



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, 189 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. 147 – 155.

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*

*À 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, e 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.

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.

À 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, Thennerzildo e Anderson (grandes mestres e primeiros incentivadores), agradeço à 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, Thamís, 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 à Tahyná, Neto, Felipe (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. 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, Thamís, Mariele, Let, por tornarem os dias mais felizes, "Rafaels", pela preocupação 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. À Pri, Nath, Lu, Thiago, Rô e a todos os colegas do grupo. Foi um grande prazer estar com vocês.

Ao Seu Ênio, 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, Carolzinha e Thamires, 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, Alê, Fabinho, Guilherme, Gomide.

Aos 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 cominuição 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 seu 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 copirólise 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 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 copirólise 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 access and consumption levels as well as the wide diversity of electrical and electronic equipment available nowadays caused an increase in the number of obsolete materials and waste, which can both be harmful to the environment and health if discarded incorrectly. Thus, it is necessary to develop effective recycling techniques for the disposal of those waste and to promote their return to the manufacturing process. As the acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and the high-impact polystyrene (HIPS) are two of the most often used plastics for electronic equipment coating, some studies were carried out in order to assess the thermal and catalytic degradation of pure and post-consumer polymers derived from computer carcass. Another analysis was the co-pyrolysis of post-consumer carcass with orange peel, in which it was tried to simulate the presence and evaluate the influence of organic matter, rich in oxygenates and water, in the material to be recovered. The zeolites H-USY and H-ZSM5 were employed in both cases. The results showed that it is possible to obtain large amount of liquid fraction (up to 90%), rich in aromatic compounds, constituted by around 60% of styrene monomer. The catalyst increased the amount of gas fraction over the pyrolysis oil 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%), but the percentage of styrene in the oil fraction was still in the range of 50-60%.

Sumário

Agradecimentos	vi
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Abreviaturas	xxiii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	3
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivos Específicos	4
1.3 Estrutura da Dissertação	5
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Polímeros	6
2.1.1 Polímeros estirênicos	8
2.1.2 Degradação de Polímeros	12
2.2 Processos de obtenção do monômero estireno	13
2.3 Indústria de Eletroeletrônicos	14
2.3.1 Lixo eletrônico: e-lixo	18
2.4 Gerenciamento de Resíduos Sólidos no Brasil	19
2.5 Reciclagem de plásticos	22
2.5.1 Processo de pirólise	23
2.6 Pirólise de REEES	28
2.7 Co-pirólise: pirólise de polímero em presença de biomassa	30
2.8 Pirólise Catalítica de REEES	31
2.9 Comentários Finais	31
3 Materiais e Métodos	33
3.1 Materiais	33
3.2 Métodos	34

3.2.1	Cominuição dos materiais poliméricos pós-consumo	34
3.2.2	Ensaio de pirólise e co-pirólise	34
3.2.3	Caracterização dos materiais poliméricos e do bagaço de laranja fresco	42
3.2.4	Caracterização dos Produtos	44
4	Resultados e Discussão	47
4.1	Cominuição dos materiais poliméricos pós-consumo e do bagaço da laranja	47
4.2	Caracterização dos materiais poliméricos e do bagaço de laranja . . .	49
4.2.1	Análise Termogravimétrica (ATG)	49
4.2.2	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	53
4.2.3	Difratometria de raios X	58
4.3	Ensaio de Pirólise	59
4.3.1	Pirólise dos Polímeros Comerciais	60
4.3.2	Pirólise e co-pirólise térmica e catalítica dos polímeros pós-consumo	91
4.3.3	Conclusões parciais a respeito dos Ensaio de Pirólise	143
5	Conclusões	145
5.0.4	Sugestões para trabalhos futuros	146
	Referências Bibliográficas	147
	Apêndices	156
A	Dados experimentais	157
B	Caracterização dos Catalisadores	188

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.	10
2.2	Representação esquemática do copolímero ABS.	10
2.3	Fórmula estrutural do copolímero ABS.	10
2.4	Representação esquemática do polímero HIPS.	11
2.5	Representação estrutural do polímero HIPS	12
2.6	Fórmula estrutural da molécula de estireno.	14
2.7	Fluxograma simplificado do processo convencional para obtenção do monômero estireno.	14
2.8	Reação de obtenção do monômero estireno a partir do processo convencional. Modificado de LANDO (2004)	14
2.9	Demanda de plásticos na UE por setores. Modificado de PLASTICS EUROPE (2015)	15
2.10	Geração e coleta de RSU no Brasil em 2014. Modificado de (ABRELPE, 2014)	20
2.11	Disposição final de RSU no Brasil em 2014. Modificado de (ABRELPE, 2014)	20
2.12	Disposição final de RSU no Brasil em 2012. Modificado de (ABIPLAST, 2014b)	21
2.13	Etapas do processo de despolimerização através de mecanismo radicalar. Modificado de SAVAGE (2000).	26
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.	27
2.15	Geração de macrorradicais a partir de defeitos na estrutura polimérica.	27
2.16	Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal.	28

2.17	Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal.	29
3.1	Esquema da unidade de pirólise. Modificado de (MACHADO, 2013) .	35
3.2	Esquema do reator para as reações realizadas com o emprego de catalisador. Adaptado de (MACHADO, 2013)	36
3.3	Esquema ilustrativo do reator durante procedimento experimental: (a) <i>Cesta posicionada acima dos fornos antes do início da reação;</i> (b) <i>Cesta direcionada para o centro dos fornos indicando o início da reação.</i> Adaptado de (MACHADO, 2013)	37
4.1	Teclado de computador pós-consumo.	47
4.2	Fragmentos das carcaças pós-consumo provenientes da etapa de cominuição.	48
4.3	Péletes dos polímeros comerciais.	48
4.4	Fragmentos de bagaço de laranja.	48
4.5	Termograma da amostra do corpo do teclado pós-consumo de coloração marfim.	50
4.6	Termograma da amostra das teclas do teclado pós-consumo de coloração marfim.	50
4.7	Termograma da amostra de <i>mouse</i> pós-consumo de coloração marfim.	50
4.8	Termograma da amostra de teclado pós-consumo de coloração preta.	51
4.9	Termograma da amostra de teclas do teclado pós-consumo de coloração preta.	51
4.10	Termograma do polímero comercial HIPS.	52
4.11	Termograma do polímero comercial ABS.	52
4.12	Termograma da amostra de bagaço de laranja fresco.	53
4.13	Espectros de FTIR das amostras de bagaço de laranja (seco e úmido).	54
4.14	Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor marfim (<i>mouse</i> e teclado).	55
4.15	Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor preta (teclas e teclado).	56
4.16	Espectros de FTIR dos polímeros comerciais (ABS e HIPS).	56
4.17	Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor preta (teclas e teclado).	57
4.18	Difratograma dos polímeros comerciais ABS e HIPS.	58
4.19	Difratograma das amostras de computador pós-consumo (carcaças marfim e preta).	59
4.20	Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise térmica de HIPS a 500, 600 e 700 °C.	62

4.21	Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica de HIPS, empregando o catalisador H-USY a 500, 600 e 700 °C.	63
4.22	Espectros de FTIR das amostras de resíduos sólidos geradas na pirólise do HIPS na ausência de catalisador, a 500 e 700 °C.	65
4.23	Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise de HIPS a 500 °C.	66
4.24	Espectros de FTIR das amostras de óleo produzido na pirólise térmica de HIPS a 500, 600 e 700 °C.	67
4.25	Compostos majoritários gerados a partir da despolimerização de HIPS.	69
4.26	Mecanismo geral de degradação do polímero HIPS, envolvendo as etapas de iniciação, propagação e terminação. Adaptado de ACHILIAS e ANTONAKOU (2015)	70
4.27	Proposta de cisão aleatória da cadeia polimérica: dissociação homolítica.	71
4.28	Mecanismo de cisão- β para a obtenção de estireno e α -metil estireno.	71
4.29	Obtenção de tolueno pela rota de abstração de hidrogênio.	72
4.30	Obtenção de benzeno a partir do mecanismo de abstração de hidrogênio.	72
4.31	Obtenção de etilbenzeno a partir da rota de abstração de hidrogênio.	72
4.32	Proposta de cisão aleatória da cadeia polimérica: dissociação homolítica.	72
4.33	Rotas envolvidas na formação dos produtos majoritários da pirólise catalítica de poliestireno. Adaptado de OJHA e VINU (2015).	74
4.34	Distribuição dos produtos provenientes da pirólise térmica de HIPS.	75
4.35	Distribuição dos produtos provenientes da pirólise catalítica de HIPS.	75
4.36	Perfil de aquecimento do polímero HIPS durante os processos de pirólise e pirólise catalítica.	78
4.37	Rendimentos das frações obtidas na pirólise térmica de ABS.	81
4.38	Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica de ABS.	82
4.39	Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise térmica de ABS a 500 °C.	84
4.40	Espectros de FTIR das amostras de óleo geradas a partir da pirólise térmica a 500, 600 e 700 °C.	85
4.41	Distribuição dos produtos majoritários provenientes da pirólise de ABS.	87
4.42	Distribuição dos produtos majoritários da pirólise térmica de ABS.	87
4.43	Distribuição dos produtos majoritários provenientes da pirólise catalítica de ABS.	88
4.44	Perfil de aquecimento do polímero ABS durante os processos de pirólise e pirólise catalítica.	91

4.45	Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo.	92
4.46	Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo.	92
4.47	Rendimentos das frações obtidas no processo de co-pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo.	94
4.48	Rendimentos das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo.	95
4.49	Fração líquida obtida a partir do processo de co-pirólise térmica.	95
4.50	Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo, a 500 °C.	97
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.	98
4.52	Distribuição dos produtos majoritários da pirólise da carcaça preta pós-consumo.	101
4.53	Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo.	101
4.54	Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo com o bagaço de laranja.	102
4.55	Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo com o bagaço de laranja.	102
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.	106
4.57	Rendimento das frações obtidas na pirólise térmica da carcaça marfim pós-consumo a 500, 600 e 700 °C.	109
4.58	Rendimento das frações obtidas na pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo a 500, 600 e 700 °C.	110
4.59	Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo.	110
4.60	Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo.	111
4.61	Análise de cromatografia gasosa da fração gasosa proveniente da pirólise da carcaça marfim a 500 °C.	112
4.62	Análise de cromatografia gasosa da fração gasosa proveniente da pirólise do bagaço de laranja a 500 °C.	113
4.63	Óleo de pirólise.	113

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.	115
4.65	Distribuição dos produtos majoritários da pirólise térmica da carcaça marfim.	118
4.66	Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-USY.	118
4.67	Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise térmica da carcaça marfim.	119
4.68	Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-USY.	119
4.69	Rendimento das frações obtidas no processo de pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-ZSM5.	124
4.70	Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-ZSM5.	124
4.71	Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-ZSM5.	126
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).	126
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.	130
4.74	Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim com bagaço de laranja, utilizando mistura física com H-USY.	133
4.75	Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça marfim com bagaço de laranja, utilizando mistura física com H-USY.	133
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.	137
4.77	Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, avaliando a influência da temperatura do catalisador.	140
4.78	Comparação entre os produtos majoritários da pirólise catalítica a 600 °C da carcaça marfim.	141
4.79	Comparação entre os produtos majoritários da pirólise catalítica a 700 °C da carcaça marfim.	141

B.1	Difratograma dos catalisadores H-USY e H-ZSM5.	189
-----	--	-----

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades físicas do monômero estireno.	13
2.2	Composição elementar (% massa) de equipamentos elétricos e eletrônicos por XRF.	17
3.1	Esquema experimental 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). . .	38
3.2	Esquema experimental dos processos de degradação térmica e catalítica (H-USY), via pirólise e co-pirólise, dos polímeros pós-consumo. .	39
3.3	Esquema experimental dos processos de degradação catalítica utilizando H-ZSM5, via pirólise e co-pirólise, da carcaça marfim <i>pós-consumo</i> envolvendo a mistura física entre a carga de entrada e o catalisador.	39
3.4	Esquema experimental 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.	40
3.5	Esquema experimental de avaliação da influência da temperatura do catalisador na pirólise da carcaça marfim.	40
3.6	Tabela de coleta de dados das massas de entrada e saída das vidrarias.	41
3.7	Programação de temperatura para análise da fração gasosa.	45
4.1	Quantificação das frações obtidas na pirólise térmica e catalítica do polímero comercial HIPS.	61
4.2	Matriz de correlação entre as variáveis envolvidas no processo de pirólise do HIPS.	64
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.	68
4.4	Matriz de correlação entre as variáveis e a natureza dos produtos do processo de pirólise de HIPS	77

4.5	Quantificação das frações obtidas na pirólise térmica e catalítica do polímero comercial ABS.	80
4.6	Matriz de correlação entre as variáveis envolvidas no processo de pirólise do ABS.	83
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.	86
4.8	Matriz de correlação entre as variáveis e a natureza dos produtos do processo de pirólise de ABS.	89
4.9	Quantificação das frações obtidas a partir dos processos de pirólise e co-pirólise, térmica e catalítica, da carcaça preta pós-consumo.	93
4.10	Matriz de correlação entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça preta pós-consumo.	96
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.	99
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.	100
4.13	Matriz de correlação 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.	105
4.14	Quantificação das frações obtidas nos processos de pirólise e co-pirólise térmica e catalítica da carcaça marfim pós-consumo.	108
4.15	Matriz de correlação entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo.	111
4.16	Composição dos gases gerados na pirólise da carcaça marfim a 500 °C.	112
4.17	Composição dos gases gerados na pirólise da carcaça marfim a 500 °C.	113
4.18	Teor de água na fração líquida proveniente dos processos de pirólise e co-pirólise.	114
4.19	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.	116
4.20	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.	117
4.21	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.	121

4.22	Quantificação das frações obtidas a partir dos processos de pirólise e co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando o catalisador H-ZSM5.	123
4.23	Matriz de correlação entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós consumo, utilizando H-ZSM5.	125
4.24	Produtos majoritários detectados por GCMS nas frações líquidas provenientes dos processos de pirólise e co-pirólise catalíticas, utilizando o catalisador H-ZSM5.	127
4.25	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.	129
4.26	Quantificação das frações obtidas nos experimentos de pirólise e co-pirólise catalítica, via mistura física, utilizando H-USY.	131
4.27	Matriz de correlação 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.	132
4.28	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.	134
4.29	Matriz de correlação 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.	136
4.30	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.	138
4.31	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.	139
4.32	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.	140
4.33	Matriz de correlação entre as variáveis operacionais e a natureza dos produtos gerados nos processos de pirólise da carcaça marfim, alterando a temperatura do catalisador.	142
A.1	Condições experimentais das reações de degradação.	158
A.1	Condições experimentais das reações de degradação.	159

A.1	Condições experimentais das reações de degradação.	160
A.1	Condições experimentais das reações de degradação.	161
A.1	Condições experimentais das reações de degradação.	162
A.2	Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais. .	164
A.2	Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais. .	165
A.2	Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais. .	166
A.2	Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais. .	167
A.2	Rendimentos das frações obtidas nos procedimentos experimentais. .	168
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.	170
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.	171
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.	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.	173
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.	174
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.	175
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.	176
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.	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.5	Tratamento de dados dos rendimentos obtidos na pirólise do HIPS. .	179
A.6	Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise do HIPS.	180

A.6	Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise do HIPS.	181
A.6	Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise do HIPS.	182
A.7	Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS.	183
A.7	Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS.	184
A.7	Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS.	185
A.7	Tratamento estatístico de dados das substâncias detectadas por GCMS provenientes do óleo de pirólise catalítica do HIPS.	186
A.8	Tratamento de dados dos rendimentos obtidos na pirólise do ABS. . .	187
B.1	Caracterização das zeólitas H-USY e H-ZSM5.	189

Lista de Abreviaturas

ABS	poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), p. 1
EPS	poliestireno expandido), p. 9
HIPS	poliestireno de alto impacto, p. 1
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry, p. 9
PA	poliamida, p. 7
PBO	peróxido de benzoíla, p. 11
PB	polibutadieno, p. 11
PC	policarbonato, p. 7
PMMA	poli(metacrilato de metila), p. 16
PSAI	poliestireno de alto impacto, p. 7
PS	poliestireno), p. 7
PU	poliuretano, p. 7
REEEs	Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos, p. 1
RSU	Resíduos sólidos urbanos, p. 1
SAN	poli(acrilonitrila-estireno), p. 9
SBR	butadieno-estireno, p. 9
UE	União Européia, p. 15

Capítulo 1

Introdução

O crescimento populacional aliado ao acelerado desenvolvimento tecnológico e ao consumo exacerbado dos mais diversos tipos de produtos, em particular de materiais poliméricos, leva a um aumento considerável da geração de resíduos sólidos urbanos (RSU). Como consequência, observa-se um aumento da disposição indevida e uma notória alteração das características destes resíduos ao longo do tempo.

Em meio à abissal quantidade de resíduos sólidos gerados, os Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEEs), popularmente conhecidos como lixo eletrônico, merecem um foco especial (NATUME e SANT'ANNA, 2011), uma vez que o rápido desenvolvimento de novas tecnologias combinado com a grande diversidade e baixo ciclo de vida desses produtos, levam 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, e que, aliado ao constante crescimento do consumo dos materiais plásticos e à grande diversidade de produtos descartados, é notória a necessidade em se desenvolver técnicas de reciclagem viáveis e ambientalmente adequadas (BRAIDO, 2014). A disposição de resíduos em aterros constitui uma ação paliativa prestes a ser extinta, e não deve ser considerada uma solução para a eliminação desses 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, em que poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), ABS, e poliestireno de alto impacto, HIPS, constituem os polímeros com maior representatividade, 30 e 25% respectivamente, conforme apresentado na Figura 1.2.

No entanto, além de serem constituídos por materiais recicláveis e de elevado



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

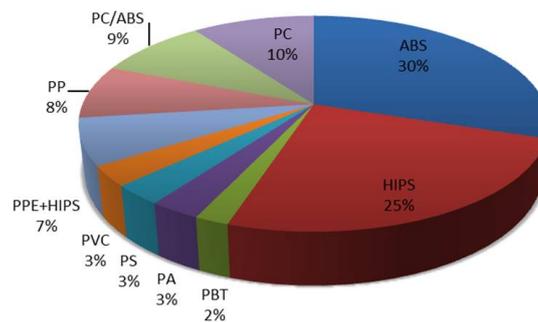


Figura 1.2: Composição da fração polimérica do lixo eletrônico (e-lixo). Adaptado de YANG *et al.* (2013)

valor comercial, possuem também 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 art. 13 da Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Portanto, faz-se necessário o gerenciamento destes resíduos, de modo que estes tenham sua destinação final ambientalmente adequada, tal como 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.

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

- **Reciclagem primária:** 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 ter aplicação para materiais contaminados, como os materiais pós-consumo;
- **Reciclagem secundária (ou reciclagem mecânica):** reprocessamento mecânico de plásticos pós-consumo. É a técnica de reciclagem mais amplamente

utilizada, embora seja necessário realizar pré-tratamento (limpeza, cominuição, separação, dentre outras), o produto final possua qualidade inferior ao material de origem, e só possa ser aplicado 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 sustentável 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. Por este motivo, faz-se necessário desenvolver técnicas viáveis para a recuperação destes resíduos, que possibilite seu retorno para o ciclo produtivo, e de preferência, que requeira o mínimo de pré-tratamento possível.

1.1 Motivação

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

Grande parte dos eletrodomésticos e eletroeletrônicos, que cumprem funções importantes no cotidiano das pessoas, são constituídos 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, e além de envolver todo o aparato eletrônico, têm como função protegê-los de impactos e curto-circuitos (polímeros não condutores de eletricidade), impedir a propagação

de chamas (presença de aditivos bromados retardantes de chama), diminuição do peso e do custo final.

As carcaças de computadores, assim como os REEEs, são constituídas basicamente por dois polímeros estirênicos, poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) e poliestireno de alto impacto, ABS e HIPS, respectivamente, os quais 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.

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.

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 inadequada.

1.2 Objetivos

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

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, considerando-se a presença de bagaço de laranja, matéria

orgânica adicionada 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

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

O Capítulo II consiste de 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, em pormenores, os resultados dos processos 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 união de moléculas menores, chamadas genericamente de monômeros, através de ligações covalentes. As reações que transformam as moléculas de monômero 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 sob vários aspectos. Segundo sua origem (natural ou sintético), mecanismo de polimerização (poliadição, policondensação), estrutura molecular (linear, ramificado, reticulado), comportamento mecânico (termoplástico, termofixo) e heterogeneidade da cadeia (homopolímero e copolímero).

Com relação à heterogeneidade, polímeros podem ser considerados como homopolímeros, os quais possuem uma única unidade repetitiva monomérica, e copolímeros, que possuem duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes, ou seja, são 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: não há uma sequência definida de disposição dos diferentes meros.
- Alternado: os diferentes meros se dispõem de maneira alternada.
- Blocado (em bloco): há a formação de grandes sequências (blocos) de um dado mero se alternando com outras grandes sequências do outro mero.
- Grafítizado: sobre a cadeia de um homopolímero liga-se covalentemente outra cadeia polimérica. Como exemplo, tem-se o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

Quanto ao comportamento mecânico, podem ser considerados como termoplásticos ou termorrígidos. Termoplásticos são materiais poliméricos sólidos na temperatura de utilização, mas 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 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 métrica 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 às suas características de baixo peso, baixo custo, elevadas resistências mecânica e química, facilidade de aditivação e ainda 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 eles estão as poliamidas (PA), os policarbonatos (PC), os poliuretanos (PU), poliestireno de alto impacto (HIPS ou PSAI), 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 comportamento mecânico, interações moleculares, presença de grupos funcionais (reatividade), tipos de cadeias (lineares, ramificadas, ligações cruzadas), distribuição de meros na cadeia de co-polímeros (aleatório, alternado, bloqueado, grafitizado), 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, altere completamente sua aplicação final (BRAIDO, 2014). Compostos estirênicos, por exemplo, podem possuir 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. É 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, com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas, sofreu a incorporação do elastômero (borracha) butadieno, ao longo de seu processo produtivo (CANEVAROLO, 2006). É um material translúcido, podendo ser opaco, sensível à radiação ultravioleta, com baixa resistência química, absorve pouca umidade e é mais resistente ao impacto que o PS cristal. É utilizado nos setores automobilístico e de eletroeletrônicos, dentre outros. O copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) possui boa resistência ao impacto devido à presença de butadieno, sua dureza depende das quantidades de butadieno e acrilonitrila, possui boa resistência à tração, pode ser usado sob temperaturas de até 80°C, possui baixa resistência às intempéries e maior resistência química que o PS e o HIPS (devido à acrilonitrila). Utilizado em 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 (PLASTICS EUROPE, a).

Vantagens dos polímeros estirênicos

Os polímeros estirênicos oferecem uma gama de benefícios às indústrias dos mais diversos setores. Dentre elas destacam-se (PLASTICS EUROPE, a):

- Leveza, resistência à água, e excelentes propriedades como isolante térmico;
- Nos setores de embalagens de alimentos, oferecem elevados níveis de proteção contra a deterioração;
- Rigidez, com uma elevada relação entre resistência e peso, levando à economia de energia no transporte e custo reduzido;
- Pode ser inquebrável e transparente;
- Excelente isolante elétrico;
- Facilidade de processamento, em uma gama de cores;
- 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.

Dentre os polímeros estirênicos, destacam-se:

- **Poliestireno (PS):** polímero termoplástico que se funde quando aquecido e pode ser convertido em produtos semi-acabados tais como filmes e chapas, bem como uma ampla variedade de artigos acabados;
- **Poliestireno expandido (EPS):** polímero termoplástico considerado leve, forte, e que oferece excelente isolamento térmico, tornando-o ideal para aplicações nos setores de embalagens e de construção;
- **Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS):** polímero termoplástico, opaco, feito 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 e é fácil de processar;
- **Copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN):** polímero termoplástico transparente, com estrutura amorfa, obtido a partir dos monômeros estireno e acrilonitrila;
- **Borracha de estireno-butadieno (SBR):** borracha fabricada a partir do monômero estireno;
- **Poliestireno de alto impacto (HIPS):** polímero termoplástico com elevada resistência ao impacto, possibilitada pela adição de polibutadieno durante a polimerização do estireno. É aplicado em diversos setores industriais.

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

Segundo o *Glossário de termos aplicados a polímeros*, de BRASKEM APUD AGNELLI (2002), poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno), também representado pela sigla ABS, padronizada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), trata-se de 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 representados na Figura 2.1.

No entanto, embora seja amplamente referido como terpolímero em livros-texto, SCHEIRS (2000) afirma que o ABS trata-se, de fato, de um sistema polimérico

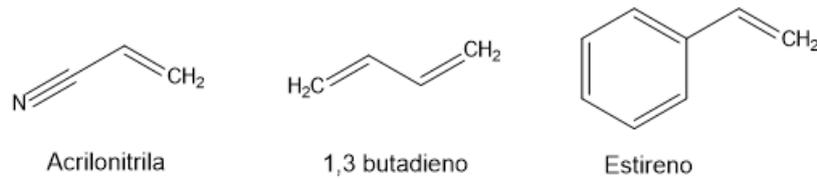


Figura 2.1: Fórmula estrutural dos monômeros que originam o ABS.

heterogêneo, composto por três fases. Uma fase dispersa de butadieno, uma fase intermediária de acrilonitrila-estireno (SAN) graftizada com butadieno e uma fase contínua de SAN.

Ainda segundo SCHEIRS (2000), os teores dos monômeros que constituem o ABS são bem estabelecidos, sendo que suas proporções 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 poli(acrilonitrila-co-estireno) (SAN) por *graftização*, conforme esquematizado na Figura 2.2, e que pode ser representado conforme a fórmula estrutural da Figura 2.3.

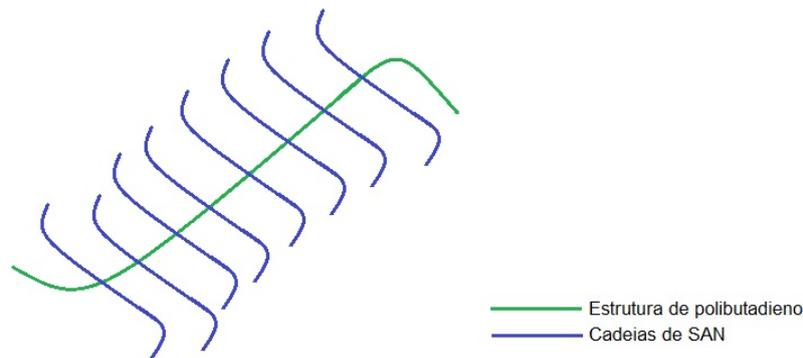


Figura 2.2: Representação esquemática do copolímero ABS.

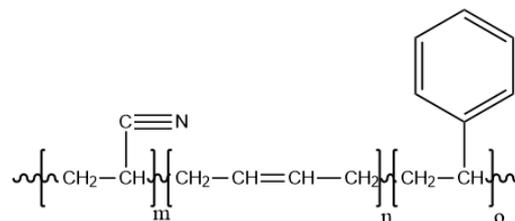


Figura 2.3: Fórmula estrutural do copolímero ABS.

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* com propriedades específicas.

ABS geralmente contém hidrocarbonetos halogenados, que agem como retardantes de chama, uma vez que são largamente aplicados em revestimentos de equipamentos eletroeletrônicos.

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 deste, com obtenção de uma matriz de PS com domínios de borracha dispersos nesta. Durante a polimerização, ocorre uma oclusão da fase contínua nas 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 através do uso de iniciadores, geralmente o peróxido de benzoíla (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 deste nas cadeias de PB através da abstração dos hidrogênios alílicos pelos radicais, seguida da adição de estireno ou de 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 e a Figura 2.5 representa um esboço da estrutura do HIPS.

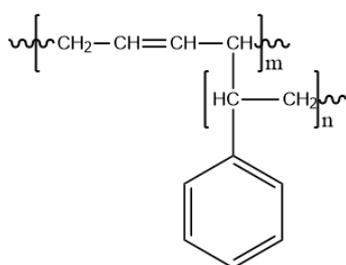


Figura 2.4: Representação esquemática do polímero HIPS.

As propriedades do HIPS, principalmente a resistência ao impacto, são dependentes de fatores como teor e tipo de borracha, 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.

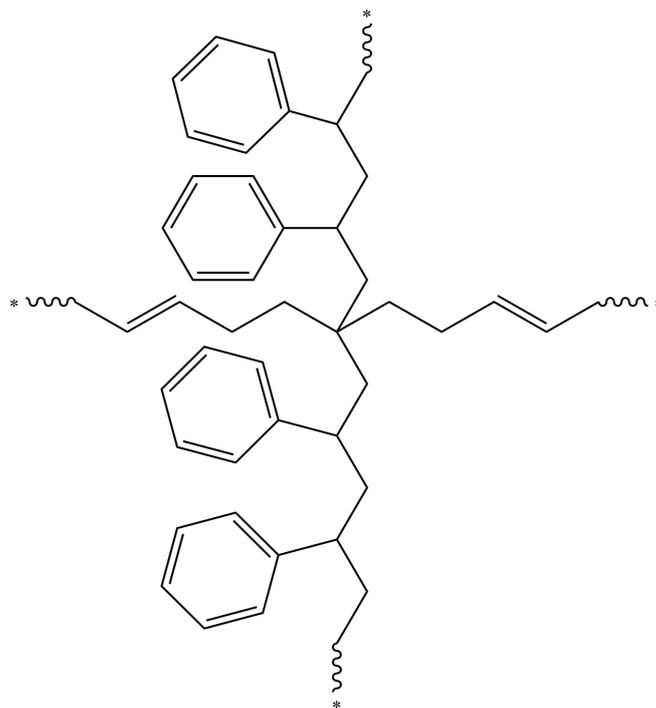


Figura 2.5: Representação estrutural do polímero HIPS

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%. A borracha incorporada é responsável pela relaxação do material em nível molecular, a qual dissipa parte da energia em calor, tendo efeito sinérgico na absorção de impacto (GRASSI *et al.*, 2001).

As aplicações do HIPS são destinadas, em sua maioria, para a produção de artigos industriais, que requerem certa resistência ao impacto ou boa tenacidade, como: peças de máquinas e veículos, caixas para rádio, televisão e microcomputadores, grades de ar condicionado, peças internas e externas de aparelhos eletroeletrônicos, de telecomunicações, gabinetes para geladeira, dentre outros.

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 ser intra ou intermoleculares e podem ocorrer por diversos 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, suas propriedades morfológicas e sua forma de processamento. Além de influenciar a aplicação final, os fatores supracitados aliados ao histórico de consumo desses materiais têm grande influência sobre os processos de degradação (DE PAOLI,

2008).

