



## CO-PROCESSAMENTO CATALÍTICO DE POLIETILENO TEREFALATO (PET) E PETRÓLEO USANDO A ZEÓLITA HY

Gabriel F. S. Barbosa<sup>1</sup>, Jéssica B. Silveira<sup>2</sup>, Ana C. F. Coriolano<sup>3</sup>, Antonio S. Araujo<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Potiguar / Laureate International Universities, Natal RN – [bielfernando@hotmail.com](mailto:bielfernando@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Potiguar / Laureate International Universities, Natal RN – [jessica\\_barreto\\_silveira@hotmail.com](mailto:jessica_barreto_silveira@hotmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Potiguar/ UnP / Laureate International Universities, Natal RN – [catarinaufrn@yahoo.com](mailto:catarinaufrn@yahoo.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal RN – [araujo.ufrn@gmail.com](mailto:araujo.ufrn@gmail.com)

### RESUMO

O co-processamento de petróleo e polietileno tereftalato (PET) foi realizado na presença e na ausência de catalisador, em reator batelada de vaso aberto, nas temperaturas de 200 e 300 °C, e de 400 e 500 °C, que são temperaturas de processo de destilação e craqueamento de petróleo, respectivamente. O catalisador utilizado foi a zeólita ácida HY, que é muito utilizado no refino de petróleo. O co-processamento catalítico foi conduzido com a carga de PET-Petróleo, na razão mássica de 1:1, contendo 10% da zeólita HY. O grau de conversão foi determinado conhecendo-se a massa inicial de amostra e quantidade de material degradado para cada temperatura e tempo de reação. Os valores de conversão obtidos foram comparados para as amostra de petróleo e PET com e sem catalisador. Para as temperaturas de 200 e 300 °C, o PET apresentou conversões baixas, cerca de 5 a 10%. Entretanto, para o co-processamento catalítico de PET-Petróleo/HY nestas mesmas temperaturas, observou-se um aumento na conversão para cerca de 25 a 30%. Em temperaturas de 400 e 500 °C, obteve-se conversões acima de 90% para as duas amostras, com subsequente redução na energia de ativação, de 76 kJ mol<sup>-1</sup> (PET) para 56 kJ mol<sup>-1</sup> (PET-Petróleo/HY). A diminuição na energia de ativação comprovou a eficiência da zeólita HY e o efeito sinérgico quando PET foi adicionado ao petróleo para o co-processamento catalítico, mostrando ser uma alternativa viável para a reciclagem química do PET na indústria de petróleo.

Palavras-chave: co-processamento, polietileno tereftalato, zeólita

### 1. INTRODUÇÃO

A produção e o consumo de plásticos nos últimos tempos aumentaram significativamente. Este aumento tem causado um problema ambiental devido acúmulo de resíduos sólidos nas cidades. Diferentes alternativas estão sendo consideradas para reduzir o impacto ambiental dos resíduos

plástico, tais como: reciclagem primária, secundária e terciária. Reciclagem primária ou

mecânica consiste em triturar os plásticos e produzir novos produtos com o material resultante, porém, a qualidade do material recuperado é inferior do que a de materiais novos. Na reciclagem secundária temos a incineração, onde energia calorífica é gerada produzindo um potencial calorífico

