

Avaliação dos Impactos da Pirólise Catalítica de Resíduos Plásticos Pós-Consumo

Luiz Carlos F. N. de Assumpção, Michelle Reich, Mônica Regina C. M. Calderari & Tanise M. Flores

Nesse trabalho, foram levantados estudos relacionados à avaliação dos impactos da pirólise de resíduo plástico pós-consumo, com ênfase nos resíduos de polipropileno. A pirólise de resíduos plásticos é uma rota que vem sendo estudada nos últimos anos, uma vez que minimiza o impacto ambiental causado pela disposição do plástico de maneira inadequada, evita seu acúmulo em lixões e permite um melhor aproveitamento de um recurso natural não-renovável, o petróleo, matéria-prima importante para a geração de energia e obtenção de produtos químicos. No entanto, durante o processo, há a geração de gases e resíduo sólido que devem ser avaliados quanto à composição e aos impactos. As emissões exaustas do sistema, que contêm os produtos leves, podem ser de grande interesse para a indústria química e petroquímica. Os resíduos sólidos podem ser estudados com o objetivo de avaliar o teor de carbono presente, avaliando o ganho ambiental do processo.

Palavras-chave: *pirólise; resíduos sólidos; plásticos.*

In this project, studies were carried out to evaluate the impact of post-consumer plastic waste pyrolysis, with emphasis on polypropylene (PP). The pyrolysis of plastic waste is a route that has been studied in recent years, since it minimizes the environmental impact caused by inadequately disposed plastic, prevents its accumulation in dumps and allows a better use of a natural non-renewable resource, the oil, important raw material for the generation of energy and obtaining of chemical products. However, during the process there is the generation of gases and solid waste, which will be evaluated in this work regarding composition and impacts. Exhausted emissions from the system, which contain light products, may be of great interest to the chemical and petrochemical industry. Solid waste can be studied with the objective of evaluating the present carbon content, evaluating the environmental gain of the process.

Keywords: *pyrolysis; solid waste; plastics.*

Introdução

É possível verificar que o desenvolvimento das nações modernas tem ocorrido em detrimento da conservação ambiental. A atividade predatória do homem, quer seja pelo consumo expressivo de recursos naturais, quer seja pela disposição inadequada de milhões de toneladas de resíduos, vem contribuindo significativamente para o agravamento deste cenário.

Ao longo dos anos, o consumo e a demanda dos produtos plásticos têm aumentado muito no mundo. Seu baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência e a possibilidade de seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, tamanhos e cores, e com os mais diversos requisitos de especificação (transparência, dureza, etc.) popularizaram esse material. Por estes motivos, diversos produtos foram gradativamente substituídos pelos plásticos, como, por exemplo, vidro, metais e papelão. Como consequência, são geradas toneladas de resíduos plásticos que, em grande parte, são enviadas para disposição em aterros sanitários ou, até mesmo, lixões.

As reduzidas taxas de degradabilidade dos plásticos pós-consumo no ambiente tornam disposição final difícil, já que ocupam um considerável espaço, diminuindo o tempo de vida de aterros e lixões e agravando o problema da saúde pública nos centros urbanos. Além disso, os elevados potenciais energético e químico contido nesses materiais favorecem o seu reaproveitamento por meio da reciclagem. O tipo de reciclagem a ser escolhido depende de muitos fatores como, por exemplo, o tipo, a composição e disponibilidade do resíduo a ser tratado, do produto final que se deseja, do impacto ambiental e social do processo de reciclagem e da sustentabilidade do processo.

Outro ponto importante é que os plásticos são obtidos a partir do petróleo, matéria-prima não renovável e finita. Apesar das recentes descobertas de novos campos de petróleo, em sua grande maioria associados a campos de gás natural, estima-se que essas descobertas tendem a diminuir ao longo dos anos.

A questão ambiental é outro ponto importante. Os impactos ambientais dos processos e produtos são cada vez

mais alvos de estudos e questionamentos. Atrélado a isso, temos cada vez mais normas e legislações que norteiam essas discussões.

Nesse ínterim, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), estabelecida pela Lei 12.305 de 02 de agosto de 2010, representou um marco regulatório na área de Resíduos Sólidos. A lei trouxe à tona a distinção entre resíduo (o que pode ser reaproveitado ou reciclado) e rejeito (o que não é passível de reaproveitamento), além de se referir a todo tipo de resíduo (doméstico, industrial, da construção civil, eletroeletrônico, da área de saúde, dentre outros).

O Decreto 7.404 de 23 de dezembro de 2010 regulamentou a PNRS e criou o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, ferramentas importantes nesse processo.

Existem diversas técnicas de tratamento e disposição de resíduos sólidos. E dentre essas técnicas, pode-se destacar a pirólise. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a tecnologia de pirólise de resíduos sólidos, com foco nas frações geradas ao final, com destaque para a fração líquida. Será avaliada também a co-pirólise do resíduo plástico com gásóleo, com foco na otimização da geração de compostos de interesse para a indústria química e petroquímica.

POLÍMEROS (PLÁSTICOS)

Os plásticos são usados em grande escala na produção de embalagens, principalmente, de produtos alimentícios, utensílios domésticos e eletrodomésticos, além de suas aplicações científico-tecnológicas e em diversas áreas da indústria. A popularização dos plásticos se deve, basicamente, ao seu baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência e à possibilidade de seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, tamanhos e cores, e com os mais diversos requisitos de especificação (transparência, dureza, etc.)¹⁻¹².

