Estudo dos parâmetros para reciclagem química de polipropileno com catalisador exausto de FCC.

Giullia B. Marçano1, Leandro A. de Sousa1, Pedro N. Romano2, Donato A. G. Aranda1, João M. A. R. Almeida3\*.

1Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil;

2Campus Duque de Caxias, UFRJ, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil;

3Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

*\*j.monnerat@iq.ufrj.br*

Resumo/Abstract

RESUMO – Os problemas decorrentes do descarte irregular de plásticos e a baixa porcentagem de reciclagem destes materiais são sem dúvida um dos maiores desafios que a sociedade vem enfrentando. Toneladas de plástico já foram produzidas mundialmente e apenas 10% do que ainda está em uso foi reciclado ou reutilizado. Dessa forma, a reciclagem química destes materiais é um processo essencial para um mundo mais sustentável. Neste trabalho, a análise térmica foi utilizada para otimização dos parâmetros do craqueamento catalítico de polipropileno utilizando catalisador exausto de FCC, em que se observou que a partir de aproximadamente 230 °C ocorre o craqueamento do PP promovido pelos sítios ácidos do catalisador. A reação também foi realizada em reator do tipo batelada na qual se quantificou a formação de produtos em fase líquida e gasosa. Os produtos foram identificados em cromatógrafo a gás acoplado com espectrômetro de massas.

*Palavras-chave: Catalisador exausto de FCC, plástico, reciclagem química, despolimerização.*

ABSTRACT - The problems generated from the irregular disposal of plastics and the low percentage of recycling of these materials are undoubtedly one of the greatest challenges that society has been facing. Tons of plastic have already been produced worldwide and only 10% of what is still in use has been recycled or reused. Then, the chemical recycling of these materials is an essential process for a more sustainable world. In this work, thermal analysis was used to optimize the parameters of the catalytic cracking of polypropylene using an FCC exhausted catalyst, in which it was observed that from approximately 230 °C, PP cracking occurs promoted by the acid sites of the catalyst. The reaction was also carried out in a batch reactor, in which the formation of products in the liquid and gas phase was quantified. The products were identified in a gas chromatograph coupled with a mass spectrometer.

*Keywords: FCC exhaust catalyst, plastic, chemical recycling, depolymerization.*

## Introdução

O plástico, material polimérico oriundo do petróleo, foi o responsável por diversos avanços desde a área da saúde até a engenharia. Porém, da mesma forma que foi fundamental para o desenvolvimento da sociedade, atualmente a sua abundante utilização é um fator que alarma cientistas e especialistas quanto às questões ambientais. De acordo com dados estimados, já foram produzidos mais de 9 bilhões de toneladas de plásticos e apenas um terço continua sendo utilizado, do qual apenas 10% foi reciclado ou reutilizado (1).

De forma geral, esse resíduo tem três destinos possíveis. O primeiro é o descarte em sistemas gerenciados ou não gerenciados. O segundo é a incineração, porém há a geração de diversos poluentes gasosos. Por fim, o terceiro é a reciclagem, que é o reprocessamento do plástico visando obtenção de novos produtos (2). A reciclagem pode ser mecânica, mas possui como desvantagem a perda das propriedades dos plásticos, transformando-os em materiais menos valiosos. Já a reciclagem química converte os resíduos plásticos em matérias-primas valiosas para a indústria, como monômeros, oligômeros e hidrocarbonetos superiores (3).

Diferentes abordagens de reciclagem química têm sido investigadas como a gaseificação, hidrocraqueamento, despolimerização e pirólise (4). Esses processos podem ser realizados com a ajuda de catalisadores que vem sendo estudados pela comunidade científica (5, 6, 7), e dentre os estudados está o catalisador de craqueamento catalítico fluidizado (FCC).

Este catalisador é de notória importância no processamento do petróleo, pois permite a obtenção de moléculas leves e de maior valor agregado a partir de hidrocarbonetos pesados, gerando combustíveis como a gasolina, diesel e querosene de aviação (8). A perda de atividade desse material ocorre devido à deposição de metais e coque oriundos da composição natural do petróleo e das condições de processo nas unidades de FCC (9). Isso gera anualmente grandes quantidades do catalisador exausto descartado em aterros (10).