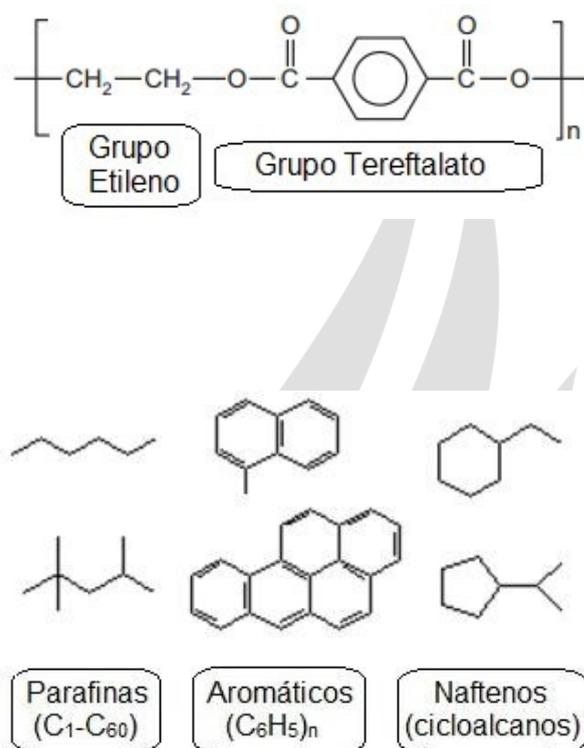


comparável ao dos combustíveis, mas a incineração descontrolada pode produzir poluentes tóxicos. O terciário é a pirólise, um processo de reciclagem, em que a amostra de polímero é aquecida numa atmosfera inerte fazendo com que ocorra o craqueamento do polímero para converter esses resíduos em hidrocarbonetos gasosos e líquidos. Além disso, a adição de catalisadores contribui para a melhoria do processo térmico, pois ele permite a maior formação de produtos valiosos em temperaturas mais baixas e em menor tempo de reação (GERSTEN *et al.*, 2000).

Polietileno tereftalato, comumente abreviado como PET, é o termoplástico mais comum da família dos poliésteres, sendo muito utilizado como garrafas para líquidos e alimentos. PET é incolor e dependendo do seu processamento, é semi-cristalino e muito leve. O acúmulo de PET na natureza é crescente, de forma que o seu co-processamento juntamente com petróleo, surge como uma excelente alternativa para reciclagem química na indústria de petróleo. O PET apresenta fórmula geral  $(C_{10}H_8O_4)_n$ , (o valor “n” depende do grau de polimerização), com ponto de fusão de 260 °C e densidade de 1,38 g/cm<sup>3</sup>. A estrutura química do PET é mostrada na Figura 1.

Petróleo é uma mistura líquida, formada por cerca de 85-90% de

hidrocarbonetos na faixa de C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub> formando grupos alifáticos, aromáticos ou naftênicos,



além de menores concentrações de compostos inorgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e alguns metais de transição. As estruturas químicas dos hidrocarbonetos são mostrados na Figura 2.

Figura 1. Estrutura química do PET, mostrando os grupos etileno e tereftalato.

Figura 2. Estruturas químicas representativas dos componentes do petróleo.

O co-processamento consiste em adicionar ao petróleo, resíduos plásticos de PET, polietileno, polipropileno, e poliestireno, gerando carga para o processo industrial do processo de craqueamento catalítico das refinarias. Pode ser adicionados nestas cargas, os resíduos atmosféricos (RAT) e resíduos a vácuo (RAV), com o objetivo de transformá-los em produtos importantes como a GLP, gasolina e diesel. Este é um procedimento



viável nas atuais unidades de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), uma vez que não necessita de grandes mudanças nas instalações da refinaria.

As zeólitas são utilizadas como catalisadores neste processo devido às suas propriedades estruturais ácidas e porosidades específicas, como observado na Figura 3.

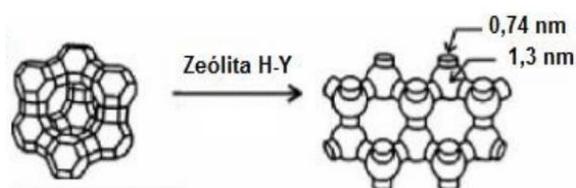


Figura 3. Arranjo estrutural da zeólita HY com seu sistema de poros específicos.

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo do co-processamento de PET adicionado ao petróleo, na presença do catalisador da zeólita ácida HY, em função da temperatura e tempo de reação. A eficiência do processo foi avaliada determinando-se as energias de ativação aparente da degradação térmica e catalítica do PET e petróleo.

## 2. METODOLOGIA

O petróleo de °API 22 foi obtido em plataforma Petrobras de campos de produção do Estado do RN, e o PET residual foi procedente de uma embalagem de líquidos, a

qual foi devidamente pulverizada usando um processo de lixamento.

