



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

MARIA GIZELDA DE OLIVEIRA TAVARES

**ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E
ECOTOXICOLÓGICA DE COMBUSTÍVEIS
OBTIDOS A PARTIR DO CRAQUEAMENTO
TERMO-CATALÍTICO DE POLÍMEROS**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho

Goiânia

2008

MARIA GIZELDA DE OLIVEIRA TAVARES

**ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E ECOTOXICOLÓGICA DE COMBUSTÍVEIS
OBTIDOS A PARTIR DO CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE
POLÍMEROS**

**Tese apresentada ao Programa de
Doutorado em Ciências Ambientais da
Universidade Federal de Goiás, como
parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Doutor em Ciências Ambientais**

ORIENTADOR: Prof. Dr. NELSON ROBERTO ANTONIOSI FILHO

Goiânia

2008

FOLHA DE JULGAMENTO

DEDICATÓRIA

A meu esposo Gilberto e meus filhos Diego, Naraiana e Tales, por todo carinho, apoio e incentivo dedicados ao longo dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho, pela orientação, amizade e o grande esforço dispensado na elaboração desse trabalho.

A Profa. Dra. Maria Inês Gonçalves Leles, pelo apoio e colaboração durante a minha vida acadêmica.

Aos meus colegas de Doutorado e em especial ao Carlos, pela amizade construída durante esses anos de convivência e pelo carinho a mim dedicado.

Ao amigo Enikson, pelo apoio e incentivo que me fizeram prosseguir nessa pesquisa.

Aos meus queridos alunos Andréia, Iara, Henrique, Jefferson, Kadja e Rafael pela compreensão e paciência que tiveram ao trabalhar comigo.

Aos amigos Isabel, Daniela, Cinara, Renan, Rodrigo, Roldão e Pedro, meus agradecimentos pelo apoio e pelas horas de descontração e alegria nesse ambiente maravilhoso de convivência do laboratório.

Aos funcionários e técnicos do Instituto de Química, Wesson, Eliane e Julio, pelo apoio para a realização desse projeto, sempre que foram solicitados.

A HEDESA, pela parceria no desenvolvimento dessa pesquisa.

A TECPAR, pela colaboração na execução dos ensaios físico-químicos dos combustíveis produzidos na pesquisa.

Ao Instituto de Química pelo apoio para alcançar esse objetivo.

E a minha família, pela paciência, compreensão e incentivo manifestado durante esses anos da minha vida.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1. Petróleo, subprodutos e artefatos plásticos	06
Figura 2. Distribuição dos tipos de resinas termoplásticas segundo o consumo	07
Figura 3. Principais monômeros (insumos básicos) dos polímeros derivados da nafta.	07
Figura 4. Polímeros formados pelos monômeros (polietileno, PEBD; polipropileno, PP; PS e policloreto de vinila, PVC) usados na pesquisa.	08
Figura 5. Distribuição dos tipos de resinas termoplásticas segundo o consumo.	16
Figura 6. Rotas de destino de rejeitos poliméricos.	19
Figura 7. Organismo-teste <i>Danio rerio</i> (Paulistinha)	32

CAPÍTULO 2

Figura 1. Estrutura química dos polímeros policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), polietileno (PE) e polipropileno (PP)	45
Figura 2. Esquema de montagem do sistema de craqueamento termo-catalítico para os polímeros PEBD, PP, PS e PVC	46
Figura 3. Cromatogramas da fração líquida do PEBD e de diesel tipo B	52
Figura 4. Secções do cromatograma de óleo bruto do PP	53
Figura 5. Secções do cromatograma do óleo bruto de PS	54
Figura 6. Cromatogramas comparativos dos óleos brutos e das frações leve e pesada de PEBD	56
Figura 7. Cromatogramas comparativos dos óleos brutos e das frações leve e pesada de PP	57

CAPÍTULO 3

Figura 1: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de <i>Danio rerio</i> presente no controle (A) e nos eluatos do óleo bruto (B), nas frações pesada (C) e leve (D a F) de PEBD	74
Figura 2: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de <i>Danio rerio</i> presente no controle (A) e nos eluatos de óleo bruto (B), nas frações leves(C) e pesadas (D a F) de PP.	76
Figura 3: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de <i>Danio rerio</i> presente no controle (A) e em eluatos de diferentes concentrações de óleo diesel.	77
Figura 4: Corte longitudinal do filamento branquial de indivíduos de <i>Danio rerio</i> presente no controle (A) e nos eluatos de Gasolina C (B e C) e Gasolina A (D e E).	78

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1. Aplicações dos vários tipos de polímeros.	17
Tabela 2. Especificações para a Gasolina tipos C e A	26
Tabela 3. Especificações para o Diesel Interior – tipo B	27

CAPÍTULO 2

Tabela 1. Condições para a análise por HRGC-MS dos óleos brutos de PEBD, PP e PS	48
Tabela 2. Condições operacionais para a análise das frações leve e pesada dos plásticos PEBD e PP por HRGC-MS	49
Tabela 3. Comparação entre as especificações para o Óleo Diesel Tipo B e as obtidas para os derivados brutos e pesados do craqueamento termo-catalítico de PEBD e PP	58
Tabela 4. Comparação entre as especificações para a Gasolina Tipo A e as obtidas para as frações leves do craqueamento termo-catalítico de PEBD e PP	60

