

UNIDADE I

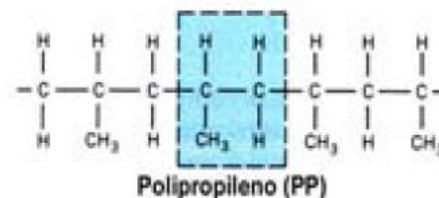
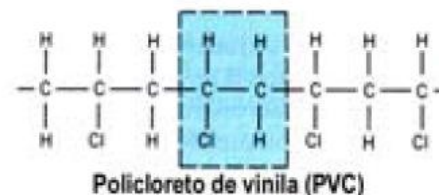
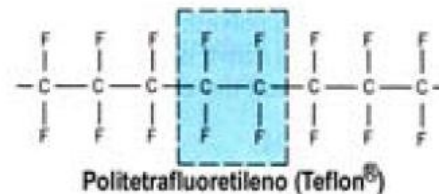
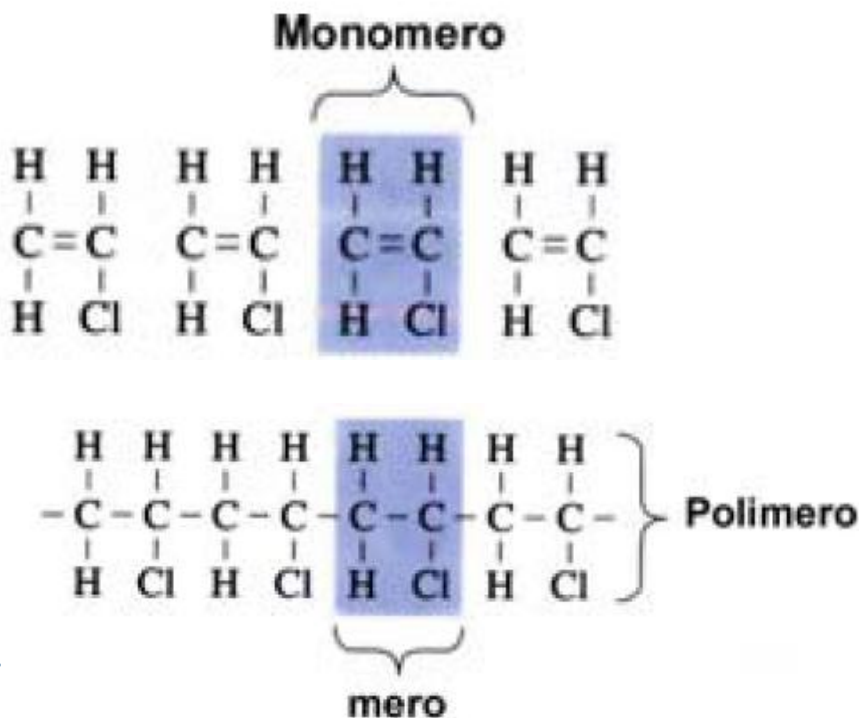
▶ Ciência dos Polímeros

▶

▶

POLÍMEROS

São macromoléculas compostas por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente.