O catalisador utilizado foi zeólita comercial HY, pertencente à família FAU (Faujasita), a qual foi obtida a partir da calcinação de uma amostra de  $\text{NH}_4\text{-Y}$  procedente da Zeolyst, de acordo com procedimento de Castro et al., (2011). Para os processamentos, cerca de 1g do petróleo, do PET e dos dois juntos receberam adição de 10% em massa do catalisador. As amostras foram designadas como PET puro; Petróleo puro e PET-Petróleo/HY (razão mássica de 1:1, contendo 10% de zeólita HY). As massas relativas às degradações das amostras foram analisadas através de uma balança de precisão da marca Marte nas temperaturas de 200; 300; 400 e 500 °C, variando tempos de processo de 0 a 60 min. O reator utilizado consiste de um sistema em batelada, leito de lama, em vaso aberto, inserido num forno-mufla, com controlador de temperatura, sistema de saída de gases e *trapp*, como pode ser visualizado na Figura 4.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A termodegradação polimética do PET está sujeito a vários tipos de cisões das ligações químicas C-C e degradações hidrolíticas e oxidativa, resultando em moléculas de baixo peso molecular, contendo grupos grupos etileno e aromáticos.

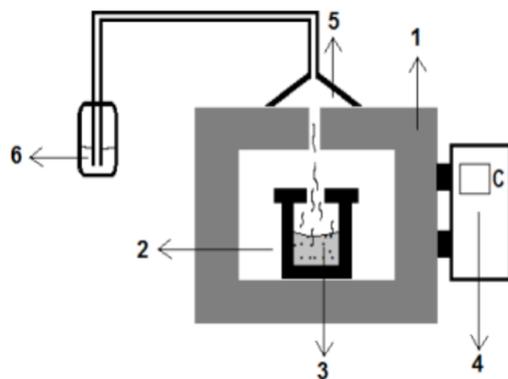


Figura 2: Esquema do sistema catalítico, onde 1: forno-mufla; 2: reator em vaso aberto; 3: petróleo com catalisador; 4: Indicador e controlador de temperatura; 5: exaustão; 6: *trapp* para gases.

Para o processo de degradação térmica e catalítica, foram determinados os percentuais de conversão, que estão relacionados ao grau de avanço da reação com o tempo (MEDEIROS, 1998). Conhecendo-se a massa inicial ( $m_o$ ) do material a ser degradado e a massa após a degradação em função de diferentes tempos de reação ( $m_t$ ), o grau de conversão da reação, Conversão (%), foi determinado utilizando-se a seguinte equação:

$$\text{Conversão (\%)} = \left[ \frac{m_o - m_t}{m_o} \right] \times 100$$

O uso do catalisador nas degradações de petróleo e PET requer informações relativas aos parâmetros cinéticos, principalmente, no que se refere a energia de ativação do processo.

Foi observado que a conversão aumentou com a temperatura e com o tempo,

permanecendo praticamente constante após cerca de 45 minutos de reação, como mostrado nas Figuras 3 e 4. A partir da tangente de cada curva, foram determinadas as constantes de velocidade ( $k$ ) para cada temperatura absoluta  $T$ .

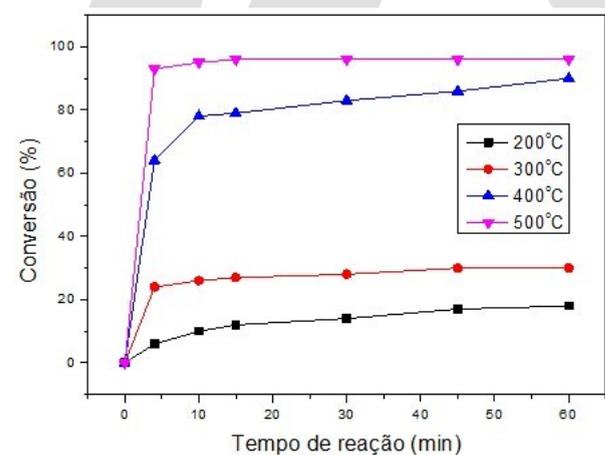
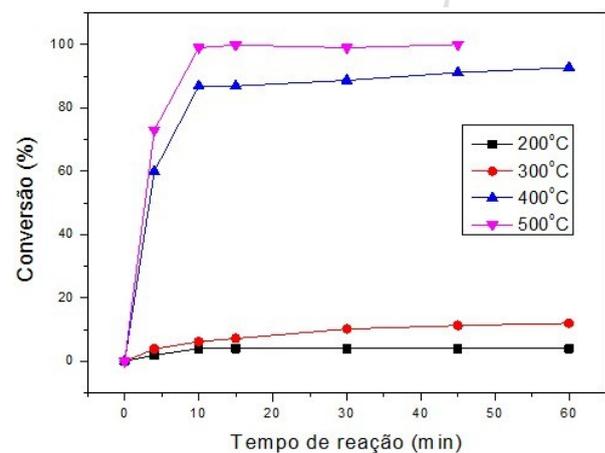