Na verdade, esses plásticos são macromoléculas sintéticas, ou seja, produzidas pelo homem, chamadas de polímeros (do grego: poli - muitas, mero - partes). Os polímeros são macromoléculas, geralmente de origem

orgânica, constituídas pela união de moléculas de baixo peso molecular, denominadas monômeros, através de reações químicas. São caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares.

Os polímeros podem ser definidos quimicamente como sendo moléculas relativamente grandes, de pesos moleculares da ordem de 1.000 a 1.000.000. Possuem unidades químicas (meros) unidas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia.

Eles podem ser naturais, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, etc., ou sintéticos, como o polipropileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o poli(cloro de vinila) (PVC), o poliestireno (PS), o poliéster, o nylon, o teflon®, entre outros. Os polímeros são classificados como termoplásticos, termorrígidos, borrachas e fibras (SPINACÉ et al., 2005)².

O termo plástico vem do grego, *plastikus*, que significa material adequado à moldagem. Os plásticos são materiais que, embora sólidos à temperatura ambiente em seu estado final, quando aquecidos acima da temperatura de “amolecimento”, tornam-se fluidos e passíveis de serem moldados por ação isolada ou conjunta de calor e pressão (MANO & MENDES, 1999)³.

Os termoplásticos são plásticos que não sofrem alterações em sua estrutura química durante o aquecimento e que após o resfriamento podem ser novamente moldados. Exemplos: PP, polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), PET, PS, PVC, etc. Como características, apresentam baixa densidade, boa aparência, são isolantes térmico e elétrico, são resistentes ao impacto e possuem baixo custo. Logo, apresentam uma larga faixa de aplicações.

Os termorrígidos são aqueles que uma vez moldados não podem ser fundidos e remoldados novamente, portanto não são recicláveis mecanicamente. Exemplos: baquelite, poliuretanos (PU) e poli(acetato de vinila-co-etileno) (EVA), poliésteres, resinas fenólicas, etc.

Os plásticos são considerados substratos inertes, com índices de decomposição variáveis (quase desprezíveis) por elementos ambientais, como luz, umidade, calor e microrganismos. A maioria dos polímeros orgânicos não

estabilizados é degradada sob exposição à luz solar na presença de oxigênio. A investigação da degradação foto-oxidativa é um dos principais elementos que subsidiam o desenvolvimento do produto e sua expectativa de vida útil.

Durante o processo degradativo, ocorrem mudanças físicas e químicas do polímero que levam à descoloração, ao fissuramento, à perda de brilho e à queda de resistência mecânica. Tais fenômenos estão quase sempre associados a processos de cisão de cadeia, que podem originar substâncias não inócuas, de prolongada persistência e de restrito controle ambiental. Em alguns casos, durante o processo de degradação, podem ocorrer reticulações (DOS SANTOS et al., 2006)⁴.

A não degradabilidade no ambiente de materiais plásticos pós-consumo tem sido um dos fatores em que ambientalistas têm centrado suas campanhas. Isso ocorre em detrimento das vantagens e dos avanços obtidos com a utilização de resinas plásticas para o desenvolvimento da sociedade, principalmente no que diz respeito à indústria de alimentos.

Para aumentar os índices de degradação no meio ambiente, várias propostas têm sido estudadas, com crescente aplicabilidade econômica, entre as quais: (a) a incorporação de elementos na estrutura da embalagem que promovam processos de fotodegradação (fotossensibilizadores, sais metálicos, nitrocompostos, quinonas, benzofenóis, entre outros); (b) o estudo da utilização de estruturas poliméricas (poliamidas, poliésteres, poliuretanos) que contenham grupos hidrofílicos na sua composição, predispondo-as à degradação pela ação da umidade do ambiente; (c) o desenvolvimento de materiais mistos de embalagem à base de polímeros sintéticos com amidos modificados, ou com outros polímeros que apresentem suscetibilidade natural para o ataque de microrganismos no ambiente⁵⁻²².

Uma fatia relativamente pequena dos resíduos plásticos é aproveitada atualmente para a reciclagem, o que é um desperdício do ponto de vista econômico. Os plásticos têm elevado potencial energético e químico, que pode ser aproveitado por meio de sua reciclagem, seja energética, mecânica ou química.

A reciclagem mecânica (ou física), mais empregada no Brasil, consiste na conversão dos descartes plásticos pós-

consumo (inclusive industriais) em grânulos que podem ser novamente reutilizados na produção de artefatos, considerando alguma perda das suas propriedades. De maneira geral, faz-se um tratamento do resíduo para que seja fundido e incorporado à matéria-prima. No entanto, o resíduo quando é reciclado desta forma confere pior qualidade à mistura, sendo limitado o teor de resíduo que se pode adicionar.

A reciclagem química reprocessa plásticos, via degradação térmica e/ou catalítica, convertendo-os em petroquímicos básicos e/ou frações combustíveis, que podem ser reutilizadas como matéria-prima em refinarias ou centrais petroquímicas. A outra possibilidade é a reciclagem energética, que consiste na recuperação do alto conteúdo energético contido nos plásticos através de processos térmicos. De maneira geral, ocorre a queima de um blend de diversos resíduos com aproveitamento do calor gerado na produção de vapor e geração de energia elétrica.