- ◆ **Naturais**
- ◆ **Artificiais (naturais modificados)**
- ◆ **Sintéticos**



Polímeros naturais e sintéticos

◆ Naturais

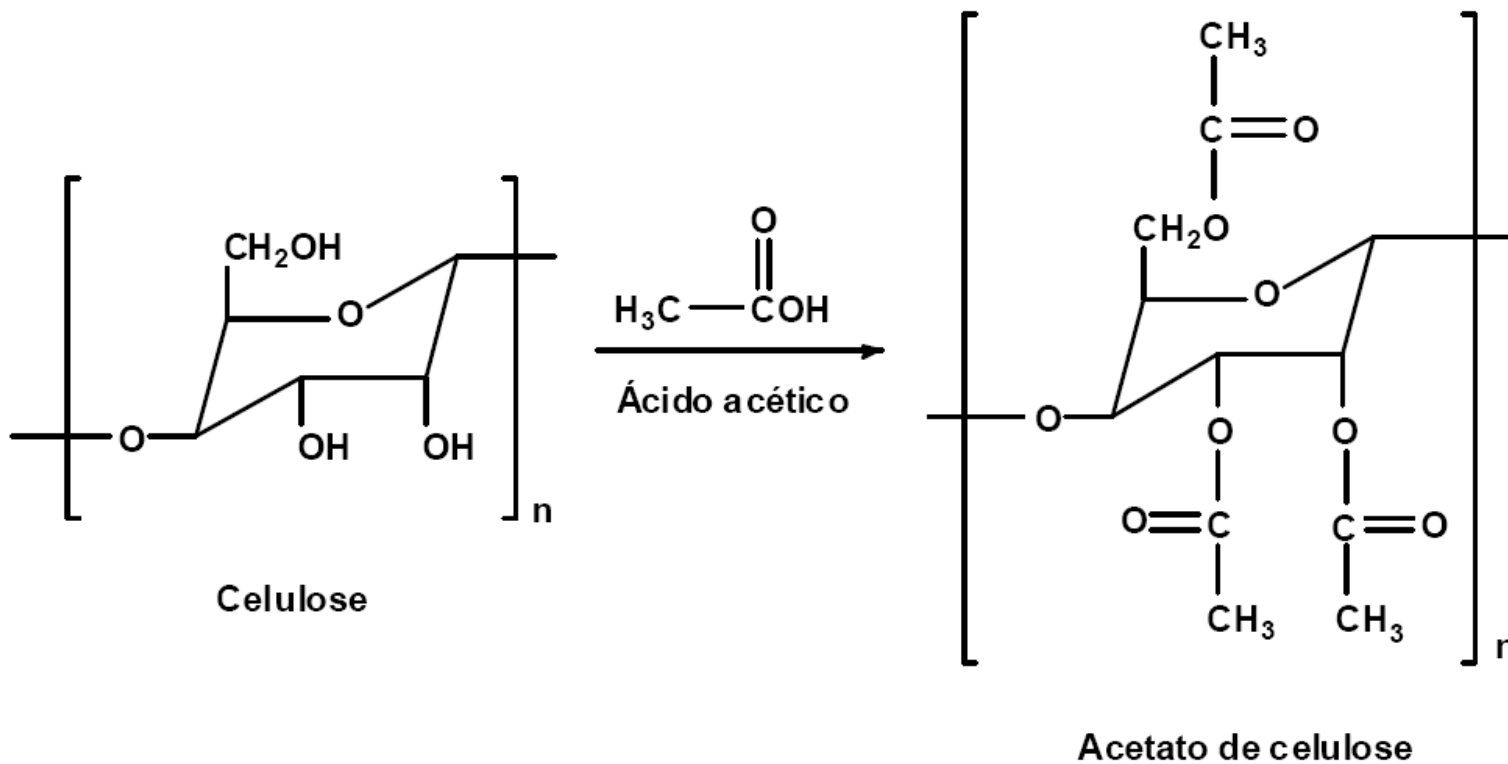
- **Látex da Hevea Brasiliensis (borracha natural)**
- **Proteínas (ex. caseína do leite)**
- **Ácidos nucleicos (DNA)**
- **Celulose**
- **Lignina**
- **Amido**
- **Nossos cabelos**
- **Teia de aranha**
- **Etc.**



◆ Sintéticos

- **Polietilenos**
- **Poliestireno**
- **PVC**
- **Acrílicos**
- **Nylons**
- **Poliésteres**
- **Borrachas sintéticas (NBR, SBR, SBS, ...)**
- **Silicones**
- **Baquelite ou fórmica**
- **Melamina**
- **Etc.**

Polímeros artificiais



HISTÓRICO

- ▶ Formação da Terra (~ 4 bilhões de anos)
- ▶ C, H, O e N se combinaram para formar moléculas
- ▶ Proteína (polímero) sintetizado na natureza a partir de metano, amônia e dióxido de carbono.
- ▶ Com o passar do tempo surgiram diversos polímeros naturais como a madeira, algodão, celulose, amido, etc, que o ser humano começou a utilizar.



Data	Material
Antes de 1800	Algodão, linho, lã, materiais betuminosos, vidros e cimentos, couro, celulose, borracha natural
1839	Vulcanização da borracha natural (Charles Goodyear)
1846	Nitração da celulose (Schönbein) algodão mais ac. nítrico
1851	Ebonita (Nelson Goodyear)
1868	Celulóide, nitrato de celulose (Hyatt)
1889	Fibras celulósicas regeneradas (Chardonnet)
1889	Películas fotográficas de nitrato de celulose (Reichenbach)
1890	Fibras de rayon (Despeisses)
1892	Fibras de rayon viscosa (Cross, Bevan e Beadle)
1907	Resinas de fenol-formaldeído, baquelite (Baeckeland)
1907	Soluções de acetato e celulose (Doerfinger)
1908	Películas fotográficas de acetato de celulose
1912	Lâminas de celulose regenerada, celofane
1924	Fibras de acetato de celulose
1926	Poliéster alquídic (Kienle)
1927	Coberturas de cloreto de polivinil para paredes
1929	Elastômero sintético de polsulfeto, thiokol (Patrick)
1929	Resina uréia-formaldeído
1931	Polimetacrilato de metila
1931	Elastômeros de policloropreno, neopreno

