superior a 80%; por outro lado, a 500 °C o rendimento de óleo não alcançou 60% e houve a formação de cerca de 10% de resíduos sólidos.

Tabela 4.5: Quantificação das frações obtidas na pirólise térmica e catalítica do polímero comercial ABS.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador (H-USY)	Óleo de pirólise (%)	Resíduos sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
Pi47	ABS	700	P	51,67	1,9	23,75	22,68
Pi44	ABS	500	P	43,46	11,81	25,8	18,93
Pi25	ABS	700	A	84,68	2,42	7,96	4,94
Pi11	ABS	500	A	59,08	10,7	5,79	24,43
Pi63	ABS	600	P	50	3,36	29,98	16,66
Pi64	ABS	600	P	45,22	3,11	32,42	19,25
Pi65	ABS	600	P	51,05	4,34	27,76	16,85
Pi26	ABS	600	A	76,16	3,64	8,89	11,31
Pi43	ABS	600	A	61,49	3,04	8,78	26,69
Pi62	ABS	600	A	65,84	2,34	11,84	19,98

A=Ausência de catalisador

P=Presença de catalisador

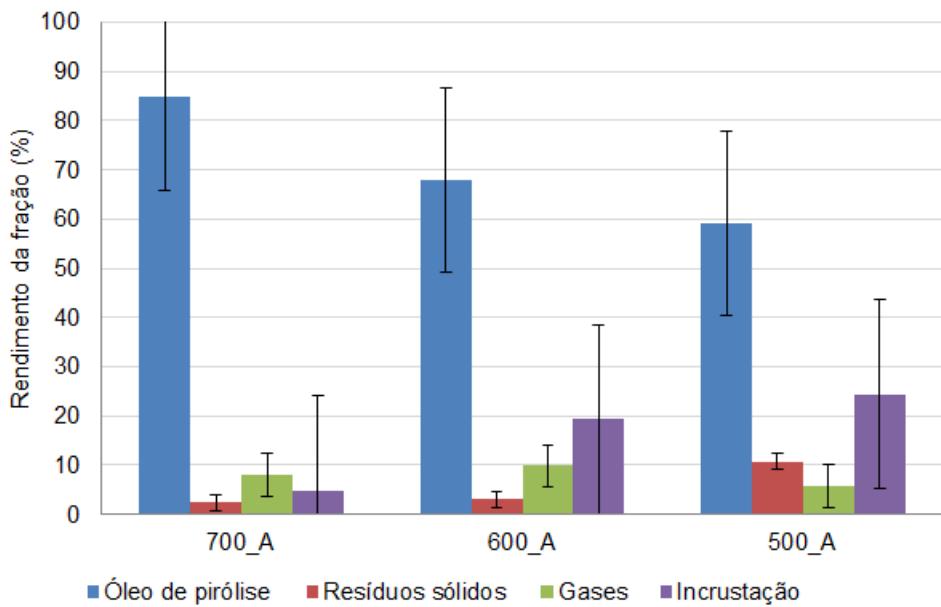


Figura 4.37: Rendimentos das frações obtidas na pirólise térmica de ABS.

Embora a análise termogravimétrica do copolímero ABS, apresentada na Figura 4.11, tenha revelado que a 500 °C a degradação do material é completa, os resultados obtidos na pirólise apontaram que nesta temperatura cerca a pirólise revela que nesta temperatura cerca de 10% do material não foi degradado, sendo, por isso necessário o emprego de temperaturas superiores de operação. Isso mostra a importância do ambiente de reação para explicar o processo de pirólise.

A quantidade de incrustados foi altamente influenciada pela temperatura de reação. Quando submetido a menores temperaturas, o sólido que não é completamente degradado pode ser impelido para o exterior do cadinho, fixando-se nas paredes do reator. Em contrapartida, a elevação da temperatura leva o material à completa degradação em vapores condensáveis e não-condensáveis, não restando materiais sólidos e/ou pastosos responsáveis pela deposição ao longo da unidade; portanto, diminuindo a quantidade de incrustados.

De acordo com a Figura 4.38, é possível perceber que a presença do catalisador influencia os rendimentos das diversas frações obtidas, e assim como observado para o polímero HIPS, a pirólise catalítica de ABS resultou num aumento considerável da quantidade de gases não condensáveis, em detrimento da fração líquida, sendo que a 700 °C o rendimento de óleo não alcançou 60%, enquanto a quantidade de gases não-condensáveis foi superior a 25%. Uma vez mais, isso ilustra a conveniência da instalação de uma linha catalítica para a flexibilidade de operação.

Além disto, a presença de catalisador implicou num aumento considerável na quantidade de incrustados, que pode ser atribuída, além da quantidade de material aderido às paredes do reator, do condensador e das conexões da tampa, à formação de coque na superfície do catalisador empregado.

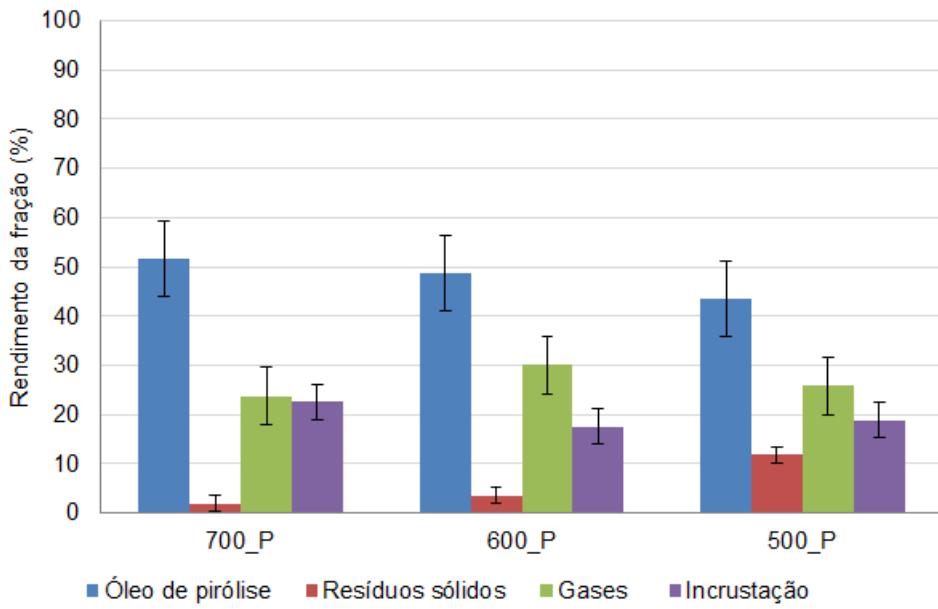


Figura 4.38: Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica de ABS.

No caso da pirólise catalítica, a temperatura apresentou pouca influência sobre as frações dos produtos gerados, exceto no caso dos resíduos sólidos, em que o aumento da temperatura favoreceu a degradação do material, diminuindo a quantidade da fração sólida. Este mesmo comportamento foi observado no processo de pirólise térmica.

Adicionalmente, realizou-se uma análise de covariância entre as variáveis operacionais e as variáveis resposta, com a finalidade de determinar a dependência entre elas. Os valores calculados pelo software *Statistica* são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Matriz de correlações entre as variáveis envolvidas no processo de pirólise do ABS.

Variáveis	TEMP	CAT	ÓLEO	RES. SÓLIDOS	GASES	INC
TEMP	1,00	0,00	0,42	<b>-0,85</b>	0,00	-0,41
CAT	0,00	1,00	<b>-0,83</b>	0,07	<b>0,97</b>	0,12
ÓLEO	0,42	<b>-0,83</b>	1,00	-0,35	<b>-0,80</b>	-0,60
RES. SÓLIDOS	<b>-0,85</b>	0,07	-0,35	1,00	-0,04	0,25
GASES	0,00	<b>0,97</b>	<b>-0,80</b>	-0,04	1,00	0,08
INC	-0,41	0,12	-0,60	0,25	0,08	1,00

A matriz de correlações apresentada na Tabela 4.6 indica que a temperatura apresenta dependência indireta com a quantidade de resíduos sólidos gerados de

maneira que o aumento da temperatura favorece a diminuição da quantidade de resíduos sólidos, conforme já discutido previamente. No entanto, o teste não aponta dependência direta entre a temperatura e a quantidade de óleo formada, o que pode ser atribuído a uma relação de não linearidade entre estas duas variáveis e à existência de outros efeitos mais marcantes, uma vez que o processo de pirólise apresentou variação considerável no rendimento de óleo, à medida que a temperatura foi elevada.

Percebe-se que o catalisador exerce forte influência na formação da fração líquida e gasosa, sendo observada dependência direta com a formação de gases em detrimento do rendimento de óleo, em conformidade com o esperado. A matriz de correlações não aponta qualquer dependência entre a presença de catalisador e a quantidade de incrustados. A correlação entre as variáveis dependentes indicou que a diminuição do rendimento de óleo de pirólise implica necessariamente em um aumento de geração de gases, o que está intimamente ligado à presença de catalisador.

### **Caracterização dos produtos obtidos**

A fração sólida, oriunda do processo de pirólise térmica de ABS, foi caracterizada por termogravimetria. As frações líquidas provenientes da pirólise térmica, realizadas a 500, 600 e 700 °C, foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho. Todas as frações líquidas foram analisadas por GCMS.

A Figura 4.39 apresenta o termograma da amostra de resíduo sólido da pirólise, realizada na ausência de catalisador, a 500 °C. De acordo com a Figura 4.39, o resíduo sólido não foi completamente degradado a 500 °C durante o processo de pirólise, embora tenha apresentado temperatura de degradação inferior àquela a que foi submetida. Este fenômeno acarretou em formação de grande quantidade de resíduos sólidos ao final da reação, o que pode estar associado a uma baixa capacidade de transferência de calor para o material no meio reacional. Deve-se ressaltar que polímeros são, normalmente, maus condutores de calor e que as análises de ATG são conduzidas com quantidades muito menores de material.

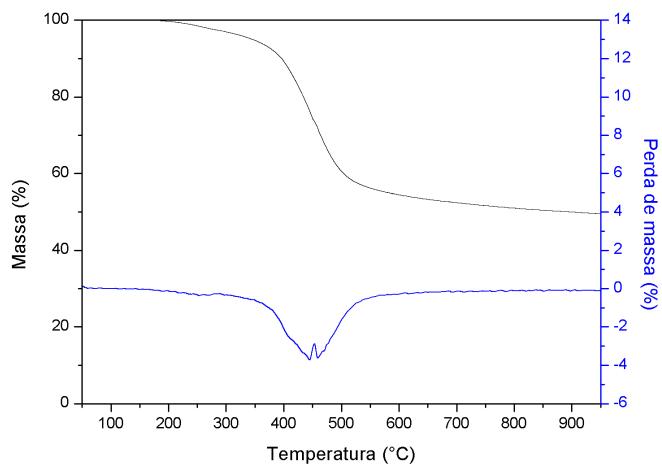


Figura 4.39: Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise térmica de ABS a 500 °C.

Três amostras de óleo provenientes da pirólise de ABS a 500, 600 e 700 °C foram analisadas por FTIR. Além de denotar grande similaridade entre si, apresentaram conformidade com as amostras de óleo provenientes da pirólise de HIPS nas mesmas condições, o que pode ser verificado na Figura 4.24. Os espectros mostrados na Figura 4.40 exibiram as mesmas bandas características de compostos aromáticos, indicando que os principais componentes do óleo de pirólise apresentam natureza aromática.

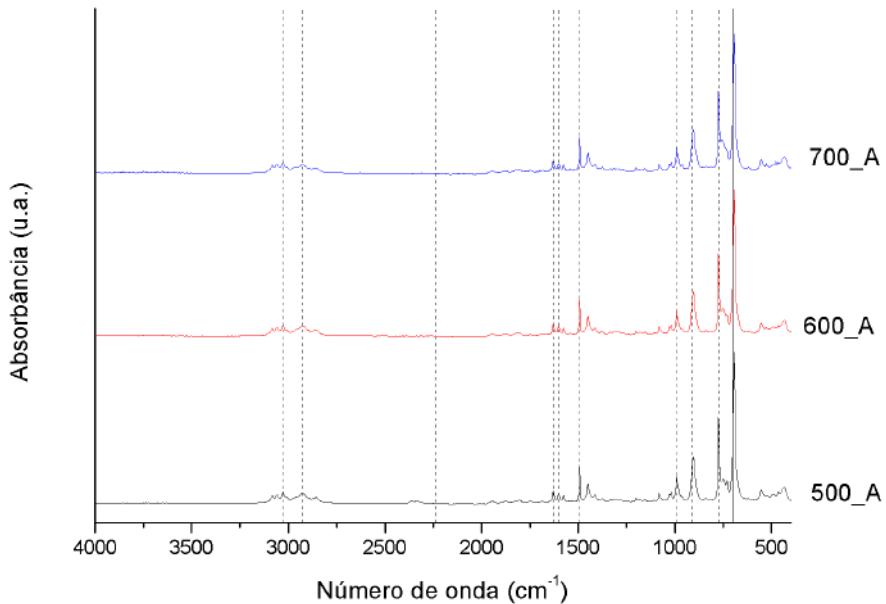


Figura 4.40: Espectros de FTIR das amostras de óleo geradas a partir da pirólise térmica a 500, 600 e 700 °C.

O óleo de pirólise foi ainda caracterizado por GCMS, visando à identificação dos compostos presentes na mistura. A Tabela 4.7 apresenta os compostos majoritários gerados no processo de pirólise do ABS. A Tabela mostra que a temperatura favorece a produção de estireno, resultando na queda do percentual de produtos de alta massa molar. De forma similar, o catalisador favorece a desalquilação do estireno, como observado para o HIPS.

Tabela 4.7: Porcentagem em área cromatográfica dos produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise térmica e catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C.

Substância	Sigla	500_A	600_A	700_A	500_P	600_P	700_P
Benzeno	BNZ	0,00	0,04	0,72	9,49	11,73	10,93
Tolueno	TOL	3,90	5,63	10,21	13,35	15,99	14,59
Etilbenzeno	ETB	4,99	5,62	8,02	16,31	12,29	11,96
Estireno	EST	29,10	38,04	42,84	5,77	18,00	27,83
$\alpha$ -metil estireno	$\alpha$ ME	6,79	7,55	9,03	3,00	6,12	7,85
1,3 difenilpropano	BZP	4,31	1,99	2,11	7,76	3,86	3,76
Benzenebutanenitrila	BZB	9,20	8,28	5,01	4,75	1,41	1,33
Outros	Outros	41,72	32,85	22,06	39,56	30,61	21,74

\* Valores baseados na área percentual

A=Ausência de catalisador

P=Presença de catalisador

A Figura 4.41 apresenta de forma esquemática os principais compostos formados a partir da degradação térmica e catalítica do polímero comercial ABS.

As Figuras 4.42 e 4.43 apresentam a distribuição dos produtos majoritários oriundos da pirólise térmica e catalítica de ABS, respectivamente, identificados por GCMS. A análise da Figura 4.42 possibilita perceber que a temperatura exerceu influência, não só sobre a quantidade, mas também sobre a natureza dos produtos gerados, uma vez que, a 700 °C, a quantidade formada de estireno ultrapassou 40%, enquanto a 500 °C não chegou a 30%.

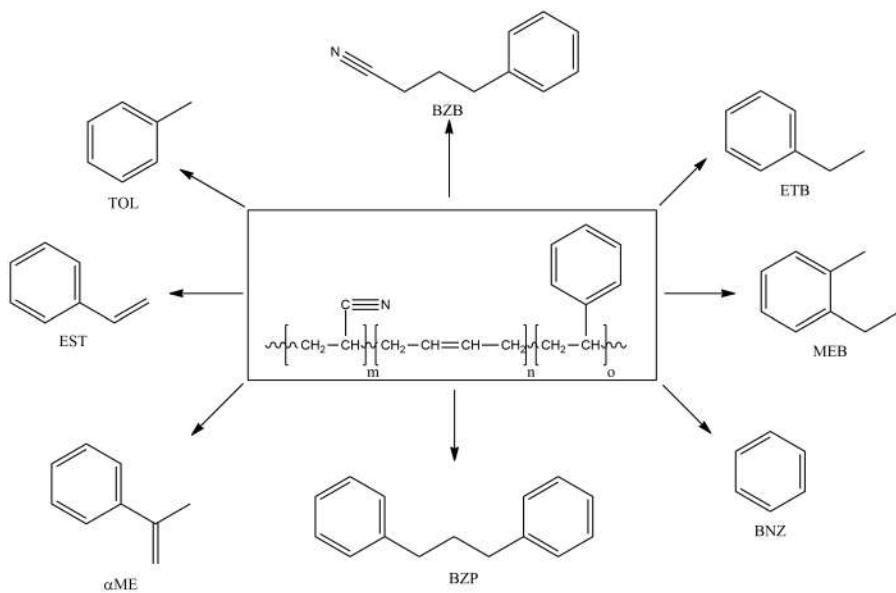


Figura 4.41: Distribuição dos produtos majoritários provenientes da pirólise de ABS.

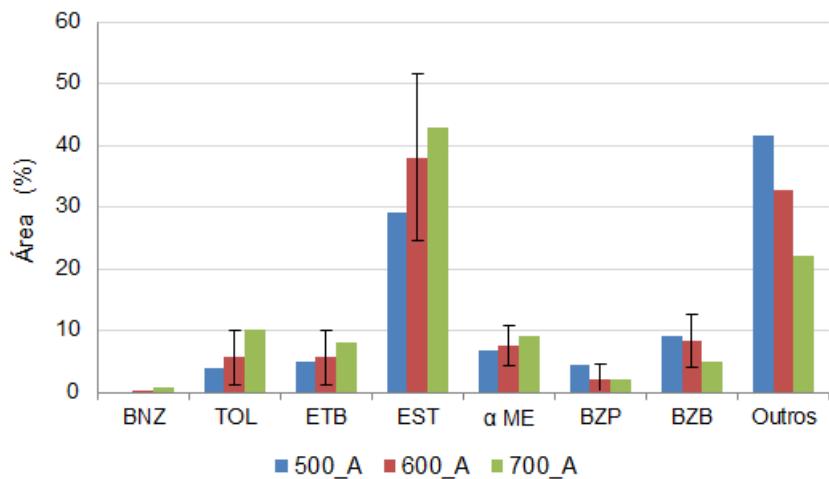


Figura 4.42: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise térmica de ABS.

Comparando a distribuição de produtos obtidos na pirólise térmica e catalítica, é possível perceber que o catalisador desempenha um papel fundamental na natureza dos produtos presentes na fração líquida. A 500 °C, a quantidade de estireno não chegou a 10%, e as quantidades de benzeno, tolueno e etilbenzeno foram de 10, 15 e 18% respectivamente. Já na pirólise térmica, a quantidade de estireno é próxima a 30%, e a porção das demais espécies supracitadas não chegou a 5%. Este resultado permite concluir que a H-USY promoveu a conversão de estireno a benzeno, tolueno e etilbenzeno.

Adicionalmente, foi realizada uma análise de correlação entre as variáveis, de modo a detectar possíveis dependências entre os objetos de estudo. Os valores de correlação calculados no software *Statistica* são apresentados na Tabela 4.8.

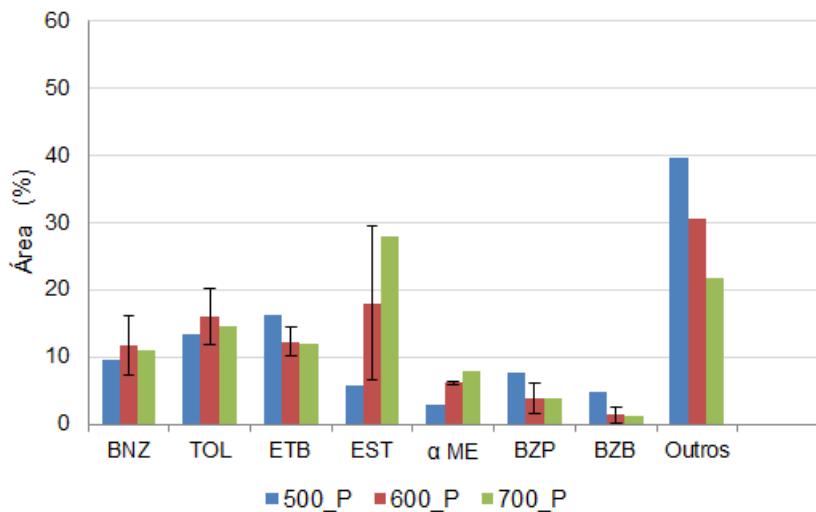


Figura 4.43: Distribuição dos produtos majoritários provenientes da pirólise catalítica de ABS.

A partir da matriz de correlações gerada, é possível observar que a temperatura influencia diretamente a obtenção de  $\alpha$ -metil estireno, embora não influencia muito a quantidade de estireno gerada, que é muito mais afetada pela presença de catalisador. O catalisador, analogamente ao esperado, apresentou dependência direta com a formação de benzeno, tolueno e etilbenzeno, e indireta com os compostos estireno e  $\alpha$ -metil estireno, consumidos no processo catalítico.

A análise por correlação permitiu ainda avaliar a interdependência entre as variáveis resposta. Com isto, é possível notar que o aumento da quantidade de tolueno, benzeno e etilbenzeno está diretamente atrelado ao consumo de estireno e  $\alpha$ -metil estireno e, claro, à presença de catalisador.

A Tabela A.4, que pode ser consultada no Apêndice A, exibe as substâncias detectadas por GCMS das amostras líquidas formadas a partir dos processos de pirólise do ABS. Conforme se nota, grande parte dos compostos gerados na pirólise de ABS também foi formada na pirólise de HIPS. No entanto, foram detectadas 19 substâncias a mais no óleo proveniente da pirólise de ABS, dentre os quais a grande maioria é caracterizada como nitrogenados, o que certamente pode ser atribuído à presença do grupo nitrila no copolímero estudado.

Tabela 4.8: Matriz de correlações entre as variáveis e a natureza dos produtos do processo de pirólise de ABS.

Variáveis	TEMP	CAT	BNZ	TOL	ETB	EST	$\alpha$ ME	BZB	BZP	Outros
TEMP	<b>1,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,06</b>	<b>0,24</b>	<b>-0,05</b>	<b>0,48</b>	<b>0,68</b>	<b>-0,57</b>	<b>-0,62</b>	<b>-0,74</b>
CAT	<b>0,00</b>	<b>1,00</b>	<b>0,98</b>	<b>0,91</b>	<b>0,91</b>	<b>-0,83</b>	<b>-0,56</b>	<b>-0,70</b>	<b>-0,15</b>	<b>-0,12</b>
BNZ	<b>0,06</b>	<b>0,98</b>	<b>1,00</b>	<b>0,94</b>	<b>0,87</b>	<b>-0,80</b>	<b>-0,49</b>	<b>-0,76</b>	<b>-0,22</b>	<b>-0,15</b>
TOL	<b>0,24</b>	<b>0,91</b>	<b>0,94</b>	<b>1,00</b>	<b>0,90</b>	<b>-0,62</b>	<b>-0,31</b>	<b>-0,87</b>	<b>-0,27</b>	<b>-0,42</b>
ETB	<b>-0,05</b>	<b>0,91</b>	<b>0,87</b>	<b>0,90</b>	<b>1,00</b>	<b>-0,77</b>	<b>-0,57</b>	<b>-0,59</b>	<b>0,06</b>	<b>-0,23</b>
EST	<b>0,48</b>	<b>-0,83</b>	<b>-0,80</b>	<b>-0,62</b>	<b>-0,77</b>	<b>1,00</b>	<b>0,89</b>	<b>0,30</b>	<b>-0,21</b>	<b>-0,41</b>
$\alpha$ ME	<b>0,68</b>	<b>-0,56</b>	<b>-0,49</b>	<b>-0,31</b>	<b>-0,57</b>	<b>0,89</b>	<b>1,00</b>	<b>-0,02</b>	<b>-0,39</b>	<b>-0,64</b>
BZB	<b>-0,57</b>	<b>-0,70</b>	<b>-0,76</b>	<b>-0,87</b>	<b>-0,59</b>	<b>0,30</b>	<b>-0,02</b>	<b>1,00</b>	<b>0,44</b>	<b>0,56</b>
BZP	<b>-0,62</b>	<b>-0,15</b>	<b>-0,22</b>	<b>-0,27</b>	<b>0,06</b>	<b>-0,21</b>	<b>-0,39</b>	<b>0,44</b>	<b>1,00</b>	<b>0,38</b>
Outros	<b>-0,74</b>	<b>-0,12</b>	<b>-0,15</b>	<b>-0,42</b>	<b>-0,23</b>	<b>-0,41</b>	<b>-0,64</b>	<b>0,56</b>	<b>0,38</b>	<b>1,00</b>

## Perfil de aquecimento das amostras

A Figura 4.44 apresenta os perfis de aquecimento do polímero ABS ao longo das reações de pirólise, na presença e na ausência de catalisador. A temperatura da amostra, no interior do cadrinho de alimentação, foi coletada com o auxílio de um *datalogger* a cada 10 segundos.

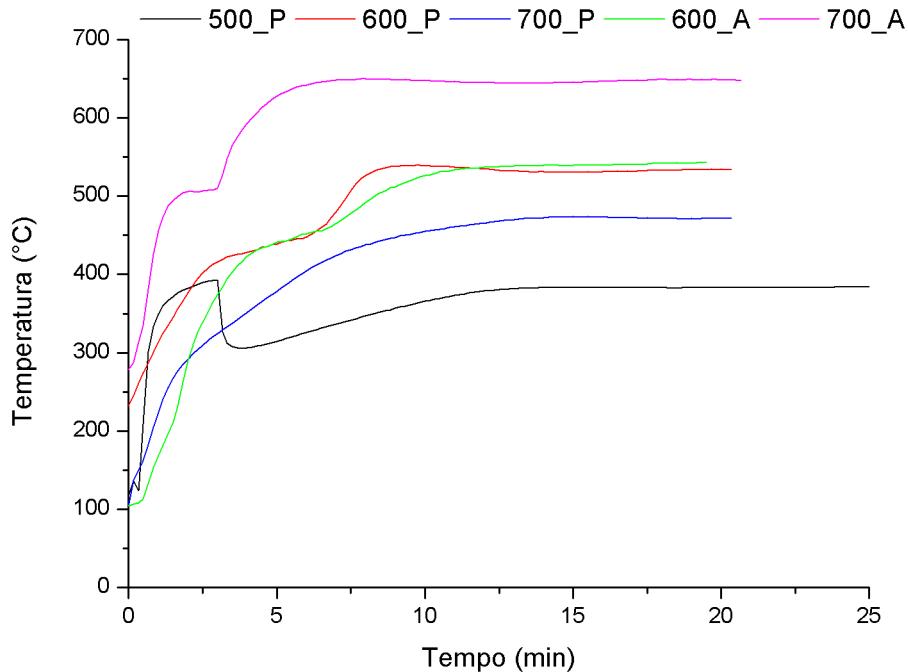


Figura 4.44: Perfil de aquecimento do polímero ABS durante os processos de pirólise e pirólise catalítica.

As curvas de aquecimento do polímero ABS, que encontram-se na Figura 4.44, possibilitaram perceber uma certa semelhança no perfil de aquecimento do ABS com o HIPS, muito embora a 700 °C a temperatura final no interior do cadrinho não tenha ultrapassado 500 °C durante a pirólise catalítica, temperatura inferior ao máximo valor obtido durante a mesma condição operacional na pirólise do HIPS. Além disto, observou-se decaimento brusco na temperatura dentro do cadrinho durante a pirólise catalítica conduzida a 500 °C.

A presença de catalisador interfere na temperatura da amostra, sendo mais perceptível a 700 °C, onde a temperatura da amostra não ultrapassa 500 °C, no entanto, são necessários mais estudos para compreender este fenômeno. Ainda assim, parece óbvio uma vez mais que a presença do leito catalítico afeta bastante o desempenho do processo de aquecimento, possivelmente por conta de mudanças das quantidades de gases no reator.

#### 4.3.1.3 Conclusões parciais

As reações de pirólise térmica dos polímeros comerciais apresentaram elevado rendimento de óleo, chegando a 95% para o HIPS, com geração de estireno de aproximadamente 50%, e a 85% para o ABS, gerando até 45% de estireno.

A temperatura não influenciou significativamente os rendimentos das frações obtidas e a natureza dos produtos presentes no óleo de pirólise oriundo da pirólise térmica de HIPS, o que contradiz. Em contrapartida, no caso da pirólise térmica de ABS, a temperatura foi considerada uma variável importante para o processo, pois o aumento da temperatura (de 500 para 700 °C) levou a um aumento de cerca de 25% da fração líquida em detrimento da fração sólida; a temperatura também apresentou influência na natureza dos produtos presentes na fração líquida, de modo que o aumento da temperatura favoreceu a formação de estireno, apresentando aumento de aproximadamente 15% (de 500 para 700 °C), e favorecendo a seletividade dos produtos, uma vez que diminui a quantidade de produtos minoritários (denominado de outros).