Independente 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. 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, presença de monômeros, ramificações e de outros polímeros (blendas), morfologia, grau de cristalinidade, difusividade de gases e aditivos, tensões mecânicas, presença de contaminantes, e outros, podem ser responsáveis pela redução de energia na cadeia polimérica, facilitando a quebra de suas ligações (DE PAOLI, 2008).

Polímeros podem ser bastante suscetíveis à degradação, uma vez que suas longas cadeias poliméricas, muitas vezes ramificadas, apresentam carbonos secundários e terciários, que 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 uma produção mundial excedendo 20 milhões de toneladas por ano (OLIVEIRA, 2012; ROSSETTI *et al.*, 2005). Trata-se de um hidrocarboneto aromático insaturado, líquido oleoso incolor, que polimeriza com facilidade na presença de um iniciador.

O estireno é amplamente utilizado na indústria petroquímica, como solvente de determinadas resinas e a principal matéria-prima para a fabricação de polímeros estirênicos. Algumas de suas propriedades físicas 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.

Massa Molar	104,15 g mol ⁻¹
Densidade	0,909 g cm ³
Ponto de fusão	- 30 °C
Ponto de ebulição	145 °C

Mais de 80% do estireno utilizado em todo o mundo, é produzido industrialmente pela desidrogenação catalítica de etilbenzeno em 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

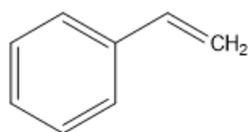


Figura 2.6: Fórmula estrutural da molécula de estireno.

etilbenzeno e, em seguida, sua 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.

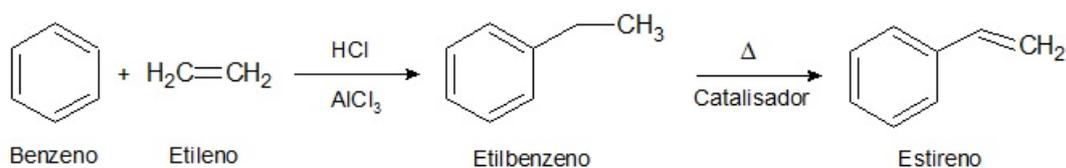


Figura 2.8: Reação de obtenção do monômero estireno a partir do processo convencional. Modificado de LANDO (2004)

2.3 Indústria de Eletroeletrônicos

O uso de plásticos em substituição a matérias-primas tradicionais, tais como madeira, metal, vidro e papel, nas últimas décadas, permitiram numerosos avanços tecnológicos, novas soluções de design, 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 que serão destinados ao consumo final ou para outros setores industriais, onde serão utilizados como insumos. Portanto, trata-se de um setor bastante difuso no tecido industrial (NETO e VERS, 2006; PLASTICS EUROPE, b).

Como são produtos de elevado desempenho mecânico e térmico e elevada resistência química, as aplicações dessas resinas estão associadas a produtos de elevado

conteúdo tecnológico (NETO e VERS, 2006). Grande parte dos eletrodomésticos e eletroeletrônicos são constituídos 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 alta tensão contida no interior dos equipamentos torna praticamente inviável a aplicação de outro tipo de matéria-prima, como metal ou cerâmica. A maioria dos materiais poliméricos apresenta baixa condutividade térmica e elétrica, que aliado ao processo de fabricação, que possibilita a inserção de aditivos retardantes de chama, faz com que o plástico seja altamente recomendado para aplicações como gabinetes e peças de aparelhos de TV, vídeo-cassetes, micro-ondas e telefones celulares.

Segundo estimativas de PLASTICS EUROPE (2015), a demanda por plásticos para o setor de eletroeletrônicos têm crescido nos últimos anos, atingindo a marca de 5,7% da demanda total por plásticos na União Européia (UE), correspondendo a cerca de 2800 toneladas, no ano de 2014, conforma visualiza-se na Figura 2.9.

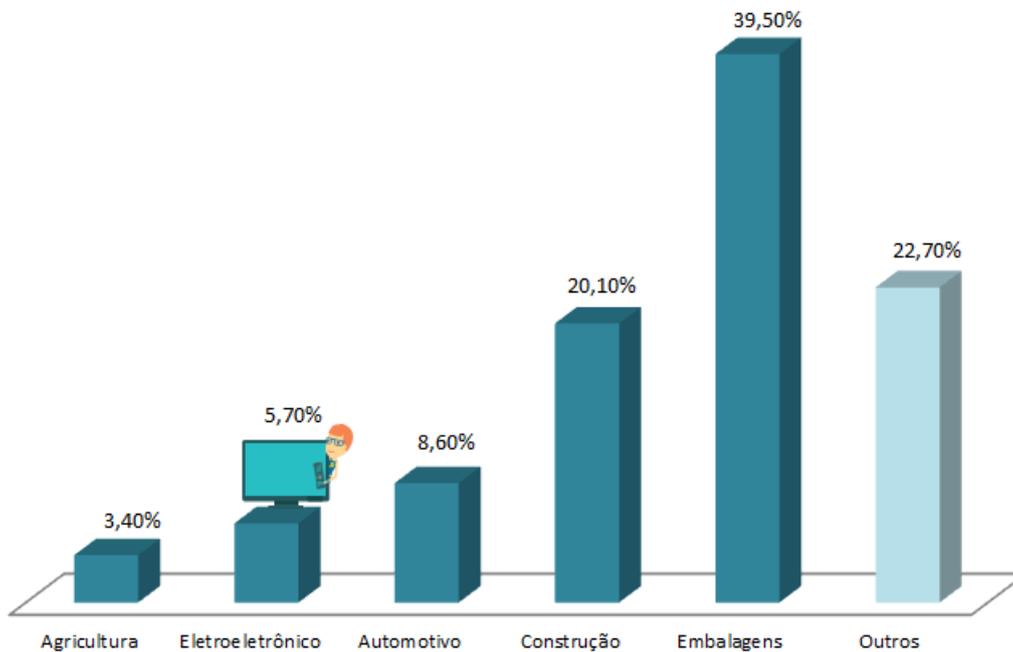


Figura 2.9: Demanda de plásticos na UE por setores. Modificado de PLASTICS EUROPE (2015)

Diversos estudos indicam que parte substancial dos componentes plásticos são classificados 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, entre os quais encontravam-se ABS,

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 dos plásticos envolvidos na pesquisa.

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. Constituem um complexo grupo de derivados químicos e minerais responsáveis por 15-20% em peso de todo produto plástico comercializado e desempenham papel fundamental na melhoria e 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 microbiana, lubrificante, 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 nos aditivos químicos utilizados no processamento de material polimérico, bem como o risco que podem causar ao homem.

Dentre os aditivos mais importantes destacam-se antioxidantes, estabilizantes térmicos e fotoquímicos, tais como 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 (CADORE *et al.*, 2008).

Dentre os aditivos existentes, os pigmentos e corantes utilizados para dar coloração aos plásticos são considerados potencialmente tóxicos, devido a presença de diversos metais, considerados altamente tóxicos. As principais linhas de eletroeletrônicos, principalmente de computadores, possuem as 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).

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, como também devido à inúmera quantidade de substâncias tóxicas

contidas em seus componentes. Isso levou, a muitos países pertencentes à União Européia, a estabelecer legislações específicas, como a Diretiva WEEE (EU/EC, 2002), com o objetivo de evitar o envio de REEEs para aterros e alavancar estratégias de reuso e reciclagem.

2.3.1 Lixo eletrônico: e-lixo

A definição de Resíduos Sólidos de Equipamentos Elétricos ou Eletrônicos (RE-EEs) é dada pela Diretiva 2002/96/CE do Parlamento Europeu em seu Art. 3º, como sendo 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, bem como os equipamentos para geração, transferência e medição dessas 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 considerados os equipamentos informáticos e de telecomunicações (macrocomputadores, minicomputadores, unidades de impressão), equipamentos informáticos pessoais (computadores pessoais e portáteis, CPU, *mouse*, teclado), impressoras, copiadoras, e outros produtos e equipamentos 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* e, 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-se aumentado o incentivo à adoção de medidas políticas públicas de reciclagem e de tratamento adequado ao lixo tecnológico, no entanto, os aparelhos eletrônicos contêm uma gama dos mais diversos compostos. Além de valiosos, como ouro e prata, inúmeros compostos podem ser considerados ainda de elevada toxicidade, o que dificulta o processo de gestão de resíduos eletroeletrônicos (ARAÚJO, 2013).

A tecnologia padrão de reciclagem para esse tipo de resíduo é o tratamento mecânico que compreende as fases de desmontagem, trituração e separação dos resíduos. Paralelo a esse processo também podem ocorrer processos térmicos com o objetivo de separação dos materiais, como pirólise ou tecnologias específicas de dissolução. Muitas vezes ocorre também a combinação das tecnologias citadas.

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 alteram-se com frequência (ARAÚJO, 2013) e que grande parte dos equipamentos *pós-consumo* é disposta de forma inadequada, contaminando

não só o meio ambiente como também o próprio resíduo.

Os REEEs caracterizam-se por sua heterogeneidade e complexidade de gestão, sendo necessários meios apropriados de segregação e tratamento final, de modo a evitar rotas impactantes de eliminação, tal como a incineração a céu aberto que libera gases tóxicos, como exemplos dioxinas e furanos (ARAÚJO, 2013).

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

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 incorre em imediata contaminação do chorume, multiplicando o impacto decorrente de qualquer eventual vazamento. Penetrando no solo, esse material pode contaminar lençóis subterrâneos ou acumular-se em seres vivos, com consequências negativas para o ambiente como um todo.

Até 90% do lixo eletrônico do mundo, com valor estimado em 19 bilhões de dólares, é comercializado ilegalmente ou jogado no lixo 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^a 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, cuja pesquisa abrangeu 400 municípios, representando mais de 45% da população brasileira, o País registra a presença de lixões em todos

os estados e 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 e, conseqüentemente, tiveram destino impróprio, conforme pode-se verificar na Figura 2.10.

Além disto, conforme mostra a Figura 2.11, o estudo apontou que apenas 58,4% dos resíduos sólidos urbanos coletados têm destinação final adequada, enquanto cerca de 30 milhões de toneladas são destinadas a lixões ou aterros controlados, os quais 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.

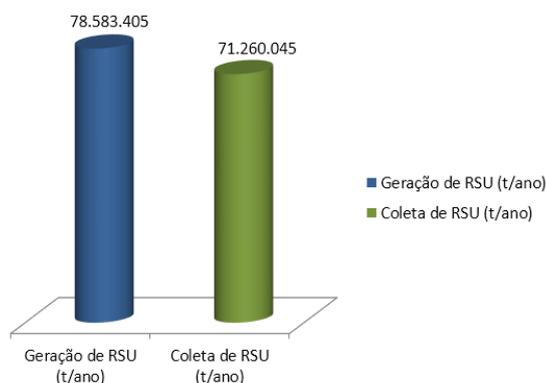


Figura 2.10: Geração e coleta de RSU no Brasil em 2014. Modificado de (ABRELPE, 2014)

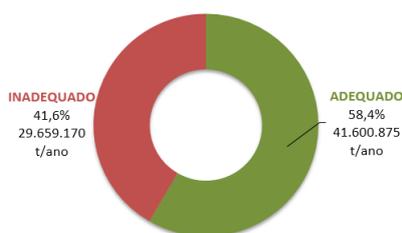


Figura 2.11: Disposição final de RSU no Brasil em 2014. Modificado de (ABRELPE, 2014)

Uma divulgação da ABIPLAST (2014b) apontou que em 2012, uma pesquisa realizada pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA e DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2012) , apenas 80% dos resíduos sólidos era recolhido e encaminhado para lixões e aterros ou para a reciclagem, enquanto o restante sequer era coletado, apresentando um perfil de destinação de resíduos sólidos conforme o apresentado na Figura 2.12.

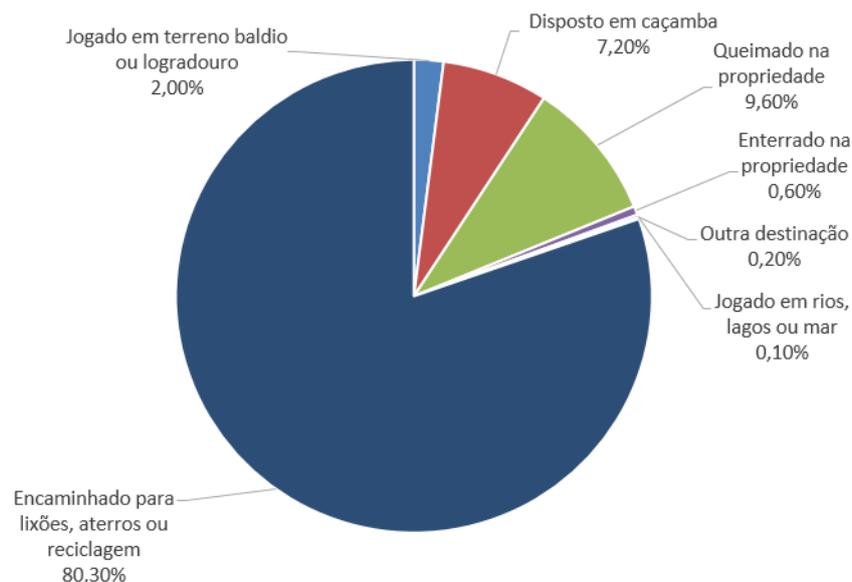


Figura 2.12: Disposição final de RSU no Brasil em 2012. Modificado de (ABIPLAST, 2014b)

Conforme abordado, a gestão de resíduos sólidos no Brasil é quase completamente realizada com o envio dos resíduos para aterros. A coleta seletiva é muito recente no Brasil e, 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 prevê avanços na gestão ambiental brasileira do lixo urbano. Entre os pontos mais relevantes, estabelece que a responsabilidade pelos resíduos urbanos seja 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%, e é o principal produto reciclável que é enterrado ao invés de ter 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 é em média de R\$ 5,08 bilhões por ano (IPEA e DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2012).

2.5 Reciclagem de plásticos

O consumo de plásticos tem aumentado de forma contínua e, apesar da reciclagem dos materiais descartados ter aumentado significativamente, o consumo ainda é muito maior que a reciclagem (IPEA e DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, 2012), e 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 ao meio ambiente, em aterros sanitários e em lixões sem o mínimo controle adequado. Ainda segundo PINTO *et al.* (2012), as atividades de reciclagem permitem que grande volume de resíduo seja novamente inserido no processo de produção, reduzindo potencialmente a demanda por material virgem, o consumo de energia e as emissões de CO_2 .

Os materiais reciclados são originários da fase pós-industrial, se caracterizando por sua homogeneidade, ausência de contaminação e com elevado valor agregado, e da fase pós-consumo, os quais, por sua vez, encontram-se usualmente contaminados, misturados a outros materiais, e apresentam baixo valor agregado (TALL, 2000).

A gestão de resíduos plásticos é uma 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 visando a recuperação desses materiais tornam-se necessárias, uma vez que os resíduos plásticos constituem uma fonte de elevado potencial reciclável (PINTO *et al.*, 2012).

As técnicas de reciclagem podem ser 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, e portanto, 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 e é o processo mais utilizado em todo o mundo para 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. Suas limitações relacionadas à

necessidade de pré-tratamento, presença de contaminantes e possibilidade de desgaste mecânico, 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, sua composição e massa molar, diferentes métodos de reciclagem química podem ser implementados, tais como degradação térmica (pirólise, gaseificação e hidrogenação), degradação catalítica e degradação por solvente (MONTEIRO, 2014).

A reciclagem quaternária, ou energética, consiste na recuperação energética a partir da destruição térmica dos resíduos plásticos, os quais possuem elevado poder calorífico, produzindo idealmente dióxido de carbono e água, além de outros compostos indesejados da combustão incompleta, e energia (MONTEIRO, 2014). A reciclagem energética possibilita a redução de volume e massa dos resíduos, possui facilidade de implantação e 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, é necessário conhecer as técnicas disponíveis e avaliar a viabilidade de aplicação do processo de reciclagem, levando-se em consideração o objetivo proposto, o material, as implicações do uso da técnica escolhida, as condições operacionais, 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 de origem ou outros produtos químicos de elevado valor agregado. A reciclagem de matéria-prima é vista como uma das opções mais viáveis no tratamento de plásticos de REEEs. A pirólise torna-se 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, constitui-se como 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 provocam 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).

Hodiernamente, o maior interesse por processos pirolíticos encontram-se voltados para a obtenção de produtos líquidos, visando sua aplicação como combustíveis ou como matéria-prima para certos setores da indústria petroquímica, partindo de resíduos sólidos urbanos e de resíduos poliméricos industriais (CAPUTO e PELLAGGIA, 2002) e de pós-consumo (ÇEPELIOGULLAR e PÜTÜN, 2014; JUNG *et al.*, 2013; MUHAMMAD *et al.*, 2015).

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

- Composição química: influencia a natureza dos produtos 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, formando mais resíduo carbonoso;

- 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), visa a produção de composto sólido.
- Pirólise convencional: maiores velocidades de aquecimento (até 10 °C/s), quando comparada à pirólise lenta;
- Pirólise rápida: as velocidades de aquecimento chegam a 200 °C/s. Os vapores formados são rapidamente arrefecidos por condensação, visando a 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 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 é o caso do poliestireno (PS) (DE PAOLI, 2008).

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

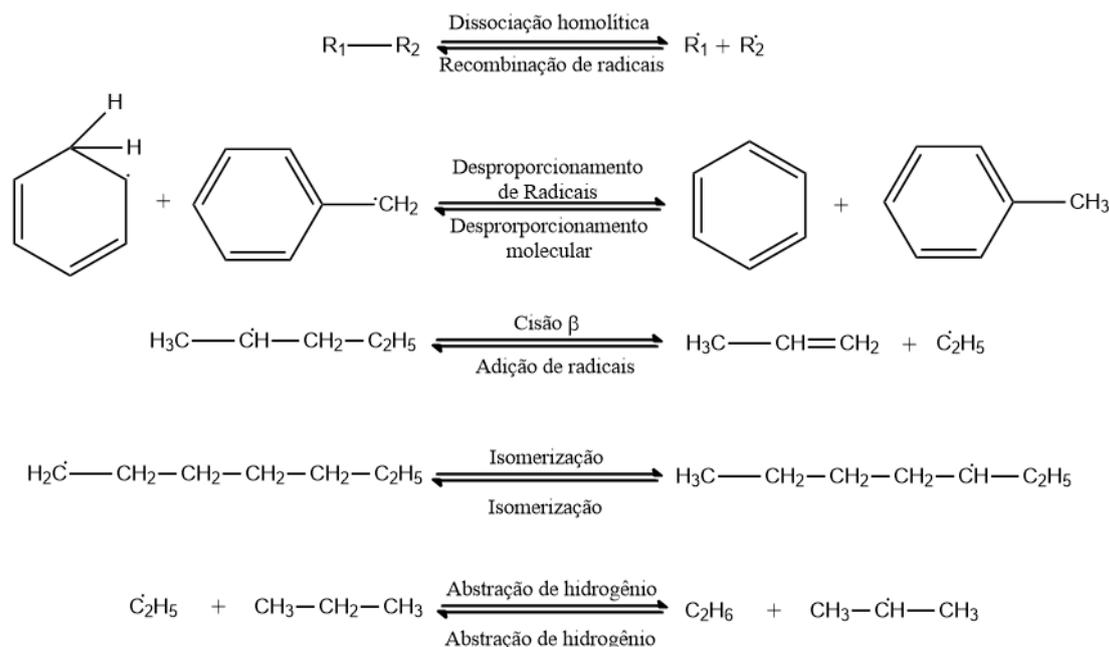


Figura 2.13: Etapas do processo de despolimerização através de mecanismo radicalar. Modificado de SAVAGE (2000).

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

- Cisão aleatória (“*random cracking*”), que 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, que 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 que tendem 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).

Despolimerização

A despolimerização é o processo de degradação que gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando, podendo

ser também classificada como o reverso do processo de polimerização (DE PAOLI, 2008). De um 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. Também trata-se de um processo auto-catalítico, com iniciação, propagação e terminação. A principal característica deste processo é o alto rendimento em monômero (DE PAOLI, 2008).

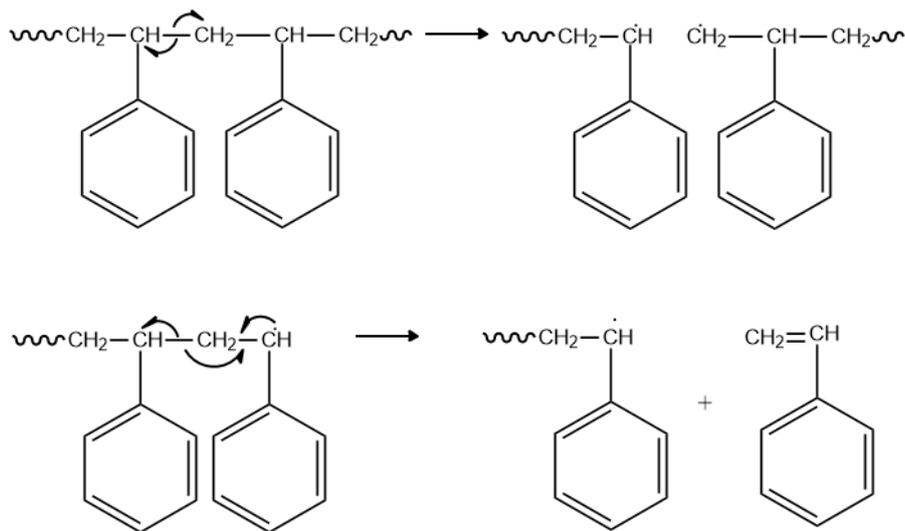


Figura 2.14: Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da despolimerização a partir da quebra aleatória de uma ligação $C - C$ ao longo da cadeia polimérica principal do PS.

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

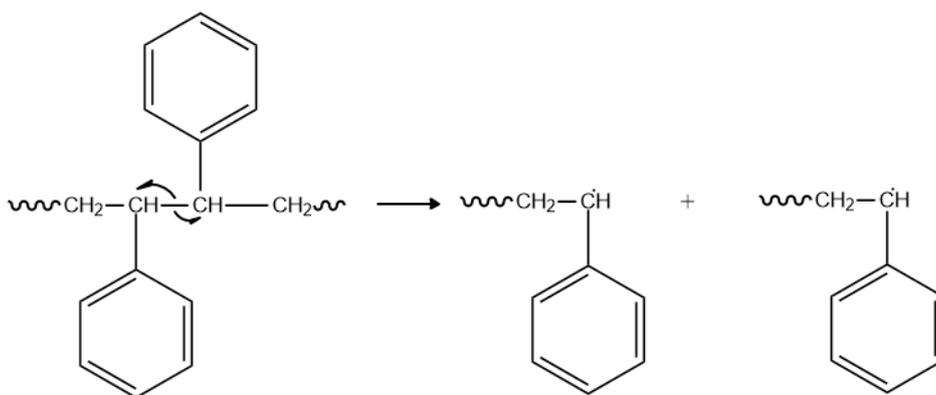


Figura 2.15: Geração de macrorradicais a partir de defeitos na estrutura polimérica.

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 lábil.

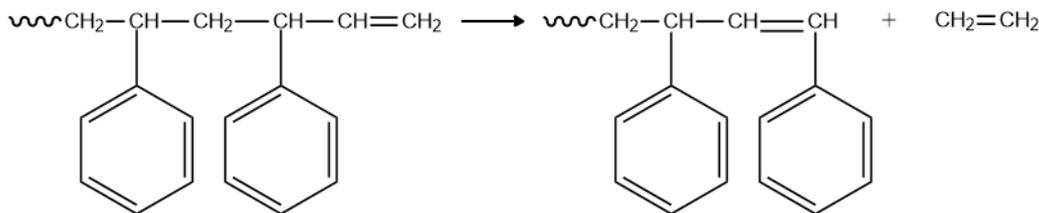


Figura 2.16: Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal.

A reação de despolimerização será favorecida quanto maior for a 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 $C - H$ deste carbono terciário seja lábil e gere macrorradicais muito estáveis, estabilizados por ressonância com o anel aromático, o que explica elevados rendimentos de despolimerização de materiais estirênicos (DE PAOLI, 2008).

Havendo a formação de radicais estáveis, tem-se a propagação da reação de despolimerização, com a formação sequencial de monômero e macroradical. 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- β consiste na quebra da ligação $C - H$ do carbono em posição β em relação ao radical livre e a 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 ser um fator que facilita a despolimerização por cisão- β DE PAOLI (2008).

Outra maneira de interromper a despolimerização, seria por desativação do radical livre com abstração de um H de outra molécula. Esta vai depender da presença de grupos H ativos, ou seja, H ligados a átomos de carbono terciário. Na presença de oxigênio também haverá 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), é composta por plásticos (SODHI e REIMER, 2001), os quais têm sido considerados entraves ambientais por apresentarem componentes de alta toxicidade, tais

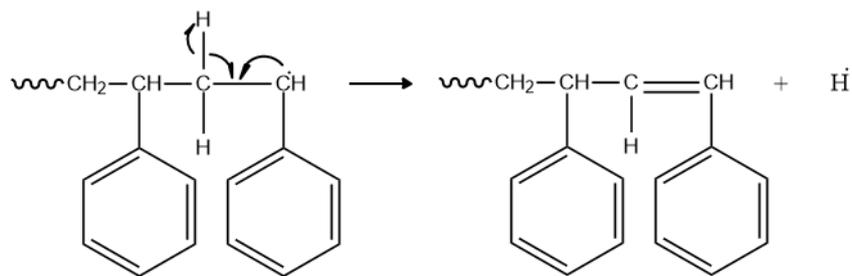


Figura 2.17: Etapa de iniciação da despolimerização a partir de uma insaturação terminal.

como retardantes de chama halogenados, que podem gerar substâncias nocivas para os seres vivos e o meio ambiente, como é o caso de dioxinas e furanos, durante o tratamento desses materiais. Além disto, sua disposição em aterros se torna insustentável (PINTO *et al.*, 2012), uma vez que possuem elevado valor agregado e ocupam considerável área de deposição (YANG *et al.*, 2013).

Embora métodos de reciclagem química, como a solvólise, sejam alternativas interessantes para o gerenciamento de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos, não são capazes de lidar com o elevado teor de aditivos e de misturas poliméricas que estão normalmente presentes em equipamentos elétricos e eletrônicos (ACHILIAS e ANTONAKOU, 2015). Desta forma, o processo de pirólise torna-se 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 remetam à busca de uma tecnologia de reciclagem e caracterização dos produtos provenientes da pirólise de plásticos oriundos de REEE, que objetivam desde o aproveitamento da matriz orgânica para a produção de combustíveis e matérias-primas (DE MARCO *et al.*, 2008) até a identificação e quantificação de compostos tóxicos gerados (MORRIS *et al.*, 1992).

A pirólise visa fornecer compostos químicos que podem ser utilizados nos mais diversos setores da indústria petroquímica e foi considerada a rota mais promissora para o processamento de plásticos de REEEs, segundo BREBU e SAKATA; LUDA *et al.*; WANG e XU; ?, 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% de todos os plásticos de REEE (BRENNAN *et al.*, 2002).

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

A co-pirólise é um processo que envolve 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, objetivando, especialmente, melhorar as características do bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa, uma vez que 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, esta técnica mostra-se promissora por oferecer simplicidade, baixo custo e eficácia visando 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 tem um fator adicional que afeta seu processo, denominado de taxa de matéria-prima. De acordo com trabalhos encontrados na literatura, este parâmetro é significativo e influencia diretamente na 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 em 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 e notaram que a presença de biomassa bloqueia a geração de dibenzofuranos polibromados e furanos (PBDD/Fs), agindo como fonte ácida no processo. Além disso, os autores observaram que a biomassa promove a formação de matérias voláteis, possibilitando um melhor desempenho para a decomposição térmica dos REEs.

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 mostra-se como uma estratégia promissora de gestão de resíduos, de modo 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 não é muito claro e depende muito da composição

e dos compostos submetidos à pirólise.

2.8 Pirólise Catalítica de REEES

A pirólise catalítica consiste em realizar o processo de pirólise em presença de catalisador, sendo que este catalisador age na conversão dos vapores gerados na pirólise, em apenas uma etapa (BRIDGWATER, 2012), tendo como propósito a quebra das moléculas de alto peso molecular em menores fragmentos (compostos voláteis) para a obtenção de óleos (BOND, 1986). O uso de catalisadores adequados no 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 de modo que recebam os vapores da pirólise, podendo operar em diferentes condições de temperatura.

O uso de catalisadores com acidez elevada, como por exemplo as zeólitas, tem sido foco de grande parte dos estudos de pirólise catalítica encontrados na literatura (SILVA, 2014). MUHAMMAD *et al.*; ? estudaram a presença das zeólitas Y e H-ZSM5 na pirólise de resíduos plásticos de equipamentos eletroeletrônicos.

A zeólita e outros tipos de catalisadores podem ser utilizados no processo de pirólise para a remoção de compostos orgânicos halogenados presentes em REEES (YANG *et al.*, 2013), no entanto, HALL e WILLIAMS (2008) observaram que a pirólise catalítica de ABS e HIPS contendo tetrabromobisfenol A (TBBA) leva a uma redução da quantidade de óleo e aumento da quantidade de gases não condensáveis, mas não observou remoção efetiva de compostos organobromados.

MUHAMMAD *et al.* (2015) observaram que a presença de catalisadores influenciou a natureza dos produtos obtidos, diminuindo a quantidade de estireno e aumentando a quantidade de benzeno, e alterou a quantidade das frações formadas, aumentando a fração gasosa em detrimento da líquida. Além disto, ao compararem o processo de pirólise de REEES e de HIPS e ABS, os autores sugerem que os REEES são constituídos basicamente por esses materiais.

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. E no Brasil não foi diferente. Na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS, Lei 12305/2010), Seção II (Responsabilidade Compartilhada), artigo 33, inciso VI, observa-se que o lixo eletroeletrônico está sujeito ao processo de logística reversa juntamente com outros resíduos considerados perigosos (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). 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 a nível mundial (PINTO *et al.*, 2012), estudos apontam que seu emprego na reciclagem de materiais de alto valor agregado pode ser prejudicial, uma vez que pode ser danosa às propriedades dos materiais, impactando negativamente a qualidade do produto final, além de requerer etapas de pré-tratamento e homogeneidade dos materiais (AL-SALEM *et al.*, 2009)(HIRAYAMA, 2015)BRENNAN *et al.* (2002). E, ainda que a reciclagem quaternária, apresente uma série de vantagens, pode-se admitir o encerramento do 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 possuírem elevado valor agregado, requerem o emprego de uma técnica que possibilite sua inserção ao ciclo produtivo, de modo que não acarrete danos às propriedades do produto final.