1935	Etilcelulose
1936	Acetato de polivinila
1937	Poliestireno
1937	Elastômeros copolímeros de estireno-butadieno (Buna S) e estireno-acrilonitrila (Buna N)
1938	Fibras de nylon-6.6 (Carothers)
1939	Resinas de melamina-formaldeído
1940	Elastômeros de isobutileno-isopreno (Sparks e Thomas)
1941	Polietileno de baixa densidade, PEBD
1942	Poliéster insaturados (Ellis e Rust)
1943	Resinas de fluorcarbonos, teflon (Plunkett)
1943	Silicones
1943	Poliuretanos (Baeyer)
1947	Resinas Epóxi
1948	Copolímeros de acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS)
1950	Fibras de poliéster (Whinfield e Dickson)
1950	Fibras de poliacrilonitrila
1957	Polietileno linear de alta densidade, PEAD
1957	Polipropileno
1957	Policarbonato
1959	Elastômeros de cis-polibutadieno e cis-poliisopreno
1960	Elastômeros copolímeros de etileno-propileno
1962	Resinas de poliimida
1964	Poli(óxido de fenileno)
1965	Polisulfona
1965	Copolímeros de bloco de butadieno-estireno
1970	Politereftalato de butileno
1971	Sulfeto de polifenileno



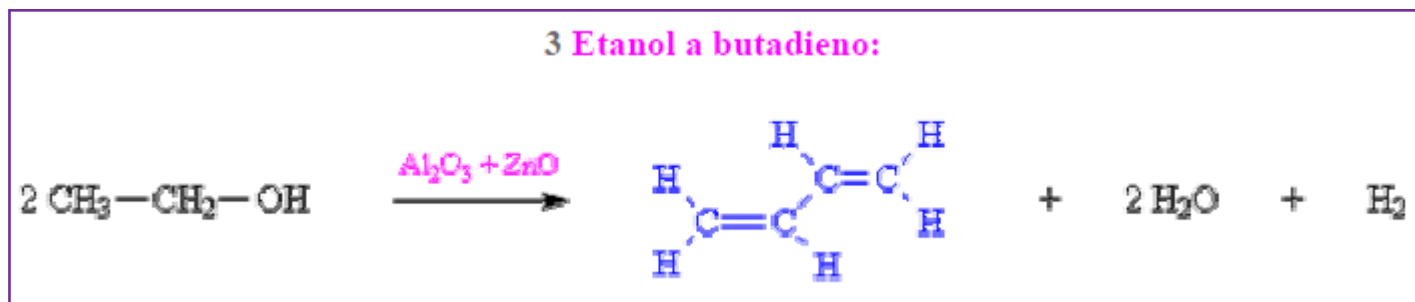
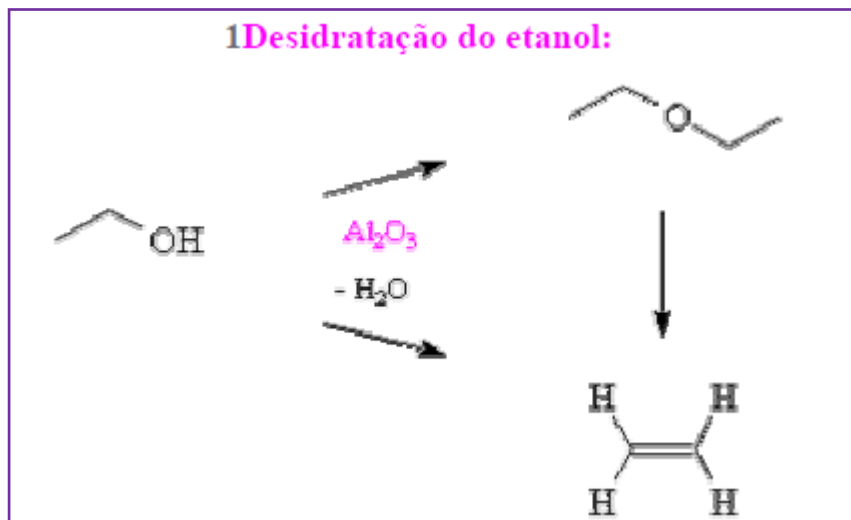
MATÉRIAS-PRIMAS PARA POLÍMEROS

- ▶ **Recursos renováveis:** látex da seringueira (borracha natural), óleo de mamona e de soja (alguns nylons), celulose e etanol (alcoolquímica).
- ▶ **Recursos não-renováveis:** carvão mineral e petróleo.