Diferentemente do observado para a pirólise térmica de HIPS, a pirólise catalítica sofreu influência significativa da temperatura no rendimento das frações geradas e na natureza dos produtos presentes no óleo de pirólise. O aumento da temperatura favoreceu a formação da fração líquida (cerca de 65%), em detrimento da fração gasosa (cerca de 20%), o que pode ser atribuído à desativação do catalisador quando submetido à temperatura mais elevada (700 °C). A 500 °C observou-se um aumento da fração gasosa (cerca de 35%) em detrimento da fração líquida (cerca de 40%), gerando grande quantidade de compostos incrustados (aproximadamente 20%) que pode ser atribuído à formação de coque na superfície do catalisador. Desta forma, é possível inferir que a quantidade de incrustados pode estar diretamente relacionada à formação de coque, e assim, à atividade do catalisador, uma vez que a reação gerou grande quantidade de gases, principal produto do craqueamento catalítico. Em contrapartida, diferentemente do observado para a pirólise térmica de ABS, a pirólise catalítica de ABS não apresentou influência significativa dos rendimentos das frações obtidas.

A presença da zeólita H-USY levou a uma queda significativa da quantidade da fração líquida (queda de 50% a 500 °C e de 25% a 700 °C) e aumento da fração gasosa (cerca de 35% a 500 °C e 15% a 700 °C) quando comparado à pirólise de HIPS na ausência de catalisador. Um comportamento semelhante foi observado entre as reações de pirólise térmica e catalítica de ABS, com diminuição considerável da fração líquida (cerca de 35% a 700 °C e 15% a 500 °C) e aumento da fração gasosa (cerca de 15% para todas as temperaturas avaliadas).

A presença de catalisador e a temperatura também influenciaram a natureza dos

produtos presentes no óleo de pirólise do HIPS. Observou-se que a pirólise catalítica leva a uma diminuição considerável da formação de estireno, levando à geração de benzeno, tolueno e etilbenzeno, sendo que o aumento da temperatura favorece a formação de estireno, chegando a 35% a 700 °C e a 12% a 500 °C, demonstrando uma vez mais que o aumento da temperatura pode levar à desativação do catalisador. Um comportamento semelhante foi observado no caso do ABS; a presença de catalisador levou a um aumento das quantidades de benzeno, tolueno e etilbenzeno, em detrimento de estireno (30% a 700 °C e menos de 10% a 500 °C), sendo que o aumento da temperatura demonstrou novamente a possibilidade de desativação do catalisador empregado, com maior geração de estireno.

A natureza dos produtos gerados a partir da pirólise dos polímeros comerciais apresentou grande semelhança, com exceção dos compostos nitrogenados, presentes apenas no óleo oriundo da pirólise de ABS.

#### **4.3.2 Pirólise e co-pirólise térmica e catalítica dos polímeros pós-consumo**

Os polímeros pós-consumo foram pirolisados em diferentes condições operacionais, com a finalidade de avaliar a influência da temperatura, do catalisador H-USY e do bagaço de laranja sobre o rendimento das frações líquida, sólida e gasosa bem como sobre a natureza dos produtos formados. As reações ocorreram seguindo o planejamento experimental proposto na Tabela 3.2, apresentada na Seção 3.2.2.1. Vale ressaltar que o bagaço de laranja foi empregado com o intuito de simular a presença de contaminantes ricos em água e compostos oxigenados.

Além das reações de pirólise e co-pirólise térmica e catalítica, empregando-se H-USY, a carcaça marfim foi submetida a ensaios de pirólise e co-pirólise catalítica empregando-se H-ZSM5. Foram realizados ainda testes envolvendo pirólise e co-pirólise catalítica da carcaça marfim, envolvendo a mistura física entre o catalisador H-USY e a carga de alimentação. Ademais, foi avaliada a influência da temperatura do catalisador na natureza dos produtos formados.

##### **4.3.2.1 Carcaça preta**

###### **Quantificação das frações obtidas**

Os rendimentos das frações líquida, gasosa e sólida oriundas da pirólise térmica e catalítica da carcaça preta podem ser consultados na Tabela 4.9 e encontram-se ilustrados nas Figuras 4.45 e 4.46.

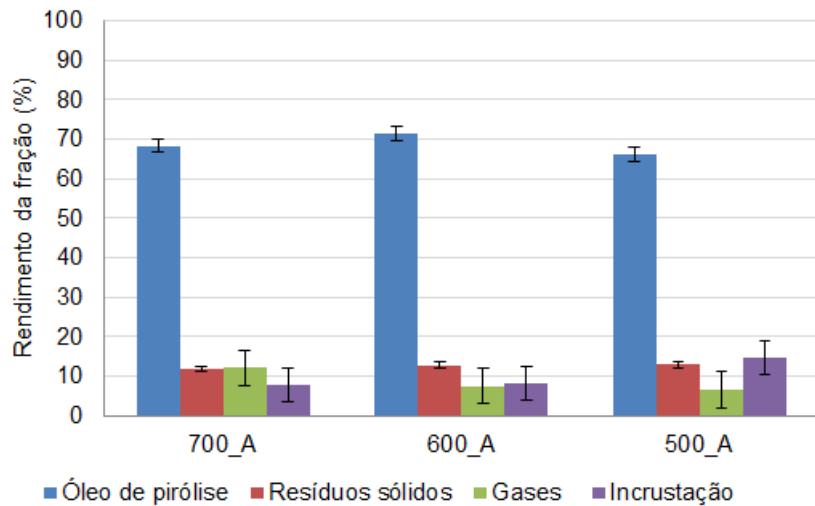


Figura 4.45: Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo.

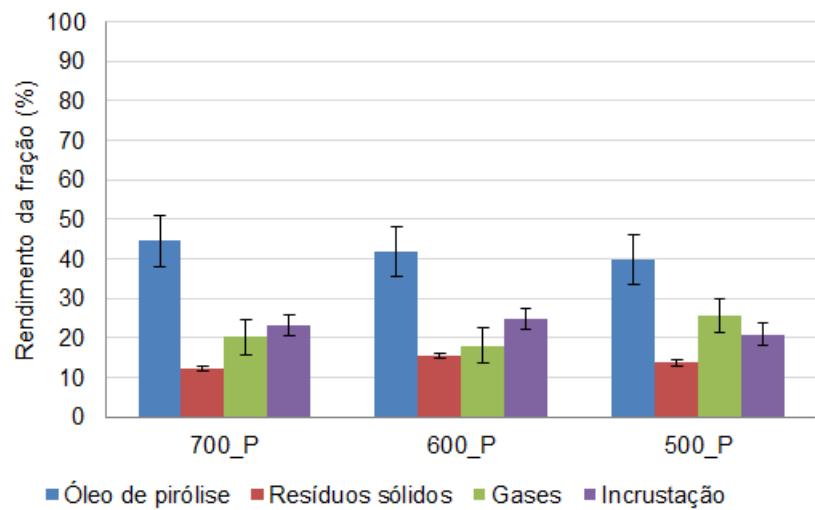


Figura 4.46: Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo.

De acordo com as Figuras 4.45 e 4.46 é possível perceber que a presença do catalisador altera significativamente os rendimentos das frações líquida, gasosa e de incrustados. A quantidade de óleo teve uma redução de cerca de 20%, quando comparado à pirólise térmica e a quantidade de gases não condensáveis subiu de aproximadamente 10% para 20%. Além disto, a quantidade de incrustados aumentou cerca de 15%, o que pode ser atribuído à geração de coque na superfície do catalisador, conforme já discutido anteriormente. A porção correspondente aos resíduos sólidos não sofreu alteração, mantendo um valor constante para todas as condições, entre 10 e 15%. Aparentemente, a temperatura de pirólise não apresentou influência significativa sobre os rendimentos gerados, sugerindo a presença de HIPS.

Tabela 4.9: Quantificação das frações obtidas a partir dos processos de pirólise e co-pirólise, térmica e catalítica, da carcaça preta pós-consumo.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador (H-USY)	Biomassa (Bag. Laranja)	Rendimento (%)	Resíduos Sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
Pi68	CP	700	P	P	45,81	9,26	34,07	10,86
Pi39	CP	700	P	A	44,47	12,29	20,15	23,09
Pi33	CP	700	A	P	66,6	9,54	9,12	14,74
Pi27	CP	700	A	A	68,35	11,81	12,04	7,8
Pi82	CP	500	P	P	38,32	9,81	42,93	8,94
Pi45	CP	500	P	A	39,85	13,66	25,56	20,93
Pi35	CP	500	A	P	68,15	13,27	13,06	5,52
Pi13	CP	500	A	A	65,97	12,89	6,44	14,7
Pi70	CP	600	P	P	44,54	9,57	32,64	13,25
Pi40	CP	600	P	A	41,71	15,47	18,07	24,75
Pi34	CP	600	A	P	56,65	9,61	18,91	14,83
Pi28	CP	600	A	A	69,76	13,14	6,94	10,16
Pi57	CP	600	P	A	33,04	13,27	29,29	24,4
Pi36	CP	600	A	P	67,04	9,06	11,44	12,46
Pi46	CP	600	A	A	72,14	12,06	11,7	4,1
Pi58	CP	600	A	A	72,68	13,04	3,85	10,43

A=Ausência de catalisador

P=Presença de catalisador

CP=Carcaça preta

Além dos experimentos de pirólise térmica e catalítica, a carcaça preta pós-consumo também foi pirolisada na presença de contaminantes ricos em compostos oxigenados e água para verificar sua influência sobre os rendimentos das frações sólidas, líquidas e gasosas. Experimentos estes doravante denominados de co-pirólise. Os resultados dos rendimentos obtidos nos experimentos de co-pirólise térmica e catalítica da carcaça preta encontram-se na Tabela 4.9, e nas Figuras 4.47 e 4.48. Observa-se efeito pouco significativo de presença de biomassa na ausência de catalisador, sugerindo desacoplamento dos processos de degradação. Contudo, na presença do catalisador os efeitos são significativos, sugerindo que ocorre o acoplamento catalítico das reações.

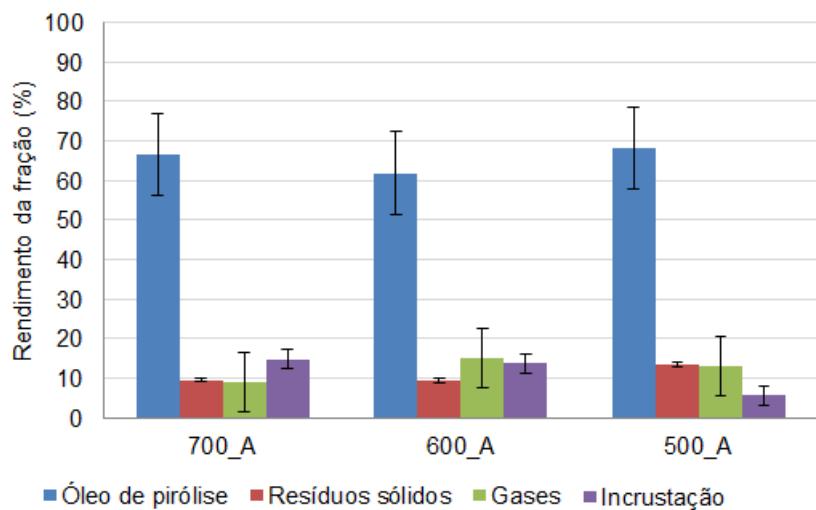


Figura 4.47: Rendimentos das frações obtidas no processo de co-pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo.

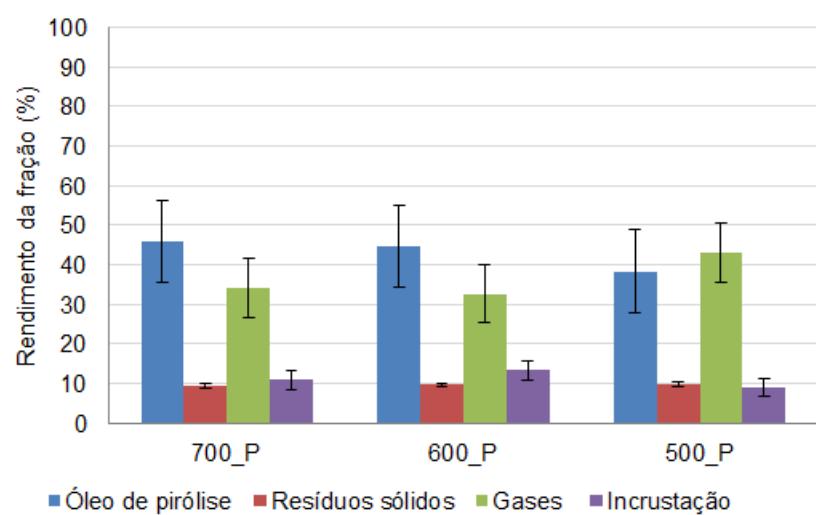


Figura 4.48: Rendimentos das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo.

O rendimento da fração líquida foi similar para os processos de pirólise e co-pirólise, na presença e na ausência de catalisador. Neste caso, produziu-se um líquido bifásico, contendo uma fase composta por um óleo escuro, característico do produto da pirólise de polímeros, e uma fase aquosa, conforme pode ser observado na Figura 4.49. A Figura 4.63 apresenta a fração líquida oriunda da pirólise térmica ou catalítica do polímero (na ausência de biomassa).



Figura 4.49: Fração líquida obtida a partir do processo de co-pirólise térmica.

Embora a quantidade da fração líquida tenha se mantido essencialmente constante, ao se comparar os rendimentos das demais frações obtidas na co-pirólise térmica ou catalítica, observou-se que a co-pirólise catalítica leva à formação de elevada quantidade de gases não condensáveis, e contrariamente ao observado na pirólise catalítica, leva a uma diminuição da quantidade de incrustados. Acredita-se que a presença da biomassa no meio possibilite a oxidação do coque, que normalmente fica incrustado na superfície do catalisador. O mesmo não ocorre nos processos com ausência de biomassa, pois não existem espécies oxigenadas. Esta pode ser a mesma explicação atribuída ao aumento da fração gasosa: com menos coque incrustado na superfície do catalisador, o catalisador naturalmente tende a craquear mais vapores, resultando num maior rendimento de gases. Isso pode inclusive justificar o uso de biomassa em unidades industriais de pirólise catalítica de plásticos.

Ressalta-se que a fração denominada de incrustação, no caso das reações catalíticas, engloba a quantidade de coque depositada na superfície do catalisador.

Adicionalmente, foi realizada uma análise de interdependência das variáveis, a partir da matriz de correlações representada na Tabela 4.10.

Segundo a matriz de correlações, existe uma dependência indireta entre a presença do catalisador e o óleo de pirólise e direta entre a fração gasosa e de incrustados. A presença de catalisador leva a uma diminuição considerável da quantidade de óleo, aumentando em contrapartida, a quantidade de gases não condensáveis e de incrustados. Além disto, de acordo com a matriz de correlações, existe uma dependência indireta entre a quantidade de resíduos sólidos e a presença de biomassa, o

que pode ser explicado pela menor quantidade percentual de resíduos sólidos gerado pela biomassa no ambiente reacional.

Tabela 4.10: Matriz de correlações entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça preta pós-consumo.

Variáveis	TEMP	CAT	BIO	ÓLEO	RES. SÓLIDOS	GASES	INC
TEMP	<i>1,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,08</i>	<i>-0,31</i>	<i>-0,10</i>	<i>0,09</i>
CAT	<i>0,00</i>	<i>1,00</i>	<i>-0,02</i>	<b><i>-0,95</i></b>	<i>0,08</i>	<b><i>0,83</i></b>	<b><i>0,59</i></b>
BIO	<i>0,00</i>	<i>-0,02</i>	<i>1,00</i>	<i>-0,04</i>	<b><i>-0,79</i></b>	<i>0,37</i>	<i>-0,32</i>
ÓLEO	<i>0,08</i>	<b><i>-0,95</i></b>	<i>-0,04</i>	<i>1,00</i>	<i>-0,04</i>	<b><i>-0,85</i></b>	<b><i>-0,67</i></b>
RES. SÓLIDOS	<i>-0,31</i>	<i>0,08</i>	<b><i>-0,79</i></b>	<i>-0,04</i>	<i>1,00</i>	<i>-0,32</i>	<i>0,36</i>
GASES	<i>-0,10</i>	<b><i>0,83</i></b>	<i>0,37</i>	<b><i>-0,85</i></b>	<i>-0,32</i>	<i>1,00</i>	<i>0,21</i>
INC	<i>0,09</i>	<b><i>0,59</i></b>	<i>-0,32</i>	<b><i>-0,67</i></b>	<i>0,36</i>	<i>0,21</i>	<i>1,00</i>

### Caracterização dos produtos obtidos

O resíduo sólido gerado na pirólise térmica da carcaça preta a 500 °C foi analisado por ATG e, da mesma maneira que foi observada geração de resíduo sólido não degradado no ATG da tecla de computador preta pós-consumo (Figura 4.9). A quantidade de resíduo sólido gerado pode ser atribuído à presença de compostos estáveis em temperaturas superiores a 700 °C, confirmado no termograma da Figura 4.50.

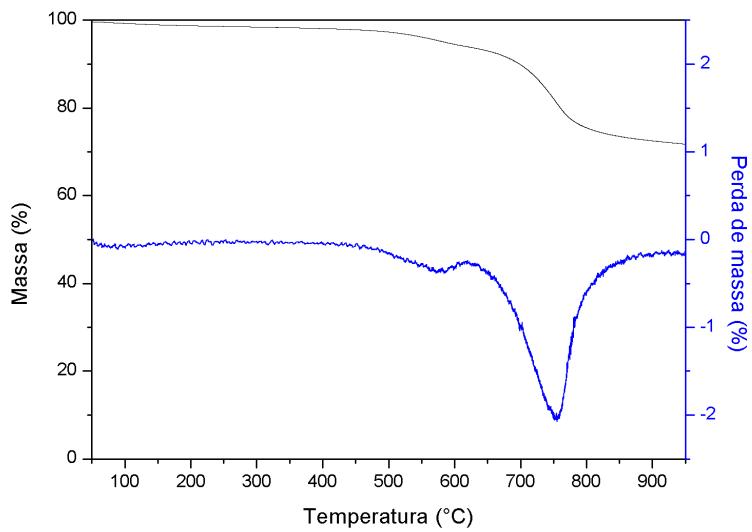


Figura 4.50: Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo, a 500 °C.

Duas amostras de óleo provenientes da pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo a 500 e 700 °C foram caracterizadas por FTIR e seus espectros são apresentados na Figura 4.51.

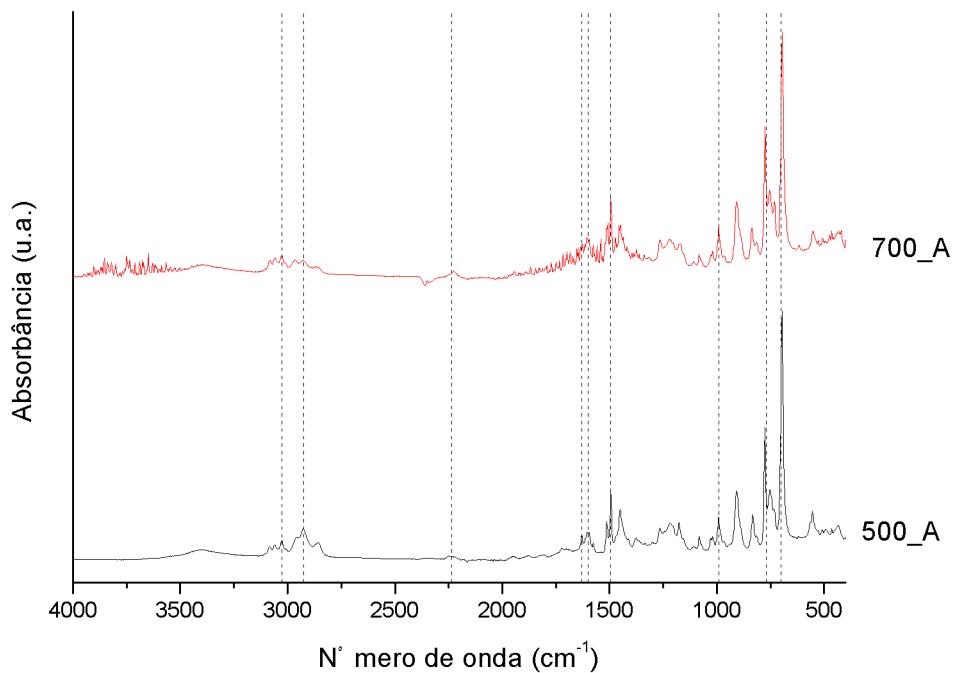


Figura 4.51: Espectros de FTIR das amostras de óleo geradas a partir da pirólise térmica da carcaça preta, na ausência de catalisador a 500 e 700 °C.

Os espectros apresentados na análise de FTIR do óleo de pirólise da carcaça

preta pós-consumo mostraram-se bastante semelhantes aos espectros obtidos nas análises dos óleos de pirólise do ABS e do HIPS, apresentando uma banda a mais, em aproximadamente  $2240\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à presença de grupos nitrila. Esta mesma banda foi identificada na análise por FTIR do óleo de pirólise de ABS.

A fração líquida foi ainda caracterizada por GCMS, visando à identificação dos compostos presentes na mistura complexa. A Tabela 4.11 apresenta a porcentagem em área dos compostos majoritários identificados na fração líquida produzida na pirólise térmica e catalítica, enquanto a Tabela 4.12 apresenta os percentuais dos mesmos compostos obtidos nos processos de co-pirólise térmica e catalítica.

As Figuras 4.52 e 4.53 apresentam as quantidades dos compostos majoritários identificados pelo GCMS nas amostras de óleo da pirólise e da pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo. Assim como observado na pirólise catalítica dos polímeros comerciais, a natureza dos compostos presentes no óleo de pirólise da carcaça preta, Figuras 4.52 e 4.53, alterou-se significativamente na presença de catalisador.

Os compostos majoritários gerados são basicamente os mesmos, sendo que, na ausência de catalisador, a quantidade de estireno chega a 40%, diminuindo para pouco mais que 20% na presença de catalisador, já que muito possivelmente está sendo transformado em benzeno, tolueno e etilbenzeno. Os resultados foram uma vez mais similares aos obtidos para o HIPS, embora com maiores teores de "outros", provavelmente por conta do uso de aditivos na formulação comercial.

Tabela 4.11: Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise térmica e catalítica da carcaça preta pós-consumo a 500, 600 e 700 °C.

Substância	Biomassa (Bag. Laranja)	A									
		Sigla	700_P	600_P	600_P	500_P	700_A	600_A	600_A	600_A	500_A
Benzeno	BNZ		13,43	13,12	14,60	8,50	1,17	0,00	0,00	0,17	0,00
Tolueno	TOL		14,10	12,90	17,06	13,57	10,53	5,82	6,42	5,85	3,87
Etilbenzeno	ETB		11,72	11,63	12,21	18,42	9,57	6,81	8,07	7,09	4,63
<i>m</i> -xileno/ <i>p</i> -xileno	<i>m</i> -XI/ <i>p</i> -XI		0,71	1,61	2,61	3,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Estireno	EST		24,38	13,38	15,59	18,06	37,47	33,06	38,99	32,24	31,71
$\alpha$ -metil estireno	$\alpha$ ME		8,25	5,67	6,82	5,61	11,33	10,42	11,17	10,28	7,89
Naftaleno	NAF		2,09	2,73	2,68	2,00	1,61	0,00	0,26	0,30	0,00
Benzenebutanenitrila	BZB		2,22	5,18	2,44	3,02	2,11	5,67	3,92	4,13	4,28
Bisfenol A	FMI		0,95	0,00	0,00	0,00	1,73	11,69	8,37	7,82	19,28
Outros	Outros		22,16	33,79	25,99	27,56	24,47	26,53	22,80	32,11	28,34

102

\*Valores baseados na área percentual

A=Ausência

P=Presença

Tabela 4.12: Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de co-pirólise térmica e catalítica carcaça preta pós-consumo a 500, 600 e 700 °C.

Substância	Biomassa (Bag. Laranja)	P							
		Sigla	700_P	600_P	500_P	700_A	600_A	600_A	500_A
Benzeno	BNZ		39,36	23,39	30,29	0,38	0,00	0,00	0,00
Tolueno	TOL		31,25	33,04	32,15	6,60	3,96	3,41	3,10
Etilbenzeno	ETB		1,25	5,97	10,36	6,60	4,33	3,54	5,94
<i>m</i> -xileno/ <i>p</i> -xileno	<i>m</i> -XI/ <i>p</i> -XI		7,31	10,83	8,68	0,51	0,00	0,00	0,00
Estireno	EST		0,00	0,00	0,00	36,89	34,19	31,84	21,42
$\alpha$ -metil estireno	$\alpha$ ME		0,00	0,00	0,00	9,76	8,05	6,71	8,29
Naftaleno	NAF		7,52	6,41	0,26	0,41	0,00	0,00	0,00
Benzenebutanenitrila	BZB		0,00	0,00	0,00	4,72	5,36	4,20	7,85
Bisfenol A	FMI		0,00	0,00	0,00	12,09	12,98	23,61	10,82
Outros	Outros		13,31	20,36	18,26	22,02	31,13	26,69	42,58

\*Valores baseados na área percentual

A=Ausência

P=Presença

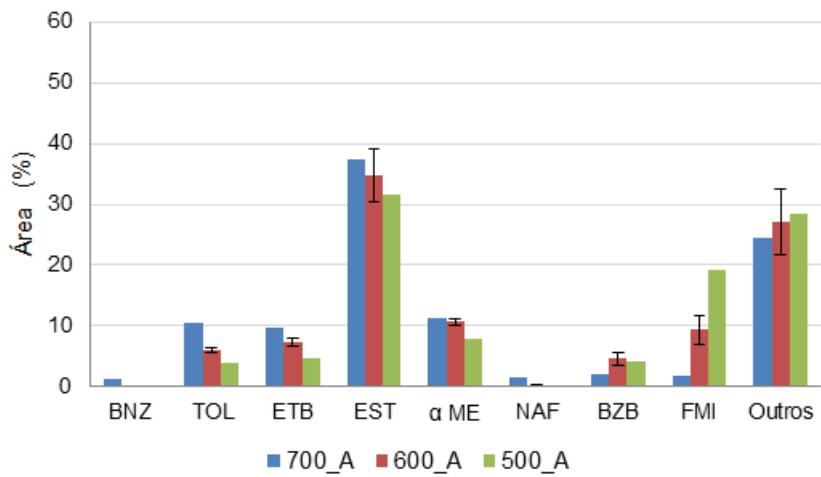


Figura 4.52: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise da carcaça preta pós-consumo.

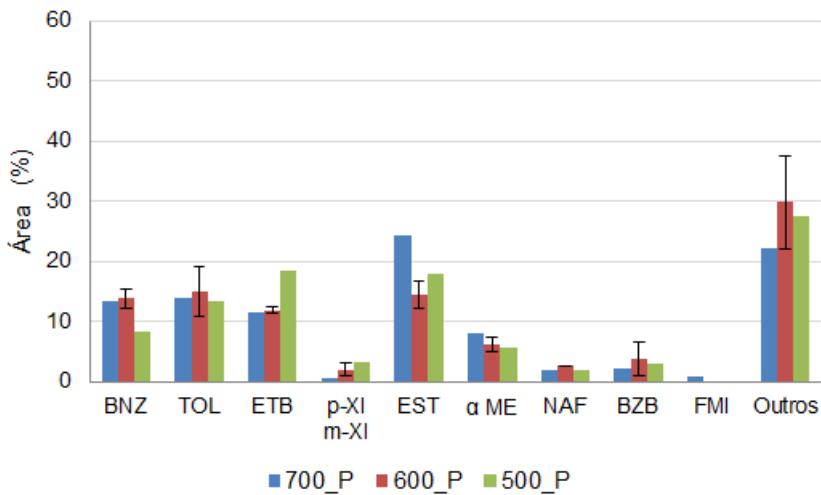


Figura 4.53: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo.

As Figuras 4.54 e 4.55 apresentam os percentuais em área dos produtos majoritários gerados durante a co-pirólise térmica e catalítica da carcaça preta na presença de bagaço de laranja. Surpreendentemente, na co-pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo com o bagaço de laranja, observou-se o mesmo percentual em área de estireno gerada na ausência da biomassa, demonstrando que a presença de compostos oxigenados e ricos em água provavelmente não inibem ou interagem na decomposição do plástico pós-consumo. Isto significa que os compostos gerados na pirólise do bagaço de laranja não reagem em fase vapor com os produtos obtidos na pirólise do polímero. Desta forma, a geração do monômero estireno não foi afetada pela presença do contaminante estudado, sugerindo que a degradação do polímero não está associada à presença de biomassa. No entanto, a co-pirólise catalítica apresentou

um comportamento completamente diferente, levando à inibição completa da geração dos compostos estireno e  $\alpha$ - metil estireno, e aumentando consideravelmente a seletividade e a quantidade dos compostos benzeno, tolueno, *para* e/ou *meta*-xileno e naftaleno, de modo que os percentuais em área de benzeno e tolueno foram superiores a 30%. Na pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo, a produção destes compostos não foi superior a 15%. Isso indica uma vez mais a conveniência de usar biomassa na planta industrial para aumentar a flexibilidade da planta, além de mostrar o forte acoplamento das reações no catalisador.