Quantificando a importância desse produto no mundo, estima-se que a produção total de resinas termoplásticas hoje seja de aproximadamente 250 milhões de toneladas. Atualmente, a China responde por 24,8% de toda a produção mundial de resinas termoplásticas, posição de destaque conquistada a partir da adoção de uma estratégia de industrialização com enfoque exportador. Tal liderança, em termos de volume de produção, é seguida de perto pela Europa (União Europeia, Suíça e Noruega), que representa 20,0% de toda a produção mundial e o bloco econômico NAFTA (composto por EUA, Canadá e México), com 19,4%.

A participação brasileira na produção mundial de resinas termoplásticas, de 6,5 milhões de toneladas representa 2,7% da produção mundial, sendo a mais significativa da América Latina. O consumo per capita brasileiro de plástico gira em torno de 35 kg/hab, similar à média do consumo per capita no mundo, porém bem abaixo dos índices observados em países desenvolvidos, que têm consumo per capita próximo a 100kg/hab²³⁻³⁰.

O polietileno de alta densidade (PEAD) aparece como um dos polímeros de maior produção no Brasil. Em 2012, a capacidade de produção girava em torno

de 2 milhões de t/a. O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, boias para raia de piscina, caixas d'água, entre outros. Enquanto que, pelo processo de sopro, destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros, em que são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos, além de frascos e bombonas de 1 a 60 litros, em que são embalados produtos que requeiram alta resistência ao fissuramento sob tensão. Também é utilizado na confecção de frascos que requeiram resistência ao fendilhamento por tensão ambiental, como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças m que é exigido um produto atóxico, como brinquedos. Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem. Algumas indústrias brasileiras já estão explorando um novo nicho do mercado, um tipo (grade) específico de polietileno de alta densidade para moldagem por sopro de tanques de combustível e outro para “containeres” de mil litros.

Devido à elevada resistência química, o PEAD é muito utilizado em embalagens de produtos da indústria do petróleo, para armazenamento de diferentes tipos de óleos. Segundo a Norma Brasileira de classificação de resíduos sólidos ABNT 10.004, após o uso, estas embalagens contaminadas com óleos são consideradas resíduos perigosos e devem ter uma destinação ambientalmente adequada por que causam danos ao meio ambiente e a saúde pública.

Atualmente, uma pequena parte destas embalagens, principalmente aquelas geradas nos postos de gasolina do Município do Rio de Janeiro, é recolhida e destinada à reciclagem mecânica. Entretanto, um dos maiores gargalos para o sucesso deste processo é a necessidade da lavagem das embalagens antes do processo de reciclagem do polímero propriamente dito (extrusão). Esta pré-lavagem utiliza detergente para remoção total do óleo, gerando um efluente (emulsão água e óleo) de difícil tratamento por não ser separada facilmente em um separador água-óleo. A outra parte (a maior) é destinada de maneira inadequada, principalmente, nos pequenos municípios fluminenses.

A pirólise é especialmente adequada para a reciclagem de misturas de resíduos plásticos uma vez que, contrariamente à reciclagem física ou mecânica, não exige a presença de um único tipo de plástico e permite a existência de contaminantes ao contrário da reciclagem física, constituindo este aspecto a principal vantagem da pirólise.

PIRÓLISE

A pirólise, também conhecida como “termólise”, é um processo de decomposição química e térmica no qual são produzidas moléculas menores que aquelas presentes originalmente na carga. O termo pirólise vem do grego *pyr* (fogo) e *lysis* (desprendimento). Na maioria dos processos, é realizada na ausência de ar por razões de segurança, qualidade dos produtos e rendimento.

As primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos somente foram desenvolvidas, em 1926, na Alemanha, por F. Winkler. Os Estados Unidos iniciaram em 1929 as pesquisas com reatores pirolíticos. Durante o desenvolvimento de um protótipo para carbonização de carvão, foram introduzidos no reator resíduos de pneus e com isso obteve-se gás com alto poder calorífico, óleo e resíduos sólidos.

A utilização do processo como fonte de energia foi alcançada pelos alemães ao final da Segunda Guerra Mundial. A partir dos estudos de Winkler, foram obtidos gases combustíveis como o metano e o isobutano a partir do lixo.

Em 1967, E. R. Kaises & S. B. Friedman publicaram resultados de suas pesquisas com reatores pirolíticos, utilizando exclusivamente lixo urbano. Os autores demonstraram que a pirólise de lixo urbano pode ser um processo energeticamente autossustentável, não necessitando de energia externa. Eles verificaram que os produtos da pirólise se constituíam, basicamente, de carvão (char), podendo ser comparável ao carvão semiantracito de origem mineral de baixo poder calorífico, entre 2.500 e 3.500 kcal/kg.

Após 1973, com a crise de energia, a pirólise passou a ser exaustivamente estudada, com o objetivo de recuperar energia através da decomposição térmica dos resíduos em atmosfera controlada. Entretanto, apesar dos esforços empreendidos, muitas eram as dificuldades encontradas para a adoção do processo em escala comercial.

Por volta da década de 80, nos Estados Unidos, a pirólise saiu do campo da pesquisa para a construção de protótipos com o objetivo principal de converter o lixo com reaproveitamento energético, gerando subprodutos líquidos ou gasosos facilmente transportáveis e estocáveis.

Um dos primeiros sistemas de destinação final de resíduos sólidos urbanos foi instalado na década de 80, no município de Baltimore, em Maryland. A instalação, denominada Monsanto-Langard e patrocinada pela EPA, tinha capacidade de 970 t/d. Nessa instalação, foram verificados, na época, problemas relativos à operação do forno de pirólise e ao atendimento de padrões de emissões americano.