ALCOOLQUÍMICA

- ▶ Etanol: estrela do momento (PE Verde)



CARVÃO MINERAL

Da destilação obtém-se:

- ▶ Gás de Hulha: etileno e metano

Metano + oxigênio → formaldeído

Fenol + formaldeído → baquelite

Uréia + formaldeído → sinteco

- ▶ Amônia: produção de uréia e catalisadores para resina epóxi
- ▶ Alcatrão: numa segunda destilação, produz-se PS
- ▶ Coque

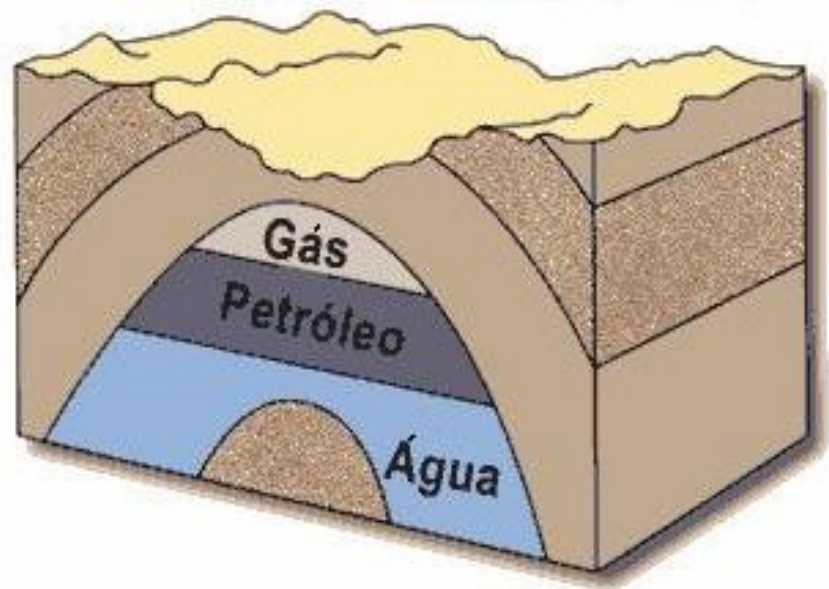
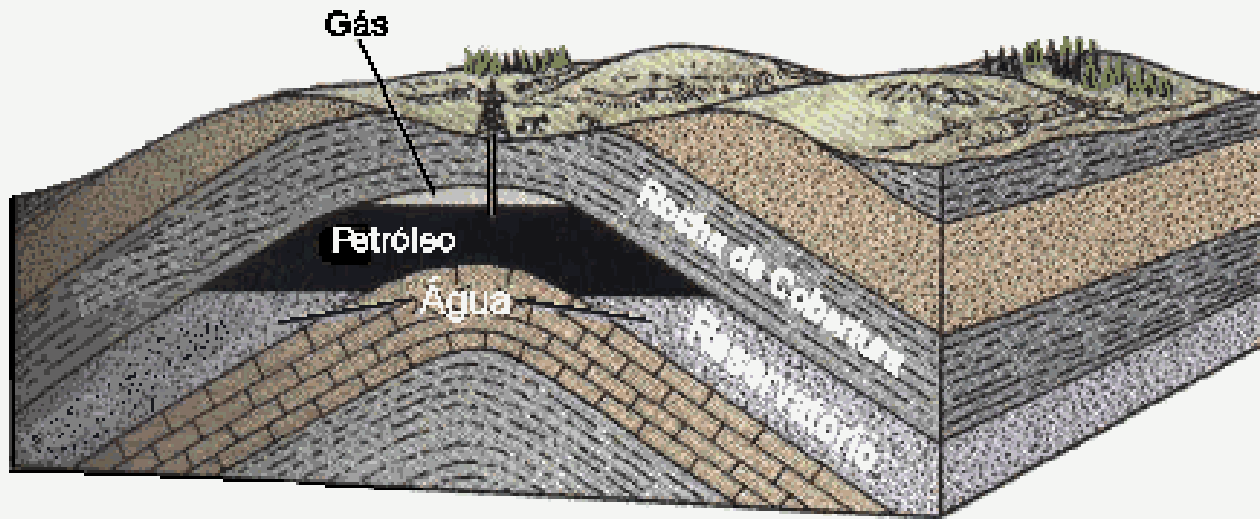