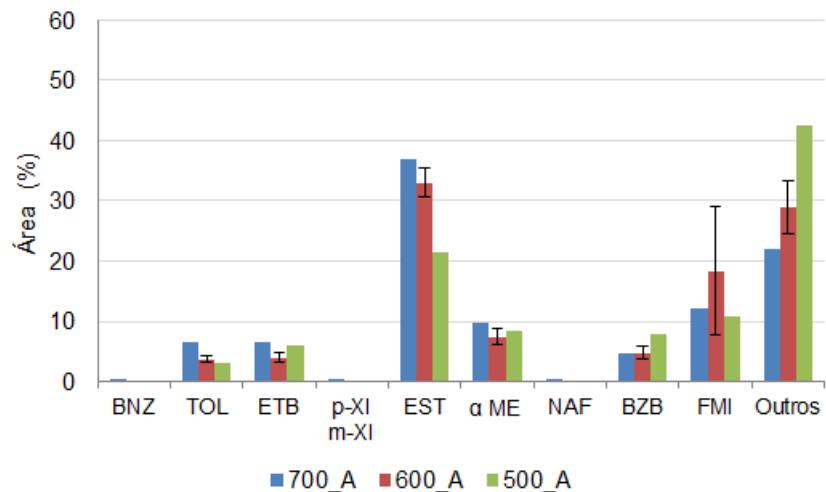


Figura 4.54: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo com o bagaço de laranja.

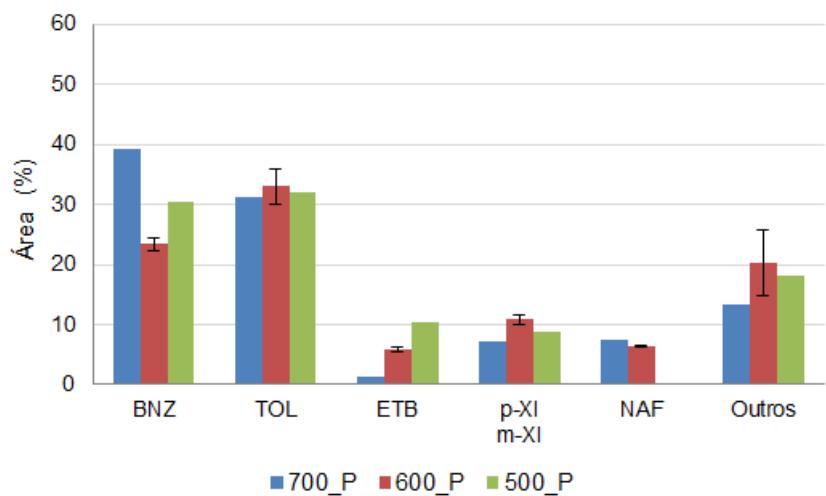


Figura 4.55: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo com o bagaço de laranja.

Sabendo que os sítios ácidos presentes no catalisador promovem a protonação das cadeias poliméricas e são a principal rota sintética dos compostos benzeno, tolueno e etilbenzeno, acredita-se que a presença de bagaço, rico em compostos oxigenados,

seja responsável pela oxidação do coque formado na superfície do catalisador. Este processo de restauração libera os sítios ácidos para fomentar a etapa de protonação, seguida de cisão- $\beta$ , estimulando a formação dos compostos supracitados, em detrimento de estireno e  $\alpha$ -metil estireno.

Muito embora não tenha sido o foco primordial do trabalho, foi realizada a análise qualitativa por GCMS dos compostos gerados na fração líquida oriunda da pirólise térmica e catalítica de bagaço de laranja. Verificou-se que apesar da natureza dos compostos gerados na pirólise térmica do bagaço de laranja ser muito diferente dos compostos provenientes da pirólise térmica da carcaça preta, não houve interação entre os vapores gerados de modo que interferisse significativamente na rota de síntese de estireno e  $\alpha$ -metil estireno. Desta forma, é possível afirmar que as carcaças poliméricas de coloração preta podem ser recicladas quimicamente, via pirólise térmica, sem ser necessária a submissão das peças residuais a pré-tratamento para a remoção de compostos ricos em compostos oxigenados e água, entretanto torna-se necessária uma etapa adicional para a remoção de água no final do processo.

Adicionalmente, foi analisada a interdependência das variáveis envolvidas em ambos os processos. A matriz de correlações gerada é apresentada na Tabela 4.13. Segundo a matriz de correlações, a temperatura é uma variável que não exerce muita influência sobre a natureza dos produtos formados, embora a presença de catalisador e de biomassa influenciem bastante a quantidade e a seletividade dos produtos formados. Conforme sugerido pela matriz, a formação de benzeno, tolueno, *meta* ou *para*-xileno, naftaleno possui dependência direta com o catalisador, e indireta com a obtenção de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, benzenebutanenitrila e bisfenol A. Segundo a matriz, a presença de biomassa não é fundamental para a geração de benzeno, embora mostre que ocorre a inibição da formação de etilbenzeno e  $\alpha$ -metil estireno. Foi visto que a co-pirólise catalítica impede a formação de estireno; portanto, a relação que existe entre o teor de biomassa e a resposta pode ser não linear. Por este motivo, a matriz pode não ser capaz de identificar a existência dessa possível correlação.

Tabela 4.13: Matriz de correlações entre as variáveis operacionais e a natureza dos produtos gerados nos processos de pirólise e co-pirólise, térmica e catalítica, da carcaça preta pós-consumo.

Variáveis	TEMP	CAT	BIO	BNZ	TOL	ETB	<i>m</i> -XI/ <i>p</i> -XI	EST	$\alpha$ ME	NAF	BZB	FMI	Outros
TEMP	1,00	0,00	0,00	0,11	0,08	-0,22	-0,09	0,18	0,18	0,37	-0,25	-0,18	-0,46
CAT	0,00	1,00	-0,02	0,83	0,80	0,48	0,72	-0,85	-0,74	0,69	-0,66	-0,79	-0,41
BIO	0,00	-0,02	1,00	0,31	0,30	-0,56	0,43	-0,35	-0,52	0,17	-0,12	0,20	-0,16
BNZ	0,11	0,83	0,31	1,00	0,95	0,01	0,87	-0,92	-0,89	0,78	-0,80	-0,67	-0,64
TOL	0,08	0,80	0,30	0,95	1,00	0,08	0,96	-0,90	-0,88	0,77	-0,87	-0,72	-0,68
ETB	-0,22	0,48	-0,56	0,01	0,08	1,00	0,01	-0,10	0,07	-0,08	-0,10	-0,56	0,10
<i>m</i> -XI/ <i>p</i> -XI	-0,09	0,72	0,43	0,87	0,96	0,01	1,00	-0,90	-0,92	0,71	-0,79	-0,58	-0,59
EST	0,18	-0,85	-0,35	-0,92	-0,90	-0,10	-0,90	1,00	0,94	-0,72	0,63	0,63	0,35
$\alpha$ ME	0,18	-0,74	-0,52	-0,89	-0,88	0,07	-0,92	0,94	1,00	-0,68	0,68	0,43	0,47
NAF	0,37	0,69	0,17	0,78	0,77	-0,08	0,71	-0,72	-0,68	1,00	-0,66	-0,62	-0,52
BZB	-0,25	-0,66	-0,12	-0,80	-0,87	-0,10	-0,79	0,63	0,68	-0,66	1,00	0,60	0,84
FMI	-0,18	-0,79	0,20	-0,67	-0,72	-0,56	-0,58	0,63	0,43	-0,62	0,60	1,00	0,34
Outros	-0,46	-0,41	-0,16	-0,64	-0,68	0,10	-0,59	0,35	0,47	-0,52	0,84	0,34	1,00

## Perfil de aquecimento

A temperatura do material presente no cadiinho durante os experimentos de pirólise e co-pirólise (térmica e catalítica) da carcaça preta pós-consumo foi monitorada, sendo os resultados apresentados na Figura 4.56.

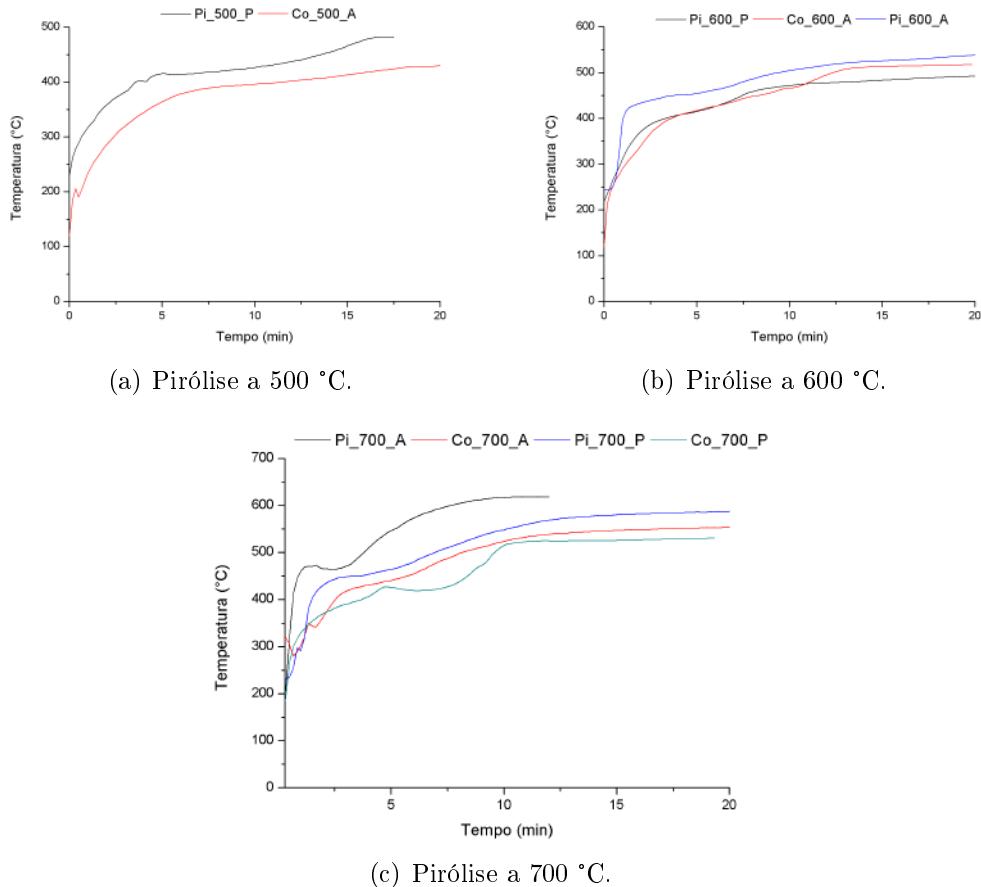


Figura 4.56: Perfis de aquecimento da carcaça preta pós-consumo durante os processos de pirólise e co-pirólise (térmica e catalítica) a 500, 600 e 700 °C.

A Figura 4.56 permite observar o perfil de aquecimento da amostra quando submetida a diferentes condições. As curvas de aquecimento apresentam semelhança com os demais materiais analisados quando submetidos à pirólise na ausência de catalisador. Os processos de co-pirólise aparentemente não alteraram o perfil térmico de degradação da amostra estudada. Uma vez mais pode ser observada a influência do leito de catalisador sobre o perfil de aquecimento.

Outro fenômeno observado está relacionado à temperatura final da amostra, que é sempre menor que a temperatura programada para a operação do forno, o que pode ser atribuído a limitações de transferência de calor do forno para a amostra.

São necessários estudos mais aprofundados para determinar a influência dos contaminantes e do catalisador sobre o perfil de degradação das amostras analisadas, que de forma inesperada, alterou a temperatura das amostras ao longo das reações

realizadas.

### **Carcaça marfim**

Os experimentos envolvendo os processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, na presença e na ausência de catalisador, seguiram os planejamentos descritos na Seção 3.2.2.1.

Nesta seção, a apresentação e discussão dos resultados dos experimentos, descritas nas Tabelas 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5, foram subdivididos nos itens que seguem:

- Pirólise e co-pirólise térmica e catalítica da carcaça marfim, empregando-se a zeólita H-USY;
- Pirólise e co-pirólise térmica e catalítica da carcaça marfim, empregando-se a zeólita H-ZSM5;
- Pirólise e co-pirólise térmica e catalítica da carcaça marfim, empregando-se a zeólita H-USY, sob mistura física;
- Pirólise catalítica da carcaça marfim, empregando-se H-USY, variando-se a temperatura da amostra (Forno A) e mantendo constante a temperatura do catalisador (Forno B).

#### **4.3.2.2 Carcaça marfim: pirólise e co-pirólise térmica e catalítica (zeólita H-USY)**

##### **Quantificação das frações obtidas**

As frações sólida, líquida e gasosa, obtidas nos ensaios de pirólise e co-pirólise térmica e catalítica da carcaça marfim pós-consumo foram quantificadas segundo os cálculos descritos na Seção 3.2.2.2, e seus rendimentos são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Quantificação das frações obtidas nos processos de pirólise e co-pirólise térmica e catalítica da carcaça marfim pós-consumo.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador (H-USY)	Biomassa (Bag. Laranja)	Óleo de pirólise (%)	Resíduos sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
I	Pi19	700	A	A	89,86	1,67	3,34	5,13
	Pi20	600	A	A	89,63	2,1	5,06	3,21
	Pi55	600	A	A	86,92	1,87	4,11	7,1
	Pi12	500	A	A	85,83	4,29	2,02	7,86
	Pi72	700	P	A	47,28	2,3	34,54	15,88
	Pi38	600	P	A	66,42	3,72	19,2	10,66
	Pi56	600	P	A	53,66	2,4	27,9	16,04
	Pi73	500	P	A	35,42	6,01	41,3	17,27
	Pi61	700	P	P	38,01	5,54	37,15	19,3
	Pi66	600	P	P	44,3	5,03	40,12	10,55
	Pi67	500	P	P	41,87	10,44	32,04	15,65
	Pi30	700	A	P	68,29	3,55	13,53	14,63
	Pi16	500	A	P	79,29	4,77	7,01	8,93
	Pi31	600	A	P	80,67	4,35	7,79	7,19

A=Ausência

P=Presença

CM=Carcaça marfim

As Figuras 4.57 e 4.58 apresentam os rendimentos das frações obtidas na pirólise térmica e catalítica da carcaça marfim pós-consumo. As figuras apresentadas tornam possível perceber que a pirólise térmica, o rendimento da função líquida chega a alcançar 90% de óleo, com baixo teor de sólidos, gases e incrustados, aproximando-se bastante dos dados coletados na pirólise de HIPS (4.20). Segundo a Figura 4.57, nota-se que a temperatura exerce pouca influência sobre o rendimento das frações geradas.

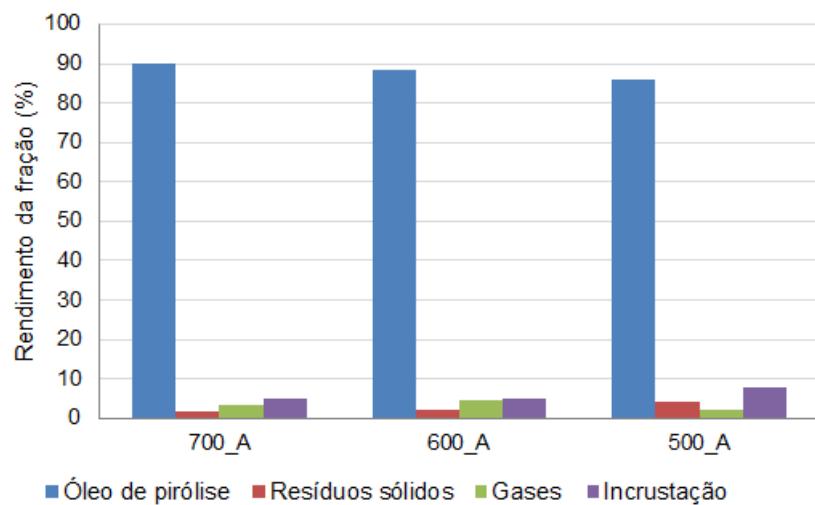


Figura 4.57: Rendimento das frações obtidas na pirólise térmica da carcaça marfim pós-consumo a 500, 600 e 700 °C.

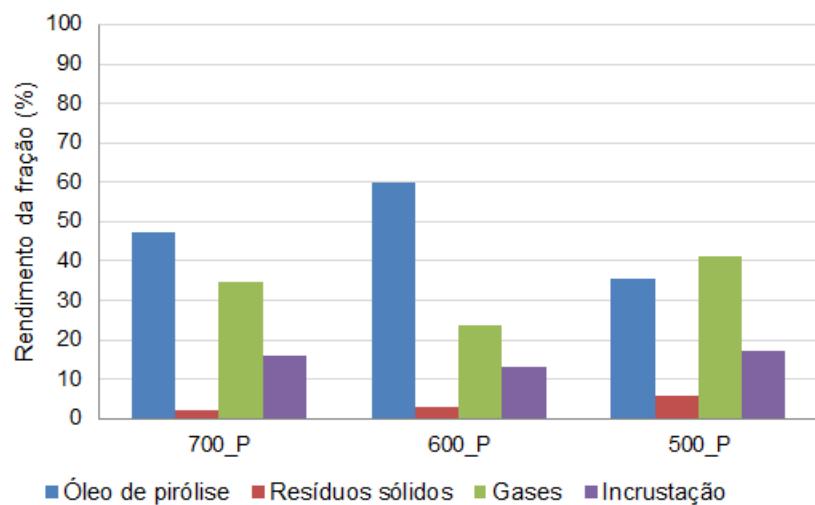


Figura 4.58: Rendimento das frações obtidas na pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo a 500, 600 e 700 °C.

A Figura 4.58 mostra também que o catalisador exerce grande influência sobre o rendimento dos produtos gerados, levando a uma diminuição considerável do teor de óleo (50 a 60%), e aumento do rendimento de gases e incrustados, cerca de

40% e 15%, respectivamente. A quantidade gerada de gases não condensáveis está relacionada com o craqueamento catalítico dos vapores gerados na pirólise. Acredita-se que a quantidade de incrustados seja atribuída à formação de coque na superfície do catalisador, conforme já discutido para os demais materiais estudados.

Ao contrário do observado na co-pirólise da carcaça preta com bagaço de laranja (Figura 4.47), no caso da co-pirólise da carcaça marfim, a presença da biomassa afetou, ainda que sutilmente, os rendimentos das frações obtidas, conforme pode ser observado na Figura 4.59. Com efeito, observa-se uma acentuada redução no rendimento da fração líquida, acompanhada por um ligeiro aumento nos rendimentos das frações gasosa e de incrustados, por conta da presença de biomassa.

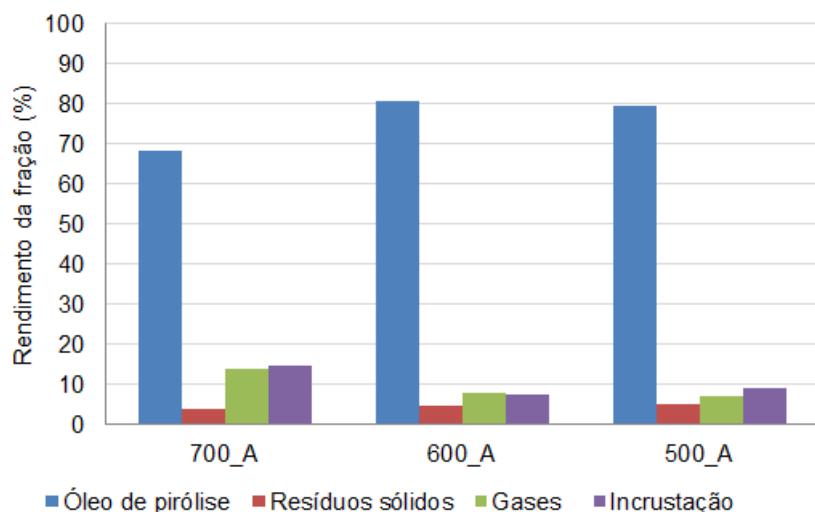


Figura 4.59: Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo.

A co-pirólise catalítica levou a uma redução considerável da fração de óleo, com igual aumento de gases, conforme esperado (Figura 4.60). No entanto, não foi observado diminuição do teor de incrustados, quando comparado com a pirólise catalítica, como constatado no caso da carcaça preta. Isto sugere que o efeito de biomassa pode depender da natureza do material plástico co-piroliado. Observa-se ainda um aumento considerável na quantidade de gases gerados, apontando que o catalisador ficou ativo durante o procedimento, podendo ter sido regenerado pela presença de compostos que sejam capazes de oxidar o coque formado. Ressalta-se que a fração denominada de incrustação, no caso das reações catalíticas, engloba a quantidade de coque depositada na superfície do catalisador.

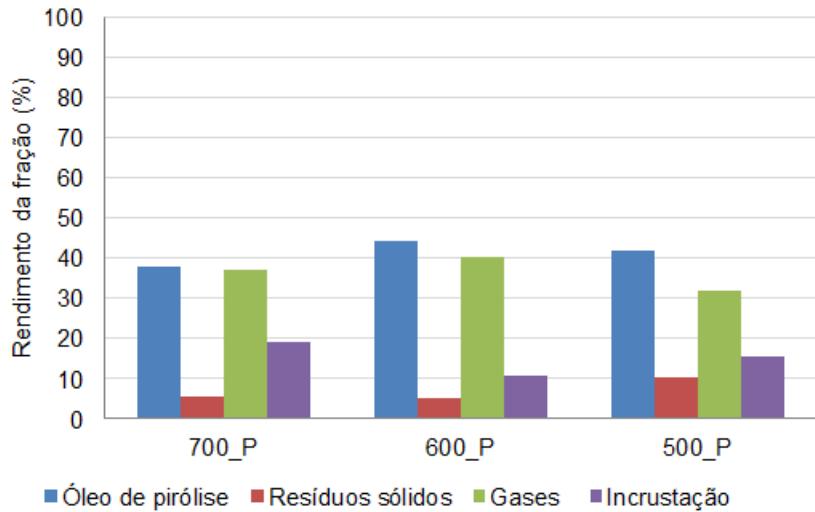


Figura 4.60: Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo.

A partir dos dados coletados, foi gerada uma matriz de correlações entre as variáveis, a fim de determinar as relações de dependência. A Tabela 4.15 apresenta a matriz calculada com os dados obtidos.

Tabela 4.15: Matriz de correlações entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo.

Variáveis	TEMP	CAT	BIO	ÓLEO	RES. SÓLIDOS	GASES	INC
TEMP	1,00	0,00	0,00	0,00	-0,53	0,04	0,10
CAT	0,00	1,00	0,00	<b>-0,90</b>	0,41	<b>0,92</b>	<b>0,76</b>
BIO	0,00	0,00	1,00	-0,26	<b>0,57</b>	0,19	0,24
ÓLEO	0,00	<b>-0,90</b>	-0,26	1,00	-0,57	<b>-0,98</b>	<b>-0,90</b>
RES. SÓLIDOS	-0,53	0,41	<b>0,57</b>	<b>-0,57</b>	1,00	0,47	0,46
GASES	0,04	<b>0,92</b>	0,19	<b>-0,98</b>	0,47	1,00	<b>0,82</b>
INC	0,10	<b>0,76</b>	0,24	<b>-0,90</b>	0,46	<b>0,82</b>	1,00

A partir da matriz de correlações, foi possível perceber que a presença do catalisador implica em uma diminuição considerável da quantidade de óleo, com aumento considerável dos teores de gases e incrustados, conforme já observado. Além disto, é possível inferir que há uma relação direta entre a presença de biomassa e o aumento da quantidade de resíduos sólidos, o que era de se esperar, uma vez que a pirólise da biomassa gera de 7 a 10% de resíduo sólido. A diminuição da quantidade de óleo gerada é inversamente proporcional às quantidades de resíduos sólidos, gases e

incrustados, resultado da presença de catalisador.

### Caracterização dos produtos obtidos

Os gases provenientes das reações de pirólise térmica a 500 °C da carcaça marfim e da pirólise de bagaço de laranja, realizadas a 500 °C na ausência de catalisador, foram coletados com o auxílio de uma bolsa Tedlar® e analisados por cromatografia gasosa, sendo os resultados na Figura 4.61.

A análise indicou que a mistura gasosa era constituída por etano, eteno, propano, propeno, metano, carbônico e monóxido de carbono. A presença dos compostos oxigenados sugere uma possível falha da análise ou a presença de aditivos oxigenados, uma vez que o material polimérico pirolisado não apresenta oxigênio em sua composição. Ainda assim, a análise mostra que a pirólise propicia a geração de gases que podem ser reintroduzidos no processo produtivo, como etano, eteno, propano e propeno, e que podem possibilitar a autossuficiência energética da unidade, como o gás metano. A presença desses gases leves reforça a indicação da ocorrência de desalquilação das frações estirênicas.

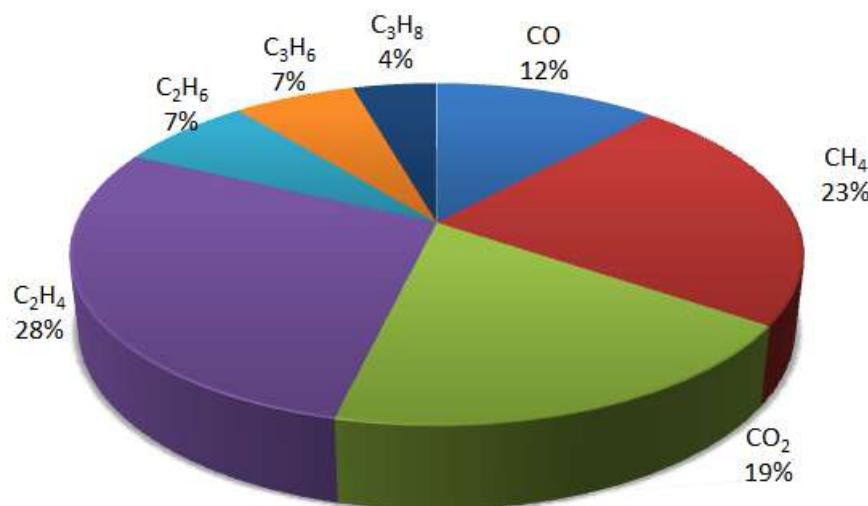


Figura 4.61: Análise de cromatografia gasosa da fração gasosa proveniente da pirólise da carcaça marfim a 500 °C.

A análise de cromatografia gasosa dos gases provenientes da pirólise de bagaço de laranja, que pode ser visualizada na Figura 4.62, apontou elevada quantidade de gás carbônico e monóxido de carbono gerados, conforme esperado por conta do elevado conteúdo de oxigênio de frações de biomassa. Esses resultados reforçam a ideia de que a pirólise de biomassa não está associada à pirólise do material plástico na ausência do catalisador, já que o produto de pirólise resulta essencialmente de queima com o oxigênio intramolecular.

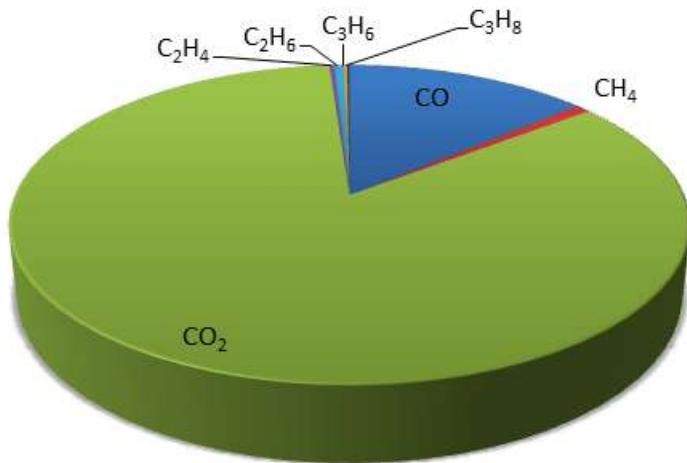


Figura 4.62: Análise de cromatografia gasosa da fração gasosa proveniente da pirólise do bagaço de laranja a 500 °C.

A reação de pirólise da carcaça marfim gera um líquido marrom escuro, que pode ser visualizado na Figura 4.63.



Figura 4.63: Óleo de pirólise.

Os teores de água da fração líquida proveniente dos processos de pirólise e co-pirólise foi determinado utilizando-se o método de Karl-Fischer. Para isto, foram analisadas as amostras provenientes da pirólise do bagaço de laranja, da carcaça marfim e do processo de co-pirólise envolvendo a carcaça marfim e o bagaço de laranja. Os resultados podem ser verificados na Tabela 4.16.

O teor de água encontrado para o óleo gerado a partir da pirólise do polímero puro variou entre 0,12 e 0,23% m/m de água.