Com o avanço da tecnologia, a técnica de pirólise vem se tornando um instrumento de grande utilidade para a redução dos impactos ambientais causados pela disposição inadequada de resíduos e melhor aproveitamento do potencial energético contido nesses materiais. Atualmente, vários países desenvolvidos vêm empregando o processo pirolítico, tendo como principal objetivo a obtenção de produtos líquidos de elevado poder calorífico, sendo considerado uma excelente fonte alternativa de energia.

Existem vários exemplos de sistemas pirolíticos em operação com diferentes tipos de tecnologias aplicadas para a retirada de produtos do processo. A transformação dos

resíduos em subprodutos ocorre gradualmente à medida que os resíduos sólidos passam pelas diversas zonas de calor que constituem o reator pirolítico. Estados Unidos, Japão e China são os países que mais têm investido em pesquisa na área de pirólise, destacando-se a China em número de patentes depositadas

De um modo geral, um sistema pirolítico possui três zonas específicas, a saber:

- zona de secagem, onde os resíduos que irão alimentar o reator passam por duas etapas, a pré-secagem e a secagem propriamente dita. Nesta zona, a temperatura é mantida na faixa de 100° a 150° C pelos gases provenientes da zona de pirólise que são reaproveitados no sistema;
- zona de pirólise, onde ocorrem a volatilização, a oxidação e a fusão. As temperaturas variam de 150° a temperaturas acima de 400° C, podendo chegar até 1600° C (dependendo dos produtos de interesse) de onde são coletados os produtos (álcoois, óleo combustível, alcatrão, gases etc.); e
- zona de resfriamento, onde os resíduos gerados pelo processo são coletados no final do processo (char, cinzas e escória).

A pirólise pode ser classificada em sistemas de alta temperatura e sistemas convencionais (baixa temperatura), em função das características dos processos.

Estudos de Romeiro e colaboradores (2006)³¹ citam a conversão química de biomassas e lodos em carvão e óleo combustível a baixas temperaturas (entre 320°C e 450°C) (CBT, 2006). Esse processo foi originalmente desenvolvido na Alemanha pelo grupo do Professor Ernst Bayer, nos anos 80, sendo patenteado com o nome de Low Temperature Conversion (LTC). O objetivo do processo é utilizar matérias-primas de baixo valor comercial – resíduos industriais – e elevada problemática de deposição em aterros, para produzir frações com alto valor comercial agregado a sua intrínseca capacidade energética.

Os sistemas convencionais podem ainda ser divididos em duas categorias: os destinados a produzir combustíveis gasosos e os de produção de combustíveis líquidos. A

pirólise a baixas temperaturas promove predominantemente a despolimerização dos plásticos, isto é, o rompimento das cadeias poliméricas. Processos de pirólise rápida (flash ou flash pyrolysis) ocorrem em reator que opera a elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais de pirólise e curtos tempos de residência, tanto de resíduos quanto de produtos voláteis formados, visando minimizar as reações secundárias.

Os principais produtos do processo de pirólise são:

- gases, constituídos principalmente de hidrogênio, metano, monóxido de carbono, hidrocarbonetos leves e outros;
- líquidos, constituídos basicamente de hidrocarbonetos, álcoois e ácidos orgânicos;
- resíduos sólidos, constituídos por carbono quase puro (char) e vidro, metais e outros materiais inertes (escórias).

Fatores como tipo de resíduos, tamanho das partículas submetidas ao processo, tipo de reator, temperatura e velocidade de variação da temperatura, cinética do processo, umidade presente nos resíduos, dentre outros, têm sido estudados como fatores que influenciam no processo pirolítico e nos subprodutos obtidos pelo tratamento.

Os resíduos sólidos urbanos podem ter mais de 90% de seu peso convertido em resíduo de carbono puro (char), observando-se a conversão de 80% em peso para o plástico e 65% para o resíduo industrial. Além disso, o produto obtido pela conversão pode ser reaproveitado energeticamente. Muitos equipamentos de pirólise têm sido usados industrialmente para a produção de carvão de madeira, coque a partir de carvão e gás combustível a partir de frações pesadas de petróleo.

A pirólise de resíduos plásticos, com elevado índice de hidrocarbonetos, é bastante favorecida devido às elevadas taxas de conversão em produto líquido (óleo pirolítico), que pode ser utilizado como combustível ou como matéria-prima para as refinarias. Os produtos gasosos obtidos pelo processo também são utilizados como combustível por causa do seu elevado poder calorífico.

O aproveitamento energético de resíduo utilizando a técnica de pirólise pode ser dividido em: reaproveitamento direto via conversão térmica dos vapores e gases obtidos no processo, e reaproveitamento indireto, promovido or meio de reciclagem ou reutilização dos produtos formados.

No reaproveitamento indireto, o carvão tipo char, obtido da pirólise, é utilizado em substituição ao carvão de cimenteiras ou de caldeiras na geração de vapor industrial. O combustível líquido, também denominado óleo pirolítico, obtido nesse processo é utilizado como:

- Combustível direto em substituição ao óleo combustível;
- Fonte de matéria-prima para a obtenção de produtos químicos específicos;
- Fonte de matéria-prima para a obtenção de hidrocarbonetos tipo diesel ou gasolina, mediante o seu melhoramento através de processos de hidrogenação catalítica ou desoxigenação por tratamento com zeólitas.