PETRÓLEO

Origem

- ▶ ~ 400 milhões de anos
 - ▶ Depósitos de pequenos crustáceos, detritos e resíduos vegetais e sedimentos arrastados pelas águas e ventos foram cobertos por lodos e formaram rochas sedimentares.
 - ▶ Bactérias anaeróbias, sal marinho, pressão e calor (catalisadores: argilas) → PETRÓLEO e gás natural
 - ▶ Pela migração, podemos encontrá-lo em diversos lugares
-





Fonte de energia não-renovável

Petra → pedra e *Oleum* → óleo (óleo de pedra)

Mistura oleosa

Inflamável

Menos densa que a água

Cheiro característico

Cor variando entre amarelo

negro



Segundo a ASTM (American Society of Technical Materials):

“Uma **mistura** de ocorrência natural, constituindo-se predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual pode ser removida da terra no estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas, tais como **água, matéria inorgânica e gases**. A remoção dessas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado como petróleo.”



ÓLEO CRU

HIDROCARBONETOS

OUTROS COMPOSTOS

ALIFÁTICOS AROMÁTICOS NAFTENOS

SULFURADOS NITROGENADOS OXIGENADOS METÁLICOS

25%

17%

50%

<8%

<1%

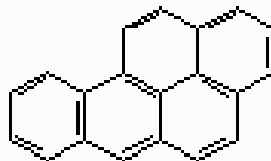
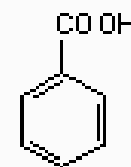
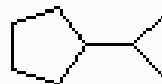
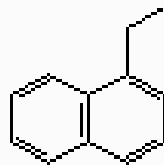
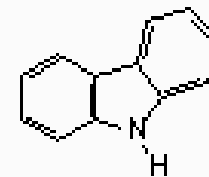
<3%