No bio-óleo obtido a partir da pirólise do bagaço de laranja foi detectado um teor bastante elevado de água, aproximadamente igual a 98%, o que condiz com resultados da literatura e com o fato de que o bagaço não foi submetido a nenhum processo de secagem anteriormente à pirólise.

Já os óleos provenientes dos processos de co-pirólise térmica ou catalítica apresentaram teores de água de 35 e 45%, respectivamente, compatíveis com o fato do bagaço não ter sido seco. É importante notar que na pirólise e na co-pirólise catalítica do bagaço de laranja o teor de água é maior do que nas respectivas piró-

Tabela 4.16: Teores de água na fração líquida proveniente dos processos de pirólise e co-pirólise.

Código	Material	Catalisador	Temperatura (°C)	Teor de água (%)
Pi60	Bagaço de laranja	P	700	97,10
Pi61	Bagaço de laranja e carcaça marfim (50% m/m)	P	700	44,38
Pi72	Carcaça marfim	P	700	0,23
Pi14	Bagaço de laranja	A	700	94,50
Pi30	Bagaço de laranja e carcaça marfim (50% m/m)	A	700	34,71
Pi19	Carcaça marfim	A	700	0,12

lises térmicas, o que indica que o catalisador promove a desidratação de parte dos compostos provenientes do bagaço da laranja.

A presença de água,  $CO$  e  $CO_2$  na corrente de exaustão da câmera de pirólise, quando biomassa é adicionada à mistura, explica a mudança de atividade catalítica e do perfil de decomposição dos gases na presença do catalisador.

Duas amostras de óleo de pirólise e de co-pirólise térmica a 500 °C foram analisadas por FTIR e seus espectros são apresentados na Figura 4.64. Vale ressaltar que a amostra analisada do produto da co-pirólise térmica foi proveniente da fase orgânica, por este motivo não é possível verificar a presença de bandas largas e intensas características de água.

Conforme se pode observar, tanto os produtos obtidos nas reações de pirólise como na de co-pirólise apresentaram as mesmas bandas características de compostos aromáticos, como nos espectros dos produtos das reações de pirólise dos demais materiais estudados.

Além disto, as amostras líquidas de todos os experimentos descritos anteriormente foram identificadas por GCMS. As Tabelas 4.17 e 4.18 apresentam a quantidade dos produtos majoritários identificados nas amostras de óleo oriundas dos processos de pirólise e co-pirólise térmica e catalítica (zeólita H-USY em leito catalítico).

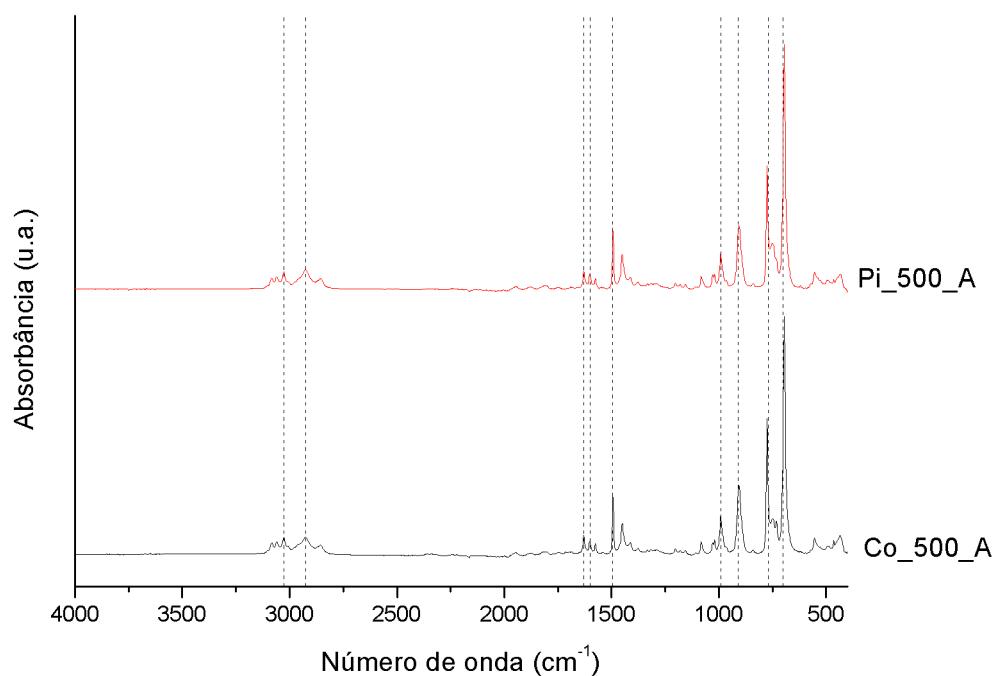


Figura 4.64: Espectros de FTIR das amostras de óleo geradas a partir dos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, na ausência de catalisador, a 500 °C.

Tabela 4.17: Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise térmica e catalítica da carcaça marfim pós-consumo a 500, 600 e 700 °C.

Substância	Biomassa (Bag. Laranja)	A	A	A	A	A	A	A	A
		Sigla	700_A	600_A	600_A	500_A	700_P	600_P	600_P
Benzeno	BNZ	0,35	0,00	0,13	0,00	0,00	8,34	18,93	14,75
Tolueno	TOL	7,63	4,71	4,45	3,74	14,26	8,55	17,77	15,50
Etilbenzeno	ETB	5,54	2,92	3,18	4,08	12,75	8,25	18,11	17,77
p-xileno	p-XI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57	2,35	3,51
Estireno	EST	57,12	52,49	55,76	49,01	41,65	35,25	18,07	10,49
$\alpha$ -metil estireno	$\alpha$ ME	8,69	5,69	6,65	6,21	8,19	5,54	4,02	2,78
Naftaleno	NAF	1,06	0,00	0,00	0,00	3,30	0,86	3,89	1,98
Benzenebutanenitrila	BZB	1,03	2,14	1,89	2,19	0,25	1,78	0,34	1,08
1,3 difenilpropano	BZP	1,59	3,25	2,24	3,83	0,46	4,01	0,99	2,05

\* Valores baseados na área percentual

A=Ausência de catalisador

P=Presença de catalisador

Tabela 4.18: Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de co-pirólise e co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, a 500, 600 e 700 °C.

Substância	Biomassa (Bag. laranja)	P	P	P	P	P	P
		Sigla	700_P	600_P	500_P	700_A	500_A
Benzeno	BNZ	40,06	24,48	31,99	0,78	0,00	0,00
Tolueno	TOL	32,90	33,20	33,69	8,27	1,57	5,57
Etilbenzeno	ETB	5,25	10,36	15,25	5,82	2,26	5,10
p-xileno	p-XI	5,08	8,23	6,68	0,41	0,00	0,00
Estireno	EST	0,00	0,00	0,00	48,77	32,16	54,31
$\alpha$ -metil estireno	$\alpha$ ME	0,00	0,00	0,00	7,99	3,88	7,93
Naftaleno	NAF	6,58	5,67	0,00	1,24	0,00	0,00
Benzenebutanenitrila	BZB	0,00	0,00	0,00	1,27	2,73	1,78
1,3 difenilpropano	BZP	0,00	0,00	0,00	1,76	5,93	2,68

\* Valores baseados na área percentual

A=Ausência de catalisador

P=Presença de catalisador

As Figuras 4.65 e 4.66 ilustram os percentuais de área cromatográfica dos produtos majoritários das reações de pirólise e pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo. Da mesma maneira que a observada para a carcaça preta, a presença de catalisador resultou em diminuição de estireno e  $\alpha$ -metil estireno geradas, que muito provavelmente foram transformados principalmente em benzeno, tolueno e etilbenzeno. Na pirólise dos demais materiais estudados, a temperatura não foi considerada uma variável de elevada relevância, tal como a presença do catalisador. No entanto, é possível perceber que, no caso da pirólise da carcaça marfim na temperatura de 700 °C, observou-se a inibição da geração de benzeno, aumentando a produção de estireno, o que requer mais estudos para justificar este comportamento.

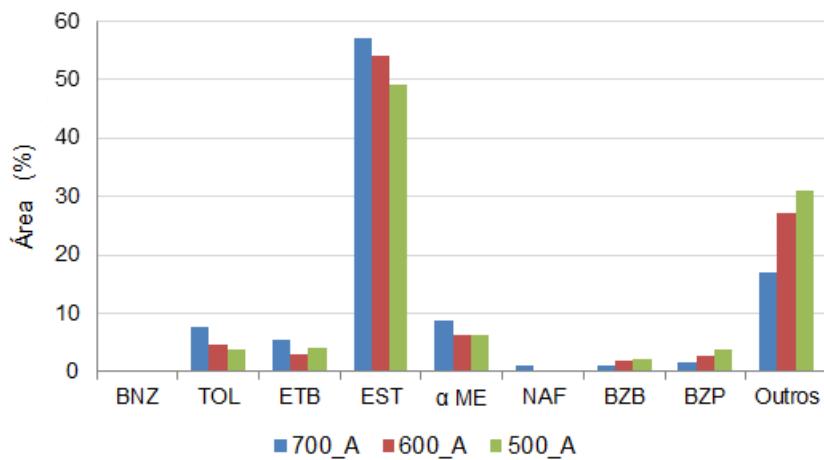


Figura 4.65: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise térmica da carcaça marfim.

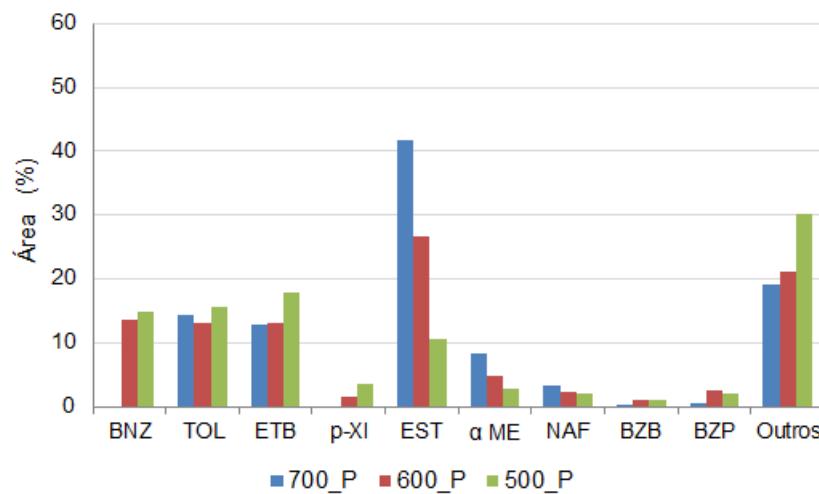


Figura 4.66: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-USY.

As Figuras 4.67 e 4.68 apresentam os produtos majoritários identificados na fração líquida do óleo de co-pirólise térmica e catalítica da carcaça marfim pós-

consumo. A Figura 4.67 possibilita perceber que a presença de matéria orgânica com o polímero não impede que seja obtido um elevado teor de estireno. A presença da biomassa na carga de alimentação resultou em alteração pouco considerável na quantidade de estireno gerado, reforçando a hipótese de que a pirólise das diferentes frações ocorre de forma independente. A geração de estireno é mais eficiente em altas temperaturas, 600 e 700 °C, apresentando entre 50 e 60% em massa de estireno, com baixa produtividade de estireno a 500 °C e baixa seletividade, levando a um aumento considerável de produtos minoritários, por conta da presença de grande quantidade de biomassa e menor conversão em óleo nesta temperatura.

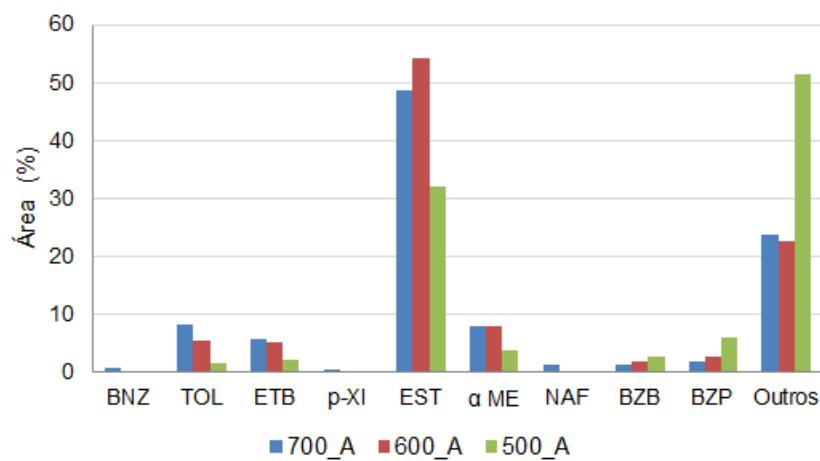


Figura 4.67: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise térmica da carcaça marfim.

As reações de co-pirólise catalítica da carcaça marfim, Figura 4.68, apresentaram-se altamente seletivas, assim como a co-pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo, com transformação total de estireno e  $\alpha$ -metil estireno a benzeno, tolueno e etilbenzeno.

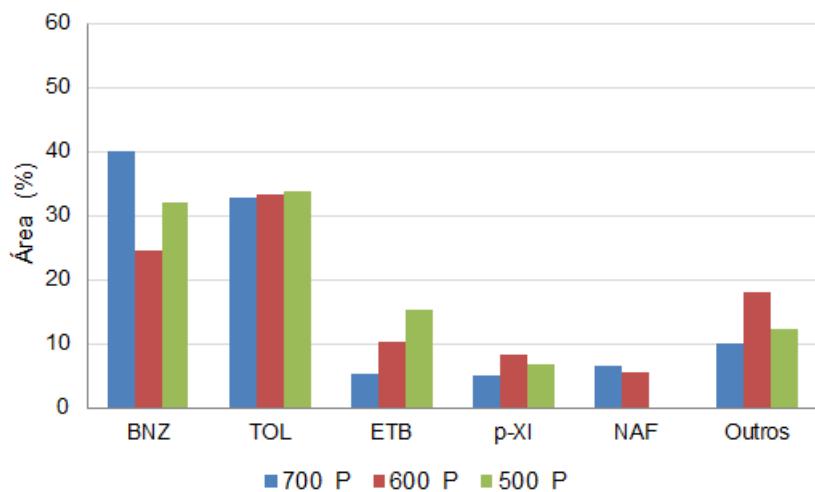


Figura 4.68: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-USY.

Complementando a análise realizada, foi feito um estudo da matriz de correlações entre as variáveis do processo. Os dados são apresentados na Tabela 4.19. De acordo com os dados, pode-se perceber que a temperatura não exerce influência significativa sobre a natureza das substâncias majoritárias identificadas, oriundas das reações realizadas. Em contrapartida, a presença de catalisador favorece a formação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, *p*-xileno, naftaleno, em detrimento de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, benzenobutanonitrila e 1,3-difenilpropano. Ainda segundo a matriz de correlações, a presença de biomassa não afeta a natureza dos produtos gerados; no entanto, observou-se que a co-pirólise catalítica inibe a geração de estireno, o que não foi detectado pela análise, podendo significar que esta relação de interdependência é mais afetada por outras variáveis.

Tabela 4.19: Matriz de correlações entre as variáveis operacionais e a natureza dos produtos gerados nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo.

Variáveis	TEMP	CAT	BIO	BNZ	TOL	ETB	p-XI	EST	$\alpha$ ME	NAF	BZB	BZP
TEMP	<i>1,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>-0,04</i>	<i>0,07</i>	<i>-0,18</i>	<i>-0,16</i>	<i>0,24</i>	<i>0,38</i>	<i>0,45</i>	<i>-0,36</i>	<i>-0,44</i>
CAT	<i>0,00</i>	<i>1,00</i>	<i>0,00</i>	<b><i>0,74</i></b>	<b><i>0,77</i></b>	<b><i>0,79</i></b>	<b><i>0,68</i></b>	<b><i>-0,81</i></b>	<b><i>-0,63</i></b>	<b><i>0,66</i></b>	<b><i>-0,76</i></b>	<b><i>-0,58</i></b>
BIO	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>1,00</i>	<i>0,41</i>	<i>0,43</i>	<i>-0,16</i>	<i>0,47</i>	<i>-0,40</i>	<i>-0,44</i>	<i>0,20</i>	<i>-0,21</i>	<i>-0,17</i>
BNZ	<i>-0,04</i>	<b><i>0,74</i></b>	<i>0,41</i>	<i>1,00</i>	<b><i>0,93</i></b>	<i>0,47</i>	<b><i>0,89</i></b>	<b><i>-0,92</i></b>	<b><i>-0,89</i></b>	<b><i>0,67</i></b>	<b><i>-0,75</i></b>	<b><i>-0,64</i></b>
TOL	<i>0,07</i>	<b><i>0,77</i></b>	<i>0,43</i>	<b><i>0,93</i></b>	<i>1,00</i>	<b><i>0,54</i></b>	<b><i>0,94</i></b>	<b><i>-0,89</i></b>	<b><i>-0,82</i></b>	<b><i>0,71</i></b>	<b><i>-0,89</i></b>	<b><i>-0,80</i></b>
ETB	<i>-0,18</i>	<b><i>0,79</i></b>	<i>-0,16</i>	<i>0,47</i>	<b><i>0,54</i></b>	<i>1,00</i>	<i>0,50</i>	<b><i>-0,60</i></b>	<i>-0,37</i>	<i>0,35</i>	<b><i>-0,66</i></b>	<b><i>-0,54</i></b>
p-XI	<i>-0,16</i>	<b><i>0,68</i></b>	<i>0,47</i>	<b><i>0,89</i></b>	<b><i>0,94</i></b>	<i>0,50</i>	<i>1,00</i>	<b><i>-0,91</i></b>	<b><i>-0,90</i></b>	<b><i>0,60</i></b>	<b><i>-0,74</i></b>	<b><i>-0,65</i></b>
EST	<i>0,24</i>	<b><i>-0,81</i></b>	<i>-0,40</i>	<b><i>-0,92</i></b>	<b><i>-0,89</i></b>	<b><i>-0,60</i></b>	<b><i>-0,91</i></b>	<i>1,00</i>	<b><i>0,94</i></b>	<b><i>-0,64</i></b>	<b><i>0,68</i></b>	<i>0,51</i>
$\alpha$ ME	<i>0,38</i>	<b><i>-0,63</i></b>	<i>-0,44</i>	<b><i>-0,89</i></b>	<b><i>-0,82</i></b>	<i>-0,37</i>	<b><i>-0,90</i></b>	<b><i>0,94</i></b>	<i>1,00</i>	<i>-0,51</i>	<i>0,50</i>	<i>0,36</i>
NAF	<i>0,45</i>	<b><i>0,66</i></b>	<i>0,20</i>	<b><i>0,67</i></b>	<b><i>0,71</i></b>	<i>0,35</i>	<b><i>0,60</i></b>	<b><i>-0,64</i></b>	<i>-0,51</i>	<i>1,00</i>	<b><i>-0,75</i></b>	<b><i>-0,66</i></b>
BZB	<i>-0,36</i>	<b><i>-0,76</i></b>	<i>-0,21</i>	<b><i>-0,75</i></b>	<b><i>-0,89</i></b>	<b><i>-0,66</i></b>	<b><i>-0,74</i></b>	<b><i>0,68</i></b>	<i>0,50</i>	<b><i>-0,75</i></b>	<i>1,00</i>	<b><i>0,95</i></b>
BZP	<i>-0,44</i>	<b><i>-0,58</i></b>	<i>-0,17</i>	<b><i>-0,64</i></b>	<b><i>-0,80</i></b>	<b><i>-0,54</i></b>	<b><i>-0,65</i></b>	<i>0,51</i>	<i>0,36</i>	<b><i>-0,66</i></b>	<b><i>0,95</i></b>	<i>1,00</i>

#### 4.3.2.3 Conclusões parciais

As reações de pirólise térmica dos polímeros pós-consumo apresentaram elevado rendimento de óleo, chegando a 90% para a carcaça marfim, com geração de estireno de aproximadamente 55%, e a 70% para a carcaça preta, gerando até 35% de estireno. A pirólise térmica não apresentou influência significativa da temperatura, uma vez que a quantidade das frações geradas manteve-se praticamente constante para todas as temperaturas empregadas. A temperatura também não apresentou influência significativa na natureza dos produtos presentes no óleo, gerando as mesmas quantidades de estireno, 55 e 35% para as carcaças marfim e preta, respectivamente.

A presença de biomassa nas reações de co-pirólise térmica não apresentou grande influência nos rendimentos das frações geradas, mantendo um rendimento da fração líquida próximo a 80% para a carcaça marfim e de cerca de 65% para a carcaça preta, com aumento sutil da fração gasosa para ambos os materiais. A temperatura também não influenciou significativamente os rendimentos das frações geradas, mantendo valores parecidos para as frações obtidas em todas as temperaturas analisadas. Em contrapartida, a natureza dos produtos presentes no óleo de co-pirólise dos polímeros pós-consumo foi afetada pela temperatura reacional, de modo que o aumento da temperatura favoreceu a formação de estireno (cerca de 35% a 700 °C e cerca de 20% a 500 °C para a carcaça preta e cerca de 50% a 700 °C e 30% a 500 °C para a carcaça marfim) e a diminuição da temperatura levou à formação de produtos minoritários, diminuindo a seletividade da reação (até 50% para a carcaça marfim e 40% para a carcaça preta).

A presença de catalisador influenciou a natureza dos produtos obtidos quando comparado ao processo na ausência da zeólita. Observou-se que a pirólise catalítica diminuiu consideravelmente a formação de estireno (queda de até 40% e 20% nas reações de pirólise catalítica das carcaças marfim e preta), levando à geração de benzeno, tolueno e etilbenzeno.

A pirólise catalítica dos polímeros pós-consumo, assim como a pirólise térmica, não apresentou influência significativa da temperatura, gerando os mesmos rendimentos das frações a 500, 600 e 700 °C para as carcaças marfim e preta. A presença da zeólita H-USY levou a uma queda significativa da quantidade da fração líquida (queda de cerca de 30% para a carcaça preta e até 50% da carcaça marfim) e aumento da fração gasosa (até 25% da carcaça preta e cerca de 40% para a carcaça marfim) quando comparado à pirólise térmica dos mesmos materiais, na ausência de catalisador. Além disso, houve aumento quantidade de incrustados (aproximadamente 10%) que pode ser atribuído à formação de coque na superfície do catalisador. Desta forma, é possível inferir que a quantidade de incrustados pode estar diretamente relacionada à formação de coque, e assim, à atividade do catalisador, uma vez

que a reação gerou grande quantidade de gases, principal produto do craqueamento catalítico.

Da mesma forma, a temperatura não altera a natureza dos produtos presentes no óleo proveniente da pirólise catalítica da carcaça preta, levando à formação de aproximadamente 15% de estireno, benzeno, tolueno e etilbenzeno. Em contrapartida, a natureza dos produtos presentes no óleo de pirólise da carcaça marfim foi afetada pela temperatura na presença da zeólita H-USY; o aumento da temperatura favoreceu a geração de estireno (cerca de 40% a 700 °C e 10% a 500 °C).

Os processos de co-pirólise catalítica apresentaram diminuição de incrustados, quando comparado ao mesmo processo na ausência de catalisador, o que pode ser atribuído à presença de água e compostos oxigenados oriundos da biomassa, que podem favorecer as reações de reforma à vapor e oxidação do coque contido na superfície do catalisador a hidrogênio e gás de síntese. A natureza dos produtos presentes no óleo de co-pirólise também foi afetada pela presença de catalisador, sendo possível notar o aumento considerável da quantidade de benzeno e tolueno, cerca de 30%, com inibição total da geração de estireno. Este comportamento pode ser atribuído à conversão de estireno a tolueno e benzeno, que na presença de biomassa, mantém seus sítios ativos, durante o processo de "regeneração" possibilitada pela presença de água e compostos oxigenados.

#### **4.3.2.4 Carcaça marfim: pirólise e co-pirólise térmica e catalítica (zeólita H-ZSM5)**

##### **Quantificação das frações obtidas**

Foram realizadas ainda reações de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim, utilizando H-ZSM5 como catalisador, com a finalidade de avaliar a influência do catalisador sobre a natureza dos produtos gerados. Os experimentos seguiram o planejamento proposto na Tabela 3.3. Foram realizados seis experimentos, sendo três reações de co-pirólise catalítica e três de pirólise catalítica, em condições distintas. Os teores das frações geradas em ambos os processos, podem ser visualizados na Tabela 4.20 e nas Figuras 4.69 e 4.70.

A comparação entre os experimentos de pirólise catalítica da carcaça marfim empregando a zeólita H-USY (Figura 4.58) e a zeólita H-ZSM5 (Figura 4.69) revela que a natureza da zeólita tem uma influência significativa sobre o rendimento das frações produzidas. Com efeito, ao contrário da zeólita H-USY, o uso do catalisador H-ZSM5 não modificou drasticamente os teores das frações obtidas na pirólise da carcaça marfim pós-consumo. O rendimento de óleo na pirólise catalítica da carcaça marfim com H-USY não alcançou 60%; no caso do catalisador H-ZSM5 chegou a 80%. Este comportamento não foi previsto, uma vez que era esperado um aumento

considerável da fração gasosa, que chegou a 40% na pirólise catalítica com H-USY, mas que não foi superior a 15% na pirólise catalítica empregando-se H-ZSM5. A quantidade de incrustados na pirólise com a H-ZSM5 também foi inferior ao encontrado na pirólise catalítica com a H-USY, o que sugere que a incrustação está de alguma forma ligada à atividade catalítica, estando correlacionada à taxa de produção de gases.

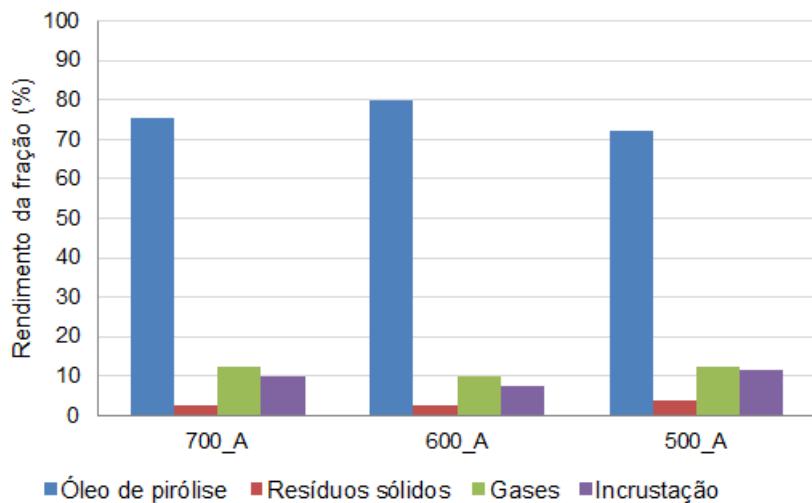


Figura 4.69: Rendimento das frações obtidas no processo de pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-ZSM5.

A relação de acidez entre os catalisadores envolvidos nos processos catalíticos foi determinada pelo cálculo de SAR, conforme proposto por MORENO e RAJAGO-PAL (2009), para cada uma das zeólicas analisadas e foi apresentada no Apêndice B. Para a zeólica H-USY obteve-se um valor de SAR igual a 3,13 e para a zeólica H-ZSM5 obteve-se um SAR igual a 15,85. Desta forma, pode-se admitir que a zeólica H-USY possui maior acidez que a zeólica H-ZSM5, pois por apresentar menor valor de SAR, possui mais alumínio em sua estrutura, e assim, maior quantidade de cátions de compensação, e portanto, apresenta maior quantidade de sítios ácidos disponíveis, o que explica o valor superior da fração gasosa gerada na pirólise catalítica empregando-se H-USY (cerca de 35%), conforme observado na Figura 4.58.

Tabela 4.20: Quantificação das frações obtidas a partir dos processos de pirólise e co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando o catalisador H-ZSM5.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador (H-ZSM5)	Biomassa (Bag. Laranja)	Óleo de pirólise (%)	Resíduos sólidos (%)	Gases leves (%)	Incrustação (%)
Pi74	CM	700	P	A	75,22	2,78	12,26	9,74
Pi75	CM	600	P	A	83,89	2,09	10,09	3,93
Pi76	CM	600	P	A	76,12	2,72	9,9	11,26
Pi78	CM	500	P	A	72,06	3,83	12,49	11,62
<hr/>								
Pi86	CM	700	P	P	66,41	3,93	20,15	9,51
Pi83	CM	600	P	P	74,78	4,85	11,8	8,57
Pi87	CM	500	P	P	75,93	4,33	14,08	5,66

A co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-ZSM5, representada na Figura 4.70 foi comparada ao mesmo processo conduzido com a carcaça marfim pós-consumo e o catalisador H-USY, mostrado na Figura 4.60. Conforme discutido para os resultados de pirólise térmica, a presença de H-ZSM5 não modificou consideravelmente os teores das frações obtidas, ao contrário do que foi observado quando se empregou a H-USY. O rendimento de óleo na co-pirólise catalítica da carcaça marfim com H-USY não chegou a 50%; no caso do H-ZSM5, o rendimento de óleo alcançou 80%. Este resultado indica que a zeólita H-ZSM5 sofre uma forte desativação na co-pirólise. Vale ressaltar que o experimento de co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo com o bagaço de laranja a 700 °C mostrou-se bastante instável, não sendo indicada sua repetição em trabalhos futuros.