Segundo vários autores, a pirólise é o melhor método para preservar as reservas de petróleo e reduzir o descarte de recursos não degradáveis dispostos no meio ambiente. A utilização do óleo pirolítico, do tratamento de resíduos plásticos como feedstock em refinarias, tem apresentado bons resultados em escala piloto e semi-comercial e tem representado uma das maiores mudanças na reciclagem de plásticos. O processo de tratamento por pirólise converte os resíduos plásticos em hidrocarbonetos, incluindo as parafinas, as olefinas e os aromáticos.

O sistema de tratamento térmico por pirólise apresenta vantagens sobre os demais sistemas de tratamento de resíduos sólidos. Por exemplo, a pirólise é autossuficiente, do ponto de vista energético, uma vez que os gases, que são produzidos, são reaproveitados no sistema como fonte de calor; aceita qualquer tipo de resíduo plástico, ou mistura de material orgânico, bem como mistura de plásticos com biomassa. Dessa forma, a pirólise, se otimizada, poderá oferecer uma alternativa ambientalmente correta para o tratamento de resíduos sólidos, com geração de emissões atmosféricas dentro

dos padrões estabelecidos pela legislação ambiental, com produção de dioxinas e furanos minimizadas.

Metodologia

As amostras de polipropileno (PP) virgem foram utilizadas conforme recebidas, sem nenhum tratamento prévio. As amostras de PP pós-consumo (copos plásticos de polipropileno de 200 mL) foram picotadas manualmente, tentando-se manter a mesma granulometria.

As amostras de PP foram submetidas ao ensaio de análise térmica em DSC Pyris 1, da marca Perkin-Elmer, com aquecimento de 50°C até 200°C, taxa de aquecimento 20°C/min e fluxo de nitrogênio de 20,0 mL/min, em cápsulas de alumínio (ASTM E-537).

As análises termogravimétricas foram realizadas em instrumento TG da marca TA Instruments, modelo Q50, calibrado antes das análises com amostras-padrão de Alumel e Níquel. As análises das amostras, com massas entre 5 e 10 mg, foram realizadas por meio de uma rampa de aquecimento de 50 a 750 °C à velocidade de 10 °C/min em cadinho de platina, sob atmosfera de nitrogênio à vazão de 100,0 mL/min. (ASTM E-1868-04).

As amostras PP foram submetidas às análises de espectroscopia de infravermelho de reflexão total atenuada (IR-ATR) em instrumento Perkin Elmer Spectrum One FTIR, com acumulação de 32 e resolução de 4 cm⁻¹.

As amostras de PP pós-consumo foram copirólisadas na presença de gásóleo em uma unidade de pirólise sob fluxo de nitrogênio, constituído basicamente de reator cilíndrico, fornalha, condensador de vidro e vaso recolhedor. O Gasóleo usado é um gásóleo pesado Tipo Marlin (TFCC – 177), de alta viscosidade, cedido pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES – e usado como recebido.

Durante a pirólise da amostra contida no reator, o líquido combustível é recolhido por meio de imersão do condensador de vidro em banho de gelo e o gás combustível em vaso recolhedor. O sistema opera com base nas normas do Standard Test Procedure estabelecida no ASTM D 3907-92.

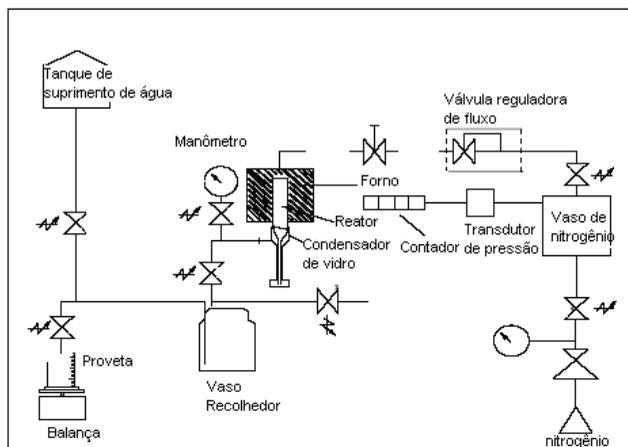


Figura 1. Fluxograma do esquema original da unidade MAT (CARNEIRO, 2007).



Figura 2. Foto da Unidade MAT utilizada nos testes de co-pirólise de polipropileno e gasóleo (próprio autor).

As amostras de PP pós-consumo foram pesadas, variando-se de 0,1 g até 1,0 g de PP. Paralelamente, pesou-se 1,0 g de gasóleo, mantendo-se esta quantidade em todos os testes de co-pirólise, inclusive aqueles, que não se adicionou o PP. A temperatura de pirólise foi de 400 °C.

Transferiu-se o líquido do condensador de vidro para um frasco de amostragem, acrescentando-se 5 mL de n-hexano. As amostras foram armazenadas sob refrigeração a 4°C, evitando, dessa forma, a perdas por volatilização.

O resíduo sólido obtido na pirólise foi pesado e o resíduo gasoso foi calculado por diferença no balanço de massa, usando software Microsoft Excel. Os líquidos da pirólise foram analisados por cromatografia em fase gasosa modificada.

Os testes de pirólise foram realizados em duplicata e, caso houvesse divergência dos resultados, uma terceira análise foi realizada.