Figura 3. Conversão térmica do PET.

Figura 3. Conversão termocatalítica de PET-Petróleo/HY.

A cinética da decomposição das amostras de petróleo e PET com catalisador,



foram estudadas através dos parâmetros de Arrhenius (GONÇALVES *et al.*, 2005; 2008).

A dependência da constante de velocidade com a temperatura, através da expressão matemática:

$$k = A \cdot e^{(-E_a / RT)}$$

$$\ln k = \ln A - (E_a / RT)$$

onde  $k$ , é a constante de velocidade;  $A$  é conhecido como “constante de Arrhenius” ou fator pré-exponencial;  $E_a$  corresponde à energia de ativação;  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ );  $T$  é a temperatura absoluta (BARBOSA, G. F. S., 2015).

As grandezas  $E_a$  e  $A$  são conhecidas como parâmetros de Arrhenius. A construção do gráfico referente à expressão de Arrhenius, ou seja,  $\ln k$  versus  $1/T$ , fornece:  $\ln A$  que corresponde ao coeficiente linear. Sabendo-se que o coeficiente angular é igual a  $-E_a/R$ , obtém-se a energia de ativação do processo.

Colocando-se num gráfico os valores de  $(\ln k)$  em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T$ ), obtém-se uma reta e através da equação de Arrhenius foram obtidos as energias de ativação, cujos valores são dados na Tabela 1.

Botelho e Queiro (2001) realizaram investigações sobre a degradação térmica e termo-oxidativa do PET, e reportaram que o ácido benzóico e os ésteres são formados durante a degradação térmica, enquanto que o





os anidridos, ácidos aromáticos e alifáticos e álcoois são formados por degradação termo-oxidativa.

Tabela 1. Energia de ativação aparente determinados para o processamento térmico e catalítico de PET e PET-Petróleo.

Amostra	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )
PET	76
Petróleo	54
PET / HY	74
PET-Petróleo / HY	56

A degradação termocatalítica do PET promove a quebra de ligações C-C, como resultado da competição entre as reações iniciadas por efeitos da

polímero, como o caso da zeólita HY para o co-processamento de PET-Petróleo, sendo considerada uma reação de cisão heterolítica. No caso do PET, as principais reações de decomposição podem ocorrer através de processo radicalar ou iônico, sendo os produtos oligômeros de cadeia aberta ou cíclicos. Estes produtos são incorporados à composição do petróleo, favorecendo o craqueamento, com formação de produtos de interesse econômico, como combustíveis líquidos.

McNeill e Bounekhel (1991) propõem que a cisão inicial que é observada em PET ocorre na ligação éster para formar estruturas terminais de grupos carboxil e vinil. Estes autores, reportaram que em toda a faixa de

temperatura e do catalisador. Assim, as reações térmicas e catalíticas não se separam uma da outra, portanto, os tipos de reações químicas serão os mesmos para ambos os processos.

Em geral, a degradação térmica de polímeros ocorre por reações radicalares, onde os radicais iniciadores são formados pela ação do calor, seguido de uma cisão homolítica. A degradação catalítica geralmente ocorre devido à presença dos sítios catalíticos ativos que são ácidos de Lewis ou Bronsted. Os ácidos de Lewis formam íons carbônios e íons hidretos do polímero, e os sítios ácidos de Bronsted, promovem a protonação do polímero. A temperatura de degradação, os produtos voláteis são compostos de monóxido e dióxido de carbono, juntamente com uma variedade de hidrocarbonetos, o que implica a ocorrência de reações homolíticas a tais temperaturas.