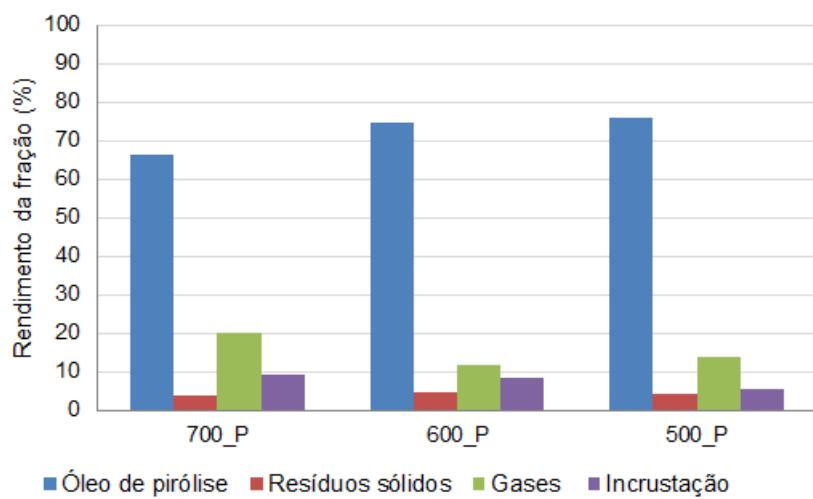


Figura 4.70: Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-ZSM5.

Para complementar este estudo, foi gerada uma matriz de correlações entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, na ausência de catalisador e empregando-se a zeólita H-ZSM5, como pode ser consultada na Tabela 4.21.

Segundo a matriz de correlação apresentada na Tabela 4.21, é possível perceber que o catalisador exerce influência significativa sobre a geração de gases não-condensáveis. No entanto, os processos catalíticos envolvendo o H-USY, mostrados na Tabela 4.15, mostram relação mais significativa entre a geração de óleo, gases não condensáveis e de incrustados, por conta das maiores conversões de óleo em gás. Assim como no processo de co-pirólise catalítica, envolvendo a H-USY, a geração de sólidos também aumentou na presença da biomassa.

Tabela 4.21: Matriz de correlações entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós consumo, utilizando H-ZSM5.

Variáveis	TEMP	CAT	BIO	ÓLEO	RES. SÓLIDOS	GASES	INC
TEMP	1,00	0,00	0,00	-0,18	-0,50	0,28	0,15
CAT	0,00	1,00	-0,07	-0,51	0,02	<b>0,68</b>	0,13
BIO	0,00	-0,07	1,00	-0,53	<b>0,72</b>	0,47	0,25
ÓLEO	-0,18	-0,51	-0,53	1,00	-0,47	<b>-0,89</b>	<b>-0,78</b>
RES. SÓLIDOS	-0,50	0,02	<b>0,72</b>	-0,47	1,00	0,26	0,36
GASES	0,28	<b>0,68</b>	0,47	<b>-0,89</b>	0,26	1,00	0,44
INC	0,15	0,13	0,25	<b>-0,78</b>	0,36	0,44	1,00

### Caracterização dos produtos obtidos

Os teores calculados das substâncias majoritárias presentes nos óleos de pirólise e co-pirólise catalíticas, utilizando o catalisador H-ZSM5, são apresentados na Tabela 4.22 e nas Figuras 4.71 e 4.72.

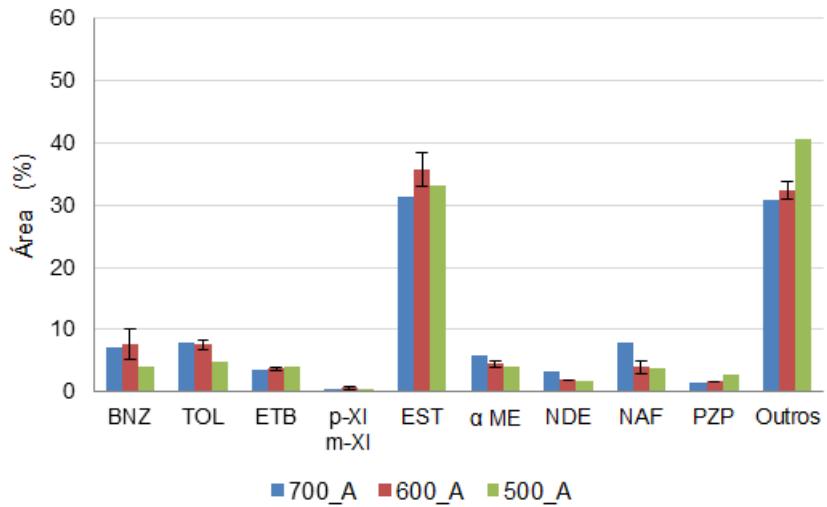


Figura 4.71: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-ZSM5.

Conforme se observa, é possível perceber que, na presença do catalisador H-ZSM5, a natureza dos produtos não é alterada na presença de bagaço de laranja, assim como não é observado aumento significativo na geração de gases, quando comparado aos experimentos conduzidos na presença do catalisador H-USY, o que pode ser atribuído à maior quantidade de sítios ácidos da zeólita H-USY. Este fenômeno pode ser atribuído à rápida inatividade do catalisador, que pode estar intimamente

ligada à rápida geração de coque ou possível sinterização de partículas na superfície do catalisador, levando à obstrução dos sítios ácidos do catalisador.

Conforme previamente mencionado, a pirólise da carcaça marfim, conduzida na ausência de catalisador, gerou de 50 a 60% de estireno. Enquanto a pirólise catalítica utilizando H-USY gerou cerca de 10 e 40% de estireno a 500 e 700 °C respectivamente, demonstrando que além da presença do catalisador, a reação de craqueamento catalítico sofreu forte influência da temperatura; a pirólise catalítica empregando H-ZSM5 produziu cerca de 35% de estireno e apresentou pouca influência da temperatura.

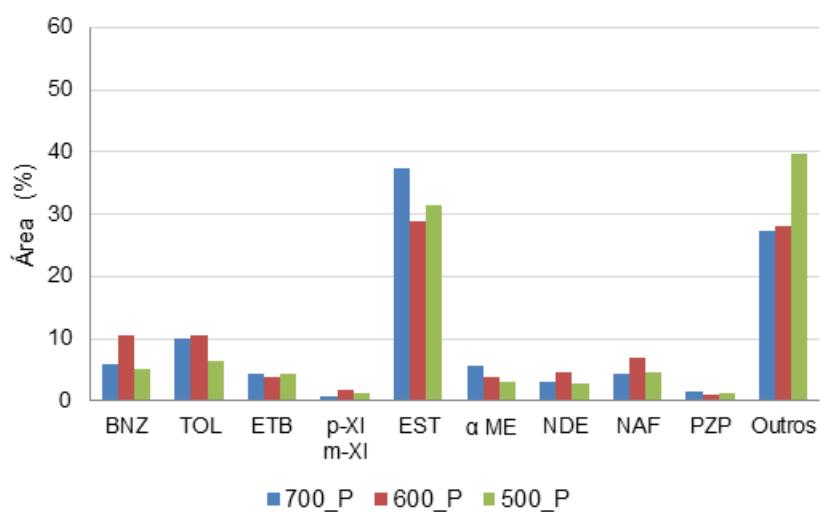


Figura 4.72: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça marfim com bagaço de laranja, utilizando H-ZSM5 (A=Ausência e P=Presença de bagaço de laranja).

A Tabela 4.23 apresenta a matriz de correlação envolvendo as variáveis dos processos de pirólise e co-pirólise, utilizando o catalisador H-ZSM5, e pode ser comparada à matriz representada na Tabela 4.19, que apresenta os dados gerados a partir da pirólise e co-pirólise envolvendo a presença de H-USY.

Segundo os dados gerados, a presença de catalisador H-ZSM5 favorece a formação dos compostos benzeno, tolueno, *para* ou *meta* xileno, indeno e naftaleno, em detrimento de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, benzenebutanenitrila e 1,3 difenilpropano, um comportamento semelhante ao causado pela presença do catalisador H-USY no processo de degradação catalítica da carcaça marfim pós-consumo. No entanto, a temperatura parece influenciar a formação de tolueno e  $\alpha$ -metil estireno, em detrimento de 1,3 difenilpropano, o que não foi observado no processo catalítico envolvendo o H-USY. Para nenhum dos casos analisados, a biomassa pareceu influenciar a natureza dos produtos obtidos nos experimentos.

Tabela 4.22: Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise e co-pirólise catalíticas, utilizando o catalisador H-ZSM5.

Substância	Biomassa (Bag. Laranja)	P		P		A		A	
		Sigla	500_P	600_P	700_P	500_P	600_P	600_P	700_P
Benzeno	BNZ		5,04	10,41	5,83	4,22	8,93	6,51	7,06
Tolueno	TOL		6,39	10,44	9,92	4,79	7,95	7,22	7,85
Etilbenzeno	ETB		4,37	3,92	4,45	4,05	3,86	3,59	3,54
p-xileno/m-xileno	p-XI/m-XI		1,18	1,87	0,62	0,54	0,82	0,59	0,55
Estireno	EST		31,31	28,95	37,35	33,20	34,30	37,05	31,30
$\alpha$ -metil estireno	$\alpha$ ME		3,10	3,83	5,71	4,15	4,27	4,79	5,94
Indene	IND		2,90	4,69	3,15	1,82	2,01	2,02	3,24
Naphthalene	NAF		4,70	6,81	4,20	3,78	4,47	3,51	8,07
Benzenebutanenitrila	BZB		0,00	0,56	0,35	1,45	0,00	0,60	0,68
1,3 difenilpropano	BZP		1,31	1,02	1,52	2,83	1,75	1,74	1,58

\* Valores baseados na área percentual

A=Ausência; P=Presença

Catalisador: H-ZSM5

Tabela 4.23: Matriz de correlação entre as variáveis operacionais e a natureza dos produtos gerados nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, empregando H-ZSM5 nos experimentos catalisados.

Variáveis	BIO	TEMP	HZSM5	BNZ	TOL	ETB	p-XI m-XI	EST	$\alpha$ ME	IND	NAF	BZB	BZP	Outros	
E	BIO	1,00	0,00	0,00	0,04	0,20	0,25	0,34	-0,24	-0,12	0,21	0,04	-0,08	0,01	0,15
	TEMP	0,00	1,00	0,00	0,12	<b>0,68</b>	0,46	-0,03	0,27	<b>0,62</b>	0,10	0,22	-0,34	<b>-0,56</b>	<b>-0,73</b>
	HZSM5	0,00	0,00	1,00	<b>0,92</b>	<b>0,56</b>	-0,09	<b>0,77</b>	<b>-0,81</b>	<b>-0,65</b>	<b>0,91</b>	<b>0,90</b>	<b>-0,80</b>	<b>-0,54</b>	0,24
	BNZ	0,04	0,12	<b>0,92</b>	1,00	<b>0,69</b>	-0,08	<b>0,87</b>	<b>-0,77</b>	<b>-0,58</b>	<b>0,93</b>	<b>0,91</b>	<b>-0,81</b>	<b>-0,59</b>	0,09
	TOL	0,20	<b>0,68</b>	<b>0,56</b>	<b>0,69</b>	1,00	0,51	<b>0,66</b>	-0,24	0,07	<b>0,68</b>	<b>0,67</b>	<b>-0,81</b>	<b>-0,87</b>	<b>-0,54</b>
	ETB	0,25	0,46	-0,09	-0,08	0,51	1,00	0,06	0,35	<b>0,60</b>	-0,07	-0,01	-0,34	<b>-0,53</b>	<b>-0,65</b>
	p-XI m-XI	0,34	-0,03	<b>0,77</b>	<b>0,87</b>	<b>0,66</b>	0,06	1,00	<b>-0,72</b>	<b>-0,61</b>	<b>0,89</b>	<b>0,80</b>	<b>-0,73</b>	<b>-0,59</b>	0,11
	EST	-0,24	0,27	<b>-0,81</b>	<b>-0,77</b>	-0,24	0,35	<b>-0,72</b>	1,00	<b>0,84</b>	<b>-0,79</b>	<b>-0,77</b>	0,48	0,09	<b>-0,66</b>
	$\alpha$ ME	-0,12	<b>0,62</b>	<b>-0,65</b>	<b>-0,58</b>	0,07	<b>0,60</b>	<b>-0,61</b>	<b>0,84</b>	1,00	<b>-0,59</b>	-0,48	0,28	-0,11	<b>-0,79</b>
	IND	0,21	0,10	<b>0,91</b>	<b>0,93</b>	<b>0,68</b>	-0,07	<b>0,89</b>	<b>-0,79</b>	<b>-0,59</b>	1,00	<b>0,94</b>	<b>-0,76</b>	<b>-0,59</b>	0,12
	NAF	0,04	0,22	<b>0,90</b>	<b>0,91</b>	<b>0,67</b>	-0,01	<b>0,80</b>	<b>-0,77</b>	-0,48	<b>0,94</b>	1,00	<b>-0,78</b>	<b>-0,61</b>	0,08
	BZB	-0,08	-0,34	<b>-0,80</b>	<b>-0,81</b>	<b>-0,81</b>	-0,34	<b>-0,73</b>	0,48	0,28	<b>-0,76</b>	<b>-0,78</b>	1,00	<b>0,85</b>	0,19
	BZP	0,01	<b>-0,56</b>	<b>-0,54</b>	<b>-0,59</b>	<b>-0,87</b>	<b>-0,53</b>	<b>-0,59</b>	0,09	-0,11	<b>-0,59</b>	<b>-0,61</b>	<b>0,85</b>	1,00	<b>0,60</b>
	Outros	0,15	<b>-0,73</b>	0,24	0,09	<b>-0,54</b>	<b>-0,65</b>	0,11	<b>-0,66</b>	<b>-0,79</b>	0,12	0,08	0,19	<b>0,60</b>	1,00

## Conclusões parciais

A temperatura não influenciou significativamente os rendimentos das frações obtidas nem a natureza dos produtos presentes nos óleos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim catalisadas H-ZSM5.

Observou-se que a zeólita H-ZSM5 apresentou atividade catalítica inferior à zeólita H-USY; a quantidade de gases gerado na pirólise catalítica empregando-se H-USY chegou a 35% e a fração líquida foi de aproximadamente 50%, com aumento da quantidade de incrustados (também atribuído à geração de coque na superfície do catalisador), enquanto a pirólise catalítica empregando-se H-ZSM5, gerou cerca de 10% de gases, mantendo um valor elevado para a fração líquida (cerca de 75%). Embora tenha sido observada a formação do composto benzeno no óleo de pirólise catalisada por H-ZSM5 (menos de 10%), essa quantidade foi muito menor quando comparado à pirólise catalisada por H-USY (cerca de 15%), notou-se que a quantidade de estireno não alterou significativamente, chegando a uma conversão máxima de 15%, enquanto na pirólise catalisada por H-USY observou-se uma conversão de até 45% (a 500 °C), apontando que a zeólita H-ZSM5 afetou pouco a natureza dos produtos formados.

Observou-se um comportamento semelhante para o rendimento das frações e na natureza dos produtos gerados na co-pirólise catalítica empregando-se H-ZSM5, em que as frações e a natureza dos produtos praticamente não sofreram influência da presença de biomassa, diferentemente do observado para a co-pirólise da carcaça marfim catalisada por H-USY.

Os fenômenos descritos podem ser atribuídos à elevada acidez da zeólita H-USY quando comparada à H-ZSM5, que apresenta mais sítios ácidos, e portanto, maior atividade catalítica.

### 4.3.2.5 Carcaça marfim: pirólise e co-pirólise catalítica empregando mistura física com o catalisador H-USY

#### Quantificação das frações obtidas

As reações de pirólise e co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo foram também realizadas por meio de mistura física entre o catalisador H-USY e a carga de alimentação, conforme detalhado na Tabela 3.4. A Tabela 4.24 e a Figura 4.73 apresentam os dados de quantificação das amostras obtidas a partir desses experimentos.

Fazendo uma análise comparativa entre a Figura 4.73 e as Figuras 4.58 e 4.60, que configuram os processos de pirólise e co-pirólise catalíticas (utilizando leito catalítico), é possível observar que a mistura física entre o polímero e o catalisador leva à geração de grande quantidade de resíduos sólidos, o que pode ser atribuído à

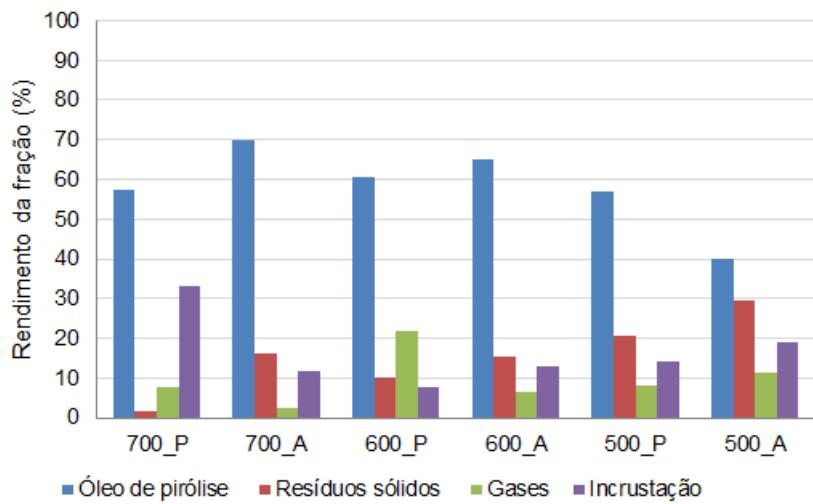


Figura 4.73: Comparação dos rendimentos na pirólise (A) e na co-pirólise catalítica (P), via mistura física, da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-USY.

degradação incompleta dos polímeros e à formação de coque na superfície do catalisador. Observa-se também que a queda do rendimento de óleo não foi tão brusca quanto nos mesmos processos realizados sob leito catalítico. A quantidade de óleo variou de 40 a 70% e a de resíduos sólidos variou de 10 a 30%, não apresentando um padrão muito bem estabelecido. Contudo, parece claro que a presença de catalisador no meio reacional afeta o rendimento de reação, o que significa que o catalisador interage com a massa viscosa presente no meio reacional.

Tabela 4.24: Quantificação das frações obtidas nos experimentos de pirólise e co-pirólise catalítica, via mistura física, utilizando H-USY.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador (H-USY)	Biomassa (Bag. Laranja)	Óleo de pirólise (%)	Resíduos sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
Pi84	CM	700	P	P	57,22	1,74	7,71	33,33
Pi85	CM	600	P	P	60,59	10,1	21,68	7,63
Pi51	CM	500	P	P	57,04	20,63	8,25	14,08
Pi52	CM	700	P	A	69,76	16,19	2,38	11,67
Pi48	CM	600	P	A	65,13	15,25	6,54	13,08
Pi49	CM	500	P	A	40,08	29,35	11,44	19,13

A=Ausência

P=Presença

CM=Carcaça marfim

A Tabela 4.25 apresenta a matriz de correlações gerada a partir dos dados obtidos para os processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, com reações catalíticas realizadas via mistura física entre o catalisador H-USY e a carga de alimentação, conforme previamente descrito.

Tabela 4.25: Matriz de correlações entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, envolvendo mistura física do catalisador H-USY, nas reações catalíticas.

Variáveis	TEMP	CAT	BIO	ÓLEO	RES. SÓLIDOS	GASES	INC
TEMP	<i>1,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,16</i>	<i>-0,43</i>	<i>-0,03</i>	<i>0,20</i>
CAT	<i>0,00</i>	<i>1,00</i>	<i>0,00</i>	<b>-0,82</b>	<b>0,70</b>	<i>0,31</i>	<i>0,56</i>
BIO	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>1,00</i>	<i>-0,21</i>	<i>-0,23</i>	<i>0,56</i>	<i>0,28</i>
ÓLEO	<i>0,16</i>	<b>-0,82</b>	<i>-0,21</i>	<i>1,00</i>	<b>-0,76</b>	<i>-0,53</i>	<b>-0,69</b>
RES. SÓLIDOS	<i>-0,43</i>	<b>0,70</b>	<i>-0,23</i>	<b>-0,76</b>	<i>1,00</i>	<i>0,18</i>	<i>0,21</i>
GASES	<i>-0,03</i>	<i>0,31</i>	<i>0,56</i>	<i>-0,53</i>	<i>0,18</i>	<i>1,00</i>	<i>0,12</i>
INC	<i>0,20</i>	<i>0,56</i>	<i>0,28</i>	<b>-0,69</b>	<i>0,21</i>	<i>0,12</i>	<i>1,00</i>

Comparando-se as matrizes de correlação relacionadas às reações catalíticas conduzidas em leito fixo, Tabela 4.15, e por mistura física, Tabela 4.25, é possível perceber que a presença de catalisador no interior do cadinho de alimentação influencia fortemente a obtenção de resíduos sólidos, o que foi observado experimentalmente e atribuído à degradação incompleta do polímero e ao depósito exacerbado de coke sobre a superfície do catalisador. Assim como na pirólise conduzida em leito fixo, na pirólise conduzida a mistura física, a quantidade de óleo também diminui com a presença de catalisador, embora não de forma tão expressiva. Aparentemente não é vantajoso adicionar o catalisador ao meio reacional, pois não há aumento muito efetivo de fração de leves e aumentam os teores das frações sólidas, indicando que o catalisador pode dificultar a transferência de calor no interior do cadinho de alimentação, impedindo que a carga inserida fosse completamente degradada.

### Caracterização dos produtos obtidos

A Tabela 4.26 e as Figuras 4.74 e 4.75 apresentam as porcentagens das áreas cromatográficas calculadas para os produtos majoritários oriundos dos processos de pirólise e co-pirólise catalíticas, quando foi feita a mistura física entre o polímero ou polímero/biomassa e o catalisador H-USY. Vale ressaltar que a nomenclatura A e P utilizada nas figuras deve ser interpretada como ausência e presença de biomassa,

respectivamente.

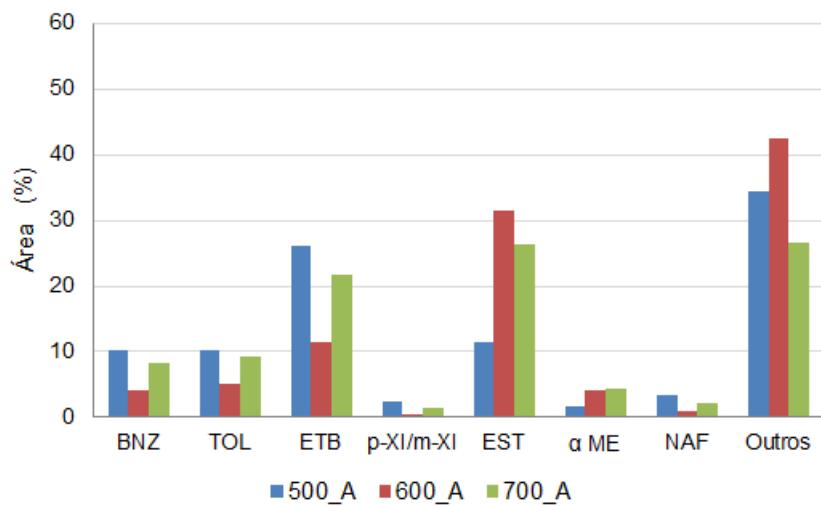


Figura 4.74: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando mistura física com H-USY.

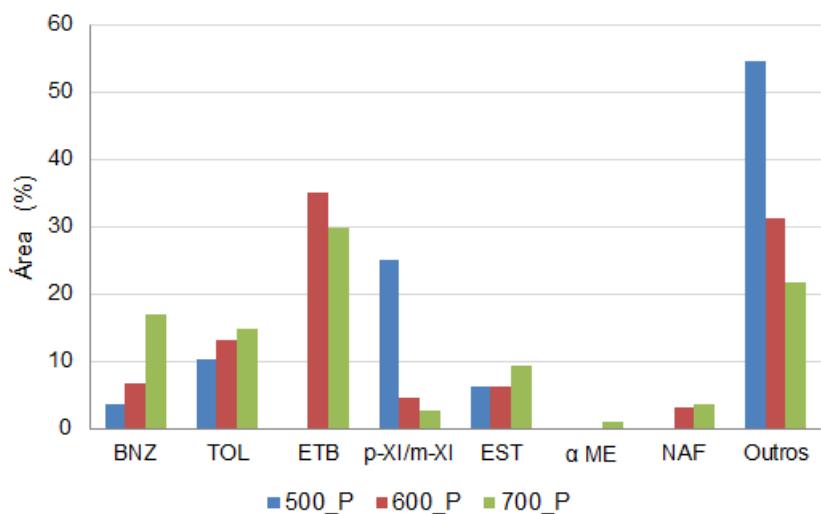


Figura 4.75: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça marfim com bagaço de laranja, utilizando mistura física com H-USY.

Tabela 4.26: Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise e co-pirólise catalíticas, utilizando o catalisador H-USY sob mistura física.

Substância	Biomassa	A	A	A	P	P	P
	Sigla	500_P	600_P	700_P	500_P	600_P	700_P
Benzeno	BNZ	10,24	4,21	8,32	3,67	6,62	16,98
Tolueno	TOL	10,14	5,03	9,16	10,33	13,06	14,83
Etilbenzeno	ETB	26,06	11,49	21,82	0,00	35,12	29,86
m ou p-xileno	p-XI/m-XI	2,50	0,45	1,31	25,00	4,57	2,65
Estireno	EST	11,53	31,41	26,30	6,33	6,18	9,40
$\alpha$ -metil estireno	$\alpha$ ME	1,77	4,11	4,41	0,00	0,00	0,93
Naftaleno	NAF	3,39	0,82	2,11	0,00	3,17	3,61
Outros	Outros	34,37	42,49	26,57	54,67	31,29	21,76

\* Valores baseados na área percentual

A=Ausência

P=Presença

Comparando-se as Figuras 4.66 e 4.74, que representam os resultados da pirólise catalítica realizadas empregando-se o catalisador H-USY sob leito fixo e sob mistura física entre catalisador e carga de alimentação (polímero ou polímero/biomassa), respectivamente, é possível observar que a natureza dos produtos de ambos os processos é semelhante, sendo que há um favorecimento para a formação de etilbenzeno, benzeno e tolueno, em detrimento de estireno e  $\alpha$ -metil estireno, embora o processo tenha se mostrado menos seletivo com a mistura física, apresentando geração de até 45% de produtos minoritários. Vale ressaltar que a pirólise catalítica sob mistura física não apresenta o mesmo comportamento perante a temperatura que a pirólise catalítica sob mistura física, que se mostra mais evidente na formação de estireno, onde o aumento da temperatura favorece a formação de estireno.

A reação de co-pirólise catalítica, considerando a mistura física com catalisador, mostra menor seletividade que o mesmo processo, operado sob leito fixo, com elevada geração de benzeno, *para* ou *meta* xileno e produtos minoritários, e baixos teores de benzeno e tolueno.

O fenômeno observado provavelmente pode ser atribuído à desativação precoce do catalisador propiciada pela mistura física, que por estarem em contato direto (polímero ou polímero/biomassa e catalisador), pode levar a uma rápida contaminação do catalisador, com obstrução dos sítios ácidos tanto pelo material como pela geração de coque, além é claro, do material que pode sofrer sinterização ocasionada pela elevada temperatura de operação.

A matriz de correlações da Tabela 4.27, quando comparada à matriz de correlações da Tabela 4.19, aponta um comportamento bastante semelhante, como observado experimentalmente. A presença de catalisador, independentemente de aplicação como mistura física ou como leito catalítico, favorece a formação dos compostos benzeno, tolueno, naftaleno e etilbenzeno, em detrimento de estireno e  $\alpha$ -metil estireno.

Tabela 4.27: Matriz de correlações entre as variáveis operacionais e a natureza dos produtos gerados nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim, envolvendo a mistura física do catalisador H-USY.