CAPÍTULO 3

Tabela 1. Resultados para o teste de sensibilidade em dicromato de potássio	71
Tabela 2. Valores de CL50 e os respectivos limites superiores e inferiores para os eluatos do óleo diesel, gasolinas C e A e das frações leve do PEBD e pesada do PP.	72
Tabela 3. Resultados do teste de ANOVA com um critério, aplicado as variáveis: pH, condutividade, oxigênio dissolvido e dureza, para os ensaios de ecotoxicidade dos combustíveis de PEBD e PP, diesel e gasolina	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST – Associação Brasileira de Indústria de Plásticos
ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM - American Society for Testing and Materials
CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CL - Concentração Letal
Dir EC - Directive of the European Communities
EPS - Poliestireno Expandido
FATMA - Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina
HRGC - High Resolution Gas Chromatography
IAP - Instituto Ambiental do Paraná
ISO - International Standardization Organization
MS - Mass Spectrometry
NBR – Norma Brasileira
PEAD - Polietileno de Alta Densidade
PEBD - Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL - Polietileno de Baixa Densidade Linear
PET - Poli (Etileno Tereftalato)
PETROBRÁS - Petróleo Brasileiro S/A
PP - Polipropileno
PS - Poliestireno
PVC – Policloreto de Vinila
SIRESP - Sindicato da Indústria de Resinas Plásticas

SUMÁRIO

	Página
OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE	01
CAPÍTULO 1 Análise físico-química e ecotoxicológica de combustíveis obtidos a partir do craqueamento termo-catalítico de polímeros	03
1. INTRODUÇÃO	05
1.1 A busca por novas fontes de energia	05
1.2 Petróleo e o plástico	05
1.3 O tema e os problemas relacionados	09
1.4 Relevância e ineditismo	10
2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	42
2.1 Polietileno de Baixa Densidade - PEBD, Polipropileno – PP e Poliestireno – PS	
2.1.1 Reciclagem energética de plásticos	17
2.1.2 Características dos combustíveis derivados de petróleo	25
2.1.3 Impactos produzidos pelos plásticos no meio ambiente	28
2.2 Ecotoxicologia e Histologia	28
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
CAPÍTULO 2 Análise físico-química de combustíveis líquidos obtidos por craqueamento termo-catalítico de polímeros.	42
1. INTRODUÇÃO	44
2. EXPERIMENTAL	46
2.1 Amostragem de polímeros	46
2.2 Craqueamento termo-catalítico dos polímeros	46
2.3 Análise cromatográfica das frações líquidas de óleos brutos obtidas pelo craqueamento termo- catalítico de polímeros	47
2.4 Destilação e análise dos líquidos combustíveis de PEBD e PP	48

2.5	Análise das características físico-químicas	
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.1	Análise da fração gasosa dos plásticos	50
3.2	Balanço de massa dos processos de craqueamento dos polímeros	51
3.3	Análise da fração de óleos brutos	51
3.4	Destilação e análise das frações leve e pesada de PEBD e PP	54
3.5	Análise das características físico-químicas dos líquidos combustíveis e de suas frações destiladas	57
4.	CONCLUSÕES	61
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
CAPÍTULO 3 Avaliação ecotoxicológica e histológica dos efeitos sobre Danio rerio dos combustíveis líquidos obtidos por craqueamento termo-catalítico dos polímeros PEBD e PP.		
		63
1.	INTRODUÇÃO	65
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	66
2.1	Organismos testes	66
2.2	Teste de toxicidade aguda para avaliação da sensibilidade com dicromato de potássio	67
2.3	Preparação dos eluatos e análise química de seus componentes	68
2.4	Teste de toxicidade aguda com eluatos dos combustíveis	68
2.5	Análise histopatológica das brânquias de Danio rerio	69
2.6	Análise Estatística	70
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
3.1	Análise histológica das brânquias de Danio rerio expostas a eluatos de PEBD	73
3.2	Análise histológica das brânquias de Danio rerio expostas a eluatos de PP	75
3.3	Análise histológica das brânquias de Danio rerio expostas a eluatos de Óleo Diesel	76
3.4	Análise histológica das brânquias de Danio rerio expostas a eluatos de	

Gasolinas C e A	77
4. CONCLUSÕES	80
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
CONCLUSÕES GERAIS	83

OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

O objetivo geral da tese consiste em conhecer a composição química, as propriedades físico-químicas e a segurança ambiental, sob o ponto de vista ecotoxicológico de combustíveis líquidos produzidos pelo craqueamento termo-catalítico dos polímeros policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), polietileno (PEBD) e polipropileno (PP), comparando os resultados obtidos com aqueles esperados e gerados para combustíveis convencionais, tais como gasolina e óleo diesel.