Vale ressaltar que ABS e HIPS são os polímeros majoritários presentes na fração polimérica de REEEs (BRENNAN *et al.*, 2002), e por se tratarem de materiais estirênicos, detêm 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, torna-se bastante atrativa.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais

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

- Nitrogênio, fornecido pela AGA com 99,999% de pureza, utilizado para inerteza da atmosfera reacional;
- Ar comprimido, utilizado para queima e limpeza do reator após as reações de despolimerização.
- Acetona P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usada para limpeza das vidrarias após os ensaios de despolimerização;
- 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, submetidos aos ensaios de despolimerização;
- Péletes de poli(acrilonitrila-*co*-butadieno-*co*-estireno), fornecidos pela empresa Ravago ENTEC Brasil, submetidos aos ensaios de despolimerização;
- 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[®] de 0,22 μm , 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[®], 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

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 então foram cominuídas, empregando-se um moinho de facas (SEIBT, modelo MGHS 1.5/85, série A02/11, número 2049) com uma velocidade de 1125 RPM. O ensaio de cominuição dos polímeros foi realizado 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, e polímero e biomassa, no caso de co-pirólise, é depositada no interior de uma cesta cilíndrica de quartzo, com 2 cm de diâmetro e 12 cm de comprimento. A cesta fica posicionada acima dos fornos antes do início da reação.

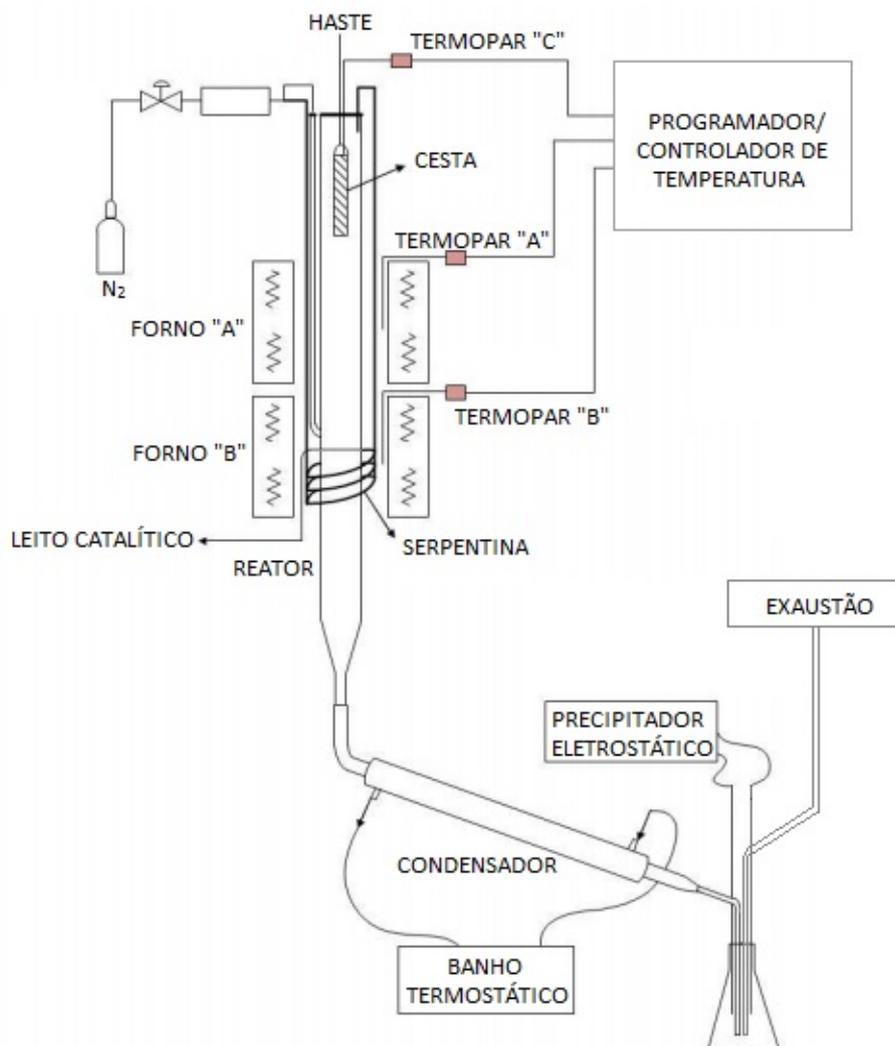


Figura 3.1: Esquema da unidade de pirólise. Modificado de (MACHADO, 2013)

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 têm 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 a condensação dos vapores que não se condensaram no condensador.

A rolha do reator é composta por uma haste que suporta a cesta de alimentação e um termopar (C), o qual encontra-se ligado 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, igual a 80 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 adequada de catalisador era depositada na parte inferior do reator, onde previamente foi inserida a lã de quartzo, em um compartimento para suportar o leito catalítico. Um esquema do reator contendo o leito catalítico pode ser visualizado na Figura 3.2.

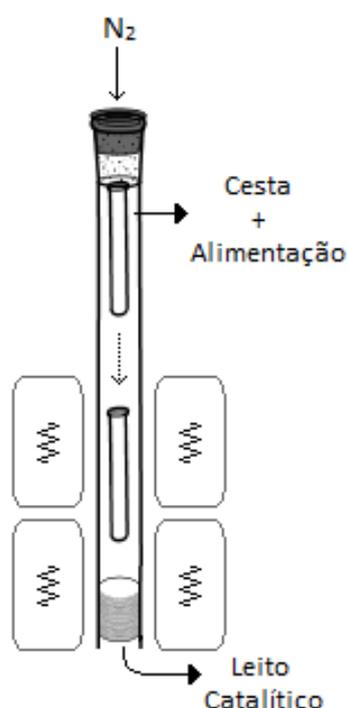


Figura 3.2: Esquema do reator para as reações realizadas com o emprego de catalisador. Adaptado de (MACHADO, 2013)

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, a cesta é abaixada 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 variou entre 20 e 50 minutos, dependendo da temperatura operacional e do material alimentado.

Finalizada a reação, o resfriamento gradual dos fornos era 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, a cesta de quartzo, contendo o resíduo sólido e o kitassato coletor, contendo o produto líquido, foram devidamente pesados, para a determinação dos rendimentos das frações sólida e líquida dos produtos.

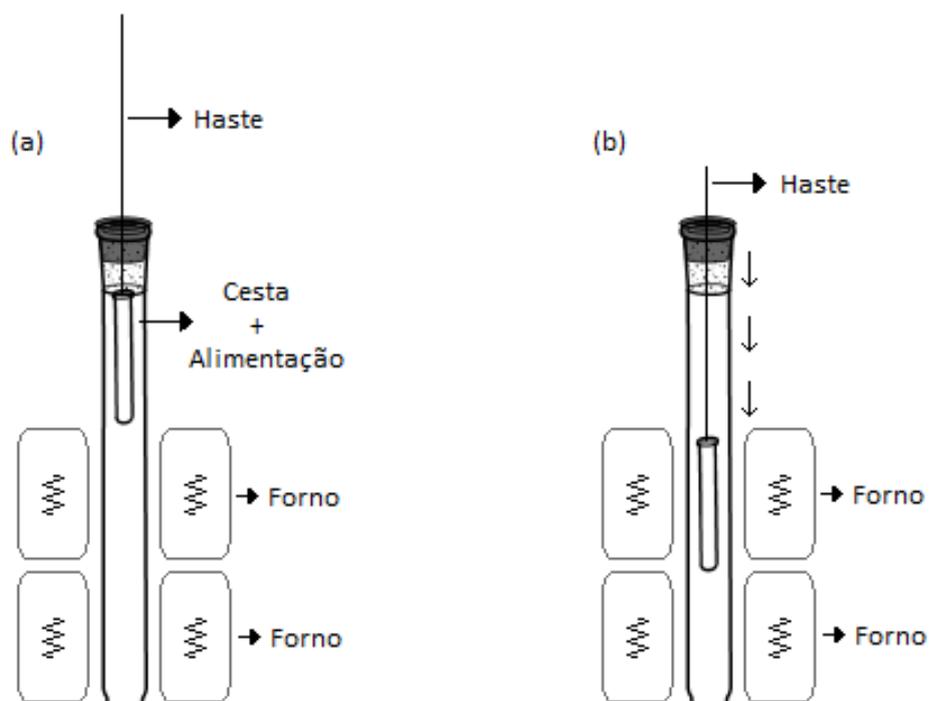


Figura 3.3: Esquema ilustrativo do reator durante procedimento experimental: (a) Cesta posicionada acima dos fornos antes do início da reação; (b) Cesta direcionada para o centro dos fornos indicando o início da reação. Adaptado de (MACHADO, 2013)

O resíduo sólido e o produto líquido foram armazenados, sendo este último, armazenado sob refrigeração para análise posterior.

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 no item 3.2.2.

Planejamento experimental

Para a realização das reações de pirólise e co-pirólise, foi feito um planejamento experimental fatorial, o qual apresenta distribuição uniforme de pontos sobre todos os intervalos de investigação que definem a região de experimentação, de modo a avaliar a influência de variáveis como temperatura e presença de catalisador e de biomassa, nos processos citados.

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

Tabela 3.1: Esquema experimental 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 frente o 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, no qual avaliou-se a influência da zeólita H-ZSM5, sob leito catalítico, na natureza dos produtos obtidos. O esquema sugerido nesta fase experimental pode ser visualizado na Tabela 3.3.

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

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 a temperatura da cesta de alimentação variou entre 500 e 700 °C, conforme observa-se na Tabela 3.5, e para melhor entendimento, sugere-se a consulta das Figuras 3.1 e 3.2.

Tabela 3.2: Esquema experimental 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: Esquema experimental 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

Tabela 3.4: Esquema experimental 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

Tabela 3.5: Esquema experimental de avaliação da influência da temperatura do catalisador na pirólise da carcaça marfim.

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

A = Ausência; P = Presença

Catalisador: H-USY

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, cesta de quartzo, tampa do kitassato coletor e kitassato coletor), conforme Equação 3.1.

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

Por limitações operacionais, não foi possível quantificar a fração gasosa, como 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, é nulo. Caso contrário, há uma perda no processo;
2. O sistema é perfeitamente isolado, conseqüentemente, toda perda é atribuída à fração gasosa.

Com isto, a Equação 3.1 pode ser reescrita como a Equação 3.2, fornecendo a quantidade, em massa, dos gases gerados no processo, e a fração gasosa, em termos percentuais, pode ser obtida segundo a Equação 3.3.

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

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

A Tabela 3.6 foi utilizada ao longo dos experimentos para coletar as massas das vidrarias pesadas antes e após o procedimento experimental.

Tabela 3.6: Tabela de coleta de dados das massas de entrada e saída das vidrarias.

Vidraria	m_{Entrada} (g)	$m_{\text{Saída}}$ (g)	Acúmulo (g)
Reator			
Tubo do condensador			
Kitassato coletor			
Tampa do kitassato			
Cesta			
Alimentação		—	—

Sabendo que $m_{\text{Entrada}} = m_{\text{Saída}}$, em que a Alimentação é dada pela massa de polímero ou polímero/biomassa, 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_{Cesta} equivale ao acúmulo gerado na cesta durante o processo.

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

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

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

A quantidade de material incrustado ao longo da unidade é determinada pela Equação 3.7 e seu teor percentual 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, e por este motivo, 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 submetido a uma determinada programação de temperatura. A análise termogravimétrica fornece ainda os registros de taxa de variação de massa em 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 um fluxo de nitrogênio constante, com vazão igual a 20 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 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 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 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 e do bagaço de laranja utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram adquiridos com variação de ângulo de Bragg (2θ) entre 2° e 90° , com passos de $0,05^{\circ}$ 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 μm de diâmetro interno e 0,25 μm 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 μL desta mistura foi usada na 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-se um cromatógrafo a gás com um espectrômetro de massas acoplado (Agilent, modelo 7890^a/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 e, em seguida, elevar a temperatura do forno até 270 °C a uma taxa de 5 °C/min.

Análise Termogravimétrica

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⁻¹, de 50 a 700 °C, enquanto as amostras sólidas foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, de 50 a 950 °C, ambas sob um fluxo de nitrogênio constante, com vazão igual a 20 mL.min⁻¹.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FT-IR

Visando a 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^{-1} em modo de absorbância.

Cromatografia Gasosa

A análise da composição dos gases provenientes dos processos de pirólise da carcaça marfim e do bagaço de laranja foi efetuada utilizando-se um cromatógrafo a gás (SHIMATZU 2014), equipado com uma coluna SUPELCO CARBOXEN 1010 $50\text{ m} \times 0.32\text{ mm}$ e dois detectores ligados em série, um de condutividade térmica (TCD) e outro de ionização de chama (FID). A Tabela 3.7 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 3.7: Programação de temperatura para análise da fração gasosa.

Taxa ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	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. Através 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 empregando-se um moinho de facas. A Figura 4.1 mostra os polímeros pós-consumo antes do processo de cominuição e, a Figura 4.2, exhibe os fragmentos obtidos. Conforme se pode observar 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).



(a) Carcaça marfim



(b) Carcaça preta

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, pois os mesmos encontravam-se em forma de péletes, apresentando homogeneidade de tamanho das partículas, que pode ser visualizada na Figura 4.3. Segundo FOUST e CLUMP (1982), os péletes de ABS e HIPS podem ser classificados como blocos pequenos, com partículas apresentando tamanho médio de 1 cm.

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 se obter partículas com tamanho uniforme, na faixa de 1-2 cm, conforme observado na Figura 4.4.

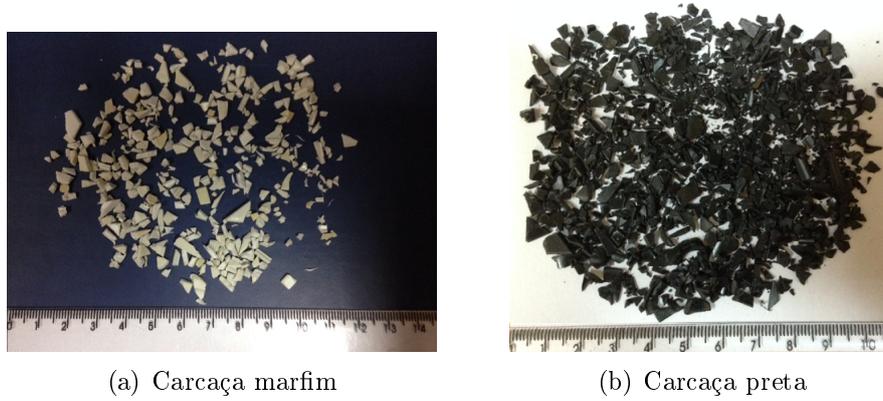


Figura 4.2: Fragmentos das carcaças pós-consumo provenientes da etapa de cominuição.

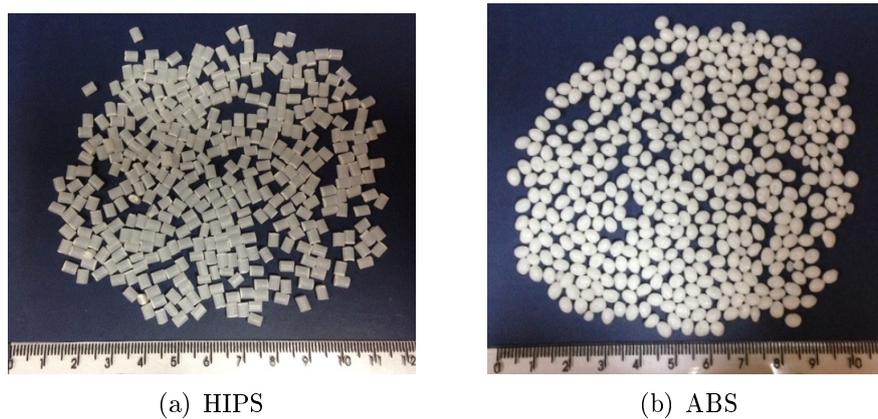


Figura 4.3: Péletes dos polímeros comerciais.



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 separação dos grupos de um material multicomponente, contendo compostos de baixa massa molecular, polímeros e aditivos inorgânicos, por diferença de temperatura de degradação, que se baseia no conhecimento da temperatura em que ocorre a ruptura das ligações. No caso de polímeros, geralmente, a ruptura das ligações $C - C$ ocorre entre 500 e 550 °C, já os aditivos inorgânicos, mostram-se estáveis sob atmosfera inerte, a 900 °C ou 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 iniciou-se a degradação e que terminou em cerca de 500 °C. No caso do material marfim, a degradação pode ser caracterizada como completa, pois 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.

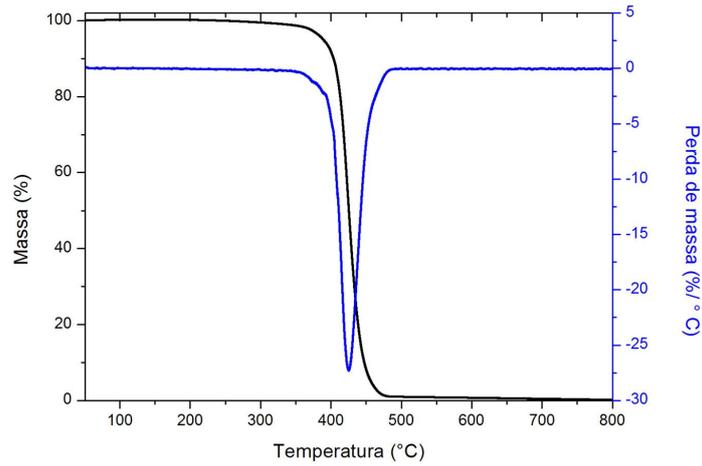


Figura 4.5: Termograma da amostra do corpo do teclado pós-consumo de coloração marfim.

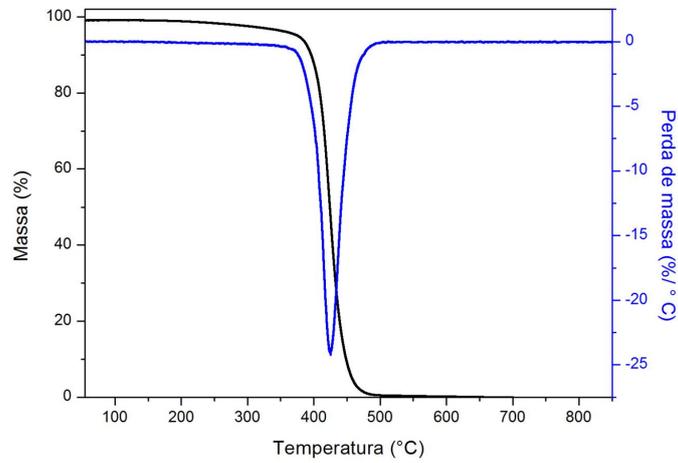


Figura 4.6: Termograma da amostra das teclas do teclado pós-consumo de coloração marfim.

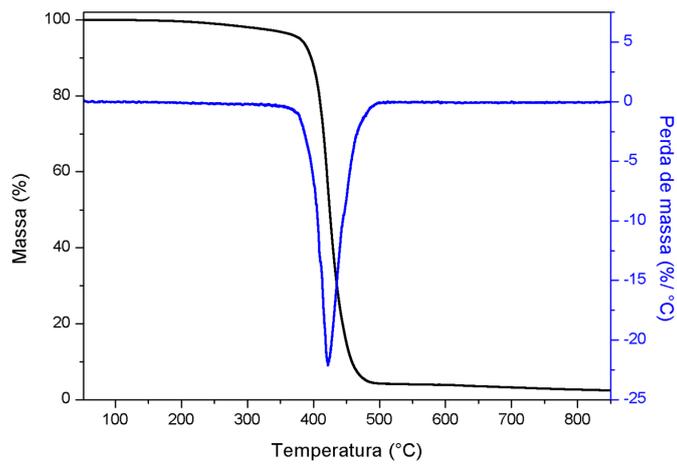


Figura 4.7: Termograma da amostra de *mouse* pós-consumo de coloração marfim.

Em contrapartida, observa-se que a degradação da carcaça preta gera um resíduo que não se degrada, que varia de 5 a 20%, que pode ser atribuído à presença de

compostos inorgânicos presentes em aditivos e pigmentos que não sofreram 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 foi equivalente a 81,79%, no primeiro estágio, e a 7,33% no segundo estágio.

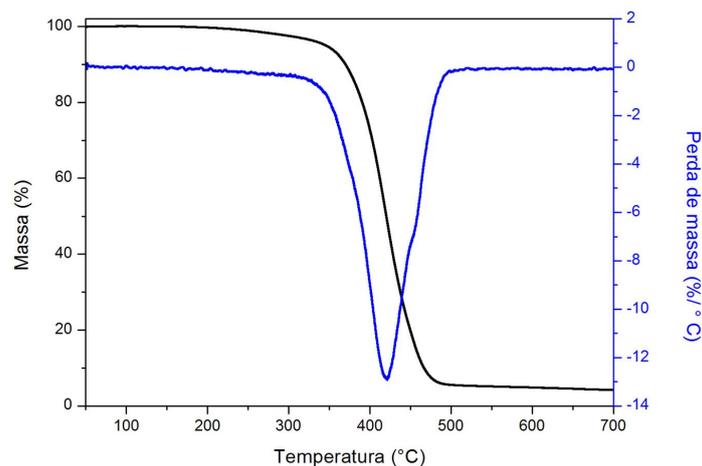


Figura 4.8: Termograma da amostra de teclado pós-consumo de coloração preta.

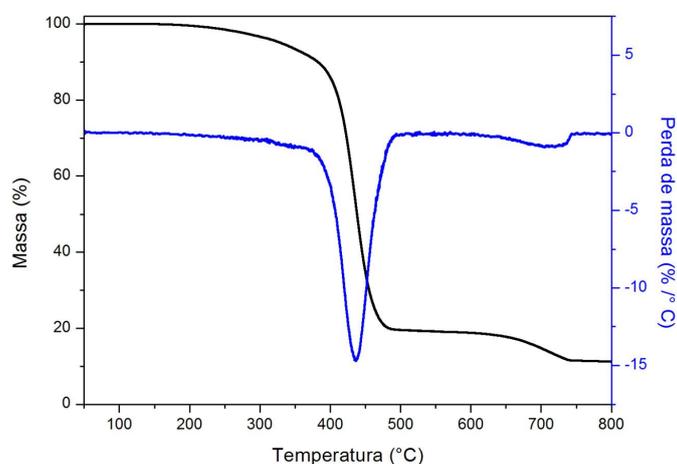


Figura 4.9: Termograma da amostra de teclas do teclado pós-consumo de coloração preta.

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.

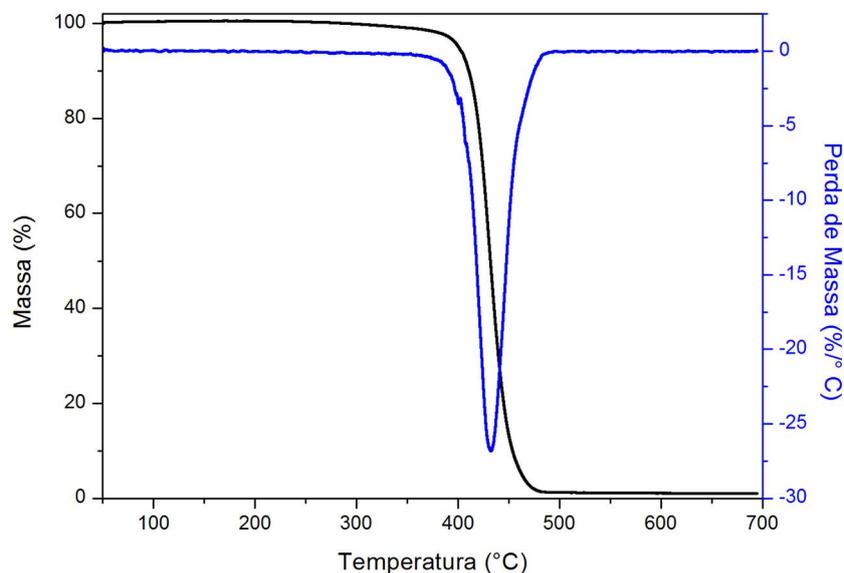


Figura 4.10: Termograma do polímero comercial HIPS.

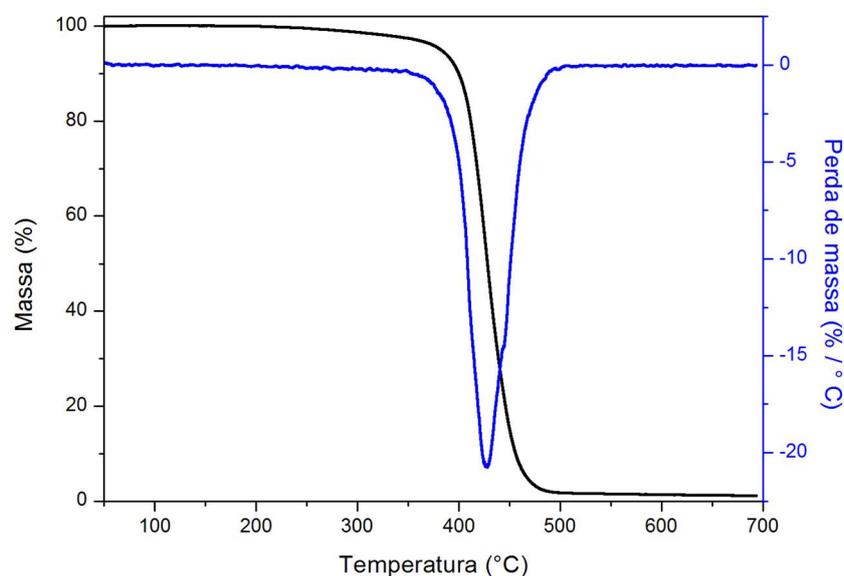


Figura 4.11: Termograma do polímero comercial ABS.

A análise do termograma do bagaço de laranja fresco apresentado na Figura 4.12, possibilita 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 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.

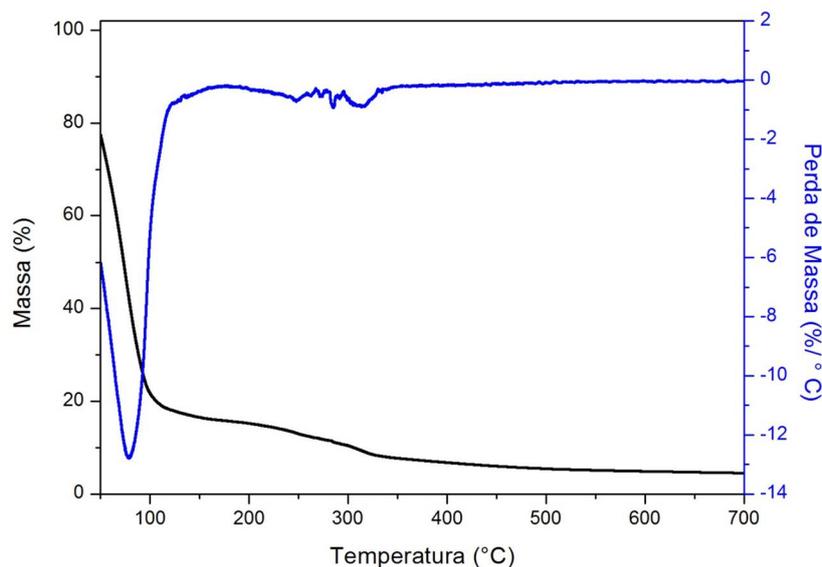


Figura 4.12: Termograma da amostra de bagaço de laranja fresco.

4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com 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, e seus espectros 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. 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 cm^{-1} que pode representar a presença de água e dos grupos ácido carboxílico (3200 a 2500 cm^{-1}) e fenol (3650 a 3100 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 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 cm^{-1} podem representar estiramentos $C - O$ referentes a ácido carboxílico, ésteres, éteres e fenóis (cerca de 1200 cm^{-1});
- OH de ácido carboxílico: bandas largas de média intensidade em aproximadamente 920 cm^{-1} podem representar a ligação OH de ácido carboxílico, devido à deformação angular fora do plano $C = O$.

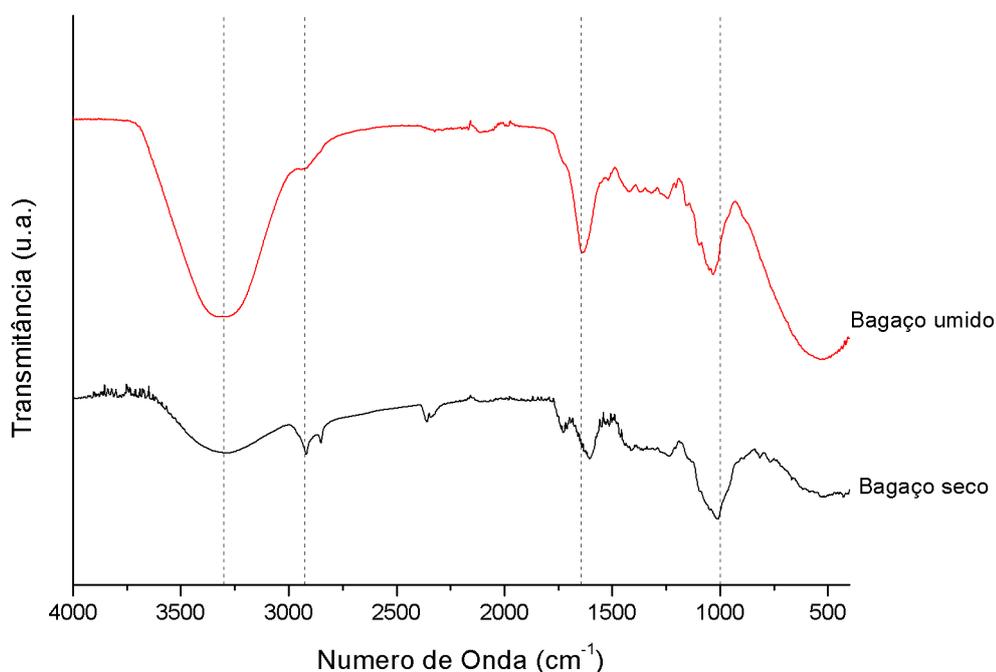


Figura 4.13: Espectros de FTIR das amostras de bagaço de laranja (seco e úmido).

Os espectros dos materiais poliméricos pós-consumo de coloração marfim e preta podem ser observados nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente, e os espectros referentes aos polímeros comerciais podem ser analisados 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, ressaltando 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 cm^{-1} , excluindo-se a presença significativa de policar-

bonato nas amostras, o que contradiz o que afirmam diversos autores na literatura (ACHILIAS e ANTONAKOU, 2015; ANTONAKOU *et al.*, 2014; REENA *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2013).