Variáveis	CAT	BIO	TEMP	BNZ	TOL	ETB	p-XI m-XI	EST	$\alpha$ ME	NAF	Outros	
I	CAT	<i>1,00</i>	<i>0,07</i>	<i>0,00</i>	<b><i>0,80</i></b>	<b><i>0,71</i></b>	<b><i>0,72</i></b>	<i>0,46</i>	<b><i>-0,89</i></b>	<b><i>-0,83</i></b>	<b><i>0,68</i></b>	<i>0,07</i>
	BIO	<i>0,07</i>	<i>1,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,13</i>	<i>0,34</i>	<i>0,10</i>	<i>0,37</i>	<i>-0,37</i>	<i>-0,32</i>	<i>0,10</i>	<i>0,21</i>
	TEMP	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>1,00</i>	<i>0,24</i>	<i>0,37</i>	<i>0,26</i>	<i>-0,35</i>	<i>0,21</i>	<i>0,34</i>	<i>0,33</i>	<b><i>-0,78</i></b>
	BNZ	<b><i>0,80</i></b>	<i>0,13</i>	<i>0,24</i>	<i>1,00</i>	<b><i>0,81</i></b>	<b><i>0,84</i></b>	<i>0,14</i>	<b><i>-0,76</i></b>	<b><i>-0,68</i></b>	<b><i>0,87</i></b>	<i>-0,26</i>
	TOL	<b><i>0,71</i></b>	<i>0,34</i>	<i>0,37</i>	<b><i>0,81</i></b>	<i>1,00</i>	<b><i>0,77</i></b>	<i>0,38</i>	<b><i>-0,71</i></b>	<b><i>-0,61</i></b>	<b><i>0,83</i></b>	<i>-0,41</i>
	ETB	<b><i>0,72</i></b>	<i>0,10</i>	<i>0,26</i>	<b><i>0,84</i></b>	<b><i>0,77</i></b>	<i>1,00</i>	<i>-0,10</i>	<b><i>-0,68</i></b>	<b><i>-0,60</i></b>	<b><i>0,95</i></b>	<i>-0,38</i>
	p-XI/m-XI	<i>0,46</i>	<i>0,37</i>	<i>-0,35</i>	<i>0,14</i>	<i>0,38</i>	<i>-0,10</i>	<i>1,00</i>	<b><i>-0,57</i></b>	<b><i>-0,59</i></b>	<i>-0,06</i>	<i>0,46</i>
	EST	<b><i>-0,89</i></b>	<i>-0,37</i>	<i>0,21</i>	<b><i>-0,76</i></b>	<b><i>-0,71</i></b>	<b><i>-0,68</i></b>	<b><i>-0,57</i></b>	<i>1,00</i>	<b><i>0,96</i></b>	<b><i>-0,66</i></b>	<i>-0,29</i>
	$\alpha$ ME	<b><i>-0,83</i></b>	<i>-0,32</i>	<i>0,34</i>	<b><i>-0,68</i></b>	<b><i>-0,61</i></b>	<b><i>-0,60</i></b>	<b><i>-0,59</i></b>	<b><i>0,96</i></b>	<i>1,00</i>	<i>-0,54</i>	<i>-0,39</i>
	NAF	<b><i>0,68</i></b>	<i>0,10</i>	<i>0,33</i>	<b><i>0,87</i></b>	<b><i>0,83</i></b>	<b><i>0,95</i></b>	<i>-0,06</i>	<b><i>-0,66</i></b>	<i>-0,54</i>	<i>1,00</i>	<i>-0,44</i>
	Outros	<i>0,07</i>	<i>0,21</i>	<b><i>-0,78</i></b>	<i>-0,26</i>	<i>-0,41</i>	<i>-0,38</i>	<i>0,46</i>	<i>-0,29</i>	<i>-0,39</i>	<i>-0,44</i>	<i>1,00</i>

## Conclusões parciais

As reações de pirólise e co-pirólise catalíticas envolvendo mistura física, apresentaram resultados pouco significativos quando comparado ao processo envolvendo leito catalítico. Observou-se que a mistura física entre catalisador e carga de alimentação afeta negativamente a degradação dos polímeros, gerando grande quantidade de resíduos sólidos no cadiño e impedindo o craqueamento catalítico, gerando baixa quantidade da fração gasosa (cerca de 15% apenas), enquanto o percentual de gases pode chegar a 40% nas reações de pirólise e co-pirólise catalíticos, envolvendo leito fixo. Observou-se ainda que a mistura física afetou pouco a natureza dos produtos gerados e diminuiu a seletividade, levando à formação de produtos minoritários (denominado de outros).

### 4.3.2.6 Carcaça marfim: pirólise catalítica empregando a zeólita H-USY mantendo a temperatura do leito catalítico constante a 500 °C.

#### Quantificação das frações obtidas

Além dos experimentos reportados, foi realizado um teste para avaliar a influência da temperatura do leito catalítico sobre a natureza dos produtos obtidos na pirólise catalítica da carcaça marfim. O experimento seguiu o plano da Tabela 3.5. Procurou-se manter a temperatura do leito catalítico a 500 °C (Forno B), enquanto a temperatura da amostra (Forno A) foi de 500, 600 ou 700 °C. A quantificação das frações obtidas nesse procedimento podem ser visualizadas na Tabela 4.28 e na Figura 4.76.

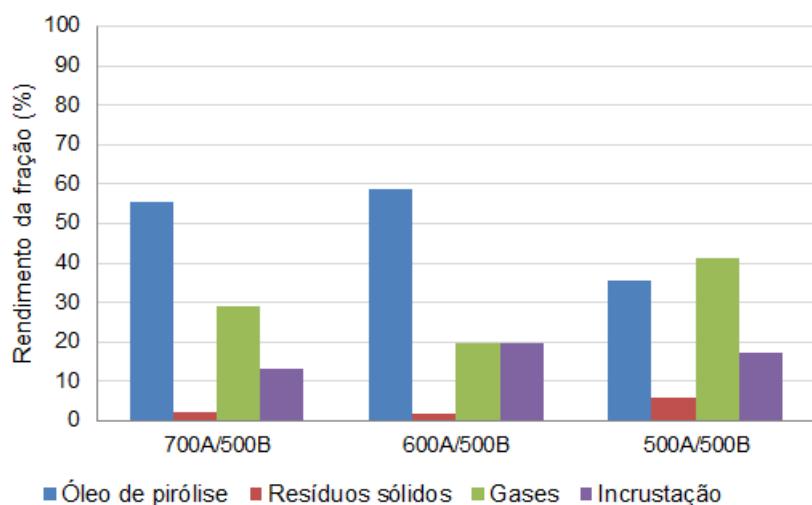


Figura 4.76: Rendimento das frações obtidas no processo de pirólise da carcaça marfim pós-consumo, com a temperatura do catalisador a 500 °C e da amostra a 500, 600 e 700 °C.

Comparando os dados de quantificação das frações obtidas na reação de pirólise

catalítica da carcaça marfim pós-consumo, juntamente com as Figuras 4.76 e 4.58, é possível afirmar que a temperatura do leito catalítico não influenciou muito os rendimentos das frações obtidas na pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo nas condições estudadas.

A matriz de correlação apresentada na Tabela 4.29, apresenta as possíveis relações de interdependência entre as variáveis envolvidas no processo de pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, considerando-se a temperatura dos fornos operados durante as reações. Conforme esperado, a temperatura do catalisador, FORNO "B", não influencia as variáveis dependentes do processo. A matriz de correlações permitiu encontrar uma relação de dependência indireta entre a temperatura da mistura e a geração dos resíduos sólidos, mostrando que o aumento da temperatura favorece a redução de resíduos sólidos.

Tabela 4.28: Matriz de correlação entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, com diferentes temperaturas da amostra e do catalisador.

Variáveis	FORNO "A"	FORNO "B"	ÓLEO	RES. SÓLIDOS	GASES	INC
FORNO "A"	<i>1,00</i>	<i>0,52</i>	<i>0,56</i>	<b>-0,86</b>	<i>-0,42</i>	<i>-0,39</i>
FORNO "B"	<i>0,52</i>	<i>1,00</i>	<i>0,24</i>	<i>-0,39</i>	<i>-0,13</i>	<i>-0,30</i>
ÓLEO	<i>0,56</i>	<i>0,24</i>	<i>1,00</i>	<i>-0,72</i>	<b>-0,97</b>	<i>-0,53</i>
RES. SÓLIDOS	<b>-0,86</b>	<i>-0,39</i>	<i>-0,72</i>	<i>1,00</i>	<i>0,69</i>	<i>0,13</i>
GASES	<i>-0,42</i>	<i>-0,13</i>	<b>-0,97</b>	<i>0,69</i>	<i>1,00</i>	<i>0,33</i>
INC	<i>-0,39</i>	<i>-0,30</i>	<i>-0,53</i>	<i>0,13</i>	<i>0,33</i>	<i>1,00</i>

Tabela 4.29: Quantificação das frações obtidas no processo de pirólise da carcaça marfim pós-consumo, com a temperatura do catalisador a 500 °C e da amostra a 500, 600 e 700 °C.

Código	Polímero	Temperatura Forno A (°C)	Temperatura Forno B (°C)	Catalisador (H-USY)	Biomassa (Bag. Laranja)	Óleo de pirólise (%)	Resíduos sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
Pi81	CM	700	500	P	A	55,67	2,12	29,14	13,07
Pi80	CM	600	500	P	A	58,72	1,98	19,77	19,53
Pi73	CM	500	500	P	A	35,42	6,01	41,3	17,27

A=Ausência

143

P=Presença

CM=Carcaça marfim

## Caracterização dos produtos obtidos

Os produtos majoritários apresentados na Tabela 4.30 e na Figura 4.77 foram obtidos durante a pirólise catalítica da carcaça marfim, com a proposta de avaliar a influência da temperatura do catalisador sobre a natureza dos produtos obtidos durante o processo de pirólise a 500, 600 e 700 °C.

Tabela 4.30: Produtos majoritários identificados por GCMS na fração líquida proveniente da pirólise catalítica a 500, 600 e 700 °C mantendo-se constante a temperatura do catalisador (Forno B) a 500 °C.

Composto	Forno A (°C)	700	600	500
	Forno B (°C)	500	500	500
	Sigla	700A/500B	600A/500B	500A/500B
Benzeno	BNZ	12,63	11,64	14,75
Tolueno	TOL	11,83	12,95	15,50
Etilbenzeno	ETB	11,83	11,09	17,77
m ou p-xileno	p-XI/m-XI	1,63	2,18	3,51
Estireno	EST	24,21	35,48	10,49
$\alpha$ -metil estireno	$\alpha$ ME	4,28	5,47	2,78
Outros	Outros	33,59	21,19	35,19

\* Valores baseados na área percentual

A=Ausência

Os experimentos realizados possibilitaram observar que a temperatura do catalisador pode influenciar a natureza dos produtos obtidos. Isto torna-se mais claro quando comparadas as duas reações, realizadas a mesma temperatura, mas variando-se a temperatura do catalisador.

Na Figura 4.78 é possível perceber que quando a temperatura do catalisador encontra-se abaixo da temperatura de pirólise, é gerado cerca de 10 a 15% a mais do composto estireno, em contrapartida, o teste realizado a 700 °C, representado pela Figura 4.79, aponta um aumento de aproximadamente 15% de estireno na reação em que o catalisador encontrava-se na mesma temperatura da reação de pirólise. Conforme visto anteriormente, a atividade do catalisador pode ser diretamente relacionada à formação de benzeno, tolueno e etilbenzeno, e a inobservância de benzeno no produto gerado na pirólise a 700 °C em todo o sistema, pode significar que o catalisador pode apresentar inativação em elevadas temperaturas. Ainda assim, são necessários mais estudos para explicar este fenômeno, mas parece claro que é conveniente tratar de forma independente as temperaturas do leito de pirólise e do leito catalítico posicionado após os vapores.

A matriz de correlações apresentada na Tabela 4.31 aponta que a temperatura do catalisador influenciou principalmente na formação de naftaleno, indicando que a análise feita anteriormente de que a temperatura do catalisador influencia ainda a quantidade de estireno gerado, deve levar em conta uma relação não-linear.

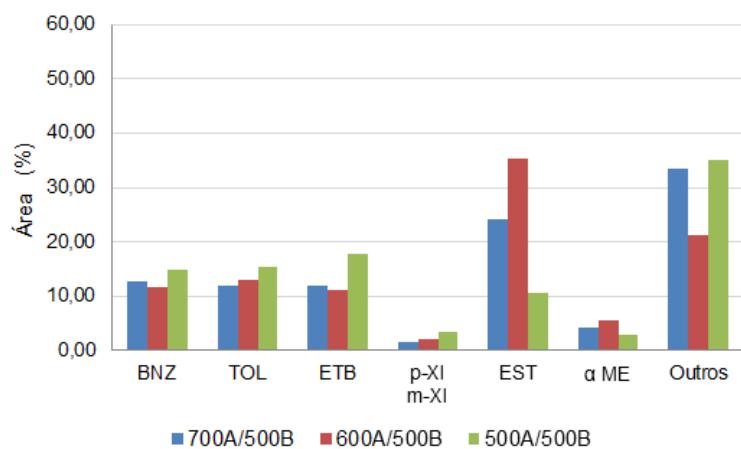


Figura 4.77: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, avaliando a influência da temperatura do catalisador.

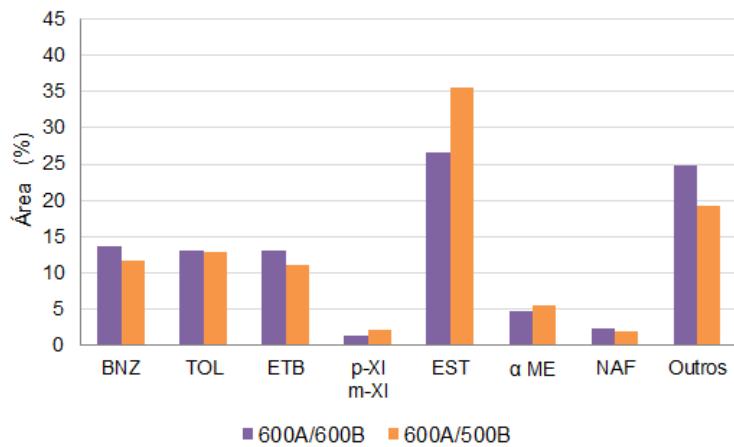


Figura 4.78: Comparação entre os produtos majoritários da pirólise catalítica a 600 °C da carcaça marfim.

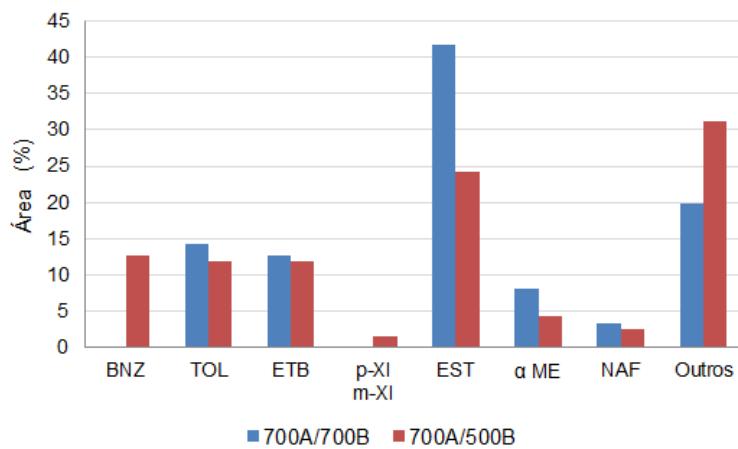


Figura 4.79: Comparação entre os produtos majoritários da pirólise catalítica a 700 °C da carcaça marfim.

Tabela 4.31: Matriz de correlações entre as variáveis operacionais e a natureza dos produtos gerados nos processos de pirólise da carcaça marfim, alterando a temperatura do catalisador.

Variáveis	Forno A	Forno B	BNZ	TOL	ETB	p-XI m-XI	EST	$\alpha$ ME	NAF	Outros
Forno A	1,00	0,47	-0,63	-0,63	-0,74	-0,86	0,70	0,69	0,77	-0,37
Forno B	0,47	1,00	-0,84	0,21	-0,14	-0,84	0,63	0,82	<b>0,89</b>	-0,54
BNZ	-0,63	-0,84	1,00	-0,14	0,30	0,83	-0,78	<b>-0,93</b>	<b>-0,91</b>	0,62
TOL	-0,63	0,21	-0,14	1,00	0,84	0,32	-0,33	-0,09	-0,03	0,15
ETB	-0,74	-0,14	0,30	0,84	1,00	0,61	-0,78	-0,56	-0,31	0,65
p-XI/m-XI	-0,86	-0,84	0,83	0,32	0,61	1,00	-0,84	<b>-0,90</b>	<b>-0,92</b>	0,62
EST	0,70	0,63	-0,78	-0,33	-0,78	-0,84	1,00	<b>0,94</b>	0,67	<b>-0,92</b>
$\alpha$ ME	0,69	0,82	<b>-0,93</b>	-0,09	-0,56	<b>-0,90</b>	<b>0,94</b>	1,00	0,85	-0,83
NAF	0,77	<b>0,89</b>	<b>-0,91</b>	-0,03	-0,31	<b>-0,92</b>	0,67	0,85	1,00	-0,42
Outros	-0,37	-0,54	0,62	0,15	0,65	0,62	<b>-0,92</b>	-0,83	-0,42	1,00

## Conclusões parciais

Os experimentos realizados possibilitaram perceber que a temperatura do catalisador não altera significativamente a quantidade das frações geradas na pirólise catalítica da carcaça marfim, empregando-se H-USY, embora tenha sido observado que a temperatura do catalisador altera a natureza dos produtos, comparando-se as quantidades de estireno obtidas.

Ainda assim, o estudo não mostrou-se conclusivo, pois no estudo comparativo entre a quantidade de estireno gerada mantendo-se a temperatura do catalisador constante (500 °C), foi detectado cerca de 25% de estireno na pirólise realizada a 700 °C e cerca de 35% na pirólise realizada a 600 °C, enquanto a reação catalítica mantendo-se a mesma temperatura de pirólise e do catalisador, observou-se a presença de aproximadamente 40% de estireno a 700 °C e de cerca de 25% a 600 °C.

Desta forma, é conveniente tratar de forma independente as temperaturas do catalisador e de pirólise.

# Capítulo 5

## Conclusões

O trabalho possibilitou observar que a temperatura teve pouca influência sobre o rendimento das frações geradas, e sobre a natureza dos mesmos, sendo que a variável de maior influência sobre os processos foi a presença de catalisador. O catalisador alterou não só as frações dos produtos formados, como também a natureza dos produtos sintetizados. Dentre os catalisadores estudados, a zeólita H-USY apresentou maior impacto frente a natureza dos produtos obtidos, com elevada geração dos compostos benzeno, etilbenzeno e tolueno, em detrimento de estireno e  $\alpha$ -metil estireno, devido à sua elevada acidez, quando comparada à zeólita H-ZSM5.

Em suma, a pirólise dos materiais pós-consumo mostrou-se um processo atrativo, uma vez que é possível gerar elevada quantidade de óleo de pirólise (até 90%), com aproximadamente 60% de estireno, considerado um dos intermediários mais importantes na indústria petroquímica.

A co-pirólise térmica, de modo geral, não influenciou a natureza dos produtos obtidos, embora tenha gerado um líquido heterogêneo, composto por duas fases, apresentando um teor de água de até 50%. A co-pirólise catalítica apresentou, na maioria dos casos, um resultado surpreendente, com completa inibição da geração de estireno e  $\alpha$ -metil estireno, geração exacerbada de gases (cerca de 40%) e compostos como benzeno, etilbenzeno e tolueno, além de ter aumentado a seletividade do processo para estes produtos. Uma hipótese para que este comportamento tenha sido observado é de que a presença de compostos ricos em oxigênio e água possibilite a oxidação e reforma à vapor do coque depositado na superfície do catalisador, permitindo o acesso das moléculas aos sítios ácidos, levando à etapa de propagação da degradação por meio de protonação seguida por cisão- $\beta$ .

Adicionalmente, foram realizadas análises de correlação entre as variáveis envolvidas no processo. Na maioria dos casos, foi possível encontrar uma relação de interdependência entre as variáveis do processo. Acredita-se que, nas ocorrências em que havia de fato alguma correlação aparente, mas que não foi evidenciada na análise de correlação, que as variáveis não apresentam dependência linear.

A pirólise catalítica mostrou-se atraente para o setor que objetiva a recuperação de gases leves, benzeno, etilbenzeno e tolueno, mas não para a obtenção do monômero estireno a partir da reciclagem química de polímeros pós-consumo. Contudo, o uso de uma linha de catalisador pode conferir grande flexibilidade à operação do processo.

Por fim, a reciclagem química, via pirólise, dos resíduos eletroeletrônicos pós-consumo mostrou-se uma técnica atrativa para a recuperação do monômero estireno, apresentando-se como uma alternativa para a sua recuperação, de forma que o retorno para o ciclo produtivo seja possível. Ademais, o processo gerou outros produtos que podem ser empregados como matéria-prima ou para a geração de energia. Entretanto, faz-se necessário o estudo aprofundado da viabilidade econômica e energética para a reciclagem química dos polímeros estudados, e a realização de experimentos de purificação do óleo para verificar a real eficácia do processo de separação e possibilidade de retorno do monômero estireno para o ciclo produtivo.

Vale ressaltar que embora fosse esperada a presença de compostos orgânicos bromados, supostamente oriundos da presença de retardantes de chama, não foi identificado qualquer composto bromado nas análises realizadas.

## 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se que sejam realizados testes com outros contaminantes e catalisadores, além de avaliar a atividade catalítica dos catalisadores após sua regeneração. Propõe-se ainda realizar um estudo cinético das reações envolvidas. Propõe-se ainda realizar um estudo estatístico aprofundado dos dados experimentais e o desenvolvimento de um modelo empírico e fenomenológico da pirólise dos polímeros estudados.

Recomenda-se ainda, a análise qualitativa e quantitativa da fração gasosa e a possibilidade de separação e recuperação da fração gasosa. Além disso, sugere-se que sejam realizadas as etapas de purificação do óleo de pirólise, com o intuito de avaliar a viabilidade econômica e o esforço energético necessário para a recuperação do monômero estireno presente na fração líquida gerada.

Ademais, faz-se necessária uma análise do nível de sustentabilidade da reciclagem química, via pirólise, em comparação com as reciclagens energética e mecânica, além de um estudo minucioso da viabilidade econômica do processo.

Sugere-se também que sejam realizados experimentos mantendo-se a temperatura da amostra constante (Forno A) e variando-se a temperatura do catalisador (Forno B) e que seja proposta uma unidade em escala piloto para a efetivação dos experimentos.

# Referências Bibliográficas

- ABIPLAST, 2014a. “Conceitos básicos sobre materiais plásticos”. [http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/materiais\\_plasticos\\_para\\_site\\_vf\\_2.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/materiais_plasticos_para_site_vf_2.pdf), a. Accessed: 2016-01-07.
- ABIPLAST, 2014b. “Perfil 2014”. [http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil\\_abiplast\\_2014\\_web.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil_abiplast_2014_web.pdf), b. Accessed: 2016-01-07.
- ABNISA, F., DAUD, W. M. A. W., 2014, “A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil”, *Energy Conversion and Management*, v. 87, pp. 71 – 85.
- ABRELPE, 2014, *Panorama dos resíduos sólidos no Brasil: 2014*. Relatório técnico.
- ACHILIAS, D. S., ANTONAKOU, E. V., 2015, “Chemical and Thermochemical Recycling of Polymers from Waste Electrical and Electronic Equipment”. In: Achilias, D. D. (Ed.), *Recycling Materials Based on Environmentally Friendly Techniques*, cap. 3, InTech.
- ACHILIAS, D. S., KANELLOPOULOU, I., MEGALOKONOMOS, P., et al., 2007, “Chemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Potential Use of the Liquid Product for the Reproduction of Polymer”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 292, n. 8, pp. 923–934.
- AGUADO, J., SERRANO, D., 1999, *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*. RSC Clean Technology Monographs, Royal Society of Chemistry.
- AKOVALI, G., 2007, *Plastics, Rubber and Health*. iSmithers Rapra Publishing.
- AL-SALEM, S., EVANGELISTI, S., LETTIERI, P., 2009, “Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review”, *Waste Management*, v. 244, pp. 391–402.
- ANTONAKOU, E. V., KALOGIANNIS, K. G., STEPHANIDIS, S. D., et al., 2014, “Pyrolysis and catalytic pyrolysis as a recycling method of waste CDs

- originating from polycarbonate and HIPS”, *Waste Management*, v. 34, n. 12, pp. 2487–2493.
- ARAÚJO, M. G., 2013, *Modelo de avaliação do ciclo de vida para a gestão de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos no Brasil*. Tese de D.Sc., PPE/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BAERLOCHER, C., MCCUSKER, L., 2008. “Database of Zeolite Structures”. <http://www.iza-structure.org/databases/>. Accessed: 2016-02-08.
- BAGRI, R., WILLIAMS, P., 2002, “Catalytic pyrolysis of polyethylene”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 63, pp. 29–41.
- BAUMHARDT NETO, R., 2007, “Raio X”. In: *Técnicas de caracterização de polímeros*, 2 ed., São Paulo, Artliber.
- BOND, G. C., 1986, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*. 2 ed. New York, Oxford University Press.
- BRAIDO, R. S., 2014, *PIRÓLISE DE RESINAS DENTÁRIAS À BASE DE POLI(METACRILATO DE METILA)*. Dissertação de mestrado, UFRJ.
- BRASIL, 2010, “Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010”, *Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis*. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm)>.
- BRASKEM APUD AGNELLI, J. A. M., 2002, *Glossário de termos técnicos aplicados a polímeros*. Relatório Técnico 8.
- BREBU, M., SAKATA, Y., 2006, “Novel debromination method for flame-retardant high impact polystyrene (HIPS-Br) by ammonia treatment”, *Green Chemistry*, v. 8, pp. 984– 987.
- BREBU, M., BHASKAR, T., MURAI, K., et al., 2004, “The individual and cumulative effect of brominated flame retardants and polyvinylchloride (PVC) on thermal degradation of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer”, *Chemosere*, v. 56, pp. 433–440.
- BREBU, M., UCAR, S., VASILE, C., et al., 2010, “Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers”, *Fuel*, v. 89, n. 8, pp. 1911–1918.

- BRENNAN, L. B., ISAAC, D. H., ARNOLD, J. C., 2002, “Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, n. 3, pp. 572–578.
- BRIDGWATER, A. V., 2012, “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading”, *Biomass and bioenergy*, v. 30, pp. 1–27.
- BUEKENS, A. G., SCHEIRS, J., KAMINSKY, W., 2006, “Introduction to feedstock recycling of plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels”. In: Editor, P. S. S. (Ed.), *Recycling Materials Based on Environmentally Friendly Techniques*, Wiley Series.
- CABALLERO, B. M., DE MARCO, I., ADRADOS, A., et al., 2015, “Possibilities and limits of pyrolysis for recycling plastic rich waste streams rejected from phones recycling plants”, *Waste Management*. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.002>>.
- CADORE, S., ÉRIKA MATOSO, SANTOS, M. C., 2008, “A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico”, *Química Nova*, v. 31, n. 6, pp. 1533–1542.
- CANEVAROLO, S. V., 2006, *Ciência dos Polímeros*. 2 ed. São Paulo, Artliber.
- CAPUTO, A., PELAGAGGE, P., 2002, “RDF Production Plants: I Design and Costs”, *Applied Thermal Engineering*, v. 22, pp. 423–437.
- CEMPRE, C. E. C. A. R., 2014. “CICLOSOFT 2014: Radiografando a coleta seletiva”. <http://cempre.org.br/ciclosoft/id/2>. Accessed: 2016-01-11.
- COSTA, P., 2006, *Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos*. Tese de D.Sc., Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- DE MARCO, I., CABALLERO, B., CHOMÓN, M., et al., 2008, “Reductive de-bromination of commercial polybrominated biphenyl mixture Firemaster BP6 by anaerobic microorganisms from sediments”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, pp. 179–183.
- DE PAOLI, M.-A., 2008, *Degradação e estabilização de polímeros*. 2 ed. São Paulo, Chemkeys.
- DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, I. I., 2012, *Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos*. Relatório técnico.

- ÇEPELIOGULLAR, Z., PÜTÜN, A. E., 2014, “Products characterization study of a slow pyrolysis of biomass-plastic mixtures in a fixed-bed reactor”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 110, n. 1, pp. 363–374.
- EU/EC, E. C., 2002, *Diretiva Diretiva Eletroeletrônicos (WEEE) Dir.2002/96/EC*. Relatório técnico.
- FOUST, A. S., CLUMP, C. W., 1982, *Princípios das Operações Unitárias*. LCT.
- GAO, F., 2010, *Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels*. Tese de PhD, University of Canterbury.
- GRASSI, V. G., FORTE, M. M. C., DAL PIZZOL, M. F., 2001, “Aspectos Morfológicos e Relação Estrutura-Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 3, pp. 158–168.
- GROUP, C. S. D., 2007, *Styrene Monomer: Environmental, Health, Safety, Transport and Storage guidelines*. Relatório técnico.
- GUNASEKARAN, S., ANBALAGAN, G., PANDI, S., 2006, “Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure”, *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 37, n. 9, pp. 892–899.
- HALL, W., WILLIAMS, P., 2008, “Removal of organobromine compounds from the pyrolysis oils of flame retarded plastics using zeolite catalysts”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 81, pp. 139–147.
- HIRAYAMA, D., 2015, *Reciclagem do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno e do poliestireno de alto impacto oriundos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos na forma de blendas poliméricas*. Tese de D.Sc., EEL/USP, Lorena, SP, Brasil.
- JAKAB, E., BLAZS, M., FAIX, O., 2001, “Thermal decomposition of mixtures of vinyl polymers and lignocellulosic materials”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 58-59, pp. 49–62.
- JUNG, S. H., KIM, S. J., KIM, J. S., 2013, “The influence of reaction parameters on characteristics of pyrolysis oils from waste high impact polystyrene and acrylonitrile-butadiene-styrene using a fluidized bed reactor”, *Fuel Processing Technology*, v. 116, pp. 123–129.
- KANG, H.-Y., SCHOENUNG, J. M., 2005, “Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 45, n. 4, pp. 368–400.