Devido a sua composição, contaminação e a seu perigo ambiental, a pesquisa tem voltado certa atenção a sua reciclagem e reutilização (11, 12, 13), uma vez que já é ineficiente para o processo de FCC, porém pode possuir outras aplicações catalíticas (14).

## Experimental

*Preparo dos reagentes*

Esferas plásticas de polipropileno (Mw ~ 12,000 g/mol; Mn ~ 5,000 g/mol – Sigma Aldrich) foram moídas em moinho analítico IKA, modelo A11. Para os testes em batelada, o material foi utilizado como recebido.

O catalisador exausto de FCC foi cedido pela Fábrica Carioca de Catalisadores e calcinado em mufla em atmosfera de ar com programação de temperatura até 120 °C por 2h seguindo até 500 °C por 5h, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min.

*Análise Termogravimétrica do craqueamento catalítico*

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento TA- SDT 650 da TA Instruments. Foram realizadas análises do catalisador exausto de FCC (CAT), da mistura PP + CAT na proporção mássica de 2:1 e da mistura de PP, esta última adicionada de carbeto de silício (SiC) em proporção de 2:1. Estas amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 10 °C/min de 20 a 420°C utilizando um fluxo de 50 mL/min de N2.

Posteriormente, os mesmos materiais foram submetidos a nova rampa de aquecimento de 10 °C/min de 20 a 300 °C com período de isoterma de 3h em 300 °C.

Os resíduos sólidos obtidos nas reações em batelada também foram analisados quanto a estabilidade térmica em rampa de aquecimento de 10 °C/min de 50 a 500 °C com fluxo de N2 de 50 mL/min.

*Craqueamento catalítico em reator do tipo batelada*

Um reator do tipo batelada (Parr) de 50 mL foi carregado com 10 g de PP e 5 g de CAT. O sistema foi aquecido a 300 °C, mantido por 3h, sob agitação de 100 r.p.m e fluxo de N2 ou H2 de 50 mL/min.

Os produtos da reação foram condensados em um *trap* submerso em um banho de gelo posicionado na saída do reator. Após 3 horas de reação, foi recolhida em uma bolsa coletora de gases uma amostra gasosa para análise imediata à coleta.

*Caracterização dos produtos*

A identificação dos produtos líquidos e gasosos foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas em cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2030 (incluindo amostrador Shimadzu AOC-20i) e espectrômetro de massa acoplado Shimadzu modelo GCMS-QP2020 NX (GC-MS).

## Resultados e Discussão

*Análise Termogravimétrica do craqueamento catalítico*

A análise termogravimétrica foi realizada em condições descritas na literatura (14) para verificar a influência da despolimerização do PP na presença do catalisador exausto de FCC, avaliando a variação da massa ao longo do aquecimento.

A Figura 1 apresenta os resultados da perda de massa percentual em função da temperatura para o polipropileno (PP), para o catalisador (CAT) e para mistura PP + CAT na proporção 2:1 m/m (14). Observa-se que o catalisador não possui variações de massa relevantes na faixa de temperatura estudada. Ao analisar a mistura PP + CAT nota-se a influência do catalisador na despolimerização do PP, pois houve uma redução significativa da temperatura inicial (230 ºC) da perda de massa quando comparada com a degradação térmica do PP (320 ºC). Além disso, observa-se que a partir de 380 °C não há mais perda de massa e o percentual restante de 33,5% é atribuído à massa inicial do catalisador.



Figura 1: Gráfico de análise termogravimétrica até 420 °C do PP, do CAT e da mistura PP + CAT.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 1, essa mesma análise da mistura PP + CAT foi realizada novamente, porém em temperatura menor (300 ºC) mantendo o sistema isotérmico por 3h, uma vez que a perda de massa se inicia em aproximadamente 230 °C.

A Figura 2 mostra o gráfico que correlaciona a perda de massa por tempo em que o sistema permaneceu isotérmico. Observa-se que em 55 minutos a massa estabiliza em aproximadamente 38%, não havendo mais perda e restando apenas catalisador. Pode-se concluir que esse período é o necessário para a completa despolimerização do PP.



Figura 2: Gráfico de perda de massa por tempo de PP + CAT em tempo de 3h em isoterma de 300 °C.

*Craqueamento catalítico em reator batelada*

O sistema reacional em batelada foi montado para realização da reação do PP com o CAT utilizando os parâmetros otimizados, determinados por termogravimetria.