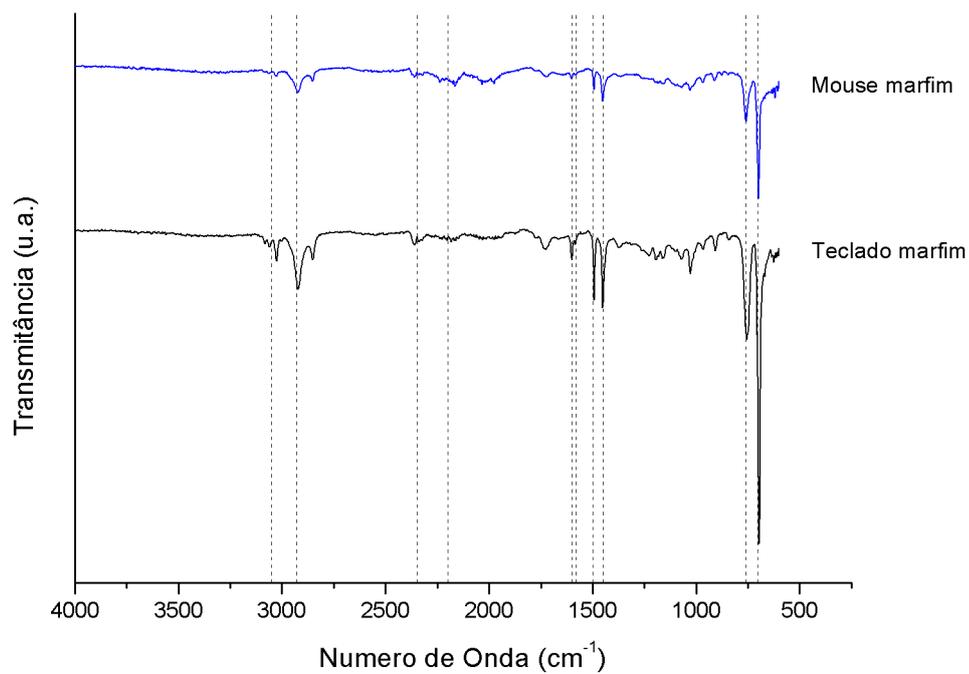


Figura 4.14: Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor marfim (*mouse* e teclado).

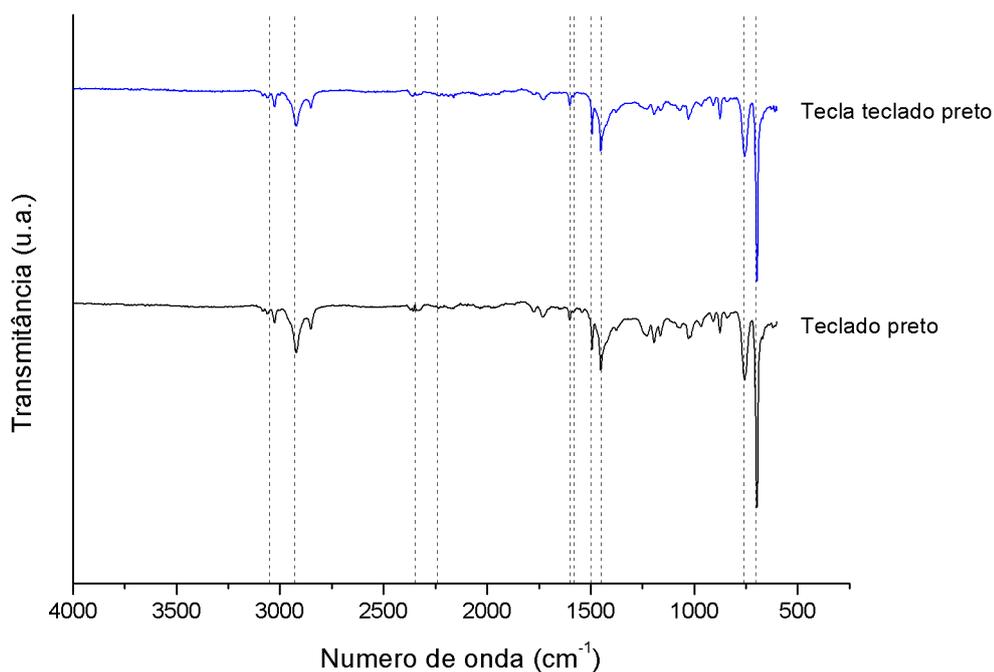


Figura 4.15: Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor preta (teclas e teclado).

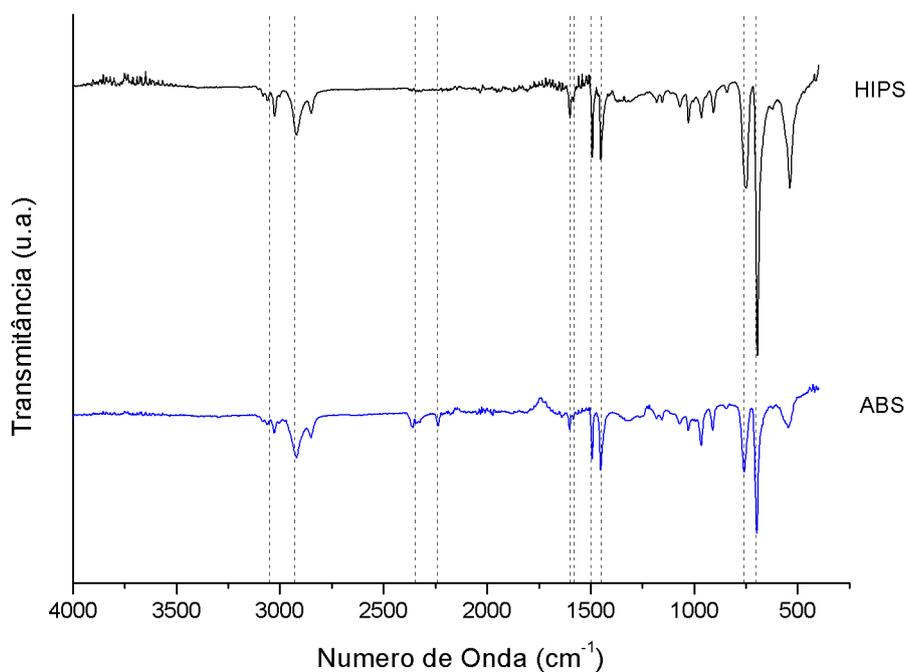


Figura 4.16: Espectros de FTIR dos polímeros comerciais (ABS e HIPS).

A Figura 4.17 mostra com mais clareza a semelhança dos espectros referentes às amostras poliméricas, e possibilita verificar a presença dos seguintes grupos funcio-

nais (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 monossustituído: dubletos em 770 a 730 cm^{-1} e 710 a 690 cm^{-1} referentes à deformação angular de $5 H$ adjacentes.

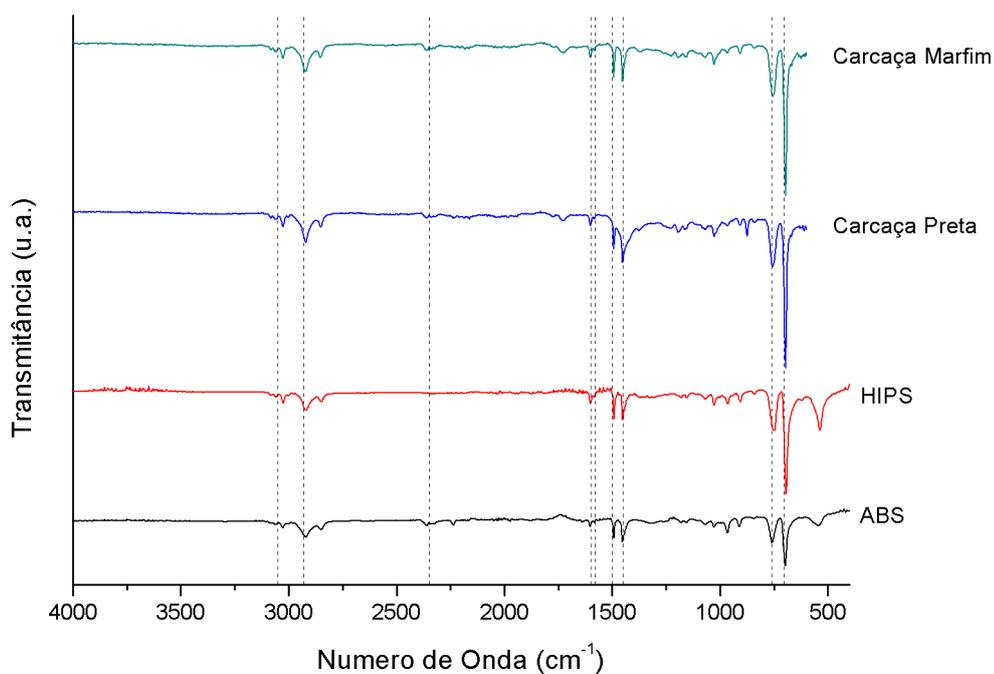


Figura 4.17: Espectros de FTIR das amostras de computador pós-consumo de cor preta (teclas e teclado).

4.2.3 Difractometria de raios X

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. 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).

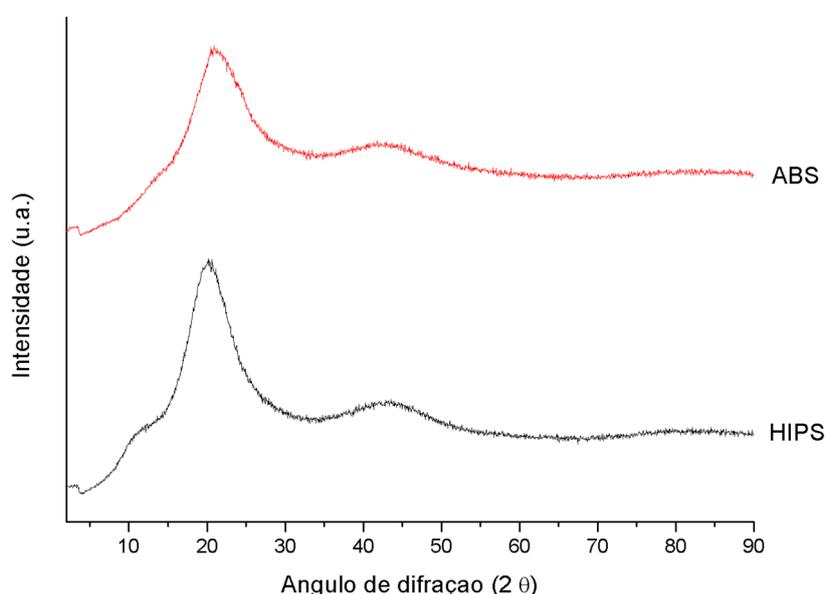


Figura 4.18: Difratograma dos polímeros comerciais ABS e HIPS.

Adicionalmente, conforme se pode observar 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 referente ao 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.

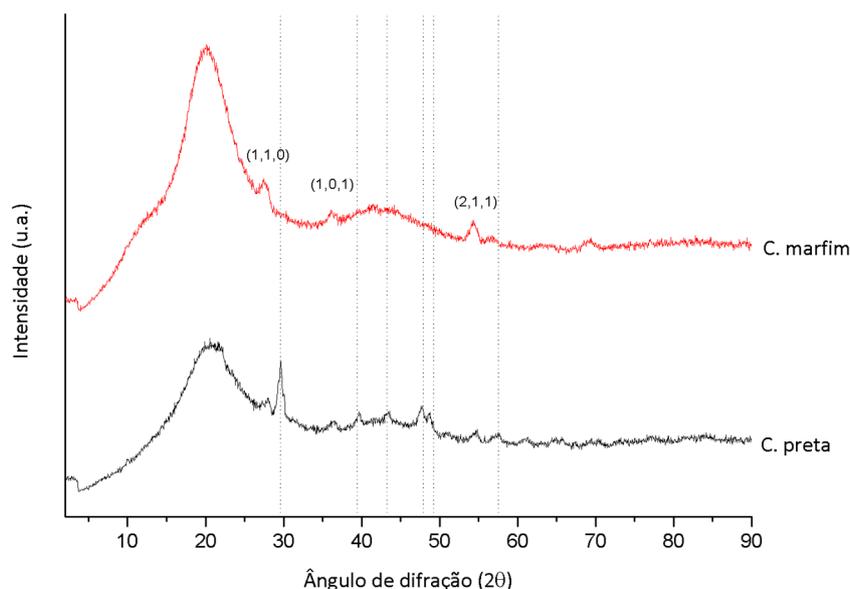


Figura 4.19: Difratograma das amostras de computador pós-consumo (carcaças marfim e preta).

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, modificadores de impacto que constam na formulação destes REEes. Estes elementos podem apresentar-se em pequena quantidade e não devem influenciar nas propriedades do material (HIRAYAMA, 2015).

4.3 Ensaio de Pirólise

Conforme visto na Seção 3.2.2, 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 (600 °C), na presença e na ausência da zeólita H-USY.

Foram realizados 88 experimentos: 58 pertencentes ao planejamento experimental, 7 repetições dentro do planejamento, 7 experimentos que apresentaram algum problema operacional ou instabilidade, e que, por este motivo, foram invalidados, e

16 experimentos envolvendo as etapas de *screening*, para reconhecimento da unidade, teste de 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 e a Tabela A.2 apresenta os rendimentos encontrados pra cada fração gerada no processo de pirólise, e 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.

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, e sua quantificação foi realizada por meio dos cálculos descritos na Seção 3.2.2. 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	HIPS	700	P	65,85	1,6	18,05	14,5
Pi77	HIPS	500	P	40,2	4,44	33,66	21,7
Pi22	HIPS	700	A	90,37	0,9	5,22	3,51
Pi10	HIPS	500	A	94,18	1,77	2,28	1,77
Pi42	HIPS	600	P	64,74	2,22	20,96	12,08
Pi54	HIPS	600	P	53,27	2,14	22,49	22,1
Pi69	HIPS	600	P	53,16	1,12	23,3	22,42
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

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 se pode observar 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.

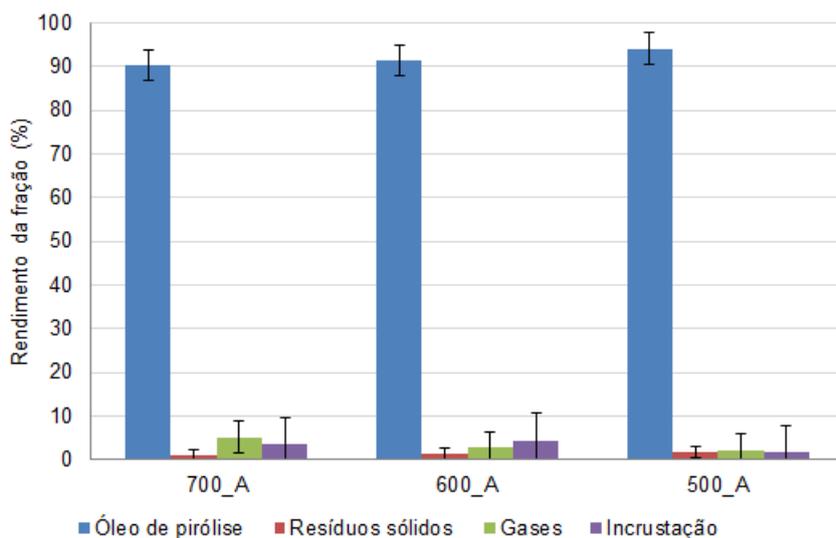


Figura 4.20: Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise térmica de HIPS a 500, 600 e 700 °C.

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 de operação conduzisse a um significativo aumento da fração gasosa. A quantidade da fração sólida não apresentou alteração significativa, 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.

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 vapores geradas durante a pirólise, gerando moléculas ainda menores.

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.

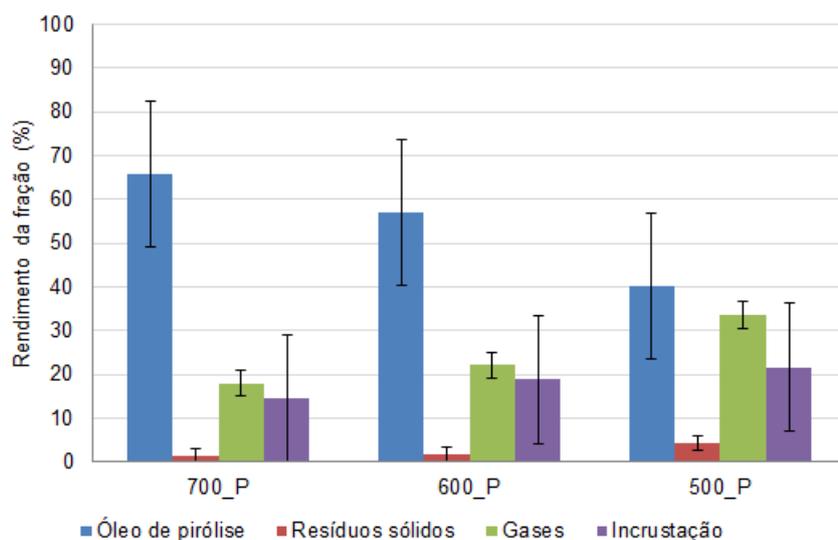


Figura 4.21: Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica de HIPS, empregando o catalisador H-USY a 500, 600 e 700 °C.

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.

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.

Adicionalmente, foi realizada uma análise de covariância entre as variáveis envolvidas no planejamento experimental, após a devida normalização dos dados, visando avaliar o grau de dependência funcional existente entre as variáveis distintas, a despeito dos resultados obtidos (SCHWAAB e PINTO, 2007) nas reações de pirólise. Com o auxílio do software *Statistica* obteve-se a matriz de correlação entre as variáveis dependentes (variáveis resposta) e independentes envolvidas nos processos de pirólise térmica e catalítica, a qual é apresentada 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>	<i>-0,94</i>	<i>0,47</i>	<i>0,94</i>	<i>0,91</i>
ÓLEO	<i>0,18</i>	<i>-0,94</i>	<i>1,00</i>	<i>-0,63</i>	<i>-0,99</i>	<i>-0,97</i>
R. SÓLIDOS	<i>-0,60</i>	<i>0,47</i>	<i>-0,63</i>	<i>1,00</i>	<i>0,66</i>	<i>0,50</i>
GASES	<i>-0,18</i>	<i>0,94</i>	<i>-0,99</i>	<i>0,66</i>	<i>1,00</i>	<i>0,92</i>
INC	<i>-0,11</i>	<i>0,91</i>	<i>-0,97</i>	<i>0,50</i>	<i>0,92</i>	<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 ambas. 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, enquanto valores negativos indicam que a dependência é inversa, e por este motivo, as variáveis envolvidas sofrem 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. 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.

Ainda a partir da Tabela 4.2, pode-se realizar uma análise de correlação entre as variáveis dependentes. Observa-se que a quantidade de óleo possui dependência inversa com a quantidade de resíduos sólidos, gases e incrustados, confirmado claramente no experimento envolvendo a pirólise catalítica e representado na Figura 4.21, assim como a relação de dependência direta entre a formação de gases e incrustados, que está fortemente associada à presença de catalisador no meio.

A matriz de covariância também apontou a existência de dependência direta entre os rendimentos das frações sólida e gasosa, muito embora não tenha sido de fato observado em um primeiro momento.

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 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%), e conforme se pode observar na Figura, é possível encontrar bandas relacionadas à ligação $C - O$ em 680, 715, 870 e 1514 cm^{-1} (GUNASEKARAN *et al.*, 2006) no resíduo gerado a 500 °C. Não é possível observar o mesmo no resíduo gerado a 700 °C, e isto pode estar relacionado à completa degradação do polímero, restando apenas carbono em sua composição.

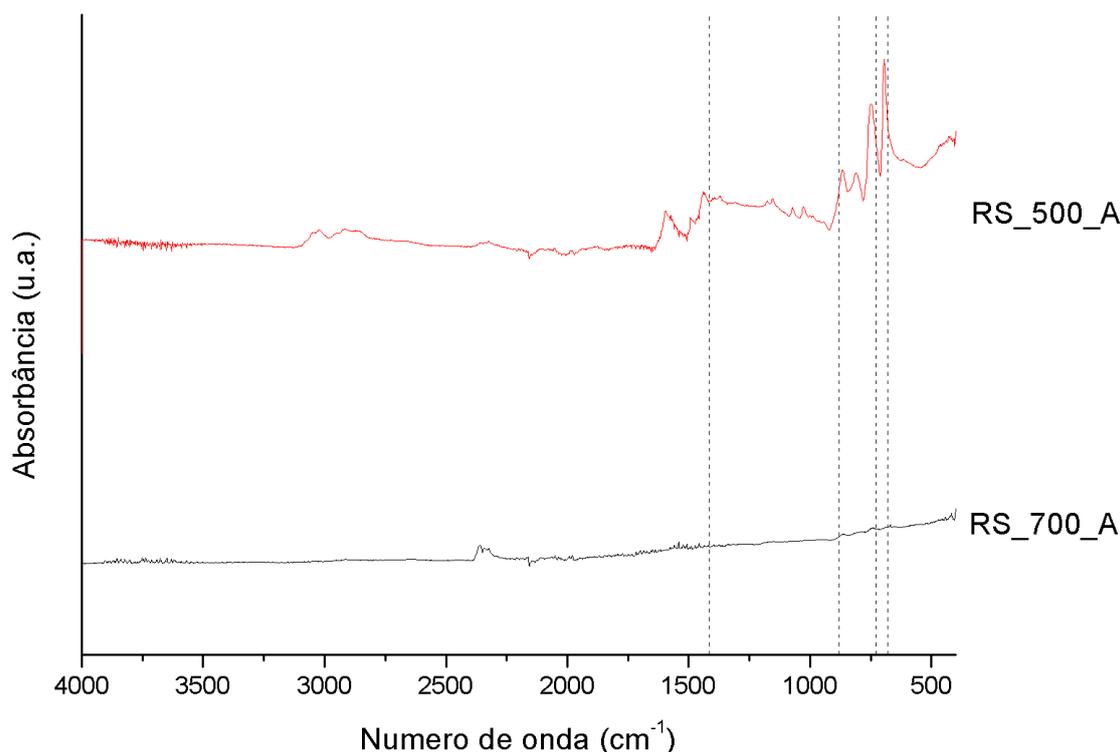


Figura 4.22: Espectros de FTIR das amostras de resíduos sólidos geradas na pirólise de HIPS na ausência de catalisador, a 500 e 700 °C.

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.

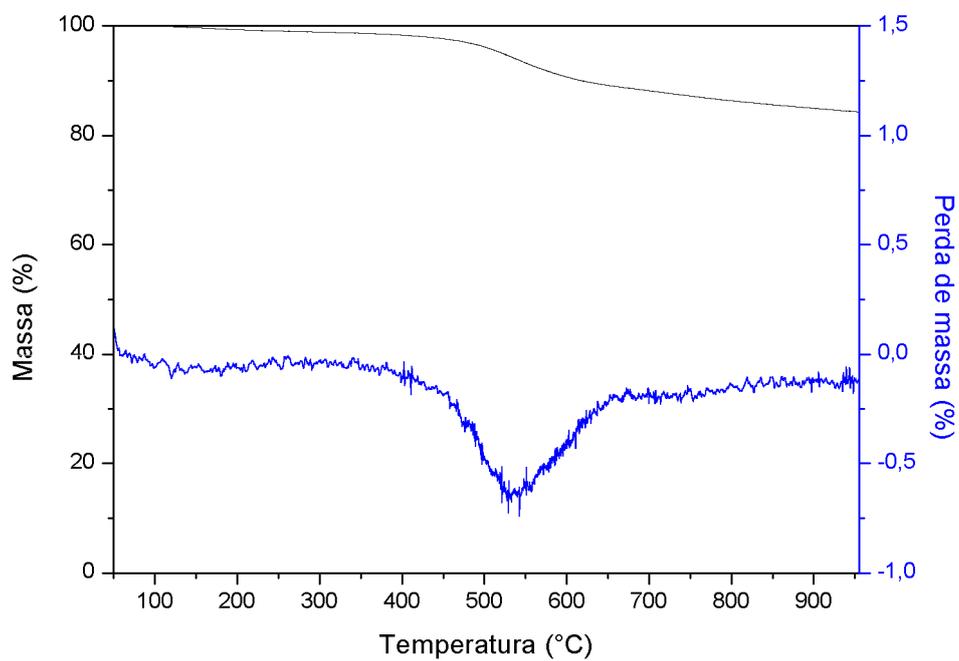


Figura 4.23: Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise de HIPS a 500 °C.

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, mesmo tratando-se de produtos 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.

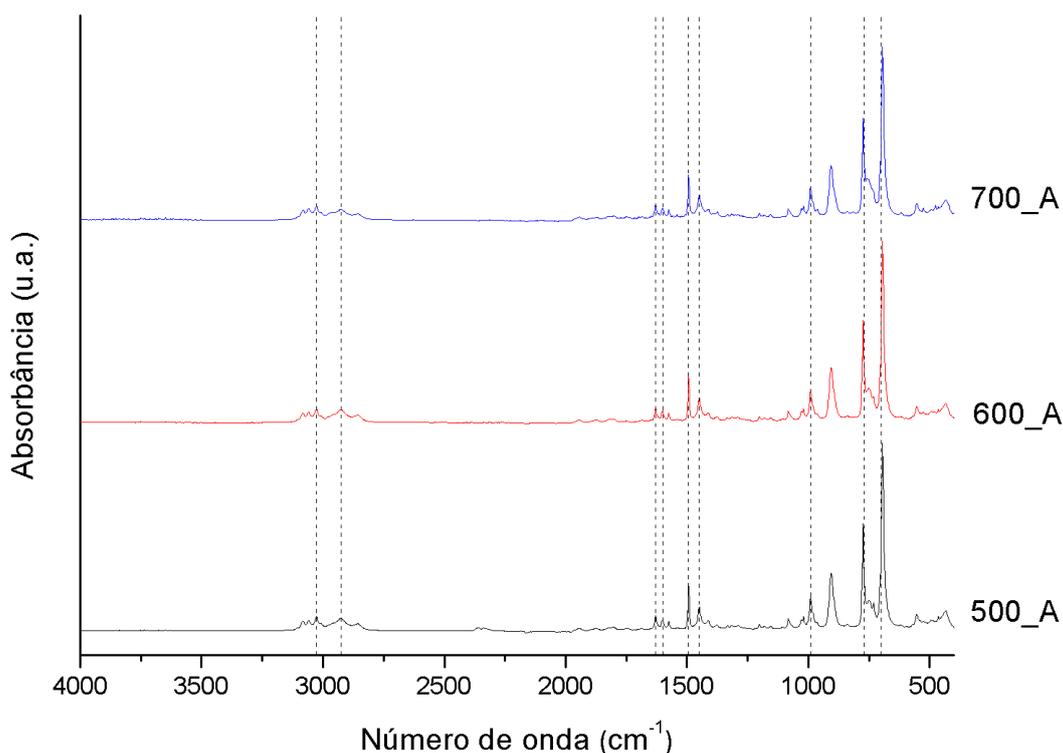


Figura 4.24: Espectros de FTIR das amostras de óleo produzido na pirólise térmica de HIPS a 500, 600 e 700 °C.

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

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

- Anel aromático monossustituído: bandas entre 770 e 730 cm^{-1} e entre 760 e 690 cm^{-1} .

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 e, 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
α -metil estireno	α 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)

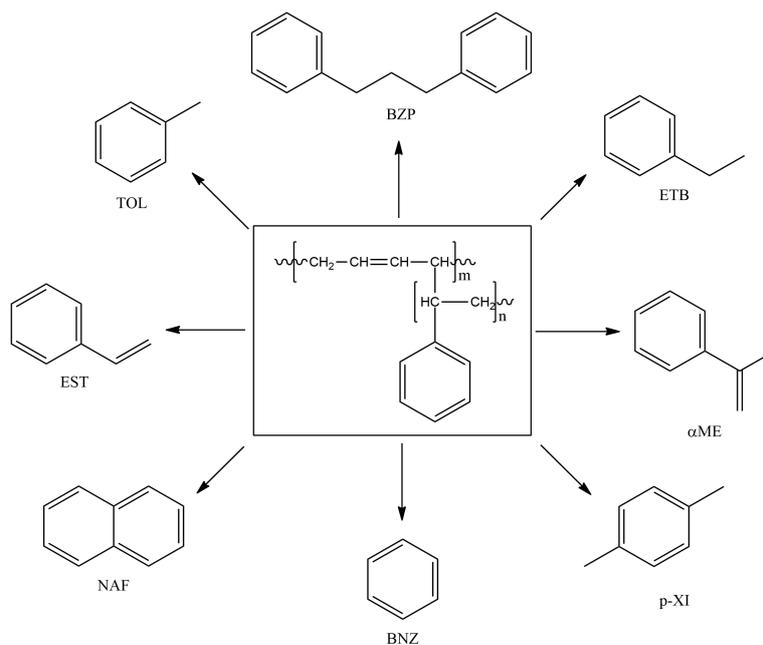


Figura 4.25: Compostos majoritários gerados a partir da despolimerização de HIPS.

O conhecimento sobre mecanismos de degradação térmica do HIPS é altamente limitado, mas ainda assim, diversos autores sugerem que a degradação ocorra por reações envolvendo radicais livres 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- β , adição de radicais e rearranjo de hidrogênio intramolecular, já descritos esquematicamente na Figura 2.13.