As análises do líquido pirolítico formado foram realizadas por destilação simulada de alta temperatura por cromatografia gasosa (*High Temperature Simulated Distillation – HTSD*), em cromatógrafo gasoso modificado, equipamento *AC High Temp SIMDIS Analyzer*, modelo HT750, com coluna capilar, seguindo metodologia ASTM D 7169 (*Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography*)³²⁻³⁷.

Resultado e Discussões

A pirólise de resíduos plásticos normalmente é conduzida em fornos a vácuo ou em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400°C a 800°C. O calor fornecido ao sistema craqueia o plástico, transformando-o em um produto predominantemente líquido, que pode ser reaproveitado nas refinarias e em indústrias petroquímicas. O ajuste das condições de reação (tempo, temperatura, reagentes, reator, etc.) pode direcionar a produção, mas normalmente há a necessidade de processos de separação preferencialmente acoplados ao reator, que aumentam os custos do processo total (MANCINI; ZANIN, 2004)¹⁹.

Segundo De Paoli (2008)⁹, a pirólise à baixa temperatura de resíduos de origem polimérica ocorre com despolimerização e com formação de pequenas quantidades de compostos aromáticos e gases leves, como o metano, obtendo-se líquidos de alta temperatura de ebulição.

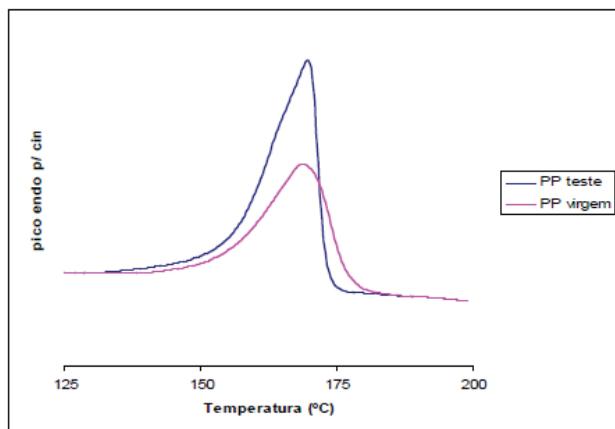


Figura 3. Termograma comparativo das amostras de PP virgem e PP pós-consumo.

As análises térmicas de calorimetria diferencial por varredura (DSC) permitiram avaliar o grau de cristalinidade das amostras e indicaram uma possível presença de aditivos na amostra de PP pós-consumo pela maior entalpia de fusão apresentada, se comparada à curva apresentada para o PP virgem.

As análises de TGA foram determinantes na escolha da faixa de temperatura a ser utilizada nos testes de co-pirólise de PP com gasóleo. Nesses testes, também foi possível identificar uma variação do comportamento das curvas termogravimétricas das amostras de PP virgem e PP pós-consumo, indicando uma possível presença de aditivos no PP pós-consumo.

As análises de infravermelho foram importantes na identificação das bandas presentes nas amostras de PP virgem e PP pós-consumo que, pelo perfil dos espectros apresentados, indicam uma elevada pureza das amostras devido à preservação das características das bandas, que é típica de hidrocarbonetos alifáticos.

Segundo Carneiro (2007)³, o espectro de infravermelho da amostra de gasóleo apresenta as três regiões características de compostos parafínicos, semelhante às

amostras de PP estudadas. Com base nos resultados desta análise, pode-se prever que a amostra de gasóleo utilizada nos testes de co-pirólise é composta, basicamente, de compostos hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

Pelos testes de co-pirólise de PP com gasóleo, foi observado que o aumento da temperatura favoreceu o aumento da geração de líquido pirolítico e a redução do sólido formado. Já o aumento da quantidade de PP no meio reacional favoreceu a redução do rendimento em líquido e o aumento do rendimento em sólido.

O líquido pirolítico obtido nas co-pirólises de PP com gasóleo foi submetido a cromatografia gasosa modificada. Essa metodologia permite determinar a distribuição dos pontos de ebulição de frações residuais até cerca de 720°C, permitindo a análise de compostos com até 100 carbonos na composição, o que a torna mais adequada para amostras de composição desconhecida.

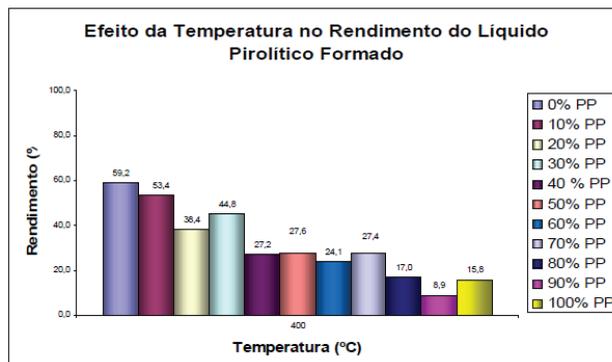


Figura 4. Rendimento do líquido pirolítico formado na co-pirólise de PP com gasóleo a 400°C.

Por meio dos resultados apresentados na cromatografia gasosa modificada, é possível correlacioná-los com dados de literatura. Assim, no presente trabalho, definiu-se a faixa de destilação entre 270 a 420°C, correspondente às frações gasóleo leve atmosférico (GOL), gasóleo pesado atmosférico (GOP) e gasóleo leve de vácuo (GOV).

Os resultados obtidos pela cromatografia gasosa modificada são apresentados através de curvas de destilação simulada, m que podem ser observados os rendimentos, em massa, das faixas de ebulição.