No primeiro experimento foi utilizado N2 como gás de arraste do sistema e o reator foi carregado com 10,0279g de PP e 5,0017g de CAT. A fração de produto que foi condensada apresentou uma coloração amarela intensa e uma massa igual a 6,2559g. Após resfriamento do reator e sua abertura, havia apenas um pó acinzentado de massa igual a 4,9842 g. Isso indica que houve a despolimerização completa do PP restando apenas a massa inicial de catalisador. A diferença de massa foi devido à formação de produtos em fase gasosa. As porcentagens de fração líquida e gasosa foram calculadas por balanço de massa.

No segundo experimento realizado foi utilizado H2 como gás de arraste. Espera-se que a reação em atmosfera de nitrogênio ocorra por mecanismo de pirólise, utilizando os sítios ácidos do catalisador para o craqueamento. O intuito do segundo experimento foi observar se a presença de hidrogênio no sistema alteraria o mecanismo de craqueamento devido a presença de metais na estrutura do catalisador exausto por meio da comparação dos produtos formados.

Portanto, o reator foi carregado com 10,0048 g de PP e 5,0040 g de CAT. O produto condensado apresentou a mesma coloração do experimento anterior com massa de 6,2688 g. Após resfriamento e abertura do reator, a massa de sólido remanescente foi de 5,095 g, sendo a diferença também devido a formação da fração gasosa do produto. As porcentagens de fração líquida e gasosa foram calculadas por balanço de massa.

A Figura 3 apresenta o gráfico que compara a fração de cada fase para cada reação. Nota-se que não houve diferença significativa no que tange o estado físico dos produtos. Para ambas as reações foram recolhidos aproximadamente 65% de material e 35% de gás.



Figura 3: Gráfico da distribuição dos produtos de cada experimento de acordo com o estado sólido.

A identificação dos componentes do produto foi realizada com o auxílio do GC-MS pela comparação dos padrões de fragmentação fornecidos pela biblioteca do software. Na Figura 4 estão as moléculas identificadas nas frações líquidas e na Figura 5 as moléculas identificadas nas frações gasosas.



Figura 4: Nome e estrutura molecular dos componentes identificados na fase líquida dos produtos das reações de PP + CAT.



Figura 5: Nome e estrutura molecular dos componentes identificados na fase gasosa dos produtos das reações de PP + CAT.

Não foram observadas diferenças entre os produtos obtidos nos experimentos utilizando gases diferentes, mostrando que para esse sistema reacional a escolha do gás de arraste não é capaz de alterar o mecanismo de craqueamento. Dentre os produtos formados, podem ser destacados o tolueno e o p-xileno, conhecidos como produtos BTX e de elevada importância comercial por serem componentes da gasolina e pela tendência de aumento do seu mercado e utilização (15).

De uma forma geral, os produtos condensados obtidos nas reações a temperatura de 300 °C por 3h são iguais ou isômeros dos esperados de acordo com a literatura (14) provando que a mesma reação pode ser realizada em parâmetros mais amenos sem prejudicar a distribuição de produtos.

Quanto a análise térmica dos sólidos recuperados com a reação utilizando N2 e H2, apresentadas na Figura 6 e na Figura 7, respectivamente, observa-se que não há perdas de massa significativas. Isso indica que o produto sólido é composto apenas do catalisador e que a variação de massa comparando com a massa inicial é devido a erros experimentais.



Figura 6: Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial do sólido recuperado na reação em batelada com fluxo de N2.



Figura 7: Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial do sólido recuperado na reação em batelada com fluxo de H2.

## Conclusões

Pelas análises de termogravimetria é possível observar a ação catalítica do catalisador exausto de FCC no que tange a despolimerização de polipropileno, uma vez que é atribuído a ele a redução da temperatura de degradação em aproximadamente 90 °C, quando comparada com a pirólise.

A despolimerização se mostrou completa no reator do tipo batelada em 300 °C com período de isoterma de 3h e fluxo de N2 ou H2 de 50 mL/min. Isso porque, ao final dos experimentos, foi recuperada aproximadamente toda a massa inicial de catalisador. A escolha do gás de arraste não foi capaz de conduzir a despolimerização para formação de produtos diferentes quando se trata do sistema reacional utilizado.