<100PPM

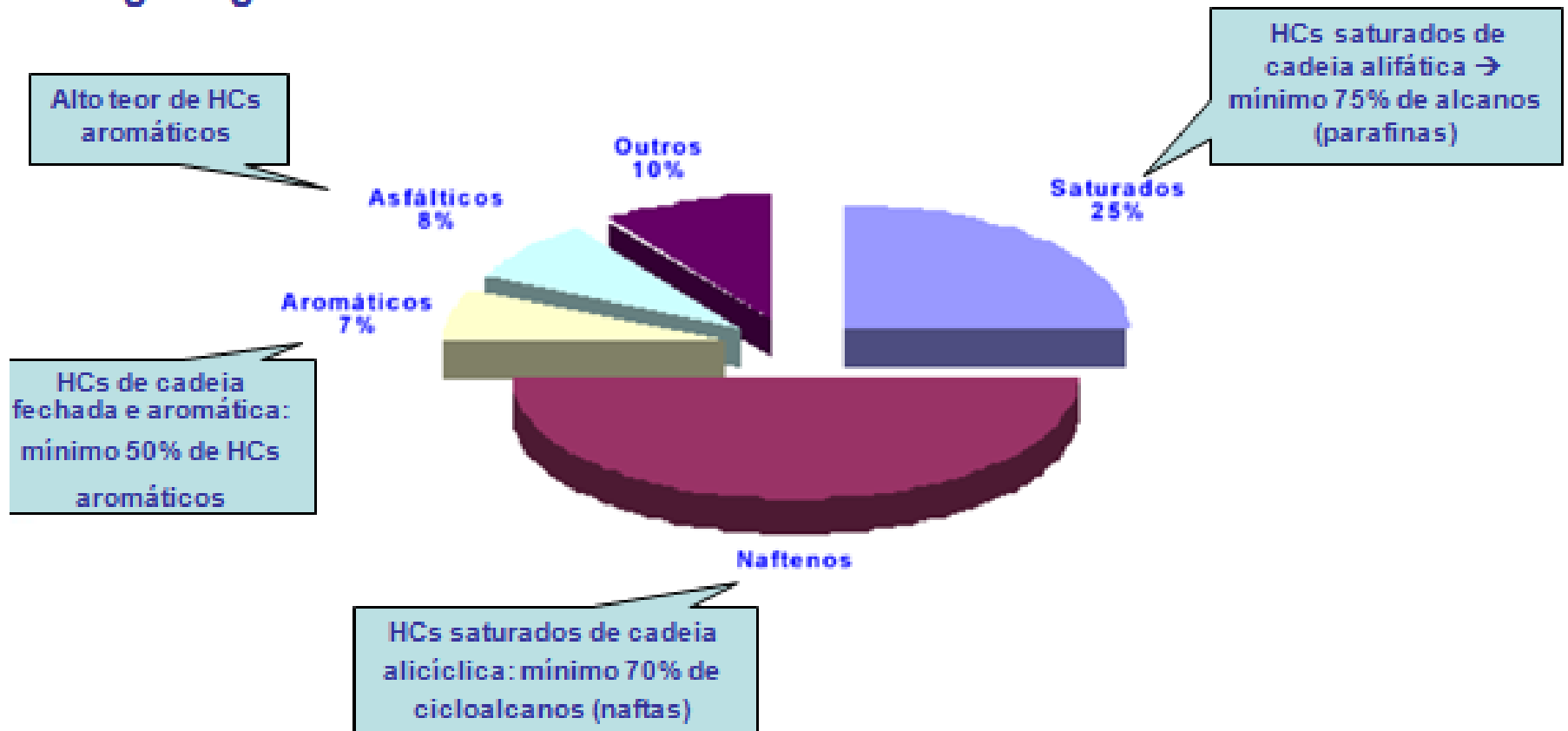
$C_1 - C_{60}$

$(C_6H_5)_n$

cicloalcanos



♦ **Constituição e aspecto variam segundo diferentes formações geológicas**



Óleos nafténicos são caracterizados pela elevada proporção da fração de hidrocarbonetos cíclicos. A convenção é que quando o teor de carbono parafínico é inferior a 55-60%, o óleo é rotulado como **naftênicos**. Os usos principais destes óleos são os óleos de transformador, refrigerantes, solventes, fluidos de corte, e alguns lubrificantes.

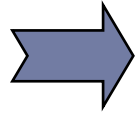


Tabela 1.2 - Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)

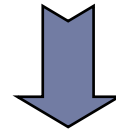
Hidrogênio	11-14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%
Oxigênio	0,1-2%
Metais	até 0,3%



REFINAR



Conjunto de operações que transformam o óleo em produtos de maior valor agregado



Processos físicos e químicos que têm como objetivo a separação, a transformação e o acabamento do petróleo

Objetivos do refino:

- 1- produção de produtos energéticos (combustíveis e gases em geral)
- 2- produção de produtos não-energéticos (parafinas, lubrificantes...) e petroquímicos



Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual Gás liquefeito de petróleo (GLP)	- Até 40	C1 - C2 C3 - C4	Gás combustível. Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 - 175	C5 - C10	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175 - 235	C11 - C12	Iluminação, combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	235 - 305	C13 - C17	Diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305 - 400	C18 - C25	Combustível, matéria-prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400 - 510	C26 - C38	Óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C38+	Asfalto, piche, impermeabilizantes.



Processos Físicos

Processos de Separação

Separação da mistura sem alterar a composição química.

- Dessalinização
- Destilação
- Desasfaltação
- Desaromatização
- Desparafinação

Processos Químicos

Processos de Transformação

Modificação química do tamanho e da estrutura das moléculas (reforma).

- Craqueamento
- Reforma Catalítica
- Alquilação
- Isomerização
- Polimerização



Destilação à Pressão Atmosférica

- ▶ Petróleo cru dessalinizado aquecido $\sim 400^{\circ}\text{C}$ (máxima T para que não ocorra decomposição)
- ▶ Vapor do petróleo vai para torre de destilação de pressão atmosférica
- ▶ Separação por diferença de PE
- ▶ Produto de topo: vapores de nafta leve e GLP
- ▶ Principais produtos laterais desse processo: óleo diesel, querosene e nafta
- ▶ Frações mais pesadas: destilação a vácuo



60 graus Celsius → éter de petróleo

90 graus Celsius → benzina

120 graus Celsius → nafta

200 graus Celsius → gasolina

300 graus Celsius → querosene

350 graus Celsius → gasóleo

400 graus Celsius → óleos lubrificantes

Resíduos → asfalto, piche e coque

Subprodutos → parafina e vaselina



Destilação a vácuo

- ▶ Resíduo da destilação atmosférica
- ▶ Pressões muito baixas (0,01 – 0,05 atm) → redução do PE
- ▶ Produtos de topo: vapor d'água e alguns HCs leves
- ▶ Principais produtos laterais desse processo: gasóleo leve e gasóleo pesado
- ▶ Frações mais pesadas: HCs de alto PM e elevada impureza (asfalto)