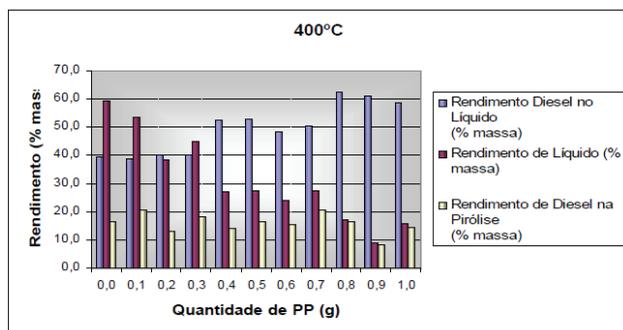


Figura 5. Rendimento de fração diesel na co-pirólise de PP com gasóleo a 400°C.

Conclusões

- Este trabalho avaliou a co-pirólise do polipropileno com gasóleo da Bacia de Campos, visando à redução do impacto causado pelo material polimérico pós-consumo e a obtenção de frações na faixa de destilação do diesel, importante na matriz energética mundial.
- A análise por cromatografia gasosa modificada apresenta informações qualitativas e quantitativas do rendimento das frações destiladas dos líquidos pirolíticos. De uma maneira geral, pôde-se observar que o aumento da quantidade de PP, embora aumente o rendimento na faixa de destilação do diesel no líquido pirolítico, favorece a redução do rendimento de líquido pirolítico. Isso faz com que o rendimento de produto na faixa de destilação do diesel na co-pirólise não varie muito, sem apresentar uma tendência geral.
- Os resultados do estudo indicam que a tecnologia de tratamento térmico por co-pirólise é válida para o tratamento de resíduos de PP, pois, além de minimizar o impacto ambiental causado pela disposição desse material de maneira inadequada, permite um melhor aproveitamento de um recurso natural não-renovável, o petróleo, através das frações obtidas no processo.

Referências

1. Aires, R.d.; Lopes, L.t; Barros, R. M.; Coneglian, C.m. R.; Sobrinho, G. D.; Tonso, S.; Pelegrini, R. Pirólise. In: Iii Fórum De Estudos Contábeis, s.n., 2003, Rio Claro, SP. Disponível em: <<http://www.ceset.unicamp.br/te/Artigos/3fec2416.pdf>>. Acesso em: 25 de mar. 2017.
2. Associação Brasileira De Embalagem (Abre). Informações sobre a Indústria de brasileira de Embalagens. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/index.php>>. Acesso em: 4 nov. 2016.
3. Carneiro, D. S. Co-Pirólise de resíduos de polietileno com gás-óleo da Bacia de Campos. 2007. 91f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, RJ.
4. Carneiro, D. S.; MARQUES, M. R. C. Co-pirólise de resíduos de polietileno com gasóleo da bacia de Campos. Polímeros, v. 21, p. 347-352, 2011.
5. Ciociltu, S.; Darie, H.; Iojoiu, E.; Onu, P.; Vasile, C. Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, [S.I.], v. 49, p.145- 153, 1999.
6. Conversão à Baixa Temperatura – CBT. Informações sobre a linha de pesquisa na área de Conversão à Baixa Temperatura. [Rio de Janeiro], 2006. Disponível em: <<http://www.uff.br/posorganica/gilbertoromeiro/>>. Acesso em: 22 de maio de 2015.
7. De Oliveira, O. M. C.; de Sena, A. R.; Pereira, L. A. G.; Rodrigues, L.M. Reciclagem Química de Polímeros. 2008. 76f. Monografia (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo) - Universidade Estadual do Rio de Janeiro, UERJ; Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS. Rio de Janeiro.
8. De Oliveira, M. L. Caracterização e Pirólise de Resíduos da Bacia de Campos: Análise dos Resíduos da P-40. 2006. 192 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ. Rio de Janeiro.
9. De Paoli, M. A. Reciclagem Mecânica de Polímeros. In: I Seminário Reciclagem de Polímeros – Petrobras. Rio de Janeiro, s.n., 2008.
10. De Souza, M. C. A. F. Estudo da Competitividade de Cadeias Integradas no Brasil: impactos das zonas de livre comércio. Nota Técnica Final, UNICAMP-IE-NEIT / MDIC / MCT / FINEP, São Paulo, SP, 2002.
11. Demirbas, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, [S.I.], v. 72, p. 97–102, 2004.
12. Fernandes, L. D.; Lima, E. L.; Mattos, J. A.; Veja, M. P. Análise de Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, [S.I.], s.n., 2007. Disponível em: <http://www.ufscar.br/cobeqic07/pdf/poster_iii/piiii31>.