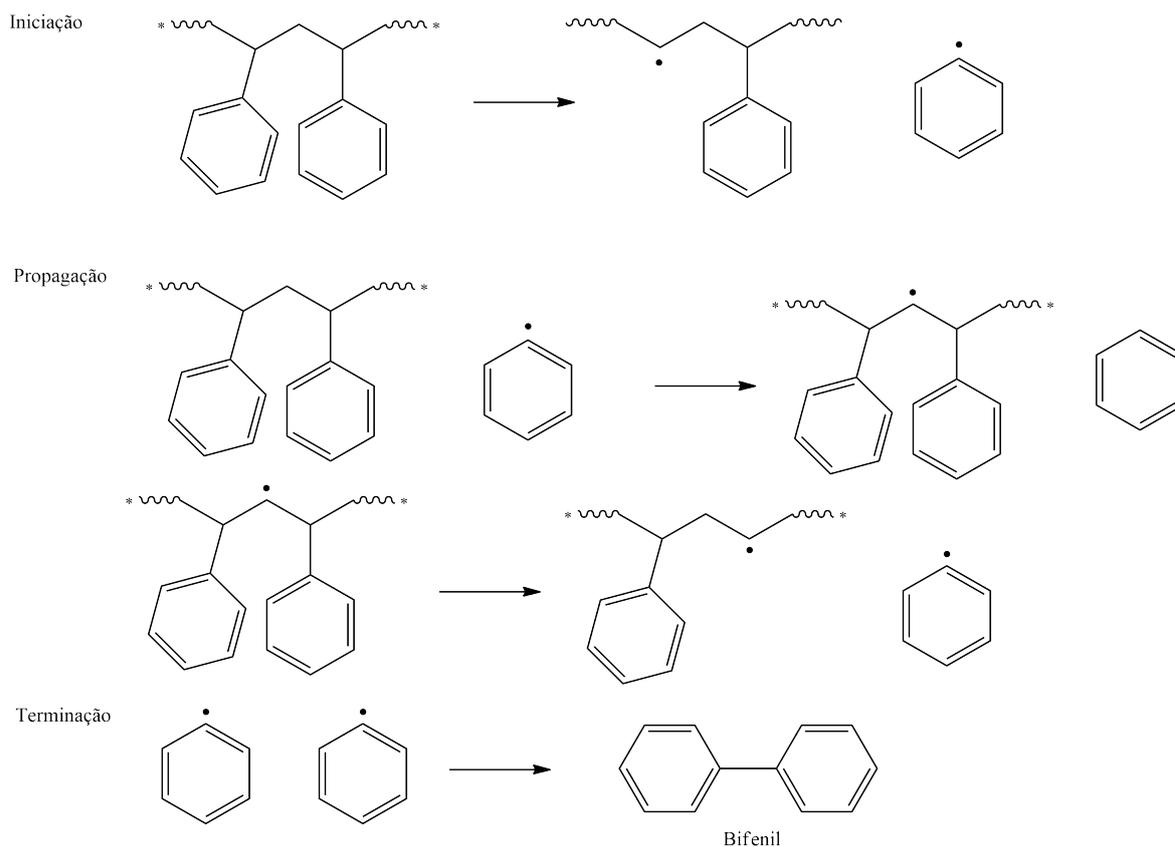


Figura 4.26: Mecanismo geral de degradação do polímero HIPS, envolvendo as etapas de iniciação, propagação e terminação. Adaptado de ACHILIAS e ANTONAKOU (2015)

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. Pode ocorrer 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 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, e 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).

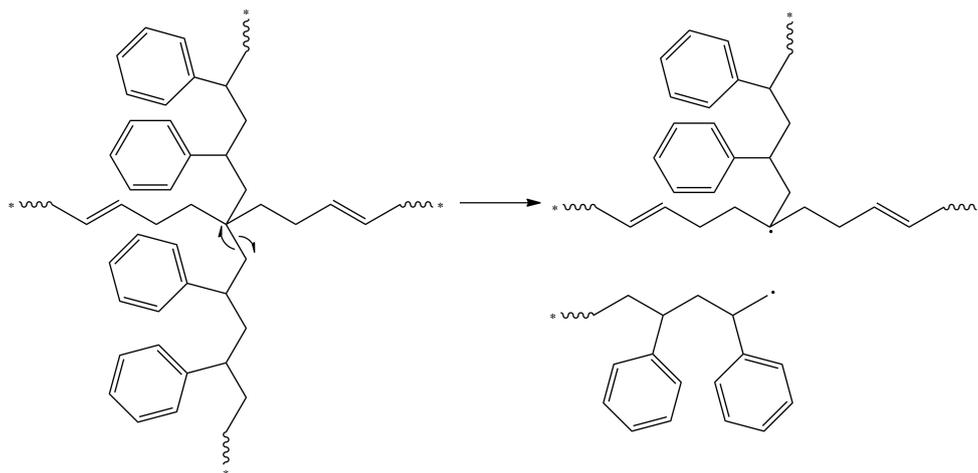


Figura 4.27: Proposta de cisão aleatória da cadeia polimérica: dissociação homolítica.

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

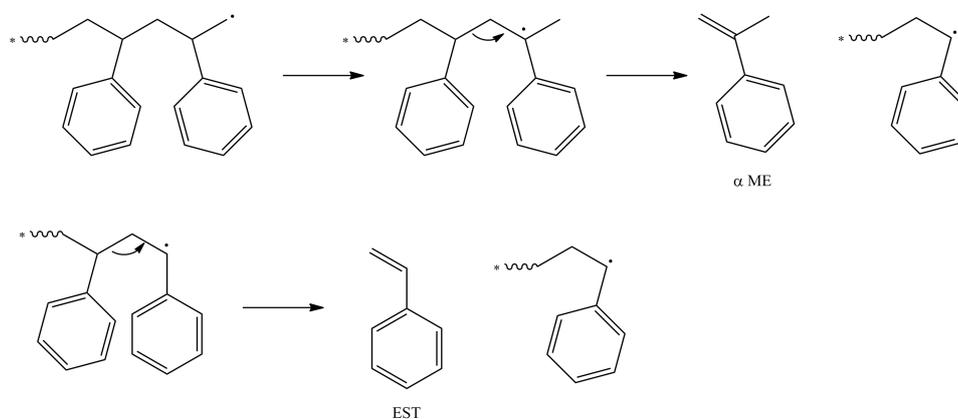


Figura 4.28: Mecanismo de cisão- β para a obtenção de estireno e α -metil estireno.

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.

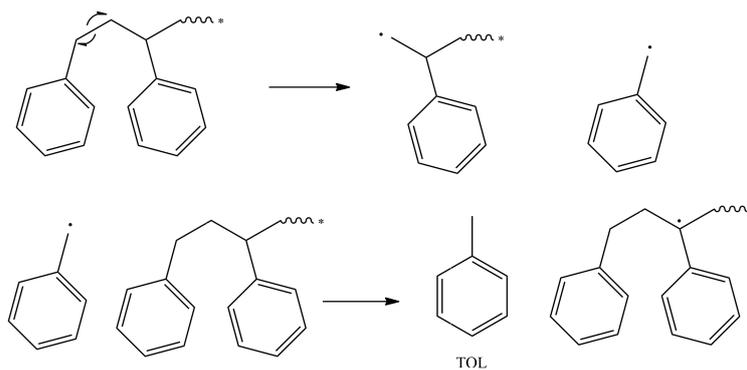


Figura 4.29: Obtenção de tolueno pela rota de abstração de hidrogênio.

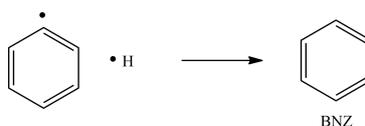


Figura 4.30: Obtenção de benzeno a partir do mecanismo de abstração de hidrogênio.

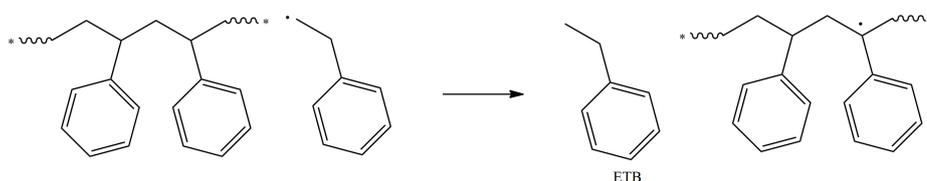


Figura 4.31: Obtenção de etilbenzeno a partir da rota de abstração de hidrogênio.

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

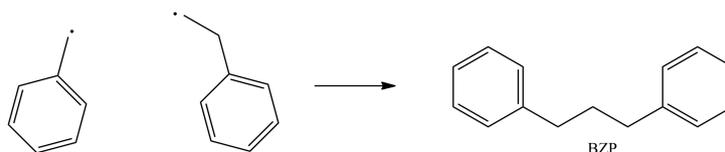


Figura 4.32: Proposta de cisão aleatória da cadeia polimérica: dissociação homolítica.

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- β para formar carbocátion primário na extremidade da cadeia e uma cadeia de polímero estável com grupo benzila terminal. Este carbocátion primário pode ainda sofrer cisão- β para dar origem ao composto estireno. A cadeia polimérica contendo o carbocátion primário passa pela etapa de rearranjo de hidrogênio intramolecular, gerando o carbocátion terciário, mais estável. Este grupo, sofre cisão- β formando α -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 carbocátion. O mesmo ocorre na síntese de 1,3 difenilpropano. A Rota 2 é seguida da cisão- β do carbocátion secundário para formar benzeno e carbocátion secundário na cadeia alifática. Este último é submetido a ciclização para formar como intermediário um íon de cadeia polimérica, com a estrutura do indano. Este pode sofrer uma cisão- β seguida pela protonação do sítio ácido formando o composto indano.

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 α -metil estireno, que são formadas através da Rota 1, são inversamente proporcionais ao rendimento de benzeno, conforme verificado experimentalmente.

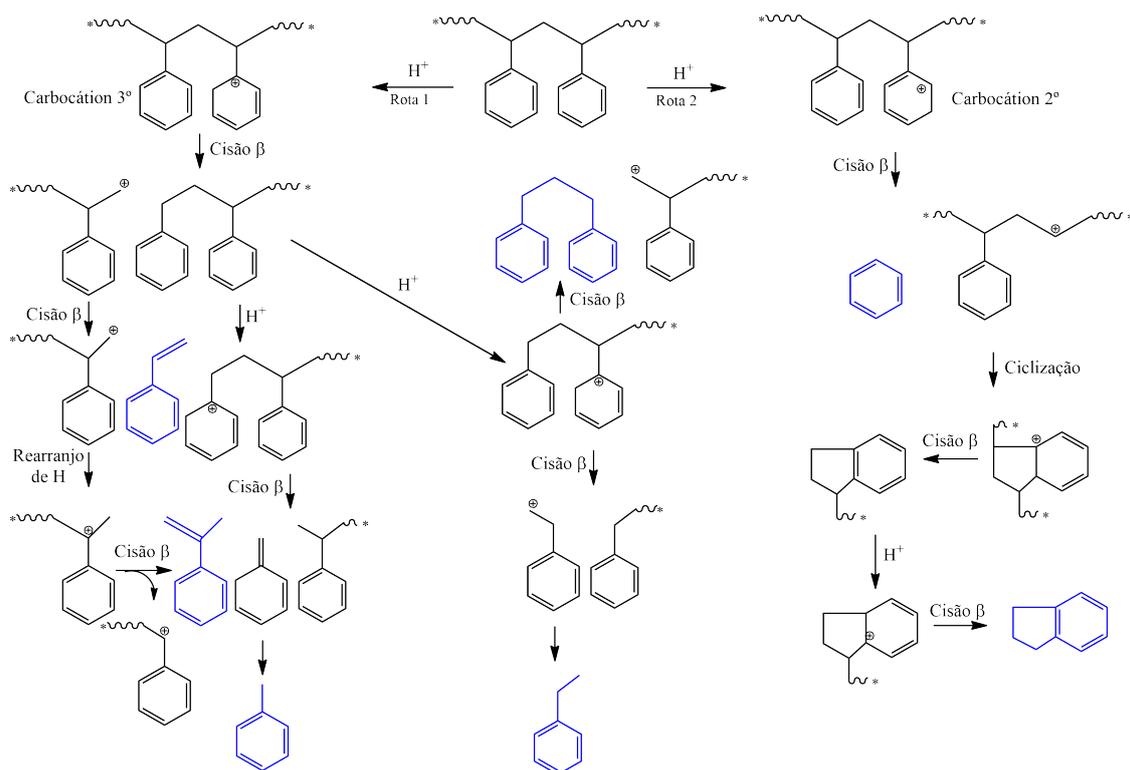


Figura 4.33: Rotas envolvidas na formação dos produtos majoritários da pirólise catalítica de poliestireno. Adaptado de OJHA e VINU (2015).

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%.

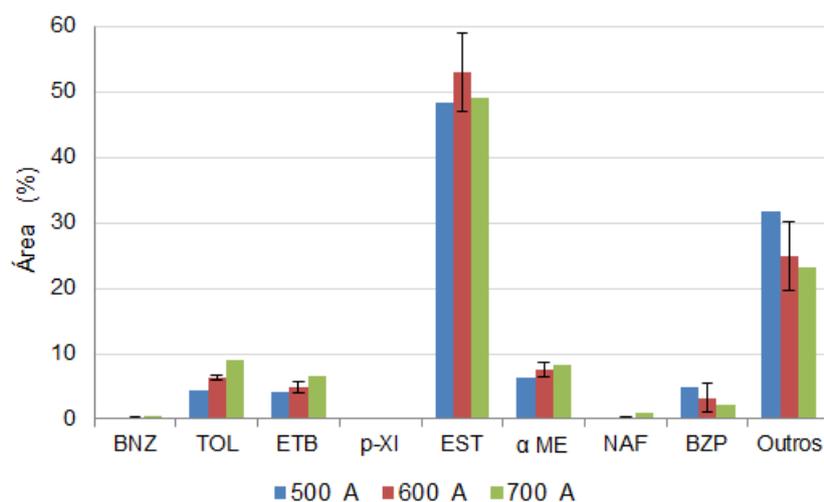


Figura 4.34: Distribuição dos produtos provenientes da pirólise térmica de HIPS.

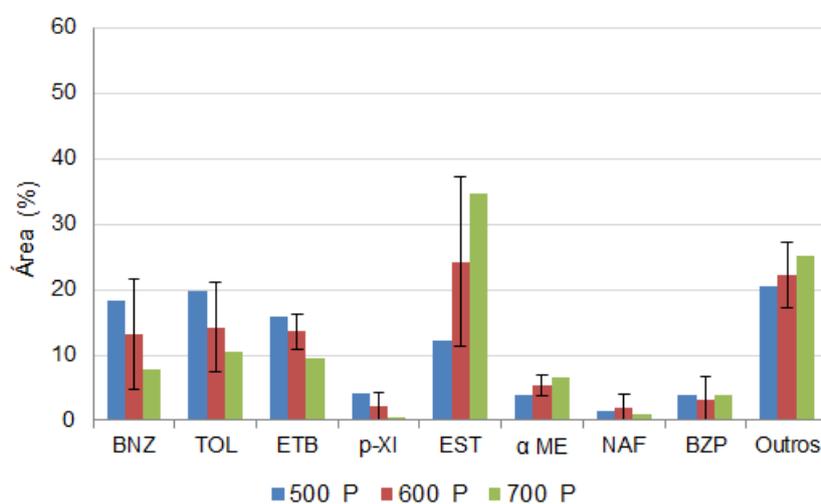


Figura 4.35: Distribuição dos produtos provenientes da pirólise catalítica de HIPS.

Com o auxílio da Tabela 4.4, é possível correlacionar a dependência entre as variáveis envolvidas no processo. A matriz de correlação apresentada na Tabela 4.4 sugere que o catalisador exerce maior influência sobre a natureza dos produtos majoritários que a temperatura, levando-se em conta uma relação linear entre as variáveis analisadas.

Segundo a matriz, o catalisador possui dependência direta na formação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e naftaleno, com considerável aumento destes, em detrimento da quantidade gerada de estireno e α -metil estireno.

Além disto, a matriz possibilita correlacionar os compostos formados na pirólise, demonstrando 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 α -metil estireno. Ao mesmo tempo, pode-se notar uma dependência direta entre a formação de estireno e α -metil estireno, fortemente atrelada à sua

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- β , principal via de síntese destes compostos, conforme apresentado na Figura 4.33.

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

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

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 da cesta 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 pirólise na ausência de catalisador a 500 °C, pois o equipamento ainda encontrava-se inoperante.

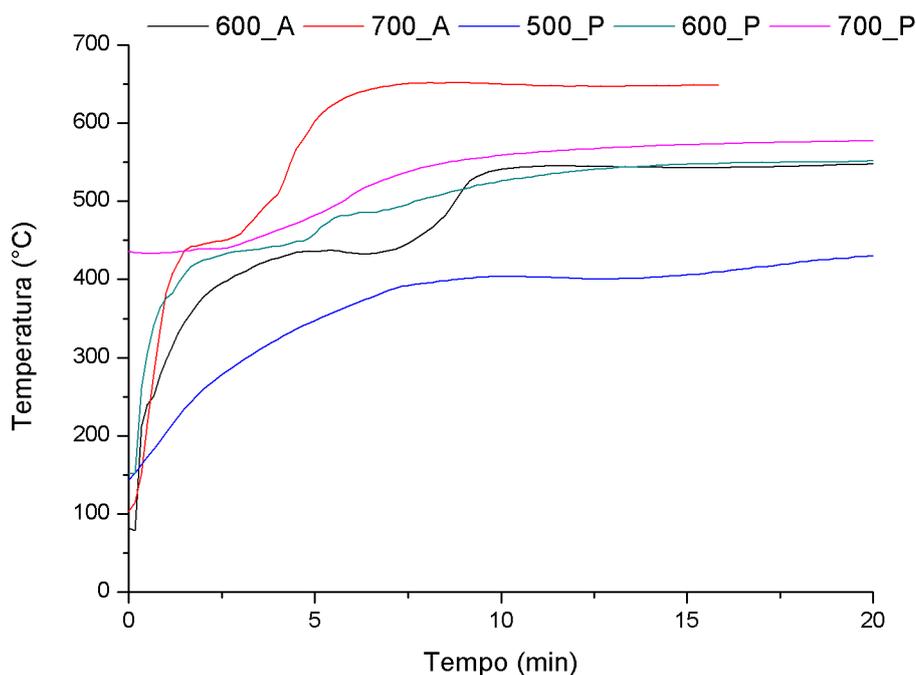


Figura 4.36: Perfil de aquecimento do polímero HIPS durante os processos de pirólise e pirólise catalítica.

Após a inserção completa da cesta 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.

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 da cesta de alimentação foi próxima à condição operada, cerca de 530 °C. No entanto, o perfil de aquecimento para a pirólise na ausência de catalisador apresentou-se semelhante ao mesmo processo em que a temperatura operada foi de 700 °C, com um abrupto crescimento da taxa de aquecimento em aproximadamente 430 °C.

Esperava-se que a temperatura final no interior da cesta de alimentação fosse a mesma, considerando-se a mesma temperatura de trabalho. Desta forma, a curva de aquecimento reportada para a pirólise catalítica a 700 °C mostra-se incoerente, o que pode ser atribuído à ineficiência de isolamento térmico proporcionada pelo forno.

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, sendo os rendimentos apresentados na Tabela 4.5 e nas Figuras 4.37 e 4.38.

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

De forma contrária ao observado na pirólise térmica do HIPS, 4.20, a Figura 4.37 permite concluir que a temperatura de pirólise apresenta 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 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.

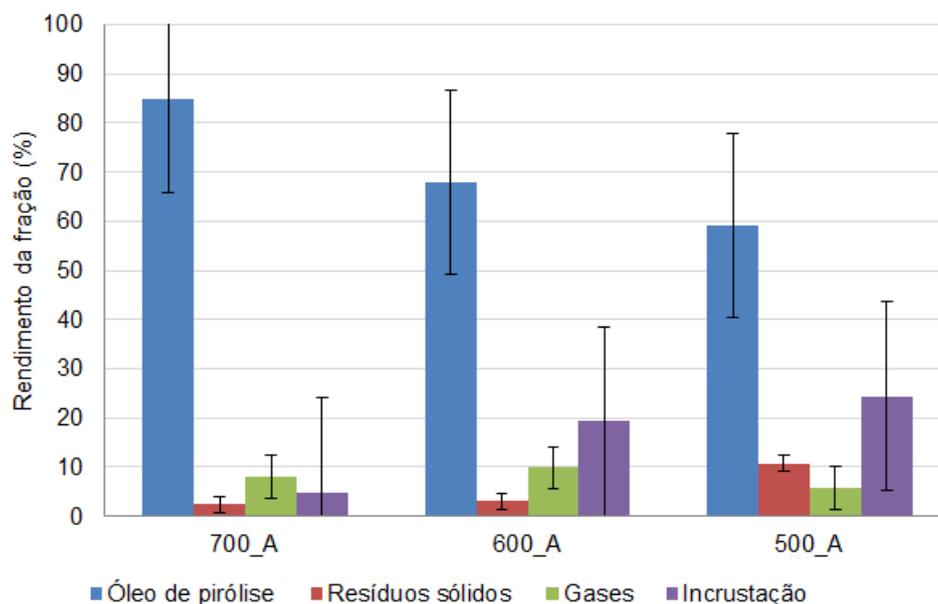


Figura 4.37: Rendimentos das frações obtidas na pirólise térmica de ABS.

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.

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

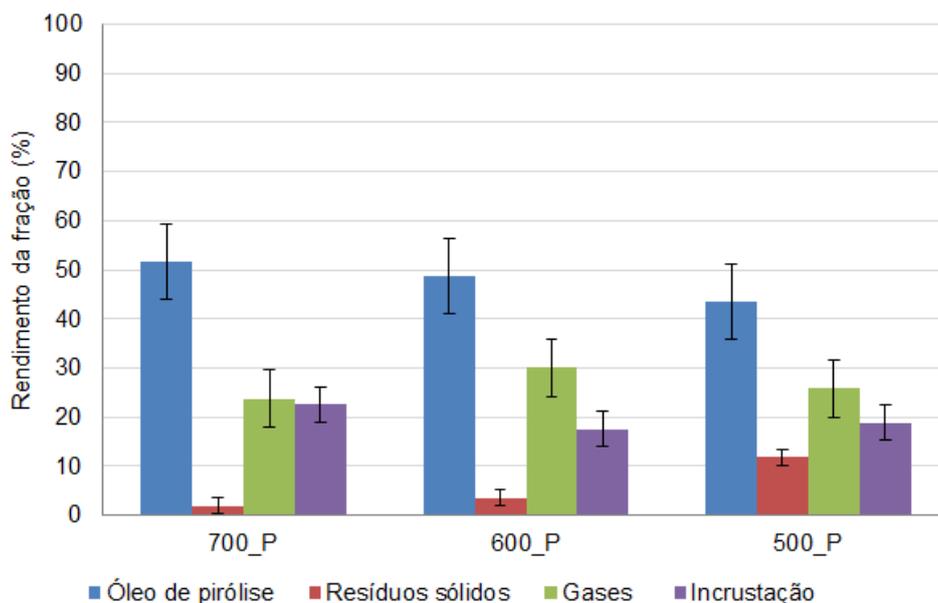


Figura 4.38: Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica de ABS.

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 favorece a degradação do material, e assim, diminui 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 retornados pelo software *Statistica* seguem apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Matriz de correlação 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	-0,85	0,00	-0,41
CAT	0,00	1,00	-0,83	0,07	0,97	0,12
ÓLEO	0,42	-0,83	1,00	-0,35	-0,80	-0,60
RES. SÓLIDOS	-0,85	0,07	-0,35	1,00	-0,04	0,25
GASES	0,00	0,97	-0,80	-0,04	1,00	0,08
INC	-0,41	0,12	-0,60	0,25	0,08	1,00

A matriz de correlação apresentada na Tabela 4.6, indica que a temperatura apresenta dependência indireta com a quantidade de resíduos sólidos gerados, ou seja, 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, uma vez que o processo de pirólise apresenta variação considerável no rendimento de óleo à medida que a temperatura é elevada.

O catalisador apresentou forte influência na formação da fração líquida e gasosa, sendo que houve dependência direta com a formação de gases em detrimento do rendimento de óleo, em conformidade com o esperado. A matriz de correlação 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 pelo material.

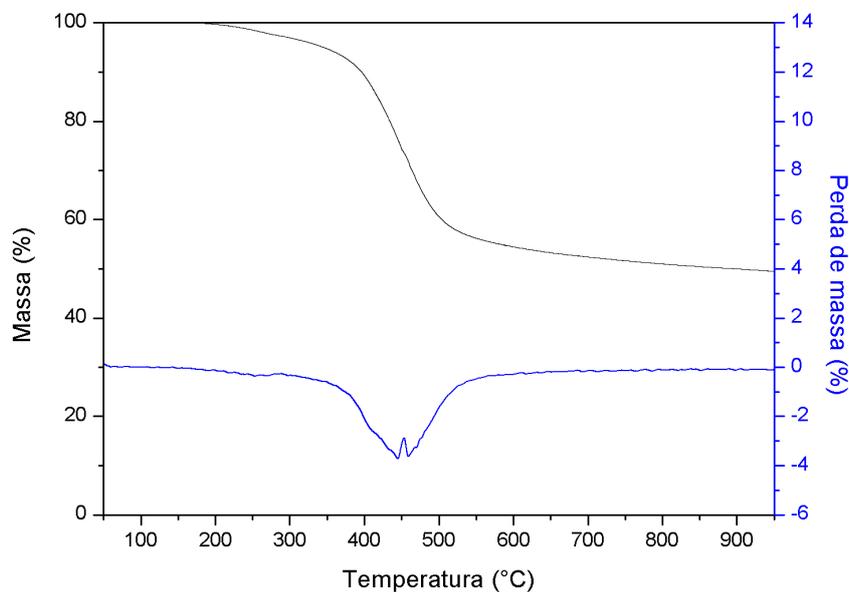


Figura 4.39: Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise térmica de ABS a 500 °C.

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 sob as mesmas condições, o que pode ser verificado na Figura 4.24. Os espectros apresentados na Figura 4.40 exibiram as mesmas bandas características de compostos aromáticos, indicando que os principais componentes do óleo de pirólise fossem de natureza aromática.

O óleo de pirólise foi, ainda, caracterizado por GCMS, visando a identificação de grande quantidade de compostos presentes na mistura. A Tabela 4.7 apresenta os compostos majoritários gerados no processo de pirólise do ABS.

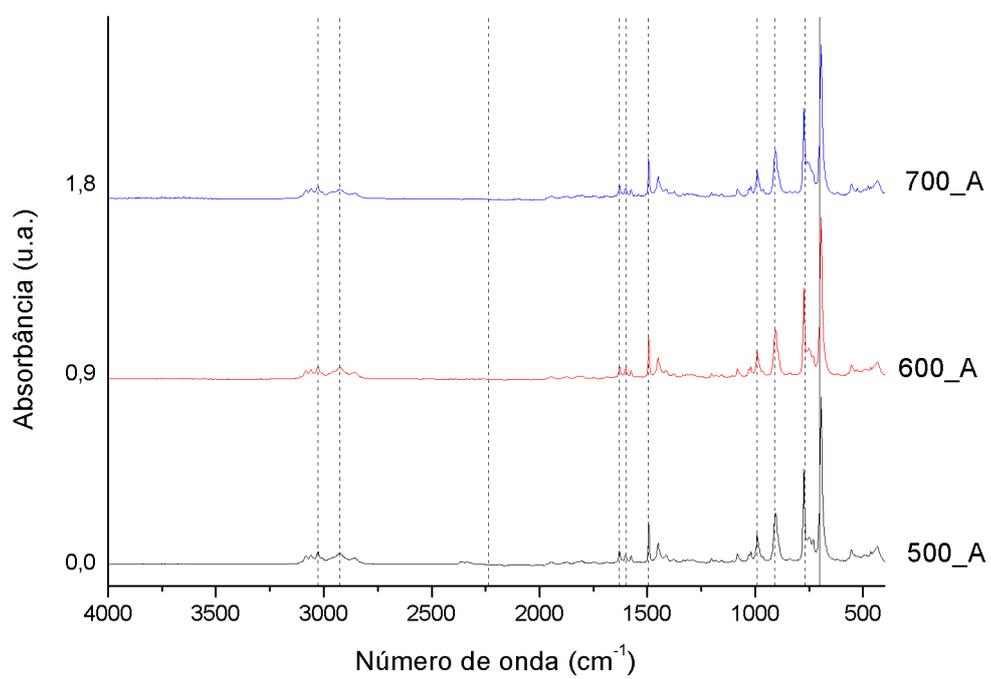


Figura 4.40: Espectros de FTIR das amostras de óleo geradas a partir da pirólise térmica a 500, 600 e 700 °C.

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
α -metil estireno	α 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.

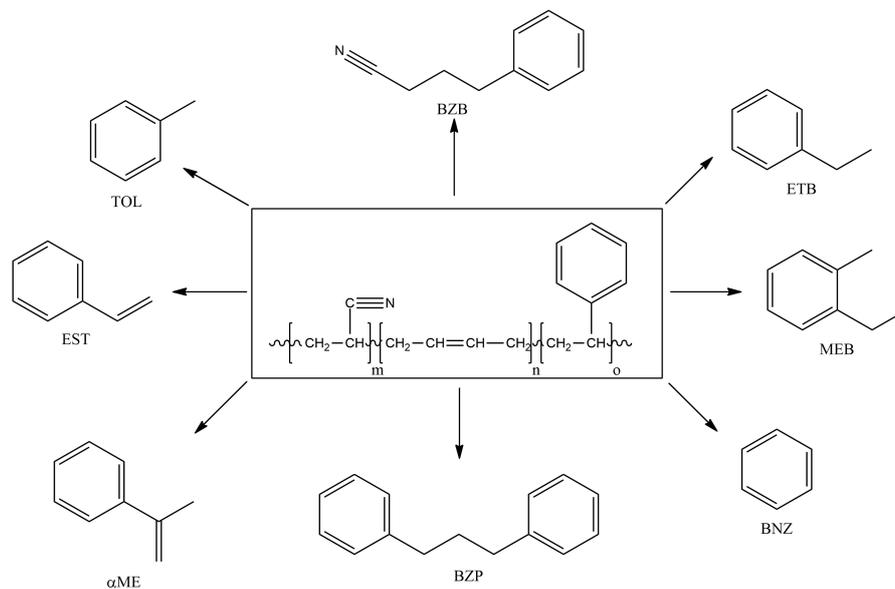


Figura 4.41: Distribuição dos produtos majoritários provenientes da pirólise de ABS.

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% e a 500 °C, não chegou a 30%.

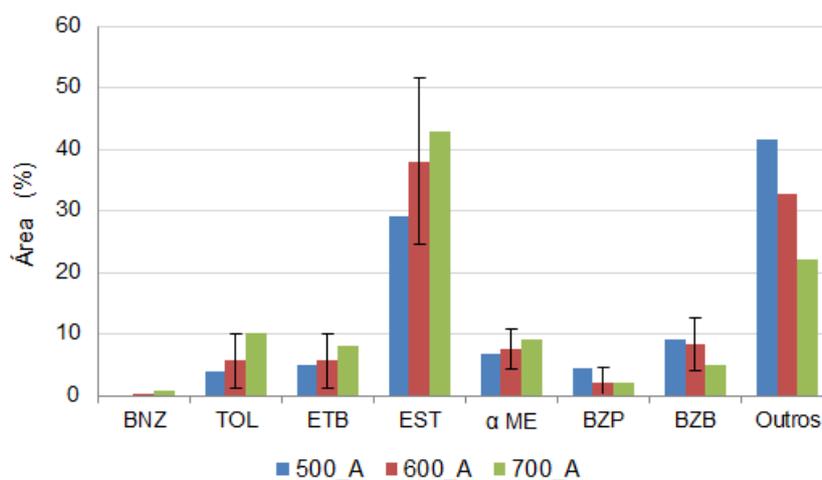


Figura 4.42: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise térmica de ABS.