Como objetivos específicos cita-se:

1. Realizar o craqueamento termo-catalítico dos polímeros PEBD, PP, PS e PVC em escala laboratorial, para verificar quais podem ser submetidos ao processo de craqueamento em escala industrial.
2. Identificar por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de massas (HRGC-MS), os componentes das frações líquidas brutas e suas frações obtidas por destilação (fração leve e pesada) resultantes do craqueamento dos polímeros, além do diesel, da gasolina comum e da gasolina pura.
4. Avaliar as propriedades físico-químicas dos líquidos combustíveis resultantes do craqueamento dos polímeros PEBD e PP e suas frações obtidas por destilação, comparando os resultados com aqueles esperados para diesel e gasolina.
5. Avaliar a toxicidade dos líquidos combustíveis resultante do craqueamento dos polímeros PEBD e PP e suas frações obtidas por destilação, por meio dos testes de toxicidade aguda e análises histológicas das brânquias da espécie *Danio rerio*, comparando com outros combustíveis como o diesel, a gasolina comum e a gasolina pura.

Estruturalmente a tese se divide em três capítulos, sendo o primeiro introdutório e os dois últimos apresentando e discutindo os resultados obtidos.

O Capítulo 1 inicia-se apresentando uma introdução sobre a necessidade da busca de novas fontes de energia, a utilização exagerada dos plásticos pela sociedade e as formas de consumo desse material.

Na introdução também se descreve o referencial teórico em que se fundamentou a tese, apresentando de forma minuciosa os plásticos e as pesquisas desenvolvidas sobre o craqueamento catalítico desse material, que serviu de base para a avaliação da metodologia desenvolvida na tese.

Como suporte para o desenvolvimento da tese, apresentou-se a ferramenta conhecida como Ecotoxicologia, a qual é fundamental para avaliar e comparar o nível de toxicidade que novos combustíveis têm em relação aos combustíveis amplamente utilizados, tais como o

diesel e a gasolina. Fez-se também referência ao uso da Histologia como ferramenta de apoio aos resultados gerados nas análises ecotoxicológicas.

Posteriormente, no Capítulo 2, denominado “Análise físico-química de combustíveis líquidos obtidos por craqueamento termo-catalítico de polímeros”, apresenta-se um artigo descrevendo os resultados obtidos para o craqueamento termo-catalítico dos plásticos, comparando os resultados das análises físico-química destes com aquelas aceitas para combustíveis convencionais, a fim de determinar se os novos combustíveis encontram-se dentro das especificações esperadas para gasolina ou óleo diesel.

O Capítulo 3, denominado “Avaliação ecotoxicológica e histológica dos efeitos sobre *Danio rerio* dos combustíveis líquidos obtidos por craqueamento termo-catalítico dos polímeros PEBD e PP”, consiste de outro artigo mostrando os resultados obtidos para as análises ecotoxicológicas e histológicas dos combustíveis obtidos pelo craqueamento de polímeros e dos combustíveis diesel e gasolina, determinando quais são os problemas que o derramamento destes em água pode causar sobre os organismos-testes avaliados.

CAPÍTULO 1
Análise físico-química e ecotoxicológica de combustíveis
obtidos a partir do craqueamento termo-catalítico de
polímeros.

Maria Gizelda de Oliveira Tavares, Nelson Roberto Antoniosi Filho^(*).

Programa de Doutorado em Ciências Ambientais - Universidade Federal de Goiás –
UFG - Campus Samambaia (Campus II) - Bloco ICB IV, CEP: 74001-970 - Caixa Postal: 131 –
Goiânia, (GO), Brasil.

(*) nelson@química.ufg.br

Análise físico-química e ecotoxicológica de combustíveis obtidos a partir do craqueamento termo-catalítico de polímeros.

RESUMO

Essa pesquisa descreve o referencial teórico para o estudo do craqueamento termo-catalítico de polímeros. Uma revisão desse tipo de material foi realizada começando com uma introdução sobre novas fontes de energias alternativas. A reciclagem dos plásticos usados como fonte alternativa de combustíveis, foi avaliada sob o ponto de vista ambiental e físico químico. O estudo permitiu validar a metodologia desenvolvida na pesquisa. A Ecotoxicologia foi usada como importante ferramenta para avaliar e comparar os níveis de toxicidade dos novos combustíveis obtidos na pesquisa, com relação aos combustíveis amplamente utilizados, tais como o diesel e a gasolina. E usou-se a Histologia como suporte de apoio aos resultados gerados nas análises ecotoxicológicas para se obter as conclusões.

Palavras chaves: análise físico química, ecotoxicologia, combustíveis, polímeros

ABSTRACT

The present paper describes the theoretical reference for the study of the polymeric thermal catalytic cracking. A review on these type of materials it was accomplished, beginning for an introduction on new sources of alternative energy. Recycling plastics used as alternative sources fuels was evaluated under the environmental and point of view physical -chemical..The studies permitted validate the developed methodology in the research.. Ecotoxicology was used as a fundamental tool to evaluate the toxicity levels of alternative fuels sources, and the obtained levels was compared to the thoroughly used fuels, such as diesel and gasoline. And the Histology studies generated in the ecotoxicology analyses, was used as a supporting tool to obtain the conclusions.

Key words: physical-chemistry analysis, ecotoxicology of alternative fuels, polymeric