- pdf>. Acesso em: 16 jun. **2016**.
13. Hayashi, J.; Mizuta, H.; Kusakabe, K.; Morooka, S. Flash Coprolysis of Coal and Polyolefin. *Energy & Fuels*, [S.l.], v.8, p.1353-1359, **1994**.
 14. Jamradloedluk, J., Lertsatitthanakorn, C. Characterization and Utilization of Char Derived from Fast Pyrolysis of Plastic Wastes, *Procedia Engineering*, V. 69, Pages 1437-1442, **2014**.
 15. Joppert, N., Da Silva, A. A., Da Costa Marques, M. R. Enhanced diesel fuel fraction from waste high-density polyethylene and heavy gas oil pyrolysis using factorial design methodology. *Waste Management (Elmsford)*, v. 36, p. 166-176, **2015**.
 16. Kaminsky, W.; Scheirs, J. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. Ed. John Wiley & Sons, [S.l.], s.n., **2006**.
 17. Lee, K.H., Effects of the types of zeolites on catalytic upgrading of pyrolysis wax oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 94, p. 209-214, **2012**.
 18. López, A., Marco, I, Caballero, B.m. Laresgoiti, M.f., Adrados, A., Aranzabal, A. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud.; *Applied Catalysis B: Environmental*, v.104, p. 211-219, **2012**.
 19. Mancini, S. D.; Zanin, M. Resíduos Plásticos e Reciclagem: Aspectos Gerais e Tecnologia. EdUFSCar: São Carlos, SP, 143p., **2004**.
 20. Mano, E. B.; Mendes, L. C; Introdução a polímeros, 2 ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, **1999**.
 21. Marco, I. Caballero, B.m., López, A., Laresgoiti, M.f. Torres, A. Chomón, M.j. Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, V. 85, p. 384-391, **2012**.
 22. Menezes, R. A. Análise de projetos de tratamento por destruição térmica de resíduos sólidos urbanos e especiais. Indicadores operacionais. Curso ABS/CEF, [S.l.], s.n., 1999. Disponível em: <<http://www.kompac.com.br/publicacoes/estado.htm>>. Acesso em: 25 mar. **2018**.
 23. Miller, S. J.; Shah, N. Method for conversion of waste plastic to lube oil. United States Patent 6150577. USA, 2000. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/6150577.html>>. Acesso em: 3 maio **2018**.
 24. Mo, Y., Zhao, L., Chen, C.I., Tan, G., Wang, J.-Y. Enhanced styrene recovery from waste polystyrene pyrolysis using response surface methodology coupled with Box-Behnken design. *Waste Manage.* Vol. 34, 763–769, **2014**.
 25. Mota, J. C., De Alencar, V. C., De Almeida, M. M., Curil, W. F., Características e Impactos Ambientais causados pelos Resíduos Sólidos: Uma visão conceitual. I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, 2009. Disponível em: <<http://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/21942/14313>>. Acessado em 10 jan. **2018**.
 26. Plástico Em Revista, O Plástico no Brasil, 16ª Edição, p. 32, **2012**.
 27. Pinto, U. B. Uso da Técnica de Destilação Simulada de Alta Temperatura para Extrapolação da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro de Petróleos. *Boletim Técnico Petrobras*, Rio de Janeiro, RJ, v. 45, p. 343-349, 2002. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/boletim_tecnico/v45_n3-4_jul-dez-2002/pdf/8.pdf>. Acesso em: 15 jun. **2018**.
 28. Plastivida Instituto Sócio-Ambiental Dos Plásticos (Plastivida). Informações sobre os plásticos e reciclagem. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br/>> e <www.plastivida.org.br/reciclagem/rec_quimica.htm>. Acesso em: 10 maio **2018**.
 29. Reciclagem 2000. Pirólise. São Paulo, 200-. Disponível em: <<http://www.geocities.com/reciclagem2000/pirolise.htm>>. Acesso em: 15 nov. **2016**.
 30. Rocha, J. D.; Pérez, J. M.; Cortez, L. A. B. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. [Campinas, SP], s.n., 2004. Disponível em: <<http://www.bioware.com.br>>. Acesso em: 26 mar. **2018**.
 31. Romeiro, G. A.; Cinelli, L. R.; Damasceno, R. N.; Pereira, R. G.; Senra, P. M. A. Obtenção de Óleo Combustível a partir da Conversão a Baixa Temperatura de Biomassa Residual. In: 4º Congresso Latino-americano e do Caribe de Gás e Eletricidade – LACGEC, s.n., [S.l.], **2004**. Disponível em:
 32. <<http://biblioteca.iapg.org.ar/iapg/ArchivosAdjuntos/Lacgec2004/Trabajos%20%C3%A9nicos/Trabajo%2034.pdf>>. Acesso em 22 de maio de **2015**.
 33. Singh, S., W.U, C., Williams, P.T. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, V. 94, Pages 99-107, **2012**.
 34. Unicamp. Unicamp e Abdi lançam Boletim de Conjuntura Industrial. São Paulo, SP, 2008. Disponível em: <http://www.unicamp.br/unicamp/divulgacao/BDNUH/NUH_10294/NUH_10294.html>. Acesso em: 11 jun. 2018.
 35. Wang, P. Zhan, S., Yu, H. Xue, X., Hong, N. The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue), *Bioresource Technology*, V. 101, p. 3236-3241, **2010**.
 36. Xuea, Y., Zhou, S., Brown, R. C., Kelkara, A., Baia, X. Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor, *Fuel*, V. 156, Pages 40–46, **2015**.
 37. Zhang, H., Xiao, R., Nie, J., Jin, B., Shao, S., Xiao, G. Catalytic pyrolysis of black-liquor lignin by co-feeding with different plastics in a fluidized bed reactor, *Bioresource Technology*, V. 192, Pages 68-74, **2015**.

Luiz C. F. N. de Assumpção^{1*},
Michelle Reich¹, Mônica R. C. M.
Calderari² & Tanise M. Flores¹

¹Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil
(Faculdade SENAI CETIQT), Rua Magalhães Castro,
174, Riachuelo, CEP: 20961-020 - Rio de Janeiro, RJ,
Brasil.

²Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ),
Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, CEP:
20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

*E-mail: lcassumpcao@cetiqt.senai.br