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.

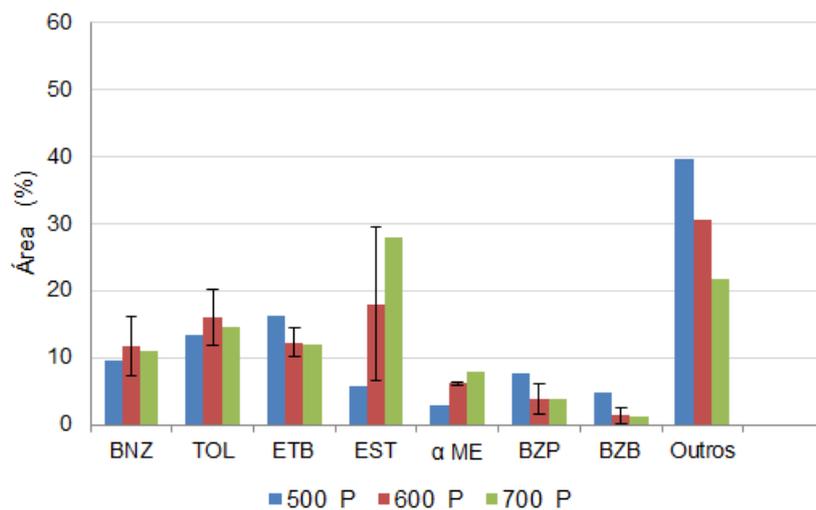


Figura 4.43: Distribuição dos produtos majoritários provenientes da pirólise catalítica de ABS.

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 foram gerados no software *Statistica* e seguem apresentados na Tabela 4.8

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

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

A partir da matriz de correlação gerada, é possível observar que a temperatura influencia diretamente na obtenção de α -metil estireno, embora não influencie diretamente na quantidade de estireno gerada, o que contradiz o que foi proposto anteriormente. Isto pode ter ocorrido porque a relação entre estas duas variáveis pode ser de não linearidade.

O catalisador, analogamente ao esperado, apresentou dependência direta com a formação de benzeno, tolueno e etilbenzeno, e indireta com os compostos estireno e α -metil estireno.

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, estão diretamente atrelados ao consumo de estireno e α -metil estireno, e claro, à presença de catalisador.

A Tabela A.4, que pode ser consultada no Apêndice A, exhibe as substâncias detectadas por GCMS das amostras líquidas formadas a partir dos processos de pirólise do ABS. Conforme nota-se, 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 caracterizado como nitrogenado, o que pode ser atribuído à presença do grupo nitrila no copolímero estudado.

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 da cesta de alimentação, foi coletada com o auxílio de um datalogger a cada 10 segundos.

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 da cesta não tenha ultrapassado 500 °C, durante a pirólise catalítica, temperatura inferior à máxima obtida durante a mesma condição operacional na pirólise do HIPS. Além disto, houve um decaimento brusco na temperatura dentro da cesta durante a pirólise catalítica, 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.

Vale ressaltar que a temperatura final da amostra não atingiu a temperatura programada para a operação, o que pode ser atribuído às limitações de isolamento térmico do forno.

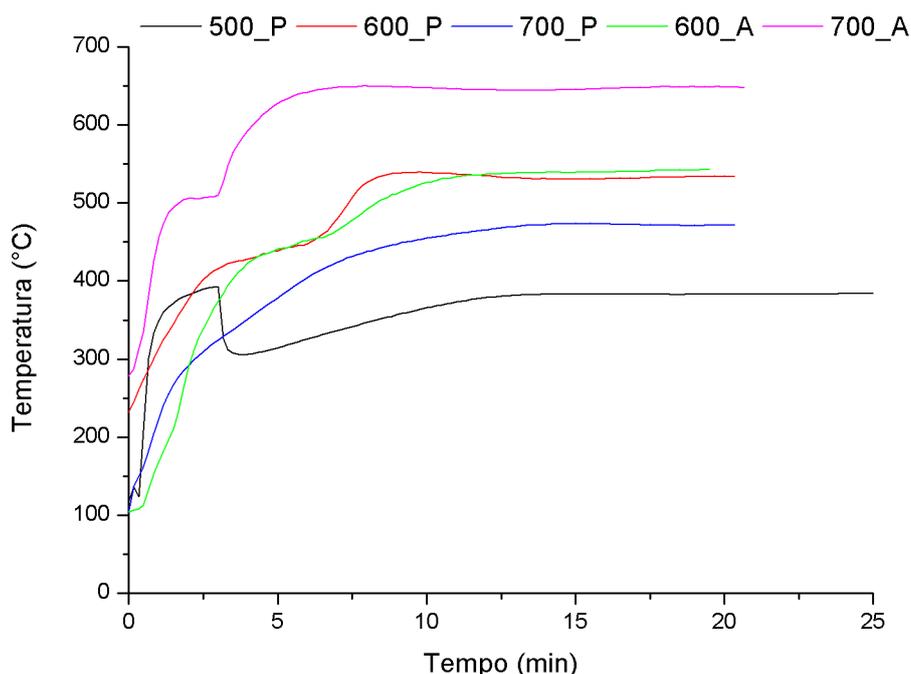


Figura 4.44: Perfil de aquecimento do polímero ABS durante os processos de pirólise e pirólise catalítica.

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 se 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. 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 envolvendo 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.

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.

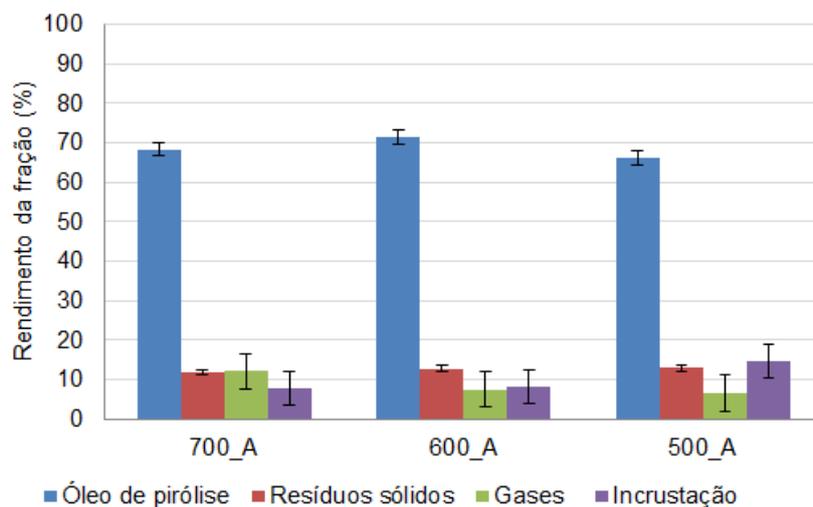


Figura 4.45: Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo.

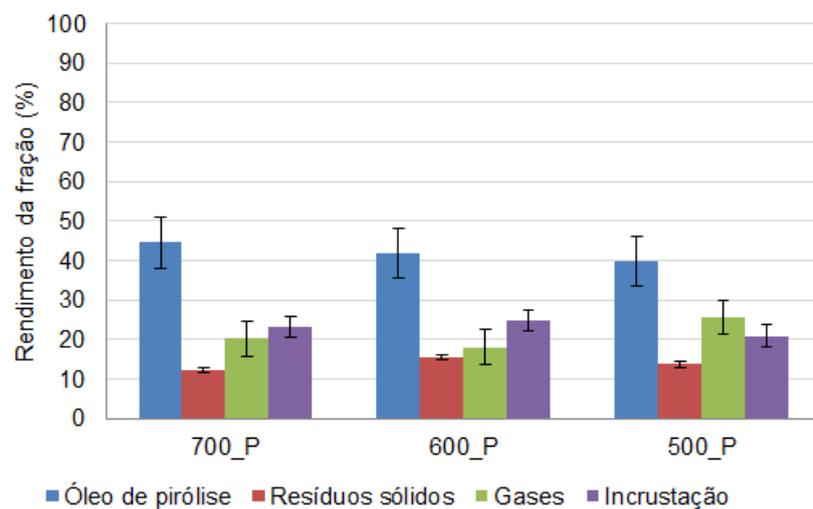


Figura 4.46: Rendimentos das frações obtidas no processo de pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo.

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

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%, indicando que a temperatura de pirólise não apresentou forte influência sobre o rendimento dos resíduos sólidos.

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 de modo a 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.

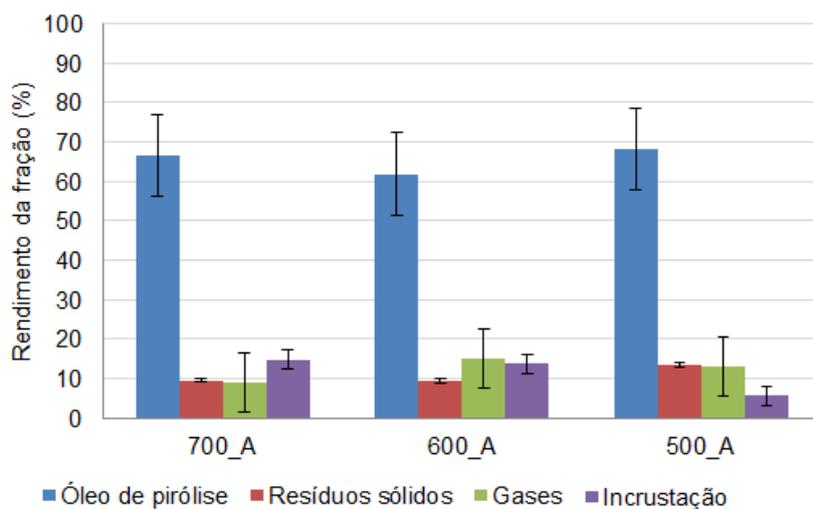


Figura 4.47: Rendimentos das frações obtidas no processo de co-pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo.

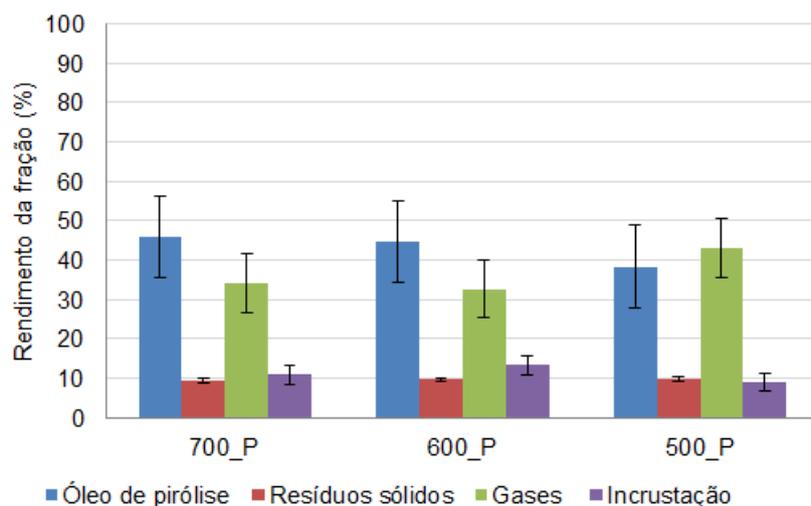


Figura 4.48: Rendimentos das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo.

O rendimento da fração líquida foi o mesmo para os processos de pirólise e co-pirólise, na presença e na ausência de catalisador. Neste caso, obteve-se um líquido bifásico, contendo uma fase com 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.



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

Embora a quantidade da fração líquida tenha se mantido aparentemente 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. 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 representada na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Matriz de correlação 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	1,00	0,00	0,00	0,08	-0,31	-0,10	0,09
CAT	0,00	1,00	-0,02	-0,95	0,08	0,83	0,59
BIO	0,00	-0,02	1,00	-0,04	-0,79	0,37	-0,32
ÓLEO	0,08	-0,95	-0,04	1,00	-0,04	-0,85	-0,67
RES. SÓLIDOS	-0,31	0,08	-0,79	-0,04	1,00	-0,32	0,36
GASES	-0,10	0,83	0,37	-0,85	-0,32	1,00	0,21
INC	0,09	0,59	-0,32	-0,67	0,36	0,21	1,00

Segundo a matriz de correlação gerada no software *Statistica*, existe uma dependência indireta entre a presença do catalisador e o óleo de pirólise, e direta com a fração gasosa e de incrustados, o que condiz com o observado, uma vez que 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, consoante à matriz de correlação, existe uma dependência indireta entre a quantidade de resíduos sólidos e a presença de biomassa, o que não foi observado pelos dados. Este comportamento não condiz com o esperado, uma vez que a biomassa gera cerca de 7% de resíduo sólido, quando submetida à pirólise. Por este motivo, ao contrário do cenário descrito pela matriz de correlação, esperava-se um aumento da quantidade de resíduos sólidos.

Caracterização dos produtos obtidos

O resíduo sólido gerado na pirólise térmica da carcaça preta a 500 °C foi analisado por TGA e, da mesma maneira que foi observada geração de resíduo sólido não

degradado no TGA 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.

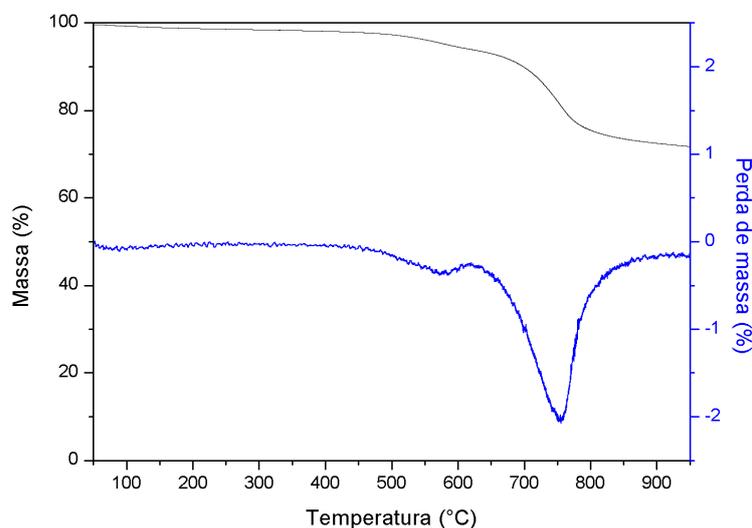


Figura 4.50: Termograma da amostra de resíduo sólido proveniente da pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo, a 500 °C.

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.

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 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 a 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, e a Tabela 4.12 apresenta os percentuais dos mesmos compostos obtidos nos processos de co-pirólise térmica e catalítica.

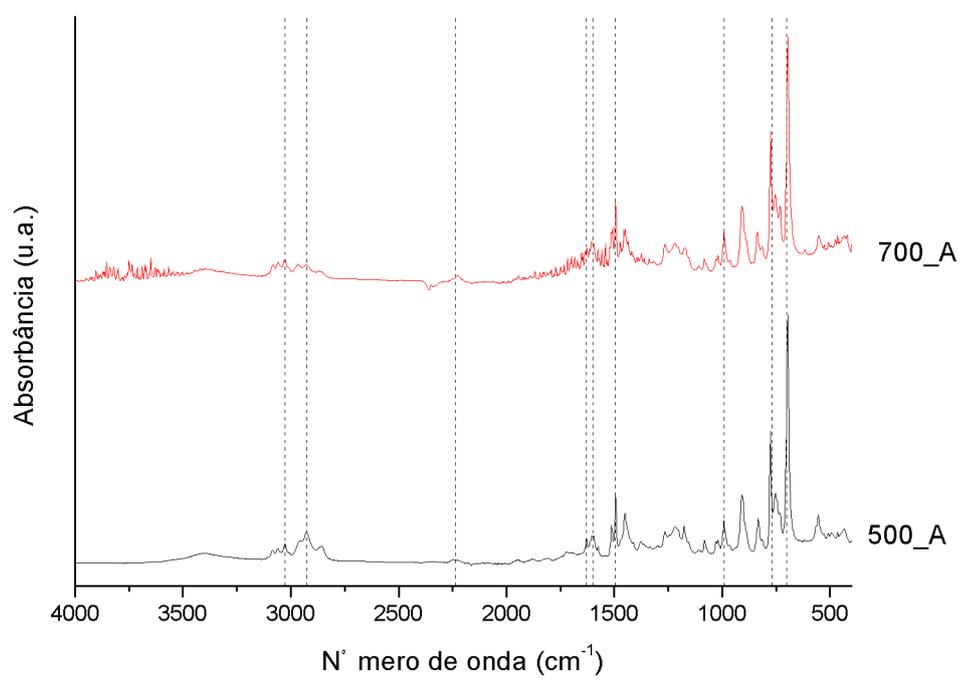


Figura 4.51: Espectros de FTIR das amostras de óleo geradas a partir da pirólise térmica da carcaça preta, na ausência de catalisador a 500 e 700 °C.

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	A	A	A	A	A	A	A	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
α -metil estireno	α 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
Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis	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

*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	P	P	P	P	P	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
α -metil estireno	α 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
Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis	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

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.

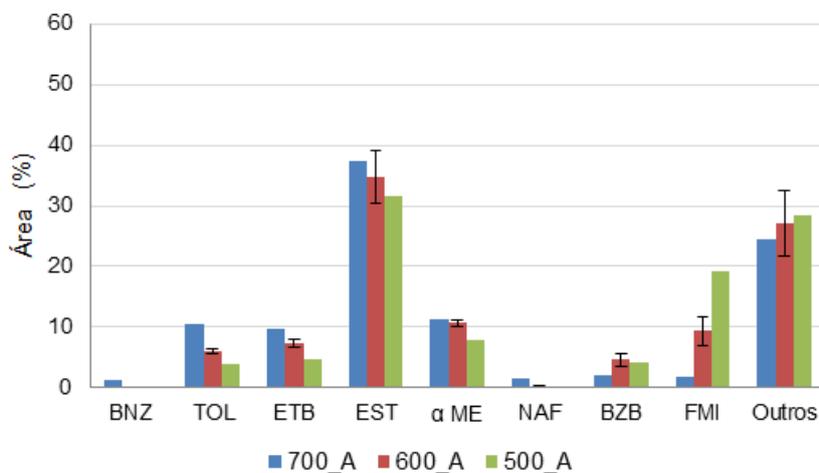


Figura 4.52: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise da carcaça preta pós-consumo.

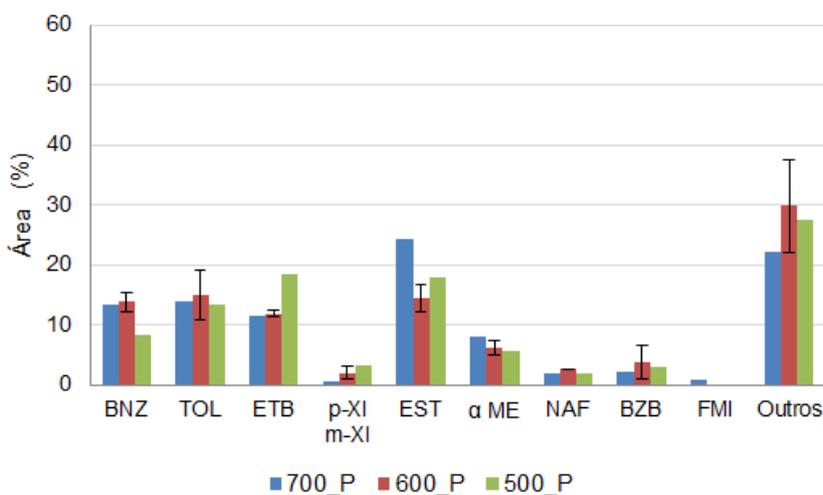


Figura 4.53: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo.

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.

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.

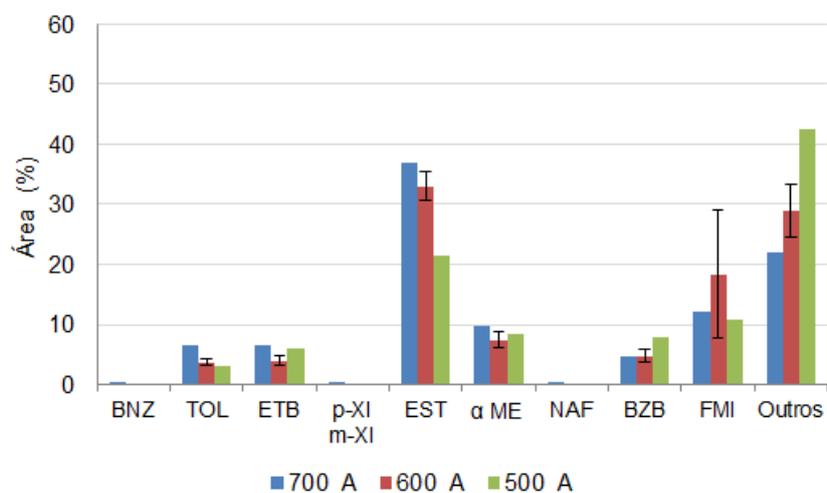


Figura 4.54: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise térmica da carcaça preta pós-consumo com o bagaço de laranja.

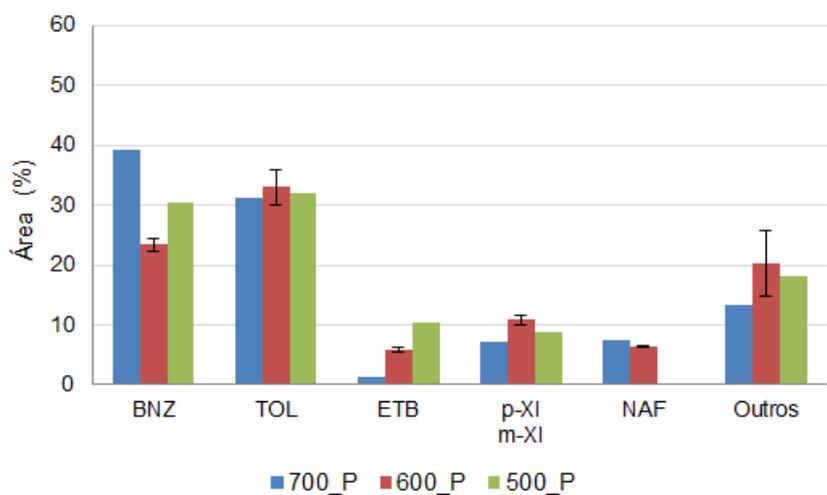


Figura 4.55: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo com o bagaço de laranja.

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.

No entanto, a co-pirólise catalítica, apresentou um comportamento completamente diferente, levando à inibição completa da geração dos compostos estireno e α -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%.

Assim, 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- β , estimulando a formação dos compostos supracitados, em detrimento de estireno e α -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 α -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, e a matriz de correlação gerada pelo software *Statistica* é apresentada na Tabela 4.13.

Segundo a matriz de correlação, a temperatura é uma variável que não apresenta interdependência com a natureza dos produtos formados, embora a presença de catalisador e de biomassa influencie 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, α -metil estireno, benzenobutanenitrila e phenol,4,4-(1-methylethylidene)bis.

Ainda segundo a matriz, a presença de biomassa não tem qualquer relação com a geração de benzeno, embora demonstre que há inibição de etilbenzeno e α -metil estireno. Foi visto que a co-pirólise catalítica impede a formação de estireno, portanto

acredita-se que a relação que existe entre esta variável e a resposta, não seja linear, e por este motivo, a matriz não é capaz de identificar uma possível correlação.

Tabela 4.13: Matriz de correlação 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	α 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
α 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 na cesta 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.

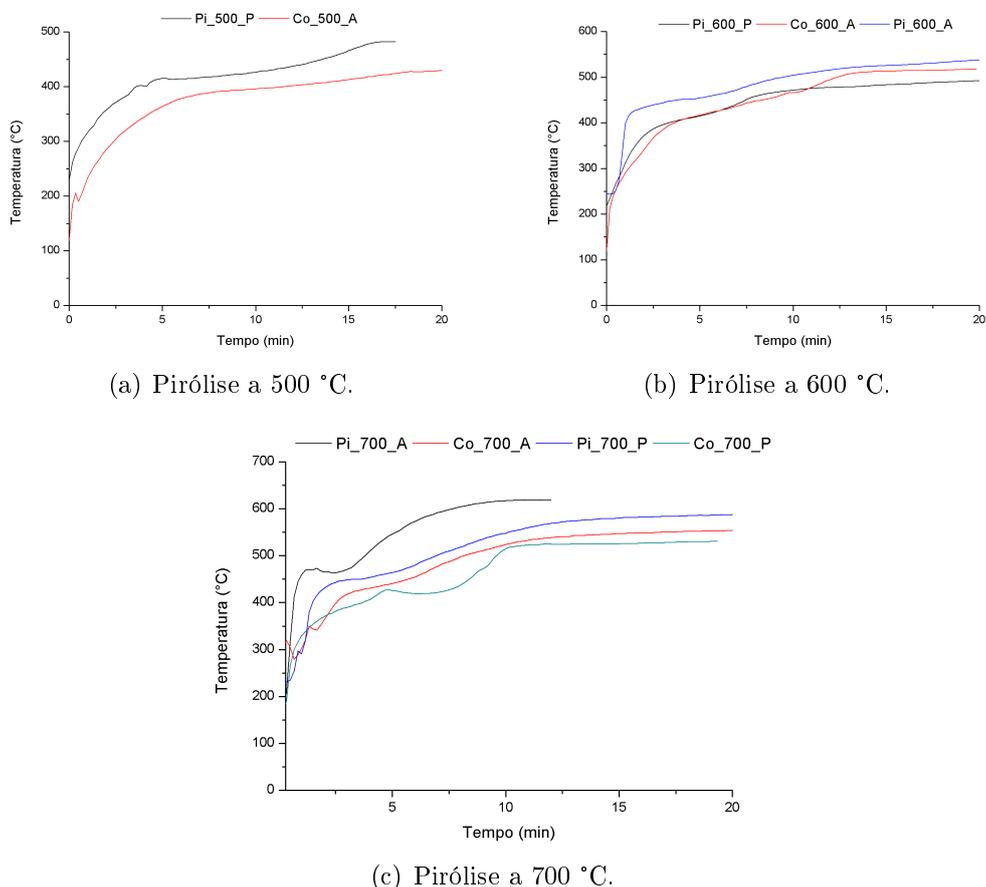


Figura 4.56: Perfis de aquecimento da carcaça preta pós-consumo durante os processos de pirólise e co-pirólise (térmica e catalítica) a 500, 600 e 700 °C.

A partir das curvas apresentadas na Figura 4.56 é possível observar o perfil de aquecimento da amostra quando submetida a diferentes condições. O principal efeito que o perfil de aquecimento permite observar 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.

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).

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, 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 (%)
Pi19	CM	700	A	A	89,86	1,67	3,34	5,13
Pi20	CM	600	A	A	89,63	2,1	5,06	3,21
Pi55	CM	600	A	A	86,92	1,87	4,11	7,1
Pi12	CM	500	A	A	85,83	4,29	2,02	7,86
Pi72	CM	700	P	A	47,28	2,3	34,54	15,88
Pi38	CM	600	P	A	66,42	3,72	19,2	10,66
Pi56	CM	600	P	A	53,66	2,4	27,9	16,04
Pi73	CM	500	P	A	35,42	6,01	41,3	17,27
Pi61	CM	700	P	P	38,01	5,54	37,15	19,3
Pi66	CM	600	P	P	44,3	5,03	40,12	10,55
Pi67	CM	500	P	P	41,87	10,44	32,04	15,65
Pi30	CM	700	A	P	68,29	3,55	13,53	14,63
Pi16	CM	500	A	P	79,29	4,77	7,01	8,93
Pi31	CM	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.

Da análise das Figuras 4.57 e 4.58 é possível perceber que a pirólise térmica, o rendimento da fração 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). Ainda segundo a Figura 4.57, nota-se que a temperatura exerce pouca influência sobre o rendimento das frações geradas.

A Figura 4.58 mostra que o catalisador desempenha 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 elevado 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.

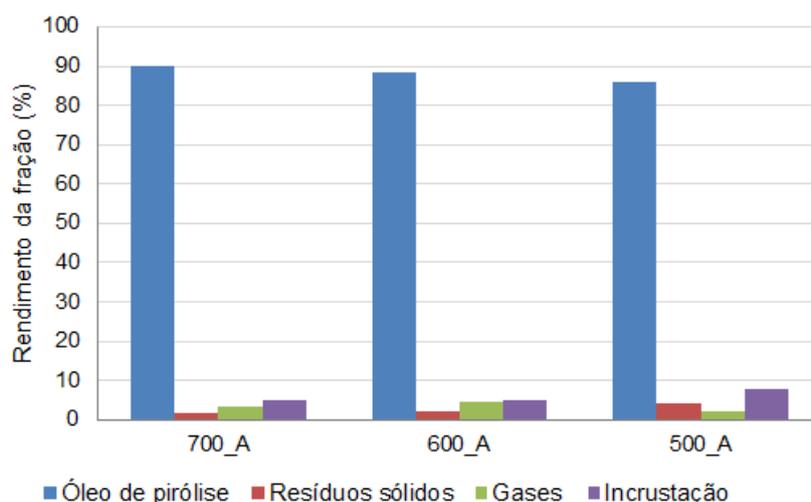


Figura 4.57: Rendimento das frações obtidas na pirólise térmica da carcaça marfim pós-consumo a 500, 600 e 700 °C.

Ao contrário do observado na co-pirólise da carcaça preta com bagaço de laranja, no caso da co-pirólise da carcaça marfim, a presença da biomassa afetou os rendimentos das frações obtidas. 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.

A co-pirólise catalítica levou a uma redução considerável da fração de óleo, com igual aumento de gases, conforme esperado. No entanto, não foi observado diminuição do teor de incrustados, quando comparado com a pirólise catalítica. Ainda assim, observa-se 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

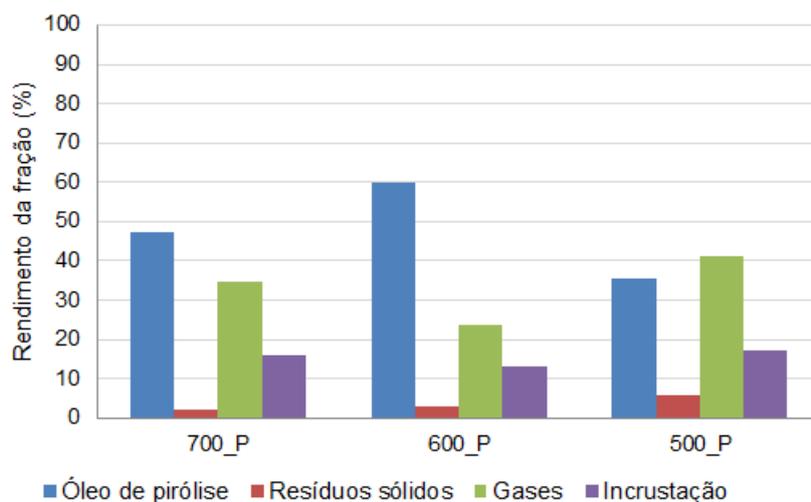


Figura 4.58: Rendimento das frações obtidas na pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo a 500, 600 e 700 °C.