Montaudo *et al.* (1993) evidenciaram que oligômeros são os principais produtos da pirólise de PET formados por reações de recombinação intramolecular (iônica), ocorrendo a ciclização da cadeia polimérica. Estes se decompõem ainda mais por uma reação de transferência de hidrogênio  $\beta$ -CH, que envolve um anel de seis membros em

um estado de transição cíclico, e geram assim os oligômeros de cadeia aberta e olefinas terminais. As reações de degradação com o uso

de catalisadores ácidos são mais rápidas, mas com mecanismos de reação similares aos que ocorrem na pirólise dos polímeros sem catalisador, o que viabiliza a utilização do co-processamento para beneficiamento de resíduos poliméricos adicionados ao petróleo.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sugerem que o catalisador HY, isolado ou misturado, foi ativo para o processo de degradação catalítica de petróleo e PET, na faixa de temperatura de 200 a 400 oC, usando reator de batelada, com 10% em massa de catalisador. A partir dos dados cinéticos, observou-se a seguinte ordem de energia de ativação: Petróleo < PET-Petróleo/HY < PET/HY < PET. Estes valores sugerem que a amostra de petróleo e PET apenas sofreu o processo de degradação e destilação, sem reação, até 400 °C, seguindo-se com degradação térmica com formação de óleo residual acima de 400 °C.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao e-Labora /UnP, à ANP, FINEP e Petrobras.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, S. A.; ARAUJO, A. S.;  
FERNANDES, N. S.; FERNANDES, V. J.



**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

JR.; IONASHIRO, M. *Effect of the catalyst MCM-41 on the kinetic of the thermal decomposition of poly(ethylene terephthalate)*. J. Therm. Anal. Calorim., 2010; 99: 465.

BARBOSA, G. F. S., CORIOLANO, A.C.F., ARAUJO, A. S. *Degradação térmica e catalítica de petróleo usando zeólita h-y e material mesoporoso MCM-41*. I CONEPETRO, Ed. 1, p 2-4, 2015.

BOTELHO, G.; QUEIRO, A.; LIBERAL S.; GIJSMAN, P.; *Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate)*. Polymer Degradation and Stability, 2001; 74:39.

FIGUEIREDO, A.L., ARAUJO, A.S., LINARES, M. PERAL, A., GARCÍA, R.A., SERRANO, D.P., FENANDES, V.J., *Catalytic cracking of LDPE over nanocrystalline HZSM-5 zeolite prepared by seed-assisted synthesis from an organic-template-free system*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016;117: 132-14.

GERSTEN, J., FAINBERG, V., HETSRONI, G., SHINDLER, Y. *Kinetic study of the thermal decomposition of polypropylene, oil shale, and their mixture*. Fuel, 2000; 79: 1679-1686

GONÇALVES, M.L.A., RIBEIRO, D.A., MOTA, D.A.P., TEIXEIRA, A.M.R.F.,

TEIXEIRA, M.A.G., *Thermal behavior of*



*refinery atmospheric residue from different oils. J Therm Anal Cal., 2005; 80:387-391.*

GONÇALVES, M.L.A., MOTA, D.A.P., TEIXEIRA, A.M.R.F., TEIXEIRA, M.A.G., *Pyrolysis of petroleum fractions Kinetic investigation by thermogravimetry. J Therm Anal Cal., 2008; 91:341-6*

MCNEILL, I. C.; BOUNEKHEL, M. *Thermal Degradation Studies of Terephthalate*, Polymer Degradation and Stability, 1991; 34:187.

MEDEIROS, R. de A; VIEIRA, E. B; BARRETO, L. S; *Caracterização tecnológica da zeólita natural chabazita e aplicação para a degradação catalítica de polietileno.* 1998, 93p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Rio Grande do Norte - RN.

MONTAUDO, G.; PUGLISI, C.; SAMPERP, F., *Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT.* Polymer Degradation and Stability, 1993; 42:13.