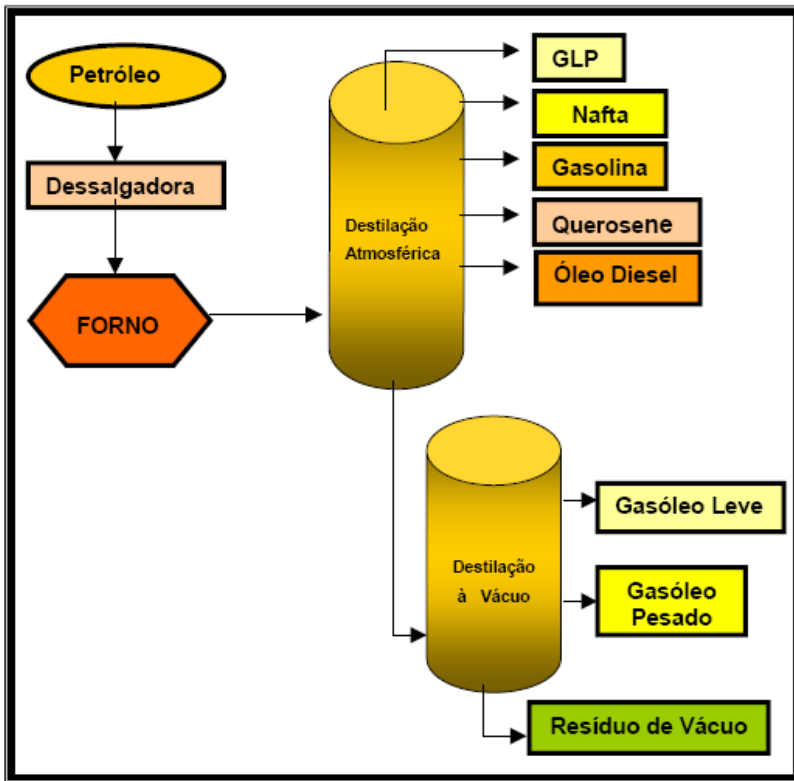


Figura 2 - Esquema de Destilação para Obtenção de Combustíveis.
[Correa, 1989 e Doyle, 2001]

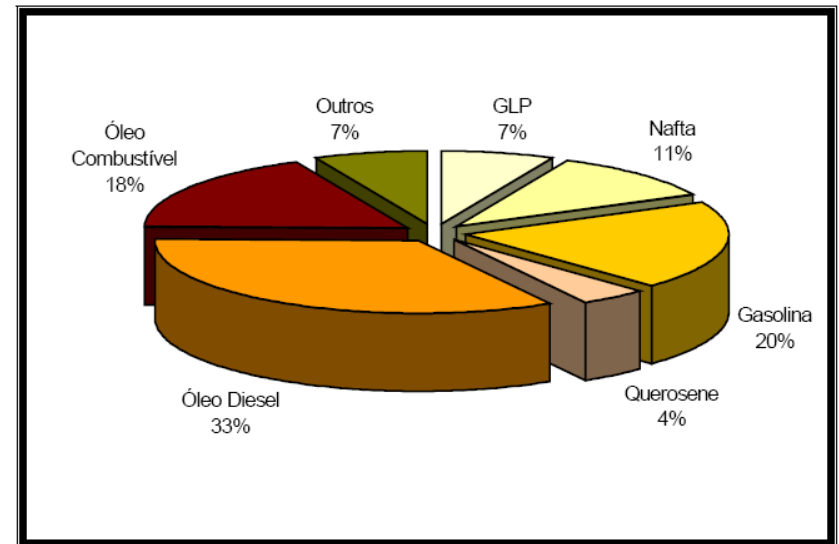
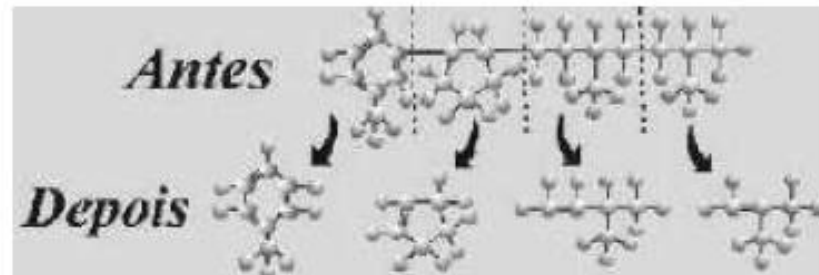


Figura 1 - Perfil de Produção de Derivados nas Refinarias Brasileiras (% total).
[Horta Nogueira, 2003]