Os produtos condensados foram identificados por GC-MS e são corroborados por trabalho prévio da literatura. Dessa forma, a redução da temperatura nessas condições foi eficaz para o processo.

## Agradecimentos

## O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e da Fundação Universitária José Bonifácio (FUJB).

## Referências

1. M. M. Conceição. J. T. P. Conceição; F. B. Dalmas; A. M. Rosini. O plástico como vilão do meio ambiente. *Geociências-UNG-Ser*. 2019, 18, 50-53.
2. R. Geyer; J. R. Jambeck; K. L. Law. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*. 2017, 3, 7,700782.
3. H. Jeswani; C. Krüger; M. Russ; M. Horlacher; F. Antony; S. Hann; A. Azapagic. Life cycle environmental impacts of chemical recycling via pyrolysis of mixed plastic waste in comparison with mechanical recycling and energy recovery. Science Of The Total Environment, [S.L.], 2021, 769, 144483. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144483>
4. M.E. Grigore. Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. Recycling. 2017, 2, 24.
5. B. F. S. Nunes; M. C. Oliveira; A. C. Fernandes. Dioxomolybdenum complex as an efficient and cheap catalyst for the reductive depolymerization of plastic waste into value-added compounds and fuels. Green Chemistry, [S.L.], 2020, 22, 8, 2419-2425. http://dx.doi.org/10.1039/c9gc04206g
6. Y. Yang; F. Chen; T. Shen; A. Pariatamby; X. Wen; M. Yan; E. Kanchanatip. Catalytic depolymerization of waste polyethylene terephthalate plastic in supercritical ethanol by ZnO/γ-Al2O3 catalyst. Process Safety And Environmental Protection, [S.L.], 2023, 173, 881-892. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2023.04.001>
7. A. C. Fernanrdes. Reductive Depolymerization of Plastic Waste Catalyzed by Zn(OAc) 2  ⋅ 2H 2 O. Chemsuschem, [S.L.], 2021, 14, 19, 4228-4233. http://dx.doi.org/10.1002/cssc.202100130.
8. A. Oloruntoba; Y. Zhang; C.S. HSU. State-of-the-Art Review of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalyst Regeneration Intensification Technologies. Energies, [S.L.], 2022, 15, 6, 2061. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/en15062061>F.
9. R. Leonel, R. Valt, L. Sanches, M. Ponte, & H. Ponte. remoção de metais pesados através da remediação ácida e alcalina de catalisadores desativados de FCC. Blucher Chemical Engineering Proceedings, 2015, 1(2), 8079-8086.
10. F. Ferella; v. Innocenzi; F. Maggiore. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. Resour Conserv Recycl, 2016, 108, 10-20
11. TIAN, Xiaolong; HAN, Shuang; WANG, Kongshuo; SHAN, Tilun; LI, Zhaoyang; LI, Shaoming; WANG, Chuansheng. Waste resource utilization: spent fcc catalyst-based composite catalyst for waste tire pyrolysis. Fuel, [S.L.], 2022, 328, 125236. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125236.
12. Kothari, Z., Niwate, Y., Patel, DP et al. Conversão de carbono gasto em carbono de trabalho usando zeólito X derivado de catalisador FCC gasto. Clean Techn Environ Policy, 2019, 21, 471–477. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1645-9>
13. J.C. Vollenbroek; A. E. Nieuwelink; J. G. Bomer; R. M. Tiggelaar; A. van den Berg; B. M. Weckhuysen; M. Odijk. Droplet microreactor for high-throughput fluorescence-based measurements of single catalyst particle acidity. Microsyst Nanoeng, 2023, 9, 39. <https://doi.org/10.1038/s41378-023-00495-2>
14. I. Vollmer; M. J. F. Jenks; R. M. Gonzalez; F. Meirer; B. M. Weckhuysen. Plastic Waste Conversion over a Refinery Waste Catalyst. Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 16101–16108. doi.org/10.1002/anie.202104110
15. F. Chen, G. Zhang, X. Weng, Y. Zhang, L. Zhao, L. Cao, J. Gao, C. Xu, X. Liu, X. Gao. High value utilization of inferior diesel for BTX production: Mechanisms, catalysts, conditions and challenges. Applied Catalysis A: General, 2021, 616, 118095. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118095.