- KUMAR, S., PANDA, A. K., SINGH, R., 2011, “A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 55, n. 11, pp. 893 – 910.
- KUSCH, P., 2012, “Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Polymeric Materials”. In: Mohd, M. A. (Ed.), *Advanced Gas Chromatography – Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, cap. 16, InTech.
- LAMPMAN, G., PAVIA, D., KRIZ, G., et al., 2010, *INTRODUÇÃO A ESPECTROSCOPIA*. CENGAGE. ISBN: 9788522107087. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=cYwgRAAACAAJ>>.
- LANDO, V. R., 2004, *Reações de acoplamento para a obtenção de olefinas*. Tese de D.Sc., IQ/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- LEE, K.-H., 2012, “Pyrolysis of Waste Polystyrene and High-Density Polyethylene”. In: Achilias, D. D. (Ed.), *Material Recycling - Trends and Perspectives*, InTech.
- LIU, W. J., TIAN, K., JIANG, H., et al., 2013, “Preparation of liquid chemical feedstocks by co-pyrolysis of electronic waste and biomass without formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins”, *Bioresource Technology*, v. 128, pp. 1–7.
- LOPES, W. A., FASCIO, M., 2004, “Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho”, *Química Nova*, v. 27, n. 4, pp. 670–673.
- LOWELL, S., SHIELDS, J. E., 1991, *Powder Surface Area and Porosity*, v. 2, *Particle Technology Series*. Springer Netherlands.
- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Série Instituto de Macromoléculas. 1 ed. Rio de Janeiro, E-Papers. ISBN: 85-87922-25-4.
- LUDA, M., EURINGER, N., MORATTI, U., et al., 2005, “WEEE recycling: pyrolysis of fire retardant model polymers”, *Waste Management*, v. 25, pp. 203–208.
- MACHADO, M. A., 2013, *Produção e tratamento catalítico de bio-óleo produzido a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar*. Dissertação de mestrado, UFRJ.

MANO, E., MENDES, L., 1999, *Introdução a Polímeros*. 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher.

MENCZEL, J., PRIME, R., 2014, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. Wiley. ISBN: 9781118995990. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=p8MBBAAQBAJ>>.

MISKOLCZI, N., BARTHA, L., DEÁK, G., et al., 2004, “Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, n. 2, pp. 357 – 366.

MONTEIRO, A. D. R. D., 2014, *Reciclagem química de resíduos plásticos: uma análise técnica, econômica e ambiental*. Relatório técnico.

MORENO, E. L., RAJAGOPAL, K., 2009, “Desafios da acidez na catalise em estado sólido”, *Química Nova*, v. 32, n. 2, pp. 538–542. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000200044>>.

MORRIS, P., QUENSEN 3RD, J., TIEDJE, J., et al., 1992, “Reductive debromination of commercial polybrominated biphenyl mixture Firemaster BP6 by anaerobic microorganisms from sediments”, *Applied and Environment Microbiology*, v. 58, pp. 3249–3256.

MORRISON, R., BOYD, R., 1993, *Química orgânica*. Fundação Calouste Gulbenkians.

MUHAMMAD, C., ONWUDILI, J. A., WILLIAMS, P. T., 2015, “Catalytic pyrolysis of waste plastic from electrical and electronic equipment”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, pp. 332–339.

NATUME, R. Y., SANT’ANNA, F. S. P., 2011, “Resíduos Eletroeletrônicos : Um Desafio Para o Desenvolvimento Sustentável e a Nova Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos”, *3rd International Workshop / Advances in Cleaner Production*.

NETO, A. H., VERS, A. V., 2006, *Estudo sobre as dinâmicas de mercado e de inovação tecnológica e do potencial de cooperação UE-Brasil para produtos de interesse mútuo e apreciável conteúdo tecnológico*. Relatório técnico.

NNOROM, I., OSIBANJO, O., 2008, “Sound management of brominated flame retarded (BFR) plastics from electronic wastes: state of the art and options in Nigeria”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 52, pp. 1362–1372.

- OJHA, D. K., VINU, R., 2015, “Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, pp. 349–359. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237015000674>>.
- OLIVEIRA, S. J. D., 2012, *Obtenção de catalisadores de óxidos de ferro contendo magnésio para a síntese de estireno*. Tese de D.Sc., IQ/UFBA, Salvador, BA, Brasil.
- OYEDUN, A. O., GEBREEGZIABHER, T., HUI, C. W., 2013, “Co-pyrolysis of biomass and plastics waste: A modelling approach”, *Chemical Engineering Transactions*, v. 35, pp. 883–888.
- PARADELA, F., 2007, *Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa*. Tese de M.Sc., Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- PEETERS, J. R., VANEGAS, P., KELLENS, K., et al., 2015, “Forecasting waste compositions: A case study on plastic waste of electronic display housings”, *Waste Management*, v. 46, pp. 28 – 39.
- PINTO, J., MAGRINI, A., MELO, C., et al., 2012, *Impactos ambientais causados pelos plásticos – Uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos*. 2 ed. Rio de Janeiro, E-papers.
- PLASTICS EUROPE, a. “Styrenics polymers”. <http://www.plasticseurope.co.uk/what-is-plastic/types-of-plastics/styrenics-polymers.aspx>, a. Accessed: 2016-01-07.
- PLASTICS EUROPE, 2015, *Plastics - The facts 2015*. Relatório técnico.
- PLASTICS EUROPE, b. “Innovation”. <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/innovation.aspx>, b. Accessed: 2016-01-10.
- POUTSMA, M. L., 2000, “Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 54, n. 1, pp. 5–35.
- PUCKET, J., BAN, B. A. N., 2015, *Exporting deception: the disturbing trend of waste trade denial*. Relatório técnico.
- QU, X. L., WILLIAMS, J. A. S., GRANT, E. R., “Viable plastics recycling from end-of-life electronics”, .

- REENA, G., VERINDER, K., DIVISION, F. P., et al., 2011, "FT-IR Studies of e-plastic obtained from obsolete computers", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, v. 3, n. 5, pp. 660–667.
- RICHARD, G. M., MARIO, M., JAVIER, T., et al., 2011, "Optimization of the recovery of plastics for recycling by density media separation cyclones", *Resources, Conservation and Recycling*, v. 55, n. 4, pp. 472 – 482.
- ROSSETTI, I., BENCINI, E., TRENTINI, L., et al., 2005, "Study of the deactivation of a commercial catalyst for ethylbenzene dehydrogenation to styrene", *Applied Catalysis A: General*, v. 292, pp. 118–123.
- RQI, R. D. Q. I., 2013, *Lixo Eletrônico*. Relatório Técnico 741.
- SAJDAK, M., MUZYKA, R., 2014, "Use of plastic waste as a fuel in the co-pyrolysis of biomass. Part I: The effect of the addition of plastic waste on the process and products", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 107, pp. 267–275.
- SAVAGE, P. E., 2000, "Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 54, n. 1, pp. 109–126.
- SCHEIRS, J., 2000, *Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach*. Wiley. ISBN: 9780471625728. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=CfFEerBY7nEC>>.
- SCHLUEP, M., HAGELUEKEN, C., KUEHR, R., et al., 2009, *RECYCLING-FROM E-WASTE TO RESOURCES*. Relatório técnico.
- SCHWAAB, M., PINTO, J., 2007, *Análise de dados experimentais I: fundamentos de estatística e estimação de parâmetros*. E-papers.
- SHADANGI, K. P., MOHANTY, K., 2015, "Co-pyrolysis of Karanja and Niger seeds with waste polystyrene to produce liquid fuel", *Fuel*, v. 153, pp. 492–498.
- SILVA, A. S., 2014, *Catalisadores à base de estanha sulfatada para tratamento dos vapores de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar*. Tese de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., 2006, *Identificação espectralmétrica de compostos orgânicos*. 7 ed. New York, USA, LTC.
- SODHI, M., REIMER, B., 2001, "Models for recycling electronics end-of-life products." *OR Spektrum*, v. 23, pp. 97–115.

- TALL, S., 2000, *Recycling of mixed plastic waste - is separation worthwhile?* Department od Polymer Technology.
- UNEP, RUCEVSKA, I., NELLEMANN, C., et al., 2015, *Waste Crime – Waste Risks: Gaps in Meeting the Global Waste Challenge*. Relatório técnico.
- WANG, R., XU, Z., 2014, “Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review”, *Waste Management*, v. 34, n. 8, pp. 1455–1469.
- XUE, Y., ZHOU, S., BROWN, R. C., et al., 2015, “Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor”, *Fuel*, v. 156, n. April, pp. 40–46.
- YANG, X., SUN, L., XIANG, J., et al., 2013, “Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review”, *Waste Management*, v. 33, pp. 462–473.

# Apêndices

# Apêndice A

## Dados experimentais

Tabela A.1: Condições experimentais das reações de degradação.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador <sup>a</sup>	Biomassa <sup>b</sup>	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Reação	Cadinho
Pi1*	CM	550	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Aço
Pi2*	CM	550	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Aço
Pi3*	CP	500	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Aço
Pi4*	CP	550	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Aço
Pi5*	CM	500	A	A	100	Pirólise <sup>c</sup>	Aço
Pi6*	CM	500	A	FS1	80	Co-pirólise <sup>d</sup>	Aço
Pi7*	CM	500	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Aço
Pi8*	ABS	500	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Aço
Pi9*	HIPS	500	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Aço
Pi10	HIPS	500	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi11	ABS	500	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi12	CM	500	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi13	CP	500	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi14*	-	500	A	P	80	Pirólise Bio <sup>e</sup>	Quartzo
Pi15*	-	500	A	P	80	Pirólise Bio <sup>e</sup>	Aço
Pi16	CM	500	A	P	80	Co-pirólise <sup>d</sup>	Quartzo
Pi17*	-	500	A	BS	80	Pirólise Bio <sup>e</sup>	Quartzo
Pi18*	CM	500	A	BS	80	Co-pirólise <sup>d</sup>	Quartzo

Tabela A.1: Condições experimentais das reações de degradação.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador <sup>a</sup>	Biomassa <sup>b</sup>	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Reação	Cadinho
Pi19	CM	700	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi20	CM	600	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi21*	CM	500	A	A	110	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi22	HIPS	700	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi23	HIPS	600	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi24*	HIPS	500	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi25	ABS	700	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi26	ABS	600	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi27	CP	700	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi28	CP	600	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi29	HIPS	600	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi30	CM	700	A	P	80	Co-pirólise <sup>d</sup>	Quartzo
Pi31	CM	600	A	P	80	Co-pirólise <sup>d</sup>	Quartzo
Pi32*	CM	500	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi33	CP	700	A	P	80	Co-pirólise <sup>d</sup>	Quartzo
Pi34	CP	600	A	P	80	Co-pirólise <sup>d</sup>	Quartzo
Pi35	CP	500	A	P	80	Co-pirólise <sup>d</sup>	Quartzo
Pi36	CP	600	A	P	80	Co-pirólise <sup>d</sup>	Quartzo

Tabela A.1: Condições experimentais das reações de degradação.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador <sup>a</sup>	Biomassa <sup>b</sup>	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Reação	Cadinho
Pi37*	CM	700	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi38	CM	600	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi39	CP	700	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi40	CP	600	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi41	HIPS	700	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi42	HIPS	600	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi43	ABS	600	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi44	ABS	500	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi45	CP	500	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi46	CP	600	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
Pi47	ABS	700	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi48	CM	600	P	A	80	Pir. Catalítica (MF) <sup>g</sup>	Quartzo
Pi49	CM	500	P	A	80	Pir. Catalítica (MF) <sup>g</sup>	Quartzo
Pi50*	CM	700	P	P	80	Co-pir. Catalítica (LC) <sup>h</sup>	Quartzo
Pi51	CM	500	P	P	80	Co-pir. Catalítica (MF) <sup>i</sup>	Quartzo
Pi52	CM	700	P	A	80	Pir. Catalítica (MF) <sup>g</sup>	Quartzo
Pi53*	CM	600	P	FS2	80	Co-pir. Catalítica (MF) <sup>i</sup>	Quartzo
Pi54	HIPS	600	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo

Tabela A.1: Condições experimentais das reações de degradação.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador <sup>a</sup>	Biomassa <sup>b</sup>	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Reação	Cadinho
E	Pi55	600	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
	Pi56	600	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
	Pi57	600	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
	Pi58	600	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
	Pi59*	700	P	P	80	Pir. Catalítica Bio <sup>j</sup>	Quartzo
	Pi60*	700	P	P	80	Pir. Catalítica Bio <sup>j</sup>	Quartzo
	Pi61	700	P	P	80	Co-pir. Catalítica (LC) <sup>h</sup>	Quartzo
	Pi62	600	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
	Pi63	600	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
	Pi64	600	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
	Pi65	600	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
	Pi66	600	P	P	80	Co-pir. Catalítica (LC) <sup>h</sup>	Quartzo
	Pi67	500	P	P	80	Co-pir. Catalítica (LC) <sup>h</sup>	Quartzo
	Pi68	700	P	P	80	Co-pir. Catalítica (LC) <sup>h</sup>	Quartzo
	Pi69	600	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
	Pi70	600	P	P	80	Co-pir. Catalítica (LC) <sup>h</sup>	Quartzo
	Pi71	600	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo
	Pi72	700	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo

Tabela A.1: Condições experimentais das reações de degradação.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador <sup>a</sup>	Biomassa <sup>b</sup>	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Reação	Cadinho
Pi73	CM	500	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi74	CM	700	H-ZSM5	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi75	CM	600	H-ZSM5	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi76	CM	600	H-ZSM5	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi77	HIPS	500	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi78	CM	500	H-ZSM5	A	80	Pir. Catalítica (LC) <sup>f</sup>	Quartzo
Pi79*	CM	700	H-ZSM5	P	80	Co-pir. Catalítica (LC) <sup>h</sup>	Quartzo
Pi80	CM	600_A/500_B <sup>k1</sup>	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) TF <sup>k</sup>	Quartzo
Pi81	CM	700_A/500_B <sup>k2</sup>	P	A	80	Pir. Catalítica (LC) TF <sup>k</sup>	Quartzo
Pi82	CP	500	P	P	80	Co-pir. Catalítica (LC) <sup>h</sup>	Quartzo
Pi83	CM	600	H-ZSM5	P	80	Co-pir. Catalítica (LC) <sup>h</sup>	Quartzo
Pi84	CM	700	P	P	80	Co-pir. Catalítica (MF) <sup>i</sup>	Quartzo
Pi85	CM	600	P	P	80	Co-pir. Catalítica (MF) <sup>i</sup>	Quartzo
Pi86	CM	700	H-ZSM5	P	80	Co-pir. Catalítica (LC) <sup>h</sup>	Quartzo
Pi87	CM	500	H-ZSM5	P	80	Co-pir. Catalítica (LC) <sup>h</sup>	Quartzo
Pf1*	CM	Fracionada	A	A	80	Pirólise <sup>c</sup>	Quartzo

---

<sup>a</sup> Catalisador: P=H-USY e A=Ausente

<sup>b</sup> Biomassa: P=Bagaço de laranja sem pré-tratamento, A=Ausente, BS=Bagaço de laranja seco, FS=Folhas secas

<sup>c</sup> Reação de pirólise: polímero na carga de alimentação

<sup>d</sup> Reação de co-pirólise: biomassa e polímero na carga de alimentação

<sup>e</sup> Reação de pirólise: biomassa na carga de alimentação

<sup>f</sup> Reação de pirólise catalítica em Leito Catalítico (LC): polímero na carga de alimentação

<sup>g</sup> Reação de pirólise catalítica em Mistura Física (MF): polímero e catalisador na carga de alimentação

<sup>h</sup> Reação de co-pirólise catalítica em LC: biomassa e polímero na carga de alimentação

<sup>i</sup> Reação de co-pirólise catalítica em MF: biomassa, polímero e catalisador na carga de alimentação

<sup>j</sup> Reação de pirólise catalítica em LC: biomassa na carga de alimentação

<sup>k</sup> Reação de pirólise catalítica em LC em que as temperaturas dos fornos (TF) A e B são diferentes: polímero na carga de alimentação

<sup>k1</sup> Temperatura do forno A=600 °C e do forno B=500 °C

<sup>k2</sup> Temperatura do forno A=700 °C e do forno B=500 °C

\* Experimentos extra

---

Tabela A.2: Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador <sup>a</sup>	Biomassa <sup>b</sup>	Óleo de pirólise (%)	Resíduos Sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
Pi1*	CM	550	A	A	91,76	2,14	1,29	4,81
Pi2*	CM	550	A	A	84,00	1,64	7,00	7,36
Pi3*	CP	500	A	A	73,44	13,56	4,51	8,49
Pi4*	CP	550	A	A	72,57	13,41	5,18	8,84
Pi5*	CM	500	A	A	73,28	1,25	0,00	25,47
Pi6*	CM	500	A	FS1	70,67	16,71	5,15	7,47
Pi7*	CM	500	A	A	86,71	1,33	2,47	9,49
Pi8*	ABS	500	A	A	63,22	11,35	3,25	22,18
Pi9*	HIPS	500	A	A	-	-	-	-
Pi10	HIPS	500	A	A	94,18	1,77	2,28	1,77
Pi11	ABS	500	A	A	59,08	10,70	5,79	24,43
Pi12	CM	500	A	A	85,83	4,29	2,02	7,86
Pi13	CP	500	A	A	65,97	12,89	6,44	14,70
Pi14*	-	500	A	P	79,76	6,71	5,53	8,00
Pi15*	-	500	A	P	82,33	6,24	7,47	3,96
Pi16	CM	500	A	P	79,29	4,77	7,01	8,93
Pi17*	-	500	A	BS	31,39	27,34	25,93	15,34
Pi18*	CM	500	A	BS	61,54	17,87	16,25	4,34

Tabela A.2: Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador <sup>a</sup>	Biomassa <sup>b</sup>	Óleo de pirólise (%)	Resíduos Sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
Pi19	CM	700	A	A	89,86	1,67	3,34	5,13
Pi20	CM	600	A	A	89,63	2,10	5,06	3,21
Pi21*	CM	500	A	A	86,12	4,52	3,50	5,86
Pi22	HIPS	700	A	A	90,37	0,90	5,22	3,51
Pi23	HIPS	600	A	A	92,91	1,22	4,26	1,61
Pi24*	HIPS	500	P	A	-	-	-	-
Pi25	ABS	700	A	A	84,68	2,42	7,96	4,94
Pi26	ABS	600	A	A	76,16	3,64	8,89	11,31
Pi27	CP	700	A	A	68,35	11,81	12,04	7,80
Pi28	CP	600	A	A	69,76	13,14	6,94	10,16
Pi29	HIPS	600	A	A	90,25	2,07	1,35	6,33
Pi30	CM	700	A	P	68,29	3,55	13,53	14,63
Pi31	CM	600	A	P	80,67	4,35	7,79	7,19
Pi32*	CM	500	P	A	-	-	-	-
Pi33	CP	700	A	P	66,60	9,54	9,12	14,74
Pi34	CP	600	A	P	56,65	9,61	18,91	14,83
Pi35	CP	500	A	P	68,15	13,27	13,06	5,52
Pi36	CP	600	A	P	67,04	9,06	11,44	12,46

Tabela A.2: Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador <sup>a</sup>	Biomassa <sup>b</sup>	Óleo de pirólise (%)	Resíduos Sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
T <sub>0</sub>	Pi37*	CM	700	P	A	-	-	-
	Pi38	CM	600	P	A	66,42	3,72	19,20
	Pi39	CP	700	P	A	44,47	12,29	20,15
	Pi40	CP	600	P	A	41,71	15,47	18,07
	Pi41	HIPS	700	P	A	65,85	1,60	18,05
	Pi42	HIPS	600	P	A	64,74	2,22	20,96
	Pi43	ABS	600	A	A	61,49	3,04	8,78
	Pi44	ABS	500	P	A	43,46	11,81	25,80
	Pi45	CP	500	P	A	39,85	13,66	25,56
	Pi46	CP	600	A	A	72,14	12,06	11,70
	Pi47	ABS	700	P	A	51,67	1,90	23,75
	Pi48	CM	600	P	A	65,13	15,25	6,54
	Pi49	CM	500	P	A	40,08	29,35	11,44
	Pi50*	CM	700	P	P	22,63	4,50	55,50
	Pi51	CM	500	P	P	57,04	20,63	8,25
	Pi52	CM	700	P	A	69,76	16,19	2,38
	Pi53*	CM	600	P	FS2	43,55	20,65	25,48
	Pi54	HIPS	600	P	A	53,27	2,14	22,49

Tabela A.2: Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador <sup>a</sup>	Biomassa <sup>b</sup>	Óleo de pirólise (%)	Resíduos Sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
Pi55	CM	600	A	A	86,92	1,87	4,11	7,10
Pi56	CM	600	P	A	53,66	2,40	27,90	16,04
Pi57	CP	600	P	A	33,04	13,27	29,29	24,40
Pi58	CP	600	A	A	72,68	13,04	3,85	10,43
Pi59*	-	700	P	P	40,80	6,76	36,59	15,85
Pi60*	-	700	P	P	64,03	7,05	19,04	9,88
Σ	Pi61	CM	700	P	38,01	5,54	37,15	19,30
	Pi62	ABS	600	A	65,84	2,34	11,84	19,98
	Pi63	ABS	600	P	50,00	3,36	29,98	16,66
	Pi64	ABS	600	P	45,22	3,11	32,42	19,25
	Pi65	ABS	600	P	51,05	4,34	27,76	16,85
	Pi66	CM	600	P	44,30	5,03	40,12	10,55
	Pi67	CM	500	P	41,87	10,44	32,04	15,65
	Pi68	CP	700	P	45,81	9,26	34,07	10,86
	Pi69	HIPS	600	P	53,16	1,12	23,30	22,42
	Pi70	CP	600	P	44,54	9,57	32,64	13,25
	Pi71	HIPS	600	A	90,76	0,97	2,92	5,35
	Pi72	CM	700	P	47,28	2,30	34,54	15,88

Tabela A.2: Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador <sup>a</sup>	Biomassa <sup>b</sup>	Óleo de pirólise (%)	Resíduos Sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
	Pi73	500	P	A	35,42	6,01	41,30	17,27
	Pi74	700	H-ZSM5	A	75,22	2,78	12,26	9,74
	Pi75	600	H-ZSM5	A	83,89	2,09	10,09	3,93
	Pi76	600	H-ZSM5	A	76,12	2,72	9,90	11,26
	Pi77	500	P	A	40,20	4,44	33,66	21,70
	Pi78	500	H-ZSM5	A	72,06	3,83	12,49	11,62
12	Pi79*	700	H-ZSM5	P	-	-	-	-
	Pi80	600_A/500_B	P	A	58,72	1,98	19,77	19,53
	Pi81	700_A/500_B	P	A	55,67	2,12	29,14	13,07
	Pi82	500	P	P	38,32	9,81	42,93	8,94
	Pi83	600	H-ZSM5	P	74,78	4,85	11,80	8,57
	Pi84	700	P	P	57,22	1,74	7,71	33,33
	Pi85	600	P	P	60,59	10,10	21,68	7,63
	Pi86	700	H-ZSM5	P	66,41	3,93	20,15	9,51
	Pi87	500	H-ZSM5	P	75,93	4,33	14,08	5,66
	Pf1*	Fracionada	A	A	62,03	9,68	14,52	13,77

---

<sup>a</sup> Catalisador: P=H-USY e A=Ausente

<sup>b</sup> Biomassa: P=Bagaço de laranja sem pré-tratamento, A=Ausente, BS=Bagaço de laranja seco, FS=Folhas secas

<sup>k1</sup> Temperatura do forno A=600 °C e do forno B=500 °C

<sup>k2</sup> Temperatura do forno A=700 °C e do forno B=500 °C

\* Experimentos extra

---

Tabela A.3: Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de HIPS a 500, 600 e 700 °C.

	Composto	Pi10	Pi23	Pi29	Pi71	Pi22	Pi77	Pi42	Pi54	Pi69	Pi41
		500_A	600_A	600_A	600_A	700_A	500_P	600_P	600_P	600_P	700_P
1	Propanol	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00	0,00	0,40	0,52	0,44	0,49
2	1-Propanol, 2-methyl	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	0,33	0,27	0,00
3	Benzeno	0,00	0,00	0,00	0,18	0,50	18,36	9,34	14,40	15,81	7,87
4	Ethane, 1,1-diethoxy	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00	0,25
5	Tolueno	4,48	6,20	6,28	6,48	8,98	19,68	11,09	15,86	15,81	10,55
6	Etilbenzeno	4,05	5,01	5,07	4,48	6,68	15,79	12,35	14,50	13,91	9,62
7	p-xylene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,25	1,16	2,93	2,30	0,49
8	Estireno	48,47	55,59	50,86	52,44	49,00	12,29	30,18	20,31	22,27	34,81
9	Metil etil Benzeno	0,38	0,38	0,39	0,28	0,39	1,27	0,72	0,94	0,68	0,49
10	Benzene, cyclopropyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48	0,22	0,44	0,00	0,00	0,25
11	Benzene, 2-propenyl-	0,00	0,35	0,39	0,46	0,00	0,00	0,17	0,10	0,00	0,27
12	Benzene, propyl-	0,00	0,00	0,00	0,20	0,24	0,27	0,23	0,26	0,25	0,21
13	α-metil estireno	6,24	7,53	8,10	7,16	8,32	3,82	6,05	4,97	4,94	6,62

Tabela A.3: Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de HIPS a 500, 600 e 700 °C.

	Composto	Pi10	Pi23	Pi29	Pi71	Pi22	Pi77	Pi42	Pi54	Pi69	Pi41
		500_A	600_A	600_A	600_A	700_A	500_P	600_P	600_P	600_P	700_P
14	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,19	1,52	0,00	0,23
15	Benzene, 1,2,3-trimethyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	0,00	0,47	0,00	0,00
16	Benzene, 1-propenyl	0,00	0,32	0,54	0,56	0,72	0,00	0,00	0,40	0,58	0,49
17	Indane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,13	0,19	0,17	0,00
18	Indene	0,00	0,35	0,49	0,60	0,94	0,17	0,27	0,33	0,61	0,63
19	Benzene, (1-methylenepropyl)	0,00	0,00	0,37	0,45	0,46	0,00	0,40	0,00	0,00	0,19
20	2-Methylindene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	0,36	0,40	0,47	0,00
21	Naphthalene	0,00	0,00	0,00	0,17	0,92	1,43	0,86	2,20	2,51	1,05
22	Naphthalene, 1-methyl-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	0,80	1,54	0,30
23	Naphthalene, 2-methyl-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,37	0,55	0,44	0,00	0,23
24	Biphenyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,19	0,25
25	Diphenylmethane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,20	0,13	0,00	0,00	0,25
26	Ethylene, 1,1-diphenyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,11	0,00	0,00	0,21

Tabela A.3: Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de HIPS a 500, 600 e 700 °C.

	Composto	%									
		Pi10	Pi23	Pi29	Pi71	Pi22	Pi77	Pi42	Pi54	Pi69	Pi41
		500_A	600_A	600_A	600_A	700_A	500_P	600_P	600_P	600_P	700_P
27	Bibenzil	0,59	1,00	1,46	1,39	1,16	0,20	0,68	0,47	0,76	1,29
28	1,2-Diphenylpropane	0,66	0,92	1,12	0,95	0,46	0,20	0,70	0,47	0,34	0,59
29	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	4,97	3,33	4,11	2,29	2,30	3,91	4,49	3,50	1,76	3,84
30	1,2-Diphenylcyclopropane	0,00	0,00	0,00	1,19	0,68	0,63	1,26	0,70	0,27	0,19
31	1,3-Diphenylbutane	0,47	0,35	0,00	0,00	0,24	0,53	0,40	0,33	0,00	0,93
32	Stilbene	0,00	0,32	0,52	0,46	1,40	0,15	0,27	0,23	0,47	0,97
33	1H-Indene, 2-phenyl-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,94	0,20	0,32	0,52	0,73	0,91
34	Phenanthrene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,42	0,00	0,38	0,56	0,57
35	Naphthalene, 2-phenyl	0,00	0,68	0,95	0,91	0,79	0,51	0,61	0,59	1,29	1,81
36	3-Methyl-1-phenyl-1H-indene	0,00	0,00	0,39	0,30	0,53	0,00	0,61	0,38	0,00	0,70
37	1,3-Diphenyl-1,3-butanediol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	0,00	0,51
38	m, o ou p-Terphenyl	0,00	0,00	0,49	0,38	1,09	0,32	0,23	0,28	0,56	0,76
39	1,1':3',1"-Terphenyl, 5'-phenyl	0,00	1,35	0,00	0,00	1,42	1,39	0,89	0,17	0,00	1,41

Tabela A.3: Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de HIPS a 500, 600 e 700 °C.