Craqueamento Térmico

- ▶ Quebra de moléculas HCs maiores → moléculas de HCs menores
- ▶ Variáveis: calor e pressão na ausência de oxigênio (pirólise)
- ▶ Correntes de alimentação: gasoleos pesados e resíduo do processo de destilação a vácuo
- ▶ Produtos mais leves são vaporizados e separados em torres de fracionamento



Craqueamento Catalítico

- ▶ Quebra de moléculas HCs maiores → moléculas de HCs menores
 - Variáveis: calor, pressão e catalisador (zeólita, alumina, argila, sílica...)
 - Maior controle de formação de produtos
 - Problema: coque se deposita sobre a superfície dos catalisadores, diminuindo sua eficiência
 - Vapores craqueados → separados na torre de fracionamento
 - Catalisador → regenerado



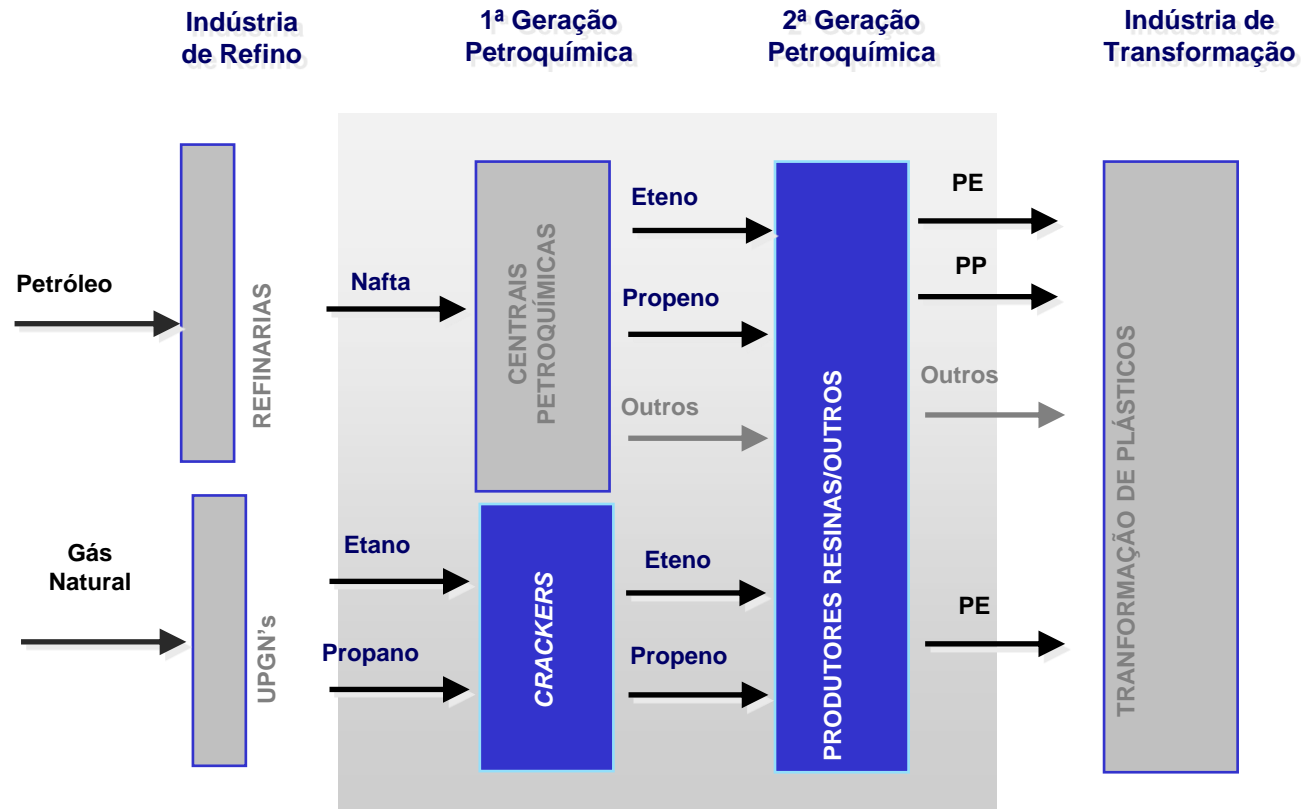
Craqueamento Térmico X Craqueamento Catalítico

- pressões muito elevadas
- maior rendimento: coque e gás combustível

- mais usado atualmente
- baixas pressões
- maior rendimento: nafta e GLP
- gasolina com maior octanagem
- maior controle na formação de produtos



Indústria Petroquímica



Árvore Geneológica do Plástico