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

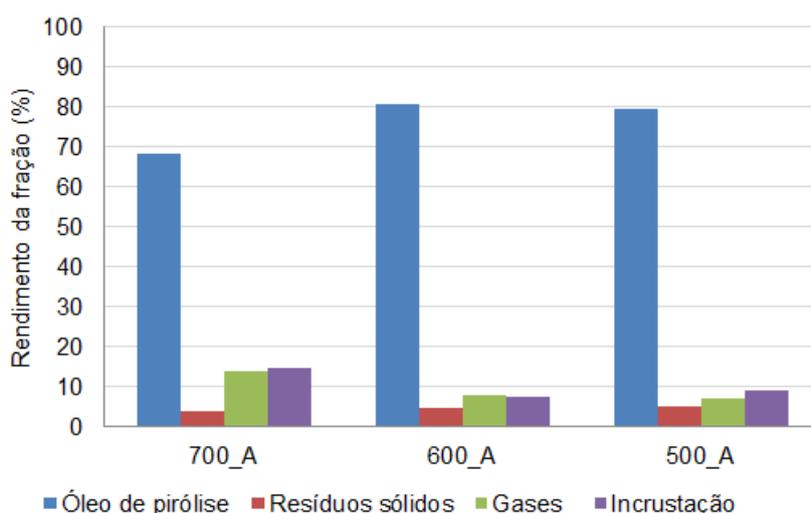


Figura 4.59: Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo.

A partir dos dados coletados, foi gerada uma matriz de correlação entre as variáveis, a fim de determinar suas relações de dependência. A Tabela 4.15 apresenta a matriz gerada a partir do software *Statistica*.

A partir da matriz de correlação, 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 disso, 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

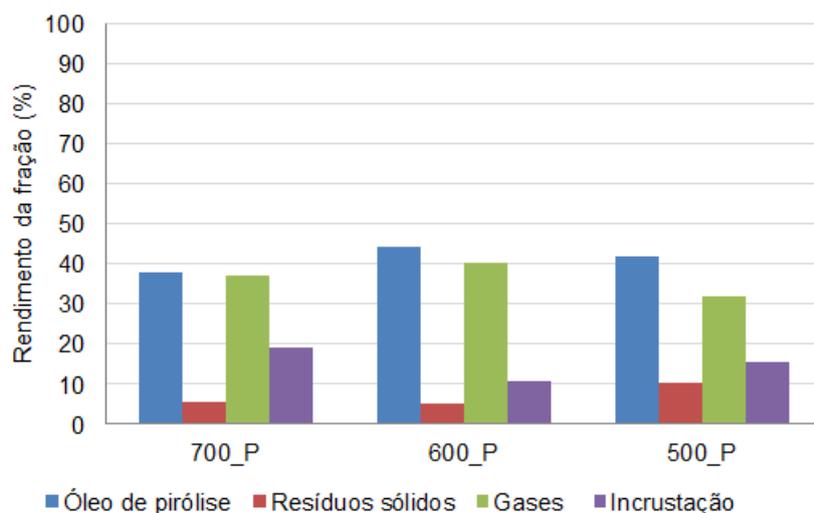


Figura 4.60: Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo.

Tabela 4.15: Matriz de correlação 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	-0,90	0,41	0,92	0,76
BIO	0,00	0,00	1,00	-0,26	0,57	0,19	0,24
ÓLEO	0,00	-0,90	-0,26	1,00	-0,57	-0,98	-0,90
RES. SÓLIDOS	-0,53	0,41	0,57	-0,57	1,00	0,47	0,46
GASES	0,04	0,92	0,19	-0,98	0,47	1,00	0,82
INC	0,10	0,76	0,24	-0,90	0,46	0,82	1,00

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, além de ser garantida pela 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, uma vez que o material pirólise 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.

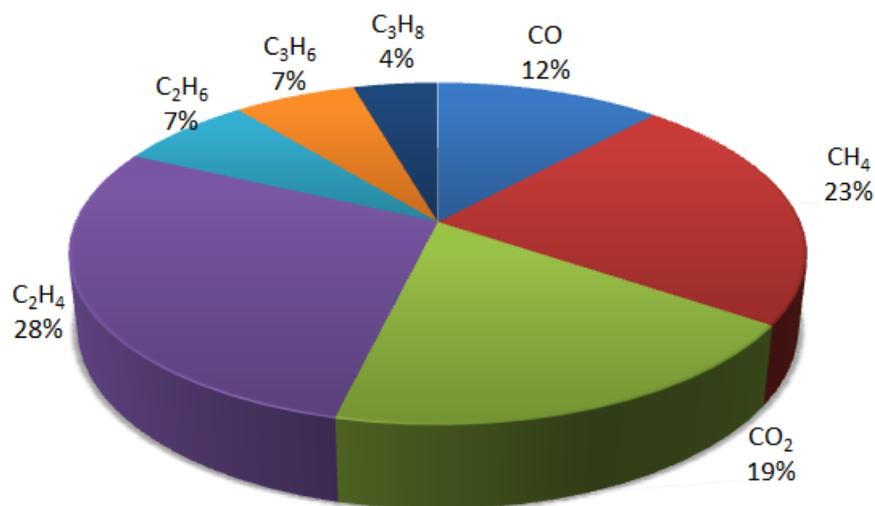


Figura 4.61: Análise de cromatografia gasosa da fração gasosa proveniente da pirólise da carcaça marfim a 500 °C.

Tabela 4.16: Composição dos gases gerados na pirólise da carcaça marfim a 500 °C.

Composto	%
C_2H_4	28
C_2H_6	7
C_3H_6	7
C_3H_8	4
CO	12
CO_2	19

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.

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

O teor de água da fração líquida proveniente dos processos de pirólise e copirólise, foi determinado utilizando-se o método de Karl-Fischer. Para isto, foram

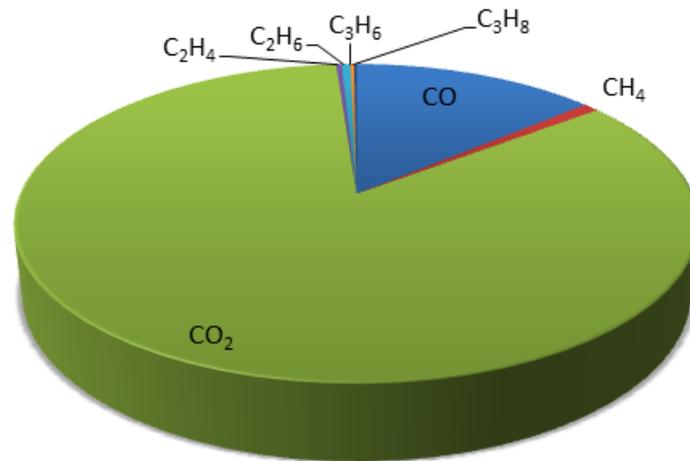


Figura 4.62: Análise de cromatografia gasosa da fração gasosa proveniente da pirólise do bagaço de laranja a 500 °C.

Tabela 4.17: Composição dos gases gerados na pirólise da carcaça marfim a 500 °C.

Composto	%
C_2H_4	0,3
C_2H_6	0,4
C_3H_6	0,2
C_3H_8	0,2
CH_4	0,9
CO	13,8
CO_2	84,2



Figura 4.63: Óleo de pirólise.

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 4.18.

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 98%, o que condiz com resultados

Tabela 4.18: Teor 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

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

Duas amostras de óleo de pirólise e de co-pirólise térmica a 500 °C foram analisadas por FTIR e seus espectros seguem 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.

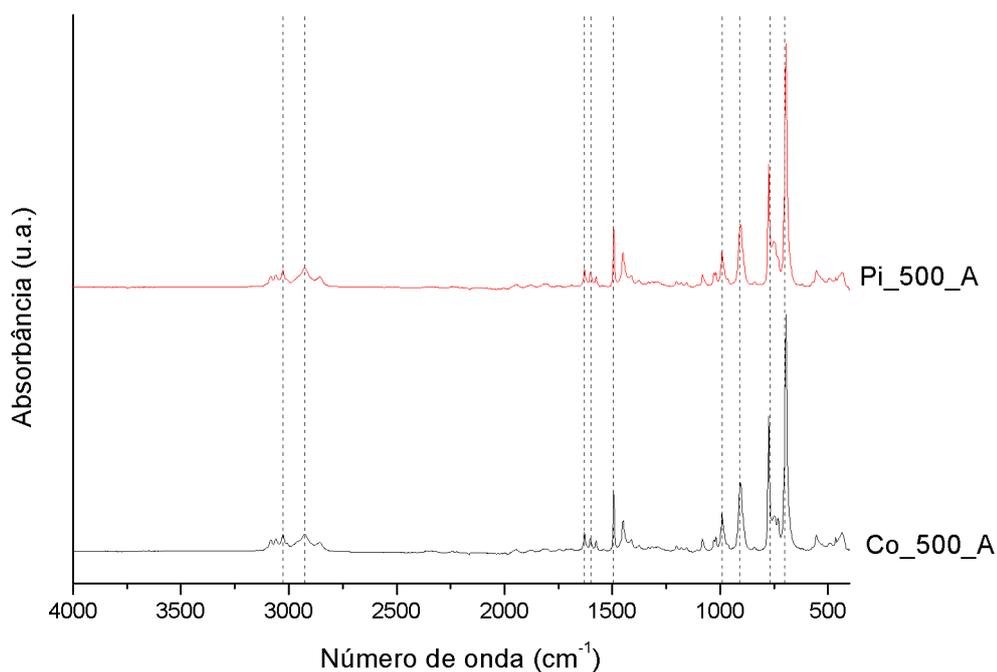


Figura 4.64: Espectros de FTIR das amostras de óleo geradas a partir dos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, na ausência de catalisador, a 500 °C.

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, tal qual os espectros dos produtos das reações de pirólise dos demais materiais estudados.

Além disto, as amostras líquidas de todos os processos descritos no item anterior foram identificadas por GCMS.

As Tabelas 4.19 e 4.20 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).

Tabela 4.19: 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	A	A	A	A	A	A	A	A
	(Bag. Laranja)	700_A	600_A	600_A	500_A	700_P	600_P	600_P	500_P
	Sigla								
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
α -metil estireno	α 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
Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	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 4.20: 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	600_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
α -metil estireno	α 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
Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	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.

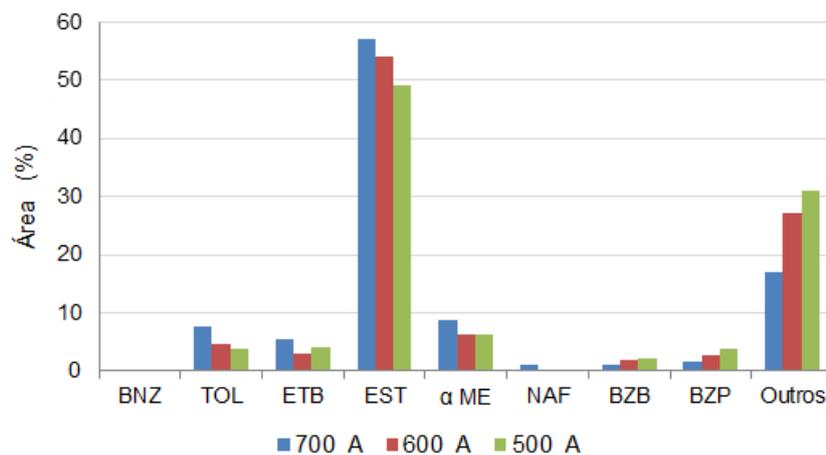


Figura 4.65: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise térmica da carcaça marfim.

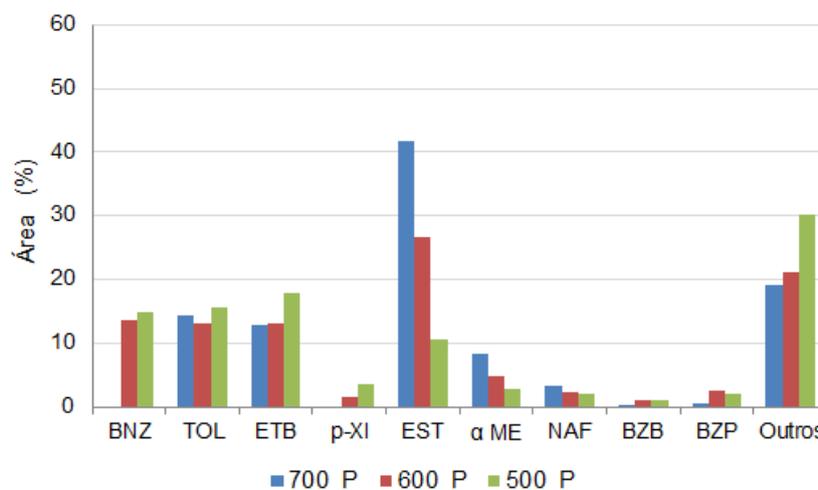


Figura 4.66: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-USY.

Da mesma maneira que a observada para a carcaça preta, a presença de catalisador resultou em uma diminuição de estireno e α -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 a no caso da pirólise da carcaça marfim, sob elevada temperatura, 700 °C, observou-se a inibição da geração de benzeno, aumentando a produção de estireno, o que requer mais estudos para justificar este comportamento.

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.

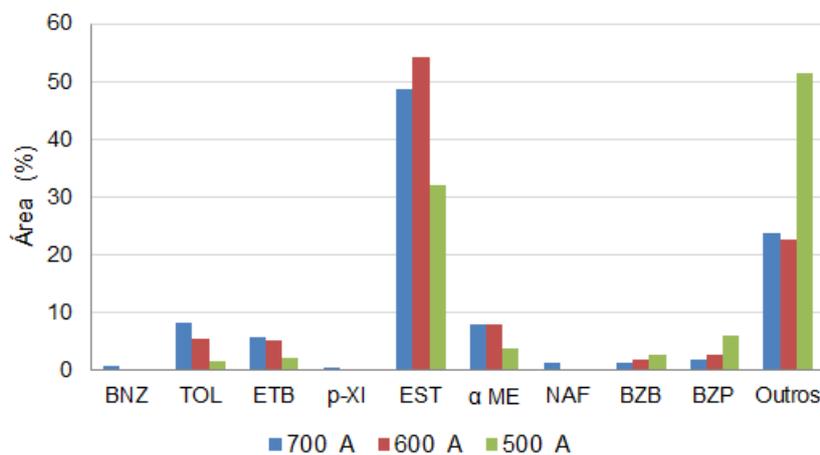


Figura 4.67: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise térmica da carcaça marfim.

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 apresentou uma alteração pouco considerável na quantidade de estireno gerado, embora tenha se mostrado mais eficiente em altas temperaturas, 600 e 700 °C, apresentando entre 50 e 60% de estireno, com baixa produtividade de estireno a 500 °C e pouca seletividade, levando a um aumento considerável de produtos minoritários.

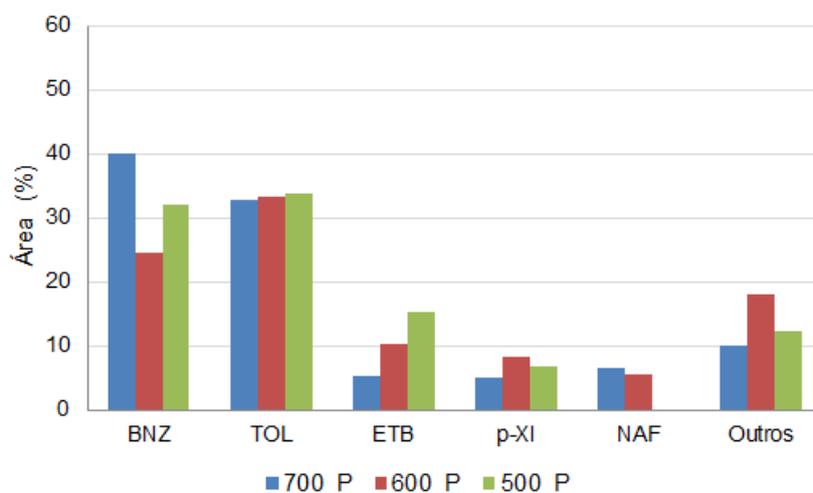


Figura 4.68: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-USY.

As reações de co-pirólise catalítica da carcaça marfim apresentaram-se altamente

seletivas, assim como a co-pirólise catalítica da carcaça preta pós-consumo, com transformação total de estireno e α -metil estireno a benzeno, tolueno e etilbenzeno.

Complementando a análise realizada, foi feito um estudo da matriz de correlação entre as variáveis do processo, e seus dados encontram-se na Tabela 4.21.

De acordo com os dados, pode-se perceber que a temperatura não apresenta 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, nafaleno, em detrimento de estireno, α -metil estireno, benzenobutanenitrila e 1,3-difenilpropano. Ainda segundo a matriz de correlação, a presença de biomassa não interfere na natureza dos produtos gerados, no entanto, experimentalmente, observou-se que a co-pirólise catalítica inibe completamente a geração de estireno, o que não foi detectado pela análise, podendo significar que esta relação de interdependência pode ser considerada não-linear.

Tabela 4.21: 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.

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

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

Quantificação das frações obtidas

Dando prosseguimento ao planejamento, foram realizadas reações de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim, utilizando H-ZSM5 como catalisador, com a finalidade de avaliar sua influência frente à 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 4.22 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%, enquanto que no caso da H-ZSM5 foi de 80%. A quantidade de incrustados na pirólise com a H-ZSM5 também foi inferior ao encontrado na pirólise catalítica com a H-USY. 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.

Tabela 4.22: 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
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

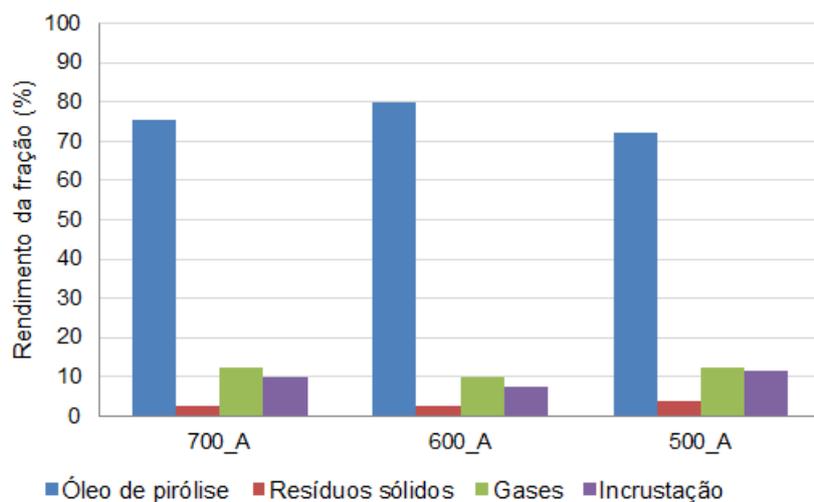


Figura 4.69: Rendimento das frações obtidas no processo de pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-ZSM5.

A co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-ZSM5, representada na Figura 4.70 foi comparada ao mesmo processo envolvendo a carcaça marfim pós-consumo e o catalisador H-USY, representado na Figura 4.60. Conforme discutido para os resultados de pirólise térmica, a presença de H-ZSM5 não modificou radicalmente 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.

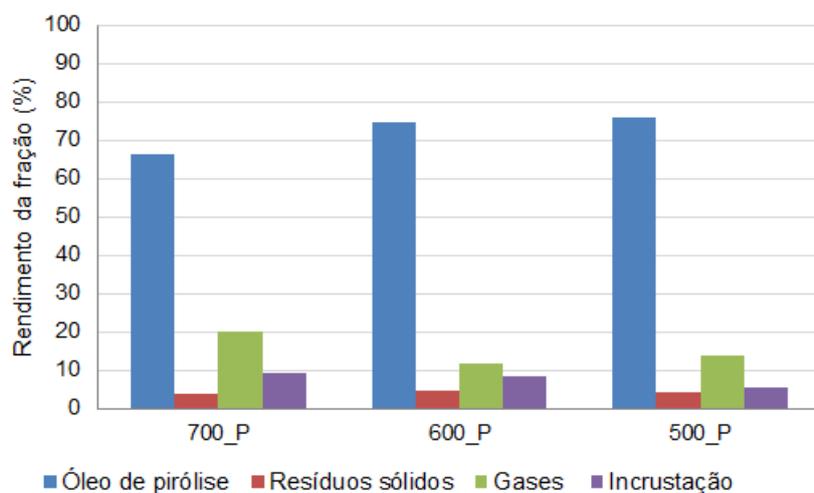


Figura 4.70: Rendimento das frações obtidas no processo de co-pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-ZSM5.

Para complementar este estudo, foi gerada uma matriz de correlação entre as variáveis envolvidas nos processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, na ausência de catalisador e empregando-se o H-ZSM5, que pode ser consultada na Tabela 4.23.

Tabela 4.23: Matriz de correlação 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	0,68	0,13
BIO	0,00	-0,07	1,00	-0,53	0,72	0,47	0,25
ÓLEO	-0,18	-0,51	-0,53	1,00	-0,47	-0,89	-0,78
RES. SÓLIDOS	-0,50	0,02	0,72	-0,47	1,00	0,26	0,36
GASES	0,28	0,68	0,47	-0,89	0,26	1,00	0,44
INC	0,15	0,13	0,25	-0,78	0,36	0,44	1,00

Segundo a matriz de correlação apresentada na Tabela 4.23, é possível perceber que o catalisador exerce influência sobre a geração de gases não-condensáveis. No entanto, os processos catalíticos envolvendo o H-USY, mostrados na Tabela 4.15, exibem uma influência entre a geração de óleo, gases não condensáveis e de incrustados. Assim como no processo de co-pirólise catalítica, envolvendo a H-USY, a geração de sólidos também aumenta na presença da biomassa.

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 4.24 e nas Figuras 4.71 e 4.72.

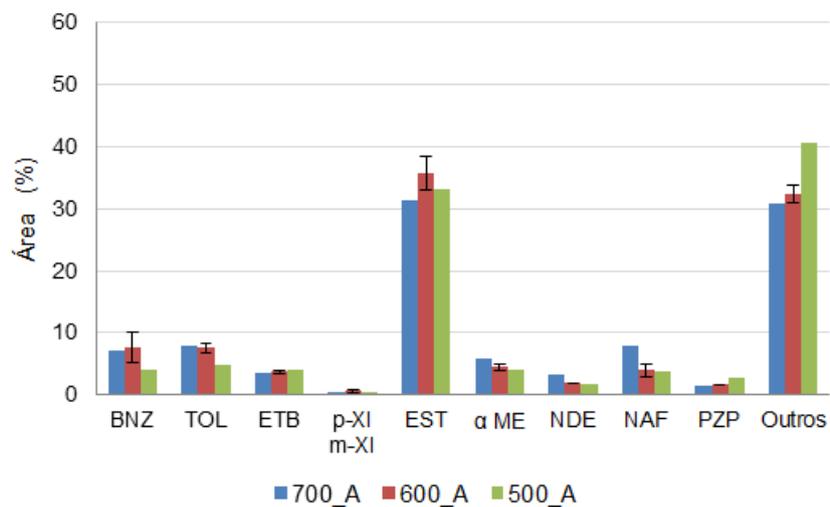


Figura 4.71: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, utilizando H-ZSM5.

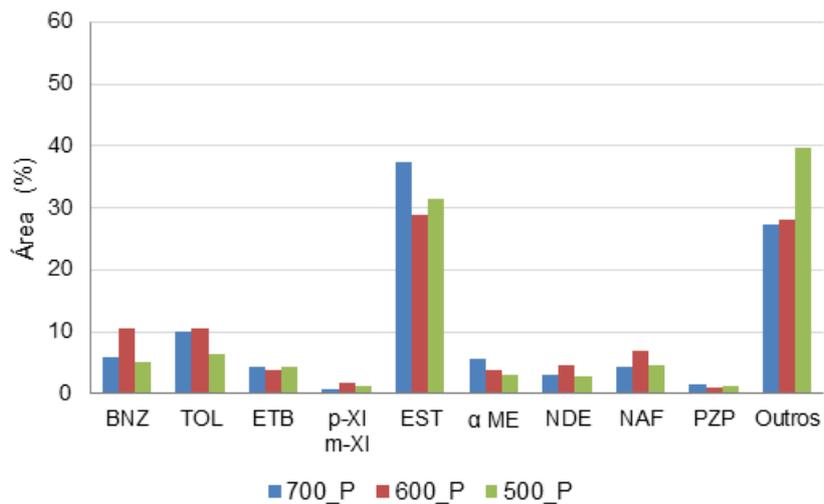


Figura 4.72: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça marfim com bagaço de laranja, utilizando H-ZSM5 (A=Ausência e P=Presença de bagaço de laranja).

Tabela 4.24: 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	P	A	A	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
α -metil estireno	α 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
Benzenobutanenitrila	BZB	0,00	0,56	0,35	1,45	0,00	0,60	0,68
Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	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

Conforme observa-se, é possível perceber que na presença do catalisador H-ZSM5, a natureza dos produtos não é alterada em presença de bagaço de laranja, assim como não é observado aumento significativo na geração de gases. 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 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.

A Tabela 4.25 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 4.21, 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, α -metil estireno, benzenobutanenitrila 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 α -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 4.25: 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	α ME	IND	NAF	BZB	BZP	Outros
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	0,68	0,46	-0,03	0,27	0,62	0,10	0,22	-0,34	-0,56	-0,73
HZSM5	0,00	0,00	1,00	0,92	0,56	-0,09	0,77	-0,81	-0,65	0,91	0,90	-0,80	-0,54	0,24
BNZ	0,04	0,12	0,92	1,00	0,69	-0,08	0,87	-0,77	-0,58	0,93	0,91	-0,81	-0,59	0,09
TOL	0,20	0,68	0,56	0,69	1,00	0,51	0,66	-0,24	0,07	0,68	0,67	-0,81	-0,87	-0,54
ETB	0,25	0,46	-0,09	-0,08	0,51	1,00	0,06	0,35	0,60	-0,07	-0,01	-0,34	-0,53	-0,65
p-XI m-XI	0,34	-0,03	0,77	0,87	0,66	0,06	1,00	-0,72	-0,61	0,89	0,80	-0,73	-0,59	0,11
EST	-0,24	0,27	-0,81	-0,77	-0,24	0,35	-0,72	1,00	0,84	-0,79	-0,77	0,48	0,09	-0,66
α ME	-0,12	0,62	-0,65	-0,58	0,07	0,60	-0,61	0,84	1,00	-0,59	-0,48	0,28	-0,11	-0,79
IND	0,21	0,10	0,91	0,93	0,68	-0,07	0,89	-0,79	-0,59	1,00	0,94	-0,76	-0,59	0,12
NAF	0,04	0,22	0,90	0,91	0,67	-0,01	0,80	-0,77	-0,48	0,94	1,00	-0,78	-0,61	0,08
BZB	-0,08	-0,34	-0,80	-0,81	-0,81	-0,34	-0,73	0,48	0,28	-0,76	-0,78	1,00	0,85	0,19
BZP	0,01	-0,56	-0,54	-0,59	-0,87	-0,53	-0,59	0,09	-0,11	-0,59	-0,61	0,85	1,00	0,60
Outros	0,15	-0,73	0,24	0,09	-0,54	-0,65	0,11	-0,66	-0,79	0,12	0,08	0,19	0,60	1,00

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 envolveram ainda a mistura física entre o catalisador H-USY e a carga de alimentação, conforme detalhado na Tabela 3.4. A Tabela 4.26 e a Figura 4.73 apresentam os dados de quantificação das amostras obtidas a partir dos processos.

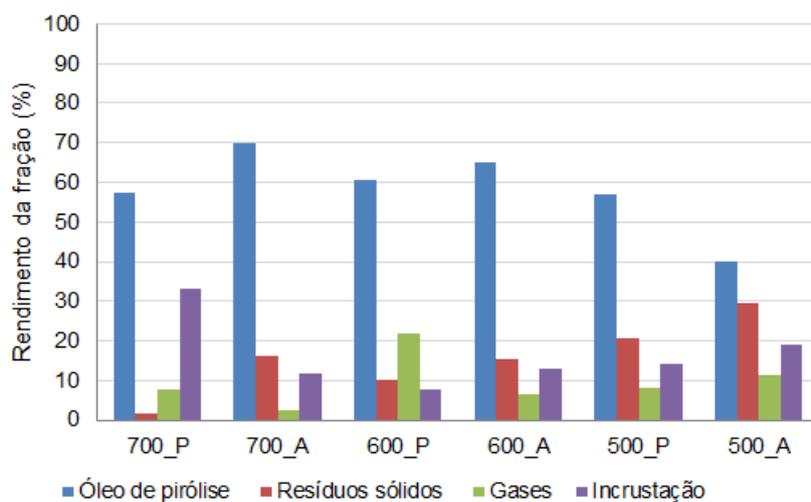


Figura 4.73: Comparação dos rendimentos na pirólise (A) e na co-pirólise catalítica (P), via mistura física, da carcaça marfim pós-consumo, utilizando H-USY.

Tabela 4.26: 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

Fazendo uma análise comparativa entre a Figura 4.73 e as Figuras 4.58 e 4.60, as quais configuram os processos de pirólise e co-pirólise catalítica, 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 degradação incompleta dos polímeros e à formação de coque na superfície do catalisador.

Observa-se 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.

A Tabela 4.27 apresenta a matriz de correlação gerada a partir dos dados envolvendo os processos de pirólise e co-pirólise da carcaça marfim pós-consumo, sendo que as reações catalíticas são realizadas via mistura física entre o catalisador H-USY e a carga de alimentação, conforme previamente descrito.

Tabela 4.27: Matriz de correlação 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	1,00	0,00	0,00	0,16	-0,43	-0,03	0,20
CAT	0,00	1,00	0,00	-0,82	0,70	0,31	0,56
BIO	0,00	0,00	1,00	-0,21	-0,23	0,56	0,28
ÓLEO	0,16	-0,82	-0,21	1,00	-0,76	-0,53	-0,69
RES. SÓLIDOS	-0,43	0,70	-0,23	-0,76	1,00	0,18	0,21
GASES	-0,03	0,31	0,56	-0,53	0,18	1,00	0,12
INC	0,20	0,56	0,28	-0,69	0,21	0,12	1,00

Comparando-se as matrizes de correlação envolvendo as reações catalíticas em leito fixo, Tabela 4.15, e mistura física, Tabela 4.27, é possível perceber que a presença de catalisador no interior da cesta de alimentação influencia fortemente na obtenção de resíduos sólidos, o que foi observado experimentalmente e atribuído à degradação incompleta do polímero e ao suposto depósito exacerbado de coque na superfície do catalisador. E, assim como na pirólise sob leito fixo, na pirólise envolvendo mistura física, a quantidade de óleo também diminui com a presença de catalisador, embora não tenha sido de modo tão abrupto.