	Composto	Pi10	Pi23	Pi29	Pi71	Pi22	Pi77	Pi42	Pi54	Pi69	Pi41
		500_A	600_A	600_A	600_A	700_A	500_P	600_P	600_P	600_P	700_P
40	N-Benzyl-1H-benzimidazole	7,96	4,87	5,07	4,05	0,00	0,00	1,31	0,00	0,00	0,00
41	<i>C<sub>16</sub>H<sub>16</sub></i>	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00
42	2,5-Diphenyl-1,5-hexadiene	0,78	0,00	1,87	1,79	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00	0,00
43	<i>C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>BO<sub>3</sub></i>	1,65	1,06	0,99	0,55	0,00	0,87	1,20	0,56	0,29	0,00
44	1,3-Diphenyl-1-butene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	3,39	1,83	0,00	0,78
45	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,82	0,65	0,00	1,22	0,00
46	Benzene, 1-ethyl-2-methyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,11	0,00	0,00	0,00
47	dimethyl naphthalene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,63	0,00
48	dimethyl phenanthrene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00
49	Outros	18,80	10,37	10,55	11,53	9,22	8,57	6,54	7,32	7,92	8,99

\*Valores baseados na área percentual

A=Ausência de catalisador; P=Presença de catalisador (H-USY)

Tabela A.4: Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C.

	Condição	500_A	600_A	600_A	600_A	700_A	500_P	600_P	600_P	700_P	
		Pi11	Pi62	Pi43	Pi26	Pi25	Pi44	Pi65	Pi64	Pi63	Pi47
1	<i>Pyrimidine, 4,6-dimethoxy-5-nitro</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,70
2	Propanol	0,00	0,44	0,61	0,00	0,00	1,61	0,36	0,49	0,53	1,83
3	<i>Propanenitrile</i>	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	1,84	2,02	1,92	0,00
4	<i>2-Propenenitrile, 2-methyl</i>	0,55	0,34	0,28	0,84	0,93	0,00	0,31	0,47	0,42	0,60
5	1-Propanol, 2-methyl	0,00	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,42	0,41	0,00
6	Benzeno	0,00	0,11	0,00	0,00	0,72	9,49	11,52	13,62	10,04	10,93
7	Ethane, 1,1-diethoxy	0,00	0,00	0,31	0,00	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	0,35
8	Tolueno	3,90	4,34	4,86	7,70	10,21	13,35	14,26	17,55	16,17	14,59
9	Etilbenzeno	4,99	4,20	5,01	7,66	8,02	16,31	11,34	12,72	12,80	11,96
10	p-xylene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,61	2,16	2,33	2,58	0,70
11	Estireno	29,10	33,04	37,22	43,84	42,84	5,77	14,46	16,39	23,15	27,83
12	Metil etil Benzeno	1,62	0,65	0,99	1,47	0,90	2,80	1,67	1,46	1,14	1,20
13	Benzene, cyclopropyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,00	0,42	0,00

Tabela A.4: Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C.

	Condição	500_A	600_A	600_A	600_A	700_A	500_P	600_P	600_P	700_P	
		Composto	Pi11	Pi62	Pi43	Pi26	Pi25	Pi44	Pi65	Pi64	Pi63
14	Benzene, 2-propenyl-	0,00	0,29	0,51	0,37	0,50	0,00	0,22	0,25	0,28	0,38
15	Benzene, propyl-	0,00	0,26	0,25	0,00	0,36	0,46	0,32	0,37	0,37	0,38
16	α-metil estireno	6,79	6,16	7,63	8,87	9,03	3,00	6,19	6,14	6,02	7,85
17	Benzene, 1-ethenyl-2-methy	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,43	0,00	0,58	0,00	0,00
18	Benzene, 1,2,3-trimethyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,34	0,40	0,39	0,00
19	Benzene, 1-propenyl	0,00	0,36	0,38	0,00	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,73
20	Indane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	0,17	0,18	0,18	0,00
21	Indene	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,54	0,68	0,57	0,93
22	Benzene, (1-methylenepropyl)	0,00	0,34	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33
23	<i>Benzyl nitrile</i>	0,00	0,44	0,00	0,00	0,43	0,22	0,34	0,23	0,29	0,35
24	2-Methylindene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,80
25	Naphthalene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82	3,20	3,94	4,25	2,86	3,03
26	<i>Benzenepropanenitrile</i>	0,00	0,34	0,00	0,00	0,64	0,00	0,39	0,39	0,00	0,45

Tabela A.4: Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C.

	Condição	500_A	600_A	600_A	600_A	700_A	500_P	600_P	600_P	700_P
		Composto	Pi11	Pi62	Pi43	Pi26	Pi25	Pi44	Pi65	Pi64
27	Naphthalene, 1-methyl-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,17	2,43	2,40	0,00
28	Naphthalene, 2-methyl-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,17	0,00	1,75
29	<i>Benzeneacetonitrile, .alpha.-methyl</i>	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,24	0,26	0,23	0,00
30	<i>Benzenebutanenitrila</i>	9,20	7,50	9,43	7,92	5,01	7,76	4,88	3,30	3,39
31	Biphenyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,32	0,37	0,20
32	<i>1H-Pyrrole, 1-(4-methylphenyl)</i>	1,89	2,33	2,34	2,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50
33	<i>1-Naphthalenecarbonitrile</i>	0,68	0,00	0,36	0,44	0,61	0,24	1,03	0,84	0,28
34	<i>Naphthalene, 1-ethyl</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,18	0,00
35	Diphenylmethane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00
36	Bibenzil	0,00	0,67	0,46	0,88	1,07	0,22	0,00	0,00	0,53
37	$\alpha$ metil bibenzil	0,00	0,36	0,00	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
38	1,3 difenilpropano	4,31	2,75	0,00	3,23	2,11	4,75	1,98	1,18	1,09
39	$C_{16}H_{18}$	0,32	0,00	3,76	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00

Tabela A.4: Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C.

	Condição	500_A	600_A	600_A	600_A	700_A	500_P	600_P	600_P	700_P	
		Pi11	Pi62	Pi43	Pi26	Pi25	Pi44	Pi65	Pi64	Pi63	Pi47
40	<i>Phthalazine, 1-methyl</i>	2,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
41	<i>Benzene, (3-nitropropyl)</i>	1,73	2,44	2,70		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
42	Stilbene	0,00	0,26	0,00	0,00	0,47	0,00	0,31	0,26	0,00	0,40
43	1,2-Diphenylcyclopropane	0,00	0,65	0,64	0,00	0,00	0,34	0,25	0,00	0,18	0,28
44	Phenanthrene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	0,36	0,35	0,00	0,28
45	Naphthalene, 2-phenyl	0,00	0,16	0,00	0,00	0,64	0,00	0,65	0,40	0,00	0,60
46	<i>Barbituric acid, 5-benzyl</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,14	0,00	0,66	0,73
47	m, o ou p-Terphenyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52	0,37	0,00	0,00	0,00
48	1,1':3',1''-Terphenyl, 5'-phenyl	0,00	0,00	0,00	0,00	5,27	0,28	0,15	0,00	0,00	0,88
49	<i>Acridine, 9-phenyl-</i>	1,62	0,00	0,46	0,62	0,00	0,88	0,73	0,33	0,33	0,45
50	Ethisterone	0,00	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
51	2,5-Diphenyl-1,5-hexadiene	0,00	0,31	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
52	<i>C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>BO<sub>3</sub></i>	0,00	0,28	0,41	0,40	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela A.4: Compostos detectados por GCMS nas amostras líquidas provenientes dos processos de pirólise e pirólise catalítica de ABS a 500, 600 e 700 °C.

	Condição	500_A	600_A	600_A	600_A	700_A	500_P	600_P	600_P	700_P	
		Pi11	Pi62	Pi43	Pi26	Pi25	Pi44	Pi65	Pi64	Pi63	Pi47
53	Norgestrel	1,57	0,55	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
54	<i>C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub></i>	0,00	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
55	<i>C<sub>10</sub>H<sub>10</sub></i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45	0,47	0,41	0,00
56	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	0,00	0,00
57	Benzene, 1-ethyl-2-methyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,77	0,98	0,00
58	1-Benzyl-1,2,3-triazole	0,00	0,00	0,00	1,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
59	dimethyl naphthalene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,83	0,67	0,99	0,00
60	<i>Heptadecanenitrile</i>	0,00	0,55	0,71	0,51	0,00	0,30	0,25	0,00	0,24	0,00
61	<i>Phenylethyl Alcohol</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,61	0,25	0,00	0,00	0,00
62	<i>Phenyldecanoic acid</i>	0,00	0,00	1,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
63	<i>6-Phenyl-n-hexanol</i>	0,00	0,00	0,00	0,73	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00
64	Outros	28,94	28,07	17,80	10,19	6,30	14,10	10,98	7,32	8,22	2,01

A=Ausência de catalisador; P=Presença de catalisador (H-USY)

Tabela A.5: Tratamento de dados dos rendimentos obtidos na pirólise do HIPS.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador (H-USY)	Óleo de pirólise (%)	Resíduos Sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
Pi42	HIPS	600	P	64,74	2,22	20,96	12,08
Pi54	HIPS	600	P	53,27	2,14	22,49	22,10
Pi69	HIPS	600	P	53,16	1,12	23,30	22,42
			Média	57,06	1,83	22,25	18,87
			Variância	44,28	0,38	1,41	34,57
			Desv. Padrão	6,65	0,61	1,19	5,88
			Erro	8,71	3,56	8,99	15,37
			$\mu_1$	40,53	0,3	19,3	4,26
			$\mu_2$	73,59	3,35	25,2	33,47
Pi23	HIPS	600	A	92,91	1,22	4,26	1,61
Pi29	HIPS	600	A	90,25	2,07	1,35	6,33
Pi71	HIPS	600	A	90,76	0,97	2,92	5,35
			Média	91,31	1,42	2,84	4,43
			Variância	1,99	0,33	2,12	6,20
			Desv. Padrão	1,41	0,58	1,46	2,49
			Erro	3,51	1,43	3,62	6,19
			$\mu_1$	87,8	-0,01	-0,77	-1,76
			$\mu_2$	94,81	2,85	6,46	10,62

Tabela A.6: Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise do HIPS.

	Composto	Pi23	Pi29	Pi71	Média	Variância	Desvio padrão	Erro	$\mu_{inf}$	$\mu_{sup}$
		600_A	600_A	600_A					$\mu_{inf}$	$\mu_{sup}$
1	Propanol	0,00	0,00	0,46	0,15	0,07	0,27	0,67	-0,51	0,82
2	1-Propanol, 2-methyl	0,00	0,00	0,28	0,09	0,03	0,16	0,40	-0,31	0,50
3	Benzeno	0,00	0,00	0,18	0,06	0,01	0,11	0,26	-0,20	0,32
4	Tolueno	6,20	6,28	6,48	6,32	0,02	0,15	0,36	5,96	6,68
5	Etilbenzeno	5,01	5,07	4,48	4,85	0,11	0,33	0,81	4,04	5,67
6	Estireno	55,59	50,86	52,44	52,96	5,80	2,41	5,98	46,98	58,95
7	Metil etil Benzeno	0,38	0,39	0,28	0,35	0,00	0,06	0,15	0,20	0,49
8	Benzene, 2-propenyl-	0,35	0,39	0,46	0,40	0,00	0,06	0,14	0,26	0,54
9	Benzene, propyl-	0,00	0,00	0,20	0,07	0,01	0,11	0,29	-0,22	0,35
10	$\alpha$ -metil estireno	7,53	8,10	7,16	7,60	0,22	0,47	1,18	6,42	8,78
11	Benzene, 1-propenyl	0,32	0,54	0,56	0,48	0,02	0,13	0,33	0,15	0,80
12	Indene	0,35	0,49	0,60	0,48	0,02	0,12	0,31	0,18	0,79
13	Benzene, (1-methylenepropyl)	0,00	0,37	0,45	0,27	0,06	0,24	0,59	-0,32	0,86

Tabela A.6: Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise do HIPS.

	Composto	Pi23			Média	Variância	Desvio padrão	Erro	$\mu_{inf}$	$\mu_{sup}$
		600_A	600_A	600_A						
14	Naphthalene	0,00	0,00	0,17	0,06	0,01	0,10	0,24	-0,18	0,29
15	Bibenzil	1,00	1,46	1,39	1,29	0,06	0,25	0,62	0,67	1,90
16	1,2-Diphenylpropane	0,92	1,12	0,95	0,99	0,01	0,11	0,27	0,73	1,26
17	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	3,33	4,11	2,29	3,24	0,83	0,91	2,27	0,98	5,51
18	1,2-Diphenylcyclopropane	0,00	0,00	1,19	0,40	0,48	0,69	1,71	-1,31	2,11
19	1,3-Diphenylbutane	0,35	0,00	0,00	0,12	0,04	0,20	0,50	-0,39	0,62
20	Stilbene	0,32	0,52	0,46	0,44	0,01	0,10	0,25	0,19	0,68
21	Naphthalene, 2-phenyl	0,68	0,95	0,91	0,84	0,02	0,15	0,36	0,48	1,21
22	3-Methyl-1-phenyl-1H-indene	0,00	0,39	0,30	0,23	0,04	0,20	0,50	-0,28	0,73
23	1,4-Methanonaphthalene, 1,4-dihydro-9-phenyl	0,00	0,00	0,80	0,27	0,21	0,46	1,14	-0,88	1,41
24	m, o ou p-Terphenyl	0,00	0,49	0,38	0,29	0,07	0,26	0,64	-0,35	0,94
25	1,1':3',1"-Terphenyl, 5'-phenyl	1,35	0,00	0,00	0,45	0,61	0,78	1,94	-1,49	2,39
26	N-Benzyl-1H-benzimidazole	4,87	5,07	4,05	4,66	0,30	0,54	1,35	3,31	6,02
27	2,5-Diphenyl-1,5-hexadiene	0,00	1,87	1,79	1,22	1,12	1,06	2,63	-1,41	3,85

Tabela A.6: Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise do HIPS.

	Composto	Pi23	Pi29	Pi71	Média	Variância	Desvio padrão	Erro	$\mu_{inf}$	$\mu_{sup}$
		600_A	600_A	600_A					$\mu_{inf}$	$\mu_{sup}$
28	$C_{22}H_{33}BO_3$	1,06	0,99	0,55	0,86	0,08	0,28	0,69	0,18	1,55
29	Norgestrel	1,49	0,00	0,00	0,50	0,74	0,86	2,14	-1,64	2,63
30	1,2-Propanediol, 3-benzyloxy-1,2-diacetyl-	0,00	0,43	0,00	0,14	0,06	0,25	0,62	-0,47	0,76
31	Benzene, 1,1'-(1,4-butanediyl)bis	0,00	0,30	0,00	0,10	0,03	0,17	0,43	-0,33	0,53
32	Benzene, 1-nonenyl	0,00	0,67	0,00	0,22	0,15	0,38	0,96	-0,73	1,18
33	Outros	8,88	9,16	10,73	9,59	0,99	1,00	2,48	7,11	12,07

\*Valores baseados na área percentual

A=Ausência de catalisador

P=Presença de catalisador

Tabela A.7: Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS.

	Composto	Pi42	Pi54	Pi69	Média	Variância	Desvio padrão	Erro	$\mu_{inf}$	$\mu_{sup}$
		600_P	600_P	600_P						
1	Propanol	0,40	0,52	0,44	0,45	0,00	0,06	0,16	0,30	0,61
2	1-Propanol, 2-methyl	0,00	0,33	0,27	0,20	0,03	0,18	0,44	-0,24	0,64
3	Benzeno	9,34	14,40	15,81	13,18	11,56	3,40	8,45	4,74	21,63
4	Ethane, 1,1-diethoxy	0,21	0,00	0,00	0,07	0,01	0,12	0,30	-0,23	0,37
5	Tolueno	11,09	15,86	15,81	14,25	7,50	2,74	6,80	7,45	21,06
6	Etilbenzeno	12,35	14,50	13,91	13,59	1,24	1,11	2,77	10,82	16,35
7	p-xylene	1,16	2,93	2,30	2,13	0,80	0,90	2,23	-0,10	4,36
8	Estireno	30,18	20,31	22,27	24,25	27,28	5,22	12,97	11,28	37,23
9	Metil etil Benzeno	0,72	0,94	0,68	0,78	0,02	0,14	0,35	0,43	1,13
10	Benzene, cyclopropyl	0,44	0,00	0,00	0,15	0,06	0,25	0,63	-0,48	0,77
11	Benzene, 2-propenyl-	0,17	0,10	0,00	0,09	0,01	0,09	0,21	-0,12	0,31
12	Benzene, propyl-	0,23	0,26	0,25	0,25	0,00	0,02	0,04	0,20	0,29
13	$\alpha$ -metil estireno	6,05	4,97	4,94	5,32	0,40	0,63	1,57	3,75	6,89
14	Benzene, 1-ethenyl-2-methy	0,19	1,52	0,00	0,57	0,68	0,83	2,05	-1,48	2,62

Tabela A.7: Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS.

	Composto	Pi42			Média	Variância	Desvio padrão	Erro	$\mu_{inf}$	$\mu_{sup}$
		600_P	600_P	600_P						
15	Benzene, 1,2,3-trimethyl	0,00	0,47	0,00	0,16	0,07	0,27	0,67	-0,52	0,83
16	Benzene, 1-propeny	0,00	0,40	0,58	0,33	0,09	0,30	0,73	-0,41	1,06
17	Indane	0,13	0,19	0,17	0,16	0,00	0,03	0,07	0,09	0,24
18	Indene	0,27	0,33	0,61	0,40	0,03	0,18	0,45	-0,05	0,85
19	Benzene, (1-methylenepropyl)	0,40	0,00	0,00	0,13	0,05	0,23	0,57	-0,44	0,71
20	2-Methylindene	0,36	0,40	0,47	0,41	0,00	0,06	0,14	0,27	0,55
21	Naphthalene	0,86	2,20	2,51	1,85	0,77	0,88	2,18	-0,32	4,03
22	Naphthalene, 1-methyl-	0,00	0,80	1,54	0,78	0,59	0,77	1,91	-1,13	2,69
23	Naphthalene, 2-methyl-	0,55	0,44	0,00	0,33	0,08	0,29	0,72	-0,39	1,05
24	Biphenyl	0,00	0,00	0,19	0,06	0,01	0,11	0,27	-0,20	0,33
25	Diphenylmethane	0,13	0,00	0,00	0,04	0,01	0,08	0,19	-0,15	0,24
26	Ethylene, 1,1-diphenyl	0,11	0,00	0,00	0,04	0,00	0,07	0,16	-0,13	0,20
27	Bibenzil	0,68	0,47	0,76	0,64	0,02	0,15	0,37	0,26	1,01
28	1,2-Diphenylpropane	0,70	0,47	0,34	0,50	0,03	0,19	0,46	0,04	0,96

Tabela A.7: Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS.

	Composto	Pi42			Média	Variância	Desvio padrão	Erro	$\mu_{inf}$	$\mu_{sup}$
		600_P	600_P	600_P						
29	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	4,49	3,50	1,76	3,25	1,91	1,38	3,43	-0,18	6,69
30	1,2-Diphenylcyclopropane	1,26	0,70	0,27	0,74	0,25	0,50	1,23	-0,49	1,98
31	1,3-Diphenylbutane	0,40	0,33	0,00	0,24	0,05	0,21	0,53	-0,29	0,77
32	Stilbene	0,27	0,23	0,47	0,32	0,02	0,13	0,33	-0,01	0,65
33	1H-Indene, 2-phenyl-	0,32	0,52	0,73	0,52	0,04	0,20	0,50	0,02	1,03
34	Phenanthrene	0,00	0,38	0,56	0,31	0,08	0,29	0,71	-0,40	1,02
35	Naphthalene, 2-phenyl	0,61	0,59	1,29	0,83	0,16	0,40	0,98	-0,15	1,81
36	3-Methyl-1-phenyl-1H-indene	0,61	0,38	0,00	0,33	0,09	0,31	0,76	-0,43	1,10
37	1,3-Diphenyl-1,3-butanediol	0,00	0,38	0,00	0,13	0,05	0,22	0,55	-0,42	0,68
38	m, o ou p-Terphenyl	0,23	0,28	0,56	0,36	0,03	0,18	0,44	-0,09	0,80
39	1,1':3',1''-Terphenyl, 5'-phenyl	0,89	0,17	0,00	0,36	0,22	0,47	1,18	-0,82	1,53
40	N-Benzyl-1H-benzimidazole	1,31	0,00	0,00	0,44	0,57	0,76	1,88	-1,45	2,32
41	$C_{16}H_{16}$	0,23	0,00	0,00	0,08	0,02	0,13	0,33	-0,25	0,40
42	2,5-Diphenyl-1,5-hexadiene	0,76	0,00	0,00	0,25	0,19	0,44	1,09	-0,84	1,35

Tabela A.7: Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS.

	Composto	Pi42			Média	Variância	Desvio padrão	Erro	$\mu_{inf}$	$\mu_{sup}$
		600_A	600_P	600_P						
43	$C_{22}H_{33}BO_3$	1,20	0,56	0,29	0,68	0,22	0,47	1,16	-0,48	1,84
44	1,3-Diphenyl-1-butene	3,39	1,83	0,00	1,74	2,87	1,70	4,21	-2,47	5,95
45	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	0,65	0,00	1,22	0,62	0,37	0,61	1,51	-0,89	2,14
46	Benzene, 1-ethyl-2-methyl	0,11	0,00	0,00	0,04	0,00	0,07	0,16	-0,13	0,20
47	dimethyl naphthalene	0,00	0,00	0,63	0,21	0,13	0,36	0,90	-0,69	1,11
48	dimethyl phenanthrene	0,00	0,00	0,46	0,15	0,07	0,26	0,66	-0,50	0,81
49	Outros	6,54	7,32	7,92	7,26	0,48	0,69	1,72	5,54	8,98

\*Valores baseados na área percentual

A=Ausência de catalisador

P=Presença de catalisador

Tabela A.8: Tratamento de dados dos rendimentos obtidos na pirólise do ABS.

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador (H-USY)	Óleo de pirólise (%)	Resíduos sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
Pi63	ABS	600	P	50	3,36	29,98	16,66
Pi64	ABS	600	P	45,22	3,11	32,42	19,25
Pi65	ABS	600	P	51,05	4,34	27,76	16,85
			Média	48,76	3,60	30,05	17,59
			Variância	9,66	0,42	5,43	2,08
			Desv. Padrão	3,11	0,65	2,33	1,44
			Erro	7,72	1,61	5,79	3,59
			$\mu_1$	41,04	1,99	24,26	14,00
			$\mu_2$	56,48	5,22	35,84	21,17
Pi26	ABS	600	A	76,16	3,64	8,89	11,31
Pi43	ABS	600	A	61,49	3,04	8,78	26,69
Pi62	ABS	600	A	65,84	2,34	11,84	19,98
			Média	67,83	3,01	9,84	19,33
			Variância	56,77	0,42	3,01	59,46
			Desv. Padrão	7,53	0,65	1,74	7,71
			Erro	18,72	1,62	4,31	19,15
			$\mu_1$	49,11	1,39	5,52	0,17
			$\mu_2$	86,55	4,62	14,15	38,48

## Apêndice B

# Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores utilizados nos testes de pirólise e co-pirólise catalíticas foram provenientes de doação do Cenpes/Petrobras.

### B.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Para investigar a estrutura cristalina dos catalisadores, foi realizada a análise de DRX das zeólicas H-USY e H-ZSM5 utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Os difratogramas foram adquiridos com variação de ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) entre  $2^\circ$  e  $90^\circ$ , com passos de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de 2 s por passo. Os resultados obtidos podem ser verificados na Figura B.1.

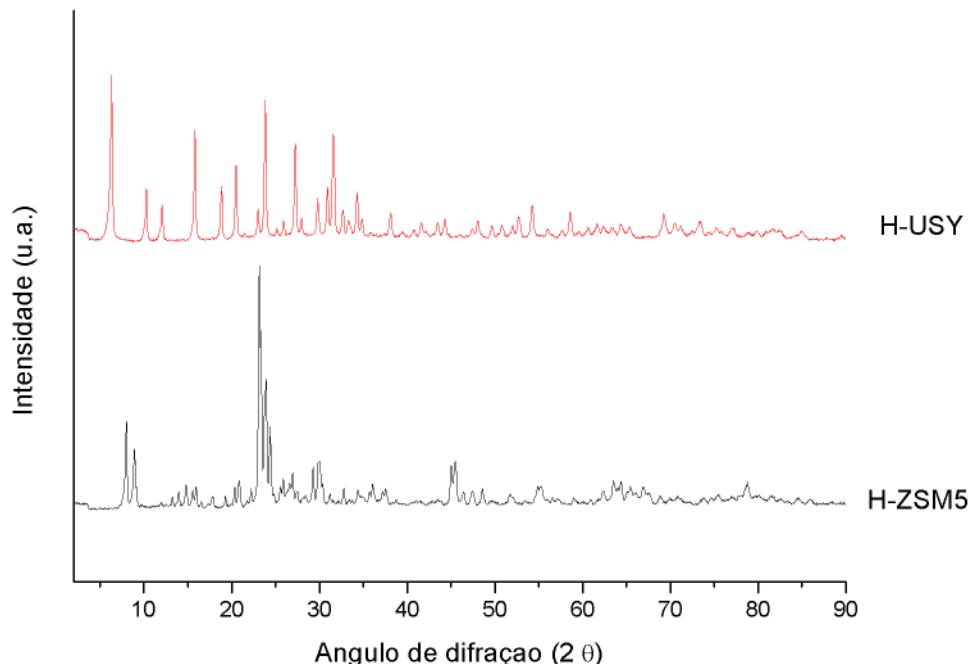


Figura B.1: Difratograma dos catalisadores H-USY e H-ZSM5.

Os difratogramas dos materiais analisados apresentaram padrão semelhante ao

sugerido pela base de dados de estrutura de zeólicas, BAERLOCHER e MCCUSKER (2008), e segundo a base de dados presente no software Jade 5, fornecido pela empresa Materials Data Inc (MDI), é possível identificar a fase cristalina referente à faujasita no caso da zeólica H-USY.

## B.2 Área específica (Modelo B.E.T.)

Para a determinação da área específica das zeólicas empregadas no trabalho, foi utilizada a fisisorção de  $N_2$ . Esta técnica gera uma isoterma que descreve a adsorção física de gás, normalmente nitrogênio, sobre uma superfície sólida em diferentes pressões. A equação de BET relaciona o volume de gás adsorvido em função da pressão relativa (LOWELL e SHIELDS, 1991).

A análise textural das amostras foi realizada no equipamento ASAP modelo 2020 (Micromeritics®). Inicialmente, os materiais foram pré-tratados durante aproximadamente 12 h sob vácuo ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ ) a  $150^\circ\text{C}$ , para eliminação de água adsorvida. Feito isso, a massa da amostra foi registrada e iniciou-se a obtenção das isotermas de adsorção de  $N_2$  líquido, a  $-196^\circ\text{C}$ , em diferentes pressões parciais. Em posse dos resultados, a área específica do catalisador foi calculada pelo modelo B.E.T.

A Tabela B.1 apresenta as áreas específicas das zeólicas, determinadas por fisisorção de  $N_2$  empregando o método B.E.T., e adicionalmente aponta os teores de óxido de alumínio,  $Al_2O_3$ , de sílica,  $SiO_2$ , e de sódio,  $Na_2O$ , bem como a cristalinidade da zeólica H-USY, fornecidas pelo fabricante.

Tabela B.1: Caracterização das zeólicas H-USY e H-ZSM5.

Catalisador	BET ( $m^2 g^{-1}$ )	$Al_2O_3$ (%)	$SiO_2$ (%)	$Na_2O$ (%)	Cristalinidade (%)
H-USY	553	22,98	71,85	4,85	94,0
H-ZSM5	334	5,91	93,44	0,41	—

## B.3 Determinação da acidez dos catalisadores

Segundo MORENO e RAJAGOPAL (2009), a quantidade de sítios ácidos nas zeólicas está relacionada à razão  $Si : Al$  ou  $SiO_2/Al_2O_3$ , também conhecido como SAR (silica/alumina ratio), ou seja, quanto menor esta relação, mais alumínio está presente na estrutura e maior a quantidade de cátions de compensação, assim, maior o número de sítios ácidos, no caso de estar na forma protônica.

A relação de acidez entre os catalisadores envolvidos nos processos catalíticos foi determinada pelo cálculo de SAR para cada um deles. Para a zeólita H-USY obteve-se um valor de SAR igual a 3,13 e para a zeólita H-ZSM5 obteve-se um SAR igual a 15,85. Desta forma, pode-se admitir que a zeólita H-USY possui maior acidez que a zeólita H-ZSM5, pois por apresentar menor valor de SAR, possui mais alumínio em sua estrutura, e assim, maior quantidade de cátions de compensação, e portanto, apresenta maior quantidade de sítios ácidos disponíveis.