Caracterização dos produtos obtidos

A Tabela 4.28 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 utilizada nas figuras deve ser interpretada como A e P representando ausência e presença de biomassa, respectivamente.

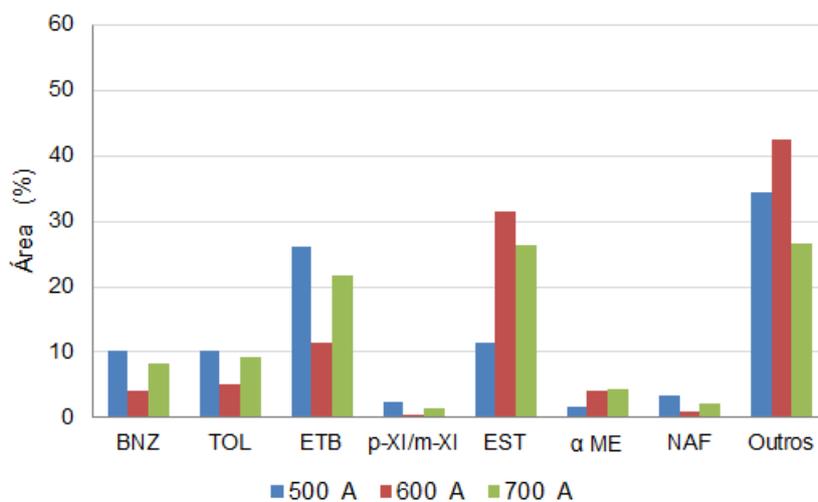


Figura 4.74: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim com bagaço de laranja, utilizando mistura física com H-USY.

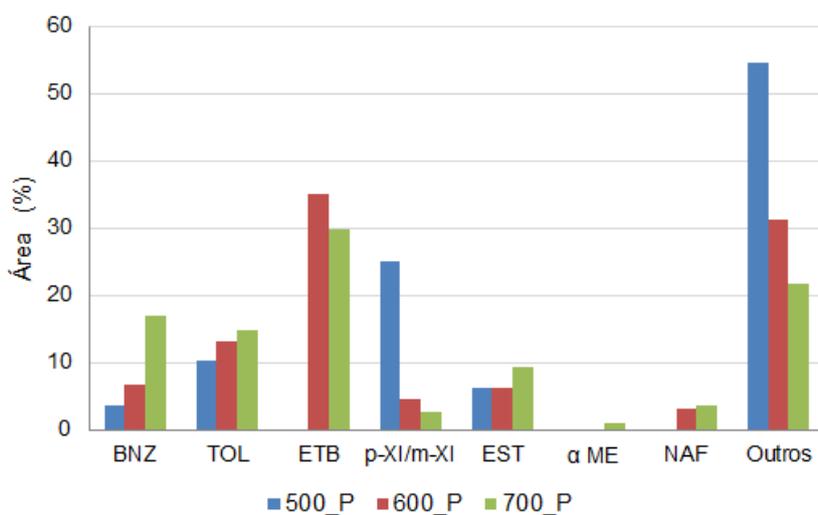


Figura 4.75: Distribuição dos produtos majoritários da co-pirólise catalítica da carcaça marfim com bagaço de laranja, utilizando mistura física com H-USY.

Tabela 4.28: 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
α -metil estireno	α 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 α -metil estireno, embora tenha se mostrado menos seletivo para a reação catalítica realizada via 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 leito fixo, 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-se a mistura física com catalisador, demonstra ser ainda menos seletiva 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 correlação 4.29, quando comparada à matriz 4.21, aponta um comportamento bastante semelhante, demonstrando o observado experimentalmente, que a presença de catalisador, independente se aplicado como mistura física ou como leito catalítico, favorece a formação dos compostos benzeno, tolueno, naftaleno e etilbenzeno, em detrimento de estireno e α -metil estireno.

Tabela 4.29: Matriz de correlação 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	α ME	NAF	Outros
CAT	<i>1,00</i>	<i>0,07</i>	<i>0,00</i>	<i>0,80</i>	<i>0,71</i>	<i>0,72</i>	<i>0,46</i>	<i>-0,89</i>	<i>-0,83</i>	<i>0,68</i>	<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>	<i>-0,78</i>
BNZ	<i>0,80</i>	<i>0,13</i>	<i>0,24</i>	<i>1,00</i>	<i>0,81</i>	<i>0,84</i>	<i>0,14</i>	<i>-0,76</i>	<i>-0,68</i>	<i>0,87</i>	<i>-0,26</i>
TOL	<i>0,71</i>	<i>0,34</i>	<i>0,37</i>	<i>0,81</i>	<i>1,00</i>	<i>0,77</i>	<i>0,38</i>	<i>-0,71</i>	<i>-0,61</i>	<i>0,83</i>	<i>-0,41</i>
ETB	<i>0,72</i>	<i>0,10</i>	<i>0,26</i>	<i>0,84</i>	<i>0,77</i>	<i>1,00</i>	<i>-0,10</i>	<i>-0,68</i>	<i>-0,60</i>	<i>0,95</i>	<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>	<i>-0,57</i>	<i>-0,59</i>	<i>-0,06</i>	<i>0,46</i>
EST	<i>-0,89</i>	<i>-0,37</i>	<i>0,21</i>	<i>-0,76</i>	<i>-0,71</i>	<i>-0,68</i>	<i>-0,57</i>	<i>1,00</i>	<i>0,96</i>	<i>-0,66</i>	<i>-0,29</i>
α ME	<i>-0,83</i>	<i>-0,32</i>	<i>0,34</i>	<i>-0,68</i>	<i>-0,61</i>	<i>-0,60</i>	<i>-0,59</i>	<i>0,96</i>	<i>1,00</i>	<i>-0,54</i>	<i>-0,39</i>
NAF	<i>0,68</i>	<i>0,10</i>	<i>0,33</i>	<i>0,87</i>	<i>0,83</i>	<i>0,95</i>	<i>-0,06</i>	<i>-0,66</i>	<i>-0,54</i>	<i>1,00</i>	<i>-0,44</i>
Outros	<i>0,07</i>	<i>0,21</i>	<i>-0,78</i>	<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>

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 a Tabela 3.5 e 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 4.30 e na Figura 4.76.

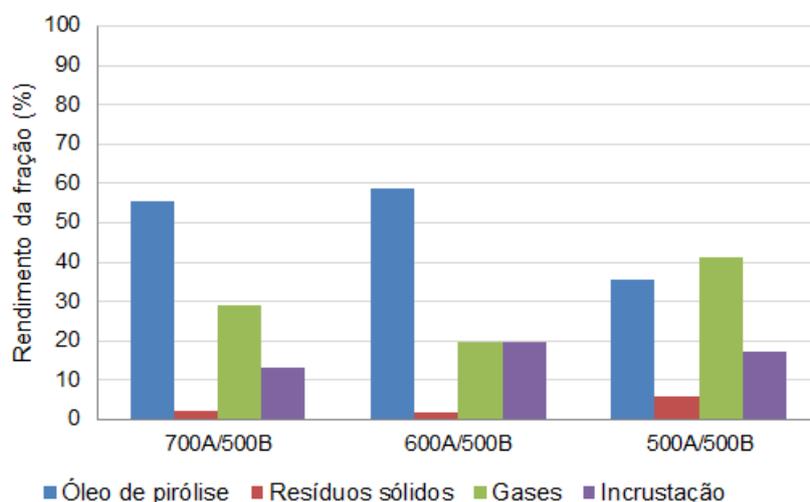


Figura 4.76: Rendimento das frações obtidas no processo de pirólise da carcaça marfim pós-consumo, com a temperatura do catalisador a 500 °C e da amostra a 500, 600 e 700 °C.

Tabela 4.30: 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

P=Presença

CM=Carcaça marfim

Tabela 4.31: 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>	<i>-0,86</i>	<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>	<i>-0,97</i>	<i>-0,53</i>
RES. SÓLIDOS	<i>-0,86</i>	<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>	<i>-0,97</i>	<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>

A partir da comparação entre 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 os rendimentos das frações obtidas na pirólise catalítica da carcaça marfim pós-consumo.

A matriz de correlação apresentada na Tabela 4.31, 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 correlação possibilitou encontrar uma relação de dependência indireta entre a temperatura da mistura e a geração dos resíduos sólidos, demonstrando que o aumento da temperatura favorece a redução de resíduos sólidos.

Caracterização dos produtos obtidos

Os produtos majoritários apresentados na Tabela 4.32 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.

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

Tabela 4.32: 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
α -metil estireno	α ME	4,28	5,47	2,78
Outros	Outros	33,59	21,19	35,19

* Valores baseados na área percentual

A=Ausência

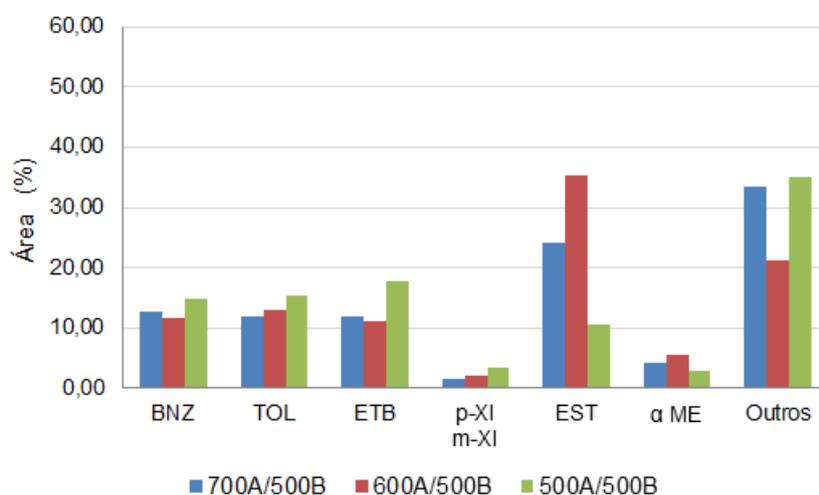


Figura 4.77: Distribuição dos produtos majoritários da pirólise catalítica da carcaça marfim, avaliando a influência da temperatura do catalisador.

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.

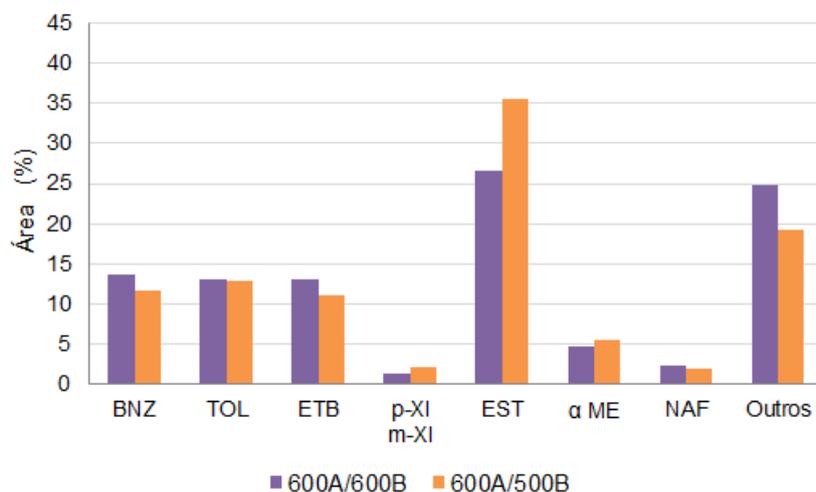


Figura 4.78: Comparação entre os produtos majoritários da pirólise catalítica a 600 °C da carcaça marfim.

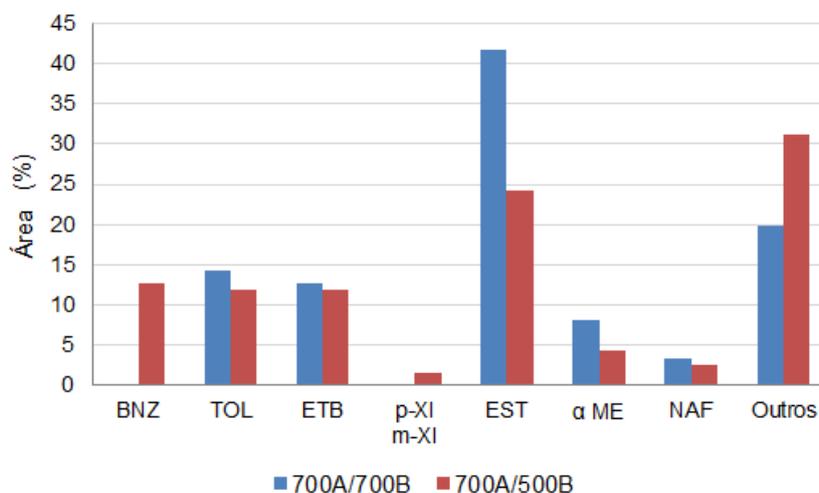


Figura 4.79: Comparação entre os produtos majoritários da pirólise catalítica a 700 °C da carcaça marfim.

A matriz de correlação apresentada na Tabela 4.33 aponta que a temperatura do catalisador influencia diretamente 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.

Tabela 4.33: Matriz de correlação 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	α 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	0,89	-0,54
BNZ	-0,63	-0,84	1,00	-0,14	0,30	0,83	-0,78	-0,93	-0,91	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	-0,90	-0,92	0,62
EST	0,70	0,63	-0,78	-0,33	-0,78	-0,84	1,00	0,94	0,67	-0,92
α ME	0,69	0,82	-0,93	-0,09	-0,56	-0,90	0,94	1,00	0,85	-0,83
NAF	0,77	0,89	-0,91	-0,03	-0,31	-0,92	0,67	0,85	1,00	-0,42
Outros	-0,37	-0,54	0,62	0,15	0,65	0,62	-0,92	-0,83	-0,42	1,00

4.3.3 Conclusões parciais a respeito dos Ensaios de Pirólise

Os materiais, objetos de estudo, foram devidamente fragmentados e caracterizados por análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e difração de raios X, o que possibilitou conhecer o perfil de degradação dos materiais e seus grupos funcionais, e averiguar a presença de possíveis aditivos e compostos inorgânicos em cada um deles.

O ensaio de pirólise seguiu um planejamento experimental, e os resultados obtidos para cada material foram apresentados detalhadamente, visando apresentar a quantificação das frações obtidas e o teor calculado dos produtos majoritários, identificados por GCMS, de cada reação.

Observou-se que os compostos estireno, α -metil estireno, 1,3 difenilpropano, tolueno e etilbenzeno foram encontrados em todas as amostras, sendo que as reações de pirólise catalítica favoreceram a formação de benzeno, tolueno, etilbenzeno, nafaleno, e *para* ou *meta*-xileno, em detrimento dos compostos estireno e α -metil estireno.

O composto benzenobutanenitrila foi encontrado em todos os materiais, exceto no HIPS, conforme esperado, uma vez que este não apresenta compostos nitrogenados em sua estrutura.

O comportamento de degradação, as frações obtidas e a natureza dos produtos identificados na pirólise da carcaça marfim apresentaram grande semelhança com o polímero comercial HIPS, enquanto a carcaça preta mostrou-se mais parecida com o ABS.

Os processos de pirólise mostraram-se eficientes, com um rendimento médio de 90% de óleo para o HIPS e para a carcaça marfim pós-consumo e de cerca de 70% para ABS e para a carcaça preta, sendo que neste caso, o teor de resíduos sólidos chegou a ultrapassar 10%.

A co-pirólise, 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%.

Para todos os casos, obteve-se um elevado teor de estireno na amostra líquida, chegando a 60% no caso das amostras de HIPS e da carcaça marfim.

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

Ao contrário do que era esperado, a temperatura não apresentou influência sig-

nificativa na maioria das reações apresentadas, o que contradiz o que a maioria dos autores apontam na literatura, de que a temperatura está entre as variáveis mais importantes da pirólise.

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.

A co-pirólise catalítica apresentou, na maioria dos casos, um resultado surpreendente, com completa inibição da geração de estireno e α -metil estireno, e geração exacerbada de gases 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, possibilitam a oxidação 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- β .

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.

Capítulo 5

Conclusões

Os processos de degradação térmica e catalítica, via pirólise e co-pirólise, dos polímeros ABS, HIPS e carcaças de computador pós-consumo foram estudados, sob diferentes temperaturas, e seus produtos foram quantificados e caracterizados.

Observou-se que a temperatura teve pouca influência sobre a quantidade de produtos gerados 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 α -metil estireno.

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, com aproximadamente 60% de estireno, considerado um dos intermediários mais importantes na indústria petroquímica.

A presença de possíveis contaminantes oxigenados não resultou em perda significativa da eficiência da produção de óleo, embora tenha gerado uma fração líquida composta por duas fases.

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, sem a necessidade de pré-tratamento do resíduo. Ademais, o processo gerou outros produtos que podem ser empregados como matéria-prima ou para a geração de energia.

5.0.4 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 estatístico aprofundado dos dados experimentais e 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 das frações gasosa e líquida.

Ademais, sugere-se realizar os experimentos em escala piloto, assim como estudos de viabilidade econômica.

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, a. Accessed: 2016-01-07.
- ABIPLAST, 2014b. “Perfil 2014”. 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.
- 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.
- 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 debromination 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.
- 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.
- IPEA, DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, I., 2012, *Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos*. Relatório técnico.
- 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=p8MBBAAAQBAJ>>.
- 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.
- 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. ISSN: 01652370. doi: 10.1016/j.jaap.2015.02.024. 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 espectrométrica 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 of Polymer Technology.
- UNEP, RUCEVSKA, I., NELLEMAN, 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 ^a	Biomassa ^b	Vazão (mL min ⁻¹)	Reação	Cesta
Pi1*	CM	550	A	A	80	Pirólise ^c	Aço
Pi2*	CM	550	A	A	80	Pirólise ^c	Aço
Pi3*	CP	500	A	A	80	Pirólise ^c	Aço
Pi4*	CP	550	A	A	80	Pirólise ^c	Aço
Pi5*	CM	500	A	A	100	Pirólise ^c	Aço
Pi6*	CM	500	A	FS1	80	Co-pirólise ^d	Aço
Pi7*	CM	500	A	A	80	Pirólise ^c	Aço
Pi8*	ABS	500	A	A	80	Pirólise ^c	Aço
Pi9*	HIPS	500	A	A	80	Pirólise ^c	Aço
Pi10	HIPS	500	A	A	80	Pirólise ^c	Quartzo
Pi11	ABS	500	A	A	80	Pirólise ^c	Quartzo
Pi12	CM	500	A	A	80	Pirólise ^c	Quartzo
Pi13	CP	500	A	A	80	Pirólise ^c	Quartzo
Pi14*	-	500	A	P	80	Pirólise Bio ^e	Quartzo
Pi15*	-	500	A	P	80	Pirólise Bio ^e	Aço
Pi16	CM	500	A	P	80	Co-pirólise ^d	Quartzo
Pi17*	-	500	A	BS	80	Pirólise Bio ^e	Quartzo
Pi18*	CM	500	A	BS	80	Co-pirólise ^d	Quartzo

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

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

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

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

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

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

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

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

-
- ^a Catalisador: P=H-USY e A=Ausente
- ^b Biomassa: P=Bagaço de laranja sem pré-tratamento, A=Ausente, BS=Bagaço de laranja seco, FS=Folhas secas
- ^c Reação de pirólise: polímero na carga de alimentação
- ^d Reação de co-pirólise: biomassa e polímero na carga de alimentação
- ^e Reação de pirólise: biomassa na carga de alimentação
- ^f Reação de pirólise catalítica em Leito Catalítico (LC): polímero na carga de alimentação
- ^g Reação de pirólise catalítica em Mistura Física (MF): polímero e catalisador na carga de alimentação
- ^h Reação de co-pirólise catalítica em LC: biomassa e polímero na carga de alimentação
- ⁱ Reação de co-pirólise catalítica em MF: biomassa, polímero e catalisador na carga de alimentação
- ^j Reação de pirólise catalítica em LC: biomassa na carga de alimentação
- ^k Reação de pirólise catalítica em LC em que as temperaturas dos fornos (TF) A e B são diferentes: polímero na carga de alimentação
- ^{k1} Temperatura do forno A=600 °C e do forno B=500 °C
- ^{k2} 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 ^a	Biomassa ^b	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 ^a	Biomassa ^b	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 ^a	Biomassa ^b	Óleo de pirólise (%)	Resíduos Sólidos (%)	Gases (%)	Incrustação (%)
Pi37*	CM	700	P	A	-	-	-	-
Pi38	CM	600	P	A	66,42	3,72	19,20	10,66
Pi39	CP	700	P	A	44,47	12,29	20,15	23,09
Pi40	CP	600	P	A	41,71	15,47	18,07	24,75
Pi41	HIPS	700	P	A	65,85	1,60	18,05	14,50
Pi42	HIPS	600	P	A	64,74	2,22	20,96	12,08
Pi43	ABS	600	A	A	61,49	3,04	8,78	26,69
Pi44	ABS	500	P	A	43,46	11,81	25,80	18,93
Pi45	CP	500	P	A	39,85	13,66	25,56	20,93
Pi46	CP	600	A	A	72,14	12,06	11,70	4,10
Pi47	ABS	700	P	A	51,67	1,90	23,75	22,68
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
Pi50*	CM	700	P	P	22,63	4,50	55,50	17,37
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
Pi53*	CM	600	P	FS2	43,55	20,65	25,48	10,32
Pi54	HIPS	600	P	A	53,27	2,14	22,49	22,10

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

Código	Polímero	Temperatura (°C)	Catalisador ^a	Biomassa ^b	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
Pi61	CM	700	P	P	38,01	5,54	37,15	19,30
Pi62	ABS	600	A	A	65,84	2,34	11,84	19,98
Pi63	ABS	600	P	A	50,00	3,36	29,98	16,66
Pi64	ABS	600	P	A	45,22	3,11	32,42	19,25
Pi65	ABS	600	P	A	51,05	4,34	27,76	16,85
Pi66	CM	600	P	P	44,30	5,03	40,12	10,55
Pi67	CM	500	P	P	41,87	10,44	32,04	15,65
Pi68	CP	700	P	P	45,81	9,26	34,07	10,86
Pi69	HIPS	600	P	A	53,16	1,12	23,30	22,42
Pi70	CP	600	P	P	44,54	9,57	32,64	13,25
Pi71	HIPS	600	A	A	90,76	0,97	2,92	5,35
Pi72	CM	700	P	A	47,28	2,30	34,54	15,88

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

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

^a Catalisador: P=H-USY e A=Ausente

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

^{k1} Temperatura do forno A=600 °C e do forno B=500 °C

^{k2} 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	
171	14 Benzene, 1-ethenyl-2-methy	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-propeny	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	0,00	0,19
	20 2-Methylindene	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	0,36	0,40	0,47	0,47	0,00
	21 Naphthalene	0,00	0,00	0,00	0,17	0,92	1,43	0,86	2,20	2,51	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	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	0,00	0,23
	24 Biphenyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	0,00	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	0,00	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	0,00	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	$C_{16}H_{16}$	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	$C_{22}H_{33}BO_3$	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	600_P	700_P
Composto		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	600_P	700_P
Composto		Pi11	Pi62	Pi43	Pi26	Pi25	Pi44	Pi65	Pi64	Pi63	Pi47
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	600_P	700_P
Composto		Pi11	Pi62	Pi43	Pi26	Pi25	Pi44	Pi65	Pi64	Pi63	Pi47
27	Naphthalene, 1-methyl-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,17	2,43	2,40	0,00	0,50
28	Naphthalene, 2-methyl-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,17	0,00	1,75	0,68
29	<i>Benzeneacetonitrile, .alpha.-methyl</i>	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,24	0,26	0,23	0,00	0,00
30	<i>Benzenebutanenitrila</i>	9,20	7,50	9,43	7,92	5,01	7,76	4,88	3,30	3,39	3,76
31	Biphenyl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,32	0,37	0,20	0,43
32	<i>1H-Pyrrole, 1-(4-methylphenyl)</i>	1,89	2,33	2,34	2,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	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	1,25
34	<i>Naphthalene, 1-ethyl</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,18	0,00	0,00
35	Diphenylmethane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00
36	Bibenzil	0,00	0,67	0,46	0,88	1,07	0,22	0,00	0,00	0,53	0,00
37	α metil bibenzil	0,00	0,36	0,00	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00
38	1,3 difenilpropano	4,31	2,75	0,00	3,23	2,11	4,75	1,98	1,18	1,09	1,33
39	$C_{16}H_{18}$	0,32	0,00	3,76	0,00	0,00	0,38	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	600_P	700_P
Composto		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	$C_{22}H_{33}BO_3$	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	600_P	700_P
Composto		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	$C_{14}H_{18}O_5$	0,00	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
55	$C_{10}H_{10}$	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	<i>57,06</i>	<i>1,83</i>	<i>22,25</i>	<i>18,87</i>
			Variância	<i>44,28</i>	<i>0,38</i>	<i>1,41</i>	<i>34,57</i>
			Desv. Padrão	<i>6,65</i>	<i>0,61</i>	<i>1,19</i>	<i>5,88</i>
			Erro	<i>8,71</i>	<i>3,56</i>	<i>8,99</i>	<i>15,37</i>
			μ_1	<i>40,53</i>	<i>0,3</i>	<i>19,3</i>	<i>4,26</i>
			μ_2	<i>73,59</i>	<i>3,35</i>	<i>25,2</i>	<i>33,47</i>
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	<i>91,31</i>	<i>1,42</i>	<i>2,84</i>	<i>4,43</i>
			Variância	<i>1,99</i>	<i>0,33</i>	<i>2,12</i>	<i>6,20</i>
			Desv. Padrão	<i>1,41</i>	<i>0,58</i>	<i>1,46</i>	<i>2,49</i>
			Erro	<i>3,51</i>	<i>1,43</i>	<i>3,62</i>	<i>6,19</i>
			μ_1	<i>87,8</i>	<i>-0,01</i>	<i>-0,77</i>	<i>-1,76</i>
			μ_2	<i>94,81</i>	<i>2,85</i>	<i>6,46</i>	<i>10,62</i>

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	μ_{inf}	μ_{sup}
	600_A	600_A	600_A						
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 α -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	Pi29	Pi71	Média	Variância	Desvio padrão	Erro	μ_{inf}	μ_{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	μ_{inf}	μ_{sup}
		600_A	600_A	600_A						
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	μ_{inf}	μ_{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	α -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	Pi54	Pi69	Média	Variância	Desvio padrão	Erro	μ_{inf}	μ_{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	Pi54	Pi69	Média	Variância	Desvio padrão	Erro	μ_{inf}	μ_{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	Pi54	Pi69	Média	Variância	Desvio padrão	Erro	μ_{inf}	μ_{sup}
		600_P	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
			μ_1	41,04	1,99	24,26	14,00
			μ_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
			μ_1	49,11	1,39	5,52	0,17
			μ_2	86,55	4,62	14,15	38,48

Apêndice B

Caracterização dos Catalisadores

Difratometria de Raios X (DRX)

A análise de DRX das zeólitas H-USY e H-ZSM5 foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram adquiridos com variação de ângulo de Bragg (2θ) entre 2° e 90° , com passos de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 2 s por passo.

Área específica (Modelo B.E.T.)

Para a determinação da área específica das zeólitas empregadas no trabalho, foi utilizada a fisissorção 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°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°C , em diferentes pressões parciais. Em posse dos resultados, a área específica do catalisador foi calculada pelo modelo B.E.T.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores utilizados nos testes de pirólise e co-pirólise catalíticas foram provenientes de doação do Cenpes/Petrobras. Para investigar a estrutura cristalina dos catalisadores, os mesmos foram analisados por difração de raios X, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura B.1.

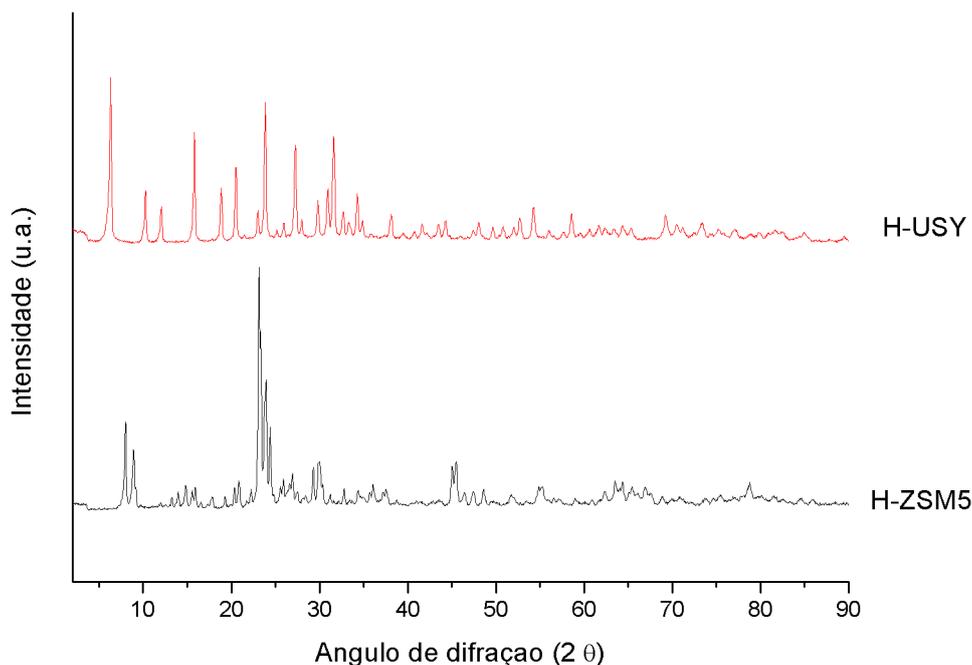


Figura B.1: Difratoograma dos catalisadores H-USY e H-ZSM5.

Os difratogramas dos materiais analisados apresentaram padrão semelhante ao sugerido pela base de dados de estrutura de zeólitas, 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 H-USY.

A Tabela B.1 apresenta as áreas específicas das zeólitas, determinadas por fisisorção de N_2 empregando o método B.E.T., os teores de óxido de alumínio, Al_2O_3 , de sílica, SiO_2 , e de sódio, Na_2O , além da cristalinidade da zeólita H-USY, fornecidas pelo fabricante.

Tabela B.1: Caracterização das zeólitas H-USY e H-ZSM5.

Catalisador	BET (m^2g^{-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	—